

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

新型三维网状锡-钴合金负极材料的结构与性能

黄 令* 江宏宏 柯福生 樊小勇 庄全超 杨防祖 孙世刚

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要 应用电沉积技术制备了三维网状结构的 Sn-Co 合金负极材料, 采用 XRD、SEM 和电化学方法考察了该负极材料的结构和性能。XRD 分析表明, 该三维网状结构的 Sn-Co 合金镀层为六方固溶体结构。其电化学性能测试表明: 三维网状结构 Sn-Co 合金微晶电极的性能稳定, 其首次放电容量高达 $493.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库仑效率达 80.03%, 而平面结构 Sn-Co 合金电极的首次库仑效率为 63.47%。经 50 周充放电循环后, 三维网状结构 Sn-Co 合金电极的放电容量为 $329.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电容量保持率为 66.8%; SEM 分析表明: 三维网状 Sn-Co 合金电极表面是由大小不一、高低不同的“岛”紧密排列在一起;“岛”和多孔结构的存在, 缓冲了锂嵌入时体积的膨胀, 部分抑制了材料结构的变化, 减缓了电极容量的衰减, 改善了电极的循环性能。

关键词: 电沉积, 三维网状 Sn-Co 合金, 锂离子电池, 电化学性能

中图分类号: O646

Structure and Properties of Three-dimensional Reticular Sn-Co Alloy Electrodes as Anode Material for Lithium Batteries

HUANG, Ling* JIANG, Hong-Hong KE, Fu-Sheng FAN, Xiao-Yong
ZHUANG, Quan-Chao YANG, Fang-Zu SUN, Shi-Gang

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract The three-dimensional reticular Sn-Co alloy deposits were prepared by electroplating. The structure and electrochemical performance of the electroplated three-dimensional reticular Sn-Co alloys have been investigated in detail. Experimental results show that the Sn-Co alloy film is of hexagonal solid solution, with Sn as the solvent, Co as the solute. Electrochemical tests show that the three-dimensional reticular Sn-Co alloy coating electrodes can deliver a discharge capacity of $493.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the first cycle. At the 50th cycle the charge was $329.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. The three-dimensional reticular structure in Sn-Co alloy electrode was beneficial in reducing the irreversible capacity of Sn-Co alloy electrode at initial charge-discharge, and in relaxing the volume expansion during cycling, which improved the cyclability of Sn-Co alloy electrode. They are also beneficial to diffusion of Li into /out of macroporous materials, and improve coulomb efficiency in charge-discharge cycle.

Keywords: Electroplating, Three-dimensional reticular Sn-Co alloy, Lithium ion battery, Electrochemical performance

目前, 商品化锂离子电池负极材料均采用石墨化碳材料, 其容量已达到其极限值。因此, 开发新型非碳类负极材料已成为研究的热点。自从 Idota 等^[1]报道非晶态锡氧化物作为锂离子二次电池的负极材

料具有很高的容量后, 锡基材料就成为人们研究开发的新热点, 但由于锂的反复嵌脱导致材料体积变化较大, 该类电极在充放电过程中逐渐粉化, 导致活性材料失效, 因此这类材料存在首次充放电效率低

Received: June 19, 2006; Revised: August 28, 2006. *Correspondent, E-mail: huangl@xmu.edu.cn.

国家重点基础研究和发展规划(973 项目, 2002CB211804)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

和循环性能较差等缺点,至今未能实现商业化.近年来国内外许多学者致力于改善锡基负极材料的性能等方面的研究,基于“Buffer Matrix”的概念,将活性相分散到非活性相载体中,以期提高锡基材料的循环性能,众多研究者选择锡基合金电极作为锂离子二次电池负极材料新的研究重点.锡基合金材料的制备方法有高能球磨^[2]、磁控溅射^[3]、电子束蒸镀^[4]、电沉积^[5]等方法,其中电沉积具有设备成本低,操作简单,能直接在铜集流体上沉积一层可与锂反应的活性材料,并且可通过控制沉积条件改变活性材料结构等优点受到研究者的青睐.通过电沉积方法已获得了 Sn-Ni、Sn-Cu、Sn-Co 以及 Sn-Zn 合金材料^[6-9].国内也开展了锡负极材料的研究^[10-14].目前未见有关三维网状结构的 Sn-Co 合金材料及其性能的报道,因此,本文通过电沉积技术制备三维网状结构的 Sn-Co 合金负极材料,经 X 射线衍射和扫描电镜分析材料的相结构和表面形貌,再以它们作正极,金属锂为负极组装成 2025 扣式电池,测试其电化学嵌脱锂性能.

