

# 锡钴合金电沉积层的结构与锂离子嵌脱行为

江宏宏, 黄 令\*, 周顺维, 柯福生, 杨防祖, 樊小勇, 孙世刚

(厦门大学化学化工学院 化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 应用电沉积方法制备 Sn-Co 合金镀层. X 射线衍射和扫描电子显微镜分析表明, 该 Sn-Co 合金镀层为六方固溶体结构, 含 Co 量为 20% 的 Sn-Co 合金, 其沉积层呈现 (110) 择优取向. 表面微孔随沉积层 Co 含量的增加而增多. 以 Sn-Co 合金镀层作锂离子电极材料, 电化学性能测试表明, 其首次充电曲线表现出锡钴合金、锡及锡氧化物与锂合金化的多个反应综合特征, 随后的充电曲线趋于稳定, 呈现 Li-Sn-Co 合金化反应特征; 具有择优取向和多孔结构的 Sn-Co 合金电极材料的充放电性能较好, 首次库仑效率为 63.9%, 经过 20 次充放电循环后, 其充电容量为 461 mAh/g, 库仑效率为 99%.

**关键词:** 电沉积; Sn-Co 合金; 锂离子电池; 电化学性能

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

近年来, 锂离子二次电池由于其优异的电性能和安全无公害等特点, 发展极快, 深受各国重视. 锂离子二次电池的容量在很大程度上取决于负极的锂嵌入量, 为提高电池的性能, 锂离子电池的负极材料已成为人们研究的热点之一<sup>[1-2]</sup>. 目前已商品化的锂离子电池负极是各类碳材料, 其理论质量比容量为 372 mAh/g<sup>[3]</sup>, 与之相比, 金属类负极材料具有更高的理论比容量. 例如, Al, Cd, Ga, Si, Sn 等均可与 Li 形成合金, 其中, Sn 的理论比容量为 994 mAh/g, 因此锡金属材料被认为是最具应用前景的材料之一, 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, 致使活性材料失效, 因此这类材料存在首次充放电效率低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金属负极材料的性能等方面的研究, 相继出现合金类负极材料, 特别是锡基合金, 研究较多的有 Sn-Sb<sup>[4-11]</sup>、Sn-Cu<sup>[12-17]</sup>、Sn-Co<sup>[18-19]</sup> 等. 米常焕等<sup>[18]</sup>利用 Co( )、Sn( ) 盐与 NaOH 在室温下的固相反应制备了钴锡的复合氧化物, 然后在加热条件下通 H<sub>2</sub> 还原得到超细 Co-Sn 合金粉体, 用它作为锂离子电池的电

极材料, 其首次放电容量为 550 mAh/g 左右, 但首次充放电效率低, 其不可逆容量损失高达 450 mAh/g. N. Tamura 等<sup>[19]</sup>分别在光滑和粗糙表面的铜箔上电沉积 Sn-Co 合金, 并分别用它作为锂离子电池的电极材料, 在电流密度递减 (0.25, 0.13, 0.05 mA/cm<sup>2</sup>) 的条件下进行充放电测试. 结果表明, 其首次放电容量为 586 mAh/g, 但经 15 次循环后, 以粗糙表面铜作基体的锡钴合金电极表现出更高的库仑效率和质量比容量. 较之化学还原法, 电沉积方法具有操作简单, 能直接在铜集流体上沉积一层可与锂反应的活性材料, 并且还可通过控制沉积条件改变活性材料结构等的优点. 本文应用电沉积方法制备两种不同组分的 Sn-Co 合金镀层, 经 X 射线衍射和扫描电镜分析该材料的相结构和表面形貌, 再以它作正极, 金属锂为负机组装成 2025 扣式电池, 测试其性能.

## 1 实 验

### 1.1 锡钴合金电极的制备

1) 样品 A: 电解液由 75 g/L 锡酸钠, 150 g/L 酒石酸钾钠, 20 g/L 柠檬酸钾, 4 g/L 氯化钴组成, 以盐酸调节溶液 pH = 7.5, 纯紫 Cu 圆片

(99.99%,直径为 1.2cm)作阴极,金属钛网为阳极.沉积电流  $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,温度  $55^\circ\text{C}$ .

2)样品 B:电镀液组成及工艺参数与样品 A 基本相同,仅将氯化钴的浓度改为  $5\text{ g/L}$ .电沉积前铜基底经丙酮,稀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  $105^\circ\text{C}$  下真空干燥 24 h,立刻放入充满氩气的手套箱备用.

