

# 颗粒尺寸对 $\text{CoSb}_3$ 电极电化学性能的影响 \*

张丽娟 赵新兵 蒋小兵 曹高劭

(浙江大学)

**摘 要** 制备了颗粒尺寸不同的锂离子电池  $\text{CoSb}_3$  电极材料, 研究了颗粒尺寸对电极电化学性能的影响. 结果表明,  $\text{CoSb}_3$  的首次可逆容量从粗颗粒 (约  $6 \mu\text{m}$ ) 的  $385 \text{mAhg}^{-1}$  提高到球磨粉 (约  $100 \text{nm}$ ) 的  $586 \text{mAhg}^{-1}$ . 微米尺寸  $\text{CoSb}_3$  的首次不可逆容量主要是嵌锂时颗粒破碎失效引起的, 而球磨纳米粉末的不可逆容量来源于锂的氧化反应和形成表面含锂化合物. 球磨  $\text{CoSb}_3$  的循环寿命低于期望值, 但 50 次循环后的体积可逆容量仍比石墨负极材料高很多.

**关键词** 锂离子电池 阳极材料  $\text{CoSb}_3$  颗粒尺寸

**分类号** TB34, O646

**文章编号** 1005-3093(2002)04-0429-05

## EFFECT OF PARTICLE SIZE ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{CoSb}_3$ ELECTRODES

ZHANG Lijuan ZHAO Xinbing\*\* JIANG Xiaobing CAO Gaoshao  
(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang university, Hangzhou 310027)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No. 59771032 and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education No. 97033518, 20010335045. Manuscript received Mar. 14, 2001.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel: (0571)87951451,  
E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

**ABSTRACT**  $\text{CoSb}_3$  compounds with different particle size have been prepared and studied as the potential anode materials for lithium-ion batteries. It is shown that the reversible capacities of  $\text{CoSb}_3$  electrode in the first cycle increase with the decrease of particle size of the materials from  $385 \text{mAhg}^{-1}$  for the coarse powders (about  $6 \mu\text{m}$ ) to  $586 \text{mAhg}^{-1}$  for the ball milled fine powders (smaller than  $100 \text{nm}$ ). The irreversible capacities in the first cycle have been considered being caused mainly by the breakage of  $\text{CoSb}_3$  particles for the micrometer sized powders and by the oxidization of lithium for the nanometer sized powders. It is found that the capacity retention during cycling of the ball milled  $\text{CoSb}_3$  powders is poorer than what expected due to the granular structures, although its volume reversible capacity remains higher than  $1.6 \text{Ah}(\text{cm})^{-3}$  after 50 cycles, which is almost twice that of graphite.

**KEY WORDS** lithium-ions batteries, anode materials,  $\text{CoSb}_3$ , particle-size

近年来, 金属间化合物取代石墨作为锂离子电池负极材料的研究已取得了很大的进展<sup>[1~5]</sup>, 对  $\text{Mg-Ge}$ 、 $\text{Mg-Si}$ 、 $\text{Sn-Fe}$ 、 $\text{Sn-Sb}$ 、 $\text{Co-Sb}$  等的研究表明, 与炭材料<sup>[6~10]</sup>相比, 金属间化合物具有较大的理论容量和较高的嵌锂平台. 然而由于锂离子反复嵌入与脱出, 金属间化合物

\* 国家自然科学基金 No. 59771032 和教育部博士点基金 No. 97033518, 20010335045 资助.

2002 年 3 月 14 日收到初稿.

本文联系人: 赵新兵, 杭州市 310027, 浙江大学材料系

电极在充放电过程中体积变化较大, 导致电极材料的逐渐粉化和脱落失效. 金属间化合物的这一特性使电极材料的颗粒尺寸对其电化学性能有较为重大的影响. 本文研究颗粒尺寸对  $\text{CoSb}_3$  电极电化学嵌锂 / 脱锂性能的影响.

