

锂离子电池用金属锡电沉积层的储锂性能

王慧娟¹, 方文斌¹, 王建明¹, 万 辉¹, 沈 宸¹, 张鉴清^{1,2}, 曹楚南^{1,2}

(1. 浙江大学 化学系, 杭州 310027; 2. 中国科学院 金属研究所 腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 以铜箔为基体, 采用电沉积法制备锡电沉积层, 并将其制成锂离子电池用锡电极。采用扫描电子显微镜、X 射线能量分散分析、X 射线衍射、循环伏安和恒流充放电等对锡电极的物理性质和电化学性能进行表征。结果表明: 调整电沉积时间可以有效地改变锡沉积层的表面形貌; 电沉积 5 min 获得的网状多孔结构的锡沉积层具有较大的不可逆容量和较好的电化学循环性能; 电沉积较长时间制得的致密颗粒状金属锡电沉积层具有相对较大的可逆储锂容量, 但其在电化学循环过程中会出现容量衰退现象; 锡颗粒尺寸的降低有利于改进颗粒状金属锡电沉积层的储锂性能; 电沉积 15 min 制得的锡沉积层由粒径较小的颗粒组成, 经 30 次充放电循环后其可逆储锂容量为 400 mA·h/g。

关键词: 锡电极材料; 锂离子电池; 电沉积; 形貌; 容量

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

Lithium storage performance of electrodeposited tin coatings as electrode material for lithium-ion battery

WANG Hui-juan¹, FANG Wen-bin¹, WANG Jian-ming¹, WAN Hui¹, SHEN Chen¹, ZHANG Jian-qing^{1,2}, CAO Chu-nan^{1,2}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metal, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The electrodeposited tin coatings as electrode material for lithium-ion batteries were prepared by electroplating using copper foil as substrate, and their properties were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive analysis, X-ray diffractometry (XRD), cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge tests. The results show that the morphologies of the tin coatings may be effectively changed by adjusting the electroplating time. The Sn coating with porous network structure obtained by electroplating for 5 min shows large irreversible capacity and good electrochemical-cycling stability. The dense granular tin coatings obtained by electroplating for longer time display larger reversible lithium storage capacity, but the capacity decay occurs during the electrochemical cycling. For the dense granular tin coatings, smaller tin grain size improves the lithium storage performance. The dense granular tin coating with smaller grain size obtained by electroplating for 15 min presents reversible capacity of 400 mA·h/g after 30 cycles.

Key words: Sn electrode material; lithium ion batteries; electroplating; morphology; capacity

锂离子电池具有输出电压高、比容量大、放电电压平稳及安全性好等优点, 已成为新型二次化学电源领域研究与开发的热点之一, 其性能的改进主要依赖

于正、负极活性材料性能的提高^[1-2]。目前, 商业化应用的负极材料主要是石墨类材料, 其理论比容量相对较低(372 mA·h/g), 同时存在首次充放电效率低、有机

溶剂共嵌入等缺点。随着对高容量锂离子电池需求的增加,人们开始寻找能代替碳材料的高容量负极材料^[3-7]。金属锡能与锂形成 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 合金,其理论比容量可达 $993 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,远高于石墨类材料的,且该合金的充放电过程中不存在溶剂的共嵌入,不会发生类似石墨材料的剥层现象,对溶剂选择性友好。锡的加工性能和导电性能良好,对环境的敏感性没有碳材料的明显。因此,锡基负极材料在锂离子电池研究领域受到较广泛关注^[8-13]。

锂离子电池锡基负极材料的制备方法较多,主要有化学还原法、物理法和电沉积法等^[14]。与粉末材料相比,电沉积法制备的电极材料可以不必使用导电剂和粘结剂,所得的镀层和基体的结合力更好,且操作简单、成本低^[15-16]。目前,在采用电沉积法制备金属锡负极材料方面已有一些研究^[7, 15],但是关于电沉积条件对锡沉积层物理性质和电化学性能影响的报道相对较少。本文作者采用改进的电沉积工艺,以铜箔为基体,制备了金属锡沉积层。通过改变沉积时间得到了不同形貌的电沉积层,进而探讨不同沉积层的电化学储锂性能。

