

锂离子电池 SnSb /MCMB 核壳结构负极材料嵌锂性能研究*

李娟 汝强[†] 孙大伟 张贝贝 胡社军 侯贤华

(广东省高等学校量子信息技术重点实验室, 华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

(电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 广州 510006)

(2012年10月24日收到; 2013年1月10日收到修改稿)

以酸处理的中间相碳微球 (MCMB) 为载体, 用化学还原法在碳球表面沉积 SnSb 合金, 合成 SnSb 包覆碳球的核壳结构负极材料. 采用 XRD, SEM 技术对材料的结构和形貌进行了表征, 用恒电流充放电 (CC)、循环伏安 (CV) 和交流阻抗 (EIS) 测试了材料的电化学性能. 实验结果表明: SnSb/MCMB 样品呈现纳米晶与非晶态的混合组织; 单一 SnSb 合金的容量衰减较快, 而对于 SnSb/MCMB 复合材料, 细小的合金颗粒均匀钉扎在 MCMB 表面, 不仅改善了颗粒的团聚现象, 而且增强了材料的导电能力, 使材料的循环稳定性得到改善, 复合材料具有 936.161 mAh/g 的首次放电比容量, 首次库仑效率 80.3%, 50 次循环后容量维持在 498.221 mAh/g.

关键词: SnSb 合金, 锂离子电池, 中间相碳微球 (MCMB), 电化学性能

PACS: 82.47.Aa, 82.45.Yz, 81.05.Bx

DOI: 10.7498/aps.62.098201

1 引言

锂离子电池具有电压高、能量密度大、循环寿命长、无记忆效应、无污染等优点, 得到日益广泛的应用^[1]. 目前商用的锂电负极材料主要采用石墨类碳材料, 但其低的储锂能力 (Li_6C , 372 mAh/g), 极大限制了动力型锂离子电池的应用. 为了研发新型锂离子电池, 人们逐渐把目标转向硅、金属氧化物、金属及合金等材料^[2-12]上. 合金类材料由于具有高的体积和质量能量密度, 是一种很有前景的负极材料. 其中金属 Sn 的理论比容量高达 994 mAh/g, 在充放电过程中不易形成锂枝晶, 提高了电池的安全性, 这是开发高性能锡基储锂材料的基础. 但是单质锡在 Li^+ 嵌入和脱出过程中的体积变化率高达 100%—300%, 电极易发生破裂与粉碎, 导致电池容量迅速衰减, 表现出差的充放电循环性能. 为了克服纯金属充放电循环寿命短以及

首次循环不可逆容量损失大的缺点, 人们转而寻求二元合金体系, 目前常见的有 Sn-Ni, Sn-Co, Sn-Sb, Sn-Cu 等^[13-17]. 其中 Sn-Sb 系的 Sn 和 Sb 都具有储锂活性, 比 Sn-Cu, Sn-Ni 等活性/惰性体系具有更高的比容量, 并且 Sn 和 Sb 与 Li 化合的电化学电位不同, Sn-Sb 合金作为负极材料在充放电过程中可以实现与 Li 的分步化合^[18], 未反应相起到分散、缓冲反应相所产生应力的作用, 从而提高电极的循环稳定性, 因此在众多合金材料中, Sn-Sb 合金备受关注. 虽然现有二元锡锑的循环性能远优于纯锡, 但仍存在循环性能和比容量不能兼顾的问题. 对 Sn 基合金进行必要的改性, 以减缓或抑制嵌脱锂时的巨大体积变化, 成为当前急需解决的关键问题. 已有研究表明^[19-23], 在减小合金颗粒尺度的基础上, 与碳材料进行包覆、镶嵌及掺杂, 利用碳材料循环稳定性高、导电性好的特点, 将合金颗粒均匀分散, 可避免材料的团聚及表面 SEI 膜的过量形成, 从而提升电池的循环稳定性. Li 等^[24]利

* 国家自然科学基金 (批准号: 51101062), 广州市科技计划项目 (批准号: 2011J4100075) 和广东高校优秀青年创新人才培养项目 (批准号: LYM09052) 资助课题.

[†] 通讯作者. E-mail: rq7702@yeah.net

用葡萄糖制备了表面光滑的难石墨化硬碳球,并将 SnSb 纳米颗粒钉扎在硬碳球上,复合材料表现出 480 mAh/g 的容量,但由于电极表面形成了不稳定的 SEI 膜,在随后的循环中表现出较低的库仑效率.目前难石墨化的硬碳类材料普遍存在首次不可逆容量损失高、首次效率较低、电位滞后等问题,这在一定程度上制约了该类碳材料的实际应用^[25,26].因此,如何选择合适的碳源设计“合金-碳”复合结构体系一直是研究的热点问题之一.在众多碳材料中,MCMB (Mesocarbon microbeads) 中间相碳微球是沥青类有机化合物经液相热缩聚反应形成的一种微米级的各向异性球状物质,其整体外形呈球状,为高度有序的层面堆积结构,可以减少充放电过程中电极边界反应的发生.此外,该小球具有片层状的结构,有利于锂离子从球的各个方向脱嵌,解决了石墨类材料由于各向异性过高引起的石墨片溶胀、塌陷和不能快速大电流放电的问题,是目前长寿命小型锂离子电池及动力电池使用的主要碳负极材料之一.研究表明^[27-31],对 MCMB 进行表面改性不仅能修饰形貌对其嵌锂性能有一定贡献,而且可形成部分羧基利于后续的“合金-碳”之间的结合.本文首先利用酸对石墨化的 MCMB 进行了氧化刻蚀处理,然后以这种 MCMB 为内核,用液相还原法使纳米晶及非晶的 SnSb 合金颗粒牢固钉扎在碳球表面,形成“合金-碳”核壳结构体系,以避免和减少合金纳米颗粒间的团聚,缓冲纳米颗粒的体积膨胀,进而改善电池的循环性能.

