

Co-Sn/PAn 复合材料的制备及电化学性能研究¹

张戈, 黄可龙, 刘素琴, 龚本利
中南大学化学化工学院, 长沙 (410083)

E-mail: zzg004@sina.com

摘 要: 以柠檬酸钠为络合剂、 NaBH_4 为还原剂, 将 Co(II) 和 Sn(II) 盐在水溶液中共还原制得 Co-Sn 合金粉。X 射线衍射和扫描电镜的测试, 结果表明: 所得合金为多相合金, 粒径大小为 200 ~ 300 nm。将该合金粉和用 MacDiarmid 氧化法合成的导电聚苯胺 (PAn) 机械共混形成 Co-Sn/PAn 复合材料, 并将其作为锂离子电池阳极材料在 0 ~ 2 V 之间进行恒流充放电测试。结果表明, 该复合材料首次放电比容量为 $597 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次充电比容量为 $302 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 20 次循环内的稳定比容量为 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 具有良好的循环性能, 而纯 Co-Sn 合金粉经 3 次循环后充电比容量衰竭为 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: Co-Sn/Pan, 合金, 负极, 锂离子电池

中图分类号 O614.43⁺2, O614.81⁺2

文献标识码 A

1 引言

锂离子电池负极材料日益成为全世界电池业的研究焦点。现已商品化的碳负极材料, 虽然具有良好的循环性能, 但其理论容量较小。近年来, 为提高碳负极的比容量, 通过物理和化学手段对碳材料进行了许多改性研究^[1]。现有的含碳材料的比容量已经非常接近其理论值, 即 $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (LiC_6), 进一步增加其容量的空间变的极其有限。高能量密度可充电电池的需求激起了人们对新型储锂电极材料的研究^[2~6]。含储锂金属的合金由于它具有高比容量和能量密度而成为可充电锂离子电池一种具有应用前景的负极材料。目前, 对合金材料的研究主要集中在以下 3 个方面: 1) 纳米材料和薄膜材料^[7]; 2) 金属间化合物体系^[8~10]; 3) 无定形材料^[11]。其中, 活性/非活性复合合金体系是研究的热点, 复合合金在充放电过程中绝对体积变化小, 而非活性材料起到分散缓冲介质的作用, 理论上具有良好的循环性能和较少的能量损失。

聚苯胺具有电导率高、环境稳定性好、耐高温及抗氧化性好、合成简便等优点。利用导电高分子的导电性和柔韧性有望获得快速充放电性能良好的电极材料。聚苯胺的加入可以改善合金材料由于体积膨胀而导致活性物质丧失电接触的问题, 目前文献仅有关于 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PAn}$ 复合材料的报道^[12], 但其它各种合金体系与导电聚苯胺的复合材料均未见研究, 为此本文将高分子导电聚合物聚苯胺 (PAn) 与用水溶液共还原法制备的纳米 Co-Sn 合金通过机械共混形成无机有机混杂材料 Co-Sn/PAn, 并将其作为锂离子电池阳极材料测试其电化学性能, 用 SEM 和 XRD 等手段对材料的表面形貌、颗粒粒径等结构特征进行表征。

2 实验

2.1 制备

将柠檬酸钠、氯化亚锡、氯化钴配成混合盐溶液。其中柠檬酸钠不仅可以络合氯化亚锡, 以防止其水解, 而且在合金微粒形成过程中也具有稳定剂的作用。用 NaBH_4 和 NaOH 配成 NaBH_4 的还原剂溶液, 用 NaOH 调整溶液 $\text{pH}=12$, 以防止 NaBH_4 水解。在电磁搅拌下将还原剂溶液滴加到混合盐溶液中, 反应结束后过滤洗涤, 于 120°C 真空干燥得到黑色的 Co-Sn

¹本课题得到教育部博士点基金资助项目(No. 20030533001)的资助。

合金粉末。

聚苯胺的合成采用典型的 MacDiarmid 氧化法合成^[13]：调节苯胺单体（An）和盐酸的水溶液 PH 值约为 1.5 左右，然后慢慢滴加氧化剂过硫酸铵（APS）水溶液（An/APS 摩尔比为 1），反应 12 h 后将所得墨绿色悬浮液过滤洗涤，过滤后的产物于 60 °C 真空干燥箱中干燥后即得到聚苯胺干粉末。

