

文章编号: 1006-3471(2010)02-0161-07

三维多孔 Sn-Co 合金负极制备及其电化学性能研究

薛连杰¹, 黄 令^{1*}, 柯福生^{1,2}, 魏国祯^{1,2}, 郑小美^{1,2},
李君涛^{1,2}, 樊小勇^{1,2}, 孙世刚^{1,2*}

(厦门大学 1. 化学化工学院化学系; 2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门, 361005)

摘要: 采用化学镀方法制备三维多孔铜, 以其作为集流体, 借助电沉积制备三维多孔 Sn-Co 合金电极. X-射线衍射(XRD)扫描电镜(SEM)分析表明, 以多孔铜为集流体制备的 SnCo 合金电极主要存在 CoSn₂ 相和纯 Sn 相, 为三维多孔结构. 充放电结果显示, 三维结构 SnCo 合金电极比平面铜集流体上镀得的 SnCo 合金电极表现出更优越的充放电性能. 前者的首次放电(嵌锂)容量为 636.3 mAh/g, 充电(脱锂)容量为 528.7 mAh/g, 首次库仑效率为 83.1%, 70 周后容量为 529.5 mAh·g⁻¹, 保持率为 82.6%. 此外, 还应用电化学阻抗初步研究了三维 Sn-Co 合金电极在充放电过程发生的嵌脱锂过程.

关键词: 多孔铜; 锂离子电池; Sn-Co 合金; 负极; 电化学阻抗谱

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

锂离子电池因其具有高的能量密度、高电压、自放电小、循环寿命长、无记忆效应等优点已经成为当今信息化时代便携、娱乐、计算机和电子通讯设备的重要组成部分, 并且也将成为混合动力汽车、电动汽车的动力装置. 目前商品化的锂离子电池负极主要采用石墨材料, 但是石墨负极的理论比容量(372 mAh·g⁻¹)不高, 难以满足不断出现的新型电子产品要求. 科学工作者在多方改性碳材料以期提高充放电容量的同时, 也积极寻找碳负极的替代品. 新的替代品不仅需要具有较高的充放电容量, 也期待具有比碳负极更高的嵌脱锂电位平台, 尽量避免锂在电极表面大面积沉积而导致的安全问题^[1].

Sn 金属因其具有高的理论容量和合适的充放电平台成为负极材料研究的热点之一. 然而锡在嵌脱锂过程中体积发生较大的变化, 容易从主体上脱落甚至坍塌, 造成容量迅速衰减. 研究发现, 在 Sn 电极中引入其他活性(如 Sb)或非活性元素(如 Co, Cu, Ni 等)形成锡合金 Sn-Sb^[2]、Sn-Co^[3]、Sn-Cu^[4]、Sn-Ni^[5]等, 可以有效地缓解电极的体积变化, 提高 Sn 电极的充放电循环性能. Tamura^[6-8]分别在光滑和粗糙表面的铜箔上电沉积 Sn-Co 合

金, 用作锂离子电池的负极材料, 并在不同的电流密度条件下作充放电测试. 结果表明, 经 15 次循环后, 以粗糙表面铜作集流体的锡钴合金电极表现出更高的库仑效率和质量比容量. 江宏宏等^[9]把 Sn-Co 电镀到商品化泡沫铜上, 三维结构的泡沫铜集流体对改善合金电极的充放电性能起到一定作用, 但是由于泡沫铜孔径较大(几十微米), 对于沉积于其表面活性材料的体积膨胀只能提供有限的缓冲空间. 本课题组柯福生等^[10]将锡钴合金电镀到 PS 球模板上, 然后用四氢呋喃溶解除去 PS 球模板, 得到三维立体的多孔锡钴合金电极, 循环性能得到明显提高. 但是 PS 模板的合成操作工序较繁琐. 樊小勇等^[11]利用电沉积过程中形成的氢气泡制备了孔径为几十微米的多孔铜, 作为 Sn-Co 合金电极的集流体, 电极的循环性能也得到改善. 但是由于电化学方法合成的多孔铜与基底之间的结合力差且结构较疏松, 作为集流体对 Sn-Co 电极性能的改善不甚理想.