1 实验

1.1 锡电沉积层的制备

采用碱性镀锡工艺在厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的紫铜箔上电沉积金属锡。铜箔先在稀盐酸(浓盐酸与水的体积比为 1:10)中浸泡几分钟以除去表面的氧化物,然后分别用丙酮和去离子水清洗。电镀液的组成见表 1,对电极采用石墨电极,温度控制在 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$,电流密度为 0.5 A/dm^2 。电沉积 5、15 和 30 min 所获得的电极分别标记为 S_1 、 S_2 和 S_3 电极。

1.2 充放电性能测试

将不同锡电极在充满氩气的手套箱中分别组装成电池,以金属锂为对电极、聚丙烯微孔膜为隔膜,电解液为 $\text{LiPF}_6(1 \text{ mol/L}) + \text{EC-DMC}$ (体积比 1:1)的混合溶液。恒电流充放电性能测试采用多通道武汉力兴 PCBT-138-320 型电池程控测试仪。电流密度为 100 mA/g ,控制电位在 $0.05 \sim 2.00 \text{ V}$ 之间。活性材料的质量通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测得。

1.3 循环伏安测试

利用 Arbin BT-2000 测试仪对三电极模拟电池进行循环伏安测试。扫描速率为 0.5 mV/s ,扫描范围为

$0 \sim 2 \text{ V}$ 。先从 2 V 扫到 0 V ,然后回扫。

1.4 结构表征

电沉积层的结构通过 X 射线薄膜衍射分析(XRD, Rigaku D/Max 2550)测定。以 Cu 靶 K_α 线为辐射源,管电压为 40 kV ,电流为 30 mA ,步长 0.02° ,每步时间 0.1 s ,扫描范围为 $10^\circ \sim 85^\circ$ 。表面组成通过 X 射线能量分散分析仪(EDAX, GENE IS 4000)测定,电沉积层表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM, Philips model XL30)表征。为了测定锡沉积层的厚度,电极样品除了一侧面外其他面用环氧树脂涂封,未涂封的侧面经 2000#砂纸打磨和抛光处理后,采用 SEM 观测电极侧面,测量锡沉积层的厚度。

表 1 电镀液的组成

Table 1 Composition of electroplating bath

Material	Concentration/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
$\text{Na}_2\text{SnO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
NaOH	18
NaAc	32
OP	0.5

2 结果与讨论

2.1 表面与结构表征

图 1 所示为电沉积不同时间而得到的沉积层的 SEM 像。由图 1 可见,电沉积时间能够明显改变沉积层的表面形貌。电沉积 5 min 获得的沉积层 S_1 呈现网状多孔结构,沉积颗粒呈条形且结晶度相对较低,不同颗粒之间以及颗粒与基体之间的电接触较差。而较长时间(15 min 或 30 min)电沉积得到的镀层呈现结晶度较高的致密颗粒状沉积,沉积颗粒呈球形。电极样品侧面的 SEM 观测结果表明,随着沉积时间的延长,锡沉积层颗粒明显增大。 S_1 、 S_2 和 S_3 电极的锡层厚度分别为 3.35 、 5.75 和 $9.30 \mu\text{m}$ 。

图 2 所示为沉积层 S_2 的 EDAX 谱。由图 2 可见,沉积层主要由锡元素组成,EDAX 谱中代表铜元素的峰是由铜基体引起的。在电沉积层 S_2 的 XRD 谱(见图 3)中,分别在 2θ 为 30° 、 32° 、 45° 、 55° 和 65° 处出现了金属锡的特征衍射峰(PDF No.04-0673),表明所制备的沉积层为四方晶型的金属锡。在 2θ 为 50° 和 75° 附近的两个峰是铜基体的特征衍射峰。强度较高且峰形尖锐的衍射峰表明金属锡沉积层 S_2 具有较高的结晶度。