将 Co-Sn 合金粉与合成的聚苯胺粉末按重量比 9:1 在玛瑙研钵中充分研磨至混合均匀。

2.2 表征

通过使用傅里叶变换红外光谱仪对合成的高分子导电聚苯胺进行结构测定。将聚苯胺粉末和干燥的 KBr 粉末研细混匀，压成薄圆片后置于仪器的样品架上便可进行测量。采用 SDY-4 型四探针测试仪（广州半导体材料研究所）对导电聚苯胺进行电导率测定。物相分析采用 Rigaku D/max2550VB⁺18kw 转靶 X 射线衍射仪(CuKα1)，其管电压为 40 kV，管电流 300 mA，扫描范围 10°~90°，扫描速度为 4.0 °·min⁻¹；采用 KYKY-2800 型扫描电镜对 Co-Sn 合金的表面形貌和晶粒大小进行分析；采用武汉力兴公司制造的程控电池测试仪(型号：PCBT-32D-D)测试了样品的电化学性能。

2.3 实验电池组装和测试

将 80%Co-Sn/PAn 复合粉末与 10%导电剂乙炔黑和 10%聚四氟乙烯粘结剂混合均匀，调成膏状物均匀涂于约 1 cm² 的不锈钢集流体上，将涂好的集流体置于真空干燥箱在 120 °C 下烘干，用 DY-20 台式电动压片机(天津市科学仪器高新技术公司)以 20 MPa 压片制成电极片。电池组装在充满氩气保护的 MBRAUN 手套箱中进行，H₂O 和 O₂ 体积分数均小于 10⁻⁶。以锂片作为负极，电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+DMC+EMC(体积比 1:1:1)，组装成模拟电池。然后在室温下，使用恒流充放电测试系统，在电压为 0~2 V 间以 0.5 mA/cm² 进行充放电测试。

3 结果与讨论

3.1 FT-IR 和电导率测定

图 1 是 MacDiarmid 氧化法合成的聚苯胺（PAn）的红外光谱图，其中 1560, 1476, 1298, 1242, 1105, 799 cm⁻¹ 分别为醌环骨架的伸缩振动峰，苯环骨架的伸缩振动峰，与苯环相连的仲胺（C-N）的伸缩振动峰，代表醌环上的碳碳双键的伸缩振动峰，醌式氮原子的伸缩振动峰，苯环中 C-H 面外弯曲振动峰。而 3440 cm⁻¹ 附近为“杂质峰”，可能是由于采用 KBr 压片测定样品时，因 KBr 吸水而出现的水的吸收峰。

将导电聚苯胺粉末压成直径为

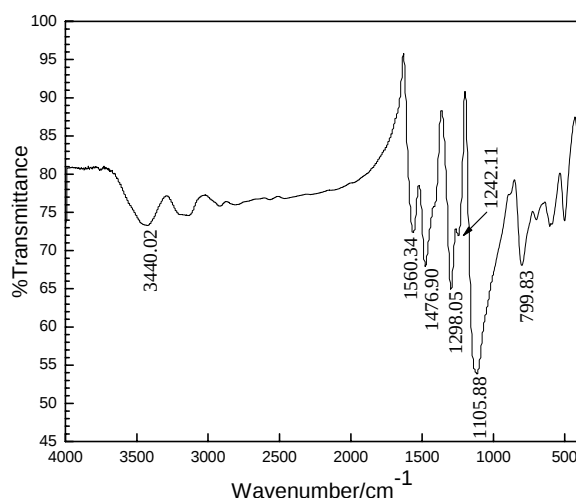


图 1 聚苯胺的红外光谱图

Fig 1 The FT-IR spectra of PAn

1 cm, 厚度为 1 mm 的薄片,经四探针测试仪测得电导率为 $0.03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3.2 XRD 和 SEM 测试

