

锂离子电池锡基负极材料的研究进展

汪 飞, 赵铭姝, 宋晓平

(西安交通大学理学院材料物理系, 陕西 西安 710049)

摘要:总结了锡氧化物、锡复合氧化物以及锡合金的制备方法、性能和贮锂机理, 概述了锂离子电池锡基负极材料的研究现状。锡基负极材料的结构与性能因其制备方法的不同而有差异, 但贮锂机理都倾向于合金机理。

关键词:锂离子电池; 负极材料; 锡基化合物; 贮锂机理

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2005)02-0152-03

Research progress in tin-based negative electrode materials for Li-ion batteries

WANG Fei, ZHAO Ming-shu, SONG Xiao-ping

(Department of Material Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shanxi 710049, China)

Abstract: The preparations, performance and mechanisms of lithium intercalating for tin oxide, tin composite oxide and tin-based alloy were introduced. The research situation of tin-based anode materials of Li-ion batteries were summarized. The structure and performance of materials were different along with its synthesis method, but the mechanisms of lithium intercalating were inclined to alloy type mechanism.

Key words: Li-ion batteries; anode materials; tin-based composites; mechanisms of lithium intercalating

目前, 锂离子电池负极材料以石墨化碳材料为主, 但是碳材料在首次放电过程中生成的 SEI 膜, 会造成不可逆容量损失, 有时会导致碳电极内部结构的变化和电接触不良; 高温时可能因保护层的分解, 导致电池失效或引起安全问题; 碳材料的充放电容量较低, 已经不能满足高容量可充放电电池的需求^[1], 因此, 必须寻找一种可替代的新型负极材料。本文作者从材料的制备方法和性能的相互关系入手, 总结了锡基负极材料的制备方法、循环性能改善以及贮锂机理等, 概述了锂离子电池锡基负极材料的研究现状。

1 制备方法对性能的影响

1.1 锡氧化物

制备锡氧化物的方法很多, 如模板法和薄膜制备法。电极材料的尺寸降到纳米范围时, 比表面积增大, 锂离子在其中的扩散距离显著降低, 所以对于同种成分的电极材料而言, 纳米材料具有更好的倍率特性。研究表明: 无论是颗粒尺寸, 还是

颗粒内部的晶粒尺寸, 都对循环过程中电极内部的结构变化有重要的影响。电极材料的颗粒和晶粒尺寸对于获得好的循环性能至关重要。

1.1.1 模板法

N. C. Li 等^[2]用有机高分子模板制备的 110 nm SnO₂ 纤维, 粒子分布均匀, 具有好的倍率特性, 8 C 倍率下充放电, 容量可达到 700 mAh/g, 容量衰减很慢, 循环次数达 1 400 次。

1.1.2 薄膜制备法

a. 静电热喷镀膜法 M. Mohamedi 等^[3]用静电热喷镀膜法 (ESD) 制备了无定形 SnO₂ 薄膜, 它可以通过内部应力的释放, 保持活性材料的循环寿命。在 0.05 ~ 2.50 V 之间循环时, 容量高达 1 300 mAh/g, 但容量衰减快; 在 0 ~ 1.00 V 之间循环时, 100 次以后可逆容量仍超过 600 mAh/g; 即使在 2 mA/cm² 的高电流密度下, 也能获得 500 mAh/g 的稳定可逆容量。

b. 射频磁控溅射法 S. C. Nam 等^[4]用射频磁控溅射法制备了 SnO₂ 薄膜, 然后进行还原处理, 制得的电极材料具有好的

作者简介:

汪 飞(1975-), 男, 安徽人, 西安交通大学理学院材料物理系硕士生, 研究方向: 材料物理与化学;

赵铭姝(1973-), 女, 辽宁人, 西安交通大学理学院材料物理系副教授, 研究方向: 材料物理与化学;

宋晓平(1955-), 男, 山西人, 西安交通大学理学院材料物理系教授, 博士生导师, 研究方向: 材料物理与化学。

基金项目: 中国博士后基金资助项目(020036009), 西安交通大学自然科学基金资助项目(0900573031)