## 1 实验方法

将纯度为 98% 的单质金属原料粉按化学计量比装入直径 14 mm、长 100 mm 的石英管中, 抽真空至 0.1 Pa 密封, 将其加热到 1100°C 保温 6 h, 然后在 600°C 退火 240 h. 将得到的  $\text{CoAs}_3$  结构单相  $\text{CoSb}_3$  材料用手工研磨制粉并用 50  $\mu\text{m}$ (300 目) 和 38.5  $\mu\text{m}$ (400 目) 筛分选, 得到未过 50  $\mu\text{m}$  筛、过 50  $\mu\text{m}$  筛但未过 38.5  $\mu\text{m}$  筛、以及过 38.5  $\mu\text{m}$  筛三种  $\text{CoSb}_3$  粉末 (以下分别简称为: +50  $\mu\text{m}$ 、-50  $\mu\text{m}$ 、以及 -38.5  $\mu\text{m}$  粉). 将 +50  $\mu\text{m}$  粉末进一步用 QM-ISP 型球磨机在石油醚介质中球磨 120 h (球料比 20:1、转速 170 r/min). 用 X 射线衍射仪分析  $\text{CoSb}_3$  粉末的晶体结构 (Cu 靶  $K_\alpha$  射线, Ni 滤波片, 扫描速度为 4°/min, 步宽为 0.02°), 用 SEM 和 TEM 分析粉末的微观形貌.

实验用电极材料由 82%(质量分数, 下同) $\text{CoSb}_3$  粉末、10% 乙炔黑和 8% 的聚四氟乙烯粘结剂组成. 在电极材料中加入适量溶剂混合均匀成膏状后均匀涂于直径 9 mm、厚 1.5 mm 的泡沫镍基片上, 在 18 MPa 下压制 1 min, 在 110°C 真空干燥 12 h 后制成电极. 电化学测试采用锂阳极模型电池, 以纯锂片为对电极, 以德国 Merck 公司生产的 1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  (1:1) 为电解液, 以微孔聚丙烯膜 Celgard-2300 为电池隔膜. 电池的装配在高纯氩气保护的手套箱中进行. 用 PCBT-138-8D-A 型多通道电池程控测试仪在 30°C 下以 20 或 100  $\text{mA g}^{-1}$  的电流密度在 0.05~1.5V 进行恒电流充放电测试. 用 DC-5 电池测试仪测试电极极化曲线.

## 2 结果与讨论

在 600°C 240 h 退火的  $\text{CoSb}_3$  材料为单一的  $\text{CoAs}_3$  结构 (立方晶系)(图 1). 由图 2 可见,

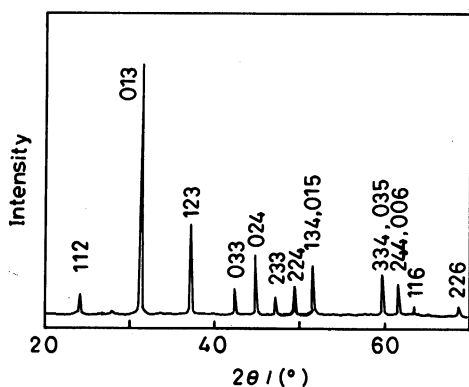


图 1 在 600°C 退火 240 h 后  $\text{CoSb}_3$  的 XRD 图及衍射峰的晶面指数

Fig.1 XRD patterns of  $\text{CoSb}_3$  sample annealed at 600°C for 240 h

由于筛选时粉末的团聚, -50  $\mu\text{m}$  和 -38.5  $\mu\text{m}$  粉末中均含有许多细小的颗粒, 但这两种粉末中大部分是 6  $\mu\text{m}$  和 3  $\mu\text{m}$  左右的颗粒; 球磨后的  $\text{CoSb}_3$  为 100 nm 以下超细粉末的团聚体, 粉末团的尺寸大约为 500 nm.

