

# Research Progress in Alloy-Based Anode Material for Lithium-Ion Battery

Dan Shao, Jiancai Xiao, Guoen Luo, Xiaoyuan YU\*

*Institute of Biomaterial, College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou, China, 510642*

E-mail: yuxiaoyuan@scau.edu.cn

**Abstract:** The research of alloy-based anode materials with high energy density for lithium-ion battery toward the development of three aspects: the small particles (nano-) development; single opposite multi-phase development and doped non-active material. Research progress in alloy-based anode materials, including Sn, Si, Ti-based alloys and transition metal oxide was reviewed. The preparation method, performance, latest improvement progress and the problems in the research and development of alloy-based anode materials were systematically introduced.

**Keywords:** lithium -ion battery; alloy-based anode material; research progress

## 锂离子电池合金负极材料的研究进展

邵丹, 肖建材, 罗国恩, 禹筱元\*

华南农业大学理学院生物材料研究所, 广州, 中国, 510642

E-mail: yuxiaoyuan@scau.edu.cn

**摘要:** 高能量密度的锂离子电池合金负极材料的研究主要朝三个方面发展: 向微小颗粒(纳米级)发展; 单相向多相发展; 掺杂非活性材料。本文综述了合金负极材料重点研究的锡基、硅基、钛基和过渡金属氧化物材料的研究进展, 并系统阐述了这四种负极材料的制备方法, 性能特点、改性现状及存在的问题。

**关键词:** 锂离子电池; 合金负极材料; 研究进展

## 1 引言

锂离子电池作为新型绿色无污染的化学电源, 具有高电压、大容量、循环性能佳等优点<sup>[1]</sup>。寻找性能优异的负极材料是研发锂离子电池的关键之一。碳材料是最早应用在商业锂电池中的负极材料。但是, 电容量密度低、不可逆损失大、高温时安全性低等缺点限制了碳负极材料的发展。寻找其它性能更为优异的非碳(合金)负极材料越来越为人们所重视。本文对近几年来锂离子合金负极材料中的锡基、硅基、钛基和过渡金属氧化物负极材料的研究进展进行综述。

## 2 锡基材料

锡的理论储锂容量为 994mAh/g。其嵌锂电压(1.0~0.3V)高于金属锂的析出电压, 可以解决大电

流充放电过程中金属锂的沉积问题。

### 2.1 金属锡

金属锡具有良好的延展性, 但其宏观机械性能无法抵抗合金/脱金化过程中产生的应力。材料在充放电过程中易粉化, 使充放电循环性能受到影响<sup>[2]</sup>。C.M.Li 等<sup>[3]</sup>发现随着Sn箔厚度的减小其电化学性能将有所改善。T.Zhang 等<sup>[4]</sup>用激光诱导气相沉积法制备出粒径为 5~80 nm 的金属锡负极材料, 0.01~2V 下材料的首次充电比容量 904.4mAh/g, 10 次循环后电容量保存率仅有 50%。金属锡的纳米化在一定程度上能改善材料的电化学性能, 但因其表面能高引发的团聚现象会造成容量下降。

除纳米化外, 研究者们通过引入主体框架材料以缓冲充放电过程中体积变化, 保证锡颗粒的分散度, 防止团聚现象发生。B.K.Guo 等<sup>[5]</sup>选用 HCS 为缓冲体系, 通过水热合成法将 Sn 均匀的钉扎在其表面上制成 HCS-Sn-C 复合材料, 有效缓解充放电过程中 Sn 纳米颗粒的团聚。材料在 0~3V 电压下充放电测试, 30

资助信息: 广东省自然科学基金[9151064201000039]、广东省科技计划项目[2009B010900025]、华南农业大学“211 工程”三期重点建设项目(2009B010100001);  
通讯作者: 禹筱元, 女, 副教授, 博士, Tel:020-85280325

次循环后的可逆放电比容量稳定在 400 mAh/g。

## 2.2 锡基氧化物

H.Qiao<sup>[6]</sup>和 X.W.Lou 等<sup>[7]</sup>分别制得实心和空心 SnO<sub>2</sub>@C 纳米微球。材料均表现出良好的电化学性能。这是由于 C 球体壳层具有弹性，在一定程度上可以抵御体积变化过程中产生的应力。X.X.Ji 等<sup>[8]</sup>用两步水热合成法先制备出 SnO<sub>2</sub> 纳米棒阵，再进行碳包覆。得到的材料在 0.005~2.5V 电压下充放电测试，50 次循环后仍然有 585mAh/g 的放电比容量。

