

• 研究论文 •

锂离子电池薄膜锡负极材料的制备及容量衰减机理研究

樊小勇^a 庄全超^a 许金梅^a 江宏宏^a 黄 令^a
董全峰^{a,b} 孙世刚^{*,a}^(a) 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005)^(b) 厦门大学宝龙电池研究所 厦门 361005)

摘要 以电镀的方法在铜基底上沉积薄膜锡作为锂离子电池负极材料. 运用 X 射线衍射、扫描电镜、电化学循环伏安、电化学充放电和交流阻抗等多种方法对其结构和性能进行表征和研究. 结果表明所制备的薄膜锡电极主要为四方晶系结构, 其初始放电(嵌锂)容量为 $709 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充电(脱锂)容量为 $561 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 电化学循环伏安研究发现在嵌/脱锂过程中薄膜锡经历了多种相变过程. 电化学阻抗谱结果说明, 首次嵌锂过程中当电极电位达到 1.2 V 在电极表面形成 SEI 膜, 而当电极电位低于 0.4 V 表面 SEI 膜出现破裂, 归因于体积膨胀所致. SEM 研究表明 30 次充放电循环后薄膜锡负极出现龟裂现象.

关键词 锂离子电池; 负极材料; 薄膜锡; 电镀

Preparation and Capacity Fading Mechanism of Tin Thin Film as Anode of Lithium-ion Battery

FAN, Xiao-Yong^a ZHUANG, Quan-Chao^a XU, Jin-Mei^a JIANG, Hong-Hong^a
HUANG, Ling^a DONG, Quan-Feng^{a,b} SUN, Shi-Gang^{*,a}^(a) State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)^(b) Xiamen University-Powerlong Battery Research Institute, Xiamen 361005)

Abstract Tin thin film coated on Cu substrate as anode of lithium-ion battery was prepared by electroplating. Its structure and properties were characterized and studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry, charging/discharging test and AC impedance method. XRD patterns indicate that the tin thin film exhibits a structure of tetragonal crystal. The first discharge and charge capacities of the tin thin film electrode were determined to be 709 and 561 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Cyclic voltammetric results illustrated that multi-phase changes occurred during the lithiation and delithiation. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results indicated that SEI film was begun to form on the surface of tin thin film electrode at 1.2 V, and then break down below 0.4 V because of large volume expansion. SEM investigations revealed that the tin thin film electrode appeared serious cracks after 30 charging and discharging cycles.

Keywords lithium-ion battery; anode material; tin thin film; electroplating

随着便携式电子设备(如数码相机、手机和笔记本电脑)、电动汽车(EV)、混合动力汽车等对电池性能要

求的不断提高, 开发高比能量锂离子电池的迫切性越来越突出. 众所周知, 锂离子电池整体性能主要取决于电

* E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

Received December 28, 2005; revised April 20, 2006; accepted September 14, 2006.

国家重点基础研究和发展规划(973 项目)(No. 2002CB211804)资助项目.

池材料的性能, 所以研制新型高比能量电池材料一直是锂离子电池研究热点. 负极材料作为决定电池材料整体性能的关键之一得到广泛深入的研究. 目前商品化的锂离子电池负极主要采用石墨材料. 但是石墨负极材料的理论质量比容量($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和体积比容量不高, 限制了其在电动汽车等动力设备上的应用. 自 1997 年富士公司首先发现 SnO_2 作为锂离子电池负极材料具有高的质量比容量和体积比容量以来, 锡及锡基负极材料引起了广泛的关注^[1]. 目前, 普遍认为锡作为锂离子电池负极材料的主要缺点是在其与锂合金化的过程中体积膨胀率高. 目前解决的方法主要有三个: (1)合成薄层, 减小颗粒尺寸来缓解部分体积膨胀^[2,3]; (2)与非活性金属形成合金^[4,5]; (3)与活性材料形成复合物^[6~9]. 由于薄膜金属的制备较为容易, 金属电极在薄膜电池中的应用引起了极大的研究兴趣. 然而, 对薄膜负极材料容量衰减机理, 特别是从界面角度对容量衰减机理的研究还有待深入. 我们通过电镀的方法制备薄膜锡负极, 通过充放电循环、循环伏安扫描、交流阻抗、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等方法对薄膜锡电极容量衰减机理进行了研究.

