

Cu 对 Sn-Co/C 复合材料结构和电化学性能的影响

杨绍斌, 沈 丁, 吴晓光, 米 晗

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘 要: 分别以单质 Cu 粉和 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为 Cu 源, 采用固相烧结法制备锂离子电池 Sn-Co-Cu/C 复合材料, 利用 SEM、XRD 和电池程控测试仪研究 Cu 对材料结构和电化学性能的影响。结果表明: Sn-Co/C 复合材料由 CoSn 相和微量 CoSn_2 组成, 添加 Cu 粉或 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 Sn-Co-Cu/C 均由大量 CoSn、 $\alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ 和少量 CoSn_2 组成; 添加的 Cu 固溶于 Sn-Co 合金, 使颗粒细化, 同时比表面积也增大。添加 Cu 粉和 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 Sn-Co-Cu/C 的首次充电、放电容量分别为 467、319 mA·h/g 和 489、326 mA·h/g, 经过 40 次循环后容量保持率分别为 83.4%和 86.8%; 添加 Cu 导致多相的形成以及颗粒的细化, 增加了 Li^+ 的扩散通道和增强了材料的结构稳定性, 从而显著改善了材料的电化学性能。

关键词: 锂离子电池; SnCoC; Cu; 固相烧结; 电化学性能

中图分类号: TM911

文献标志码: A

Effects of Cu on structures and electrochemical properties of Sn-Co/C composite

YANG Shao-bin, SHEN Ding, WU Xiao-guang, MI Han

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The Sn-Co-Cu/C composites as novel anode material for lithium-ion battery were synthesized using Cu powder and $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ as Cu resource by solid-state sintering, respectively. The influences of Cu on the structures and electrochemical properties of the composites were analyzed by XRD, SEM and charge-discharge measurement. The results show that Sn-Co/C consists of CoSn₂ and minor phase CoSn_2 , and Sn-Co-Cu/C is composed of CoSn, $\alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ and a little CoSn_2 phase. Cu atoms dissolving in Sn-Co alloy lead to the refinement of grains or particles and the increase of specific surface area. The initial charge and discharge capacity of Sn-Co-Cu/C synthesized from Cu element powders and $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ are 467, 319 mA·h/g and 489, 326 mA·h/g, respectively. After 40 cycles, the capacity retentions of them are 83.4% and 86.8%, respectively. The formation of multiphase and refinement of particles caused by adding Cu is beneficial for accelerating the diffusion velocity of Li ion and enhancing the stability of structure. So, the electrochemical properties are improved significantly.

Key words: lithium-ion batteries; SnCoC; Cu; solid-state sintering; electrochemical properties

目前, 市场上大部分锂离子电池的负极仍然采用 20 世纪 90 年代初已经商业化的石墨类材料, 这类材料的理论嵌锂容量小, 仅为 372 mA·h/g, 且实际使用比容量已经很接近其理论比容量, 严重制约了以锂离子

电池为电源的便携式电子设备和电动汽车向小型化、轻便化和使用时间长的方向发展。因此, 迫切需要开发高能量、高功率和长寿命的锂离子电池及其使用的电极材料。近年来, 高容量的合金类负极材料成

为研究的热点,其中,金属 Sn 具有理论嵌锂容量高(992 mA·h/g),是一种非常有潜力的电极材料,但这类材料与 Li 合金化时体积膨胀率大(100%~300%),结构容易破坏而最终粉化,使循环性能变差,不能满足产业化需求。

人们主要采取合金化、颗粒晶粒细化和结构复合化等途径^[1-6]来改善锡基材料的电化学性能,取得了一定的进展。2005 年, Sony 公司采用无定形 Sn-Co-C 基材料为负极的“Nexelion”锂离子电池成功上市,标志着 Sn 基材料商品化的开始,迅速引起锂电行业的广泛关注, Sn-Co 体系成为 Sn 基材料研究的热点,主要集中在以各种方法制备 Sn-Co 合金,而对 Sn-Co 体系中添加更多元素的报道较少。

