

电沉积法制备锂离子电池用复合锡基合金负极*

赵海鹏^{1,2)} 姜长印¹⁾ 何向明¹⁾ 万春荣¹⁾

1) 清华大学核能与新能源技术研究院材料化学实验室, 北京 100084

2) 平顶山工学院, 平顶山 467000

摘要 采用倒相法在 Cu 箔上制得与 Cu 箔结合牢固的 PAN 与石墨多孔复合膜, 以其作阴极、纯 Sn 作阳极进行脉冲电沉积, Sn 通过多孔复合膜的微孔沉积在铜箔上, 然后在氩气气氛中热处理, 得到具有复合结构的 Sn 基合金电极 (碳膜隔离的 Cu-Sn 合金), 用作 Li 离子电池的负极. SEM 和 EDS 能谱分析以及模拟电池的电化学性能测试结果表明: 与通常在裸 Cu 箔上直接电沉积 Sn 并热处理的 Sn 电极相比, 这种具有复合结构的 Sn 电极热处理后具有更好的循环性能和更高的循环容量, 首次放电容量达到 538.3 mA·h/g, 50 次循环后充电 (Li 离子的脱出) 循环容量保持率仍有 85.5%.

关键词 Li 离子电池, Cu-Sn 合金, 脉冲电沉积, 复合结构负极

中图分类号 TM 911

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)07-0775-05

ELECTRODEPOSITED TIN-BASED ALLOY WITH COMPOSITE STRUCTURE USED AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERIES

ZHAO Haipeng^{1,2)}, JIANG Changyin¹⁾, HE Xiangming¹⁾, WAN Chunrong¹⁾

1) Materials Chemistry Laboratory, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084

2) Pingdingshan Institute of Technology, Pingdingshan, 467000

Correspondent: ZHAO Haipeng, associate professor, Tel: (010)89796036,

E-mail: zhaohp05@mails.tsinghua.edu.cn

Supported by Tsinghua University Basic Research Foundation (No.985-04-202-1)

Manuscript received 2006-11-23, in revised form 2007-03-06

ABSTRACT The porous composite membrane prepared by a phase inversion process was coated on a copper foil, and then tin was electrodeposited on Cu foil through micropore in the composite membrane. The tin-based composites heat-treated under argon atmosphere are used as anode materials for lithium ion batteries. SEM, EDS and electrochemical of the coin cells showed that the electrodeposited tin electrodes with composite structure have the better cycle performance and larger reversible capacity. The first discharge capacity is 538.3 mA·h/g and the charge capacity retention is 85.5% after 50 cyc.

KEY WORDS lithium-ion battery, copper-tin alloy, pulsed electrodeposition, composite structure anode

Li 离子电池由于其性能优越, 得到了广泛应用, 尤其在便携式电子产品领域. 伴随着其需求量的增加, Li 离子电池本身的容量也在不断提高, 提高容量主要是建立在对电池容积的充分利用上, 电池所用的正、负极材料尤其是负极材料没有太大的变化, 目前所用电池碳负极材料理论容量的限制使这种电池总容量的提高潜力已接近极限.

开发具有更高容量的 Li 离子电池日益迫切, Li 离子电池正、负极活性材料的改进或更新已成为重要课题.

由于许多金属材料具有较高理论容量 (例如 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 合金^[1], 理论质量比容量高达 994 mA·h/g, 几乎是石墨理论质量比容量的 3 倍; Sn 的理论密度为 7.31 g/cm³ (293 K), 理论体积比容量高达 7266 mA·h/cm³, 几乎是石墨理论体积比容量 837 mA·h/cm³ 的 9 倍), 而且对电解液的敏感性低, 能够避免充放电过程中有机溶剂嵌入, 不会发生类似石墨材料的剥层现象. 因此, 多年来的工作大多致力于合金负极的研究, 基本指导思想大致可归纳为以下两个方面: 一是通过采用 “mixed-conductor ma-