图 2 所示为水溶液还原法制备的 Co-Sn 合金的 XRD 图谱。对照 JCPDS 卡可知,样品主

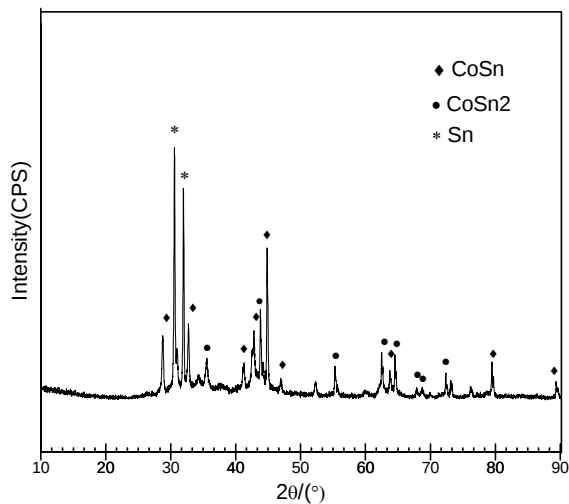


图 2 Co-Sn 合金的 XRD 图
Fig 2 XRD pattern of Co-Sn alloy

要是六方晶系 CoSn 合金(空间点阵群为 P6/mmm)和四方晶系 CoSn₂ (空间点阵群为 I4/mcm)组成的多相合金,衍射峰弱而宽,反映了产物的低程度结晶状态和锡合金的高度分散性,也可能与合金中多种组成和结构的共存有关。此外样品中还有 2 个较强的金属 Sn (空间点阵群为 I41/amd) 的峰。

图 3 所示的 SEM 图给出了水溶液还原法制备的 Co-Sn 合金样品的表面形貌。可以看出,颗粒分布均匀,伴随有较明显的团聚,颗粒粒径大小在 200~300 nm 之间。

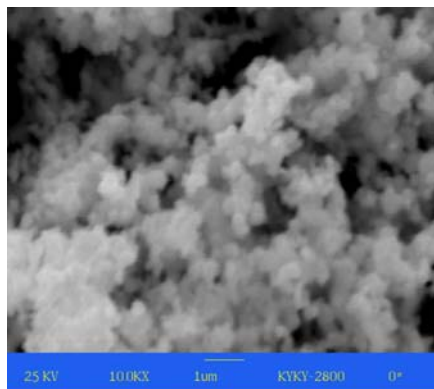


图 3 Co-Sn 合金的 SEM 图
Fig 3 SEM image of Co-Sn alloy

3.3 样品的充放电性能

图 4 是 Co-Sn/PAn 复合材料用作锂离子电池阳极材料前 3 次的充放电曲线图。可以看出,该复合材料的首次嵌锂过程明显可分为 3 个区域: 2.0~1.0 V 之间电压呈直线下降,充电容量几乎不变,不发生嵌锂反应,该区域在以后循环中不再出现,这一电化学区域主要是合金材料表面的氧化物层发生不可逆还原分解反应。第二区域在 1.0~0.6 V 之间为一斜坡,在随后的循环中仍出现,但倾斜度有变化,电位已降到合金化反应的范围,我们认为该区域中嵌锂反应和 Co-Sn 合金表面氧化物分解反应同时发生。第三区域为 0.6~0 V 之间的斜坡,此时电池进入正常的工作状态,电位开始缓慢下降,最后接近 0 V。脱锂过程也可以看到相应的部分,应归结为 Li-Sn 的多步合金化反应^[14]。

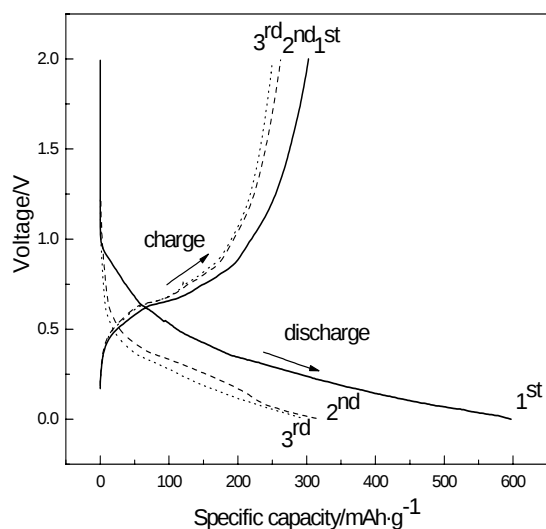


图 4 Co-Sn/PAN 的前 3 次充放电曲线
Fig 4 The discharge and charge curves of Co-Sn/PAN for the initial three cycles.