## 1.2 锡钴合金镀层的物相及表面形貌分析

用 Xpert PRO X射线衍射仪作试样的 X射线衍射分析,Cu靶,K辐射源,管电压  $40\text{ kV}$ ,管电流  $30.0\text{ mA}$ ,扫描范围  $30\sim 110^\circ$ ,步长  $0.016^\circ$ ,每步间隔  $8\text{ s}$ .

试样的表面形貌分析使用 LEO-1530 场发射扫描电镜.

## 1.3 锡钴合金电极的电化学性能测试

在充满氩气的手套箱中将活性材料组装成 2025型扣式电池,以纯锂片为负极,Sn-Co合金电极为正极,电池隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard2400),注入适量的  $1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{DEC}$  (体积比 1:1:1)电解液.将装配后的电池取出手套箱迅速封口.用 BTS型电池通用测试仪(新威)以  $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度在  $0.02\sim 2.0\text{ V}$  范围内作恒流充放电测试.

# 2 结果与讨论

## 2.1 锡钴合金镀层的 X射线衍射分析结果

图 1 为 Sn-Co合金镀层样品 A(含钴:18% (by mass))、B(含钴 20% (by mass))的 XRD 图谱.对照标准卡可知,样品 A、B 均属六方晶系的  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  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 谱线出现部分衍射峰.含钴 18% 的样品 A 主要沿着 (110)、(200)晶面生长.而含钴 20% 的样品 B,则 (110)晶面的衍射峰强度增强而 (200)、(002)和 (102)晶面的衍射峰强度变弱.据此可知:在同一条件下,只要改变镀液中钴离子的浓度,便可得到 (110)择优取向的 Sn-Co合金镀层.

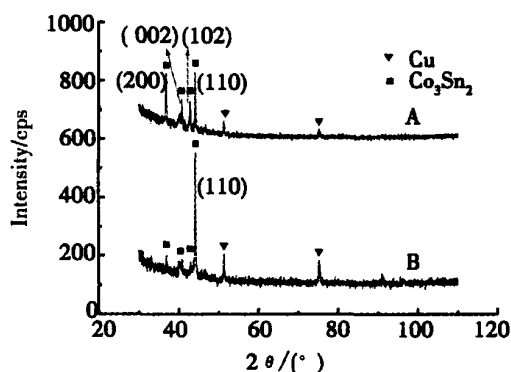


图 1 Sn-Co合金镀层的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the Sn-Co alloy coating  
Co contents /% (by mass): A) 18, B) 20

## 2.2 锡钴合金镀层表面的扫描电镜分析结果

图 2 示出 Sn-Co合金镀层 A、B 样品的 SEM 图片(放大倍数为 2000 倍).如图可见,两样品表面平整,但有少数球形颗粒,粒径大小不均一.样品 A 表面较光滑,颗粒粒径较小.镀层有少许裂纹,且有少量的孔存在,而样品 B 的颗粒粒径较大,镀层存在较多的孔,这可能是镀液中由于  $\text{Co}^{2+}$  浓度之增加而降低了  $\text{H}_2$  析出过电位,从而使析  $\text{H}_2$  现象更为严重所致.

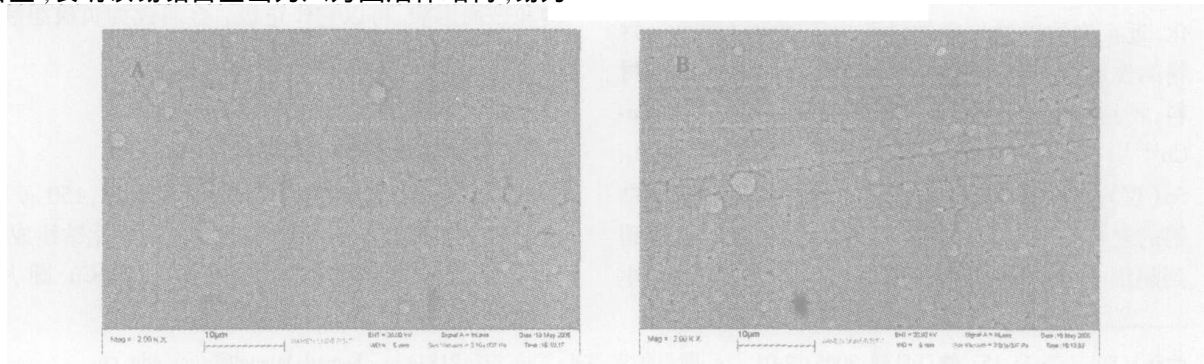


图 2 Sn-Co合金镀层的扫描电镜照片

Fig 2 SEM micrographs of the Sn-Co alloy coating Co contents /% (by mass): A) 18, B) 20