本文用化学镀方法制备了孔径为几微米并且与基底有很好结合力的多孔铜, 以其作为集流体用电沉积方法合成三维多孔 Sn-Co 合金电极. 非活性元素的引入和三维多孔结构的存在都可以有效

收稿日期: 2009-09-02, 修订日期: 2010-02-20 * 通讯作者, Tel: (86-592) 5343629, E-mail: huangl@xmu.edu.cn; sgsun@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(20773102、20833005)、国家 973 项目(2009CB220102)资助

地缓解 Sn 电极在充放电过程中经历的体积膨胀与收缩,明显提高 Sn 电极的充放电性能。

1 实 验

1.1 多孔铜的制备

为了使形成的多孔铜薄膜与基底有很好的结合力,以及保证在铜片上化学镀过程的持续进行,基底的预处理极为重要。步骤如下:铜片→自来水冲洗→碱洗液清洗(除油)→自来水冲洗→酸洗液清洗(除氧化物)→自来水冲洗→去离子水冲洗→酸性钯活化液(浸渍)→去离子水冲洗。预处理好的多孔铜基底放入化学镀溶液里,沉积 20 min。镀得的镀片依次用丙酮,自来水冲洗,吹干。化学镀多孔铜溶液配方如表 1。

表 1 多孔铜的化学镀工艺配方

Tab. 1 Chemical compositions of electroless porous Cu film plating solution

Component	Compositions
CuSO ₄	5.0 g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·4H ₂ O	15 g/L
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	30 g/L
H ₃ BO ₃	30 g/L
NiSO ₄	1 g/L
C ₁₄ H ₂₆ O ₂	0.8 g/L

pH = 9.0 μ = 70 °C.

1.2 Sn-Co 合金电极的制备

分别以光滑铜片和多孔铜为集流体,用电沉积的方法制备平面和三维多孔结构 Sn-Co 合金电极。电沉积工艺如表 2 所示。

表 2 Sn-Co 合金电沉积的工艺配方

Tab. 2 Chemical compositions of Sn-Co alloy electro-deposition solution

Component	Compositions
Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O	75 g/L
CoCl ₂ ·6H ₂ O	4.0 g/L
C ₄ H ₄ O ₆ KNa·4H ₂ O	150 g/L
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·4H ₂ O	20 g/L

pH = 7 ~ 8 μ = 55 °C, j = 10 A/cm², Ti supported Pt RE.

1.3 Sn-Co 合金电极的形貌和结构表征

XRD 分析使用 X'pert PRO X 射线衍射仪(荷兰 Panalytical 分析仪器, Cu 靶, 辐射源 K α 线), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 20° ~ 80°, 步长 0.016°, 每步时间 15 s。LEO1530 型扫描电子显微镜(德国 LEO 电镜有限公司)观察样品的 SEM 形貌。

1.4 Sn-Co 合金电极的电化学性能测试

在充满氩气的手套箱中组装成 2025 型扣式电池, 锂片作负极, Sn-Co 合金为正极, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC): 碳酸二甲酯(DMC): 碳酸二乙酯(DEC) (体积比为 1: 1: 1) + 2% VC (碳酸亚乙烯酯) (广州天赐高新材料股份有限公司) 为电解液, Celgard 2300 为隔膜。充放电测试使用新威 BTS 高性能电池测试仪, 电流密度为 100 mA·g⁻¹。

用 PARSTAT2263 综合电化学测试仪(PRINCETON Co., 美国) 做电化学阻抗谱测试, 三电极体系, 研究电极为 SnCo 合金电极, 锂片为参比电极和辅助电极, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC): 碳酸二甲酯(DMC): 碳酸二乙酯(DEC) (体积比为 1: 1: 1) + 2% VC(碳酸亚乙烯酯) 为电解液。频率范围 10⁵ ~ 10⁻² Hz, 施加的交流信号为 5 mV。测试之前, 电极预先在极化电位下平衡 1.5 h。

