

# 锂离子电池SnSb/C复合负极材料的热碳还原法制备及电化学性能研究\*

李娟 汝强<sup>†</sup> 胡社军 郭凌云

(广东省量子调控工程及量子材料重点实验室, 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)

(2013年12月27日收到; 2014年4月22日收到修改稿)

采用高温还原技术, 以SnO<sub>2</sub>, SbO<sub>3</sub>为原料, 分别以葡萄糖、中间相碳微球(MCMB)作为还原剂, 制备了两种结构的SnSb/C复合材料, 并对比了它们的形貌和电化学性能. 采用X射线衍射技术、拉曼技术、扫描电子显微镜技术对材料的结构和形貌进行了表征, 并且通过测试恒电流充放电曲线、循环伏安曲线和交流阻抗谱分析了材料的电化学性能. 实验结果表明: 葡萄糖作为还原剂时, 形成以合金颗粒为内核, 絮状碳壳均匀包裹的微米球状结构, 首次放电比容量为793.379 mA·h·g<sup>-1</sup>, 循环50周后仍维持在449.987 mA·h·g<sup>-1</sup>; 而以MCMB作为还原剂时, 形成合金颗粒与MCMB混合共存并部分包覆的结构, 首次放电比容量为1164.938 mA·h·g<sup>-1</sup>, 50周后的比容量仅有290.807 mA·h·g<sup>-1</sup>.

**关键词:** SnSb/C, 热碳还原法, 锂离子电池, 中间相碳微球

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.168201

## 1 引言

长期以来, 人们一直在追求和探索绿色环保的能源. 21世纪的人类社会是能源、信息及环境并重的社会, 而高性能电池与这三个领域均密切相关, 并且已经渗透到人类生活的各个方面. 近年来, 锂离子电池因其具有高电压、高比能量、低污染和循环寿命长等优点而逐渐成为各种电子设备的首选电源, 并且向便携式储能和动力储能领域发展<sup>[1,2]</sup>. 目前, 商业上普遍以石墨等碳类材料作为锂离子电池的负极材料, 但是其理论比容量仅有372 mA·h·g<sup>-1</sup>, 体积比容量也有限, 这限制了锂离子电池向高容量高性能方向的发展. 与碳材料相比, Sn基合金<sup>[3-8]</sup>、Sb基合金<sup>[9-11]</sup>、Al基合金<sup>[12,13]</sup>、Si基合金<sup>[14-16]</sup>等合金材料具有更高的理论比容量,

是很有前景的负极体系, 其中Sn基合金是最早使用的锂离子电池负极材料, 也是目前最受重视、研究最广泛的锂离子电池负极材料<sup>[17-19]</sup>. 金属Sn的理论比容量高达994 mA·h·g<sup>-1</sup>, 但是在Li<sup>+</sup>嵌入和脱出过程中单质Sn容易发生体积膨胀, 膨胀率可达100%—300%, 使得电极容易发生破裂和粉碎, 从而导致容量迅速衰减. 文献<sup>[20-23]</sup>研究发现, 在与一些惰性金属(如Sb, Cu, Ni等)形成活性/惰性体系的合金后, 可以缓解单质Sn体积膨胀, 从而提高循环稳定性. 其中当以SnSb合金作为负极材料时, 在充放电过程中它可以实现与Li的分步化合, 未反应相可以分散和缓冲反应相所产生的应力, 从而提高电极的循环稳定性<sup>[24]</sup>. 虽然现有二元SnSb合金的循环性能远优于纯Sn的循环性能, 但仍存在循环性能和比容量不能兼顾的问题.

文献<sup>[25, 26]</sup>研究表明, 利用碳材料循环稳定

\* 国家自然科学基金(批准号: 51101062, 51171065)、广东省自然科学基金重点项目(批准号: S2012020010937, 10351063101000001)、广州市科技计划(批准号: 2011J4100075)、广东省高等学校优秀青年培养基金(批准号: LYM09052)和华南师范大学学生课外科研基金(批准号: 13WDGB02)资助的课题.

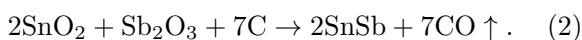
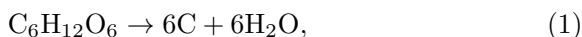
<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: [rq7702@yeah.net](mailto:rq7702@yeah.net)

性高、导电性好的特点,将合金材料与碳材料复合,可以避免合金材料的团聚和表面固体电解质界面(SEI)膜的过量形成,进而综合提高复合材料的循环稳定性.合金/碳材料的复合方法主要有掺杂、碳包覆合金和合金包覆碳等,其中后两种方法对于循环稳定性的提高有明显的效果<sup>[27-33]</sup>.碳包覆合金主要是利用高温分解有机碳源,在合金的外层包裹碳壳层,通过最外层碳避免合金颗粒在充放电过程中的团聚,缓解体积膨胀<sup>[30-32]</sup>;合金包覆碳则是以碳材料为内核,将合金附着在碳材料的表面,利用核壳结构来避免纳米合金颗粒的团聚和缓冲充放电过程中的体积膨胀<sup>[27-29]</sup>.本文分别采用葡萄糖和中间相碳微球(MCMB)作为还原剂,在高温下还原Sn和Sb的氧化物,制备出不同结构的“合金-碳”复合材料,并对比研究了两种不同结构材料的电化学性能.

