

锂离子电池负极用 Sb-活性炭复合材料的制备及其性能表征

李艳红¹, 吴锋^{1,2}, 吴川^{1,2}, 白莹^{1,2}

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要: 以 Sb_2O_3 和活性炭为原料, 采用碳热还原法制备 Sb-活性炭复合材料. 通过 XRD 及 SEM、恒流充放电循环、慢速扫描循环伏安等方法对其结构形貌和电化学嵌脱锂性能进行了研究. 结果表明, Sb_2O_3 碳热还原成金属 Sb, 还原剂比例越大, 得到的 Sb 金属颗粒越小, 材料颗粒分布越均匀. 在原料摩尔比 $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}(\text{活性炭})=1:4$ 条件下, 产物的性能最优, 首次放电比容量为 $893 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 循环 8 次后, 充电比容量为 $548 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 比容量保持率为 88%.

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 碳热还原; Sb-碳复合材料

中图分类号: TF123.7⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)05-0993-05

1 前言

目前广泛应用的锂离子蓄电池以碳(石墨)作为负极材料, 它的理论比容量只有 $372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 嵌锂电位与金属锂接近, 过充时容易形成枝晶而引起短路, 造成安全隐患. 与碳材料相比, 金属及其合金具有较高的理论容量和较高的嵌锂电位, 有良好的安全性能. 其中金属锑(Sb)基材料得到了广泛的研究, Li 在 Sb 中嵌入形成 $\text{Li}_3\text{Sb}^{[1]}$, 对应的理论嵌锂比容量为 $660 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 嵌锂电位在 0.8 V 左右, 能够有效避免锂枝晶的出现, 提高安全性能, 并且 Sb 的脱 Li 过程具有平坦的电化学反应平台, 能提供稳定的工作电压. 存在的问题是充放电过程中体积变化较大, 电极会膨胀、粉化, 最终失效, 导致循环性能较差.

一些研究^[2-8]表明, 将 Sb 与碳材料通过适当方法复合可能得到具有 Sb 和碳材料各自优点的新材料, 即同时具有较高的比容量又保持较好的循环特性. 制备 Sb-碳复合材料一般采用机械合金化^[2,3]、化学还原法^[4-6]、化学还原结合高温分解法^[7,8]等. 碳热还原法^[9-11]因操作过程安全简单、合成的材料电化学性能好且易于大量制备等优点, 被认为是制备电极材料的可行方法. 本工作首次尝试采用碳热还原法制备 Sb-活性炭复合材料, 原料中加入的活性炭既是还原剂, 其过量部分又是分散剂与导电剂, 分散生成的 Sb 颗粒, 从而缓解嵌脱锂过程中 Sb 材料的体积变化.

2 实验

2.1 实验原料与试剂

Sb_2O_3 (化学纯, 纯度 $\geq 99.5\%$, 广东汕头市西陇化工

厂), 活性炭(化学纯, 广东汕头市西陇化工厂), 氩气(纯度 99.9%, 北京普莱克斯实用气体有限公司), $1 \text{ mol/L LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC})(\text{质量比 } 1:1)$, 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司), 隔膜(Celgard 2400, 聚乙烯和聚丙烯的复合膜), 乙炔黑(北京有色金属研究院), 聚偏氟乙烯(北京有色金属研究院), N-甲基-2-吡咯烷酮(分析纯, 纯度 $\geq 99.0\%$, 北京化学试剂公司), Cu 箔(北京有色金属研究院), 锂片(中核建中核燃料元件公司).

2.2 实验设备与分析仪器

管式炉(Linn High Therm GmbH, 德国), 电热真空干燥箱(天津三水科学仪器有限公司), 手套箱(Labmaster 130, Mbraun, 德国), Land 电池测试系统(武汉), 电化学工作站 IM6e(Zahner Elektrik, 德国), X 射线衍射仪(Dmax-2400, Rigaku, 日本), 扫描电镜(S-3500N, Hitachi, 日本), 液压仪(天津市科器高新技术公司).

2.3 材料制备与性能表征

首先通过热重分析确定碳热还原的恒温温度, 然后将原料摩尔比 $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}(\text{活性炭})=1:3, 1:4$ 和 $1:5$ 的 Sb_2O_3 和活性炭粉末混合均匀, 置于管式炉内, 氩气(流速 200 mL/min)保护下程序升温到恒温温度, 恒温 12 h, 随炉体自然冷却至室温, 得到粉末样品.