1 实验

1.1 三维网状结构锡-钴合金微晶电极的制备

制备锡-钴微晶电极的电解液由 75 g·L⁻¹ 锡酸钠, 150 g·L⁻¹ 酒石酸钾钠, 20 g·L⁻¹ 柠檬酸钾, 3.5 g·L⁻¹ 氯化钴组成,以盐酸调节溶液 pH=7.5,分别以平板铜、泡沫铜作阴极,金属钛网为阳极.沉积电流密度是 10 mA·cm⁻²,温度为 55℃.

电沉积前基底依次经丙酮、稀盐酸处理后用二次蒸馏水冲洗.所用试剂皆为分析纯,溶液用二次蒸馏水配制.将施镀后的 Sn-Co 合金镀片于 105℃ 真空干燥 24 h,立刻放入充满氩气的手套箱备用.

1.2 三维网状结构 Sn-Co 合金镀层的物相及表面形貌分析

XRD 分析用 Xpert PRO X 射线衍射仪, Cu 靶, K 辐射源,管电压 40 kV,管电流 30.0 mA,扫描范围 20°~90°,2θ 步长 0.016°,每步间隔 10 s.试样的表面形貌分析使用 LEO-1530 场发射扫描电镜.

1.3 三维网状 Sn-Co 合金微晶电极的电化学性能测试

在充满氩气的手套箱中将该合金电极组装成 2025 型扣式电池,以纯锂片为负极, Sn-Co 合金电极片(样品 A:平面型 Sn-Co 合金微晶电极;样品 B:三维网状 Sn-Co 合金微晶电极)为正极,电池隔膜为微

孔聚丙烯膜(Celgard2400),注入适量的 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+DMC+DEC(体积比为 1:1:1)电解液.将装配后的电池从手套箱取出,迅速封口.用 BTS 型电池通用测试仪(新威)以 50 mA·g⁻¹ 的电流密度在 0.05~1.5 V 范围内作恒流充放电测试.本实验中,把锂嵌入活性材料、电压下降的过程规定为放电过程.相反,脱锂、电压上升过程规定为充电过程.

2 结果与讨论

2.1 锡-钴镀层的 XRD 分析

图 1 给出的是锡-钴合金镀层的 XRD 谱图.对照标准卡可知,镀层属于六方晶系结构的 Co₃Sn₂ 合金,表明该锡-钴合金当为六方固溶体结构,锡为溶剂,钴是溶质.由于体系存在消光,故相应的 XRD 谱线在 2θ 为 30.44°, 37.48°, 76.66°, 80.87° 处出现了衍射峰,其各自对应的是 Co₃Sn₂ 合金的 (101)、(331)、(203)、(300) 晶面.

2.2 三维网状锡-钴合金微晶电极的电化学性能

图 2 给出的是平面 Sn-Co 合金微晶电极(样品 A)和三维网状 Sn-Co 合金微晶电极(样品 B)在第 1、5、10、15 周循环的充放电曲线.从该图可以看出,两种结构的锡-钴合金微晶电极的充放电曲线的特征基本一致,铜基体的粗糙程度并不影响锡钴合金电极充放电的基本性质,由此可以推断出活性材料的化学性质并不受基体表面粗糙程度的影响^[15].锡-钴合金电极在放电过程中,电压缓慢地下降,没有出现类似纯 Sn 电极在放电时出现的 0.70 V、0.55 V 或者 0.45 V 的电位平台(如图 3).而在充电时,电位是平稳地缓慢上升,也没有出现像纯锡电极那样的充电电位平台.由此可推断,锂在嵌入锡钴合金活性材料过程中,锡几乎不会从合金材料中分离出来,与锂发生合金化反应.而是生成三元无定型 Li-Sn-Co 合金^[7].