2 材料制备及表征

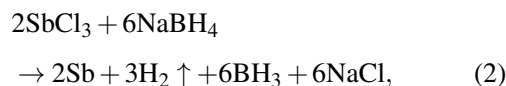
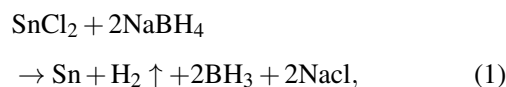
实验采用分步合成工艺,首先对碳球进行刻蚀处理,然后在碳球表面沉积 SnSb 合金微粒.实验药品为: SbCl₃, SnCl₂·2H₂O, NaBH₄, NaOH, 聚乙烯吡咯烷酮 (Aladdin), 浓硝酸 (65%—68%), MCMB (粒径 10—15 μm). 具体工艺如下.

2.1 中间相碳微球的表面改性处理

取 5.0 g 的 MCMB, 浸没于浓硝酸中,水浴加热 70 °C 搅拌刻蚀 12 h. 然后采用离心机和真空抽运滤分离得到改性 MCMB, 在干燥箱内 50 °C 干燥 6 h.

2.2 SnSb 合金材料的制备

将 4.51 g SnCl₂·2H₂O 和 4.56 g SbCl₃ 溶于 160 mL 无水乙醇形成 Sn²⁺, Sb³⁺ 物质的量的比为 1:1 的混合溶液,然后在其中加入 0.5 g 的聚乙烯吡咯烷酮并搅拌均匀 (溶液 A), 聚乙烯吡咯烷酮可以和金属离子形成络合物,增大静电斥力和空间位阻,起到分散剂的作用;配制 0.1 mol/L 的 NaBH₄ 溶液,用 NaOH 调节 pH = 12 (溶液 B). 快速均匀搅拌下将溶液 A 缓慢滴加到溶液 B 中,继续搅拌 1 h, 让其充分反应



反应结束后,用真空泵抽滤,依次用去离子水和无水乙醇洗涤,80 °C 真空干燥 6 h,然后在 220 °C 氮气氛围中热处理 6 h,得到 SnSb 合金粉末.

2.3 SnSb/MCMB 核壳结构材料的制备

在基于上步 2.2 制备 SnSb 合金配置溶液 A 的基础上,再取 2.06 g 的经过浓硝酸刻蚀处理的 MCMB 加入该溶液中,使 SnSb 合金和 MCMB 的质量比为 7:3,混合搅拌均匀 (溶液 A*). 配置 0.1 mol/L NaBH₄ 溶液,用 NaOH 调节 pH = 12 (溶液 B). 快速均匀搅拌下将溶液 A* 缓慢滴加到溶液 B 中,继续搅拌 1 h,让其充分反应.反应结束后,用真空泵抽滤,依次用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次,在 80 °C 下真空干燥 6 h,然后在 220 °C 氮气氛围中热处理 6 h,得到 SnSb/MCMB 复合材料.

2.4 材料的表征及电化学性能测试

采用日本电子的 JSM-6510 型号扫描电子显微镜对所制备的试样进行物相表征,观察材料的形貌和颗粒大小.采用荷兰 PANalytical 的 X'Pert PRO 型号 X 射线衍射仪对所制备的试样进行物相分析,辐射源为 Cu Kα (λ = 0.15406 nm),工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,采用连续扫描,扫描范围 2θ 为 20°—90°,扫描速度为 5°/min.

将活性物质 (SnSb 或 SnSb/MCMB)、导电炭黑、粘结剂 (LA132) 按照质量比 8:1:1 来调成胶

状,均匀涂布在铜箔上面,在真空干燥箱里 100 °C 真空干燥 24 h,压制处理后裁剪成 $\Phi 18$ mm 的电极片,放入真空干燥箱里在 100 °C 干燥 12 h. 电化学测试采用扣式电池进行,以纯 Li 片为对电极, Celgard-2300 为隔膜材料, 1 mol/L LiPF_6 溶于 EC:DEC:EMC=1:1:1(体积比) 为电解液,在手套箱里组装成 LIR2430 型扣式电池,并进行电化学性能测试. 恒流充放电循环测试采用新威尔电池测试系统, 电位范围为 0.01—2.50 V (vs Li/Li+), 电流密度为 100 mA/g. 循环伏安和交流阻抗测试采用 CHI600D 系列的电化学分析仪, 循环伏安以 2.5 V 的高电位, 0.01 V 的低电位, 0.0001 V/s 的扫描速度进行测试. 电池的装配在 25 °C 下充满氩气的型号为 MB-MO-SE1(德国 MBRAUN) 手套箱中进行.

