

• 科研论文 •

锂离子电池用 Sn-Ni 合金负极的研究

舒 杰, 程新群, 史鹏飞

(哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 以机械合金法制备了 Sn-Ni 合金粉, 并对合金电极的电化学性能进行了研究。结果发现: 当合金的颗粒度小到纳米级, 团聚现象很明显, 但它对合金电极循环性能没有太大的影响; 电极的热处理温度在 200 °C 以下对电极的循环性能提高没有多大作用, 而经 300 °C 热处理 2 h 的电极具有良好的循环性能; 电极压制的压力对电极的循环性能有不同的影响, 经 5 MPa 压制的电极循环性能最好。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; Sn-Ni 合金; 机械合金

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2004)04-0235-03

Study of Sn-Ni alloy as negative electrode for lithium ion batteries

SHU Jie, CHENG Xin-qun, SHI Peng-fei

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

Abstract: Electrochemical properties of Sn-Ni alloy powder prepared by mechanical alloying were examined as negative electrode for lithium-ion batteries. When the size of alloy powder was decreased to nanometer level, alloy powder would reunite into large particles which had little effect on the cycle performance of the electrode. To obtain the well-developed Sn-Ni phase, the sample was heat-treated. The alloy powder heat-treated at 200 °C for 2 h under argon flow did not show excellent cycle performance, however, the discharge capacity of the sample heat treated at 300 °C for 2 h under argon atmosphere was improved and low capacity fading was observed. Furthermore, electrodes pressed under different pressures had different effect on cycle performance. The electrode which was pressed under 5 MPa had the best cycle performance.

Key words: lithium-ion batteries; negative electrode material; Sn-Ni alloy; mechanical alloying

当前锂离子电池所用的负极材料大部分采用石墨, 而石墨的理论质量比容量只有 372 mAh/g, 体积比容量也只有 800 mAh/cm³, 尽管目前研制出的一些热解碳具有 700 mAh/g 的比容量, 但是它的体积比容量还是非常有限, 由此看出碳材料进一步发展的空间很有限, 因此必须寻找一种致密的、高比容量的负极材料来代替碳材料。金属锡能与锂形成 Li₂Sn₃、LiSn、Li₂₂Sn₃ 等多种合金, 理论质量比容量可达到 990 mAh/g, 体积比容量高达 7 200 mAh/cm³, 是一种很有潜力的负极材料。金属锡电极在循环过程中会产生很大的体积变化, 使得活性物质很快破碎、脱落, 从而导致电极迅速失效, 因此不能单纯使用金属锡作为锂离子电池的负极材料^[1]。

因为复合电极存在不同 Li 嵌入电位的两相或多相, 因而它能较好地抑制电极膨胀, 从而缓解长期困扰合金电极的膨胀问题。这样的结构在嵌锂时, 一相能缓冲另一相在嵌锂时的膨

胀, 从而对抑制电极体积变化非常有效。本文以机械合金法制备了 Sn-Ni 合金, 并对这种合金电极的嵌脱锂性能进行研究。

1 实验

1.1 合金电极制备

按化学计量比 1:1 称取 Ni 粉(纯度 99%)和 Sn 粉(纯度 99.5%), 放入球磨机中, 经 20 h 球磨, 得到原子个数比为 1:1 的 Sn-Ni 合金。用 XRD 测定其成分。将活性物质、羟基镍粉和聚偏氟乙烯(溶于 N-甲基吡咯烷酮)按质量比 80:12:8 的比例混合均匀, 涂在铜箔上, 最终制成直径为 14 mm 的电极片。电极制备处理过程有: 合金粉热处理、电极热处理、电极的不同压力压制等。

1.2 恒流循环充放电实验

以金属锂片为负极, Sn-Ni 合金电极为正极, 电解液为

作者简介:

舒 杰 (1980-), 男, 浙江人, 哈尔滨工业大学应用化学系硕士生, 研究方向: 化学电源;

程新群 (1971-), 男, 山东人, 哈尔滨工业大学应用化学系讲师, 博士, 研究方向: 化学电源;

史鹏飞 (1938-), 男, 辽宁人, 哈尔滨工业大学应用化学系教授, 博士生导师, 研究方向: 化学电源。