

锂离子二次电池铜锡合金负极研究进展

Research Progress in Copper-tin Alloy Anode Materials for Lithium Ion Batteries

孙竞晔/SUN Jing-ye, 王莉/WANG Li, 何向明/HE Xiang-ming, 任建国/REN Jian-guo, 蒲薇华/PU Wei-hua, 姜长印/JIANG Chang-yin, 万春荣/WAN Chun-rong

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201

Inet, Tsinghua University, Beijing 102201, China

[摘要] 与碳负极材料相比, 锡基合金材料具有高容量、高密度的优势, 有望成为新一代大容量锂离子电池的首选负极材料。Cu-Sn 合金是研究最为广泛的锡基合金材料之一。综述了近年来该领域的研究进展, 并对其发展方向进行了展望。

[关键词] 锂离子二次电池, Cu-Sn 合金, 负极

[中图分类号] TM911.15

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)08-0073-02

Abstract: Compared with the graphite anode materials, tin-based anode materials possess the advantages of high capacity and density, and are hopeful to be the best choice of anode materials for lithium ion batteries. Copper-tin alloy is one of the most extensively researched tin-based anode materials. This paper reviewed the recent progress in studies of copper-tin alloy anode materials for lithium ion batteries.

Key Words: lithium ion battery; Cu-Sn alloy; anode

CLC Number: TM911.15

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)08-0073-02

随着信息产业技术的迅速发展, 各种电子产品如手机、笔记本电脑等向小型化发展。而小型化的发展必须伴随着电源的小型化, 因此大容量及循环性能优越的高性能二次电池的需求也迅速增加。锂离子二次电池具有能量密度大、循环寿命长、工作电压高、无记忆效应、自放电小、工作温度范围宽等优点, 因此受到各国学者的广泛关注。

锂离子二次电池负极材料作为提高电池能量及循环寿命的重要因素, 在世界范围内得到了广泛的研究。其经历了由金属锂、锂合金到氧化物、碳材料再到新型纳米合金的演变过程。而目前商品化的锂离子电池负极材料主要采用的是石墨化的碳材料, 它具有良好的循环性能, 从 1991 年开始就进行了商品化生产^[1]。但具有大容量的新型负极材料始终是锂离子二次电池研究中的重要内容。近年来, 随着对纳米合金材料不断地深入研究和认识, 合金负极材料在新型锂二次电池中的应用成为了备受关注的热点问题之一。

锂二次电池最开始采用的材料为金属锂, 后来为克服金属锂负极的安全性隐患和较差的循环性而采用锂合金, 如 Li-Al、Li-Mg 等。但因锂与单一金属形成合金时多体积变化很大, 因此锂的反复嵌入脱出导致材料的机械稳定性逐渐降低, 再加之金属间相很脆, 从而电极逐渐粉化失效, 因此循环性能不好。如果以金属间化合物或复合物取代纯的金属, 将显著改善锂合金负极的循环性能^[2]。这种方法是指在一定的充放电状态下, 金属间化合物或复合

物中的一种(或多种)组份能够可逆储锂, 而其他组份相对活性较差, 甚至是惰性的, 即充当缓冲“基体”的作用, 缓冲活性物质的体积膨胀^[3]。合金负极的主要优点是容量高、加工性能好、导电性好、对环境的敏感性没有碳材料明显、不存在溶剂共嵌入问题、具有快速充放电能力等等。目前研究的材料是多种多样的, 主要分为 Sn 基、Sb 基、Si 基、Al 基合金等。由于 Sn 能与 Li 形成 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_{15}$, 理论容量很高, 因此 Sn 基合金材料引起了人们的高度重视, 成为目前研究得最广泛的锂离子电池合金负极材料。Sn 可以与其他多种金属一起形成合金, 如 Cu、Fe、Ni 等。研究得比较深入的是 Cu 与 Sn 形成的负极材料 $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_{15}$ 。研究结果表明, Cu 在 0~2.0V 电压范围内并不与 Li 形成合金, 因此可作为惰性材料, 一方面提供导电性能, 另一方面提供稳定的框架结构。Cu 与 Sn 可形成多种合金, 其中 CuSn 和 $\text{Cu}_6\text{Sn}_{15}$ 应用于锂离子电池负极材料具有较好的性能。从结构上看来, CuSn 具有 ZnS 型立方结构; 而 $\text{Cu}_6\text{Sn}_{15}$ 具有 NiAs 型结构, Sn 原子成层排列, 夹在 Cu 原子之间^[4]。