3 实验结果与讨论

3.1 电极材料的表征及分析

图 1(a) 是未经处理的 MCMB 的 SEM 形貌, 原始颗粒较大, 表面有一些不光滑的凸起, 大致呈球状直径为 10—15 μm . 图 1(b) 是浓硝酸 70 °C 刻蚀 12 h 的 MCMB 形貌, 经过表面改性处理后的 MCMB 颗粒尺度下降, 基本在 10 μm 以内, 部分碎成小块状, 颗粒表面粗糙凸起明显, 这利于后续的液相还原沉积中纳米级 SnSb 颗粒在其表面良好的吸附沉积, 从而缓解 SnSb 纳米合金颗粒在循环充放电过程中的严重的团聚现象.

图 2(a) 是纯 SnSb 材料的 SEM 形貌, 颗粒尺度为 50—100 nm 左右, 这种单一的纳米级合金颗粒在循环的充放电过程中极易发生不可逆的团聚, 从而造成容量衰减过快, 表现出差的循环稳定性. 图 2(b) 是 SnSb/MCMB 复合材料的 SEM 形貌, 在加入表面改性的 MCMB 后, 其表面的凸起在化学还原中成为 SnSb 纳米颗粒的形核质点, 使合金颗粒更为细小, 且微粒均匀钉扎在较大的 MCMB 碳球表面上, 合金分散性得到改善, 团聚现象减少, 这样不仅利于锂离子的嵌入与脱出, 也能对充放电过程中的体积膨胀起到一定的缓冲作用, 从而增强材料的循环稳定性. 同时加入碳球有助于增强材料的导电性, 减少材料的阻抗, 对提高电池的比容量和循环性能有帮助.

图 3 为 SnSb/MCMB 样品的 X 射线衍射谱, 在

26.43° 位置出现的较明显的峰为 C(002) 峰, 对应添加的 MCMB. 而在 29.09° 出现强度较高、峰形宽化的 β -SnSb(101) 峰, 计算可知合金颗粒的晶粒度极为细小, 为 14.3 nm. 而在高角度位置, 出现强度不等的典型的“馒头峰”, 表现出较强的非晶态特征, 对应 SnSb 合金的非晶峰. 因此, 在 SnSb/MCMB 样品中, 出现纳米晶与非晶的混合组织, 未见 Sn, Sb 单质衍射峰, 表明 Sn-Sb 之间以金属间化合物的形式存在. 结合前述的 SEM 形貌可知, 球状颗粒是由多个纳米晶及非晶混合包裹内核 MCMB 组成的大颗粒. 由于纳米晶的活性高, 锂离子扩散容易, 并且由于单个粒子的膨胀率较小, 充放电时内部的机械应力较小, 可以保持一定程度的循环稳定性; 而非晶结构中, 原子处于无规则排列状态, 因其具有独特的物理、化学性能, 非晶态可减缓嵌脱锂过程中导致的大体积效应和内应力现象, 这也助于改善电极材料的循环性能.

