

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

Sn-Sb 合金的氢电弧等离子体法制备及其电化学性能

王 忠^{1,2} 田文怀¹ 李星国^{2*}

(1 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083; 2 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 采用氢电弧等离子体方法成功地合成了锡锑合金纳米颗粒, 通过 TEM、XRD、恒电流充放电测试等手段研究了其形态、结构及电化学行为. 结果表明: 锡锑合金纳米颗粒为球形形貌, 颗粒平均直径为 138 nm, 由 Sn 和 SnSb 两相组成; 经电化学性能测试, 该锡锑纳米颗粒首次嵌锂容量高达 930 mAh·g⁻¹, 可逆容量为 701 mAh·g⁻¹, 20 次循环后容量仍为 566 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 81%. 用氢电弧等离子体方法制备的 Sn-Sb 合金纳米材料是有希望的锂离子电池负极材料.

关键词: 纳米材料, 锡锑合金, 锂离子电池, 负极材料

中图分类号: O646, TM911

Synthesis and Electrochemical Properties of Sn-Sb Alloy Prepared by Hydrogen Plasma-metal Reaction

WANG, Zhong^{1,2} TIAN, Wen-Huai¹ LI, Xing-Guo^{2*}

(1 Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

2 College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract Sn-Sb alloy nanoparticles were prepared by hydrogen plasma-metal reaction. The morphology, crystal structure, and electrochemical action of the nanoparticles were investigated by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and galvanostatic cycling tests. The results show that the particles are spherical in shape, with average particle diameter of 138 nm, and composed of Sn and SnSb phases. Electrochemical cycling tests of model cells show that the specific capacity is far more than that of carbon materials. The lithiation capacity and delithiation capacity in the first cycle reached 930 mAh·g⁻¹ and 701 mAh·g⁻¹, respectively, and it has a good cycling stability. The capacity retention at the 20th cycle is 81%, and the reversible specific capacity is 566 mAh·g⁻¹. The Sn-Sb alloy nanomaterial prepared by hydrogen plasma-metal reaction can be considered as candidate for the anode materials of lithium ion battery.

Keywords: Nanomaterial, Sn-Sb alloy, Lithium ion battery, Anode material

锂离子电池是国际电池界研究的热点之一, 其特点主要是电压高, 比能量大, 循环寿命长. SnSb 合金因为 Sn 和 Sb 两种元素都能和 Li 发生合金化反应 (Li₂₂Sn₅: 994 mAh·g⁻¹, Li₃Sb: 660 mAh·g⁻¹), 有较高的理论容量, 显示了较好的电化学行为, 是一种有希望的锡基合金类负极材料, 因而, 近年来人们对其进行了广泛的研究^[1-3]. SnSb 合金的制备方法通

常有化学还原法, 一般方法为, 以 NaBH₄ 或 Zn 粉为还原剂, 在水溶液或有机溶剂中还原金属盐的氯化物得到合金^[4-5]. 尽管这种方法可以制备有利于循环稳定性的纳米级的 Sn_xSb 合金粉, 但是, Sn_xSb 合金粉的表面往往有残余的硼或锌, 以及氯离子或氢氧根离子, 难以去除干净, 对电极的电化学行为会产生一定的影响^[6]. 也有人用固相反应法及电沉积的方

Received: November 1, 2005; Revised: January 10, 2006. *Correspondent, E-mail: xgli@pku.edu.cn; Tel: +8610-62765930.

国家自然科学基金(50274002, 20221101, 10335040)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目

法制备SnSb合金^[7-9]. 这些方法或者是制备工艺难以控制, 或者是合成成本较高.

氢电弧等离子方法是一种合成各种金属和合金纳米颗粒的重要的方法^[9-10], 具有设备简单, 合成速度快, 成本低, 能合成的超微粉种类多等特点. 在氢电弧等离子体条件下形成纳米颗粒的速度比真空蒸发法大几倍到几十倍, 是较易实现工业化的纳米颗粒制备方法^[11]. 目前, 还未见用该方法合成锂离子电池负极材料的报道.