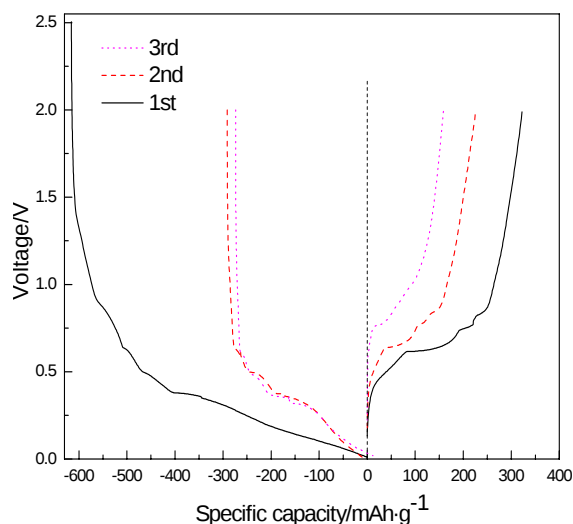


图 5 Co-Sn 合金的前 3 次充放电曲线
Fig 5 The discharge and charge curves of Co-Sn alloy for the initial three cycles.

从 Co-Sn/PAN 复合材料的前 3 次充放电曲线可以看出, 首次放电比容量为 $597 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次充电比容量为 $302 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其作为锂离子电池的负极材料, 与碳负极材料一样, 存在首次充放电不可逆容量损失大的问题, 这主要是由于合金表面 SEI 膜的成膜反应消耗大量的锂源所致。该复合材料首次不可逆容量损失绝对值约 $290 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但比米常焕等人报道的首次不可逆容量损失要小得多^[15]。这主要是由于 PAN 具有良好的导电性和较好的柔韧性, 与 Co-Sn 充分研磨均匀混合后包覆在其颗粒周围, 增加了颗粒之间的导电性, 大大提高了活性物质的利用率。

图 5 是 Co-Sn 合金的前 3 次充放电曲线。首次充放电比容量分别为 $310 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $615 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但从图 5 中可以发现在初次循环以后, 容量衰减很明显, 第 3 次循环时充电比容量仅为 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 远低于 Co-Sn/PAN 复合材料 (第 3 次充电比容量为 $262 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 这主要归因于三点: (1) 循环过程中对于体积膨胀显著的合金复合材料, 粘结剂和活性材料的双重膨胀以及降低的粘结力容易使活性颗粒丧失电接触; (2) 活性物质容易团聚成大块, 导致颗粒间丧失电接触, Li^+ 的嵌入变的更加困难; (3) 活性物质的连续脱落, 尽管过程很缓慢。

3.4 样品的循环性能测试

图 6 所示为 Co-Sn/PAN 复合材料的循环性能曲线。可以看出, 该复合材料的循环性能较好, 前 20 次循环的稳定比容量为 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要归因于复合材料中导电聚苯胺的加入, 其良好的导电性和柔韧性可以改善合金材料在充放电循环过程中体积膨胀和颗粒间易丧失电接触的缺点。另一方面, 具有“缓冲骨架”结构的 Co-Sn 多相合金, 其中的惰性成分钴能在一定程度上缓冲锡的体积膨胀, 可以有效阻止锡的团聚和粉化, 从而维持结构的稳定性。

