

文章编号: 1006-3471(2007)01-0025-05

锂离子电池 Sn-SBA15 负极材料的 复合电镀制备及其性能

樊小勇¹, 许金梅¹, 庄全超¹, 江宏宏¹,
黄令¹, 姜艳霞¹, 董全峰^{1,2}, 孙世刚^{1*}

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

2. 厦门大学宝龙电池研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用复合电镀法制备 Sn-SBA15 电极. 充放电测试得其初始放电(嵌锂)容量, 达到 1075mAh/g. 充电(脱锂)容量为 630mAh/g, 经过 50 周循环后充放电容量均保持在 400 mAh/g 以上. XRD 分析表明, Sn-SBA15 电极具有四方晶型锡结构, 而 SEM 观察到电极表面的蜂窝状结构. 交流阻抗谱结果显示, Sn-SBA15 电极表面有 SEI 膜的生成.

关键词: 复合电镀; 锡; 锂离子电池; 循环伏安; EIS; XRD; SEM

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

近年来, 锂离子电池以其高能量密度, 高稳定性成为二次蓄电池的研究热点. 电池材料的性能是决定锂离子电池整体性能的最重要因素. 负极材料以其在锂离子电池中的重要性而有大量的研究. 目前商业化的锂离子电池负极材料主要是石墨碳基类材料. 但由于用它作为锂离子电池负极的理论质量比容量(372mAh/g)和体积比容量不高, 制约了锂离子电池在大型动力电池中的应用. SnO₂ 作为锂离子电池负极材料具有高质量比容量和体积比容量^[1]. 但锡负极的主要缺点是锡-锂合金化过程中体积膨胀率大, 容易造成活性材料的粉化、脱落, 最后导致电池材料失效. 目前解决的主要方法有(1)与其它非活性金属合金化, 可部分减小体积膨胀, 但会牺牲部分可逆容量^[2,3](2)与活性材料(如碳基材料)形成复合物, 可改善其循环性能和减小容量损失^[4-10](3)合成小粒径活性材料, 缓解体积膨胀. 运用电镀法易得到颗粒细小均匀的材料, 且具有工艺简单, 易规模化等特点而有望在薄膜锂离子电池中广泛应用. 本文应用复

合电镀的方法制备得到 Sn-SBA15 电极, 并经充放电测试、循环伏安测试、交流阻抗、XRD 和 SEM 等研究了它的电化学性能和结构特征.

1 实验

1.1 Sn-SBA15 电极的制备

取直径为 1.5 cm 的铜片作基底, 先用丙酮擦洗以除去表面油污, 再经稀盐酸浸泡片刻除去表面氧化物. 将 20 g 柠檬酸钾和 2 克酒石酸钾钠溶解于 100 mL 蒸馏水中, 加入 5 g 氯化亚锡, 搅拌 1 h 后, 过滤得到澄清溶液. 将 0.1 g SBA15(有序六角相介孔硅分子筛)用少量乙醇润湿, 加入少量蒸馏水超声分散 30 min, 然后倒入上述 SnCl₂ 溶液, 再加入含 0.1g 明胶的溶液, 调整镀液体积至 200 mL. 控制电流密度 1 A/dm² 条件下电镀 10 min 即得样品.

1.2 Sn-SBA15 材料的结构和性能表征

(1)使用 X'pert PRO X-射线衍射仪作样品的 XRD 分析, 以 Cu 靶 K_α 线为辐射源, 管电压 40 kV,

管电流 30 mA, 扫描范围 25° ~ 80°, 步长 0.016°, 每步时间 15 s. 表面形貌观察使用 LE01530 型扫描电子显微镜.

(2) 以锂片作负极, Sn-SBA15 为正极, 电解液用碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸二乙酯 (DEC) (1: 1: 1) 三元电解液, 隔膜为 Celgard 2300, 在充满氩气的手套箱中组装成 2025 型扣式电池, 然后用新威 BTS 高性能电池测试仪, 以 100 mA/g 的充放电倍率作充放电测试.