2 结果与讨论

2.1 三维多孔 SnCo 合金电极的表面形貌和结构表征

SnCo 合金镀层的 XRD 分析如图 1 所示, 镀层主要由纯 Sn 相(JCR No. 00-001-0926) 和 CoSn₂ 相(JCR No. 03-065-2697) 组成。另据 EDS 分析 Sn-Co 合金中 Sn 和 Co 的原子比为 73: 27。图 2 给出化学镀制备的多孔铜(a, b) 以及多孔 Sn-Co 合金电极(c, d) 和平面 Sn-Co 合金电极(e, f) 的 SEM 照片。可以观察到, 多孔铜表面是由粗糙孔壁围成的微米尺度的三维孔状结构, 而多孔 Sn-Co 合金电极则显示出光滑的电沉积 Sn-Co 合金。镀层包覆于多孔铜表面后, 电极仍然保持三维多孔结构(c, d), 从而能够缓解活性材料在充放电过程中发生的体积变化, 防止活性材料脱落和坍塌。而在平面铜上电沉积 SnCo 合金后形成了光滑平整的合金镀层(e, f)。

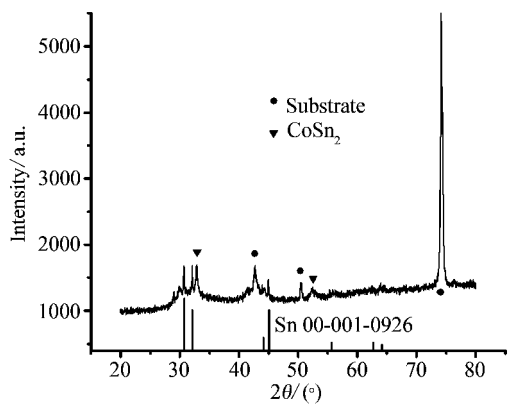


图 1 电沉积 Sn-Co 合金镀层 XRD 谱图
Fig.1 XRD pattern of the electrodeposited Sn-Co alloy

2.2 三维 Sn-Co 合金镀层的充放电性能

图 3 示出平面 Sn-Co 合金和多孔 Sn-Co 合金在电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的充放电性能变化. 如图, 平面 SnCo 合金电极的充放电容量随着循环次数的增加而逐渐衰减, 这主要是由于 SnCo 合金在锂嵌脱、去合金化过程中体积发生巨大的变化, 从而导致活性材料伴随充放电的进行逐渐脱离集流体. 其首次放电容量 $637.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充电容量为 $486.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为 76.3%, 第 60 周时容量降到 $230\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量的保持率为首次的 36%. 与平面 SnCo 合金电极相比, 三维 SnCo