## 2 材料制备及表征

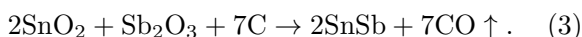
### 2.1 葡萄糖还原制备材料

将9.04 g SnO<sub>2</sub>与8.75 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>按2:1摩尔比溶于无水乙醇后混合球磨6 h,将21.77 g葡萄糖溶解于200 mL去离子水中,再加入球磨混合物,在70 °C下高速搅拌至水分蒸干,呈固体状,取出后放入坩埚并置于管式炉内,以2 °C/min的升温速率在200 °C恒温4 h,600 °C恒温4 h,900 °C恒温6 h,然后自然冷却至室温,至此得到SnSb/C合金粉末(SSG复合材料).主要反应如下:



### 2.2 MCMB还原制备材料

所使用的SnO<sub>2</sub>和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量不变,两者经球磨处理后与8.7 g的MCMB混合再分散在100 mL的无水乙醇中,并高速搅拌至酒精蒸干呈粉体,取出后放入坩埚并置于管式炉内,以2 °C/min的升温速率在200 °C恒温4 h,600 °C恒温4 h,900 °C恒温6 h,然后自然冷却至室温,至此得到SnSb/C复合材料(SSM复合材料).主要反应如下:



## 2.3 材料的表征及电化学性能测试

采用日本电子公司生产的JSM-6510型扫描电子显微镜(SEM)对所制备的试样的形貌和微结构进行表征.采用荷兰PANalytical公司生产的X'Pert PRO型X射线衍射(XRD)仪和法国Jobin Yvon公司生产的HR800UA型拉曼光谱仪(氦气激发,激发波长为514.53 nm)分别对所制备的试样进行物相分析.XRD仪的辐射源为Cu K $\alpha$ (波长为0.15406 nm),工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,采用连续扫描方式,扫描范围 $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ ,扫描速度为5°/min.

将活性物质(SnSb/C)、导电炭黑、粘结剂(LA132型)按照8:1:1质量比调成胶状,均匀涂布在铜箔上面,并在100 °C真空干燥箱里干燥24 h,压制处理后裁剪成 $\Phi 18$  mm的电极片,再放入100 °C真空干燥箱内干燥12 h.以纯Li片为对电极,采用美国Celgard公司生产的2300型微孔聚丙烯膜作为隔膜材料,1 mol/L的LiPF<sub>6</sub>溶于碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸甲基乙基酯(体积比为1:1:1)中所形成的溶液作为电解液,25 °C下在德国MBRAUN公司生产的MB-MO-SE1型手套箱(充满氩气)中进行电池装配.采用LIR2430型扣式电池进行电化学测试.恒流充放电循环测试采用深圳新威尔公司生产的BTS-5V3A-S1型电池测试系统,电位范围为0.01—2.00 V,电流密度为100 mA/g.循环伏安和交流阻抗测试采用上海辰华公司生产的CHI604D系列电化学分析仪,以2.0 V的高电位,0.01 V的低电位,0.0001 V/s的扫描速度进行循环伏安测试.

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 材料的表征及分析

图1为分别采用葡萄糖、MCMB作为还原剂时制备得到的两种SnSb/C复合材料的XRD谱.从图1可以看出,对于葡萄糖还原得到的SSG复合材料,除存在 $\beta$ -SnSb合金的衍射峰外,在26.43°位置出现尖锐的C峰,对应于过量的葡萄糖分解后生成的晶态碳,而在23°附近出现峰形宽化的“馒头”峰,表现出典型的非晶态特征,对应于有机碳源高温分解后产生的非晶碳.这表明葡萄糖高温裂解后的产物是晶态碳和非晶态碳的混合物,此结果与拉曼谱(图2)中出现的强度大而宽化的D峰(无

序化碳峰)和G峰(晶态石墨峰)相对应. 图3(a)和(b)所示的SEM图像中,合金颗粒外层包裹的絮状物质即为葡萄糖高温裂解后的产物, XRD测试和拉曼表征表明此物质具有晶态和非晶态的混合结构. 而在以MCMB作为还原剂制备得到的SSM复合材料的衍射谱中,除存在较强的 $\beta$ -SnSb峰外,还存在一些Sn单质峰,这是由于MCMB颗粒表面积较大,其与金属氧化物接触不均匀,导致部分Sn氧化物优先反应以及熔点较低的Sn单质易在碳球表面上结晶析出所引起的. SSM复合材料的XRD谱中 $26.43^\circ$ 处出现的尖锐的C峰对应于还原反应中剩余的MCMB碳球. MCMB的颗粒较大(约为 $10\ \mu\text{m}$ ),还原反应优先从与氧化物接触的表面开始,随着反应的进行,MCMB体积逐渐减小,并在外侧附着上一些纳米合金颗粒. 由图3(c)所示的MCMB的SEM图像可知,MCMB表面部分附着纳米合金颗粒,但合金/碳之间未形成完整均匀的包覆,整体上形成的是合金与MCMB残余颗粒的混合.