(3) 以锂片作辅助电极和参比电极, Sn-SBA15 电极为研究电极, 三元电解液同 (2), 使用 CHI660B (上海辰华) 分别作循环伏安和电化学阻抗测试. 循环伏安实验电位扫描速率 0.1 mV/s. 电化学阻抗实验频率测试范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 交流信号振幅 5 mV. 阻抗测试前, 预先将电极在极化电位下平衡 1.5 h.

2 结果与讨论

2.1 Sn-SBA15 电极结构分析

图 1 示出 Sn-SBA15 电极的 XRD 衍射图谱. 图中 a 是标准四方晶型锡的 XRD 谱线, b 是实验得的 XRD 谱线. 不难看出, 两谱线的衍射峰基本一致, 说明本文由复合电镀法制备的材料主要以四方晶型的锡为主. 由于 Sn-SBA15 在广角范围内表现为无定型态, 所以不出现其衍射峰.

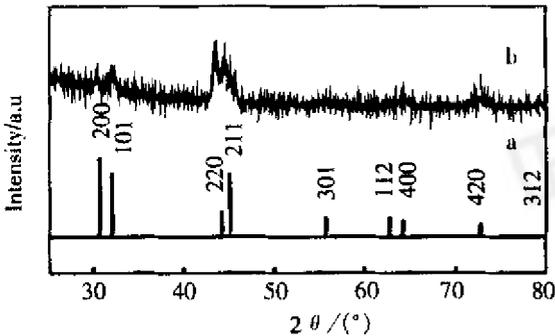


图 1 复合电镀法制备的 Sn-SBA15 电极材料 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the Sn-SBA15 electrode prepared by using composite electroplating
a) standard XRD patterns of tin b) Sn-SBA15

2.2 Sn-SBA15 的充放电循环性能

图 2 是 Sn-SBA15 电极的充放电变化曲线. 由图可见, 该电极初始放电容量为 1075 mAh/g, 充电

容量 630 mAh/g, 在高电位区出现很大的不可逆容量. 作者认为首次不可逆容量可能来自于两个方面: 一是表面存在的少量氧化物 (干燥过程中产生的) 与锂离子的反应; 另一方面是电极的高表面积特性导致电解液在电极表面的分解^[11-14]. 图中显示随着循环次数的增加, 放电平台电位越来越小, 充电平台电位越来越高. 这是电极极化随着循环的进行而增强所致. 图 3 给出 Sn 和 Sn-SBA15 的循环性能曲线, 其中 a 和 b 依次表示 Sn-SBA15 电极的充电 (脱锂) 和放电 (嵌锂). c 和 d 分别是 Sn 的充电 (脱锂) 和放电 (嵌锂) 曲线. 由图可见, 锡电极经过 10 次循环后, 容量迅速衰减 (c, d). 而 Sn-SBA15 电极经 50 周充放电循环, 其充放电容量仍然保持在 400 mAh/g 以上 (a, b), 明显优于锡镀层电极的循环性能.

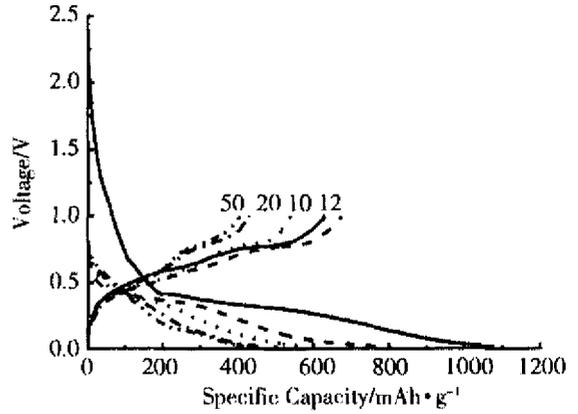


图 2 Sn-SBA15 电极充放电曲线
Fig. 2 Charge/discharge curves of the Sn-SBA15 electrode

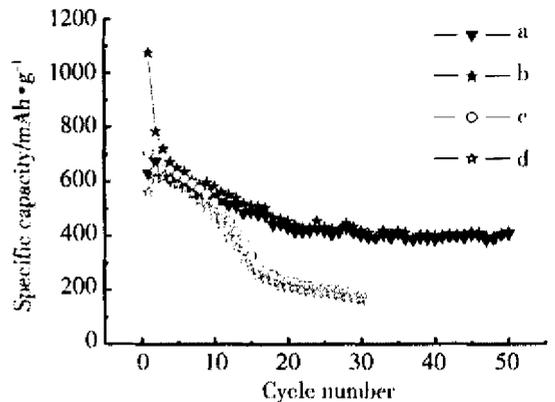


图 3 锡和 Sn-SBA15 电极的充放电循环曲线
Fig. 3 Cycle charge/discharge ability of the Sn and Sn-SBA15 electrode