本研究尝试采用氢电弧等离子方法合成可用作锂离子电池负极的Sn-Sb合金纳米颗粒, 利用XRD、TEM等手段研究了其微观结构, 并且研究了其作为锂离子电池负极的电化学行为.

1 实验过程

1.1 制备方法与结构表征

制备锡锑纳米颗粒采用直流等离子体方法, 其合成设备主要由颗粒生成、收集系统、真空系统、气体供给系统等部分组成^[12]. Sn-Sb纳米颗粒的制备过程为, 将纯锡(纯度>99.9%)、纯锑(纯度>99.9%)按一定的比例配料, 原料放在水冷的铜板(阳极)上, 在氩气气氛中用电弧加热熔炼得到合金锭, 为了使成分混合均匀, 合金锭要上下翻转4次, 然后通入氢气. 之后在气氛为 $V(\text{Ar}):V(\text{H}_2)=4:1$, 总压力0.1 MPa, 收集颗粒的循环气流为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 电流200 A, 电压25 V的条件下制备纳米颗粒. 纳米颗粒通过过滤式收集器与气体分离后收集.

用X射线衍射法研究超微粉的晶体结构, 采用单色 $\text{Cu K}\alpha$ X射线. 纳米颗粒的形态、尺寸分布和外形用200 kV JEOL EX型透射电子显微镜(TEM)进行观察. 采用电感耦合等离子体光谱分析(ICP)方法测量元素含量. 比表面积BET的测量用 N_2 作吸附气体, 同时利用相关计算求出平均的颗粒尺寸.

1.2 电化学测试

将样品微粉、导电乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)粘接剂按质量比82:10:8的比例混合并调制成浆料, 涂于直径约11 mm的铜箔上, 在约5 MPa下压成电极片, 然后真空干燥24 h(120 °C). 模拟电池在氩气保护的手套箱内装配, 对电极为纯金属锂片(纯度99.9%), 电解质为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的EC/DMC(体积比1:1)溶液, 电池隔膜为微孔聚丙烯膜Cel-gard2400. 模拟电池在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行恒电流充放电测试, 循环电压为0~1.5 V. 充电状态对应于锂

的脱出, 放电状态对应于锂的嵌入.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

实验选用的原料为 $x_{\text{Sb}}=30\%$ 的块体材料, 用氢电弧等离子体方法制备得到了Sn-Sb合金, 经X射线衍射法测试(如图1), 产物的主要成分为SnSb相, 以及少量的单质Sn相, 没有发现氧化物等杂相. 样品经过钝化处理, 在颗粒的表面生成一层很薄的氧化膜, 阻止了内部物质的进一步氧化, 但在XRD图上并没有反映出氧化物的峰, 说明其量是极少的.

得到的超微粉产物经ICP测试, 结果为 $x_{\text{Sb}}=46.5\%$. 由于在氢电弧等离子条件下, 金属纳米颗粒的生成速率取决于纯金属组元的蒸发速率, 氢与金属之间反应的焓变, 金属在反应温度时的蒸发热, 以及在反应温度下氢在金属中的密度等因素^[13], 这些因素使得两种金属的纳米颗粒生成速率不同, 就造成了纳米颗粒中Sn、Sb的成分的与块体材料中明显不同. 从Sn-Sb合金相图上看^[14], 在常温下, x_{Sb} 在45%~60%之间, 都应该形成SnSb相, 但我们却在这一区域得到了 $x_{\text{Sb}}=46.5\%$ 的Sn和SnSb两相纳米颗粒, 这是由于在氢等离子体制备条件下, 两种元素反应时间短, 冷却速度快, 扩散过程进行得很不充分, Sn在SnSb相中的固溶度大大低于正常水平.

图2所示为SnSb合金的TEM的明场像图谱, 由图可见所得到的颗粒为球形, 颗粒的直径一般在30~200 nm之间, 从比表面积测试及Sn和Sb的含量可以推算出颗粒的平均直径为138 nm. 作为电极材料, 电解液在颗粒表面会发生还原反应形成的固体电解质膜(SEI), 比表面积越大则电解液消耗越多, 不可逆容量越大, 球形颗粒在同等体积的颗粒中具有最小的比表面积, 因而是比较有利的微观形貌.