2 2 锡钴合金电极的电化学性能

图 3 示出以 Sn-Co 合金 (样品 B) 作为锂离子活性电极材料在  $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$  恒流充放电下的充放电曲线. 图中, 与放电曲线电压下降相对应的过程是锂的嵌入; 而与充电曲线电压上升相对应的过程则为锂的脱出. 图内插图是第 1 周放电曲线的局部放大, 参照文献 [18], 可将图中第 1 周放电曲线

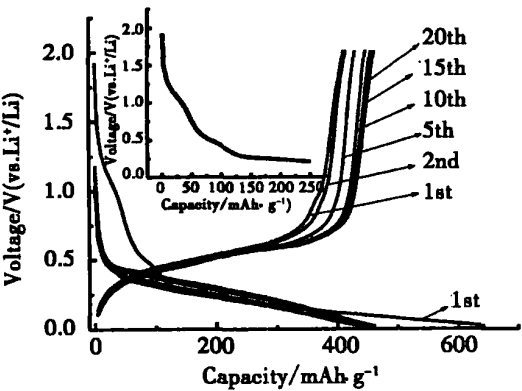


图 3 Sn-Co 合金 (样品 B) 的充放电曲线  
Fig 3 Charge/discharge curves of the Sn-Co alloy coating (sample B), Inset: local magnified figure

分为 4 个区域: 1) 在  $2.0 \sim 1.5\text{ V}$  电位区间, 电压呈直线下降, 放电容量几乎不变, 不发生嵌锂反应, 仅对应于锡钴合金表面氧化物的分解<sup>[20]</sup>; 2) 在  $1.5 \sim 1.0\text{ V}$  电位区间内, 电位已降至合金化反应的范围, 此时嵌锂反应和锡钴合金表面氧化物的分解反应同时发生 (在随后的循环中这一曲线斜坡仍出现, 但斜率更陡); 3)  $1.0 \sim 0.4\text{ V}$  电位区间, 电池进

入正常的工作状态, 对应的充电曲线于  $0.5 \sim 0.6\text{ V}$  区间出现了充电平台, 这是典型的 Li-Co 合金的反应<sup>[21]</sup>; 4) 此后, 电位从  $0.4\text{ V}$  开始缓慢下降最后接近  $0.02\text{ V}$ , 应归结为 Li-Sn 的多步合金化反应<sup>[22]</sup>, 在这个电位区间内, Li-Sn 合金接近富锂相 ( $\text{Li}_{14}\text{Sn}$ )<sup>[23]</sup>. 其嵌入比容量高达  $500\text{ mAh/g}$ . 对第 2 周及其后的循环, 其充放电曲线与文献 [19] 报道的相近. N. Tamura 等由 XRD 分析证实了锂离子在嵌入锡钴合金电极时并不形成 Li-Sn 合金, 而是生成像 Li-Sn-Co 这样的无定形合金<sup>[19]</sup>. 作者认为, 对电沉积得到的锡钴合金镀层, 其表面与体相的存在形式略微有所不同, 体相中的仍是锡钴合金, 而表面的则可能是锡钴合金、金属钴及锡的氧化物混合相, 这可能就是造成第 1 周循环比容量大大高于随后循环比容量的原因.

图 4 为以 Sn-Co 合金镀层作正极, 金属锂作负极的组装电池前 20 次充放电循环性能曲线及其库仑效率曲线. 据图 4a, 可将样品 A 的放电曲线分为 3 个区间依次为: 第 1 至 4 周放电容量下降; 第 5 至 10 周, 放电容量上升; 第 10 周以后上升趋势趋于稳定. 样品 B 的放电曲线于前 4 次循环的放电容量也呈下降趋势, 其后转而上升并趋于稳定. A、B 两者于前 4 次循环过程放电容量的下降可能是由于电解液的聚合、分解以及锂离子反复嵌/脱导致活性材料结构变化造成的. 不过, 结构变化在随后的循环中已逐渐消失. 样品 A 因镀层比较光滑, 颗粒较小且紧密, 其活性物质是逐步地参与锂的合金化反应, 这就使得该样品在第 5 ~ 10 周循环中容量逐渐上升, 此后由于活性材料结构不再明显变