采用 X 射线衍射仪对材料进行物相分析, Cu $K\alpha$ 靶, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 电压 40 kV , 电流 150 mA , 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$, 扫描步长 0.02° . 采用扫描电镜分析材料的表面形貌和颗粒大小.

2.4 材料电化学性能测试

常温常压下, 将所制备的复合材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF, 5%的 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液)按质量比 85:10:5 混合, 形成浆料, 均匀涂覆于铜箔上, 真空 55

收稿日期: 2008-05-27, 修回日期: 2008-07-18

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2002CB211800)

作者简介: 李艳红(1979-), 女, 浙江省舟山市岱山县人, 博士研究生, 环境工程专业, E-mail: aiorange@126.com; 吴锋, 通讯联系人, Tel: 010-68912508, E-mail: wufeng863@vip.sina.com.

℃烘干, 压实, 裁成直径 11 mm 的圆片, 制成工作电极. 以锂片为对电极和参比电极, 在充满氩气的手套箱 (水和氧气含量 $<1 \times 10^{-5}$) 内组装成实验用两电极锂离子电池.

室温下, 电池静置 8 h 以上, 采用 Land 电池测试系统进行充放电实验, 截止电压为 0.005~1.2 V, 充放电电流密度为 0.16 mA/cm². 在电化学工作站 IM6e 上进行循环伏安测试, 电压范围 0.005~2.0 V, 扫描速率 0.1 mV/s.

3 结果与讨论

3.1 样品的制备及其性能表征

将摩尔比 $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}$ (活性炭)=1:3 的 Sb_2O_3 和活性炭粉末混合均匀, 进行 DTA-TGA 分析, 结果见图 1. 如果混合物发生碳热还原反应 $\text{Sb}_2\text{O}_3+3\text{C}$ (活性炭) $\rightarrow 2\text{Sb}+3\text{CO}\uparrow$, 理论失重率为 25.65%. 图中 DTA 曲线有一个明显的吸热过程, 从 489.38℃开始, 在 652.44℃出现峰值, 对应的 TGA 曲线上混合物质量下降, 830℃后质量基本不变, 最后实际失重率为 89.92%, 远大于理论值, 主要原因是生成的 Sb 会挥发, 所以碳热还原法制备 Sb-活性炭复合材料不能在高温下进行, 确定 650℃为碳热还原进行的恒温温度.

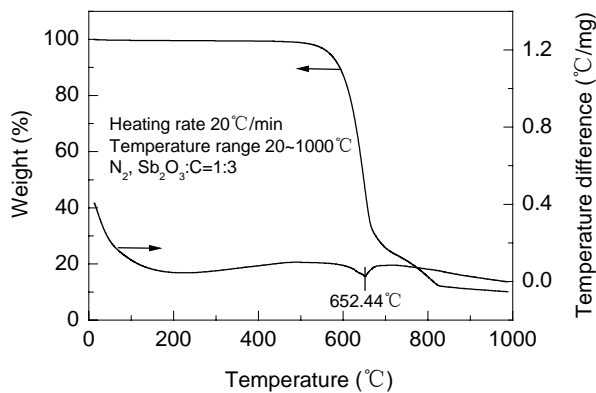


图 1 Sb_2O_3 和活性炭混合物的 DTA-TGA 曲线
Fig.1 DTA-TGA curves of mixture of Sb_2O_3 and active carbon

图 2 为不同原料摩尔比下制备的 3 种复合材料的 XRD 谱图. 由图可知, 不同原料配比得到的产物的主相均为六方晶体 Sb, 其峰位置与 JCPDS 卡 35-0732 的六方晶体 Sb(空间群 $R\bar{3}m$) 的数据完全一致. 3 种材料在 27.660° 都有一个较弱的衍射峰, 为立方晶体 Sb_2O_3 (空间群 $Fd\bar{3}m$) 的特征峰, 说明在此温度下反应不是很完全, 有少量 Sb_2O_3 没有被还原. 3 种材料中, 六方晶体 Sb 的峰形都很尖锐, 说明得到的产物结晶良好. 由 Scherrer 公式计算 $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}$ 分别为 1:3, 1:4, 1:5 所制复合物(012)峰的晶粒尺寸, 分别为 59, 57 和 50 nm, 随着原料中活性炭含量的提高, 晶粒尺寸减小. 也即改变原料中活性炭的量, 剩余的作为分散剂的碳越多, 形成的 Sb 颗粒晶粒尺寸越小.