* 清华大学基础研究基金资助项目 985-04-202-1

收到初稿日期: 2006-11-23, 收到修改稿日期: 2007-03-06

作者简介: 赵海鹏, 男, 1963 年生, 副教授, 博士生

trix”^[2] 概念,以牺牲容量为代价来形成活性/非活性合金体系,在一定程度上有效地缓解金属材料在储 Li 过程中的膨胀粉化,来改善金属材料负极的循环性能;二是使金属或合金材料纳米化^[3-10],使其在充放电过程中的相对体积变化量大大降低,在一定程度上抑制颗粒中内应力的产生,减少或消除材料的粉化,达到提高材料循环性能的目的.但是合金材料中惰性基对活性材料的体积变化起到的缓冲作用有限,大的合金颗粒负极的循环性能不十分理想,而合金材料纳米化后,尽管在充放电过程中微粒不易开裂、电极的相对体积变化较小,电极结构的稳定性得到提高,循环性能改善明显,但由于纳米材料表面积大,使形成的 SEI(solid-electrolyte-interface)膜增多, Li 的消耗量增加,导致首次不可逆容量大大增加.另外,纳米材料具有的较大表面能,使纳米微颗粒间容易团聚,离子的扩散路径变长,内部颗粒失去电接触,在动力学与循环性能上的优势将大大减弱.到目前为止,对新型合金负极材料的研究仍处于探索阶段.

避免纳米合金颗粒的团聚及表面 SEI 膜的形成,主要有以下 3 种方法:(1)分散介质隔离法.由于分散介质的存在,阻隔了纳米粒子在充电(嵌 Li)过程中因体积膨胀而产生的接触,从而使纳米粒的团聚得以避免,例如,碳热还原纳米合金颗粒在碳材料中的弥散分布^[11-15].(2)支撑物固定法.利用固体支撑物将纳米合金颗粒分散固定在其表面^[16].(3)分散包覆法.利用具有分散功能的导电高分子对纳米颗粒进行包覆处理,这些包覆后的纳米颗粒不仅具有一定的相斥性而不会发生团聚,同时表面膜薄而致密,只允许 Li 离子通过而不使电解液通过.这是一种理想的情况,它不仅解决了纳米粒的团聚,同时也可解决合金表面的 SEI 膜形成问题.

本文尝试采用分散介质隔离的思路,通过在电极表面预先制备出 PAN(polyacrylonitrile)和石墨复合的多孔膜,再利用电沉积的方式使金属 Sn 在膜孔中生长,最后经过热处理使 PAN 转化成具有导电性能的梯形环状结构碳材料,从而得到碳膜隔离的 Cu-Sn 合金复合结构,进而获得性能优良的负极电极材料.

1 实验方法

实验所使用的化学试剂均为分析纯;电沉积装置为自行设计制作,电镀电源为 QD50A/12V 型(方波脉冲).用石英管式炉对电极片表面进行热处理;用于制备多孔膜的高分子聚丙烯腈 PAN(重均分子量约为 150000)由本实验室自备;场发射 JSM-6301 型扫描电镜及能量散射谱仪 Oxford ATW Link Isis300 均由清华大学材料科学与工程系提供;观察断面结构的样品采用环氧树脂冷镶法制样;模拟电池的电化学性能测试采用蓝电(LAND)系列电池测试系统.

1.1 多孔膜电极片的制备

以尺寸为 60 mm×30 mm×0.02 mm、纯度为 99.99% 的 Cu 箔作为阴极基片. Cu 箔在镀膜前首先进行化学脱脂、稀酸弱侵蚀处理,以去除表面的油污和氧化物层;然后将自制的适量 PAN 溶于含有一定量石墨微粉(平均粒度约 2 μm)的 DMF(dimethylformamide 二甲基甲酰胺)溶液中,制备出浓度适中的制膜液;再将制膜液刮涂在平展的 Cu 箔电极片上,利用倒相法转化工艺获得多孔膜;最后,将该极片放入 60—120 °C 的烘箱中烘干 24 h,即可以得到黏附有牢固多孔膜的复合 Cu 箔电极片.