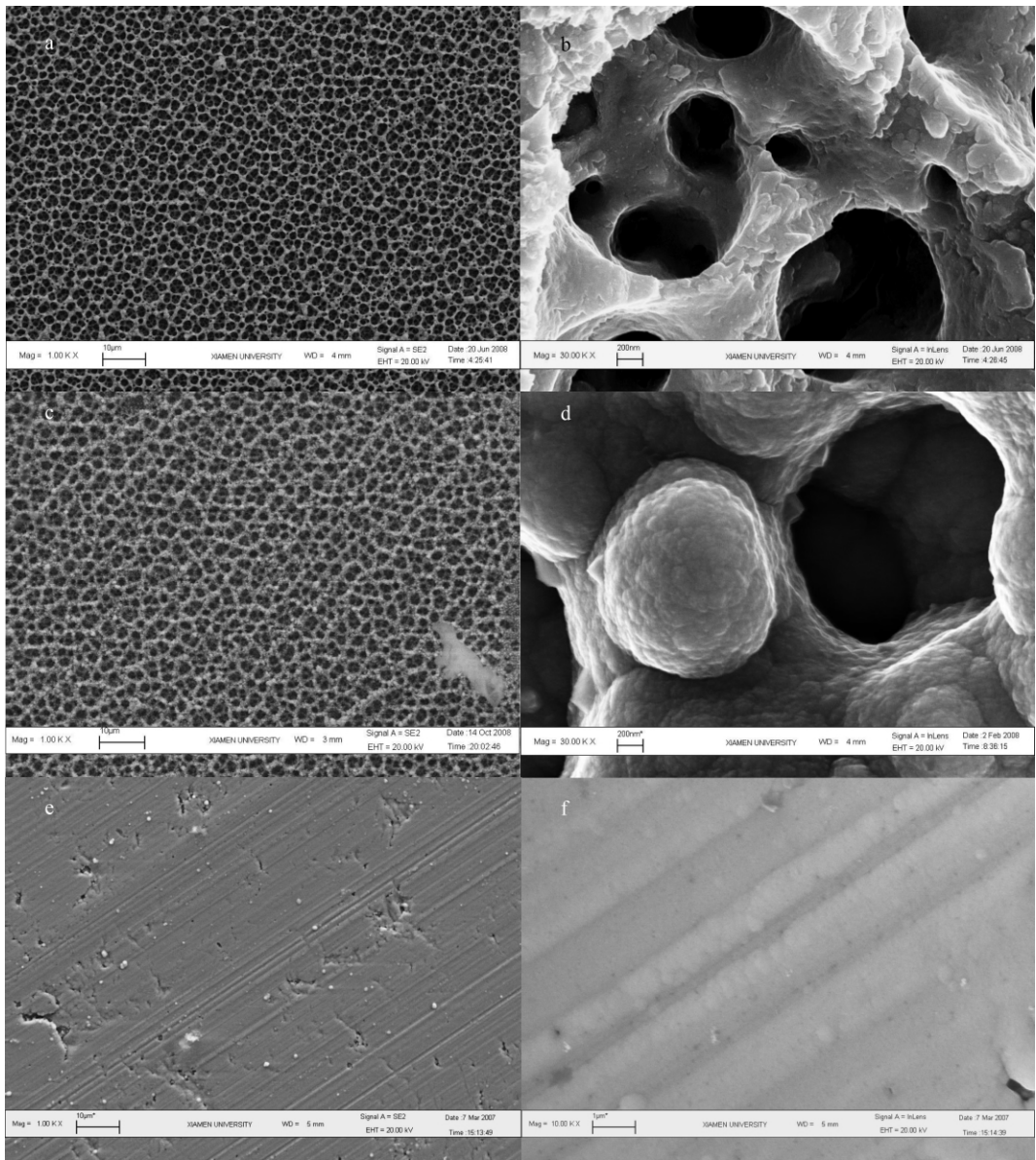


图 2 化学镀制备的多孔铜 (a b)、电沉积多孔 SnCo 合金电极 (c d) 及平面 SnCo 合金电极(e f) SEM 照片
Fig.2 SEM images of three-dimensional porous Cu film (a b) prepared by electroless plating ,the porous SnCo alloy electrode (c d) and planar SnCo alloy electrode (e f) prepared by electrodeposition