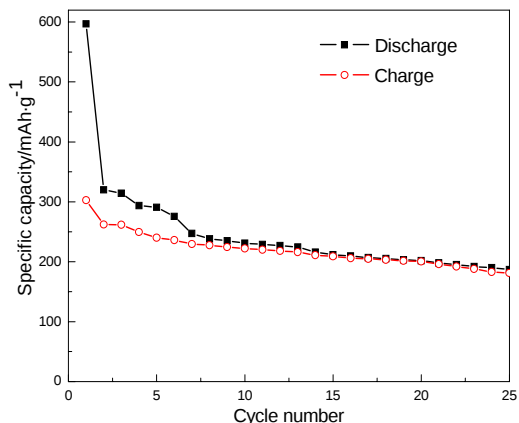


图6 Co-Sn/PAn 的循环性能曲线
Fig 6 Cycle performance curves of Co-Sn/PAn

4 结论

以柠檬酸钠为络合剂, NaBH_4 为还原剂, 将 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Sn}(\text{II})$ 盐在水溶液中共还原制得纳米 Co-Sn 合金材料, 再将该合金和用 MacDiarmid 氧化法合成的导电聚苯胺 (PAn) 机械共混形成无机有机混杂的 Co-Sn/PAn 复合材料, 将其作为锂离子电池阳极材料在 $0\sim 2\text{ V}$ 之间进行恒流充放电。测试结果表明, 该复合材料首次放电比容量为 $597\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次充电比容量为 $302\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 20 次循环内的稳定比容量为 $200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Yoon S H, Kim H J, Oh S M. Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries[J]. J. Power Sources, 2001, 94(1): 68 – 73.
- [2] Mukaibo H, Yoshizawa A, Momma T, et al. Particle size and performance of SnS₂ anodes for rechargeable lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2003, 119: 60 – 63.
- [3] Kim D G, Kim H, Sohn H J, et al. Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2002, 104: 221 – 225.
- [4] Wang Jiqiang, Raistrick I D, Huggins R A. Behavior of some binary lithium alloys as negative electrodes in organic solvent-based electrolytes[J]. J. Electrochem. Soc, 1986, 133(3): 457 – 460.
- [5] Crosnier O, Brousse T, Devaux X, et al. New anode systems for lithium ion cells[J]. J. Power Sources, 2001, 94(2): 169 – 174.
- [6] Kim Y L, Lee S J, Baik H K, et al. Sn-Zr-Ag alloy thin-film anodes[J]. J. Power Sources, 2003, 119 - 121: 106 – 109.
- [7] Kim Y L, Lee H Y, Jang S W, et al. Nanostructured Ni₃Sn₂ thin film as anodes for thin film rechargeable lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2003, 160(3 - 4): 235 – 240.
- [8] Thackeray M W, Vaughey J T, Johnson C S, et al. Structural considerations of intermetallic electrodes for lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2003, 113(1): 124 – 130.
- [9] Benedek R, Thackeray M M. Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes[J]. J Power Sources, 2002, 110(2): 406 – 411.
- [10] Tamura N, Fujimoto M, Kamino M, et al. Mechanical stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(12): 1949 – 1956.
- [11] Dong Q F, Wub C Z, Jin M G, et al. Preparation and performance of nickel-tin alloys used as anodes for lithium-ion battery[J]. Solid State Ionics, 2004, 167(1 - 2): 49 – 54.
- [12] 张丽娟, 赵新兵, 刘新艳, 等. 无机有机复合材料 Bi₂Te₃/PAn 电化学嵌锂性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(4): 97 – 100. ZHANG Li-juan, ZHAO Xin-bing, LIU Xin-yan, et al. Study on the insertion behaviors of lithium-ions into Bi₂Te₃/Polyaniline composites electrodes[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(4): 97 – 100.
- [13] LI Jing, FANG Kun, QIU Hong, et al. Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines[J]. Synthetic Metals, 2004, 142(1 – 3): 107 – 111.
- [14] 朱承飞, 程新群, 施鹏飞. 锂离子电池用金属锡电极的初步研究[J]. 电池, 2002, 32(1): 10 – 12. ZHU Cheng-fei, CHENG Xin-qun, SHI Peng-fei. Study on metal tin electrode in lithium-ion battery[J]. BATTERY, 2002, 32(1): 10 – 12.
- [15] 米常焕, 张校刚, 曹高邵. 锂离子电池负极合金 CoSn 和 Cu-Sn 的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2003, 19(3): 283 – 286. MI Chang-huan, ZHANG Xiao-gang, CAO Gao-shao. Synthesis and Characteristics of CoSn and Cu-Sn alloys as anode materials in lithium-ion cell[J]. CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, 2003, 19(3): 283 – 286.

Synthesis and electrochemical performance of Co-Sn/PAn composite materials

Zhang Ge, Huang Kelong, Liu Suqin, Gong Benli

College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha (410083)

Abstract

Co-Sn alloy were prepared by reducing a aqueous solution containing Co(II) and Sn(II) salts with NaBH₄ in the presence of sodium citrate as a complexant. The results of scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) showed that Co-Sn alloy has a multiphase structure with particle size of 200~300 nm. Co-Sn/PAn composites were prepared by mechanical blending, which PAn was synthesised by MacDiarmid oxidation. When used as anode materials for lithium-ion batteries and charged/discharged between 0~2V. The first discharge and charge specific capacities of Co-Sn/PAn were 597 mAh·g⁻¹ and 302 mAh·g⁻¹, respectively. Co-Sn/PAn had a stable specific capacity of 200 mAh·g⁻¹ within 20 cycles, but the charge specific capacity of pure Co-Sn faded to 150 mAh·g⁻¹ after 3 cycles.

Keywords: Co-Sn/PAn; Alloy; Anode; Lithium ion battery