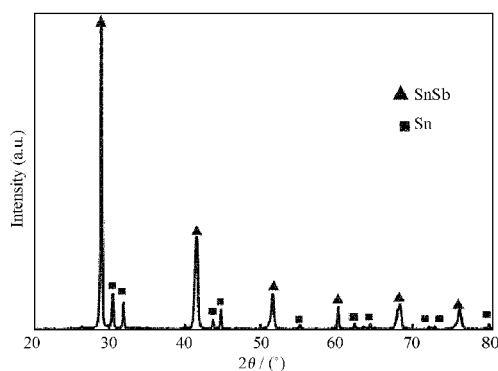


图1 SnSb合金纳米颗粒的X射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of SnSb nanoparticles

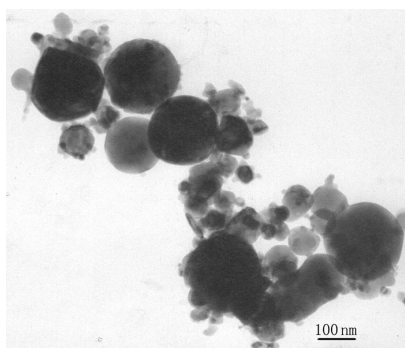


图2 SnSb合金纳米颗粒的TEM照片
Fig.2 TEM image of SnSb alloy nanoparticles

Sn-Sb合金纳米颗粒的形成过程为,金属Sn和金属Sb在氢气和氩气气氛下各自蒸发形成蒸气,因为在等离子体状态下,氢气分解成氢原子或离子,大量溶入熔融金属中,当达到饱和时就会形成氢气气泡,此时的蒸发面积大、压力小,会极大地促使金属蒸汽的形成,使蒸发速率比单纯的真空加热要大很多.Sn和Sb的蒸气与氢气和氩气相互碰撞,形成大量的稳定晶核,这些晶核相互碰撞,结合而长大形成小的颗粒,直到这些颗粒脱离电弧区后,以高达 $10^4 \sim 10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的冷却速率迅速冷却,即得到超微细粉.锡和锑是两种低熔点金属,在电弧等离子体作用下,蒸发速率很快,产率很高,有很好的生产应用前景.

2.2 SnSb合金的电化学行为

图3是SnSb合金的前两次的充放电曲线,其首次的嵌锂容量很高,达到了 $930 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次脱锂容量达到 $701 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,因所制备的样品颗粒很小,锂离子扩散的路径较短,较多的晶粒边界提供快速的离子通道,在动力学上具有明显的优势.

从图中可以发现,首次放电曲线有几个明显的电压平台,可以分为如下三个部分:第一部分为电压大于 0.8 V 左右的一个陡坡,约 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容

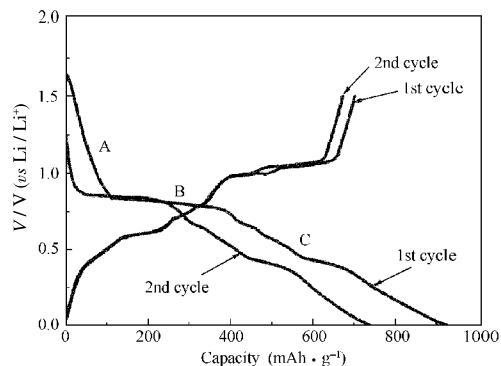


图3 SnSb合金纳米颗粒前2次循环的充放电曲线
Fig.3 The discharge/charge profiles of SnSb alloy nanoparticles electrode

量,对应着SnSb合金表面氧化物与Li的不可逆还原反应与SEI膜的形成过程;第二部分是在约 0.8 V 附近的放电平台区域,它对应着锂与锑的合金化反应, Li插入SnSb相形成了 Li_3Sb 和Sn^[2],即 $\text{SnSb} \rightarrow \text{Sn} + \text{Li}_3\text{Sb}$;第三部分为约 0.7 V 以下的斜坡,其中包含几个不很清晰的小的电压平台,对应着Sn同Li形成一系列不同组成的 Li_xSn 合金的反应^[15],即 $\text{Sn} + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{Sn}$.一般来说,颗粒越小,结晶度越差,嵌锂过程中形成 Li_xSn 反应的平台就越不易分辨^[16].充电曲线存在着与放电曲线上相对应的区域,对应着相应的脱锂反应,即 $\text{Li}_x\text{Sn} \rightarrow \text{Sn} + x\text{Li}$; $\text{Li}_3\text{Sb} \rightarrow 3\text{Li} + \text{Sb}$.