1 实验部分

1.1 电极制备

薄膜锡电极通过电镀的方法制备. 首先将 5 g 锡酸钠溶解于 100 mL 蒸馏水中, 过滤得到澄清滤液. 用氢氧化钠调节溶液 pH 值到 11~13, 然后添加蒸馏水使镀液体积为 200 mL. 电镀用的铜片基底首先用丙酮擦洗除去表面的油污, 然后用稀盐酸浸泡片刻除去表面少量氧化物. 在 50 条件下, 控制电流密度为 $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 电镀 10 min 得到薄膜锡电极, 相应的薄膜厚度约为 $1.5 \mu\text{m}$. 将电极置于真空干燥箱内, 在 80 条件下干燥 24 h.

1.2 电极性能表征

XRD 分析在 X'pert PRO X 射线衍射仪上完成, 以 Cu 靶 $K\alpha$ 线为辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 步长 0.016° , 每步时间 15 s. 样品的 SEM 形貌观察在 LEO1530 型扫描电子显微镜上进行.

在研究中, 以锂片为负极, 薄膜锡为正极, 碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 1:1:1)为电解液, Celgard 2300 为隔膜, 在充满氩气的手套箱中组装成 2025 型扣式电池, 然后在新威 BTS 高性能电池测试仪上, 以 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的倍率进行充放电测试. 锂片为辅助电极和参比电极, 薄膜锡为研究电极, 碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 1:1:1)为电解液, 在自制三电极体系中, 用上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 进行循

环伏安和电化学阻抗测试. 循环伏安实验中, 电位扫描速度为 $0.02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 电化学阻抗实验中的频率范围 $10^5\sim 10^{-2} \text{ Hz}$, 施加的交流信号振幅 5 mV. 在进行阻抗测试前, 电极在极化电位平衡 1.5 h. 电化学阻抗结果利用 Zview 软件进行分析.

2 结果与讨论

2.1 薄膜锡电极结构表征

图 1 是薄膜锡电极的 XRD 衍射图, 观察到的主要衍射峰具有四方晶型锡的衍射特征. 但在 40° 和 46° 附近出现了两个杂质峰, 可归因于电镀过程中有杂相与四方晶型锡共沉积所致.

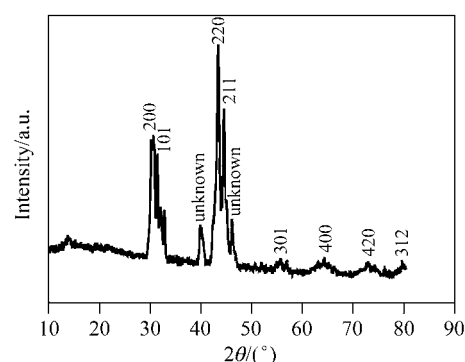


图 1 薄膜锡电极的 XRD 衍射图

Figure 1 The XRD patterns of tin thin film electrode

2.2 薄膜锡电极的充放电特性

薄膜锡电极的前两周充放电曲线和微分容量曲线如图 2 所示. 从首次放电(嵌锂)曲线和微分容量曲线可以看到, 在 0.70, 0.55 和 0.42 V 附近分别出现了电位平台. 这三个电位平台分别对应 Sn, Li_2Sn_5 和 LiSn 相的嵌锂电位平台^[10]. 由首次充放电曲线还可以看出电极的首次库仑效率(脱/嵌锂效率)较低(只有 70%左右). 造成