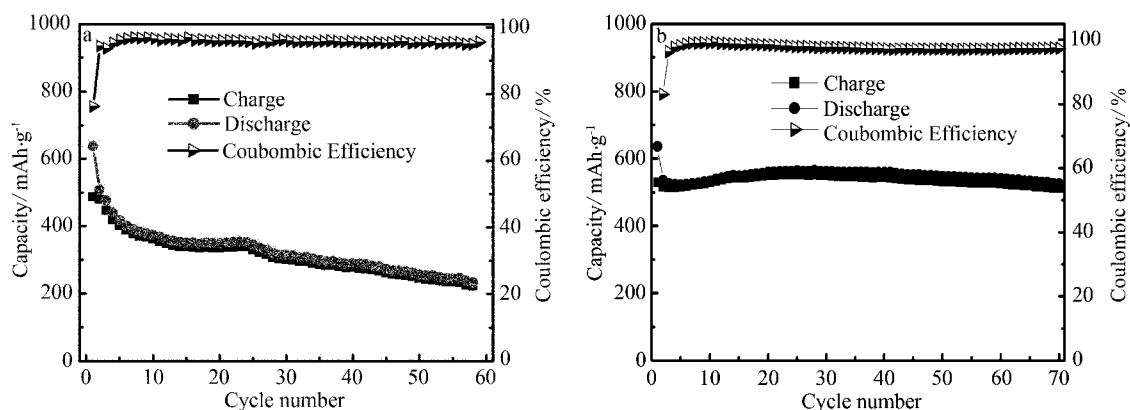


图3 电沉积于平面铜 (a) 和多孔铜 (b) 上 SnCo 合金电极的充放电性能变化

Fig. 3 Charge/discharge performances of the Sn-Co alloy electrode electrodeposited at planar Cu sheet (a) and porous Cu film (b)

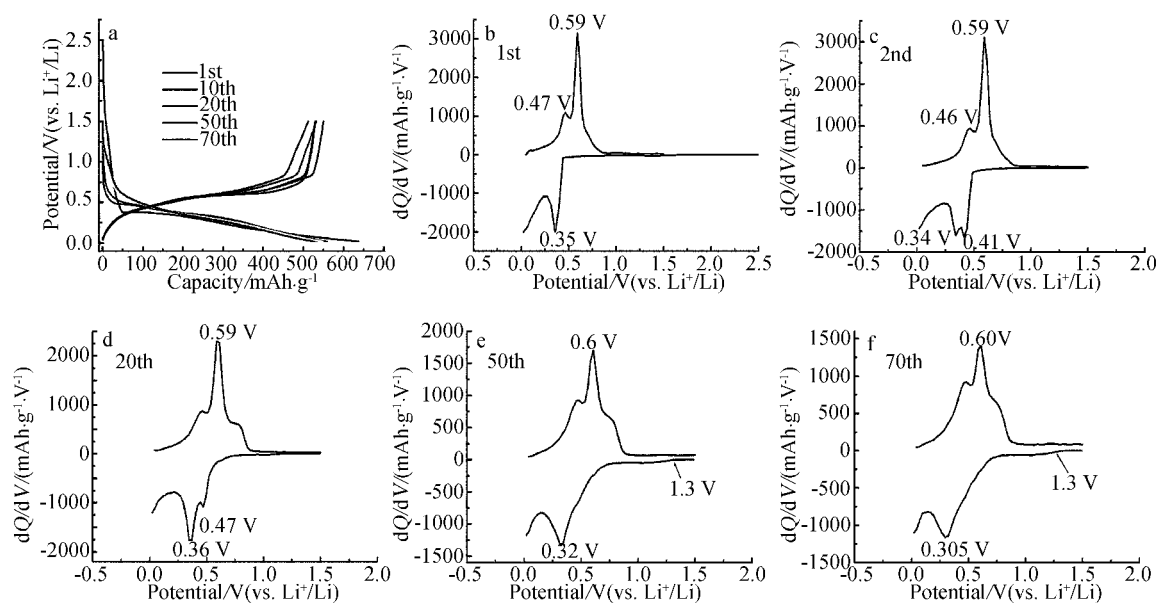


图4 三维多孔 Sn-Co 合金电极充放电变化曲线 (a) 及第 1 (b) 2 (c) 20 (d) 50 (e) 70 (f) 周充放电微分容量曲线

Fig. 4 Selected discharge-charge curves (a) and the 1st 2nd 20th 50th 70th cycle's differential capacity curves (cycle's: b) 1st, c) 2nd, d) 20th, e) 50th, f) 70th) of the 3D porous Sn-Co alloy electrode

合金电极表现出更稳定的充放电性能。即如图 3b 所示,首次放电容量为 636.3 mAh/g,充电容量为 528.7 mAh/g,首次库仑效率为 83.1%,循环 70 周后容量保持率为 82.6% (529.5 mAh·g⁻¹)。三维结构的存在为活性材料的体积膨胀提供了缓冲空间,增大了电极与电解液的接触面积,有利于锂离子在电极上的嵌入和脱出,因而抑制了活性材料在充放电过程中脱离集流体导致的容量衰减。