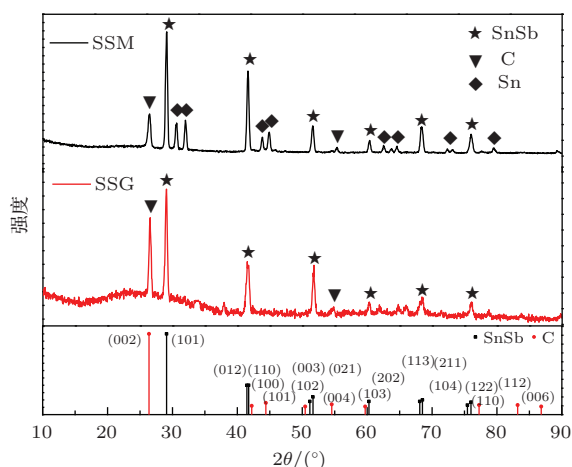


图1 SSM复合材料和SSG复合材料的XRD谱

图2给出了高温条件下分别采用葡萄糖、MCMB还原制备得到的两种SnSb/C复合材料的拉曼谱. 位于 $1350$ 和 $1590\ \text{cm}^{-1}$ 处的两个拉曼峰分别对应于无序化碳的D峰和晶态石墨的G峰,拉曼谱中D峰的峰强 $I_D$ 与G峰的峰强 $I_G$ 的比值反映了碳材料的无序化程度<sup>[34-36]</sup>,即在一定程度上反映了无定型碳的含量. 较之于SSM样品的拉曼谱,SSG样品的无序化碳的D峰强度明显更大,而且宽化. 由图2可知,当葡萄糖作为还原剂时, $I_D/I_G = 2.79$ ,而MCMB作为还原剂时, $I_D/I_G$ 仅为 $0.66$ . 这表明葡萄糖高温分解后得到的碳材料

的无序化程度要远远高于MCMB碳球的无序化程度,结合XRD谱的表征结果可知,在图3(a)和(b)所示的SSG复合材料的SEM图像中出现的絮状物质是以无定型、非晶态为主的碳材料.

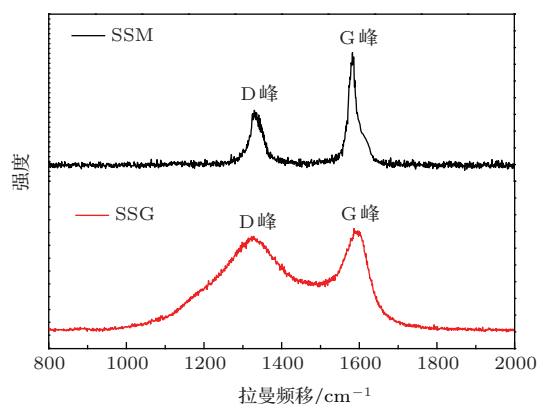


图2 SSM复合材料和SSG复合材料的拉曼谱

图3(a), (b)和(d)给出了分别采用葡萄糖和MCMB还原制备得到的SnSb/C复合材料的SEM图像. 图3(a), (b)中分散着球状合金颗粒,粒径在 $1-3\ \mu\text{m}$ 左右,球状颗粒的外面均包裹着一层絮状物质,由上述对XRD谱和拉曼谱的分析可知,此物质为具有晶态和非晶态混合结构的碳包覆层. 图3(c)是MCMB颗粒的原始形貌,碳球的粒径为 $10-15\ \mu\text{m}$ ,其表面凹凸不平,有较多凸起的质点. 图3(d)是采用MCMB还原制备得到的SSM复合材料的SEM图像,SnSb氧化物在经过高温还原后,生成了很多粒径约为 $50-100\ \text{nm}$ 的合金小颗粒,少量纳米颗粒附着在未完全反应的MCMB表面,大部分纳米颗粒则散落下来并发生了团聚,从而构成合金颗粒和MCMB的混合结构.

### 3.2 电极材料的电化学性能分析

#### 3.2.1 充放电曲线分析

如图4所示,SSG复合材料和SSM复合材料的充放电曲线在 $0.75\ \text{V}$ 附近都具有较明显的放电平台,这主要是由于SnSb合金第一步嵌锂相 $\text{Li}_3\text{Sb}$ 的形成所致<sup>[37]</sup>. 从图4(a)可以看出,SSG样品的放电平台平缓而单一,主要集中在 $0.75\ \text{V}$ 左右. 而由图4(b)可知,SSM样品在 $0.75-1.0\ \text{V}$ 间还存在多个放电平台,这与采用MCMB作为还原剂时生成了较多的单质Sn有关,对应于Sn不同相的嵌脱锂平台<sup>[37]</sup>. 葡萄糖作为还原剂(图4(a))时,SSG复合材料的首次放电比容量为 $793.379\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,



充电比容量为  $470.939 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 不可逆容量损失为  $322.44 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首次效率较低 (59.36%). 而 MCMB 作为还原剂 (图 4 (b)) 时, SSM 复合材料的首次放电比容量为  $1164.938 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 充电比容量为  $1045.053 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 不可逆容量损失为  $119.885 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首次库仑效率为 89.71%, 均高于葡萄糖作为还原剂时制得的 SSG 复合材料的结果. 产生这种差异的主要原因有以下两方面: 一是葡萄糖高温分解产生的絮状碳层均匀包裹在 SnSb 合金颗粒的外面, 避免了合金颗粒与锂离子的直接

接触, 但是这种无定形的絮状结构的热解碳对锂离子的滞留会导致首次循环中嵌入的锂离子不能充分脱出, 从而造成较大的容量损失, 首次效率较低; 二是 MCMB 作为还原剂制备复合材料时, 由于碳颗粒较大, 其与氧化物不能充分均匀接触, 合金颗粒对 MCMB 的包覆并不理想, 裸露的 MCMB 直接与锂离子发生脱嵌, 从而提高了首次库仑效率, 且实验中生成的 Sn 单质较多, 也提高了材料的首次放电比容量.