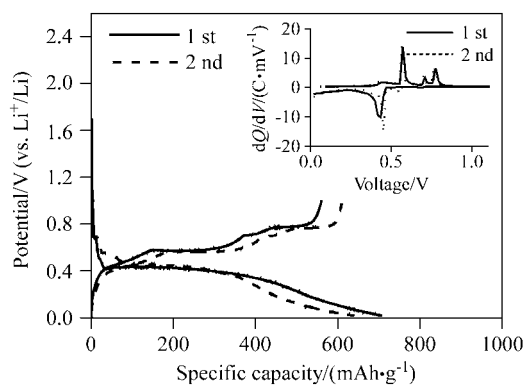


图 2 薄膜锡电极首次和第二周充放电曲线及微分容量曲线(插图).

Figure 2 The first and second charge/discharge curves of tin thin film electrode, the inset shows the differential capacitance curves

这种现象的原因可能是电极表面形成了固体电解质界面膜(SEI膜). 由首次充电(脱锂)曲线和相应的微分容量曲线中得到薄膜锡电极在 0.45, 0.55, 0.70 和 0.76 V 分别出现电位平台. 从图 3 中的循环性能曲线可看出, 经过 10 周循环后薄膜锡电极的容量迅速下降.

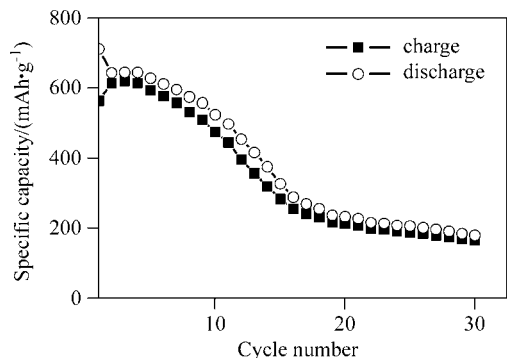


图 3 薄膜锡电极的循环性能

Figure 3 Cycleability of tin thin film electrode

2.3 薄膜锡电极循环伏安特性

图 4 是薄膜锡电极的循环伏安曲线, 可看出薄膜锡电极在嵌锂过程中分别在 0.66, 0.54 和 0.31 V 出现还原

电流峰, 在脱锂过程中则分别在 0.50, 0.63, 0.81 V 出现氧化电流峰, 这与充放电过程中电位平台基本一致.

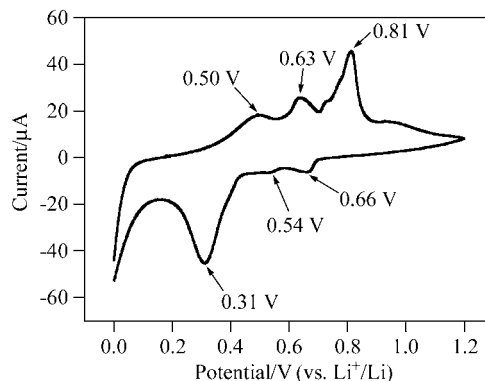


图 4 薄膜锡电极的循环伏安扫描曲线
扫描速度 $v=0.02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Figure 4 Cyclic voltammogram of tin thin film electrode $v=0.02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2.4 薄膜锡电极的首次嵌锂阻抗特征

图 5 给出不同电位下典型的 Nyquist 图. 开路电位 (2.6 V) 下的 Nyquist 曲线由高频圆弧(HF)和低频斜线组成(图 5a), 这是典型的阻塞电极特征. 当极化电位降低