在对 CdSnO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>、Mn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub><sup>[10]</sup>等材料的研究中发现，在锡的氧化物中引入其他元素，可以使材料具有较高的比容量和良好的倍率特性。N.Jayaprakash 等<sup>[11]</sup>利用尿素辅助燃烧法合成出纳米 Li<sub>2</sub>MgSnO<sub>4</sub> 负极材料。0~3.5V 的首次可逆放电比容量为 794mAh/g。30 次循环后放电比容量维持在 590 mAh/g，与纯的锡氧化物相比，具有更好的电化学性能。

## 2.3 锡合金

引入另一种较软的金属与锡形成合金，利用其可延性缓解体积变化，有助于提高材料的电化学性能。插入 Si、Pb、Sb 等能与锂形成合金的金属元素，可增加材料的电容量。D.Billaud 等<sup>[12]</sup>合成的 SnSb/C 材料在 20 次循环内可逆放电比容量始终保持在 520 mAh/g 左右。插入 Cu、Fe、Ni 等不和锂形成合金的金属元素可以充当缓冲基体，虽然材料的容量相对偏低，但是材料的循环性能有所提高。N.R.Shin 等<sup>[13]</sup>制备的 Sn/Ni 合金在 25 次循环后库伦效率保持在 98.5%。综合这两方因素考虑，F.Wang 等<sup>[14]</sup>同时引入两种金属，通过共沉淀法制备了纳米 SnSbCu<sub>x</sub> 合金材料。在 0.02~1.5V 之间充放电测试，20 次循环后放电比容量为 490mAh/g。

## 3 硅基材料

硅基负极材料具有高容量（理论储锂容量 4200mA /g）优势。同时锂嵌入硅的电位（低于 0.5V）低于一般溶剂分子的共嵌入电压，高于锂的析出电位。因此，硅基负极材料可以解决溶剂分子嵌入以及锂枝晶析出的问题。

### 3.1 单质硅

单质硅材料在高度脱嵌锂条件下，严重的体积效应会导致结构崩塌和电极材料的剥落。为了提高材料的循环性能，一般采用材料纳米化方法来降低硅的体

积变化。I.Sandu 等<sup>[15]</sup>通过 SiBr<sub>4</sub> 与 Mg 机械球磨制备出 15~20 nm 的 Si 颗粒，20 次循环后可逆放电容量为 852 mAh/g。C.K.Chan 等<sup>[16]</sup>以 Au 做催化剂，根据气-液-固生长模型原理在集流体上沉积了一层平均尺寸为 87nm 的 Si 纳米线有序阵列。材料在 0.2C 下充放电 20 次，放电比容量始终保持在 3000 mAh/g 以上。

在硅表面包裹一层弹性较好的金属，可通过形成良好的导电网络来提高材料的电化学性能。G.B.Cho 等<sup>[17]</sup>用磁控溅射法制备的 Si/Ni/Cu 材料，在 1.0C 倍率下充放电测试，经过 100 次循环放电比容量保持在 900 mAh/g 以上。H.Utsui 等<sup>[18]</sup>用气相沉积法在 Si 的表面沉积一层 Ru。该材料 1000 次循环后依然有 570mAh/g 的放电比容量。

### 3.2 硅的氧化物

在硅中引入氧是为了缓解硅的体积效应。为了进一步提高材料的电化学性能，将材料与碳复合是常见的方法。C.H.Doh 等<sup>[19]</sup>以 SiO<sub>2</sub> 和石墨为原材料通过机械球磨法制备出 SiO<sub>2</sub>/C 复合材料。在 0~1.5V 的首次充放电比容量分别为 1556 mAh/g、693 mAh/g，30 次循环的可逆放电比容量为 688 mAh/g。再将此 SiO<sub>2</sub>/C 复合材料与碳酸丙二酯、丙酮组成的有机溶剂制成溶胶，经过热处理，得到具有碳包覆活性物质结构的材料<sup>[20]</sup>。此材料在 0~1.5V 之间充放电 100 次循环后仍有 500 mAh/g 的可逆放电比容量。