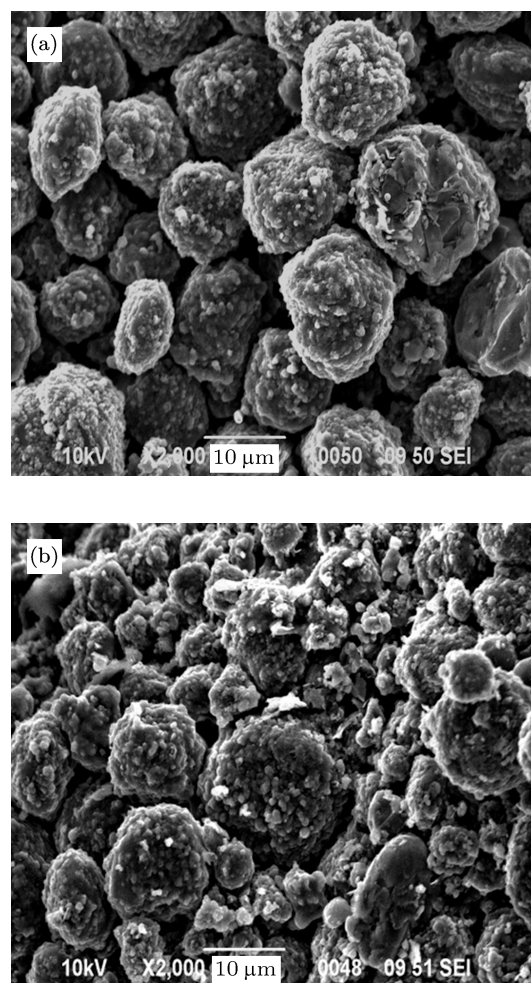


图 1 MCMB 碳球的形貌 (a) 未处理的 MCMB; (b) 酸刻蚀处理后的 MCMB

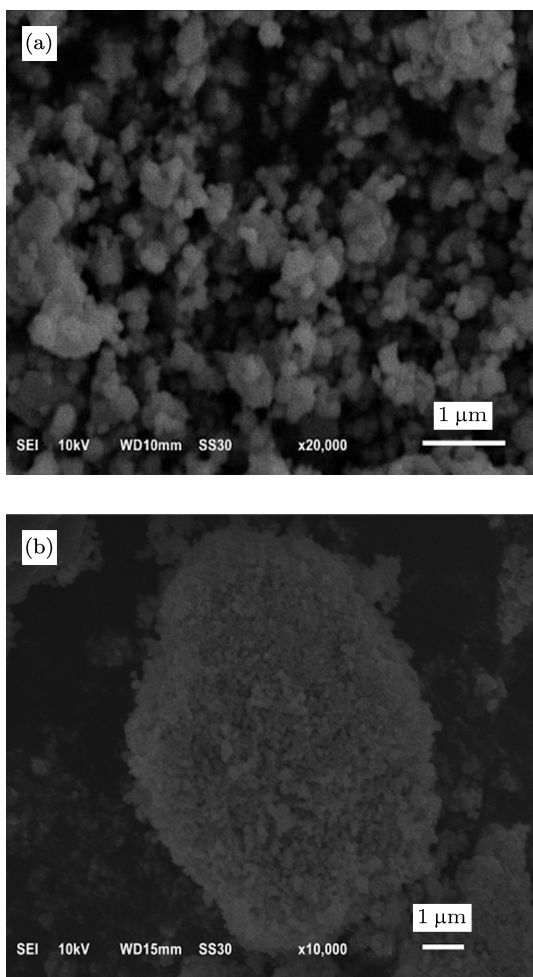


图2 还原沉积法制备的材料形貌 (a) SnSb 合金微粒; (b) SnSb 合金包覆 MCMB

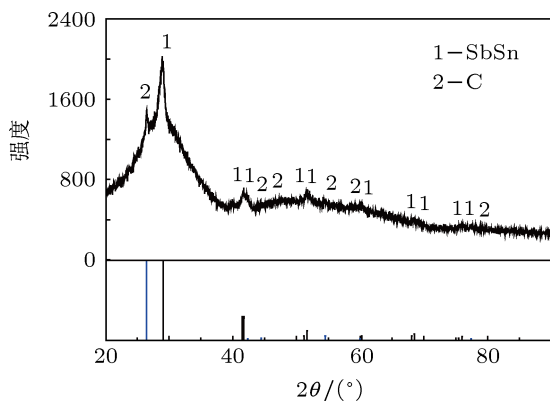


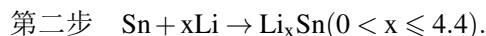
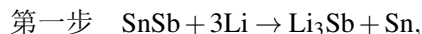
图3 SnSb/MCMB 合金负极材料的 X 射线衍射结果

3.2 电极材料的电化学性能分析

3.2.1 充放电曲线和交流阻抗分析

对 SnSb 系的嵌锂研究表明, 随锂的嵌入逐渐转变为 Li_3Sb 与 Li-Sn 多相共存, 随锂的脱出又重

新恢复到 SnSb 相, 作用机理如下 [32,33]:



SnSb 的理论容量 (Q_{SnSb}) 按 Sn:Sb 的质量比 [34] 计算:

$$Q_{\text{SnSb}} \approx 50\%Q_{\text{Sn}} + 50\%Q_{\text{Sb}} = 826.5 \text{ mAh/g}$$

添加 MCMB 后, 复合材料的理论容量 ($Q_{\text{SnSb/MCMB}}$) 按 Sn:Sb:C 的质量比 [34] 计算:

$$\begin{aligned} Q_{\text{SnSb/MCMB}} &\approx 40\%Q_{\text{Sn}} + 40\%Q_{\text{Sb}} + 20\%Q_{\text{C}} \\ &= 735.6 \text{ mAh/g}. \end{aligned}$$

图 4(a) 为单一 SnSb 合金电极材料的充放电曲线, 首次放电曲线的电位平台不明显, 容量集中在 0.001—1.2 V 左右的电位范围, 首次放电比容量为 827.61 mAh/g, 充电比容量为 553.609 mAh/g, 不可逆容量损失达 274.001 mAh/g, 充放电效率为 64.6%. 已有研究表明 [35], SnSb 电极材料的首次不可逆容量损失较大的主要原因有: 1) 循环初期电解液在电极表面分解形成 SEI 膜, 消耗了部分活性锂离子; 2) 嵌锂过程中合金材料体积膨胀所产生的机械应力使部分活性物质的电接触丧失, 这部分活性物质中的锂在随后的脱锂反应中无法脱出, 形成“死锂”[36]; 3) 由于热力学与动力学方面的原因, 一部分锂在嵌入反应中, 被固定在某些间隙位置, 无法自由脱出, 或者锂在主体材料中的扩散速度比较慢, 这都会造成锂的损失.