循环伏安曲线上的峰对应着充放电曲线上的电压平台(如图4所示),在循环伏安曲线中,可以观察到5对氧化还原峰,其中还原峰B、C不是很明显,E几乎分辨不出来,而氧化过程中从A'到E'十分清楚.第一周与第二周以后的峰位置明显不同,在以后的循环中,峰位置保持不变.在首次循环曲线的约 1.5 V 处,存在一个不可逆的还原峰S,在以后的循环中不再出现,其原因在于SEI膜的形成^[17].首次循环氧化峰A'在较低电位一侧有明显的肩峰,这可能表明该反应是一个两步反应,即在脱锂反应时, Li_3Sb 先形成 Li_2Sb ,再分解为Li和Sb^[17],而且,这一肩峰只在前几次循环中存在,说明锂锑合金的可逆性在逐渐地降低.

实验制备的Sn-Sb合金纳米颗粒具有较好的循环稳定性,如图5,首次循环库仑效率为75%,第二次循环库仑效率超过了90%,以后一直保持在95%左右.在以后的循环过程中,可逆比容量缓慢地下降,但20次循环后可逆比容量仍达到 $566 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 之多,容量保持率为81%,可逆容量和循环稳定性与文献报道^[1-2, 5-6, 15, 17]的同类材料相比处较高水平.制备的Sn-Sb合金纳米颗粒循环稳定性较好有以下

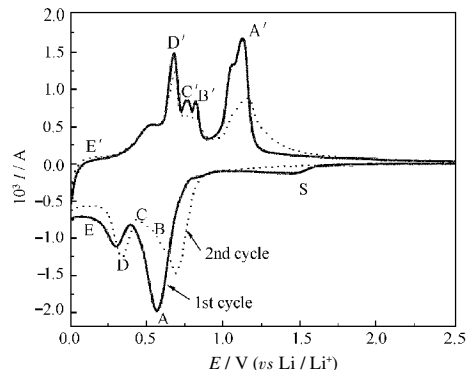


图4 Sn-Sb合金的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammograms of Sn-Sb alloys

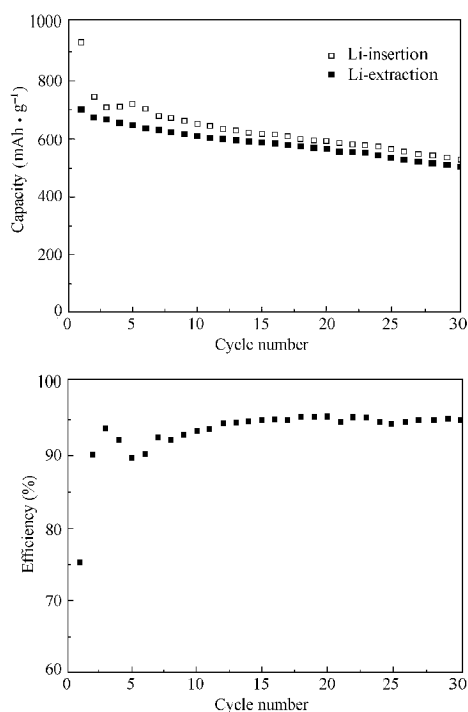


图5 Sn-Sb 合金纳米颗粒的循环寿命和库仑效率曲线
Fig.5 Cycling performance and coulombic efficiency of the Sn-Sb alloy nanoparticles

原因:一是所制备的材料为纳米级的颗粒,小颗粒尺寸相对体积效应较小^[18];二是 Sn-Sb 合金颗粒由 SnSb 相和 Sn 相两相组成,这种相结构优于单相的 SnSb 结构,因为在首次嵌锂反应时,在高电位区先进行锂锑的合金化反应,少量单质 Sn 的存在,可以缓冲 Li₃Sb 形成时的体积膨胀;三是采用氢电弧等离子体方法制备的 Sn-Sb 合金纳米颗粒基本上没有氧化物等杂质。可见,氢电弧等离子体方法是一种适合于制备锂离子电池负极材料 Sn-Sb 合金的方法。