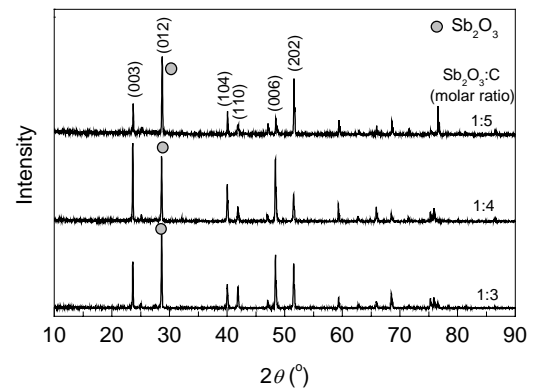


图 2 不同原料比制备的 Sb-活性炭复合材料的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of Sb-active carbon composite prepared with different molar ratios of raw materials

如图 3 所示, 材料主要由近似球状的 Sb 和块片状的活性炭组成, Sb 均匀分散在活性炭中. Sb 表面疏松有孔, 吸附有更小的 Sb 颗粒. 改变原料中活性炭的量, $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}$ 摩尔比由 1:3 变成 1:5 时, 生成的金属 Sb 颗粒粒径越来越小, 分散得越来越均匀. 可见, 实验中过量活性炭在液态 Sb 的凝固过程中起到了分散作用, 剩余活性炭越多, 所制材料颗粒分布越均匀, 粒径越小, 这与 Scherrer 公式计算的复合物晶粒尺寸变化趋势一致.

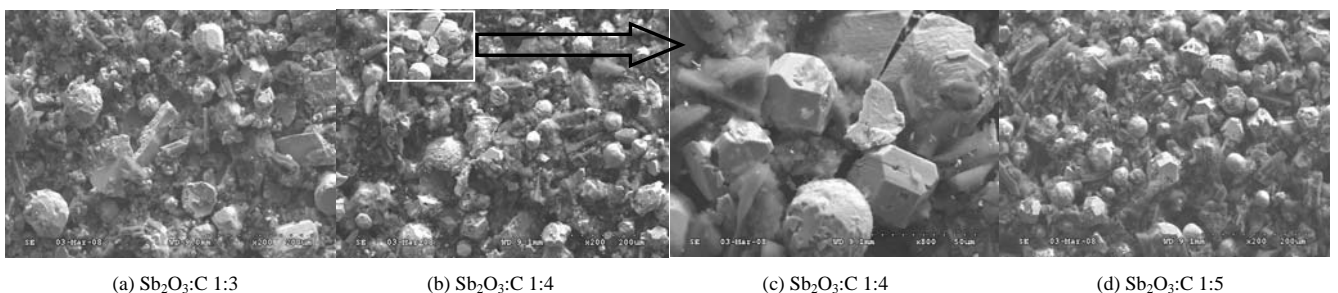


图 3 不同原料比制备的 Sb-活性炭复合材料的 SEM 图
Fig.3 SEM images of Sb-active carbon composite prepared with different molar ratios of raw materials

3.2 电化学性能

3 种复合材料和活性炭嵌脱锂比容量的变化趋势见图 4. 由图可以看到, $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}$ 为 1:3 和 1:5 的材料其首次放电比容量分别为 862 和 926 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 首次库仑效率分别为 75% 和 68%, 远大于活性炭的首次库仑效率. 循环 8 次后, 充电比容量分别为 455 和 530 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 后者循环性能较好, 比容量保持率为 84%, 循环 12 次后, 充电比容量为 371 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 与石墨理论比容量接近; $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}$ 为 1:4 的材料首次放电比容量为 893 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 首次容量损失率为 30%, 但之后的容量保持率较高, 循环 8 次后, 充电比容量为 548 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 比容量保持率为 88%, 循环 12 次后, 充电比容量为 393 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 还高于石墨的理论比容量.