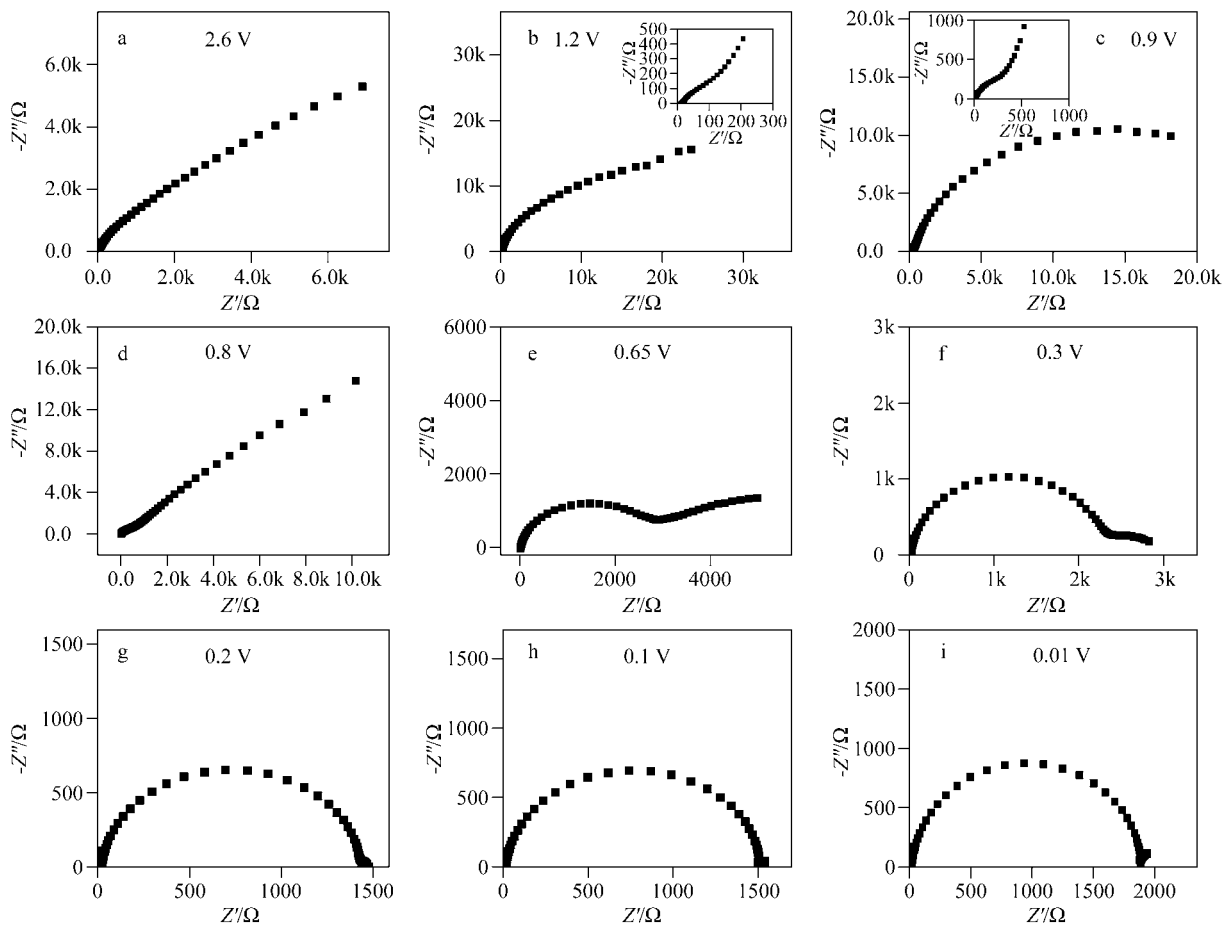


图 5 不同极化电位下典型的 Nyquist 图

Figure 5 Typical Nyquist spectra of tin thin film electrode at different polarizing potentials

到 1.2 V 时, 中频和低频段出现一个新的圆弧, 但是斜线消失, 说明在此频率区间不发生锂离子在电极内部的扩散过程. 在 1.2~0.3 V 区间(图 5b~5f), Nyquist 曲线均由高频圆弧和中低频圆弧组成, 且高频圆弧半径逐渐增大. 其中高频圆弧代表与锂离子穿过电极表面 SEI 膜相关的阻抗, 中低频圆弧代表锂离子在 SEI 膜和活性材料表面的电荷传递阻抗^[11,12]. 当极化电位低于 0.3 V 以后(图 5g~5i), 中低频圆弧迅速减小, 归因于锂离子大量嵌入导致电荷传递阻抗迅速减小^[11].

