

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1238-04

金属间化合物 NiSb_2 吸放锂机理^①

谢 健, 赵新兵, 曹高劭, 赵明坚
(浙江大学 材料科学和工程系, 杭州 310027)

[摘 要] 采用悬浮熔炼和球磨制备了 NiSb_2 合金粉末, 并研究了它的电化学吸放锂性能。研究表明, NiSb_2 的吸放锂平台分别在 0.8 V 和 1.0 V。在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 首次可逆容量达到 $494 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 15 个循环后, 仍保持 $242 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。在研究中发现, 增大电流密度将导致可逆容量的下降。

[关键词] 锂离子电池; 负极材料; NiSb_2 ; 金属间化合物

[中图分类号] TF 123.3

[文献标识码] A

锂离子电池具有电压高、能量密度大、安全性好等优点, 因此在全世界范围内得到广泛的研究。近年来, 研究最广泛的锂离子电池负极材料是石墨和以石墨为前驱体的各种碳材料。但是石墨在有机电解质中易形成 SEI (solid electrolyte interface) 膜^[1], 引起容量的初始不可逆损失, 而且碳材料吸放锂电位较低^[2], 影响其快速冲放电性能和安全性能; 另外, 碳材料的容量较低^[3], 不适合应用于大型动力电池。鉴于此, 许多新型的负极材料不断被开发出来, 如 SnO_2 ^[4], Mg_2Si ^[5], $\text{Sn-Fe}(-\text{C})$ ^[6, 7], SnSb ^[8] 和 $\text{Fe-Cu}_6\text{Sn}_5$ ^[9] 等, 这些材料具有理想的吸放锂电位及较高的容量。

在我们以往的实验中发现, 锑基化合物如 CoSb_3 ^[10]、 $\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ ^[11] 和 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ^[12] 等, 其所含的锑可作为活性物质和锂进行可逆的反应, 与碳材料相比, 这些金属间化合物拥有较高的质量及体积比容量, 因此具有广阔的研究前景。在本实验中, 我们用悬浮熔炼法合成了具有 Marcasite 结构的 NiSb_2 合金, 并研究了其电化学吸放锂性能。

1 实验

按照 NiSb_2 的化学计量比配料, 将原料混合置于悬浮炉的水冷铜坩埚中, 抽真空到 0.1 Pa, 充入高纯氩气, 然后向感应线圈中通入高频电流, 使材料升温熔化。经冷却凝固后, 将所得合金手工研磨过 300 目 (42 μm) 筛后, 用 X 射线衍射仪 (Philips PW1 770) 测定其相组分。再将合金粉末经球磨 (球料比 20: 1, 转

速 230 r/min) 24 h 后, 得到电极粉料。

将 NiSb_2 粉料、导电乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 粘接剂按质量比 85: 5: 10 混合并搅成胶状, 涂其于 $d 9 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的泡沫镍上, 在 18 MPa 下压成电极, 然后真空干燥 12 h (110 $^{\circ}\text{C}$)。电池的装配在手套箱中进行, 对电极为纯金属锂 (纯度 99.9%), 电解质为 1 mol/L LiPF_6 的 EC / DMC (质量比 1: 1) (Merck) 溶液, 电池隔膜为微孔聚丙烯膜 Celgard2300。模拟电池分别在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行恒电流充放电测试, 循环电压为 0.05~1.5 V。

2 结果与讨论

图 1 所示是 NiSb_2 合金粉末的 XRD 图谱。从图

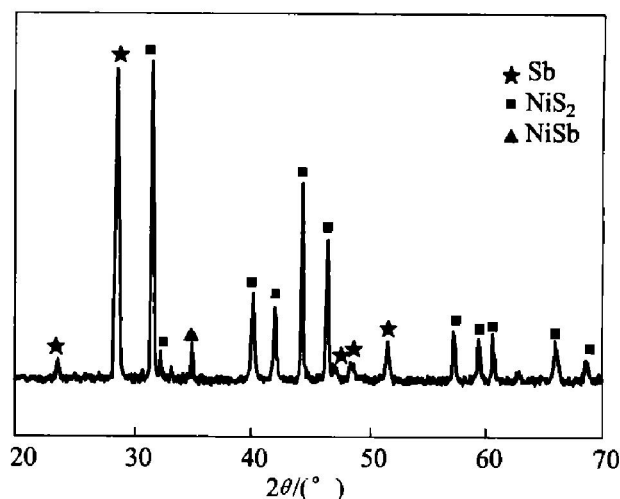


图 1 NiSb_2 合金粉的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of NiSb_2 powder