由图 4(b) 为 SnSb/MCMB 的充放电曲线, 首次放电中 SnSb/MCMB 电极从 1.5 V 到 0.8 V 间, 电位迅速下降, 在 0.8—0.78 V 间趋于平缓, 这与电解液在材料表面分解生成不溶性 SEI 膜有关 [37]; 随后在 0.75 V 附近出现明显的电压平台, 对应合金系的嵌锂过程, 此实验嵌锂电位与已有理论计算值符合 [38]; 在 0.75—0.001 V 之间的曲线变化较平缓, 大部分容量集中在这一电位范围, 首次放电比容量达到 936.161 mAh/g. 在首次充电曲线上, 容量主要集中在 0.001—1.2 V 左右的电位范围内, 即可逆容量集中在此范围内, 首次可逆比容量达到 751.74 mAh/g, 首次充放电效率达到 80.3%. 这与 MCMB 碳球使表面的 SnSb 颗粒较好的分散有关, 此种空间结构有利于电解液与活性物质的充分接触, 并抑制合金微粒的团聚, 充分发挥纳米晶及非晶的储能优势, 提高了活性物质的利用率, 并且以 MCMB 作为弹性内核可以很好地缓冲由于合金材

料体积膨胀所产生的机械应力, 减少“死锂”的产生, 进而提高了首次效率, 改善了电池的循环性能。

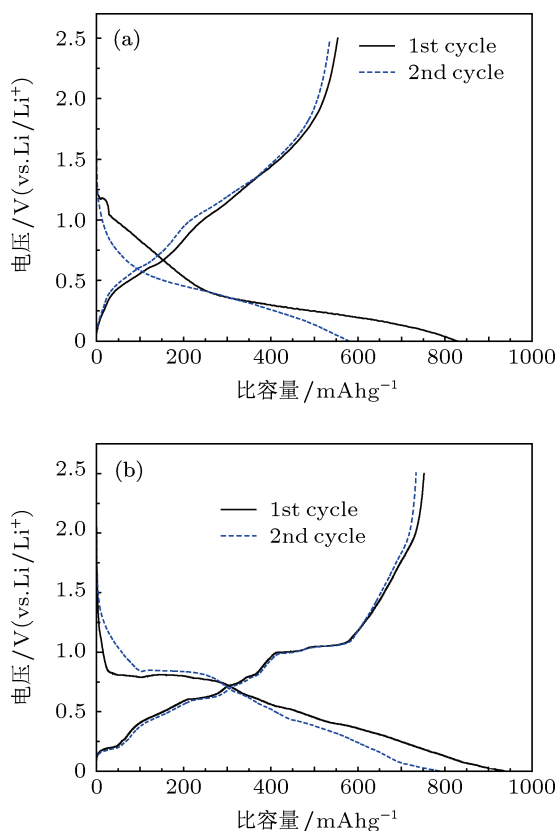


图4 合金负极材料的充放电曲线 (a) SnSb; (b) SnSb/MCMB

图5所示为两种材料在2.5V的电压下的首次嵌锂的阻抗谱及拟合电路。阻抗谱图中高频区域容抗弧的半径可体现电极活化的过程, 反映了电荷传递阻抗的大小, 低频区的倾斜直线可体现传质过程, 反映了锂离子在活性物质中扩散的 Warburg 阻抗, 该阻抗属于平面无限扩散过程。阻抗谱图显示, 添加 MCMB 后, 复合电极的容抗弧的半径较小, 即其电荷传递电阻较纯 SnSb 合金电极的低。左上拟合电路图中 R_{s1} 代表接触电阻和电解液电阻等, R_p 和 CPE 分别代表电荷转移阻抗和双电层容抗, 其中 CPE 是与双层电容相关的恒相位角元件, Z_w 代表锂离子在活性物质中扩散的 Warburg 阻抗。对于两种电极材料, 单一 SnSb 的 R_p 为 $265.3 \Omega/\text{cm}^2$, 而 SnSb/MCMB 的 R_p 为 $220.2 \Omega/\text{cm}^2$, 复合材料的电荷转移阻抗较小。这是由于添加的中间相碳微球具有较好的导电性能, 在其作为内核时可使外层的 SnSb 均匀分散, 形成空间导电网络, 使电解液与活性 SnSb 的接触更加充分, 嵌脱锂的电化学反应面积大大增加, 避免了单一 SnSb 微粒的团聚, 而