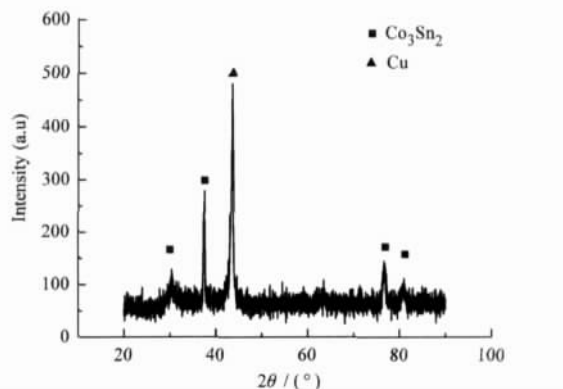


图 1 锡-钴合金镀层的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the Sn-Co alloy coating

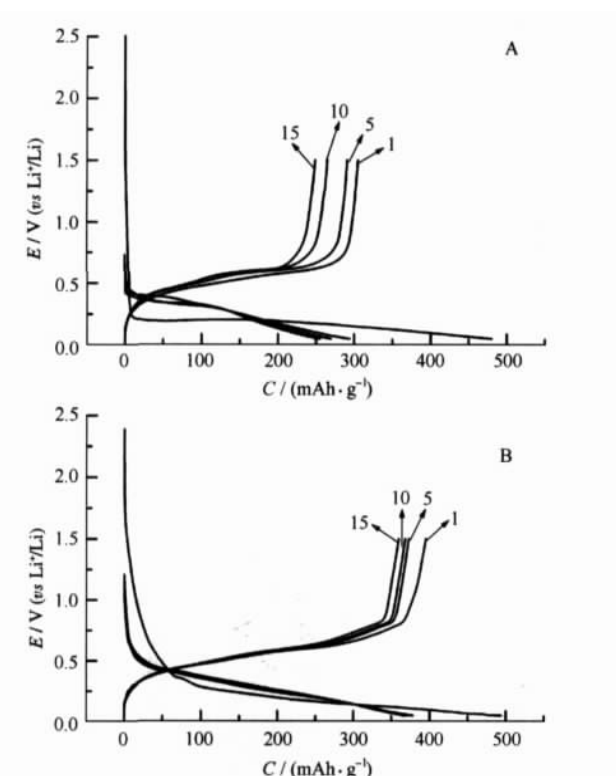


图2 不同结构锡-钴合金电极的充放电曲线
Fig.2 Charge/discharge curves of different Sn-Co alloy electrodes
A) planar Sn-Co alloy electrode,
B) three-dimensional reticular Sn-Co alloy electrode

图4示出样品A和B的放电循环性能。由图可见,电沉积三维网状Sn-Co合金微晶电极的充放电性能明显优于平面型Sn-Co合金微晶电极。样品A、B的首次放电容量分别是480.4、493.4 mAh·g⁻¹;首次充放电的库仑效率分别为63.47%、80.03%。表明Sn-Co合金微晶电极的三维网状结构有利于提高电极的首次充放电的库仑效率。经过50周循环后,样品A、B的放电容量分别为306.4、329.6 mAh·g⁻¹,放电容量保持率分别达到63.78%和66.79%。从该图可知,在50周循环中,三维网状Sn-Co合金电极的放电容量比较稳定,直至43次循环后其容量略有衰减。而且,每次循环的库仑效率都高于95%。而平面结构的Sn-Co合金电极,其前50周放电容量不够稳定,大致可划分为四个区间:第一个区间是前15周循环,该区间内放电容量急剧下降,这可能归因于电解液的分解、材料体积的膨胀导致部分材料失效以及材料结构的变化;第16~40周循环为第二个区间,该区间内放电容量缓慢地上升。这可能由于重新参与与锂反应的活性材料的所产生的容量要大于其衰减容量的总和;第三个区间(充放电第41~

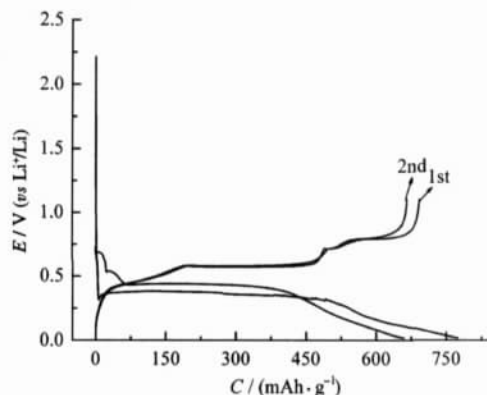


图3 Sn电极前2次循环的充放电曲线
Fig.3 Charge/discharge curves of the pure Sn electrode

45周),此时由于增加的容量和衰减的容量达到短暂的平衡,电极的总放电容量就趋于稳定,几乎不衰减;但此后就进入了第四个区间,即容量不断衰减区间。在这个区间内,电极增加的容量逐渐小于其衰减的容量,造成了电极容量的不断衰减。