1.2 电解液中 Sn 的电沉积

以纯度为 99.99% 的 Sn 金属块为阳极;以制得的多孔膜复合物电极片为阴极,并对该极片的非沉积面进行绝缘处理,多孔膜电极片的有效沉积面积控制为 10 cm².电沉积过程在以焦磷酸亚锡为主盐的电解液体系中进行,其中焦磷酸钾为络合剂,酒石酸为辅助络合剂,对苯二酚为抗氧化剂,十二烷基苯磺酸钠为分散剂,另有一些添加剂为晶粒细化剂和镀液稳定剂.镀液主要成分及沉积工艺条件如下:主盐浓度 30 g/L,络合剂 150 g/L,辅助络合剂 7 g/L,添加剂适量,沉积电流密度 1 mA/cm²,温度 25 °C 和沉积时间 1.5 h.电沉积过程在恒温电解槽中进行,镀 Sn 层的厚度通过电镀时间来控制,尽可能使镀层充满多孔膜而又不使 Sn 从膜孔中露出.

1.3 复合结构电极片的热处理

将电沉积制备的复合电极置于管式炉中,在氩气气氛下于 300 °C 热处理 10 h,热处理后的复合电极片表面呈炭黑色.热处理前后的极片分别进行扫描电镜(SEM),X 射线能谱仪(EDS)分析和电化学性能测试.

1.4 模拟电池制作及电化学性能测试

将热处理后的复合电极片用压片机压平,然后裁成直径 9 mm(面积为 0.64 cm²)的圆形电极片,在真空干燥箱中 120 °C 干燥 48 h,将干燥好的电极片取出、称重,减去 Cu 箔的质量,得到 Cu 箔上活性物质的质量(极片上活性物质中 Sn 的含量也是通过称量来进行.首先称量同样条件下未镀 Sn 部分的膜电极质量,算出单位面积膜层的质量,然后将活性物质的总质量减去该膜层的重量即可得 Sn 的质量).随后将电极片放入充满氩气的手套箱中,以金属 Li 片作为对电极,聚丙烯微孔膜 Celgard2400 为隔膜,含 1mol/L LiPF₆ 的 EC+DEC(体积比为 1 : 1; EC: ethylene carbonate,碳酸乙烯酯; DEC: diethyl carbonate,碳酸二乙酯)混合溶液为电解液,组装成半电池.半电池的电化学性能测试在室温下进行,采用蓝电(LAND)系列电池测试系统,电池在 0—2.0 V 之间恒流充放电,电流密度为 0.25 mA/cm².

2 实验结果与分析

2.1 电化学性能分析

前期工作^[17]曾详细地报道过采用电沉积获得的 Sn 电极比传统涂浆工艺制得的 Sn 电极在电化学性能以及制作工艺上要优越。以下是电沉积 Sn 电极、电沉积后热处理 Sn 电极及电沉积后热处理的复合结构 Sn 电极电化学性能的比较。

图 1 给出了电沉积金属 Sn 电极的循环性能曲线和前两次充放电曲线(插图),虽然该电极首次放电比容量达到了 788.1 mA·h/g;但第 4 个循环时已降到 188.5 mA·h/g;至第 15 次循环时,放电容量只有 145 mA·h/g 左右。尽管第一次充放电效率达到了 75.7%,但第二次循环时却只有 31.6%。这些都表明致密的 Sn 电镀层对于充放电时晶粒间巨大的体积变化(膨胀和收缩)不能得到有效的吸收和缓冲,从而造成材料的粉化和镀层的开裂,导致活性材料与集流体间电接触的丧失,表现出极差的循环性能。通过对这种电极进行热处理,能够大大改善其循环性能,这在文献^[18]中已有所描述。

图 2 给出了 Cu 箔上沉积 Sn 后进行热处理所获得的电极的循环性能图和前两次的充放电曲线,以便与电沉积复合结构 Sn 电极进行对比。可以看到,经热处理后,循环性能曲线变得较为平坦,循环性能明显提高;同时,首次充放电效率大大增加,第二次充放电效率也没有回落,而是达到了 91% 以上。这是由于热处理使 Cu 集流体中的 Cu 与镀层中的 Sn 相互扩散形成了合金,虽然这样降低了电极的首次放电容量,但却提高了充放电效率;同时,由于 Cu-Sn 合金中对 Li 具有惰性的 Cu 对充放电时 Li-Sn 合金体积变化的缓冲作用,大大地改善了电极的循环性能。