图 4 给出三维多孔 Sn-Co 合金电极不同循环次数的充放电曲线及其微分容量曲线。如图,首次放电过程随着电压的降低,由于电解液首先在电

极表面分解形成固体电解质膜 (SEI) 并和电极表面氧化物参与发生不可逆副反应^[12],表现在 1.5 V 附近开始出现不可逆的电流峰。电压进一步降低,锂离子逐渐嵌入电极,放电平台在 0.4 ~ 0.02 V (vs. Li⁺/Li) 区间,高于石墨 (≈0.05 V vs. Li⁺/Li) 的放电平台,可以避免低电位下锂在电极表面的大面积沉积,提高了电池的安全性能。充电平台与放电平台接近,在 0.4 ~ 0.6 V 间,充放电滞后现象并不严重。从充放电平台来讲,Sn 材料很适合作为锂离子电池负极材料。从微分容量曲线 (b ~ f) 可以看出,第 1 周在 0.35 V 附近出现的电流峰于

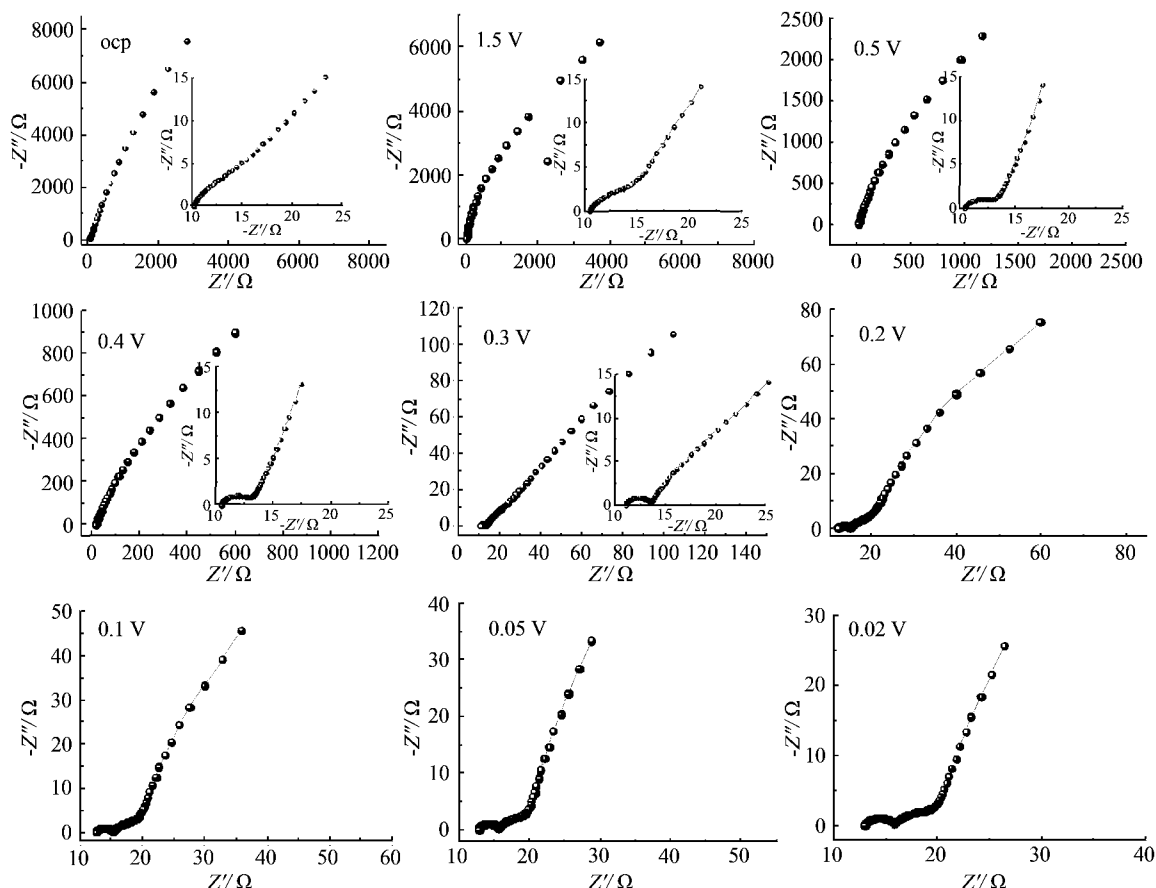


图5 多孔 SnCo 合金电极室温下首次嵌锂过程的电化学阻抗谱 (Nyquist 图)

Fig. 5 Electrochemical impedance spectra (Nyquist plots) of the 3-dimensional structured SnCo alloy electrode at different potentials during initial lithiation at room temperature

第2周分裂为 0.34 V 和 0.41 V 两个峰,这与电极中形成新相有关^[13]。由图 4e 和图 4f 显示在放电过程在 1.3 V 附近出现了包峰,这个电位高于锂嵌入 Sn 合金电极的电位,与电解液在电极表面分解形成 SEI 膜有关^[12]。因此可以认为随着充放电的进行,电极表面旧的 SEI 膜破裂,电解液与露出表面的新鲜电极直接接触导致电解液的再次分解。充电过程的微分容量曲线没有大的变化,主要在 0.59 V 附近有一个电流峰,对应于脱锂过程 0.6 V 附近的充电平台。