2.3 充放电前后锡-钴合金材料表面的SEM分析和锂嵌脱行为初探

图5示出平面铜和泡沫铜基底表面形貌。从图5(a)可知,平面铜基底经除油、除锈后,其表面相对比较平整。而泡沫铜基底(图5(b))则表现出明显的三维多孔结构,其孔径为100 μm左右,孔与孔之间有宽约30 μm的“棱”相连接,其“棱”是由大小不一、高低不同的“岛”紧密排列在一起组成的,见图5(c)。图6表明,平面Sn-Co合金镀层和三维网状Sn-Co合金镀层的表面形貌基本沿袭了基体的形貌。

图7(a)是平面Sn-Co合金电极经历充放电一周后的表面形貌,由图可以看出,活性材料已出现较宽的裂纹,这些裂纹将原本平整的表面(如图6(a))划分成大小不一的“岛”,这可能是由于嵌锂时锂离子

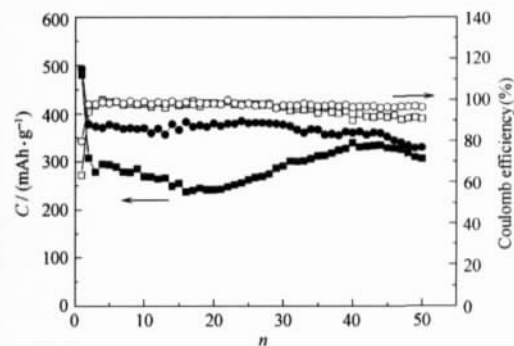


图4 不同结构Sn-Co合金电极的循环性能和库仑效率曲线
Fig.4 Cycle performance and coulombic efficiency of the different Sn-Co alloy electrodes
(○, □) sample A, (●, ■) sample B.

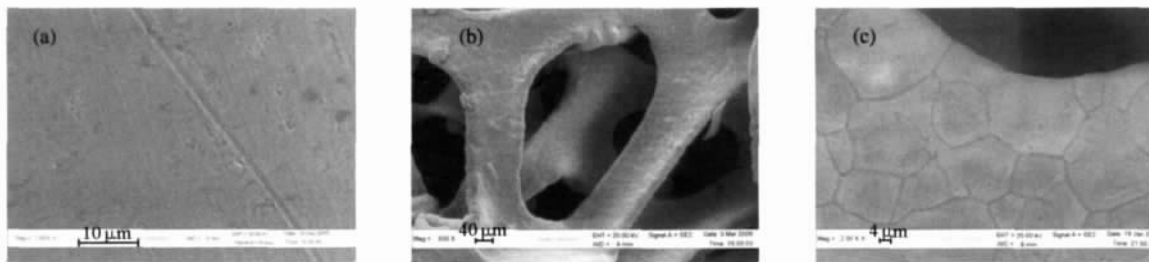


图5 电极集流体的 SEM 图

Fig.5 SEM images of current collector

(a) planar copper $\times 2000$; (b) and (c): three-dimensional reticular copper, (b) $\times 800$; (c) $\times 2000$

在活性材料内部占据了部分空间,原子间的相互挤压使得活性材料内部产生应力,因而活性材料在应力集中的地方会出现裂纹,且由于应力的不均匀性,从而导致“岛”的大小不一致^[7]. 锂脱出后,材料收缩、团聚使得“岛”边缘微微向上翘起,部分活性材料已经剥离了集流体(如图 7(a)). 这部分活性材料就会失去导电能力,从而失去“活性”,使得部分锂积累在失去活性的材料之中成为“死锂”,这可能就是导致平面 Sn-Co 合金电极首次不可逆容量大,以及第二个循环中放电容量保持率低的主要原因. 平面 Sn-Co 合金电极的放电容量循环曲线出现四个区间,这可能与充放电过程中电极表面的结构变化有关. 在第一、二个循环之间的容量衰减很大,可能与部分活性材料失去电子联系有关. 首次循环后平面

Sn-Co 合金电极表面出现裂缝,而且裂纹边缘微微向上翘起,这样就有了足够的空间来缓冲此后循环中(第二次以后的循环)的体积膨胀,减小了活性材料内部的压力,大大降低了材料再次出现裂纹的机会,因此其由于体积膨胀导致的那部分衰减的容量有所降低. 由此,每个循环重新加入参与反应的活性材料所增加的容量由最初的小于每个循环的衰减容量过渡到大于每个循环中衰减的容量. 当所有活性材料全部参与反应后,又出现每个循环增加的容量等于、小于衰减的容量的过程.