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59771032); 教育部博士点基金资助项目 (97033518)

[收稿日期] 2002-02-27; [修订日期] 2002-04-22

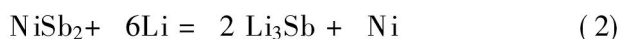
[作者简介] 谢 健 (1977-), 男, 博士研究生。

中可以看出, 该合金主要相组分为 ϵ -NiSb₂ 和 Sb 以及少量 NiSb。由于在熔炼过程中冷却速度较快, 包晶反应来不及完成, 从而导致合金相分离, 由此可知用该方法得到合金具有多相结构。

图 2 所示是 NiSb₂ 电极在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电下前 5 次循环的电压-容量曲线。可以看出, NiSb₂ 电极的首次吸锂容量达到 $769 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放锂容量为 $494 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与随后的放电(吸锂)曲线所不同的是, 首次放电曲线出现 2 个平台, 其位置分别在 0.8 V 和 0.3 V 左右。与同结构的 FeSb₂^[13] 相类似, 经首次放电后, NiSb₂ 结构被破坏, 生成的 Li₃Sb 弥散于 Ni 基体中, 在随后的放锂过程中, NiSb₂ 结构不再复原, 而进行如式(1)所示的可逆反应:



这可以解释随后的电压-容量曲线趋于一致, 其吸锂和放锂平台分别稳定在 0.8 V 和 1.0 V 左右。对于首次吸锂过程, 我们认为, 在放电至 0.8 V 时, 发生了如式(2)所示的反应:



根据 Francisco J 等人^[14]的研究结果, 在 0.3 V 平台发生的反应为有机电解质的分解反应, 其产物可能为 Li₂CO₃ 和各种烷基锂, 该反应不可逆地消耗了一部分锂, 这可以用来解释 NiSb₂ 电极首次吸锂容量超过其理论容量 (NiSb₂ 的理论容量为 $532 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。仔细分析图 2(a) 可知, 在放电曲线上(首次放电除外)出现不太明显的 3 个平台, 这说明吸锂过程是分步进行的, 这一点可以从容量微分曲线上

明显地看出来(见图 2(b))。在容量微分曲线上出现 3 个吸锂峰, 分别位于 0.8, 0.75 和 0.6 V 左右, 而放锂峰仅为一个, 其位置在 1.0 V 左右, 这与电压-容量曲线的吸放锂平台位置相一致。

为了进一步揭示该材料的电化学吸放锂机理, 我们采用准原位的 XRD 方法对循环过程的电极的微观结构变化进行了分析, 如图 3 所示。与原始电极相比, 当首次放电至 0.8 V 时, 开始出现 Li₃Sb 峰, 而 NiSb₂ 的峰有所减弱, 继续放电至 0.05 V 时, NiSb₂ 峰已基本消失。首次充电(放锂)至 1.0 V 时, Li₃Sb 峰强度明显减弱, 而当继续充电至 1.5 V 时, 峰形变化不大, 这说明在 1.0 V 放锂过程已完成, 这与充放电曲线相吻合。另外我们发现, 经过一个循环后, 较初始电极, NiSb₂ 峰明显减弱, 这说明经充电后, Ni 和 Sb 没有重新结合成 NiSb₂, 而是以无定型的形态存在, 这和前面的分析相符。

图 4(a) 所示为 NiSb₂ 电极在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环特性图。经过 15 个循环后, NiSb₂ 电极的可逆容量仍保持在 $242 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然在 NiSb₂ 合金中, 活性物质仅为 Sb, 但其循环寿命与纯金属 Sb^[15] 相比有了显著的提高。这主要是因为, 在放电过程中, Ni 对于 Li₃Sb 形成过程中的体积膨胀起到缓冲作用, 而在充电过程中, 又起到阻止 Sb 微粒团聚的作用。该团聚作用易导致合金粉化, 继而从电极上剥落, 从而引起容量的迅速衰减。图 4(b) 所示是 NiSb₂ 电极在 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环特性图, 从图中不难看出, 当电流密度增大到 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 容量明显减少, 经 15 个循环, 容量下降到 $126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