且碳球自身也可以作为集流体之间的导电通道, 因此电荷传递阻力较小, 从而提高了电池整体的电化性能。

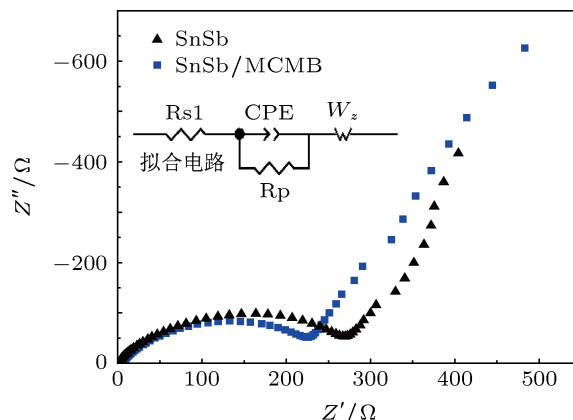


图5 SnSb 和 SnSb/MCMB 的交流阻抗曲线及拟合电路

3.2.2 电极材料的循环性能分析

图6(a)是纯 SnSb 的循环伏安曲线, 在 0.1—0.2 V 电压范围内, 放电循环曲线没有出现明显的嵌锂电流峰, 而在 0.3 V 和 0.6 V 附近出现了一个较为明显的嵌锂电流峰, 主要形成了 $\text{Li}_2\text{Sn}_4\text{Sb}_4$, $\text{Li}_4\text{Sn}_4\text{Sb}_4$ ^[38]。对于正向充电扫描循环过程中, 脱锂电流峰的电势主要集中在 0.6 V 和 1.1 V 的附近, 分别对应富锂相 Li_xSn 的去合金化反应和贫锂相 Li_ySb 的去合金化反应。

SnSb/MCMB 的循环伏安曲线如图6(b)所示, 在 1.2 V 出现一个电流峰, 此峰主要与 SEI 膜的形成、生成 Li_3Sb 及形成不可逆的 Li_2O 有关^[39]; 之后在扫描电压 0.6—0.65 V 区间, 又出现一个电流峰, 主要对应生成 $\text{Li}_4\text{Sn}_4\text{Sb}_4$, Li_7Sn_2 等嵌锂反应^[38], 随着扫描电位降低, 电流逐渐增大, 没有再出现分步嵌锂的特征电流峰, 说明大量锂离子嵌入其中。而第2次之后的循环扫描过程中在 1.2 V 附近没有再出现类似首次循环中的电流峰, 表明合金表面 SEI 膜趋于稳定。从第2次循环开始, 在 0.8 V 以下的放电曲线中出现了多个小的电流峰, 分别主要位于 0.1 V, 0.3 V, 0.6 V 及 0.7 V 附近, 由前期计算可知, 低电位附近的电流峰对应 SnSb 嵌锂时形成的 $\text{Li}_2\text{Sn}_4\text{Sb}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Sn}_4\text{Sb}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Sn}_4\text{Sb}_4$ 、 $\text{Li}_8\text{Sn}_4\text{Sb}_4$, 分步嵌锂时游离出的单质 Sn 发生的嵌锂反应^[38]以及碳参与嵌锂的过程^[40,41]。相对于纯 SnSb 合金, SnSb/MCMB 核壳结构复合电极材料的嵌锂反应更明显, 出现多个电流峰, 其中不单是增加了碳的嵌锂过程, 还有一部分是由于合金颗粒均匀分散在碳球表面, 使得活性锂离子与合金电极接

触更充分, 而且碳球作为内核也缓冲了体系的过度膨胀, 使嵌锂反应更为充分.

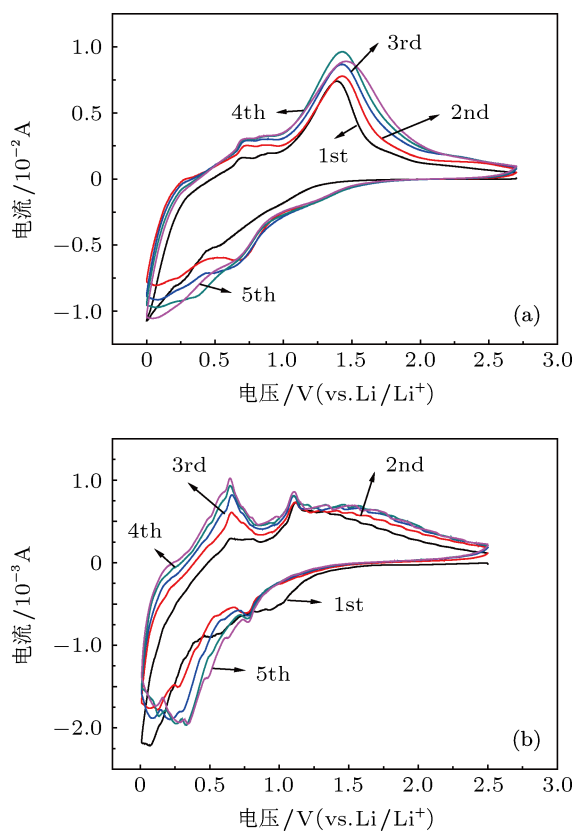


图6 材料的循环伏安曲线 (a) SnSb; (b) SnSb/MCMB

图7是SnSb和SnSb/MCMB两种材料50次的循环放电容量曲线, SnSb/MCMB的首次放电容量为936.161 mAh/g, 略高于SnSb的827.61 mAh/g. 添加部分MCMB后, 首次容量较高, 这与活性合金微粒在弹性碳球表面得到均匀分散有关, 即发挥了较高比表面积充分嵌锂的能力, 又减少颗粒之间的团聚衰减现象, 活性物质利用率提高. 在后续的循环中, 对于纯纳米级SnSb合金而言, 由于颗粒在循环充放电过程中极易发生不可逆的团聚, 而且合金颗粒随着充放电过程的进行会发生体积膨胀, 这些过程的发生都会对嵌锂容量造成很大影响, 使容量呈明显的衰减趋势. 第2次循环时, SnSb