2.2 电化学性能

图 4 所示为 3 种锡电极在不同电化学循环时的充放电曲线, 相应的循环性能曲线和充放电电流效率曲线分别如图 5 和 6 所示。电沉积 5 min 制得的锡电极

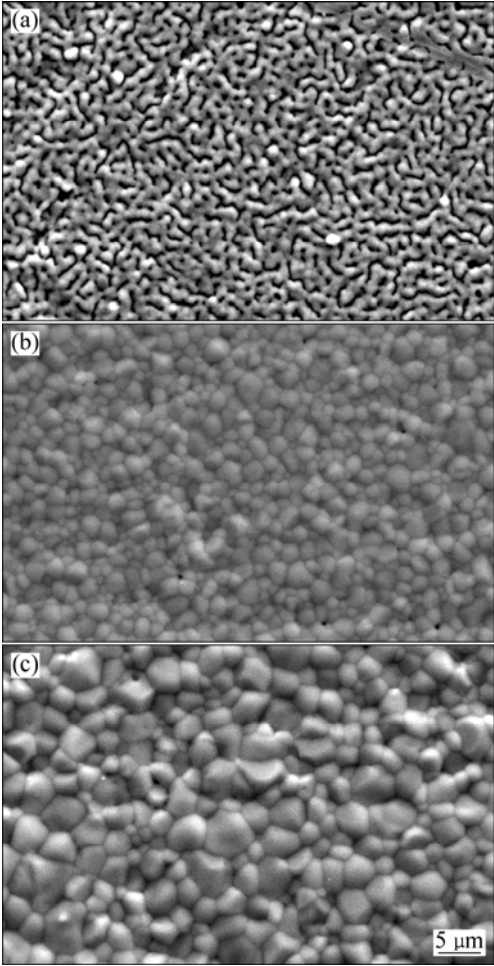


图 1 不同电沉积层的 SEM 像

Fig.1 SEM images of various electrodeposition coatings: (a) S₁ electrode; (b) S₂ electrode; (c) S₃ electrode