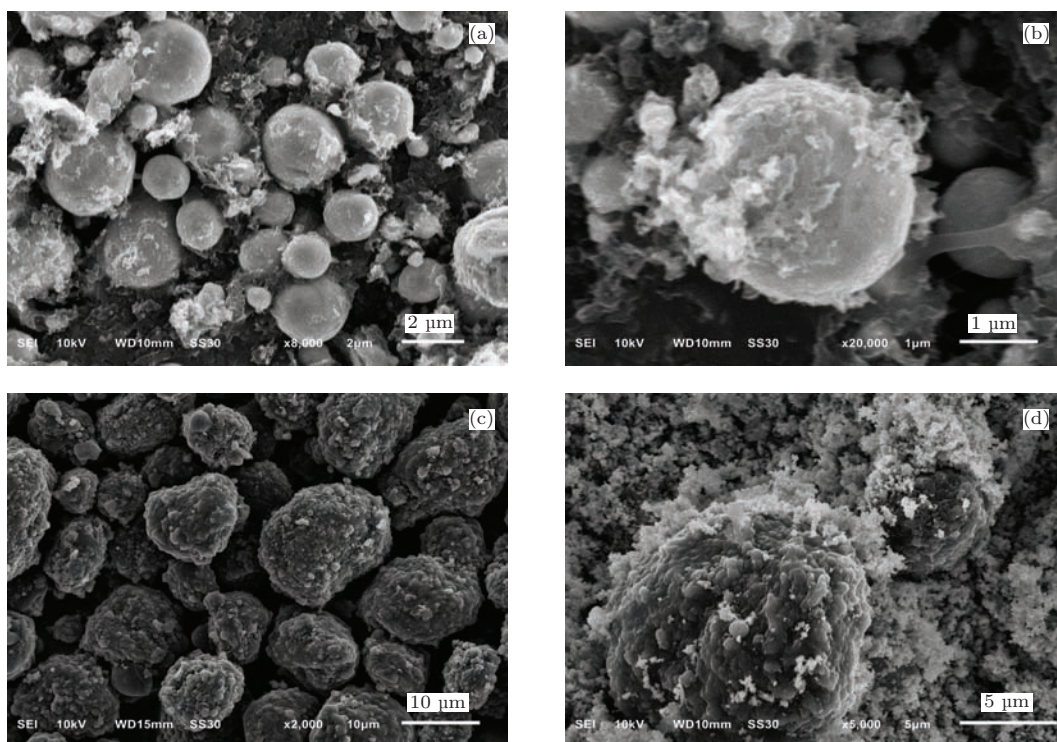
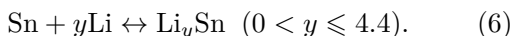
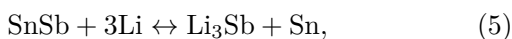


图3 SSG 复合材料、MCMB 颗粒、SSM 复合材料的 SEM 图像 (a) 8000 倍率, SSG 复合材料; (b) 20000 倍率, SSG 复合材料; (c) MCMB 颗粒; (d) SSM 复合材料

### 3.2.2 电极材料的循环性能分析

SnSb/C 复合材料的嵌锂过程包括 C 和 SnSb 合金与锂离子的脱嵌反应, 主要作用机理如下:



仅对于 SnSb 合金体系而言, 是分步嵌锂的过程, 随着锂离子的嵌入逐渐形成  $\text{Li}_3\text{Sb}$  和 Li-Sn 多相共存的状态, 而后随着锂离子的脱出又重新恢复到 SnSb 合金相<sup>[38,39]</sup>.

SnSb/C 复合材料的理论比容量  $Q_{\text{SnSb/C}}$  是按最终生成的合金质量和残留碳的质量的理论值<sup>[40]</sup>

计算,

$$Q_{\text{SnSb/C}} \approx 0.35\%Q_{\text{Sn}} + 0.35\%Q_{\text{Sb}} + 30\%Q_{\text{C}}, \quad (7)$$

式中,  $Q_{\text{Sn}}$ ,  $Q_{\text{Sb}}$  和  $Q_{\text{C}}$  分别为 Sn 的比容量、Sb 的比容量和 C 的比容量.

实际情况中, 葡萄糖热分解生成的碳的比容量以及 MCMB 的比容量与石墨的理论比容量 ( $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 不同, 图 5 给出了实际测得的两种碳材料的循环性能曲线. 从图 5 可以看出: 葡萄糖热分解得到的碳材料的首次效率较低, 为 64.69%, 在接下来的充放电过程中库仑效率基本维持在 99%, 葡萄糖裂解碳的比容量  $Q_{\text{C1}}$

维持在  $200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 而 MCMB 的首次效率较高, 为 90.77%, 除第一周之外, 后面循环的库仑效率均接近 100%, MCMB 的比容量  $Q_{\text{C}_2}$  维持在  $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . 将两种碳材料的实测比容量值代入 (4) 式, 可分别计算出 SSG 和 SSM 两种复合材料的理论比容量, 分别为  $638.9$  和  $668.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ .