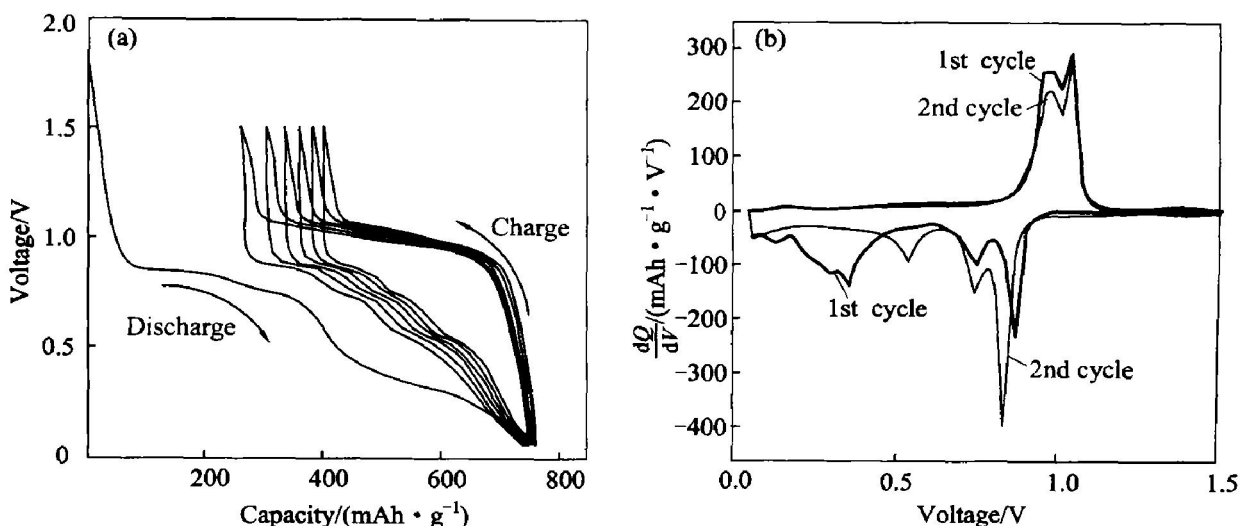


图 2 NiSb₂ 电极在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线 (a) 和容量微分 (dQ/dV) 曲线 (b)

Fig. 2 Profiles of charge/discharge (a) and differential capacity (b) for NiSb₂ electrode at current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

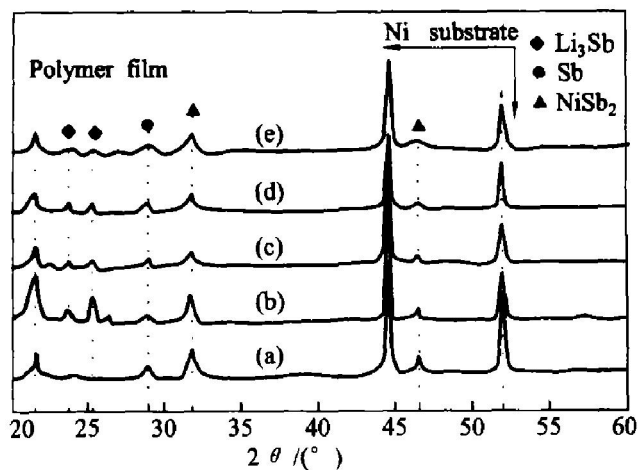


图 3 不同充放电状态下 NiSb_2 电极的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of NiSb_2 electrodes at different discharge-charge states

- (a) —Initial battery; (b) —After first discharge to 0.8 V;
 (c) —After first discharge to 0.05 V;
 (d) —After first charge to 1.0 V;
 (e) —After first charge to 1.5 V

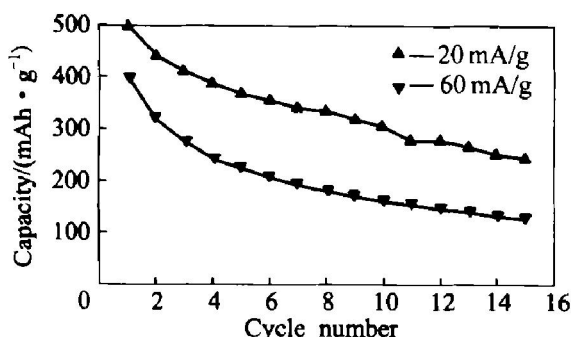


图 4 NiSb_2 电极的循环寿命曲线

Fig. 4 Charge capacity vs cycle number of NiSb_2 electrodes at different current density

这主要是在大电流充放电情况下，容易引起电极的极化，加速了电极的粉化及活性物质的剥落，从而导致容量的下降。

3 结论

1) 采用悬浮熔炼和球磨法制备了具有 Marcarite 结构的 NiSb_2 新型锂离子电池负极材料。在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下，该材料的首次可逆容量达到 $494 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，其吸锂平台和放锂平台分别为 0.8 V 和 1.0 V，15 个循环后其可逆容量保持在 $242 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2) NiSb_2 电极经首次放电后，其晶体结构被破坏，并形成 Li_3Sb 和 Ni ，在随后的循环中，锂可以