结合我们的实验结果, 针对极化电位为 1.2~0.3 V 的 Nyquist 图, 我们出图 6 所示的等效电路. 其中 R_s 代表电解液电阻, R_1 和 CPE_1 代表与 SEI 膜相关的电阻和相应的膜电容, R_2 和 CPE_2 代表电荷传递电阻和相应的双电层电容. CPE 的导纳响应式表示如下:

$$Y = Y_0 \omega^n \cos(n\pi/2) + i Y_0 \omega^n \sin(n\pi/2) \quad (1)$$

其中 ω 为角频率, i 为虚数单位, 当 $n=0$ 时, CPE 相当于一个电阻; 当 $n=1$, CPE 相当于一个电容; 当 $n=-1$ 时, CPE 相当于一个电感.

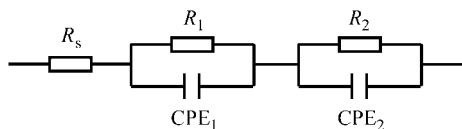


图 6 1.2~0.3 V 极化电位区间阻抗等效电路模型

Figure 6 Equivalent circuit for electrode potentials between 1.2 and 0.3 V

图 7 为模拟得到的 R_1 和 CPE_{1-n} 随极化电位的变化. 可以看到, 当电极极化电位从 1.2 降低到 0.8 V, R_1 缓慢增加, 在 0.8~0.5 V 区间 R_1 迅速增加. 上述结果说明不同电位下因 EC 的还原产物不同, 导致不同的膜电阻^[13]. 在极化电位从 1.0 V 变化到 0.8 V 的过程中 CPE_{1-n} 迅速增加, 指示着 SEI 膜的生成. R_1 的值远大于常规石墨电极的 R_1 , 说明薄膜锡电极表面对电解液分解的催化活性更强^[14], 同时也是导致锡负极材料首次不可逆容量很大的一个重要原因. 在 0.5~0.4 V 区间 R_1 缓慢增加, 当极化电位小于 0.4 V 以后, R_1 迅速下降. 我们认为产生这种现象的原因是薄膜锡电极在与锂合金化过程中体积膨胀所致. 众所周知, 锡与锂合金化是分步进行的, 且每步的嵌脱锂电位差别很大. 表 1 为文献[15]给出的不同合金的嵌/脱锂电位, 可以看到 0.4 V 时电极主要以 LiSn 相存在. 表 2 列出不同 Li-Sn 合金的密度, 其数据是运用 XRD 分析软件(X'pert Highscore)对实验数据进行分析时, 从其附带的数据库(JCPDS databases)中获得. 可知, 在薄膜锡电极由 Li_2Sn_5 向 LiSn 相转变过程中其密度变化最大 ($6.21 \sim 4.28 \text{ g/cm}^3$), 所以体积膨胀率也是最大. 如此大的体积膨胀使覆盖在电极表面的 SEI 膜破裂, 所以极化

电位小于 0.4 V 后 R_1 快速变小.