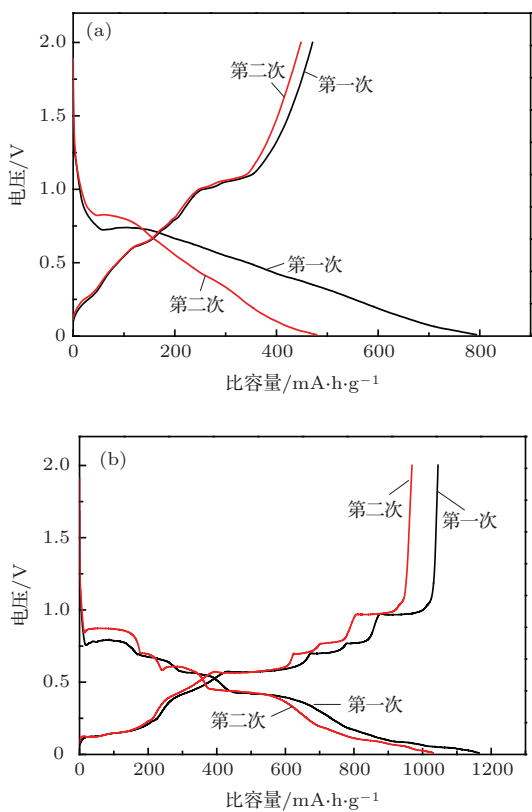


图4 SSM复合材料和SSG复合材料的充放电曲线 (a) SSG复合材料; (b) SSM复合材料

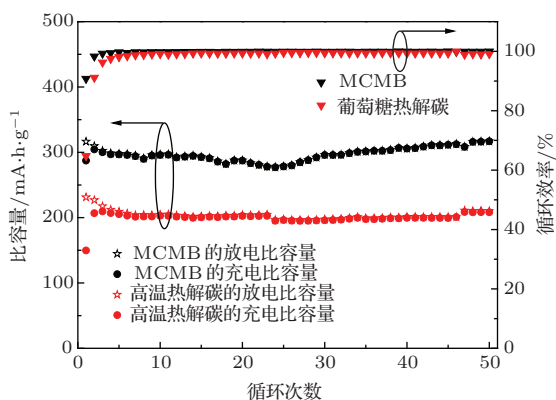


图5 (网刊彩色) 葡萄糖裂解碳和MCMB的循环性能曲线

图6给出了SSM复合材料和SSG复合材料的循环伏安曲线. 从图6可以看出, 在第一周循环中, 两种材料在  $0.5 \text{ V}$  附近都出现了一个明显的峰, 对于葡萄糖高温还原得到的SSG复合材料, 此峰对

应于合金颗粒外层的絮状裂解碳的嵌锂, 而对于MCMB高温还原得到的SSM复合材料, 则主要对应于纳米合金颗粒SEI膜的形成. 两种材料在第二周和第三周循环中, 在  $0.75 \text{ V}$  附近都有一个明显的嵌锂峰, 这主要对应于SnSb合金嵌锂反应中第一步Sb的嵌锂, 即(5)式所表示的反应过程, 同时, 在  $1.2 \text{ V}$  附近的脱离氧化峰也与之相对应. 而对于在  $0.2\text{--}0.5 \text{ V}$  范围内的还原峰和  $0.5\text{--}0.9 \text{ V}$  之间的氧化峰, 则主要对应于Sb单质的多相嵌脱锂过程, 这些峰在图6(b)中尤其明显, 这是因为MCMB还原得到的SSM复合材料中存在较多的Sn单质. 在  $0\text{--}0.15 \text{ V}$  范围内的还原峰对应于碳的嵌锂峰, 而相应的氧化峰则集中在  $0.1\text{--}0.25 \text{ V}$  之间, 这些峰在两种材料的循环伏安曲线中都存在, 但在图6(b)中较明显, 这主要是因为SSG复合材料中前几次嵌锂是以葡萄糖裂解碳为主, 后面则以合金的嵌锂为主, 而SSM复合材料中MCMB和合金材料的嵌脱锂则同时进行.

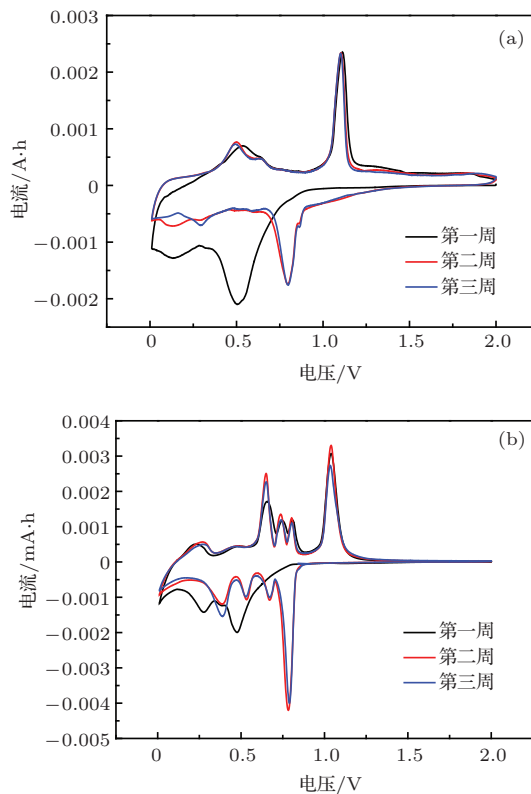


图6 (网刊彩色) SSM复合材料和SSG复合材料的循环伏安曲线 (a) SSG复合材料; (b) SSM复合材料

图7为SnSb合金和两种复合材料的50周循环充放电比容量曲线和库仑效率曲线. 从图7可以看出, SnSb合金的首次放电比容量为  $1177.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 充电比容量为  $814.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,