三维网状 Sn-Co 合金电极首次充放电后电极表面形貌如图 7(b). 从该图上可以看出,充放电前后材料表面没发生很大的变化,只是部分“岛”上有细微的裂纹. 此时锂在嵌入活性材料时产生的应力大

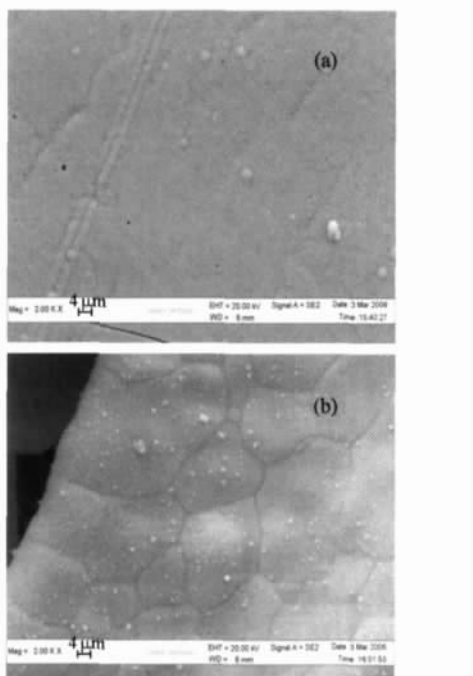


图6 电沉积 Sn-Co 合金材料的 SEM 图

Fig.6 SEM images of electrodeposited Sn-Co alloy materials

(a) planar Sn-Co alloy material;
(b) three-dimensional reticular Sn-Co alloy material

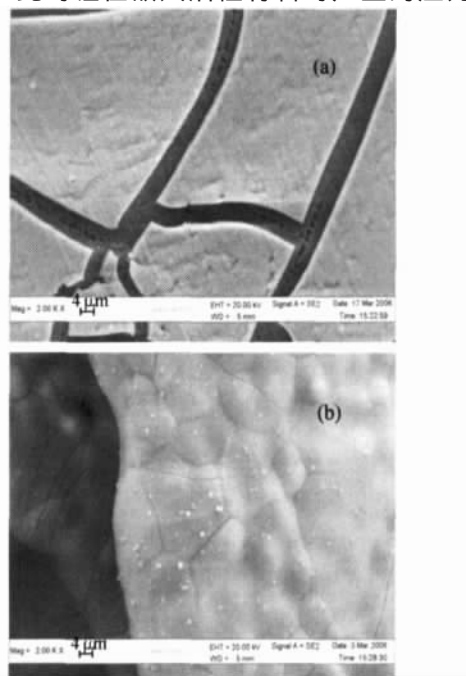


图7 Sn-Co 合金电极经充放电一周后的 SEM 图

Fig.7 SEM images of Sn-Co alloy electrodes after 1st charge-discharge

(a) planar Sn-Co alloy material;
(b) three-dimensional reticular Sn-Co alloy material

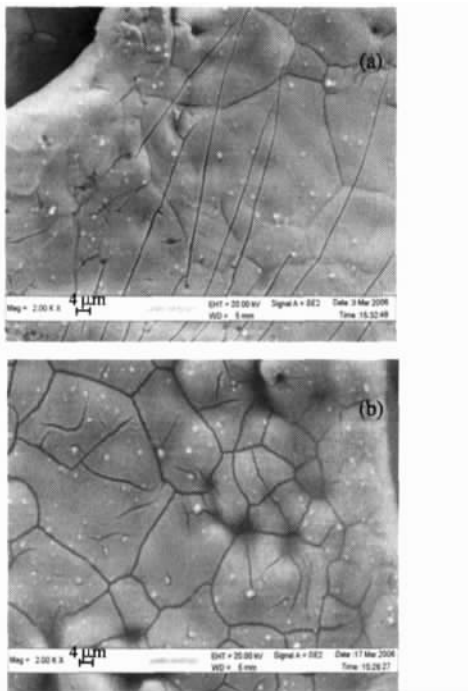


图 8 三维网状 Sn-Co 电极循环后的 SEM 图
Fig.8 SEM images of three-dimensional reticular Sn-Co alloy electrodes
(a) after 5th and (b) after 15th charge-discharge