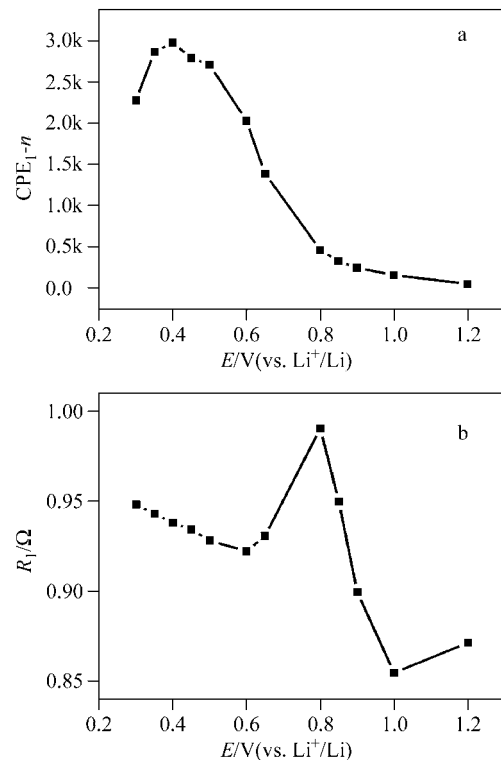


图 7 R_1 (a)和 CPE_{1-n} (b)随极化电位的变化

Figure 7 Variations of R_1 (a) and CPE_{1-n} (b) with electrode potential

表 1 嵌/脱锂过程和相应的平台电位

Table 1 Lithiation/delithiation processes and their corresponding plateau potential

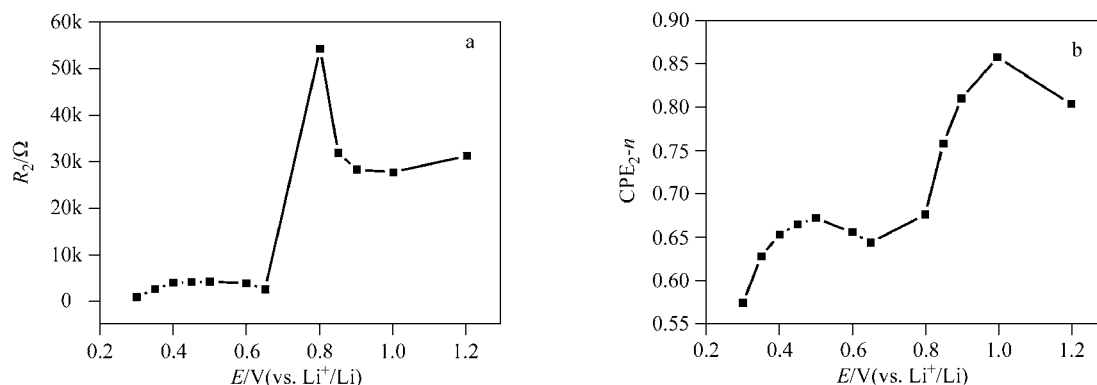
Lithiation/delithiation process	Plateau potential/V (vs. Li^+/Li)
$Sn + 2/5Li^+ + 2/5e^- \rightarrow Li_2Sn_5$	≈ 0.7 V
$1/5Li_2Sn_5 + 3/5Li^+ + 3/5e^- \rightarrow LiSn$	≈ 0.6 V
$LiSn + 3/2Li^+ + 3/2e^- \rightarrow Li_5Sn_2$	≈ 0.4 V
$Li_5Sn_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_{5+x}Sn_2$	0.4 V 以下

表 2 不同 Li-Sn 合金的密度

Table 2 Densities of different Li-Sn alloys

Alloy	Sn	Li_2Sn_5	LiSn	Li_5Sn_2	$Li_{13}Sn_5$	Li_7Sn_2
Density/($g \cdot cm^{-3}$)	7.29	6.21	4.28	3.56	3.46	2.99

图 8 给出 R_2 和 CPE_{2-n} 随极化电位的变化. 当电位从 1.2 V 降低到 0.8 V, R_2 缓慢减小. 在此区间没有锂的嵌入, 主要是吸附阻抗. 极化电位在 0.8~0.65 V 区间 R_2 迅速减小, 因为在 0.7 V 开始有锂的嵌入(图 2 和图 4), 导致电荷传递电阻减小, 即 R_2 减小. 当极化电位在 0.65~0.3 V 区间内, 锂离子开始大量嵌入, R_2 本应该迅速减小, 但是实验结果 R_2 减小比较缓慢. 我们认为造成这种现象的主要原因是 0.65~0.3 V 电位区间 SEI 膜增长迅速, 导致锂离子的传递变得很困难, 所以 R_2 减小比较缓慢^[11].