### 3.3 硅的复合材料

利用复合材料各组分间的协同效应进行优势互补是提高材料电化学性能的有效途径。Q.Si 等<sup>[21]</sup>利用聚氯乙烯 (PVC) 高温裂解成无定性碳包覆在 Si 颗粒外，制得纳米 Si/C 微球。电化学测试结果表明 Si 颗粒粒径越小其电化学性能越好。50nm 粒径的该材料在 0.1C 倍率下充放电测试，其首次充放电可逆容量为 970 mAh/g。P.J. Zuo 等<sup>[22]</sup>将 Si/C 材料浸泡在质量分数为 5% 的 KCl 溶液中，改性后的材料在 0.01~1.5V 电压下进行充放电测试，40 次循环后材料的放电比容量为 506 mAh/g。交流阻抗实验显示，改性后材料的阻抗明显减小了。可见，引入无机盐电解质离子可以增加硅基材料的导电性，有效缓解电极内阻大的问题。

此外，在材料中引入碳纳米管也可以提高材料的性能。引入的方法主要有两种：（1）直接在材料中掺杂碳纳米管进行机械混合，Y. Zhang 等<sup>[23]</sup>以普通硅粉、石墨、碳纳米管为原材料通过机械球磨制得复合材料。

在0.01~3V, 35mA/g下的首次可逆放电比容量为2274 mAh/g, 20次循环后的放电比容量为584 mAh/g; (2) 在硅颗粒外部诱导生成碳纳米管。S.M.Jang等<sup>[24]</sup>以Fe为催化剂, 经过碳包覆、表面诱导生成碳纳米管、去除催化剂、再次碳包覆四个环节, 制备出Si-CNF复合材料。分散的碳纳米管形成了良好的导电网络, 保证了活性粒子之间的电接触。材料在0~1.5V, 100mA/g恒流充放电测试, 首次可逆放电比容量为1115 mAh/g, 20次循环后容量保存率为77%。

## 4 钛基材料

嵌脱锂过程中, 钛离子灵活的电子结构让钛基材料具有良好的电化学性能。特定的晶形结构可以阻挡充放电过程中的体积变化。因而, 钛基材料在充放电过程中表现出良好的循环性能, 但电子电导率低, 理论电容量低是钛基材料的两大缺点。

### 4.1 二氧化钛

为提高  $TiO_2$  储锂量, H.Uchiyama 等<sup>[25]</sup>以  $TiOSO_4 \cdot x(H_2O)$  和  $SnF_2$  为原料用水溶液法制备出  $Ti_xSn_{1-x}O_2$  ( $x=0\sim 1.0$ ) 纳米固熔体。当  $X=0.79$  时, 1mol 材料可储存 0.35mol 锂离子, 高于纯  $TiO_2$  的储锂量。但 Sn 的引入使得  $TiO_2$  晶胞体积发生膨胀, 影响到材料的循环性能。在此基础上, C.M.Park 等<sup>[26]</sup>制备了  $Sn/TiO_2/C$  纳米复合材料。该材料在 0~2.5V 下的首次可逆放电比容量达 900 mAh/g, 100 次循环后的放电比容量为 610mAh/g。

有效缩短材料尺寸, 可缩短  $Li^+$  在  $TiO_2$  内部的扩散路径, 减小嵌脱锂过程对材料晶形结构的破坏。H.G.Jung 等<sup>[27]</sup>用尿素辅助水热合成方法制备了直径为 400nm 的  $TiO_2$  纳米微球, 在 0.5C 倍率下的首次充电比容量为 164mAh/g

### 4.2 钛酸锂

制备特殊形貌的钛酸锂材料, 可提高锂离子的扩散系数。N.He 等<sup>[28]</sup>以碳微球为模板制备出分散性良好的  $Li_4Ti_5O_{12}$  空心微球。此材料在 2C 倍率下充放电, 首次放电比容量为 150mAh/g, 200 次循环后依然有 149.8 mAh/g 的放电比容量。

碳包覆可以提高材料大电流充放电循环稳定性。Z.J.Lin 等<sup>[29]</sup>以  $LiOH \cdot H_2O$ 、 $TiO_2$ 、聚丙烯酸为原料制备出  $Li_4Ti_5O_{12}/C$  复合材料, 此材料在  $8.6mA/cm^2$  下的首次放电比容量为 130 mAh/g, 50 次循环后容量损失

率仅为 9%。T.Yuan 等<sup>[30]</sup>用纤维素辅助燃烧法制备了 C 包覆  $Li_4Ti_5O_{12}$  材料, 此材料表现出良好的循环性能。

## 5 过渡金属氧化物

根据材料嵌脱锂机理的不同, 过渡金属氧化物可以分为两类: 一是锂的嵌入伴随着材料结构的变化, 没有氧化锂的生成; 二是材料嵌锂的同时伴随着氧化锂的形成, 形成的氧化锂可以脱锂, 从而重新形成金属氧化物。