不可逆容量损失较多, 为  $363.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首次库仑效率为 69.15%, 在接下来的循环过程中容量迅速衰减, 库仑效率也仅维持在 90%—97% 的范围内, 到第 50 周时放电比容量已经衰减到  $54.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ . 对比两种复合材料的循环曲线可知, MCMB 还原制备得到的 SSM 复合材料的首次放电比容量较高, 为  $1164.938 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首次库仑效率也较高, 为 89.71%, 并且不可逆容量损失较少, 仅为  $119.885 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 但在循环过程中容量会持续衰减, 从第 29 周开始比容量便低于葡萄糖还原制备得到的 SSG 复合材料的比容量, 循环至 50 周时比容量仅为  $290.81 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率仅有 27.56%. 虽然葡萄糖还原制备得到的 SSG 复合材料的首次放电比容量相对较小, 为  $793.379 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 不可逆容量损失达到  $322.44 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 库仑效率也仅为 59.36%, 但是随着循环的进行, 容量衰减得较少, 容量保持率较高, 在循环了 30 周后, 放电比容量反而略有上升并趋向稳定, 循环 50 周后放电比容量仍稳定在  $449.987 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率达到 78.04%. 结合图 5 所示的循环性能曲线分析可知, 除葡萄糖裂解碳和纯 MCMB 的首次效率外, 两者后续循环的库仑效率均高于 99%, 而 SnSb 合金的库仑效率则低于 97%, 当两者分别与 SnSb 合金形成复合材料后, 所得到的 SSG 复合材料和 SSM 复合材料的库仑效率较葡萄糖裂解碳和纯 MCMB 材料的库仑效率均有所下降. SSM 复合材料是由 MCMB 和大量 SnSb 合金颗粒混合组成, 在循环充放电过程中, 除了形成的 SEI 膜会影响首次效率外, 散落的 SnSb 合金颗粒也容易发生团聚和体积膨胀, 从而导致材料粉化失效, 容量迅速衰减, 库仑效率也逐渐降低. SSG 复合材料是以 SnSb 合金颗粒为内核, 热解碳为外壳的微球核壳结构, 外层的裂解碳膜可以减少和避免循环过程中合金颗粒的团聚、体积膨胀以及 SEI 膜的形成, 从而能够稳定循环性能并在一定程度上提高库仑效率, 但是可能由于制备前驱体的工艺存在缺陷, 从而导致后面高温烧结时裂解碳对合金颗粒的包覆不均, 大电流下循环充放电过程中会容易导致电流在负极材料和电解液的接触面上分布不均匀, 产生不均匀的电场驱动力, 进而导致锂的析出<sup>[41]</sup>, 造成锂离子的不可逆损失, 影响库仑效率. 文献<sup>[41, 42]</sup>研究表明, 高盐浓度电解液具有高的阴阳离子浓度, 高的锂离子迁移数以及较高的黏度可以有效避免金属锂的非均匀沉积, 抑制锂的析出

和锂枝晶的形成, 从而提高库仑效率, 使得循环过程中的稳定性大幅提高. 在后续的实验, 除了可以在前驱体制备工艺上进行探索外, 还可以尝试使用高盐浓度电解液来进一步改善材料的循环稳定性, 提高库仑效率.

SSG 复合材料的首次效率低, 但在后续循环中衰减得缓慢, 表现出较好的稳定性, 这与复合材料以合金颗粒为内核、裂解碳层为外壳的“核壳”结构有关. 大电流情况下, 在最初几次充放电过程中锂离子首先与外层碳壳发生嵌脱反应, 而不能充分与内部合金颗粒接触, 由于外包覆碳层是以无定形结构为主, 其无规则的絮状结构会阻滞嵌入的锂离子的顺利脱出, 从而造成首次效率较低和最初几次循环的容量损失. 但是, 在后续的循环中, 随着嵌锂的深入, 外包覆层的嵌锂达到动态平衡, 此时主要由内部的合金进行嵌脱锂, 外包覆的碳层则充分发挥“壳”的作用, 阻隔并避免了合金颗粒在循环过程中的团聚, 减少了 SEI 膜和锂枝晶的生成, 构成了充放电过程中的缓冲层, 缓解了循环过程中的体积膨胀, 并避免了大电流下快速脱嵌造成的不充分接触而导致的容量过快衰减, 使得葡萄糖还原剂制备得到的 SSG 复合材料的循环性能好于 MCMB 还原制备得到的 SSM 复合材料的循环性能.

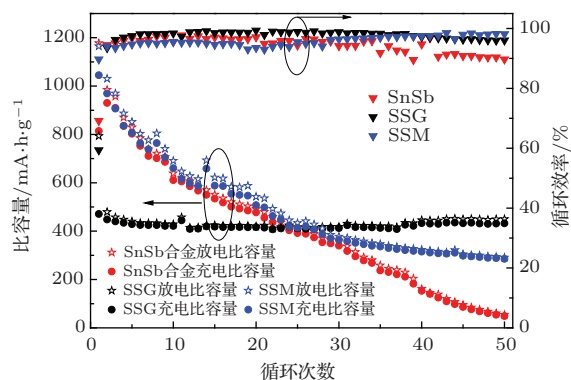


图7 (网刊彩色) SnSb 合金、SSM 复合材料和 SSG 复合材料的 50 周循环性能对比

图 8 给出了 2.0 V 电压下 SSM 复合材料和 SSG 复合材料的首次嵌锂的阻抗谱和拟合电路图. 阻抗谱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<sup>[33]</sup>. 从图 8 所示的阻抗谱可以看出, SSG 复合材料电极的容抗弧的半径较小, 即其电荷传递阻抗值较 SSM 复合材料电极的电荷传递阻抗值小, 这是