图 3 表明,  $\text{CoSb}_3$  电极的首次嵌锂电位 (约 0.4V) 明显低于后续循环中的嵌锂电位 (约 0.8V), 其原因是  $\text{CoSb}_3$  首次嵌锂过程中被分解形成活性组元 Sb 和非活性组元 Co. 分解后的 Sb 起到可逆储锂的作用, 而 Co 则起到分散活性物质并阻碍 Sb 在循环过程中聚集的作用 [11]. 图 3 也表明, 随着  $\text{CoSb}_3$  颗粒尺寸的降低, 其可逆容量依次提高. 电极容量随颗粒尺寸减小而上升主要是由于颗粒尺寸减小以后锂离子在电极粉末颗粒内部的扩散路径变短, 降低了充

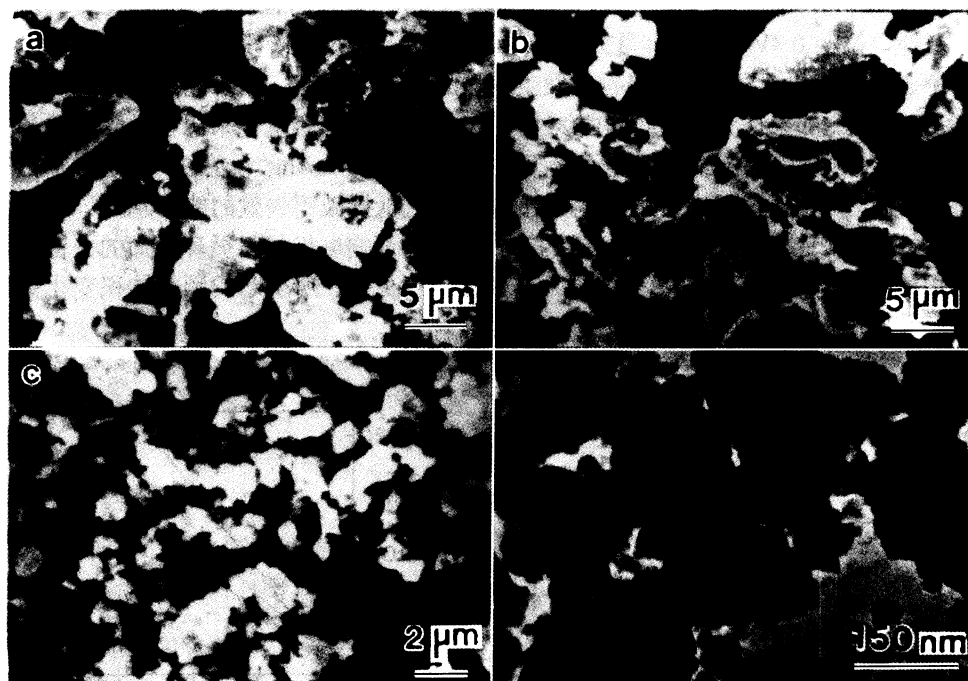


图 2 在  $600^\circ\text{C}$  退火 240 h 的  $\text{CoSb}_3$  粉末的 SEM 和 TEM 形貌照片

Fig.2 SEM and TEM pictures of the  $600^\circ\text{C}$  240 h annealed  $\text{CoSb}_3$  powders (a)  $-50\ \mu\text{m}$  (SEM), (b)  $-38.5\ \mu\text{m}$  (SEM), (c) ball milled (SEM), (d) ball milled (TEM)