2.3 Sn-SBA15 循环伏安特性

图 4 是 Sn-SBA15 电极的前 3 周循环伏安曲线。可观察到,其第一周的循环伏安曲线于 1.05 V 和 1.4 V 处各出现一个嵌锂电流峰,并在随后两周扫描过程中消失。可以推断,此两峰乃对应于电极表面氧化物的还原^[11-14],与图 2 的充放电结果相一致。图 2 表明,该电极首次放电过程于电压 1 V 以上也出现很大的不可逆嵌锂容量。又据图 4,其首次嵌锂过程分别于电压 0.63 V、0.35 V 和 0.12 V 处出现还原电流峰。但从第 2 周循环开始,0.35 V 处的电流峰负移至 0.22 V,这是因为该电极在首次嵌锂过程中形成的 SEI 膜增大了电极的极化之故,从而对应的嵌锂平台也较高(见图 2)。经过

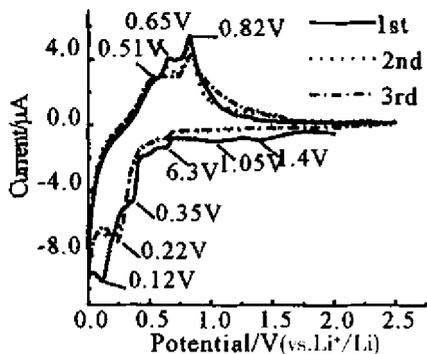


图 4 Sn-SBA15 电极的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram curves of the Sn-SBA15 electrode

3 周的循环伏安扫描,电极的氧化电流峰基本上无变化,分别在 0.51V、0.65V 和 0.82V 处各显示一个氧化电流峰。

2.4 Sn-SBA15 电极的 EIS 研究

Sn-SBA15 电极在不同的嵌锂电位下的交流阻抗谱如图 5 所示。图 5a 是开路电位(2.8 V)下的 Nyquist 谱图,由高频圆弧和一条斜线组成,具有阻塞电极的典型特征。当极化电位下降到 2.4 V 和 1.8 V 时,中频区出现了另外一个圆弧,且 1.8 V 的高频圆弧大于 2.4 V 的高频圆弧(参见图 5b、c)。据此,可将高频圆弧指认为锂离子穿过固体电解质界面(SEI 膜)的阻抗,中频圆弧为电荷传荷阻抗^[15-17]。当极化电位为 0.9 V 时(如图 5d),高频圆弧迅速增长,中频圆弧半径也增大,这是由于电解液分解生成的 SEI 膜阻碍了锂离子的通过,导致电荷传递阻抗增大,且造成首次不可逆容量的一个重要因素。继续降低极化电位至 0.5 V(如图 5e),高频圆弧进一步增大,原因即在此高表面积电极的表面有利于电解液的分解,而代表电荷传递阻抗的中频圆弧开始缩小,可认为这是由于锂离子的嵌入导致电荷传递阻抗的减小。当极化电位再次降到 0.35 V 时,高频圆弧略有减小,中频圆弧则进一步缩小(如图 5f)。在此电位下,锂离子开始大量嵌入,所以电荷传递阻抗减小(中频圆弧变小)。同时,还会造成电极体积的急剧膨胀,这就可