部分可能分散在“岛”边缘,而且由于“岛”的高低不同以及“岛”与“岛”之间有一定的空间间隙,防止了像平面 Sn-Co 合金电极那样活性材料剥离集流体导致材料失效的现象.因此,首次的可逆容量由平面 Sn-Co 合金电极的 63.47%提高至 80.03%.图 8 分别表示三维网状 Sn-Co 合金电极在充放电循环 5 周和 15 周后的表面形貌,从该图发现,随着锂不断的嵌入脱出,表面的微裂纹逐渐增多,且裂纹的尺寸也在增大,但仍小于平面 Sn-Co 合金电极经历一周充放电循环后的裂纹宽度(参见图 7),表明该电极的三维多孔结构能缓解电极在充放电过程的体积膨胀.同时 Sn-Co 合金电极的三维多孔结构能使电解液与活性材料能充分接触,使电极放电容量较快达到稳定.因此 Sn-Co 合金电极的三维多孔结构能缓解锂嵌入/脱出时引起的合金结构变化,部分抑制体积膨胀,减缓了锂的滞留或积累现象,并因此提高了该合金电极的充放电效率和循环性能.总之,多孔结构的活性材料能改善合金电极的充放电性能.

3 结 论

(1) 通过电沉积技术获得了三维多孔结构的 Sn-Co 合金材料, XRD 结果表明其物相为六方晶系结构的 Co_3Sn_2 合金. (2) 三维多孔结构 Sn-Co 合金电极

的性能优于平面 Sn-Co 合金电极,其首次放电容量为 $493.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次库仑效率高达 80.03%(平面 Sn-Co 电极为 63.47%).经 50 周循环后,放电容量为 $329.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 66.79%. (3) 平面 Sn-Co 合金电极的不稳定性能与该电极在首次充放电出现较宽的裂纹有关,在充放电循环初期,电极的活性材料可能是缓慢参与反应.而三维多孔结构 Sn-Co 合金电极能使电解液与活性材料能充分接触,使电极放电容量很快达到稳定.三维结构 Sn-Co 电极的多孔结构和表面“岛”的存在,缓冲了锂嵌入时材料体积的膨胀,部分抑制了活性材料结构的变化,减缓了电极的容量衰减,改善了其循环性能.

References

- 1 Idota, Y.; Mishima, M. Nonaqueous secondary battery. Euro. Pat. A1, EP0651450. 1995
- 2 Xia, Y. Y.; Sakai, T.; Fujieda, T. J. Electrochem. Soc., 2001, 148 (5): A471
- 3 Lee, S. J.; Lee, H. Y.; Jeong, S. H. J. Power Sources, 2002, 111(2): 345
- 4 Kim, Y. L.; Lee, S. J.; Baik, H. K.; Lee, S. M. J. Power Sources, 2003, 119-121: 106
- 5 Crosnier, O.; Brousse, T.; Devaux, X.; Fragnaud, P.; Schleich, D. M. J. Power Sources, 2001, 94(2): 169
- 6 Mukaibo, H.; Sumi, T.; Yokoshima, T. Electrochemical and Solid State Letters, 2003, 6: A218
- 7 Tamura, N.; Fujimoto, A.; Kamino, M. Electrochim. Acta, 2004, 49(12): 1949
- 8 Wang, L. B.; Kitamura, S.; Sonoda, T. J. Electrochem. Soc., 2003, 150: A1346
- 9 Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M. J. Power Sources, 2002, 107(1): 48
- 10 Cheng, X. Q.; Shi, P. F. Chinese Journal of Power Sources, 2003, 27: 172 [程新群, 史鹏飞. 电源技术(Dianyuan Jishu), 2003, 27: 172]
- 11 Shu, J.; Cheng, X. Q.; Shi, P. F. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(11): 1502 [舒 杰, 程新群, 史鹏飞. 哈尔滨工业大学学报(Harbin Gongye Daxue Xuebao), 2004, 36(11): 1502]
- 12 Pu, W. H.; Ren, J. G.; Wan, C. R.; Du, Z. M. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(1): 86 [蒲薇华, 任建国, 万春荣, 杜志明. 无机材料学报(Wuji Huaxue Xuebao), 2004, 19(1): 86]
- 13 Shu, J.; Cheng, X. Q.; Shi, P. F.; Ma, S. B. Chinese Journal of Power Sources, 2005, 29(4): 217 [舒 杰, 程新群, 史鹏飞, 马少斌. 电源技术(Dianyuan Jishu), 2005, 29(4): 217]
- 14 Mi, C. H.; Zhang, X. G.; Cao, G. S. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(3): 283 [米常焕, 张校刚, 曹高邵. 无机化学学报(Wuji Huaxue Xuebao), 2003, 19(3): 283]
- 15 Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Kamino, M.; Fujitani, S. J. Electrochem. Soc., 2003, 150(6): A67