随着原料中活性炭含量的提高, 所制材料的首次放电比容量也提高, 但首次库仑效率降低. 前 6 次循环, 3 种材料的循环性能相近, 之后以 $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}$ 为 1:3 所制材料的容量直线下降, 第 9 次时的充电比容量已低于石墨, 主要是因为材料中的 Sb 颗粒较大, 经过几次循环后粉化失去活性; 而 $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}$ 为 1:5 所制材料的循环性能与 1:4 的相近, 后者循环性能略好. 可逆比容量略高, 主要是因为其中活性炭含量较高, 虽然能够起到很好的分散剂作用, 最大限度地缓解 Sb 颗粒的体积变化从而保持其活性, 但活性炭的可逆比容量只有 110 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右, 活性炭越多, 高容量活性物质越少, 比容量越低. 综合考虑充放电比容量和循环性能, $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}1:4$ 材料的电化学性能较好.

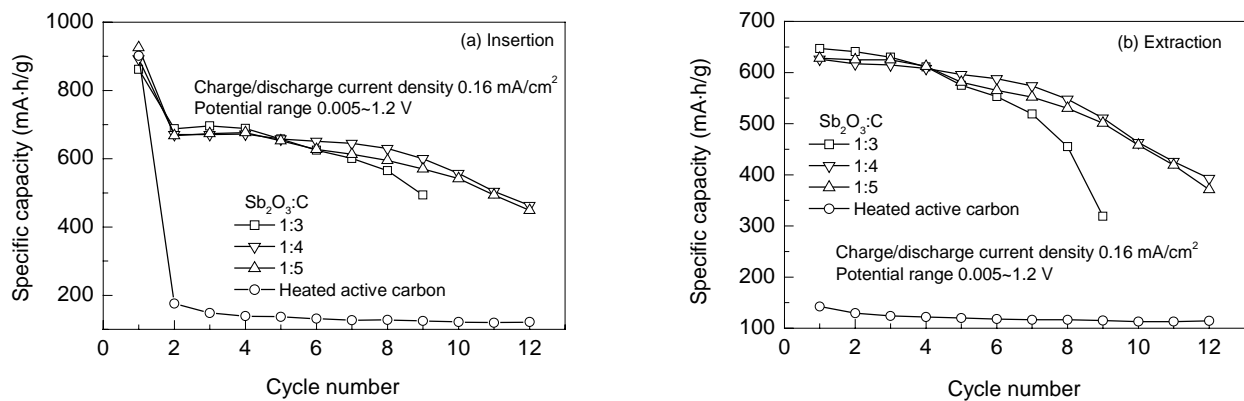


图 4 活性炭和不同原料摩尔比制备的 Sb-活性炭复合材料的循环性能

Fig.4 Cycling performance of active carbon and Sb-active carbon composite prepared with different molar ratios of raw materials

表 1 Sb-C 复合阳极材料的脱锂比容量比较

Table 1 Comparison of specific extraction capacity of lithium of Sb-C composite anode materials

Material	Synthesis method	Cycle range (V)	Initial specific extraction capacity of lithium ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)	Irreversible loss (%)	Capacity retained at cycle ¹⁾ (%)			Ref.
					10	20	30	
Sb-active carbon	Carbon-thermal reduction	1.2~0.005	523	38	80	47		This work
Sb-MGP	Pyrolysis	2.0~0.01	325	11	101	101		[8]
Sb-graphite	Chemical reduction	2.0~0	400	50	105	105	105	[4]
Sb-graphite	Ball milling	2.5~0.05	575	18	21			[2]
Sb-encapsulated pyrolytic polyacrylonitrile	Chemical reduction and pyrolysis	2.0~0	650	27	-	62.8	-	[7]

Note: 1) Capacity retention based on the first cycle extraction specific capacity.

表 1 给出了近年来 Sb-碳复合材料的制备及其性能比较. 本工作所制备的材料首次嵌锂比容量较高, 制备方法最简单安全, 且易于实现大量生产, 但循环性能有待进一步提高.