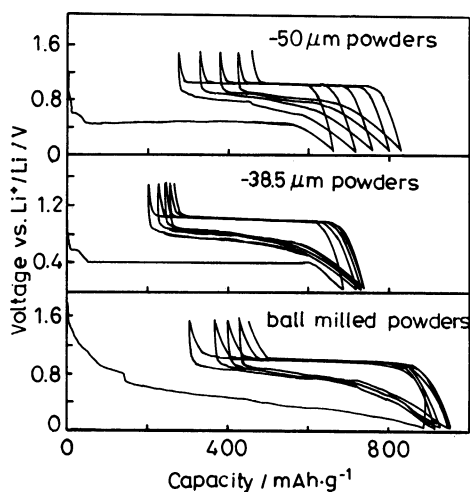


图 3  $\text{CoSb}_3$  电极前 5 次循环的电压容量曲线  
Fig.3 Voltage profiles for the first five cycles of  $\text{CoSb}_3$  with  $20\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  current

放电过程中电极表面的局部电荷聚集, 使更多的活性物质参与电化学反应过程。

图 3 还表明,  $\text{CoSb}_3$  电极的首次不可逆容量随颗粒尺寸呈“高 - 低 - 高”的变化趋势。电极材料在首次充放电过程中产生不可逆容量的原因: 第一, 由于在制备过程中电极粉末表面氧化, 在首次嵌锂过程中, 锂离子首先与氧离子发生不可逆的反应, 形成氧化锂; 其次, 锂离子在电极活性物质表面与有机电解液发生不可逆反应, 形成电化学稳定的含锂有机化合物膜; 第三, 在充放电过程中由电极活性物质颗粒的体积变化引起的颗粒破碎失效。根据图 3,  $-50\ \mu\text{m}$ 、 $-38.5\ \mu\text{m}$   $\text{CoSb}_3$  粉末中形成含锂有机化合物膜所导致的不可逆容量大约为  $50\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (发生在  $0.6\ \text{V}$  左右), 它们的首次不可逆容量主要是由活性物质颗粒破碎而引

起的, 分别为  $220 \text{ mAhg}^{-1}$  和  $150 \text{ mAhg}^{-1}$ . 在球磨  $\text{CoSb}_3$  试样首次嵌锂曲线上, 可以清晰地看到一个对锂电位在  $0.8\text{V}$  以上, 容量为  $140 \text{ mAhg}^{-1}$  的起始反应阶段. 这是由于  $\text{CoSb}_3$  粉末在球磨过程中表面被氧化, 导致初次嵌锂时发生明显的锂氧化反应. 由于球磨  $\text{CoSb}_3$  试样的颗粒细小, 比表面积大, 如果认为首次嵌锂曲线上  $0.6\text{V}$  左右的嵌锂容量也来源于形成含锂有机化合物膜, 则由于活性物质颗粒破碎而引起的不可逆容量只有  $50 \text{ mAhg}^{-1}$  左右. 这是由于粒子尺寸越小, 每个颗粒在充放电过程中的绝对体积变化越小, 抵抗破碎失效的能力越强. 在后续循环过程中也可能发生颗粒破碎, 由此而导致的容量损失是影响电极材料循环寿命的关键因素. 特别是在大电流充放电条件下, 锂离子的嵌入与脱嵌速度更快, 所引起的颗粒体积变化更强烈, 此时颗粒尺寸对电极材料电化学特性的影响更为显著.

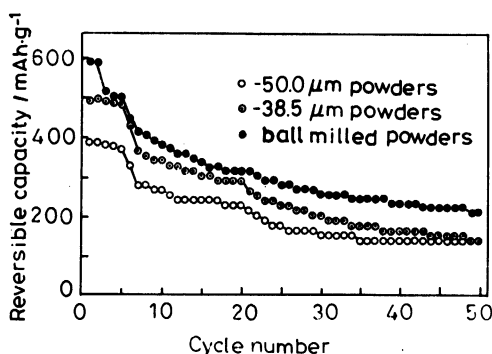


图 4  $\text{CoSb}_3$  电极可逆循环容量与循环次数的关系曲线

Fig.4 Curves of reversible capacity vs cycle number of the  $\text{CoSb}_3$  electrode with  $20 \text{ mA}g^{-1}$  current for first five cycles and  $100 \text{ mA}g^{-1}$  current for the rest cycles