图 3 给出了电沉积复合结构 Sn 经热处理后的电极

的循环性能图和前两次的充放电曲线。可以看出,这种电极的循环性能比单纯镀 Sn 热处理电极的循环性能还要好,在前 15 次循环中基本上没有衰减,尤其是充电曲线,其保持率基本上为 100%。只是这种电极的首次充放电效率偏低,但是其第二次的充放电效率就已达到了 91% 以上。这表明这种结构的电极结构稳定好,能很好地降低活性材料在充放电过程中可能产生的内应力,减小了材料粉化的可能性,为该电极的稳定循环奠定了基础。

图 4 给出了电沉积 Sn 电极、电沉积 Sn 热处理电极和电沉积复合结构 Sn 热处理电极的放电循环性能曲线图,在这 3 种电极中,电沉积复合结构 Sn 热处理电极呈现出了最好的循环性能和较高的可逆容量。首次放电容量为 538.3 mA·h/g, 50 次后充电(Li 离子的脱出)循环容

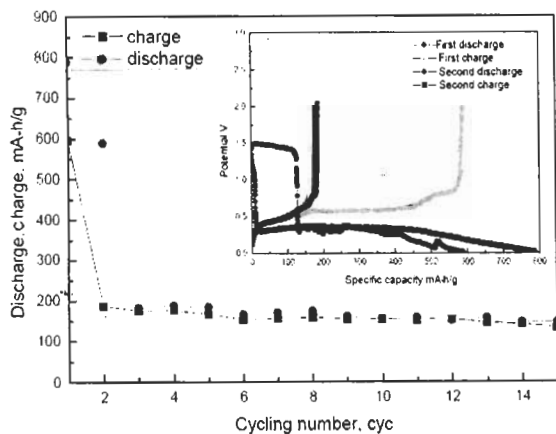


图 1 电沉积 Sn 电极的前 15 次循环性能和前两次充放电曲线
Fig.1 Cycle performances in initial 15 cyc and charge-discharge curves in initial 2 cyc (inset) for the electrodeposited tin electrode

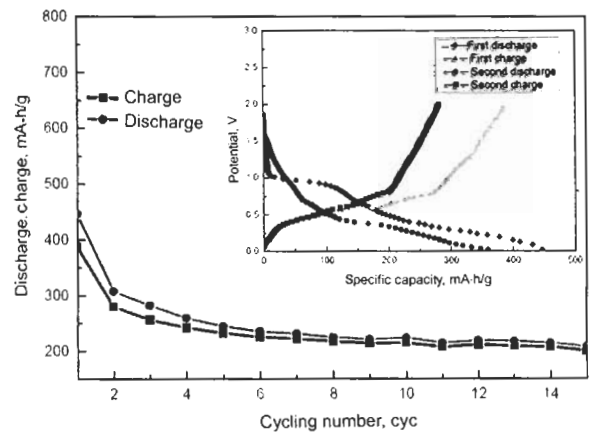


图 2 电沉积热处理 Sn 电极的前 15 次循环性能和前两次充放电曲线
Fig.2 Cycle performances in 15 cyc and charge-discharge curves in initial 2 cyc (inset) for the electrodeposited tin electrode after heat-treatment at 300 °C for 10 h

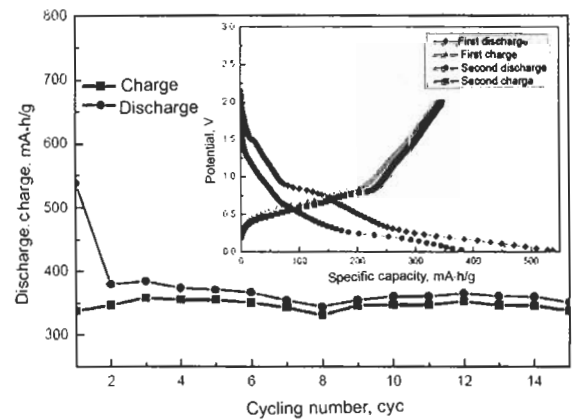


图 3 复合结构电沉积 Sn 电极前 15 次循环性能和前两次充放电曲线
Fig.3 Cycle performances in 15 cyc and charge-discharge curves in initial 2 cyc (inset) for the electrodeposited tin electrode with composite structure after heat-treatment at 300 °C for 10 h