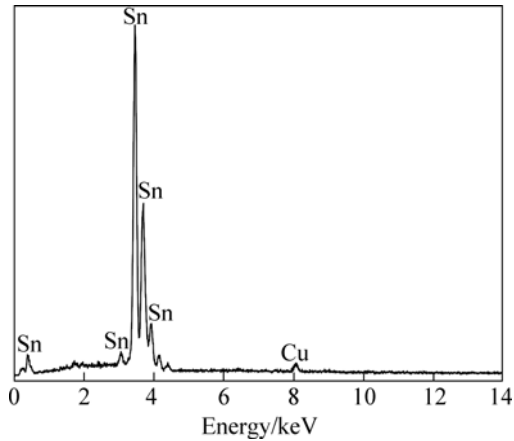


图 2 S₂ 电极的 EDAX 谱

Fig.2 EDAX pattern of S₂ electrode

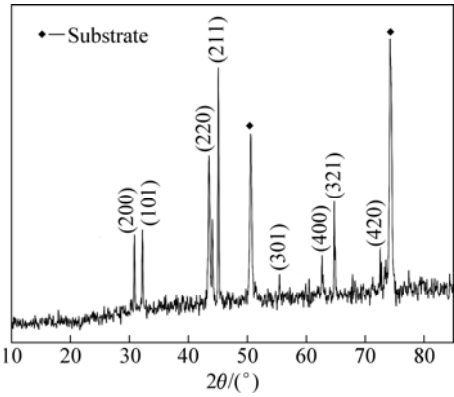


图 3 S₂ 电极的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of S₂ electrode

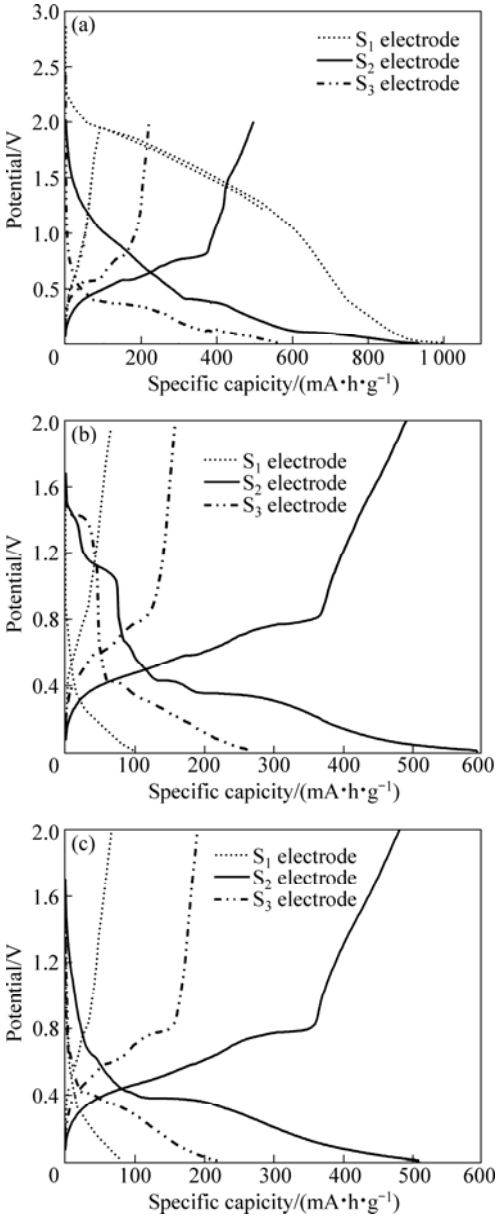


图 4 循环不同次数后锡电极的充放电曲线

Fig.4 Charge-discharge curves of tin electrodes after different cycles: (a) First cycle; (b) Second cycle; (c) Fifth cycle

S_1 首次循环的不可逆容量较大, 库仑效率很低, 只有 8.4%; 在第 2 次循环时库仑效率升至 66%, 之后随着循环次数的增加, 库仑效率略有增加并逐渐趋于稳定; 30 次循环后库仑效率接近 90%。金属锡电极的不可逆容量一般是由固体/电解质相界面膜(SEI)的形成和电解液的分解引起的^[17-19]。由不同电沉积层的 SEM 像(见图 1)可知, 锡电极 S_1 为具有高比面积的网状多孔结构, 这会引起大面积 SEI 膜的形成和较大量电解液的分解, 从而导致 S_1 电极在初始电化学循环过程中高的不可逆容量。而活性物质锡较低的结晶度、不同颗粒之间以及颗粒与基体之间较差的电接触^[17], 则导致 S_1 电极在充放电过程中的较大极化, 因而可逆容量较小(低于 100 mA·h/g)。

电沉积 15 min 制得的锡电极 S_2 的第一次放电(嵌锂)容量为 950 mA·h/g, 接近理论容量, 第一次充电(脱锂)容量为 500 mA·h/g, 库仑效率为 53%; 在第二次循

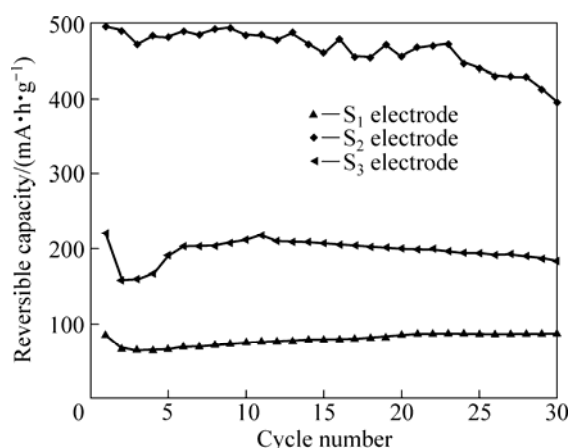


图 5 不同锡电极的电化学循环性能

Fig.5 Electrochemical-cycling performances of various tin electrodes

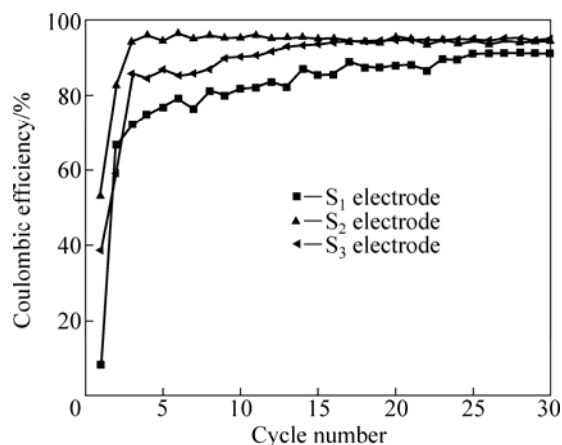
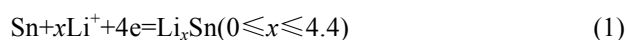