WANG 等^[7]在 Sn-Co 合金中添加 La 制备了 $\text{LaCo}_{5-x}\text{Sn}_x(x=3.0\sim4.5)$ 合金,发现 LaCoSn_4 具有较好的循环性能,40 周循环后容量几乎未衰减,将其球磨后容量得到大幅度提高,由 180 mA·h/g 提升至 600 mA·h/g 左右,但循环性能有所下降。常玉清等^[8]在 Sn-Co 合金中添加 Zn,发现具有 CoSn_3 、 Co_3Sn_2 和 Zn 等多相结构的 Sn-Co-Zn 合金的首次放电容量高达 751 mA·h/g,30 周循环后容量仍保持了 510 mA·h/g。本文作者所在课题组的前期研究表明^[9-11],在 Sn-Co-C 体系中,加入 Fe 和 Zn 的固溶作用和形成多相的共存也起到了稳定材料结构和提高循环性能。

在添加的元素中,由于 Cu 具有良好的延展性和导电性^[12],因此,本文作者分别以单质 Cu 粉和 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为 Cu 源,在 Sn-Co-C 体系中引入 Cu,采用固相烧结制备 Sn-Co-Cu/C 复合材料,探讨 Cu 对复合材料结构和电化学性能的影响规律。

1 实验

1.1 材料的制备

按照摩尔比 1:1 称量 Sn 和 Co 金属粉末共 20 g,再添加质量分数为 6%的乙炔黑,采用 QM-3SP2 型行星式球磨机对原料球磨 10 h 使粉末混合均匀,随后在氮气气氛下 850 °C 烧结 10 h,待产物随炉冷却至室温后,过孔径为 43 μm 标准筛,得到 SnCo/C 烧结粉末样品,标记为样品 A。

分别以单质 Cu 粉或 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为 Cu 源,按照摩尔比 1:1:0.2 称量 Sn、Co 和 Cu 源共 20 g,采用上述方法制备 Sn-Co-Cu/C 烧结粉末样品,分别标记为样品 B 和 C。

1.2 材料的物相和形貌表征

采用日本理学 D/max pc2200 型 X 射线衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha$)对样品进行物相分析,管电压 35 kV,管电流 30 mA,扫描范围 20°~80°,扫描速度 2.4 (°)/min。分别采用日本岛津 SSX-550 扫描电子显微镜(SEM)和美国康塔 Nona 4000 比表面积分析仪观察样品的粉体形貌和测试比表面积。

1.3 材料的电化学性能测试

按照质量比 87:5:8 称量制备的材料、导电剂(乙炔黑)和聚偏氟乙烯(PVDF),混合后以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,搅拌均匀制成浆料,然后将浆料均匀涂于 Cu 箔上、烘干、压片、冲切成圆形极片,再于 120 °C 真空干燥 12 h。以 Li 片为对电极, Celgard 2400 为隔膜, 1.0 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ (体积比 1:1:1; EC 为碳酸乙烯酯; DMC 为二甲基碳酸酯; DEC 为二乙基碳酸酯)为电解液,在氩气手套箱内组装成模拟电池。采用深圳新威 BTS 型电池程控测试仪在 0.02~1.5 V 电压范围内,以 0.05 mA/cm² 的电流密度进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 材料的 XRD 分析

为了考察 Cu 对 Sn-Co/C 复合材料结构的影响,对所有样品进行 XRD 分析,其结果如图 1 所示。由图 1 可知, Sn 与 Co 摩尔比为 1:1 的样品 A 由 CoSn 主相和微量 CoSn_2 组成,而添加 Cu 的样品 B 和 C 均由大量 CoSn、 $\alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ 和少量 CoSn_2 组成。图 1 中未发现单质 Cu 或含 Cu 合金相的衍射峰,这可能是由于添加的 Cu 固溶于 Sn-Co 合金中。样品 B 是以单质 Cu 为 Cu 源,在烧结过程中 Cu 原子直接固溶于 Sn-Co 合金,样品 C 中添加的 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在加热过程中首先分解成 CuO、CO₂ 和 H₂O 小分子气体,在高温下 CuO 被 C 还原为单质 Cu,并固溶于 Sn-Co 合金中。由 Sn-Co 二元相图及分析^[13-14]可知, 967 °C 烧结温度的热力学稳定相为 $\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ 和 L-Sn,在冷却过程中, $\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ 和 L-Sn 发生包晶转变形成 CoSn 相,继续冷却至 525 °C 左右,少量 CoSn 与 L-Sn 转变为 CoSn_2 ,因此,样品 A 由 CoSn 主相与微量 CoSn_2 相组成。添加 Cu 以后, Cu 在冷却过程中一定程度阻碍了 $\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ 和 L-Sn 向 CoSn 相转变,因此样品 B 和 C 在形成 CoSn 相的同时残留了部分 $\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ 和 L-Sn;继