量保持率仍有 85.5%，而放电 (Li 离子的嵌入) 循环容量保持率除第一次外也能达到 80.5%。

2.2 结构特征及对电化学循环性能的影响

文献 [19] 报道, 电镀 Sn 合金电极经热处理后在镀 Sn 层与 Cu 集流体界面处, 由于两种元素的相互扩散会在电极的截面方向上形成典型的分层结构, 靠近 Cu 集流体的一层, 由于 Cu 含量较高而形成 Cu_3Sn 为主的合金相; 而稍微远离 Cu 集流体的一层, 由于 Cu 向 Sn 锡层扩散路径的增加, 合金中的 Cu 含量逐渐降低而形成 Cu_6Sn_5 为主的合金相; 在镀 Sn 层的表层部分 (对于厚镀 Sn 层更是如此), 由于距离 Cu 集流体较远, 基本上不能形成 Cu-Sn 合金或形成纯 Sn 与部分 Cu-Sn 合金夹杂的结构. 图 5 是电沉积复合结构 Sn 热处理后电极断面的 SEM 图像, 从图中可以清楚地看到热处理以后形成的

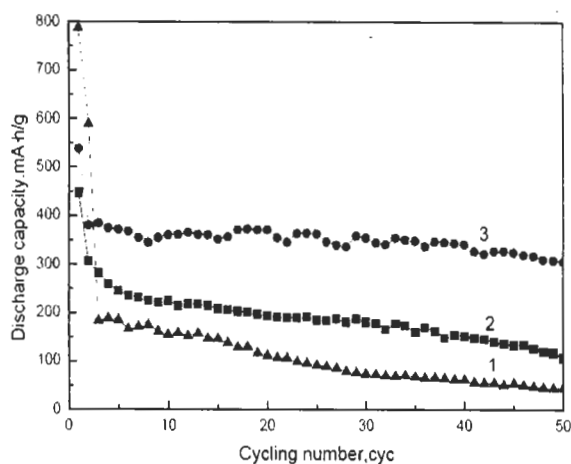


图 4 50 次循环中 3 种电极循环性能的对比

Fig.4 Comparison on electrochemical performances of as-deposited (curve 1), annealed (curve 2) Sn electrodes and annealed composite structure Sn electrode curves 3) in 50 cyc

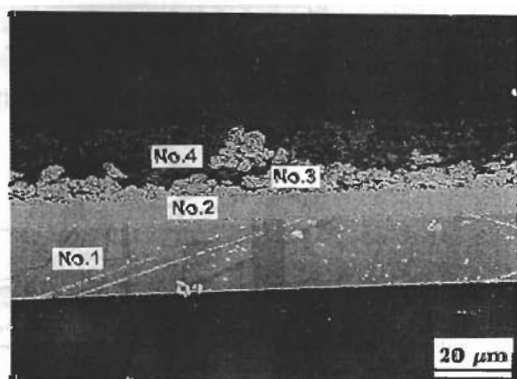


图 5 电沉积复合结构电极断面的 SEM 图像

Fig.5 SEM image of cross section of tin electrode with composite structure after heat-treatment at 300 °C for 10 h, the compositions of layers No.1—No.4 given in Fig.6

分层结构. 只是由于多孔膜结构的存在, 大多镀 Sn 层都被膜孔所隔离, 使得 Sn 的扩散更加困难, 在膜结构分离的镀 Sn 层中, 镀 Sn 大都仍以纯 Sn 的形式存在, 只有在靠近 Cu 集流体的附近才可看到明显的合金分布层.

图 6 为各层的 EDS 能谱分析. No.1 层为 Cu 集流体基体 Sn 未扩散到的部分, 属纯 Cu 层即 Cu 箔基片层; No.2 层平均成分分析表明, Cu-Sn 原子比为 1 : 1.16, 说明该层为过渡合金层, 合金成分由 Cu_3Sn 到 Cu_6Sn_5 合金再到纯 Sn 与 Cu-Sn 合金的混杂; No.3 为膜孔分散区域内的镀 Sn 层, 从成分分析可知, 该层主要为纯 Sn, 含 Cu 及 C 很少; No.4 为膜孔结构层, 主要由 C 组成, 是 Sn 没有镀到的部分. 在该图所含的 Sn 很可能是垂直于截面部分深层的镀 Sn 层的反映. 显然, 各层成分组成与上述的分析相吻合.