可逆容量和循环性能,75次循环后可逆容量仍超过400 mAh/g。射频磁控溅射法可使薄膜在温度较低的基板上进行沉积,并能提高沉积膜的密度、结晶度以及粘结性。

c. 真空热蒸镀法 Y.N.Li等^[5]用真空热蒸镀法结合热氧化法,在不同的温度下制备了纳米晶锡氧化物膜。600℃和800℃下制备的锡氧化物膜具有较好的电化学性能,SnO膜和SnO₂膜的可逆容量分别达到825 mAh/g和760 mAh/g。真空热蒸镀法可在大面积范围内制备光滑、致密的薄膜。

d. 化学气相沉积法 T.Brousse等^[6]用化学气相沉积法制备了晶态SnO₂薄膜,在0.15~1.15 V间循环100次以上,仍有500 mAh/g的可逆容量。化学气相沉积法具有沉积速度快、经济、利于大规模生产等优点^[7]。

改善锡基负极循环性能可从以下几个方面入手:①选择颗粒或晶粒小的材料。②对电极进行掺杂。锡氧化物中掺入Mo、P和B,能有效阻止充放电反应中锡原子簇的生成。③选择合适的电压范围。当电压区间的高端超过一定范围时,会破坏首次循环中形成的无定形Li₂O骨架,促使低熔点的锡聚集成簇。

1.2 Sn复合氧化物

1.2.1 高温烧结法

Y.Idota等^[8]采用高温烧结法制备了无定形Sn_{1.0}B_{0.56}P_{0.40}Al_{0.42}O_{3.6},以1 mA的恒流在0~1.2 V间充放电,首次循环过程中,充电容量为1 030 mAh/g,放电容量为650 mAh/g,容量损失37%;但在随后的循环中,库仑效率达到近100%。

A.N.Mansour等^[9]用同样的方法制备了Sn_{1.0}B_{0.56}P_{0.40}Al_{0.42}O_{3.47},证明了TCO材料为无定形结构。

1.2.2 化学合成法

以溶液为基础的低温化学方法,能避免高温下由于某些物质的挥发或相分离等造成的不均匀锡基复合氧化物的形成,这些问题在含硼、磷的锡基复合氧化物中尤为严重。J.Y.Kim等^[10]用两种不同的化学方法合成了锡基复合氧化物:第1种是以沉淀为基础,第2种则是与生成均匀的凝胶有关。两种方法制备的锡基复合氧化物电极材料都比锡氧化物电极材料循环性能好,第2种方法由于成分更均匀,循环性能更好。

由于Sn—O框架各相异性地分散在B、P和Al等联合形成的玻璃体网状结构中,所以锡基复合氧化物的循环性能好于锡氧化物,但仍然存在Sn发生团聚的问题。同样,为了抑制循环过程中Sn团簇的长大,提高循环性能,可从以下方面考虑:①选用细颗粒或晶粒尺寸的材料。②提高非活性相原子与Sn原子的比率。③选择合适的化学过程和非活性相种类,获得均匀分布的Sn—O,并且与非活性相很好地混合。④选择合适的工作电压区间和工作温度。

1.3 锡合金

1.3.1 机械合金化法

J.Yin等^[11]用机械合金化法制备Ag-Sn合金,当获得最佳的组成和结构形态时(如Ag₅₂Sn₄₈、Ag₄₆Sn₅₄),首次循环容量达800 mAh/g,50次循环后,可逆容量仍大于350 mAh/g,即使在300次循环后,仍能获得大约200 mAh/g的可逆容量。Y.Y.Xia等^[12]用3种不同的方法(机械合金化、气体雾化、熔体纺丝)制备了不同

形态的Cu₆Sn₅合金,其中用机械合金化法得到了单相的、厚度小于1 μm的鳞片状Cu₆Sn₅粉末,在3种方法中性能最好,在0.2~1.5 V之间循环时,50次循环后能获得200 mAh/g的可逆容量。