续冷却, $\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ 转变为 $\alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2$, 形成的 CoSn 相与残留的 L-Sn 向 CoSn₂ 转变, 使 $\alpha\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ 和 CoSn₂ 相增多。另外, 图 1 中未发现 C 单质的衍射峰, 这与添加的乙炔黑为无定形结构和添加量较少有关(6%)。

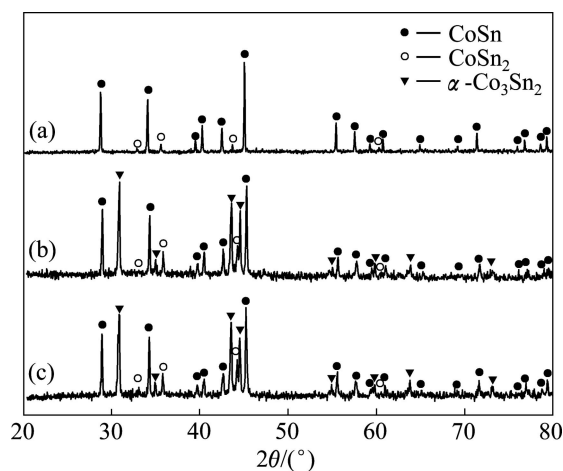


图 1 样品 A、B 和 C 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples A(a), B(b) and C(c)

2.2 材料的 SEM 和比表面积分析

图 2 所示为样品 A、B 和 C 的表面形貌。从图 2 看出, 样品 A 呈颗粒状, 二次颗粒的尺寸为 4~30 μm , 这些大颗粒由 0.2~4.0 μm 的一次颗粒团聚而成。添加 Cu 的样品 B 和 C 也呈颗粒状, 这些颗粒中一次颗粒的尺寸为 0.2~1.0 μm , 明显小于样品 A 的, 这表明添加 Cu 可以使样品的颗粒得到细化。比表面积测试结果显示, 样品 A 的比表面积为 8.7 m^2/g , 添加 Cu 的样品 B 和 C 的比表面积分别为 10.1 和 21.4 m^2/g , 这表明添加 Cu 使样品的比表面积增大, 且以 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为 Cu 源的样品 C 的比表面积增大幅度明显高于以单质 Cu 为 Cu 源的样品 B。比表面积与样品的颗粒尺寸以及颗粒内部的孔隙有关, 添加 Cu 以后, 固溶于 Sn-Co 合金中的 Cu 使样品的颗粒得到细化, 尤其添加的 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在低温容易分解, 产生的 CO_2 和 H_2O 等气体挥发使颗粒内部形成更多的孔隙, 同时 CuO 被 C 还原形成的 Cu 也固溶于 Sn-Co 合金中导致颗粒细化, 因此样品 C 的比表面积大幅度增大。

2.3 材料的电化学性能分析

图 3 所示为样品 A、B 和 C 前 2 周期的充放电曲线, 由图 3 可知, 样品 A 的首次充电和放电容量分别为 457 和 280 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 库伦效率为 61.3%; 添加 Cu