放电容量为578.79 mAh/g, 衰减达到248.82 mAh/g, 从第8次循环后容量快速下降, 至50次循环时容量仅为108.224 mAh/g. 而在核壳结构SnSb/MCMB复合材料中, 纳米级的SnSb合金颗粒均匀的钉扎在经过处理的MCMB的表面, MCMB的存在不仅很好地缓冲和避免了Sn-Sb纳米合金颗粒在循环充放电过程中的团聚, 而且也能有效防止合金颗粒因体积膨胀而导致的粉化失效. 从图7中可明显看出, SnSb/MCMB容量衰减较缓慢, 从第15次开始基本趋于平缓, 50次循环后容量还维持在498.221 mAh/g. 库仑效率较高, 除首次效率较低为80.3%外, 之后基本维持在95%以上. 添加部分MCMB增强了电极材料脱嵌锂的稳定性, 缓解了容量的衰减, 提高了SnSb合金材料的电化学性能.

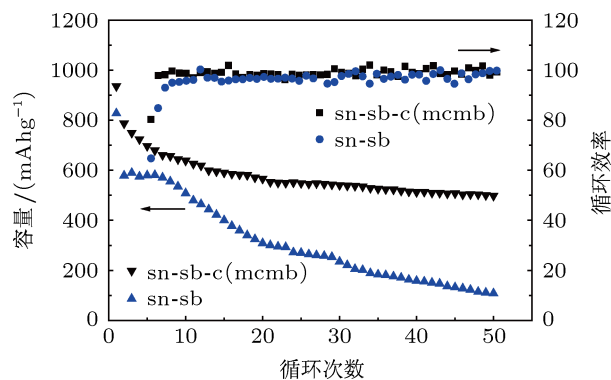


图7 SnSb和SnSb/MCMB的循环性能对比

4 结论

利用分步合成工艺, 形成SnSb颗粒钉扎在改性MCMB表面的“核壳结构”复合体系; 此结构改善了颗粒的团聚现象, 缓冲了嵌脱锂时的体积膨胀效应.

SnSb/MCMB出现纳米晶与非晶的混合组织, 其首次放电容量为936.161 mAh/g, 首次效率为80.30%, 50次后容量维持在498.221 mAh/g.

添加的MCMB在一定程度上增强了材料的导电能力, 减小了阻抗, 电极的循环稳定性得到改善.

- [1] Scrosati B 1995 *Nature* **373** 557
- [2] Datta M K, Kumta P N 2007 *J. Power Sources* **165** 368
- [3] Cakan R D, Titirici M M, Antonietti M, Cui G L, Maier J, Hu Y S 2008 *Chem. Commun.* **32** 3759
- [4] Jo Y N, Kim Y, Kim J S, Song J H, Kim K J, Kwag C Y, Lee D J, Park

C W, Kim Y J 2010 *J. Power Sources* **195** 6031

- [5] Chen J S, Li C M, Zhou W W, Yan Q Y, Archer L A, Lou X W 2009 *Nanoscale* **1** 280
- [6] Paek S M, Kang J H, Jung H, Hwang S J, Choy J H 2009 *Chem. Commun.* **48** 7536