因为SSG复合材料中合金颗粒外面包裹的絮状裂解碳使得合金颗粒之间电荷的传递接触主要是通过易导电的碳层,即构成了导电性良好的空间网络结构.而对于SSM复合材料,合金颗粒包覆MCM-B的效果欠佳,形成合金颗粒与MCMB的不均匀混合,使得碳材料无法在其中充分发挥良好的导电性.拟合电路图中 $R_1$ 代表接触电阻和电解液电阻等, $R_2$ 和 $C$ 分别代表电荷转移阻抗和双电层容抗, $R_W$ 为锂离子在活性物质中扩散的Warburg阻抗[33].对于葡萄糖还原制备得到的SSG复合材料,热解碳形成的导电通道增强了材料的导电性能,电荷传递阻抗为 $213.8\ \Omega/\text{cm}^2$ ;而对于MCM-B还原制备得到的SSM复合材料,由于包覆效果有限,得到的是混合结构,电荷传递阻抗较大,为 $290.6\ \Omega/\text{cm}^2$ .

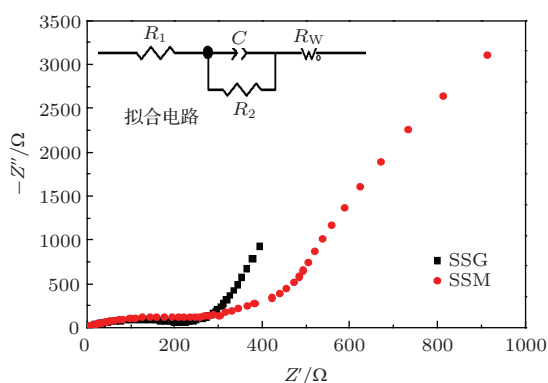


图8 SSG复合材料和SSM复合材料的交流阻抗谱(内插图为拟合电路图; $Z'$ 和 $Z''$ 分别为阻抗的实部和虚部)

## 4 结 论

利用高温还原工艺,采用两类碳源作为还原剂,制备了不同结构的SnSb/C复合材料.通过测试和实验结果对比可知:采用葡萄糖作为还原剂时,合金的外层包覆一层絮状的碳壳,形成碳/合金的核壳结构.这种结构中,外层的碳壳缓解了脱嵌锂过程中的体积膨胀,避免了颗粒的团聚,增强了材料的循环稳定性能,首次放电比容量为 $793.379\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,材料在循环50周后容量仍维持在 $449.987\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,容量保持率为78.04%.并且这种碳层构成的空间网络结构也在一定程度上改善了材料的导电性能,减小了电荷传递阻抗,综合提高了合金材料的电化学性能.采用MCMB作为还原剂时,合金/碳之间未能形成均匀包覆的结构,而是形成SnSb, Sn颗粒与MCMB混合共存的状态.该类材料的首次放电比容量较高,为

$1164.938\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,库仑效率为89.71%,但循环性能较差,50周时比容量仅为 $290.807\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,容量保持率仅为27.56%.

钠离子电池因其具有优良的性能和较低的成本在未来有着广泛的应用,并有可能成为替代锂离子电池的新型电池,大规模、高安全性、低成本、高容量、高能量、高功率密度和长寿命是其今后的主要发展方向.本文的后续工作可以将使用热碳还原法制备得到的SnSb/C核壳结构复合材料应用于钠离子电池,并对此进行相关的探索和研究.

## 参考文献

- [1] Scrosati B 1995 *Nature* **373** 557
- [2] Wang Y X, Chou S L, Kim J H, Liu H K, Dou S X 2013 *Electrochim. Acta* **93** 213
- [3] Chen Z X, Xie K, Hong X B 2013 *Electrochim. Acta* **108** 674
- [4] Derrien G, Hassoun J, Panero S, Scrosati B 2007 *Adv. Mater.* **19** 2336
- [5] Gnanamuthu R M, Mohan S, Lee C W 2012 *Mater. Lett.* **84** 101
- [6] Fang G Q, Kaneko S, Liu W W, Xia B B, Sun H D, Zhang R X, Zheng J W, Li D C 2013 *Electrochim. Acta* **111** 627
- [7] Hou X H, Hu S J, Li W S, Ru Q, Yu H W, Huang Z W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3422
- [8] Huang Z W, Hu S J, Hou X H, Zhao L Z, Ru Q, Li W S, Zhang Z W 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117101
- [9] Hassoun J, Derrien G, Panero S, Scrosati B 2008 *J. Power Sources* **183** 339
- [10] Morcrette M, Larcher D, Tarascon J M, Edström K, Vaughan J T, Thackeray M M 2007 *Electrochim. Acta* **52** 5339
- [11] Zheng Y X, Xie J, Liu S Y, Song W T, Cao G S, Zhu T J, Zhao X B 2012 *J. Power Sources* **202** 276
- [12] Wang J L, Li Z H, Yang J, Tang J J, Yu J J, Nie W B, Lei G T, Xiao Q Z 2012 *Electrochim. Acta* **75** 115
- [13] Lu X H, Zhao W X, Li G R, Hong H E, Tong Y X 2008 *Mater. Lett.* **62** 4280
- [14] Wang F, Xu S H, Zhu S S, Peng H, Huang R, Wang L W, Xie X H, Chu P K 2013 *Electrochim. Acta* **87** 250
- [15] Si Q, Hanai K, Imanishi N, Kubo M, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O 2009 *J. Power Sources* **189** 761
- [16] 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
- [17] Ru Q, Hu S J, Zhang Z W, Peng W, Hou X H, Huang Z W 2010 *Chin. Sci. Bull.* **55** 3113
- [18] Hou X H, Yu H W, Hu S J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8226 (in Chinese) [侯贤华, 余洪文, 胡社军 2010 物理学报 **59** 8226]
- [19] Park C M, Sohn H J 2009 *Electrochim. Acta* **54** 6367