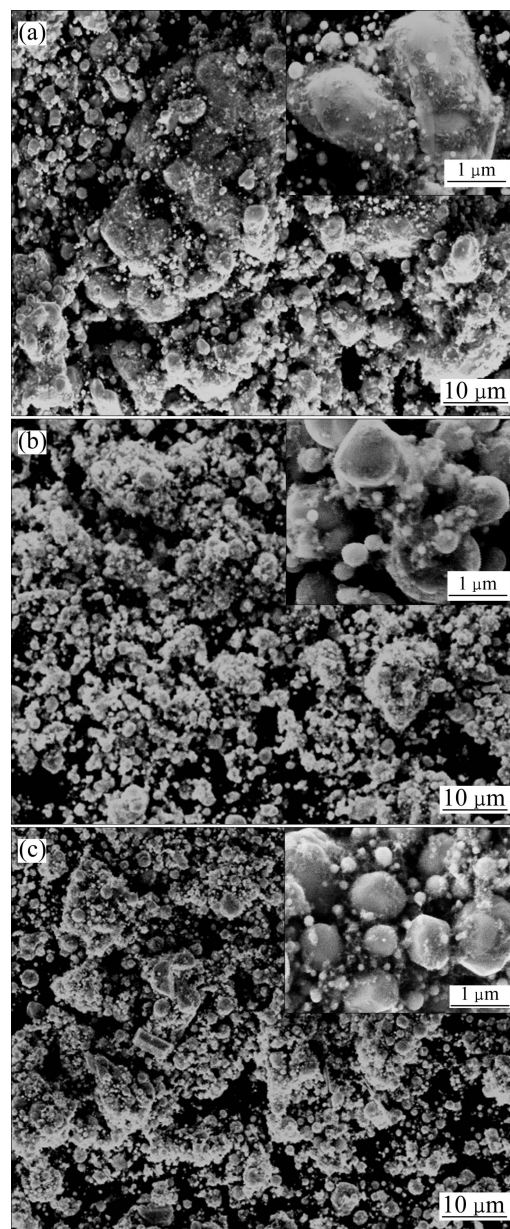


图 2 样品 A、B 和 C 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of samples A(a), B(b) and C(c)

以后, 样品 B 的首次充电和放电容量分别为 467 和 319 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 、库伦效率为 68.3%, 样品 C 的首次充电和放电容量分别为 489 和 326 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 、库伦效率为 66.7%。这表明添加 Cu 有利于提高样品的电化学性能, 其中添加 $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ 对充电和放电容量提升效果明显, 添加 Cu 对库伦效率提升效果明显。3 个样品中, CoSn、 Co_3Sn_2 和 CoSn₂ 相均是活性组分, 并且合金相中的 Sn 为活性元素, 起到储存 Li^+ 的作用, Co 和 Cu 作为惰性元素, 起到支撑合金骨架结构的作用。添加 Cu 使充电容量的提高与活性元素 Sn 的利用率有关, 样品 A 的理论储锂容量为 663 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 样品 B 和 C

的理论储锂容量为 619 mA·h/g, 计算得到样品 A 中活性元素 Sn 的利用率为 68.9%, 样品 B 和 C 中活性元素 Sn 的利用率分别为 75.4% 和 79.0%。添加 Cu 和 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 以后, 细化了样品的颗粒、形成了多相结构以及增大了样品的比表面积。电性能的提高可能与添加 Cu 使颗粒细化、多相的形成以及比表面积增大有关。小颗粒缩短了 Li^+ 的固相扩散距离, 同时, 大的比表面积有利于电解液对材料的浸润, 以及多相的形成增加了 Li^+ 的快速扩散通道^[15], 使 Li^+ 更容易嵌入合金内部和脱出, 从而使充电、放电容量和库伦效率增大。但是样品 C 具有过大的比表面积, 在首次充电形成 SEI 膜过程中消耗了更多的 Li^+ , 导致其库伦效率略低于样品 B 的库伦效率。