3 结论

采用氢电弧等离子体方法成功地合成了纳米锡锑颗粒,其形状为球形,颗粒的平均直径为 138 nm,由 Sn 和 SnSb 两相组成。合成的纳米颗粒中 Sn、Sb 的成分与块体材料中明显不同。用该锡锑纳米颗粒作为锂离子电池的负极材料有比碳材料高得多的比容量(首次嵌锂容量为 930 mAh·g⁻¹,可逆容量达 701 mAh·g⁻¹),同时也具有稳定的循环性能(20 次循环后容量仍为 566 mAh·g⁻¹,容量保持率为 81%),是

有希望的锂离子电池负极材料。氢电弧等离子体方法是一种适合于制备锂离子电池负极材料 Sn-Sb 合金的新方法。

致谢 北京大学化学与分子工程学院的周恒辉老师对本文提出了许多宝贵的意见,在此表示感谢。

References

- 1 Yang, J.; Takeda, Y.; Li, Q.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. *J. Power Sources*, **2000**, **90**: 64
- 2 Yang, J.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Ichikawa, T.; Yamamoto, O. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**: 175
- 3 Rom, I.; Wachtler, M.; Papst, I.; Schmied, M.; Besenhard, J. O.; Hofer, F.; Winter, M. *Solid State Ionics*, **2001**, **143**: 329
- 4 Yang, J.; Wachtler, M.; Winter, M.; Besenhard, J. O. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, **2**(4): 161
- 5 Li, H.; Shi, L.; Lu, W.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(8): A915
- 6 Zhao, H. L.; Ng, D. H. L.; Lu, Z. Q.; Ma, N. G. *J. Alloy Compd.*, **2005**, **395**: 192
- 7 Besenhard, J. O.; Wachtler, M.; Winter, M.; Andreas, R.; Rom, I.; Sitte, W. *J. Power Sources*, **1999**, **81-82**: 268
- 8 Ahn, J. H.; Kim, Y. J.; Choi, C. J. *Mater. Sci. Forum.*, **2002**, **386-388**: 609
- 9 Uda, M. *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **1983**, **22**(5): 412 [宇田雅彦. 日本金属学会会報, **1983**, **22**(5): 412]
- 10 Uda, M. *Nanostructured Materials*, **1992**, **1**(1): 101
- 11 Li, X. G.; Liao, F. H. *The Chinese Journal of Process Engineering*, **2002**, **2**(4): 295 [李星国, 廖复辉. 过程工程学报(*Guocheng Gongcheng Xuebao*), **2002**, **2**(4): 295]
- 12 Wang, Z.; Huang, L.; Tian, W. H.; Li, X. G. *Journal of Yunnan University (Natural Sciences)*, **2005**, **27**(3A): 56 [王忠, 黄玲, 田文怀, 李星国. 云南大学学报(自然科学版)(*Yunnan Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban)*), **2005**, **27**: 56]
- 13 Ohno, S.; Uda, M. *Jpn. Inst. Metals*, **1989**, **53**(9): 946
- 14 Nash, P.; Singleton, M. F.; Murry, J. L. In: Phase diagrams of binary nickel alloys. Vol.1. Nash, P. ed. OH: ASM International, Metals Park, 1986
- 15 Winter, M.; Besenhard, J. O. *Electrochimica Acta*, **1999**, **45**: 31
- 16 Trifonova, A.; Wachtler, M.; Wagner, M. R.; Schroettner, H.; Mitterbauer, C.; Hofer, F.; Moller, K. C.; Winter, M.; Besenhard, J. O. *Solid State Ionics*, **2004**, **168**: 51
- 17 Wachtler, M.; Winter, M.; Besenhard, J. O. *J. Power Sources*, **2002**, **105**: 151
- 18 Yang, J.; Winter, M.; Besenhard, J. O. *Solid State Ionics*, **1996**, **90**(1-4): 281