2.3 三维 SnCo 合金镀层的电化学阻抗性能

图5为三维 SnCo 合金电极室温下首次嵌锂过程的电化学阻抗谱。由图可见在开路电位 2.7 V 下阻抗谱出现一个曲率半径很大的圆弧,这是阻塞电极的特征,即无锂离子的嵌入/脱出。当极化电位降低到 1.5 V 时,高频区域开始出现一个新的圆

弧,电极电位进一步降低至 0.5 V 时,高频圆弧转变为一个完整的半圆,高频圆弧的出现与电解液首次放电过程分解形成电极表面的 SEI 膜的生成有关^[14-16]。电位降至 0.3 V 时中频区开始出现一段圆弧,而 0.2 V 以下时阻抗谱则呈现一个高频圆弧,中频圆弧和低频区域一段曲率半径较大的圆弧。参照图 4a 首次放电曲线多孔 SnCo 合金电极在 0.3 V 附近开始大量嵌锂以及文献报道^[17],可以将中频圆弧归结为传荷阻抗。又因低频圆弧出现在锂大量迁入合金电极的点,此时电极中存在不同计量比 SnLi_x 相界面^[18],于是低频圆弧可归结为锂离子穿过相界面的阻抗^[19-20]。

4 结论

用化学镀的方法制备了具有微米孔径的三维多孔铜,用以作为锂离子电池负极材料 SnCo 合金的集流体。该方法具有简单易行、孔结构可控和结合力好的优点。制得的三维 SnCo 合金表现出比平

面 SnCo 更稳定的性能. 三维多孔结构能够缓冲活性材料在充放电过程承受的体积变化, 抑制活性材料在充放电过程中的脱落和坍塌, 因而提高了电极的充放电性能. 电极的充放电曲线与相应的电化学阻抗谱印证了在锂离子大量嵌入电极时, 阻抗低频圆弧与电极内发生相变有关.