图 6 不同锡电极的库仑效率

Fig.6 Coulombic efficiency of various tin electrodes

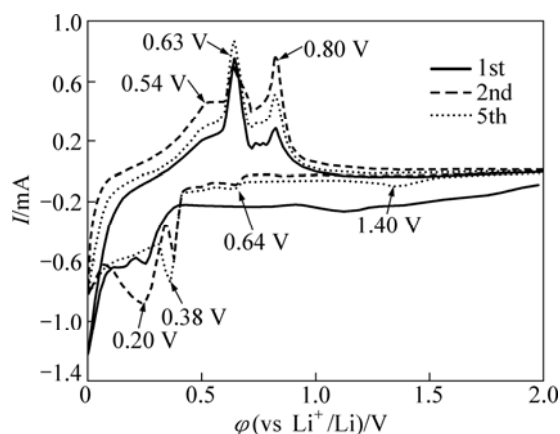
环放电(嵌锂)曲线中出现了 1.20~1.10 V、0.50~0.35 V 和 0.30~0.20 V 3 个电压平台, 对应于金属锡的不同嵌锂阶段, 在 1.4 V 附近不太明显的电压平台可能起源于 SEI 膜的形成^[19]。 S_2 电极第二次循环的库仑效率为 82%, 之后库仑效率保持在 95% 左右。电沉积 30 min 制得的锡电极 S_3 显示出与 S_2 电极相似的电化学行为, 但其嵌/脱锂容量显著低于 S_2 电极的。 S_2 电极表面的金属锡颗粒粒径明显小于 S_3 电极的, 即 S_2 电极具有较大的比表面积, 因此, S_2 具有较多的嵌/脱锂位置, 在充放电过程中极化较低, 嵌/脱锂容量相对较大。

锡电极在电化学循环过程中主要发生如下可逆嵌/脱锂反应^[8]:



由图 5 可见, 在电化学循环过程中, 锡电极 S_2 的可逆储锂容量为 400~500 mA·h/g, 显示出良好的电化学性能。在金属锡嵌锂过程中, 金属晶格会发生较大膨胀。这会导致锡颗粒的粉化和崩裂^[1], 引起活性颗粒之间以及颗粒与基体之间的电接触变差, 进而造成电极极化的增大和电化学容量的衰减。锡电极 S_2 和 S_3 在循环后期的容量衰减即是由上述原因引起的。在图 5 中还发现了一个现象, 即尽管 S_1 电极在充放电循环过程中, 可逆储锂容量较低, 但随着电化学循环的进行, 其可逆容量不仅没有衰减, 反而有所增加。 S_1 电极的网状多孔结构可以为锡颗粒在嵌锂过程中的体积膨胀提供空间, 能够有效避免其粉化, 因而显示出良好的电化学循环稳定性。上述现象表明, 通过制备具有多孔结构的锂离子电池金属负极材料, 可以提高其电化学循环稳定性。应该指出的是, 较薄的锡层在嵌/脱锂过程中的绝对体积变化相对较小, 有利于其晶格结构的稳定^[3, 8], 这也是 S_1 电极的电化学循环稳定性明显优于 S_2 电极的原因之一。

图 7 所示为 S_2 电极的循环伏安曲线。在第一次嵌锂过程中, 在 1.00~1.50 V 之间有一个宽而低的不可逆峰, 对应于电解液的分解和 SEI 膜的形成^[19-20]。在第一次嵌/脱锂后, 锡电极体积膨胀, 表面出现裂纹, 使电极比表面积增大, 电极与电解液的接触面积增大, SEI 膜的形成反应更易进行, 因此, 在第二次嵌锂过程中, 在 1.4 V 附近出现明显的不可逆峰。在之后的循环中, 电解液分解形成的 SEI 膜完整覆盖于电极表面, 阻止了电解液的进一步分解, 该不可逆峰逐渐消失^[21], 在第五次嵌锂过程中, 未发现对应于 SEI 膜形成的不可逆峰。锡电极 S_2 在嵌锂过程中分别在 0.64、0.38 和 0.20 V 附近出现 3 个还原电流峰, 在脱锂过程中分别在 0.80、0.63 和 0.54 V 附近出现相应的氧化电流峰。这分别对应于锡电极的不同嵌/脱锂阶段^[8]。上