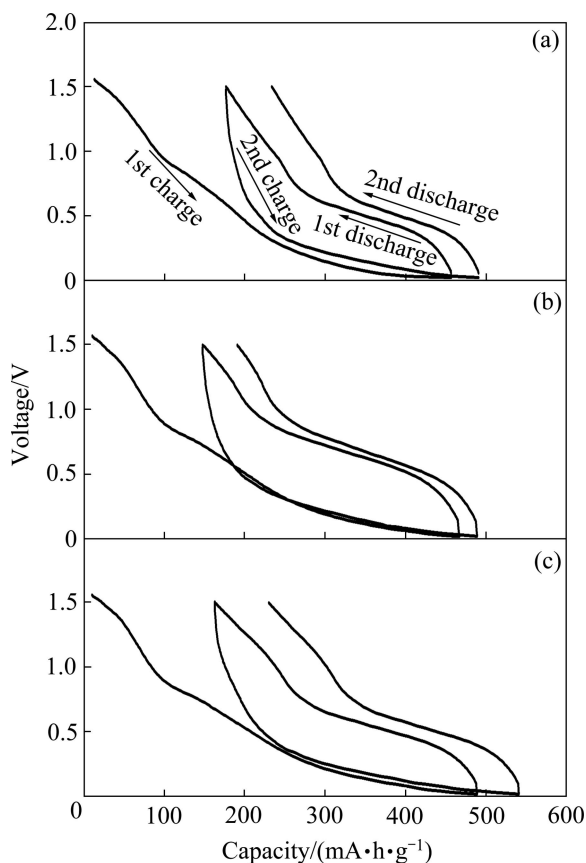


图 3 样品 A、B 和 C 前 2 周期的充放电曲线

Fig. 3 First two charge-discharge curves of samples A(a), B(b) and C(c)

图 4 所示为样品 A、B 和 C 的循环性能和库伦效率曲线。由图 4 可知, 经过 40 次循环后, 样品 A 的放电容量为 195 mA·h/g, 保持了首次放电容量的 69.6%; 样品 B 和 C 的放电容量分别为 266 和 283 mA·h/g, 分别保持了首次放电容量的 83.4% 和 86.8%。

这表明添加 Cu 能够显著提高样品的循环性能, 且明显高于文献[8]中 Sn-Co-Zn 合金的循环性能(30 次循环的容量保持率为 67.9%)。文献[8]是在 Sn-Co 合金中添加活性元素 Zn, 由于 Zn 具有一定的储 Li 容量, 在充放电过程中体积膨胀, 降低合金结构稳定性。而在本实验中, 添加的 Cu 为惰性元素, 添加 Cu 以后, 样品 B 和 C 中 Cu 的固溶作用和多相复合结构的出现增强了合金的结构稳定性, 减小 Li^+ 嵌入和脱出时体积的膨胀倍数^[16-17], 从而提高了材料的循环性能。

由图 4 还可知, 样品 A、B 和 C 的首次库伦效率都很低, 明显低于现在市场上大规模产业化的石墨类材料的首次库伦效率 93.7%^[18]。从第 3 次循环开始, 这 3 个样品的库伦效率都稳定在 90% 左右。因此, Sn 基材料的首次库伦效率较低也是阻碍该材料大规模产业化的因素, 后续工作将对这方面开展工作。

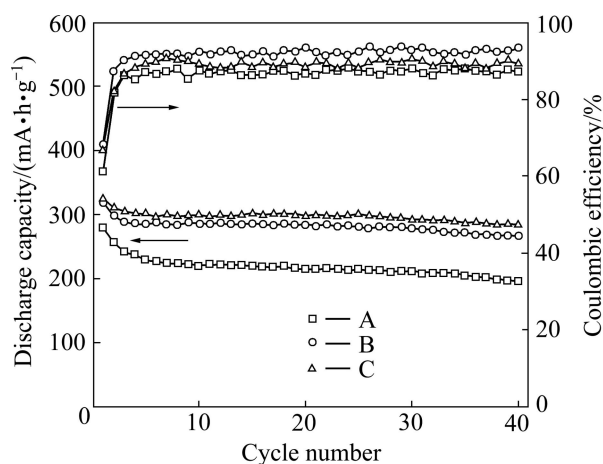


图 4 样品 A、B 和 C 的循环性能和库伦效率曲线

Fig. 4 Cycle performance and coulombic efficiency of samples A, B and C

图 5 所示为样品 A、B 和 C 的容量微分曲线。由图 5 可知, 3 个样品在首次充电(嵌 Li)过程中, 电极在接近 1.5 V 和 0.9 V 出现两个峰, 这些峰在第二次充电过程中消失, YANG 等^[19]和 EHRlich 等^[20]认为 1.5 V 和 0.9 V 左右的小峰分别对应电极表面微量氧化物的分解和 SEI 膜的生成反应。当电压从 0.7 V 左右降低, 对应 Li^+ 开始与活性物质 Sn 发生反应形成 Li_xSn 合金($0 < x \leq 4.4$)和 Co。在放电过程中, 样品 A 在 0.45 V 和 0.6 V 左右出现峰, 对应 Li^+ 从 Li_xSn 合金中脱出^[21], 而样品 B 和 C 的脱 Li 电位都升高至 0.6 V 和 0.75 V, 这可能与添加 Cu 导致 CoSn_2 、 CoSn 和 Co_3Sn_2 等多相的出现有关。