1.3.2 共还原法

D.G.Kim等^[13]用共还原法制备了纳米级Cu₆Sn₅合金,循环性能比用烧结法和机械合金化法制备的同种材料有所提高。M.Wachtler等^[14]用共还原方法制备了6种亚微米结构的合金粉末,其中Sn/SnSb和SnSb容量高、循环稳定性好,30次循环后,可逆容量分别为600 mAh/g和500 mAh/g。

1.3.3 电沉积法

N.Tamura等^[15-16]用电沉积并进行热处理的方法制备了Cu₆Sn₅合金,首次循环容量几乎达到了理论值(940 mAh/g);前10次循环在深度充放电条件下,也能获得很好的循环性能。

1.3.4 磁控溅射法

L.Y.Beaulieu等^[17-18]用磁控溅射法制备无定形材料,如α-Si和α-Si_{0.64}Sn_{0.36},可逆性能较好。

作为合金电极,首次循环的容量损失和循环过程中的容量衰减可能由以下因素引起:循环过程中活性颗粒的聚集成簇、表面氧化物和电解质的分解以及杂质相的存在等。为此,雷钢铁等^[19]提出了几种解决方案:①制备细颗粒或晶粒的活性材料,纳米尺寸的金属和合金在循环过程中能保持更稳定的微观结构,因为它们的超塑性和高的延展性对于体积的变化具有高的忍耐力,不易形成大的原子簇。②将活性物质很好地分散于非活性相物质中,如果活性成分在原子或纳米尺度上均匀分散于非活性基质成分中,可以有效降低活性成分的体积变化,且非活性成分的高电导率,能够提供一个好的导电环境。③控制合金相的纯度,对合金表面进行改性、加入分散剂等。④选择合适的工作电压区间。

2 贮锂机理

2.1 锡氧化物和锡复合氧化物

锡氧化物和锡复合氧化物的贮锂机理有合金型和离子型两种,现在人们越来越倾向于合金型机理。

2.2 锡合金

能与Sn形成金属间化合物的元素有很多,如:Cu、Fe、Sb等,其中以Sn-Cu、Sn-Sb合金被研究得较为深入。

J.O.Besenhard等^[20]将金属间化合物与锂反应的方式归结为3种:① $x\text{Li} + \text{MM}_y' \longleftrightarrow \text{Li}_x\text{MM}_y'$,这种贮锂方式受空间间隙位置的限制,所以贮锂容量有限;对材料的结构和体积没有造成明显变化,所以循环性能好,如Cu₆Sn₅在嵌锂的第1步形成与Li₂CuSn相关的相。② $x\text{Li} + \text{MM}_y' \longleftrightarrow \text{Li}_x\text{M} + {}_y\text{M}'$,这种反应方式获得了贮锂相在非常小的尺寸范围内,均匀分散于非活性基体内的结构,如Sn₂Fe等。③ $(x+y)\text{Li} + \text{MM}_z' \longleftrightarrow {}_y\text{Li} + \text{Li}_x\text{M} + z\text{M}' \longleftrightarrow \text{Li}_x\text{M} + z\text{Li}_{y/z}\text{M}'$,用这种反应方式获得了两个嵌锂相相互很好地扩散的结构,如SnSb。

3 展望

锡基材料作为锂离子电池负极材料,具有潜力。锡基负极

材料要商业化,必须在能发挥其高理论比容量的前提下,提高其循环性能。锡合金负极材料由于加工性能好、导电性好、对环境的敏感性没有碳材料明显等优点,在未来很有希望取代碳负极材料。通过改变制备方法,得到纳米级负极材料是未来研究的方向,但随着材料尺寸的降低,也会有一些负面影响。以锡合金负极材料为例,随着颗粒尺寸的降低,表面积增大,表面氧化物增多,导致首次循环不可逆容量增大;随着颗粒尺寸的降低,颗粒聚合的趋势也会增大,因此,寻找合适的颗粒尺寸和形貌,以及有目的地进行掺杂,显得尤为重要。

参考文献:

- [1] HUANG Feng(黄峰), ZHOU Yun-hong(周运鸿), YUAN Zheng-yong(袁正勇), *et al.* 锂离子电池锡负极材料研究进展[J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2002, 32(5): 298 - 300.
- [2] Li N C, Martin C R. A high-rate, high-capacity, nanostructured Sn-based anode prepared using sol-gel template synthesis [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(2): A164 - A170.
- [3] Mohamedi M, Lee S J, Uchida I, *et al.* Amorphous tin oxide films: Preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(8): 1 161 - 1 168.
- [4] Nam S C, Yoon Y S, Yun K S, *et al.* Reduction of irreversibility in the first charge of tin oxide thin film negative electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A220 - A223.
- [5] Li Y N, Zhao S L, Qin Q Z. Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, 114(1): 113 - 120.
- [6] Brousse T, Retoux R. Thin-film crystalline SnO₂-lithium electrode [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(1): 1 - 4.
- [7] Courtney I A, Dahn J R. Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ glass [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(9): 2 943 - 2 948.
- [8] Idota Y, Kubota T. Tin-based amorphous oxide: A high capacity lithium-ion-storage material [J]. *Science*, 1997, 276: 1 395 - 1 397.
- [9] Mansour A N, Mukerjee S, Mcbreen J, *et al.* In situ X-ray absorption and diffraction study of the Li reaction with a tin composite oxide glass [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(3): 869 - 873.
- [10] Kim J Y, King D E, Blomgren G E, *et al.* Chemical synthesis of tin oxide-based materials for Li-ion battery anodes/influence of process parameters on the electrochemical behavior [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(12): 4 411 - 4 420.
- [11] Yin J, Wada M, Sakai T, *et al.* New Ag-Sn alloy anode materials for lithium-ion batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(8): A1 129 - A1 135.
- [12] Xia Y Y, Sakai T, Yoshinaga H, *et al.* Flake Cu-Sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(5): A471 - A481.
- [13] Kim D G, Kim H, Kang T, *et al.* Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries [J]. *J Power Sources*, 2002, 104(2): 221 - 225.
- [14] Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries [J]. *J Power Sources*, 2002, 105(2): 151 - 160.
- [15] Tamura N, Ohshita R, Yonezu I, *et al.* Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes [J]. *J Power Sources*, 2002, 107(1): 48 - 55.
- [16] Tamura N, Ohshita R, Fujitani S, *et al.* Advanced structures in electrodeposited tin base negative electrodes for lithium secondary batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150 (6): A679 - A683.
- [17] Beaulieu L Y, Hewitt K C, Dahn J R, *et al.* The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(2): A149 - A156.
- [18] Beaulieu L Y, Hatchard T D, Dahn J R, *et al.* Reaction of Li with alloy thin film studies by in situ AFM [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(11): A1 457 - A1 464.
- [19] LEI Gang-tie(雷钢铁), SU Guang-yao(苏光耀), GAO De-shu(高德淑), *et al.* 锂离子电池锡基负极材料研究概况 [J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2001, 31(6): 294 - 297.
- [20] Besenhard J O, Yang J, Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 1997, 68(1): 87 - 90.

收稿日期: 2004 - 06 - 29

《电池快讯》“看世界”栏目 征 稿 启 事

由全国电池工业信息中心、湖南轻工研究院等单位主办的《电池快讯》(月刊)推出“看世界”栏目之后,得到了很多读者与作者的关心与支持,本刊先后推出了我国作者们所写的芬兰、瑞典、丹麦、德国、荷兰、比利时、法国、英国、越南、孟加拉国、新加坡等国的亲历记及他们所拍摄的相关照片,扩大了我们电池企业家的国际视野!这次我们又专门约请了中华人民共和国湖南省进出口检验检疫局的刘平先生写了一篇“伊朗之行”(2005年第5期《电池快讯》第4页)。本刊欢迎更多朋友为我们写稿,让更多人分享你的异国之旅!