图 5(b)中活性炭首次负向扫描, 在 0.7~0.2 V 之间有一个宽峰, 主要是由活性炭表面 SEI 膜不断生成、增厚形成电流峰与 Li^+ 在活性炭中的嵌入峰互连所致; 在之后的扫描中此宽峰消失, 是因为之后没有 SEI 生成等类似副反应. 图 5(a)中正向扫描, 在 1.14 V 有一个电流

峰, 随着扫描进行, 电流峰值变化甚微, 且位置不变; 而首次负向扫描(嵌锂过程)时在 0.62 V 出现 1 个电流峰, 与图 5(b)比较, 对应的是 SEI 膜的生成和 Sb 的合金化, 其中 Sb 合金化是可逆的, 其对应的去合金化峰为正向扫描时 1.14 V 处的电流峰, 在之后的负向扫描中此电流峰位正移到 0.8 V, 且峰值变化甚微; 扫描过程中在 0.02 V 附近出现的微翘, 对照图 5(b), 认为归因于活性炭的嵌锂反应, 且此过程不可逆, 是不可逆容量的主要来源.

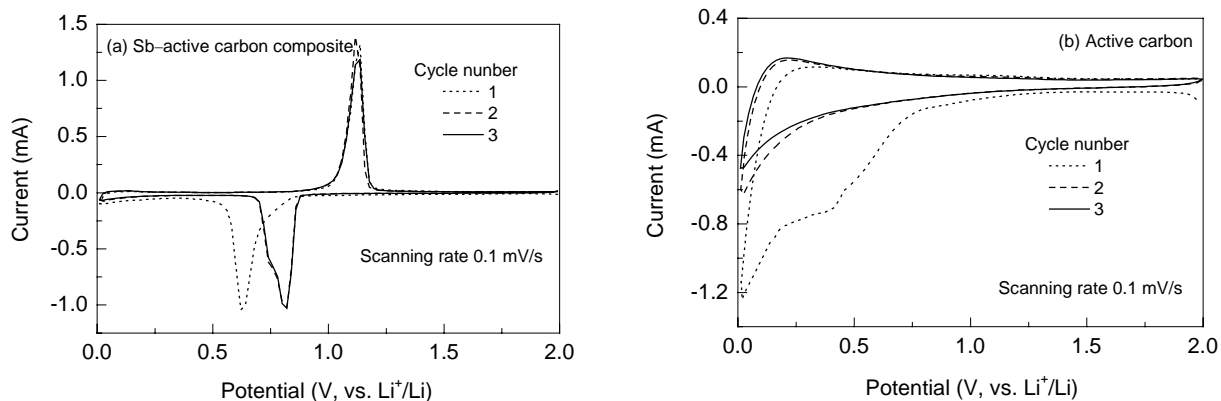


图5 Sb-活性炭复合材料和活性炭的循环伏安曲线
Fig.5 Cyclic voltammograms of Sb-active carbon composite and active carbon

图6是Sb-活性炭复合材料的第1, 2, 5, 10, 15次充放电曲线. 可以看到放电曲线上在0.8 V有一个嵌锂平台, 对应的是锂锑合金的生成, 充电曲线上有相应的脱锂平台(1.0 V左右)与之对应, 嵌脱锂平台与循环伏安曲线上的电流峰对应. 随着循环进行, 嵌脱锂平台电位不变, 但容量越来越少. 与之后的放电曲线相比, 首次放电在0.005~0.8 V之间的曲线较缓, 对应的是锂在活性炭中的嵌入, 曲线越陡嵌入量越少, 也即首次活性炭中嵌入锂较多, 之后越来越少, 这与循环伏安曲线符合.

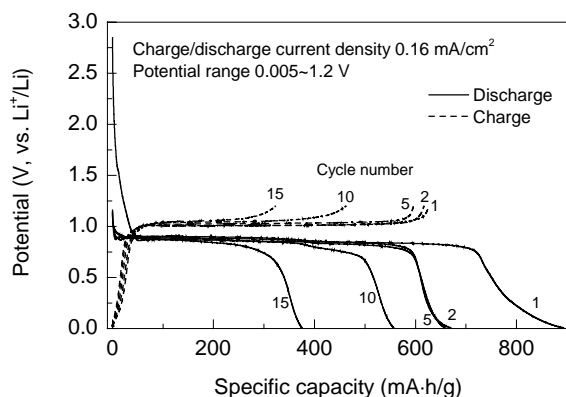


图6 Sb-活性炭复合材料的充放电曲线
Fig.6 Selected charge-discharge curves of Sb-active carbon composite