- [20] Chang C C 2008 *J. Power Sources* **175** 874
- [21] Simonin L, Lafont U, Kelder E M 2008 *J. Power Sources* **180** 859
- [22] Zhang S C, Xing Y L, Jiang T, Du Z J, Li F, He L, Liu W B 2011 *J. Power Sources* **196** 6915
- [23] Mukaibo H, Momma T, Osaka T 2005 *J. Power Sources* **146** 457
- [24] Wachtler M, Winter M, Besenhard J O 2002 *J. Power Sources* **105** 151
- [25] Liu Y, Xie J Y, Yang J 2003 *J. Power Sources* **119–121** 572
- [26] Wu X D, Wang Z X, Chen L Q, Huang X J 2004 *Carbon* **42** 1965
- [27] Fan S F, Sun T, Rui X H, Yan Q Y, Hng H H 2012 *J. Power Sources* **201** 288
- [28] Li H, Wang Q, Shi L H, Chen L Q, Huang X J 2002 *Chem. Mater.* **14** 103
- [29] Shi L H, Li H, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 1502
- [30] Wang Z, Tian W H, Liu X H, Yang R, Li X G 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 3360
- [31] Liu S, Li Q, Chen Y X, Zhang F J 2009 *J. Alloys Compd.* **478** 694
- [32] Lai J, Guo H J, Wang Z X, Li X H, Zhang X P, Wu F X, Yue P 2012 *J. Alloys Compd.* **530** 30
- [33] Li J, Ru Q, Sun D W, Zhang B B, Hu S J, Hou X H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 098201 (in Chinese) [李娟, 汝强, 孙大伟, 张贝贝, 胡社军, 侯贤华 2013 物理学报 **62** 098201]
- [34] McCann J T, Lim B, Ostermann R, Rycenga M, Marquez M, Xia Y N 2007 *Nano Lett.* **7** 2470
- [35] Guo J C, Chen X L, Wang C S 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 5035
- [36] Li J, Ru Q, Hu S J, Sun D W, Zhang B B, Hou X H 2013 *Electrochim. Acta* **113** 505
- [37] Ru Q, Tian Q, Hu S J, Zhao L Z 2011 *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **18** 216
- [38] Balan L, Schneider R, Billaud D, Lambert J, Ghanbaja J 2005 *Mater. Lett.* **59** 2898
- [39] Trifonova A, Wachtler M, Wagner M R, Schroettner H, Mitterbauer C, Hofer F, Möller K C, Winter M, Besenhard J O 2004 *Solid State Ionics* **168** 51
- [40] Hassoun J, Derrien G, Panero S, Scrosati B 2009 *Electrochim. Acta* **54** 4441
- [41] Suo L M, Hu Y S, Li H, Armand M, Chen L Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 1481
- [42] Suo L M, Hu Y S, Li H, Wang Z X, Chen L Q, Huang X J 2013 *Chin. Sci. Bull.* **58** 3172 (in Chinese) [索鋈敏, 胡勇胜, 李泓, 王兆翔, 陈立泉, 黄学杰 2013 科学通报 **58** 3172]



# Lithium intercalation properties of SnSb/C composite in carbonthermal reduction as the anode material for lithium ion battery\*

Li Juan Ru Qiang<sup>†</sup> Hu She-Jun Guo Ling-Yun

(Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials in Guangdong Province, School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

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

( Received 27 December 2013; revised manuscript received 22 April 2014 )

## Abstract

The SnSb/C composite material is prepared by using the carbonthermal reduction to deal with the mixture of SnO<sub>2</sub> and SbO<sub>3</sub>, respectively with different carbon reductant-glucose and mesocarbon microbead (MCMB). The morphologies and electrochemical properties of two kinds of structures of SnSb/C composite are compared. To characterize the phase and morphology of the composite material, X-ray diffraction, Raman spectra and scanning electron microscope are used. The current charge and discharge, cyclic voltammograms and AC impedancetests are also used to test the electrochemical performance of SnSb/C. The experimental results show that a kind of core-shell structure, of which the alloy particle serves as the core and the pyrolytic carbon as the outside shell, is formed when the glucose is used as the reducing agent. The first discharge specific capacity is 793.379 mA·h/g and it is still kept at 449.987 mA·h/g after 50 cycles. However, when the MCMB is used as the reducing agent, there are only a few of alloy particles attaching to the surface of MCMB, and it is not a kind of core-shell structure but a mixture of alloy particles and MCMB spheres. Its initial discharge specific capacity is 1164.938 mA·h/g, and after 50 cycles it is only 290.807 mA·h/g.

**Keywords:** SnSb/C, carbonthermal reduction, lithium ion battery, mesocarbon microbeads

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.168201

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51101062, 51171065), the Key Program of the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. S2012020010937, 10351063101000001), the Science and Technology Program of Guangzhou, China (Grant No. 2011J4100075), the Cultivable Foundation for Distinguished Young Talents of Institution of Higher Education of Guangdong Province, China (Grant No. LYM09052), and the Extracurricular Scientific Research Foundation for Students of South China Normal University, China (Grant No. 13WDGB02).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [rq7702@yeah.net](mailto:rq7702@yeah.net)