第一类材料有  $Fe_2O_3$ 、 $MoO_2$  等, 这类氧化物具有良好的嵌脱锂可逆性。H.S.Kim 等<sup>[31]</sup>利用  $\beta$ - $FeOOH$  的纳米短棒状结构, 首先在其表面包覆一层 Si 材料, 然后在 500 °C 下焙烧 5h 使硅壳内部的  $\beta$ - $FeOOH$  转化为  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  并吸附在壳的内表面, 最后用 NaOH 去除外部硅壳。制备出具有纳米囊结构的  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  材料。独特的纳米壳鞘结构使材料表现出良好的电化学性能。此材料在电流密度为 100.7mA/g 下的首次可逆放电比容量为 888mAh/g, 30 次循环后放电比容量为 740mAh/g。

第二类材料有  $Co_3O_4$ 、 $MoO_3$  等。L.A.Riley 等<sup>[32]</sup>用热丝化学气相沉积法制备 5~20nm 的  $MoO_3$  颗粒。0.1C 下 30 次循环后放电比容量为 1050 mAh/g。对比发现, 纳米尺寸的材料具有更好的循环性能。B.Liu 等<sup>[33]</sup>通过高温热解有机钴制得平均颗粒为 25nm 的  $Co_3O_4$  颗粒。0.01~3V 电压下的首次可逆放电比容量为 1090 mAh/g, 100 次循环后的放电比容量为 730 mAh/g。

## 6 结语

总的来说, 合金负极材料目前还存在一些尚未解决的难题。例如 Sn 基和 Si 基材料电极易粉化, Ti 基材料导电性差, 过渡氧化物不可逆容量大。因此, 关于锂电池非碳负极的研究将向着以下几个方面发展: 深入探讨非碳负极材料的电化学作用机理; 继续对非碳负极材料的改性进行系统的研究; 开发新的多相分散技术制备颗粒高度分散的复合材料; 通过改进制备方法研制出性能优良的非碳负极材料, 以满足商业化的需要。

## References (参考文献)

- [1] Tarascon J M, Armand M, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J], Nature, 2001, 414(6861), P359-367.
- [2] Yang S F, Zavalij P Y, Whittingham M S, Anodes for lithium batteries: tin revisited[J], Electrochemistry Communications, 2003, 5(7), P587-590.
- [3] Li C M, Zhao L Z, Liu Z P, Zhang R Y, et al, Effect of Thickness of Sn Film Electrode in Lithium Ion Batteries on Its Elec-