4 结论

采用 Sb_2O_3 和活性炭粉为原料, 用碳热还原法制备了Sb-活性炭复合材料. 结果表明, 提高原料中活性炭量能使产物中Sb颗粒尺寸减小, 材料颗粒分布均匀. 原料摩尔比对复合材料的电化学性能有显著影响, 原料摩尔比 $Sb_2O_3:C(\text{活性炭})=1:4$ 时产物的性能最优, 首次

放电比容量为893 mA·h/g, 首次容量损失率为30%, 但之后的容量保持率较高, 循环8次后, 充电比容量为548 mA·h/g, 比容量保持率为88%, 循环12次后的放电比容量为393 mA·h/g, 高于石墨理论比容量.

参考文献:

- [1] Xie J, Zhao X B, Cao G S, et al. Electrochemical Li-uptake Properties of Nanosized $NiSb_2$ Prepared by Solvothermal Route [J]. *J. Alloys Compd.*, 2005, 393: 283-287.
- [2] 曹高劭, 赵新兵. 金属Sb与石墨复合材料的电化学吸放锂性质[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(11): 915-918.
- [3] 赵明坚, 曹高劭, 谢健, 等. 天然石墨/锑复合材料作为锂离子电池负极[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(12): 1857-1861.
- [4] Dailly A, Ghanbaja J, Willmann P, et al. Lithium Insertion into New Graphite-Antimony Composites [J]. *Electrochim. Acta*, 2003, 48: 977-984.
- [5] Chen W X, Lee J Y, Liu Z L, et al. The Nanocomposites of Carbon Nanotubes with Sb and $SnSb_{0.5}$ as Li-ion Battery Anodes [J]. *Carbon*, 2003, 41: 959-966.
- [6] Dailly A, Ghanbaja J, Willmann P, et al. Synthesis, Characterization and Lithium Electrochemical Insertion into Antimony-based Graphite Composites [J]. *J. Power Sources*, 2004, 136: 281-284.
- [7] He X M, Pu W H, Wang L, et al. Synthesis of Nano Sb-encapsulated Pyrolytic Polyacrylonitrile Composite for Anode Material in Lithium Secondary Batteries [J]. *Electrochim. Acta*, 2007, 52: 3651-3653.
- [8] Chang C C. Sb-coated Mesophase Graphite Powder as Anode Material for Lithium-ion Batteries [J]. *J. Power Sources*, 2008, 175: 874-880.
- [9] Barker J, Saidi M W, Swoyer J L. Lithium Iron(II) Phosphor-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method [J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2003, 6(3): A53-A55.
- [10] 张宝, 李新海, 朱炳权, 等. 沉淀碳热还原联合法制备橄榄石磷酸铁锂[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(8): 1445-1449.
- [11] Zhao H L, Ng D H L, Lu Z Q, et al. Carbothermal Synthesis of Sn_3Sb Anode Material for Secondary Lithium-ion Battery [J]. *J. Alloys Compd.*, 2005, 395: 192-200.

Preparation and Characterization of Sb-Active Carbon Composite as Negative Electrode for Li-ion Batteries

LI Yan-hong¹, WU Feng^{1,2}, WU Chuan^{1,2}, BAI Ying^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: Sb-active carbon composite was prepared by carbothermal reduction from Sb_2O_3 and active carbon. The so-prepared material was characterized by XRD and SEM. Electrochemical lithium insertion/extraction characteristics of the material were determined by constant current charge-discharge and cyclic voltammetry methods. The results show that Sb_2O_3 is reduced to metallic Sb. More homogeneous composite can be obtained by increasing the molar ratio of reductant in raw materials. The Sb-active carbon composite heated for 12 h with a molar ratio of Sb_2O_3 :C 1:4 exhibits the best electrochemical lithium insertion/extraction characteristics and possesses the initial lithium specific insertion capacity of 893 mA·h/g. Even after 8 cycles, Sb-active carbon composite still shows high lithium specific extraction capacity as 548 mA·h/g, which is 88% of initial lithium specific extraction capacity.

Key words: Li-ion battery; anode material; carbothermal reduction; Sb-C composite