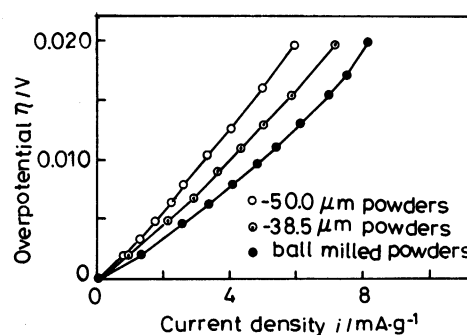


图 5  $\text{CoSb}_3$  电极的极化曲线

Fig.5 Polarizing curves of  $\text{CoSb}_3$  electrodes (the slopes of the curves give the resistances due to the electrode polarization)

由图 4 可以看出, 两个未球磨  $\text{CoSb}_3$  试样的可逆容量在循环到 50 次时已下降到  $150 \text{ mAhg}^{-1}$  以下, 而球磨  $\text{CoSb}_3$  的可逆容量仍保持在  $200 \text{ mAhg}^{-1}$  以上, 相对应的体积容量为  $1.6 \text{ Ah}(\text{cm})^{-3}$ , 仍比石墨负极材料的体积容量高将近一倍. 但 3 种材料的容量下降趋势几乎相同, 这是由于球磨  $\text{CoSb}_3$  纳米颗粒的团聚 (图 2d), 在充放电循环过程中  $\text{CoSb}_3$  团的破碎导致了  $\text{CoSb}_3$  纳米颗粒脱离电极, 使电极容量降低. 随着颗粒尺寸的降低,  $\text{CoSb}_3$  电极的极化电阻 (图 5 中曲线的斜率) 有所降低, 这有助于减小电荷在电极表面的聚集, 缓减因局部电荷集中引起的颗粒破碎, 并改善电极的电化学性能.

### 3 结 论

减小颗粒尺寸, 可提高  $\text{CoSb}_3$  电极材料的抗破碎能力, 并降低电极极化电阻, 提高可逆容量和循环性能. 在球磨过程中表面的氧化导致  $\text{CoSb}_3$  首次不可逆容量的增大. 球磨  $\text{CoSb}_3$  粉末的团聚影响了材料的循环寿命, 但 50 次充放电循环后球磨  $\text{CoSb}_3$  的可逆容量仍高于  $200 \text{ mAhg}^{-1}$ .

## 参 考 文 献

- 1 H.Sakaguchi, H.Honda and T.Esaka, *J.Power Sources*, **81~82**, 229 (1999)
- 2 H.Kim, J.Choi, H.-J.Sohn and T.Kang, *J.Electrochem. Soc.*, **146**, 4401 (1999)
- 3 O.Mao, R.A.Dunlap, I.A.Courtney and J.Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4195 (1998)
- 4 J.Yang, Y.Takeda, Q.Li, N.Imanishi and O.Yamamoto, *J. Power Sources*, **90**, 64 (2000)
- 5 R.Alcántara, F.J.Fernándezmadrigal, P.Lavela, J.L.Tirado, J.C.Jumas and J.Olivierfourcade, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2517 (1999)
- 6 R.Fong, U.von Sacken and J.R.Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990)
- 7 N.Takami, A.Satoh, M.Hara and T.Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 371 (1995)
- 8 K.Tatumi, N.Iwashita, H.Sakaebe, H.Shioyama and S. Higuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 716 (1995)
- 9 W.Xing, J.R.Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1195 (1997)
- 10 Kenji Sato, Minoru Noguchi, Atsushi Demachi, Naohiko Oki and Morinobu Endo, *Science*, **264**, 556 (1994)
- 11 ZHANG Lijuan(张丽娟), ZHAO Xinbing(赵新兵), JIANG Xiaobing(蒋小兵), LÜ Chunping(吕春萍), *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*, **30**, 268 (2001)