参考文献(References):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414: 359-367.
- [2] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, et al. Ultrafine Sn and SnSb_{0.14} powders for lithium storage matrices in lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146: 4009-4013.
- [3] Kim H, Cho J. Synthesis and electrochemical properties of Sn₈₇Co₁₃ alloys by NaBH₄ and sodium naphthalenide reduction methods [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 4197-4201.
- [4] Kepler K D, Vaughey J T, Thackray M M. Copper-tin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81(82): 383-387.
- [5] Mukaibo H, Sumi T, Yokoshima T, et al. Electrodeposited Sn-Ni alloy film as a high capacity anode material for lithium-ion secondary batteries [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2003, 6(10): A218-A220.
- [6] Tamura N, Fujimoto M, Kamino M, et al. Mechanic stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1949-1956.
- [7] Tamura N Y, Kato A, Mikami Kamino M, et al. Study on Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries I. Amorphous system [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(8): A1626-A1632.
- [8] Tamura N, Kato Y, Mikami A, et al. Study on Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries II. Nanocomposite system [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(12): A2227-A2231.
- [9] Huang L (黄令), Jiang H H (江宏宏), Ke F S (柯福生) et. al. Structure and performance of novel three-dimensional porous Sn-Co negative materials [J]. *Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报)*, 2006, 22(12): 1537-1541.
- [10] Ke F S, Huang L, Wei H B, et al. Fabrication and properties of macroporous tin-cobalt alloy film electrodes for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2007, 170: 450-455.
- [11] Fan X Y, Ke F S, Wei G Z, et al. Sn-Co alloy anode using porous Cu as current collector for lithium ion battery [J]. *J Alloys and Compounds*, 2009, 476: 70-73.
- [12] Pereira N, Klein L C, Amatucci G G. Particle size and multiphase effects on cycling stability using tin-based materials [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 167: 29-40.
- [13] Tamura N, Kato Y, Mikami A, et al. Study on Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries I. Amorphous system [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(8): A1626-A1632.
- [14] Dokko K, Fujita Y, Mohamedi M, et al. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part II. Disordered carbon [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 933-938.
- [15] Umeda M, Dokko K, Fujita Y, et al. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part I. Graphitized carbon [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 885-890.
- [16] Fan X Y (樊小勇), Zhuang Q C (庄全超), Sun S G (孙世刚), et al. Fabrication and performance of Cu₆Sn₅ alloy anode using porous Cu as current collector [J]. *Acta Phys Chim Sin (物理化学学报)*, 2009, 15: 611-616.
- [17] Barsoukov E, Kim J H, Kim D H, et al. Parametric analysis using impedance spectroscopy: relationship of between material properties and battery performance [J]. *Journal of New Materials for Electrochemical System*, 2000, 3: 301-308.
- [18] Larcher D, Beaulieu L Y, Macneil D D, et al. In Situ X-Ray study of the electrochemical reaction of Li with η-Cu₆Sn₅ [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1658-1662.
- [19] Hong J, Wang C S, Kasavajjula U. Kinetic behavior of LiFeMgPO₄ cathode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 1289-1296.
- [20] Levi M D, Aurbach D. The application of electroanalytical methods to the analysis of phase transitions during intercalation of ions into electrodes [J]. *J Solid State Electrochem*, 2007, 11: 1031-1042.

Preparation and Electrochemical Performance of Three-Dimensional Porous SnCo Alloy Electrode

XUE Lian-jie¹, HUANG Ling^{1*}, KE Fu-sheng^{1,2}, WEI Guo-zhen^{1,2}, ZHENG Xiao-mei^{1,2},
LI Jun-tao^{1,2}, Fan Xiao-yong^{1,2}, SUN Shi-gang^{1,2*}

(1. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,

2. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Three-dimensional porous Cu film was prepared by electroless plating and used as a current collector for preparation of three-dimensional structured SnCo alloy electrode, which was mainly prepared by an electro-deposition method and composed of pure Sn and CoSn₂ phases. Electrochemical experimental results show that three-dimensional structured SnCo alloy electrode exhibits much better cycleability than planar SnCo alloy electrode, with first discharge capacity and charge capacity of 636.3 and 528.7 mAh · g⁻¹, respectively. After 70th cycling, capacity retention is 83.1% with 529.5 mAh · g⁻¹. The lithiation process during first discharge was investigated by electrochemical impedance spectroscopy.

Key words: porous Cu; lithium ion batteries; SnCo alloy electrode; anode; electrochemical impedance spectroscopy