研究表明, 锂插入 $\text{Cu}_6\text{Sn}_{15}$ 时发生相变, 经过 2 个步骤: 首先生成 Li_2CuSn 结构, 此时 $\text{Cu}_6\text{Sn}_{15}$ 与 Li_2CuSn 相共存; 当锂继续插入时产生富锂相 Li_{44}Sn , 此时 Li_{44}Sn 和 Cu 共存。脱插时, 首先锂从 Li_{44}Sn 脱出, 生成 $\text{Li}_{44-x}\text{Sn}$, 随着锂的不断脱出 $\text{Li}_{44-x}\text{Sn}$ 与 Cu 反应生成 Li_2CuSn , 然后锂从 Li_2CuSn 脱出形成有空位的 $\text{Li}_{2-x}\text{CuSn}$, 而进一步脱锂形成初始的金属间化合物 $\text{Cu}_6\text{Sn}_{15}$ 。此机理可以表示为:



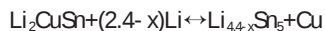
收稿日期: 2006-04-26

基金项目: 清华大学基础研究基金项目(985-04-202-1)

作者简介: 孙竞晔, 男, 北京 1021 信箱清华大学核能与新能源技术研究院, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池合金负极材料的研究; E-mail: sunjy03@mails.tsinghua.edu.cn

何向明(通讯作者), 男, 清华大学核能与新能源技术研究院, 副研究员, 主要从事先进电池及材料的研究;

E-mail: hexm@mail.tsinghua.edu.cn



K.D. Kepler 等人合成了 3 种 Cu- Sn 化合物 Cu_6Sn_4 、 Cu_6Sn_5 、 Cu_6Sn_6 ，实验结果表明^[4-5]， Cu_6Sn_4 的可逆容量最高，循环稳定性也最好，20 次循环的可逆容量达到 200 mAh/g，而当合金中的 Cu 含量高于 Cu_6Sn_4 中的 Cu 含量时，多余的单质 Cu 阻碍了 Sn 的进一步利用。

目前，Cu- Sn 合金负极的制备方法主要有化学气相沉积法、热熔化法、机械合金化法、化学还原法、电沉积法等^[6]。但化学气相沉积法的成本高，不利于合金负极材料的商品化生产；热熔法是制备合金材料的传统方法，但难以得到纳米合金材料。机械合金化法制备的粉体的晶粒尺寸不均匀，易引入某些杂质，但其产量高、工艺简单，并能制备出用常规方法难以获得的高熔点金属或合金纳米材料，近年来已越来越受到材料科学工作者的重视。如 Y. Xia^[7]等人用热熔法、气相沉积法和机械球磨法 3 种方法，制备了不同形态的 Cu_6Sn_5 合金，其中用机械球磨法制备了厚度小于 1 μm 的鳞片状 Cu_6Sn_5 粉末，在 0.2~1.5V 之间 50 次循环后得到了 200 mAh/g 的可逆容量。

化学还原法可制备合金超细粉体，在水溶液中和有机溶剂中都可以进行，但是操作过程复杂，且对于一些还原电位相差较大的金属很难实现共还原。D.G. Kim^[8]等人以 NaBH_4 为还原剂，通过共还原法制备了纳米级的 Cu_6Sn_5 合金，循环性能比烧结法和机械合金化法制备的同种材料有所提高，80 次循环的可逆容量达到 200 mAh/g 以上。米常焕^[9]等人则通过化学还原氧化物而获得了纳米合金材料，其将 Co(II) 、 Cu(II) 、 Sn(IV) 盐与 NaOH 经室温固相反应制得 Co- Sn 及 Cu- Sn 的复合物，再分别经加热通 H_2 还原得到 Co- Sn 超细合金粉体和 Cu- Sn 纳米合金粉体，10 次循环的可逆容量保持在 280 mAh/g 以上。