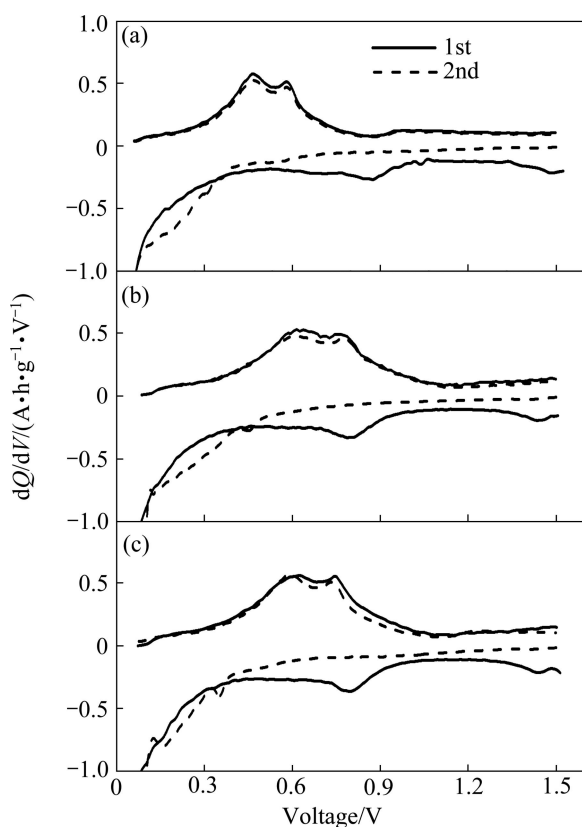


图 5 样品 A、B 和 C 的容量微分曲线

Fig. 5 Differential capacity vs voltage curves of sample A(a), B(b) and C(c)

3 结论

1) Sn 与 Co 摩尔比为 1:1 的 Sn-Co/C 由 CoSn 相和微量 CoSn₂ 组成, 添加单质 Cu 粉或 CuCO₃·Cu(OH)₂ 的 Sn-Co-Cu/C 都由大量 CoSn、 α -Co₃Sn₂ 和少量 CoSn₂ 组成, 添加的 Cu 固溶于 Sn-Co 合金。

2) 添加 Cu 使颗粒得到细化, 同时比表面积也增大, 添加 Cu 粉和 CuCO₃·Cu(OH)₂ 的 Sn-Co-Cu/C 的比表面积分别为 10.1 和 21.4 m²/g。

3) Sn-Co/C 样品的首次充电和放电容量分别为 457 和 280 mA·h/g, 经过 40 次循环后, 容量保持率为 69.6%; 添加 Cu 粉和 CuCO₃·Cu(OH)₂ 的 Sn-Co-Cu/C 的首次充电、放电容量分别为 467、319 mA·h/g 和 489、326 mA·h/g, 经过 40 次循环后容量保持率分别为 83.4% 和 86.8%。

REFERENCES

[1] BEATTIE S D, DAHN J R. Combinatorial electrodeposition of

ternary Cu-Sn-Zn alloys[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(8): 542-548.

[2] KIM D G, KIM H, SOHN H J, KANG T. Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries[J]. J Power Sources, 2002, 104: 221-225.

[3] YIN J T, WADA M, TANASE S, SAKAI T. Electrode properties and lithiation/delithiation reactions of Ag-Sb-Sn nanocomposite anodes in Li-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(6): 867-872.

[4] TAUMRA N, FUJIMOTO M, KAMINO M, FUJITANI S. Mechanical stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(12): 1949-1956.

[5] ZHANG J J, XIA Y Y. Co-Sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(8): 1466-1471.

[6] 沈 丁, 杨绍斌, 张淑凯. 锂离子电池锡钴和锡钴碳负极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 27(12): 1894-1896.