- [7] Fang X P, Lu X, Guo X W, Mao Y, Hu Y S, Wang J Z, Wang Z X, Wu F, Liu H K, Chen L Q 2010 *Electrochem. Commun.* **12** 1520
- [8] Zhao H L, Zhu Z M, Yin C L, Guo H, Wu H L 2008 *Mater. Chem. Phys.* **110** 201
- [9] Morcrette M, Larcher D, Tarascon J M, Edström K, Vaughey J T, Thackeray M M 2007 *Electrochim. Acta* **52** 5339
- [10] Nuli Y N, Yang J, Jiang M S 2008 *Mater. Lett.* **62** 2092
- [11] Wang X Y, Wen Z Y, Yang X L, Lin B 2008 *Solid State Ionics* **179** 1238
- [12] Wang F, Zhao M S, Song X P 2008 *J. Power Sources* **175** 558
- [13] Mukaibo H, Momma T, Osaka T 2005 *J. Power Sources* **146** 457
- [14] Yang C G, Zhang D W, Zhao Y B, Lu Y H, Wang L, Goodenough J B 2011 *J. Power Sources* **196** 10673
- [15] Simonin L, Lafont U, Kelder E M 2008 *J. Power Sources* **180** 859
- [16] Zhang S C, Xing Y L, Jiang T, Du Z J, Li F, He L, Liu W B 2011 *J. Power Sources* **196** 6915
- [17] Hou X H, Yu H W, Hu S J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 693 (in Chinese) [侯贤华, 余洪文, 胡社军 2010 物理学报 **59** 693]
- [18] Wachtler M, Winter M, Besenhard J O 2002 *J. Power Sources* **105** 151
- [19] Li H, Shi L H, Lu W, Huang X J, Chen L Q 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A915
- [20] Marcinek M, Hardwick L J, Richardson T J, Song X, Kostecki R 2007 *J. Power Sources* **173** 965
- [21] Liu Y, Xie J Y, Yang J 2003 *J. Power Sources* **119-121** 572
- [22] Dailly A, Ghanbaja J, Willmann P, Billaud D 2004 *J. Power Sources* **136** 281
- [23] Wu X D, Wang Z X, Chen L Q, Huang X J 2004 *Carbon* **42** 1965
- [24] Li H, Wang Q, Shi L H, Chen L Q, Huang X J 2002 *Chem. Mater.* **14** 103
- [25] Buiel E, Dahn J R 1999 *Electrochim. Acta* **45** 121
- [26] Sun H, Pu W H, He X M, Li J J, Jiang C Y, Wan C R 2005 *New Chemical Materials* **33** 7 (in Chinese) [孙颢, 蒲薇华, 何向明, 李建军, 姜长印, 万春荣 2005 化工新型材料 **33** 7]
- [27] Ein-Eli Y, Koch V R 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 2968
- [28] Liu Z L, Yu A S, Lee J Y 1999 *J. Power Sources* **81-82** 187
- [29] Kim J S, Park Y T 2000 *J. Power Sources* **91** 172
- [30] Kim J S, Yoon W Y, Yoo K S, Park G S, Lee C W, Murakami Y, Shindo D 2002 *J. Power Sources* **104** 175
- [31] Han P X, Yue Y H, Zhang L X, Xu H X, Liu Z H, Zhang K J, Zhang C J, Dong S M, Ma W, Cui G L 2012 *Carbon* **50** 1355
- [32] Balan L, Schneider R, Billaud D, Lambert J, Ghanbaja J 2005 *Mater. Lett.* **59** 2898
- [33] Trifonova A, Wachtler M, Wagner M R, Schroettner H, Mitterbauer Ch, Hofer F, Möller K C, Winter M, Besenhard J O 2004 *Solid State Ionics* **168** 51
- [34] Hassoun J, Derrien G, Panero S, Scrosati B 2009 *Electrochim. Acta* **54** 4441
- [35] Huang K L, Zhang G, Liu S Q, Yang S 2006 *Chinese J. Inorg. Chem.* **22** 2075 (in Chinese) [黄可龙, 张戈, 刘素琴, 杨赛 2006 无机化学学报 **22** 2075]
- [36] Wolfenstine J, Campos S, Foster D, Read J, Behl W K 2002 *J. Power Sources* **109** 230
- [37] Wu Y P, Jiang C, Wan C, Holze R 2002 *J. Power Sources* **111** 329
- [38] Ru Q, Tian Q, Hu S J, Zhao L Z 2011 *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **18** 216
- [39] Mao O, Dunlap R A, Dahn J R 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 405
- [40] Derrien G, Hassoun J, Panero S, Scrosati B 2007 *Adv. Mater.* **19** 2336
- [41] Hassoun J, Derrien G, Panero S, Scrosati B 2008 *Adv. Mater.* **20** 3169

The lithium intercalation properties of SnSb/MCMB core-shell composite as the anode material for lithium ion battery*

Li Juan Ru Qiang[†] Sun Da-Wei Zhang Bei-Bei Hu She-Jun Hou Xian-Hua

(Laboratory of Quantum Information Technology, School of Physics & Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage (Ministry of Education), Guangzhou 510006, China)

(Received 24 October 2012; revised manuscript received 10 January 2013)

Abstract

SnSb/MCMB composite material was prepared by multi-step synthesis methods. Mesocarbon Microbeads (MCMB) powders were modified by acid treatment firstly, and then SnSb nano particles were deposited on the surface of MCMB through chemical reduction method forming a core-shell composite structure. To characterize the phase and morphology of the composites material, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) were used. The constant current charge and discharge (CD) and cyclic volt ampere (CV) methods were also used to test the electrochemical performance of SnSb/MCMB. The results demonstrated that SnSb/MCMB presents a multiphase system of nanocrystalline and amorphous structure. The capacity attenuation of SnSb alloy is faster than that of SnSb/MCMB. For the SnSb/MCMB composite, the tiny alloy particles were dispersed on the surface of MCMB powders, preventing from the serious agglomeration of nano particles. At the same time, the inner core MCMB can also buffering the volume effect of the alloy composites to improve the electrochemical cycling stability. The composite material was a first discharge specific capacity of 936.161 mAh/g and the first Coulomb efficiency 80.3%. The specific capacity was still up to 498.221 mAh/g after 50 cycles.

Keywords: SnSb alloy, lithium ion battery, mesocarbon microbeads, electrochemical performance

PACS: 82.47.Aa, 82.45.Yz, 81.05.Bx

DOI: 10.7498/aps.62.098201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grat No. 51101062), Science and Technology Project of Guangzhou City (Grat No. 2011J4100075), and the Foundation for Distinguished Young Talents in Higher Education of Guangdong (Grat No. LYM09052).

[†] Corresponding author. E-mail: rq7702@yeah.net