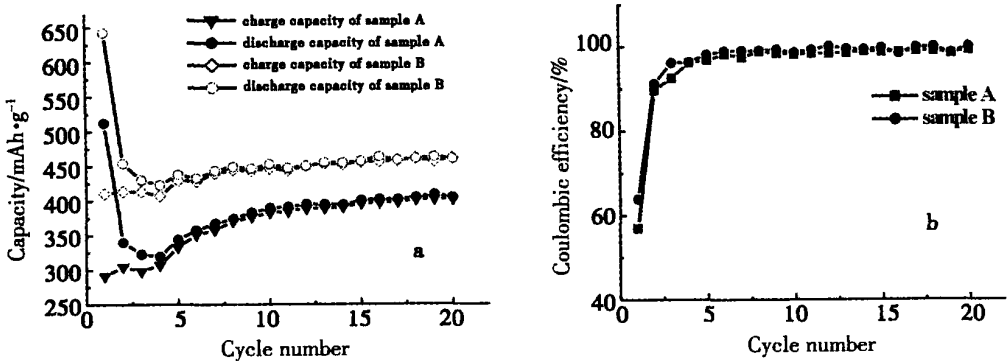


图 4 Sn-Co 合金镀层的循环性能  
Fig 4 Cycle performance of the Sn-Co alloy coating Co contents / % (by mass): A, 18; B, 20  
a) Charge/Discharge capacity, b) Coulombic efficiency

化,放电容量就趋于稳定.而在样品 B 中,其大量存在的孔穴为活性物质与锂合金化提供了便捷通道,从而使电极过程快速达到稳定状态,而且孔穴的存在也能部分抑制活性材料结构的变化,为此,样品 B 的放电容量明显高于样品 A 的.

从图 4 还可看出,以 Sn-Co 合金镀层作为锂离子电池的电极材料,其首次放电容量都较高,分别为 A 512 mAh/g, B 643 mAh/g,而首次不可逆容量损失则各为 220 mAh/g 和 230 mAh/g,较之文献 [19],明显有所改善.造成不可逆容量损失的可能原因是:电池在初次充放电时,存在一系列的副反应,如样品表面上少量的锡、钴氧化物将导致电解液的聚合、分解以及电极表面 SEI 膜的形成.即如图 4 所见,经过 20 次充放电循环之后, B 的充电容量为 461 mAh/g,而 A 的充电容量仅 401 mAh/g,前者的充放电效率高达到 99%.与 A 相比, B 的各次放电质量比容量和库仑效率都较高或略高.这可能是由于具有择优取向的样品 B,其 (110) 晶面在充放电时产生的副反应少,而样品 A 则因在充放电过程中易发生结构变化并引起较大的体积膨胀,导致材料粉化,使得一部分材料集流体失去了电子通道,造成嵌入的锂出现了滞留或积累现象.图 2 SEM 照片显示, B 样品为多孔结构,孔穴的存在能够部分缓解锂嵌入/脱出时引起的合金结构变化,部分抑制由于体积膨胀而导致的活性物质粉化失效,同时也就减缓了锂的滞留或积累现象,并因此而提高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必能改善合金电极的充放电性能.

### 3 结 论

1) 由电沉积方法制备的锡钴合金镀层,只要改变镀液中钴离子浓度便可得到呈现 (110) 择优取向和多孔结构的 Sn-Co 合金镀层.

2) 以该合金镀层材料作正极,金属锂作负极组装成的电池,经过 20 次充放电循环后,其充电容量为 461 mAh/g,库仑效率达 99%.

3) Sn-Co 合金镀层的多孔结构有利于缓解合金电极的结构变化,能够更有效地抑制活性物质的粉化,从而减缓锂嵌入比容量下降的趋势,同时也减弱了锂的滞留或积累现象,表现出较好的充放电性能.