SHEN Ding, YANG Shao-bin, ZHANG Sui-kai. Development of Sn-Co and Sn-Co-C anode materials for Li-ion batteries[J]. Chem Industry Eng Progress, 2007, 27(12): 1894-1896.

[7] WANG G, LU Z W, GAO X P, LIU X J, WANG J Q. Electrochemical performance of La-Co-Sn alloys as anode materials for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2009, 189(1): 655-659.

[8] 常玉清, 黄 令, 孙世刚. 锂离子电池 Sn-Co-Zn 合金负极材料电沉积及其储锂性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(3): 561-566.

CHANG Yu-qing, HUANG Ling, SUN Shi-gang. Electrodeposition and electrochemical properties of ternary Sn-Co-Zn alloy electrodes as anodes for lithium-ion batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(3): 561-566.

[9] 沈 丁, 杨绍斌, 杨 芳, 张淑凯. 固相烧结法制备 Sn-Co 合金及储锂性能研究[J]. 电源技术, 2010, 134(4): 371-374.

SHEN Ding, YANG Shao-bin, YANG Fang, ZHANG Shu-kai. Synthesis and lithium storage performance of Sn-Co alloys by solid-state sintering method[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2010, 134(4): 371-374.

[10] LIANG Z, YANG S B. Synthesis and electrochemical properties of SnCo_{1-x}Fe_x/C composite[J]. J Mater Sci Technol, 2010, 26(7): 653-659.

[11] 杨绍斌, 沈 丁, 李 强. Sn_{0.35-0.5x}Co_{0.35-0.5x}Zn_xC_{0.30} 复合材料的制备及电化学性能[J]. 金属学报, 2010, 46(1): 6-12.

YANG Shao-bin, SHEN Ding, LI Qiang. Synthesis and electrochemical properties of Sn_{0.35-0.5x}Co_{0.35-0.5x}Zn_xC_{0.30} composite[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(1): 6-12.

[12] ZHOU R, EMBURY J D, WOOD J T, SMITH J L. High-strength, high-conductivity copper-steel composite[J]. Mater Charact, 1996, 37(5): 239-243.

[13] VASSILEV G P, LILOVA K I. Contribution to the thermodynamics of the Co-Sn system[J]. Arch Metall Mater,

- 2006, 51(3): 365–375.
- [14] VASSILEV G P, LILOVA K I, GACHON J C. Calorimetric and phase diagram studies of the Co-Sn system[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(9): 1156–1162.
- [15] DEAN J A. *Lange's handbook of chemistry*[M]. 12th ed. New York: McGraw-Hill, 1992: 118–121.
- [16] GUO H, ZHAO H L, JIA X D, XUE L, QIU W H. A novel micro-spherical CoSn_2/Sn alloy composite as high capacity anode materials for Li-ion rechargeable batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(14): 4853–4857.
- [17] 何见超, 赵海雷, 贾喜娣, 王梦微, 陈敬波. 锂离子电池 Sn-Co 合金负极材料的研究进展[J]. *化工学报*, 2009, 60(5): 1073–1079.
- HE Jian-chao, ZHAO Hai-lei, JIA Xi-di, WANG Meng-wei, CHEN Jing-bo. Research progress of Sn-Co anode materials for lithium-ion batteries[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(5): 1073–1079.
- [18] 杨绍斌, 费晓飞, 蒋娜. 增大层间距对天然石墨可逆储锂性能的影响研究[J]. *化学学报*, 2009, 67(17): 1995–2000.
- YANG Shao-bin, FEI Xiao-fei, JIANG Na. Influences of increasing interlayer space on the properties of lithium storage of natural graphite[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(17): 1995–2000.
- [19] YANG J, TAKEDA Y, IMANISHI N, YAMAMOTO O. Ultrafine Sn and $\text{SnSb}_{0.14}$ powders for lithium storage matrices in lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(11): 4009–4013.
- [20] EHRLICH G M, DURAND C, CHEN X, HUGENER T A, SPIESS F, SUIB S L. Metallic negative electrode materials for rechargeable nonaqueous batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(3): 886–891.
- [21] HUANG L, CAI J S, HE Y, KE F S, SUN S G. Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn-Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries[J]. *Electrochem Commu*, 2009, 11(5): 950–953.

(编辑 龙怀中)