锂离子电池锡基负极材料的研究进展

作者：[汪飞](#)，[赵铭姝](#)，[宋晓平](#)，[WANG Fei](#)，[ZHAO Ming-shu](#)，[SONG Xiao-ping](#)

作者单位：[西安交通大学理学院材料物理系, 陕西, 西安, 710049](#)

刊名：[电池](#)[ISTIC](#)[PKU](#)

英文刊名：[BATTERY BIMONTHLY](#)

年，卷(期)：[2005, 35 \(2\)](#)

被引用次数：[5次](#)

参考文献 (20条)

1. [Li N;Martin C R A high-rate, high-capacity, nanostructured Sn-based anode prepared using sol-gel template synthesis](#)[外文期刊] 2001(02)

2. [BESENHARD J O;Yang J;Winter M Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries](#)[外文期刊] 1997(01)

3. [黄峰;周运鸿;袁正勇 锂离子电池锡负极材料研究进展](#)[期刊论文]-[电池](#) 2002(05)

4. [MANSOUR A N;Mukerjee S;McBreen J In situ X-ray absorption and diffraction study of the Li reaction with a tin composite oxide glass](#)[外文期刊] 2000(03)

5. [Idota Y;Kubota T Tin-based amorphous oxide: A high capacity lithium-ion-storage material](#)[外文期刊] 1997

6. [Courtney I A;Dahn J R Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO2 and Sn2BP06 glass](#)[外文期刊] 1997(09)

7. [Brousse T;Retoux R Thin-film crystalline SnO2-lithium electrode](#)[外文期刊] 1998(01)

8. [Li Y N;Zhao S L;Qin Q Z Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries](#)[外文期刊] 2003(01)

9. [Nam S C;Yoon Y S;Yun K S Reduction of irreversibility in the first charge of tin oxide thin film negative electrodes](#)[外文期刊] 2001(03)

10. [Mohamedi M;LeeS J;UchidaI Amorphous tin oxide films:Preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries](#)[外文期刊] 2001(08)

11. [雷钢铁;苏光耀;高德淑 锂离子电池锡基负极材料研究概况](#)[期刊论文]-[电池](#) 2001(06)

12. [BeaulieuLY;HatchardT D;DahnJR Reaction of Li with alloy thin film studies by in situ AFM](#)[外文期刊] 2003(11)

13. [BEAULIEU L Y;Hewitt K C;Dahn J R The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys](#)[外文期刊] 2003(02)

14. [Tamura N;Ohshita R;Fujitani S Advanced structures in electrodeposited tin base negative electrodes for lithium secondary batteries](#)[外文期刊] 2003(06)

15. [Tamura N;Ohshita R;Yonezu I Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes](#)[外文期刊] 2002

16. [achtler M;Winter M;Besenhard J O Anodic materials for rechargeable Li-batteries](#)[外文期刊] 2002(02)

17. [Kim D G;Kim H;Kang T Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries](#) 2002

18. [XIA Y Y;Sakai T;Yoshinaga H](#) [Flake Cu-Sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries](#)[外文期刊] 2001(05)
19. [Yin J;Wada M;Sakai T](#) [New Ag-Sn alloy anode materials for lithium-ion batteries](#)[外文期刊] 2003(08)
20. [KIM J Y;King D E;Blomgren G E](#) [Chemical synthesis of tin oxide-based materials for Li-ion battery anodes/influence of process parameters on the electrochemical behavior](#)[外文期刊] 2000(12)

引证文献(5条)

1. 张庆军, 屈梅玲, 王岭, 戴磊, 田颖, 崔春翔 [熔盐电脱氧法制备CoSn合金](#)[期刊论文]-[中国有色金属学报](#) 2010(8)
2. 李艳红, 吴锋, 吴川, 白莹 [碳热还原法制备Sn-C复合材料及其性能](#)[期刊论文]-[功能材料](#) 2007(12)
3. 韩文伟, 陈猛, 蒲俊红 [SnO₂-石墨复合材料的制备和性能研究](#)[期刊论文]-[应用科技](#) 2007(2)
4. 张万红, 方亮, 岳敏, 于作龙 [碳纳米管用于锂离子电池负极材料](#)[期刊论文]-[电池](#) 2006(1)
5. 蒲薇华, 任建国, 何向明, 万春荣, 姜长印 [锂离子电池用锡铜合金负极的研究](#)[期刊论文]-[电池](#) 2006(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dc200502032.aspx