图8 R_2 和 CPE_{2-n} 随极化电位的变化Figure 8 Variations of R_2 and CPE_{2-n} with electrode potential

2.5 薄膜锡电极的表面结构表征

图9是薄膜锡电极的充放电前(图9a)和充放电30次后(图9b)的扫描电子显微镜(SEM)图。充放电前薄膜锡电极主要由不规则的立方粒子组成。而电极经过30次充放电循环后,锡粒子发生了严重的聚集和龟裂,且部分活性材料脱落。显然,这也是造成薄膜锡电极容量衰减的一个重要原因。

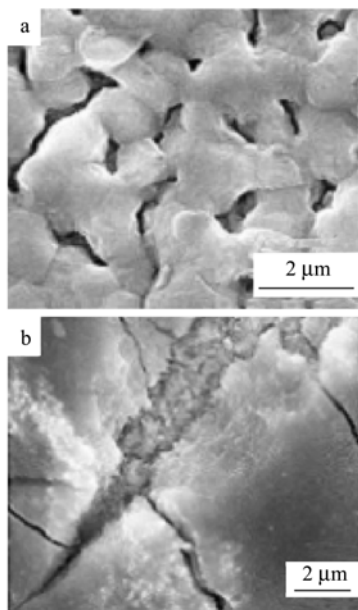


图9 薄膜锡电极充放电前(a)和充放电循环30次后(b)的扫描电镜图

Figure 9 SEM images of tin thin film electrode before charge/discharge cycle (a) and after 30 charge/discharge cycles (b)

3 结论

通过电镀的方法制备锂离子电池负极材料薄膜锡电极,运用SEM, CV和EIS等方法对其进行了深入研究,获得对锡电极容量衰减机理的认识。研究结果指出薄膜

锡电极在首次充放电过程中生成了具有很大阻抗的SEI膜,是导致首次不可逆容量很大的主要原因。薄膜锡电极容量衰减的主要原因归结为两个方面:(1)嵌锂过程中电极体积膨胀较大导致SEI膜破裂,不能有效地保护电极材料;(2)充放电循环使电极材料粉化、龟裂脱落。薄膜锡电极的界面过程是一个复杂的过程,深入认识其规律将有助于采取措施改善薄膜锡电极的循环性能。

References

- 1 Idota, Y.; Kubota, T.; Matsufuji, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T. *Science* **1997**, *276*, 1395.
- 2 Nam, S. C.; Yoon, Y. S.; Cho, W. I.; Cho, B. W.; Chun, H. S.; Yun, K. S. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A220.
- 3 Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Kamino, M.; Fujitani, S. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A679.
- 4 Wang, L. B.; Kitamura, S.; Sonoda, T.; Obata, K.; Tanase, S.; Sakai, T. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1346.
- 5 Pu, W. H.; He, X. M.; Ren, J. G.; Wan, C. R.; Jiang, C. G. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4140.
- 6 Chen, W. X.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Carbon* **2003**, *41*, 959.
- 7 Wu, X. D.; Wang, Z. X.; Chen, L. Q.; Huang, X. J. *Carbon* **2004**, *42*, 1965.
- 8 Guo, Z. P.; Zhao, Z. W.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *Carbon* **2005**, *43*, 1392.
- 9 Xie, J.; Zhao, X. B.; Cao, G. S.; Zhao, M. J. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2725.
- 10 Courtney, I. A.; Tse, J. S.; Hanfner, J.; Dahn, J. R. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 583.
- 11 Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *J. Power Sources* **1999**, *81*~*82*, 340.
- 12 Aurbach, D.; Nimberger, A.; Markovsky, B.; Levi, E.; Sominski, E.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **2005**, *14*, 4155.
- 13 Naji, A.; Ghanbaja, J.; Humbert, B.; Willmann, P.; Billaud, D. *J. Power Sources* **1996**, *63*, 33.
- 14 Beattie, S. D.; Hatchard, T.; Bonakdarpour, A.; Hewitt, K. C.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A701.
- 15 Winter, M.; Besenhard, J. O. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 35.

(A0512289 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)