图7 S₂电极的循环伏安曲线Fig.7 Cyclic voltammogram curves of S₂ electrode

述锡电极的循环伏安实验结果与其充放电特性基本是一致的。

3 结论

1) 采用电沉积法, 通过控制沉积时间, 在铜基体上分别制得网状多孔结构较薄的锡沉积层和较厚的致密颗粒状锡沉积层。

2) 网状多孔结构的较薄锡沉积层显示出较大的不可逆容量和较低的可逆储锂容量, 电化学循环稳定性良好。多孔结构特性和较小的厚度是其循环性能改进的主要原因。

3) 致密的颗粒状金属锡电沉积层具有相对大的可逆储锂容量, 但由于嵌锂导致的晶格膨胀, 其在电化学循环过程中会发生容量衰退现象; 而锡颗粒尺寸的降低, 有利于其可逆储锂容量的提高。

REFERENCES

[1] IDOTA Y, KUBOKA T, MATSUFUJI A, MAEKAWA Y, MIYASAKA T. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material[J]. *Science*, 1997, 276(5317): 1395–1397.

[2] 唐安平, 王先友, 伍文, 曹俊琪, 胡涛. 不同碳源对Li₃V₂(PO₄)₃正极材料性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(12): 2218–2223.

TANG An-ping, WANG Xian-you, WU Wen, CAO Jun-qi, HU Tao. Effects of different carbon sources on performance of Li₃V₂(PO₄)₃ cathode materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(12): 2218–2223.

[3] EHRlich G M, DURAND C, CHEN X, HUGENER T A, SUIB S L. Metallic negative electrode materials for rechargeable nonaqueous batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(3): 886–891.

[4] GUO Y G, HU Y S, MAIER J. Synthesis of hierarchically mesoporous anatase spheres and their application in lithium batteries[J]. *Chemical Communications*, 2006, 26: 2783–2785.

[5] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, TARASCON J M, VAN SCHALKWIJK W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(5): 366–377.

[6] HU Y S, KIENLE L, GUO Y G, MAIER J. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile TiO₂[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(11): 1421–1426.

[7] UI K, KIKUCHI S, KADOMA Y, KUMAGAI N, ITO S. Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 224–229.

[8] WINTER M, BESENHARD J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(1/2): 31–50.

[9] SHIN H C, LIU M L. Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(4): 582–586.

[10] HUANG L, WEI H B, KE F S, FAN X Y. Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimensional porous reticular Sn-Ni alloy electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(10): 2693–2698.

[11] BESENHARD J O, YANG J, WINTER M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68(1): 87–90.

[12] ZHANG W M, HU J S, GUO Y G, ZHENG S F, ZHONG L S, SONG W G, WAN L J. Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(6): 1160–1165.

[13] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, NOVAK P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(10): 725–763.

[14] WACHTLER M, WINTER M, BESENHARD J O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 105(2): 151–160.

[15] ZHAO H P, JIANG C Y, HE X M, WAN C R. Advanced structures in electrodeposited tin base anodes for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 7820–7826.

[16] YANG J, WINTER M, BESENHARD J O. Small particle size

- multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 90(1/4): 281–287.
- [17] BEAULIEU L Y, BEATTIE S D, HATCHARD T D, DAHN J R. The electrochemical reaction of lithium with tin studied by in situ AFM[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(4): A419–A424.
- [18] BEAULIEU L Y, HATCHARD T D, BONAKDARPOUR A, FLEISCHAUER M D, DAHN J R. Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(11): A1457–A1464.
- [19] INABA M, UNO T, TASAKA A. Irreversible capacity of electrodeposited Sn thin film anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 473–477.
- [20] KIM M G, CHO J. Reversible and high-capacity nanostructured electrode materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(10): 1497–1514.
- [21] BEATTIE S D, HATCHARD T, BONAKDARPOUR A, HEWITT K C, DAHN J R. Anomalous, high-voltage irreversible capacity in tin electrodes for lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(6): A701–A705.

(编辑 龙怀中)