从锂锡合金中可逆地吸放，但 NiSb_2 晶体结构不再重新形成。

3) 在大电流充放电下，极化作用加速了电极的粉化及活性物质的剥落，导致容量下降。

[REFERENCES]

- [1] Arora P, White R E. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 3647 - 3667.
- [2] Tossici R, Berrettoni M, Nalimova V, et al. A high-rate carbon electrode for rechargeable lithium-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143 (3) : L64 - L67.
- [3] Tatsumi K, Lwashita N, Sakaebe H, et al. The influence of the graphitic structure on the electrochemical characteristics for the anode of secondary lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142 (2) : 716 - 720.
- [4] Wang Chunsheng, Appleby A J, Little F E. Electrochemical study of the SnO_2 lithium-insertion anode using microperturbation techniques [J]. Solid State Ionics, 2002, 147: 13 - 22.
- [5] Kim H, Choi J, Sohn H J, et al. The insertion mechanism of lithium into Mg_2Si anode material for Li-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146: 4401 - 4405.
- [6] Ou Mao, Dahn J R. Mechanically alloyed $\text{Sn-Fe}(-\text{C})$ powders as anode materials for Li-ion batteries-The SnFe_3C system [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146: 423 - 427.
- [7] Ou Mao, Dahn J R. Mechanically alloyed $\text{Sn-Fe}(-\text{C})$ powders as anode materials for Li-ion batteries-The SnFe system [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146: 414 - 422.
- [8] Besenhard J O, Wachtler M, Winter M, et al. Kinetics of Li insertion into polycrystalline and nanocrystalline 'SnSb' alloys investigated by transient and steady state techniques [J]. J Power Sources, 1999, 81 - 82: 268 - 272.
- [9] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. Lithium storage properties of nanocrystalline $\text{e}^+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ alloys prepared by ball-milling [J]. J Alloys Comp, 2000, 299: L12 - L15.
- [10] 张丽娟, 赵新兵, 蒋小兵, 等. 金属间化合物 CoSb_3 的电化学嵌锂特性研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30: 268 - 272.
 ZHANG Li-juan, ZHAO Xin-bing, JIANG Xiao-bing, et al. Study on the electrochemical performances of intermetallic compound CoSb_3 in Lithium-ion batteries [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30: 268 - 272.
- [11] ZHANG L J, ZHAO X B, JIANG X B, et al. Study on

- the insertion behaviors of lithium ions into CoFe₃Sb₁₂ based electrodes [J]. J Powder Sources, 2001, 94: 92 - 96.
- [12] ZHAO X B, CAO G S. A study of Zn₄Sb₃ as a negative electrode for secondary lithium cells [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 891 - 896.
- [13] 蒋小兵, 赵新兵, 张丽娟, 等. MSb₂ 型金属间化合物作为锂离子电池负极材料的研究 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 60 - 62.
- JIANG Xiaobing, ZHAO Xinbing, ZHANG Lijuan, et al. Study on the metallic compounds of MSb₂ as anode material for lithium ion batteries [J]. J Materials Science and Engineering, 2001, 19(1): 60 - 62.
- [14] Francisco J, Fernandez M, Pedro L, et al. Electrochemical reactions of polycrystalline CrSb₂ in lithium batteries [J]. J Electroanalytical Chemistry, 2001, 501: 205 - 209.
- [15] Hewitt K C, Beaulieu L Y, Dahn J R. Electrochemistry of InSb as a Li insertion host - problems and prospects [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148: A402 - A410.

Lithium absorption and release mechanism of intermetallic compound NiSb₂

XIE Jian, ZHAO Xinbing, CAO Gao-shao, ZHAO Ming-jian

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[Abstract] Intermetallic compound NiSb₂ powder are prepared by levitation melting and ball milling. The electrochemical lithium absorption / release properties of NiSb₂ as a new lithium-ion batteries anode material were investigated. The experiments show the lithium absorption / release plateaus are at 0.8 V and 1.0 V respectively. It is found that the first reversible capacity of NiSb₂ electrode reaches 494 mAh·g⁻¹ at a current density of 20 mA·g⁻¹, and the capacity of about 242 mAh·g⁻¹ is still maintained even after 15 times cycling. But we also find that the reversible capacity decreases at the increased charge-discharge current density.

[Key words] lithium ion battery; anode material; NiSb₂; intermetallic compound

(编辑 朱忠国)