从上述的结构及成分分析可以知道, 导致经热处理后的电极循环性能优于复合结构电沉积 Sn 热处理后的单纯镀 Sn 电极的原因, 并不是前者形成了比后者更纯粹的 Cu_6Sn_5 合金层, 相反, 在前者的结构中, 大多数镀 Sn 层

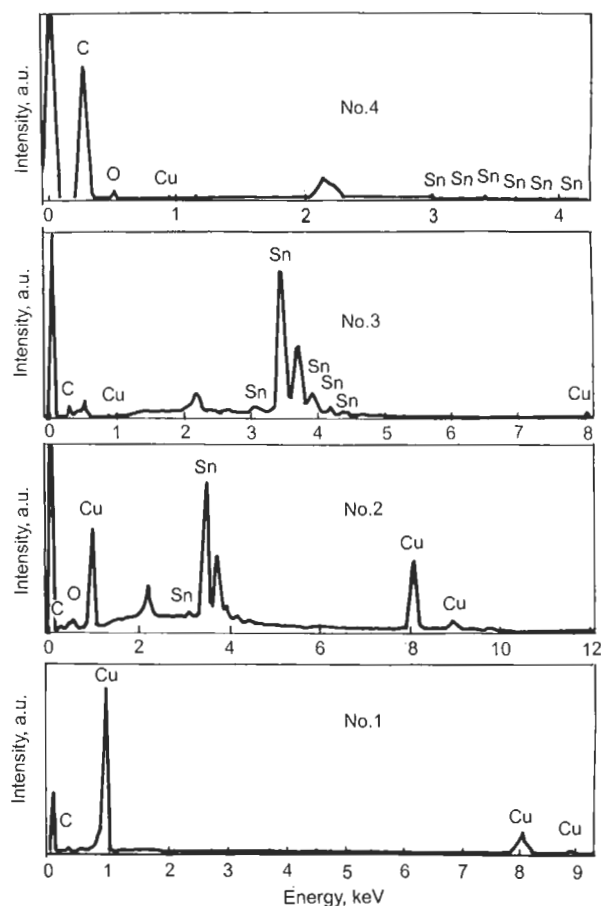


图 6 电极断面各层的 EDS 能谱图

Fig.6 EDS charts of different layers in Fig.5 (No.1—Cu foil, No.2— Cu_3Sn → Cu_6Sn_5 →Sn + Cu-Sn, No.3—Sn + little amounts of Cu and C, No.4—C layer with pore structure)

并不是以合金的形式存在,而是以近似纯 Sn 的形式分布,这些纯 Sn 镀层大都被膜孔结构分散隔离,使得其在充放电循环中有效地适应了体积的较大变化,大大减少了内应力的产生,避免了 Sn 颗粒的团聚和粉化,从而保证了其结构的稳定性.这一事实充分说明了本文采用分散隔离方法可以解决纳米颗粒的团聚和合金材料粉化问题的正确性.

同时也可以注意到,在各层的 EDS 能谱分析中,除纯 Cu 层外,几乎每层都有氧的存在,而且这些氧大都以氧化物的形式出现,可以认为这很可能就是导致电沉积热处理后的复合结构 Sn 电极首次不可逆大的主要原因.其次,从图 7 中也可观察到在某些孔口处有些 Sn 已经长出,这些暴露于表面的 Sn 对于首次不可逆容量的产生会有较大的贡献.