电沉积法操作简单，成本较低，并可通过控制电沉积工艺过程，方便地控制沉积层组成、厚度、晶粒大小甚至形态，而且制备的沉积层金属纯度高，工艺控制及生产设备相对简单，是制备金属及合金的有效实用方法之一。此外，由于电沉积方法不仅可以制备纳米粉体，还可以实现大面积薄膜材料的连续制备，简化电池负极生产工艺，对降低电池成本、简化制备工艺而言极具实用价值。N. Tamura^[10-11]等人在酸性镀锡体系下，在 Cu 基体上电镀了一层活性 Sn，并进行了热处理，制备了 Cu_6Sn_5 合金，首次放电容量达到 905 mAh/g，Sn 接近于理论值 940 mAh/g，前 10 次循环在深度充放电条件下，也获得了很好的循环性能，容量保持率达到了 94%，但首次充放电效率低于 85%。S.D. Beattie^[12]等人用脉冲电沉积法从单一镀液中沉积出了不同比例的 Cu- Sn 合金，40 次循环后可逆容量达到 200 mAh/g。Finke^[13]等人从酸性的混合离子镀液中获得多种组成的 Cu- Sn 合金薄膜，其中 $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 和 $\zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$ 材料循环 20 次后的平均比容量高达 400 mAh/g (以 Sn 质量作为活性物质的量)。

本课题组也先后开展了机械合金化法、化学还原法和电沉积法制备 Sn 基金属合金负极材料的相关研究。其中利用反相微乳液体系经化学还原法制备的 Cu- Sn 纳米合金材料经 50 个充放电循环后，可逆容量基本稳定在 300 mAh/g 左右，且循环过程中材料的循环效率始终保持在 98%~99%^[14]。而采用电沉积- 热处理法制备的 Cu- Sn 纳米合金多层薄膜负极的首次充放电效率高达 92%，且循环 10 次后的可逆容量仍然高于 400 mAh/g。同 N. Tamura 等人^[10-11]的结果相比，显著地降低了首次充放电时的不可逆容量，提高了材料的循环效率^[15]。此外，我们新近的研究结果表明，采用单一镀液而制备的富 SnCu- Sn 纳米合金薄膜则具有更为优越的性能，其首次循环效率高达 80%，在 0.25C 充放电倍率下经过 20 次循环之后，材料的可逆容量仍然高达 459 mAh/g，容量保持率超过 81%，且循环过程中的库伦效率始终接近 100%。有关该体系详细而深入的研究工作还仍在展开。

Sn 基材料作为锂离子电池负极材料，非常具有潜力。Sn 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。Sn 基金属合金负极材料由于比容量高、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，很有希望在未来取代碳负极材料。但大倍率充放电性能差、循环性能差和首次不可逆容量较大是合金负极材料的突出缺点。

纳米合金材料由于比表面积大、存在大量的晶界，有利于改善电极反应动力学性能。而且纳米合金材料在充放电过程中绝对体积变化较小，电极具有较高的结构稳定性。因此，纳米合金可能是合金负极材料发展的最佳方向，也是未来最有希望取代碳材料的锂离子电池负极材料。需要指出的是，材料尺寸的降低也会有一些负面影响：随着颗粒变小，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，颗粒团聚的趋势也会增大。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 (References)

- [1] 雷永泉, 万群, 石永康等. 新能源材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [2] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 等. 锂离子二次电池 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Adv. Mater, 1998(10): 725- 763.
- [4] KEPLER KD, VAUGHEY J T, THACKERAY M M. Thackeray, Lix- Cu_6Sn_5 ($0 < x < 13$): an intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochemical and solid- state letters, 1999, 2(7): 307- 309.
- [5] KEPLER K D, VAUGHEY J T, THACKERAY M M. Copper- tin anodes for rechargeable lithium batteries : an example of the matrix effect in an intermetallic system [J]. J Power Sources, 1999, 81- 82 : 383- 387.
- [6] 雷钢铁, 苏光耀, 高德淑, 等. 锂离子电池锡基负极材料研究概况 [J]. 电池, 2001, 31(6): 294- 297.
- [7] XIA Y, SAKAI T, FUJIEDA T, et al. Flake Cu- Sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. J. Electrochemical Society, 2001, 148(5): A471- A481.
- [8] 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.
- [9] 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]. 无机材料学报, 2003, 19(3): 283- 286.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] BEATTIE S D, DAHN J R. Single bath, pulsed electrodeposition of copper- tin alloy negative electrodes for lithium- ion batteries [J]. J. Electrochemical Society, 2003, 150(7): A894- A898.
- [13] FINKE A, POIZOT P, Z GUÉR Y C, et al. Characterization and Li reactivity of electrodeposited copper- tin nanoalloys prepared under spontaneous current oscillations [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(12): A2364- A2368.
- [14] 蒲薇华, 任建国, 万春荣, 等. 电沉积制备的锂离子电池 Sn- Cu 合金负极及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 86- 92.
- [15] 任建国, 王科, 蒲薇华, 等. 锂离子电池合金负极材料的研究进展 [J]. 化学进展, 2005, 17(4): 597- 603.

(责任编辑 李慧政)