### 参考文献 (References):

- [1] Li N C, Martin C R. Nanostructured Sn-based anode prepared using sol-gel template synthesis[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(2): A164.
- [2] Read J, Foster D, Wolfenstine J, et al. SnO<sub>2</sub>-carbon composites for lithium-ion battery anodes[J]. J. Power Source, 2001, 96(2): 277.
- [3] Wu Sheng-hui(吴升晖), You Jin-kua(尤金跨), Lin Zu-geng(林祖赓), et al. Study on carbon negative electrode for lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 1998, 22(1): 35.
- [4] Yang J, Wachtler M, Winter M, et al. Sub-microcrystalline Sn and Sn-SnSb powders as lithium storage materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochem. Solid State Lett., 1999(2): 161.
- [5] Yang J, Winter M, Besenhard J O. Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion-batteries[J]. Solid State Ionics, 1996, 90: 281.
- [6] Besenhard J O, Yang J, Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? [J]. J. Power Sources, 1997, 68: 87.
- [7] Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells[J]. J. Power Sources, 2001, 94: 189.
- [8] Huggins R A. Polyphase alloys as rechargeable electrodes in advanced battery systems [J]. J. Power Sources, 1988, 22: 341.
- [9] Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries[J]. J. Power Sources, 2002, 105: 151.
- [10] Cheng Xin-qun(程新群), Shi Peng-fei(史鹏飞). Study on the tin-based anode for Li-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 2003, 27: 172.
- [11] Shu Jie(舒杰), Cheng Xin-qun(程新群), Shi Peng-fei(史鹏飞). Study on electrochemical properties of tin-based composite electrode [J]. Journal of Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学学报), 2004, 36(11): 1502.
- [12] Kepler K D, Vaughney J T, Thackeray M M. Li<sub>x</sub>Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (0 < x < 13): An intermetallic insertion electrode for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochem. Solid State Lett., 1999, 2: 307.
- [13] Larcher D, Beaulieu L Y, MacNeil D D, et al. In situ X-ray study of the electrochemical reaction of Li with eta<sup>2</sup>-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 1658.

- [14] Pu W H, He X M, Ren J G, et al Electrodeposition of Sn-Cu alloy anodes for lithium batteries[J] *Electrochim Acta*, 2005, 50 (20): 4140
- [15] Wang L B, Kitamura S, Obata K, et al Multilayered Sn-Zn-Cu alloy thin-film as negative electrodes for advanced lithium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2005, 141 (2): 286
- [16] Pu Wei-hua (蒲薇华), Ren Jian-guo (任建国), Wan Chun-rong (万春荣), et al Characteristics research of electrodeposited Sn-Cu alloy anode for lithium ion battery[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2004, 19 (1): 86
- [17] Shu Jie (舒杰), Cheng Xin-qun (程新群), Shi Peng-fei (史鹏飞), et al Preparation and improvement of Cu-Sn alloy negative electrode for lithium ion batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2005, 29 (4): 218
- [18] Mi Chang-huan (米常焕), Zhang Xia-gang (张校刚), Cao Gao-shao (曹高邵). Synthesis and characteristic of Co-Sn and Cu-Sn alloys as anode materials in lithium-ion cell[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2003, 9 (3): 284
- [19] Tamura N, Fujimoto M, Kamino M, et al Mechanical stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 1949
- [20] Smart M C, Ratnakumar B V, Surampudi S, et al Irreversible capacities of graphite in low-temperature electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146 (11), 3963
- [21] Zhang Li-juan (张丽娟), Zhao Xin-bing (赵新兵), Jiang Xiao-bing (蒋小兵), et al Study on the electrochemical performances of intermetallic compound CoSb<sub>3</sub> in lithium-ion batteries[J]. *Chinese J. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2001, 30 (4): 268
- [22] Zhu Cheng-fei (朱承飞), Cheng Xin-qun (程新群), Shi Peng-fei (史鹏飞). Study on metal tin electrode in lithium-ion battery [J]. *Batteries (电池)*, 2002, 32 (1): 10
- [23] Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites [J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 45: 31.

## Structure and Properties of Electrodeposited Sn-Co Alloy Electrodes as Anode Material for Lithium-Ion Secondary Batteries

J IANG Hong-hong, HUANG Ling<sup>\*</sup>, ZHOU Shun-wei, KE Fu-sheng,

YANG Fang-zu, FAN Xiao-yong, SUN Shi-gang

(*Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,*

*Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

**Abstract:** The Sn-Co alloy deposits were prepared by electroplating. The structure and electrochemical performance of the electroplated Sn-Co alloys have been investigated in detail. Experimental results show that the porous Sn-Co alloy film exhibits hexagonal solid solution, with Sn as the solvent, Co as the solute. The texture of the Sn-Co alloy coating exhibits (110) preferred orientation. Electrochemical tests show that the porous Sn-Co alloy coating electrodes can deliver a discharge capacity of 643mAh/g in the first cycle. At the 20<sup>th</sup> cycle the charge was 461mAh/g. At initial charge curve the irreversible capacity is probably associated to a combination of processes, which may include the reduction of small amount of tin dioxide and cobalt oxide on electrode surface, solvent decomposition and the formation of a passivating film on the electrode surface. The porous Sn-Co alloy electrodes can partly accommodate the volume expansion and phase transition during cycling, and would improve the cycle life of the electrode. They are also beneficial to diffusion of Li into /out of macroporous materials, and improve dischargeability/chargeability at charge/discharge cycle.

**Key words:** Electroplating, Porous Sn-Co alloy, Lithium ion battery, Electrochemical performance