- trochemical Performances[J], Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(3), P507-510.
- [4] Zhang T, Fu L J, Gao J, Nanosized tin anode prepared by laser-induced vapor deposition for lithium ion battery[J], Journal of Power Sources, 2007, 174(2), P770-773.
- [5] Guo B K, Shu J, Tang K, et al, Nano-Sn/hard carbon composite anode material with high-initial coulombic efficiency[J], Journal of Power Sources, 2008, 117(1), P205-210.
- [6] Qiao H, Zheng Z, Zhang L Z, et al, SnO<sub>2</sub>@C core-shell spheres: synthesis, characterization, and performance in reversible Li-ion storage[J], Journal of Materials Science, 2008, 43(8), P2778-2784.
- [7] Lou X W, Li C M, Archer L A, Designed Synthesis of Coaxial SnO<sub>2</sub>@carbon Hollow Nanospheres for Highly Reversible Lithium Storage[J], Advanced Materials, 2009, 21(24), P2536-2539.
- [8] Ji X X, Huang X T, Liu J P, et al, Carbon-Coated SnO<sub>2</sub> Nanorod Array for Lithium-Ion Battery Anode Material[J], Nanoscale Research Letters, 2010, 5(3), P649-653.
- [9] Sharma Y, Sharma N, Rao G V S, et al, Lithium-storage and cycleability of nano-CdSnO<sub>3</sub>as an anode material for lithium-ion batteries[J], Journal of Power Sources, 2009, 192(2), P627-635.
- [10] Lei S J, Tang K B , Chen C H , et al, Preparation of Mn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles as the anode material for lithium secondary battery[J], Materials Research Bulletin, 2009,44(2), P393-397.
- [11] Jayaprakash N, Kalaiselvi N, Structural and electrochemical investigation of Li<sub>2</sub>MgSnO<sub>4</sub> anode for lithium batteries[J], Electrochemistry Communications, 2008, 10(6), P 891-894.
- [12] Billaud D, Nabais C, Mercier C, et al, Electrochemical lithium insertion in graphite containing dispersed tin-antimony alloys[J], Energy Conversion And Management, 2008, 49(9), P2447-2454.
- [13] Shin N R, Kang Y M, Song M S, et al, Effects of Cu substrate morphology and phase control on electrochemical performance of Sn-Ni alloys for Li-ion battery[J], Journal of Power Sources, 2009,186(1), P201-205.
- [14] Wang F, Zhao M S, Song X P, Nano-sized SnSbCu<sub>x</sub> alloy anodes prepared by co-precipitation for Li-ion batteries[J], Journal of Power Sources, 2008,175(1), P558-563.
- [15] Sandu I, Moreau P, Guyomard D, et al, Synthesis of nanosized Si particles via a mechanochemical solid-liquid reaction and application in Li-ion batteries[J], Solid State Ionics, 2007, 178(21-22), P1297-1303.
- [16] Chan C K, Peng H L, Liu G, et al, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J], Nature Nanotechnology, 2008, 3(1), P31-35.
- [17] Cho G B, Song M G, Bae S H, et al, Surface-modified Si thin film electrode for Li ion batteries (LiFePO<sub>4</sub>/Si) by cluster-structured Ni under layer[J], Journal of Power Sources, 2009, 189(1), P738-742.
- [18] Usui H, Kashiwa Y, Iida T, et al, Anode properties of Ru-coated Si thick film electrodes prepared by gas-deposition[J], Journal of Power Sources, 2010, 195(11), P3649-3654.
- [19] Doh C H, Park C W, Shin H M, et al, A new SiO/C anode composition for lithium-ion battery[J], Journal of Power Sources, 2008, 179(1), P367-370.
- [20] Doh C H, Shin H M, Kim D H, et al, Improved anode performance of thermally treated SiO/C composite with an organic solution mixture[J], Electrochemistry Communications , 2008, 10(2), P233-237.
- [21] Si Q, Hanai K, Imanishi N, et al, Highly reversible carbon-nano-silicon composite anodes for lithium rechargeable batteries[J], Journal of Power Sources, 2009, 189(1), P761-765.
- [22] Zuo P J, Yin G P, Yang Z L, et al, Improvement of cycle performance for silicon/carbon composite used as anodefor lithium ion batteries[J], Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(2-3), P757-760.
- [23] Zhang Y, Zhang X G, Zhang H L, et al, Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries[J], Electrochimica Acta, 2006, 51(23),P 4994-5000.
- [24] Jang S M, Miyawaki J, Tsuji M, et al, The preparation of a novel Si-CNF composite anodic material for lithium-ion batteries[J], Carbon, 2009, 47(1), P3383-3391.
- [25] Uchiyama H, Hosono E, Zhou H S, et al, Lithium insertion into nanometer-sized rutile-type Ti<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions[J], Solid State Ionics, 2009, 180(14-26), P956-960.
- [26] Park C M, Chang W S, Jung H, et al, Nanostructured Sn/TiO<sub>2</sub>/C composite as a high-performance anode for Li-ion batteries[J], Electrochemistry Communications, 2009, 11(11), P2165-2168.
- [27] Jung H G, Oh S W, Ce J, et al, Mesoporous TiO<sub>2</sub> nano networks: Anode for high power lithium battery applications[J], Electrochemistry Communications, 2009, 11(4), P756-759.
- [28] He N, Wang B S, Huang J J, Preparation and electrochemical performance of monodisperse Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> hollow spheres[J], Journal of Solid State Electrochem, 2010, 14(7), P1241-1246.
- [29] Lin Z J, Hu X B, Huai Y J, et al, One-step synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C anode material with high performance for lithiumion batteries[J], Solid State Ionics, 2010, 181(8-10), P412-415.
- [30] Yuan T, Yu X, Cai R, et al, Synthesis of pristine and carbon-coated Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and their low-temperature electrochemical performance[J], Journal of Power Sources, 2010, 195(5), P4997-5004.
- [31] Kim H S, Piao Y Z, Kang S H, et al, Uniform hematite nanocapsules based on an anode material for lithium ion batteries[J], Electrochemistry Communications, 2010, 12(3), P382-385.
- [32] Riley L A, Lee S H, Gedvilias L, et al, Optimization of MoO<sub>3</sub> nanoparticles as negative-electrode material in high-energy lithium ion batteries[J], Journal of Power Sources, 2010, 195(2), P588-592.
- [33] Liu B, Zhang X B, Shioyama H S, et al, Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery[J], Journal of Power Sources , 2010, 195(3), P857-861.