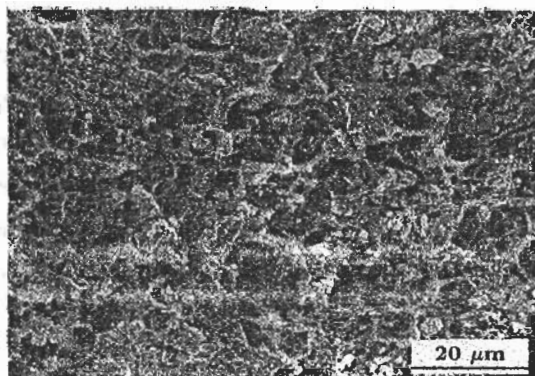


图 7 经热处理后的复合结构电沉积 Sn 电极表面的 SEM 图像

Fig.7 SEM image of surface section of tin electrode with composite structure after heat-treatment at 300 °C for 10 h, some Sn particles appeared at pore edge

3 结论

采用电沉积后热处理可以得到 Cu-Sn 合金电极,尽管这种电极比直接电沉积 Sn 电极的循环性能大有提高,但是由于其结构致密,合金中 Cu 的“buffering”作用有限,因此它并不能完全有效地抑制充放电时电极材料的逐渐粉化,容量保持率还是有些偏低.而与此相比,具有经热处理后的复合结构电沉积 Sn 电极材料,由于较好地实现了 Sn 的分散隔离和部分 Sn 的合金化,使其有了更好

的循环性能和更高的循环容量,首次放电容量达到 538.3 mA·h/g, 50 次循环后充电 (Li 离子的脱出) 循环容量保持率仍有 85.5%. 但是,这种电极由于其多孔性和部分氧的存在,首次充放电效率还较差,需要进一步研究提高;另外,如何降低膜孔的孔径和怎样使镀 Sn 均匀地分散在每一个膜孔中达到最大限度地填充纳米级 Sn 是下一步要解决的问题.

参考文献

- [1] Winter M, Besenhard J O. *Electrochim Acta*, 1999; 45: 31
- [2] Larcher D, Beaulieu L Y, MacNeil D D, Dahn J R. *J Electrochem Soc*, 2000; 147: 1658
- [3] Wang G Z, Sun L, Bradhurst D H, Dou S Z, Liu H K. *J Alloys Compd*, 2000; 299: 112
- [4] Kim D G, Kim H, Sohn H J, Kang T. *J Power Sour*, 2003; 104: 221
- [5] Yang J, Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. *Electrochim Solid state Lett*, 1999; 2: 161
- [6] Li H, Shi L H, Lu W, Huang X J, Chen L Q. *J Electrochem Soc*, 2001; 148: A915
- [7] Yang J, Winter M, Besenhard J O. *Solid State Ionics*, 1996; 90: 281
- [8] Kim Y L, Lee H Y, Jang S W, Lee S J, Beik H K, Yoon Y S. *Solid State Ionics*, 2003; 160: 235
- [9] Needham S A, Wang G X, Liu H K. *J Alloys Compd*, 2005; 400: 234
- [10] Lee H Y, Jang S W, Lee S M, Lee S J, Beik H K. *J Power Sources*, 2002; 112: 8
- [11] Wang K, He X M, Wang L, Ren J G, Jiang C Y, Wan C R. *J Electrochem Soc*, 2006; 153: A1859
- [12] Wang K, He X M, Wang L, Ren J G, Jiang C Y, Wan C R. *Electrochim Solid State Lett*, 2006; 9: A320
- [13] Wang K, He X M, Wang L, Ren J G, Jiang C Y, Wan C R. *Electrochim Acta*, 2006; 52: 1221
- [14] Patel P, Kim I, Maranchi J, Kumta P. *J Power Sources*, 2004; 135: 273
- [15] He X M, Pu W H, Ren J G, Wang L, Jiang C Y, Wan C R. *Ionics*, in press
- [16] Liu Y, Xie J Y, Yang J. *J Power Sources*, 2003; 119-121: 572
- [17] Pu W H, He X M, Wan C R, Jiang C Y. *Electrochim Acta*, 2005; 502: 4140
- [18] Pu W H, Ren J G, Wan C R, Du Z M. *J Inorg Mater*, 2004; 19: 86
(蒲薇华, 任建国, 万春荣, 杜志明. 无机材料学报, 2004; 19: 86)
- [19] Ren J G. *PhD Thesis*, Tsinghua University, Beijing, 2005
(任建国. 清华大学博士学位论文, 北京, 2005)