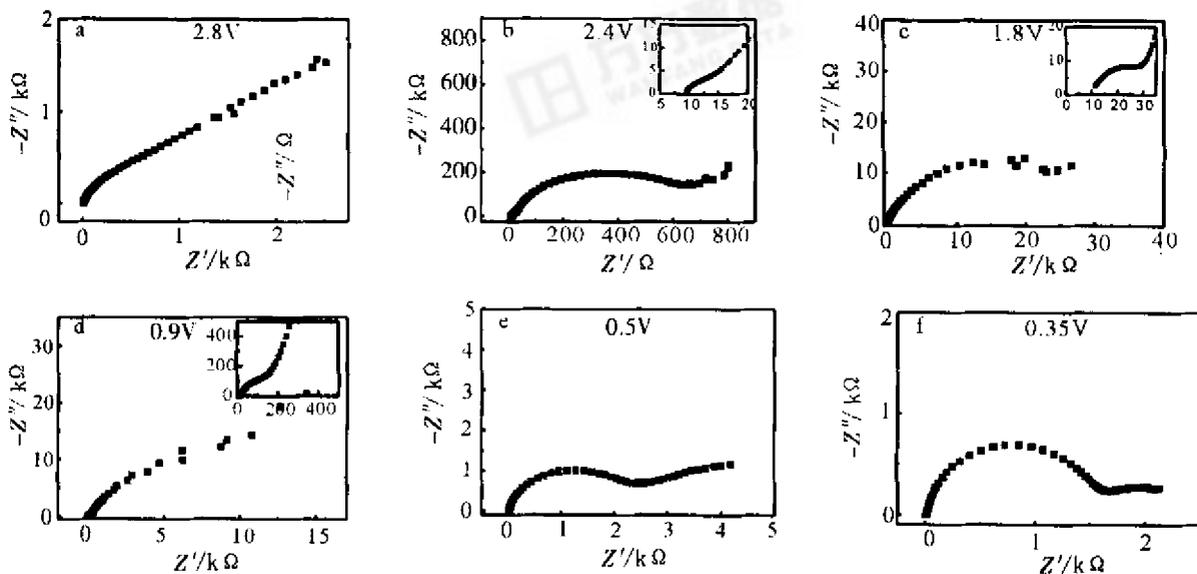


图 5 Sn-SBA15 电极在不同嵌锂电位下的阻抗图谱

Fig. 5 Impedance graphs of the Sn-SBA15 electrode at different discharge stage

能破坏电极表面 SEI 膜,导致高频圆弧减小^[13].

2.5 Sn-SBA15 电极的表面结构分析

图 6 给出 Sn-SBA15 的电子扫描电镜(SEM)照片. 由图可见,该电极表面为蜂窝状结构,锡粒子间空隙较大,有利于缓解电极与锂合金化过程中体积膨胀. 又因为 SBA15 掺入到镀层,可在一定程度上防止高流动性金属锡在与锂合金与去合金过程中发生聚集、龟裂现象,有利于提高锡负极材料的循环性能.

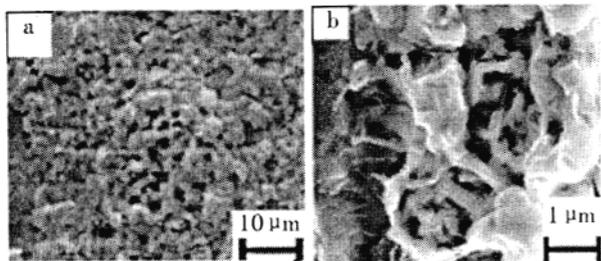


图 6 Sn-SBA15 的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM images of the Sn-SBA15

3 结 论

应用复合电镀法制备的 Sn-SBA15 电极具有蜂窝状表面结构的四方晶型锡. 该电极初始放电容量达 1075 mAh/g, 充电容量为 630 mAh/g. 经过 50 周充放电循环后,充放电容量均保持在 400 mAh/g 以上,循环性能显著优于普通方法得到的锡负极.

参考文献 (References) :

[1] Idota Y , Kubota T , Matsufuji A , et al. Tin-based amorphous oxide : A high-capacity lithium-ion-storage material[J]. Science , 1997 , 276 :1395-1397.

[2] Kim Young Lae , Lee Heon Young , Jang Serk Won , et al. Nanostructured Ni₃Sn₂ thin film as anodes for thin film rechargeable lithium batteries[J]. Solid State Ionics 2003 , 160 : 235-240.

[3] Wang Lianbang , Kitamura Shingo , Obata Keigo , et al. Multilayered Sn Zn Cu alloy thin-film as negative electrodes for advanced lithium-ion batteries[J]. J Power Sources , 2005 , 141 : 286-292.

[4] Liu Y , Xie J Y , Takeda Y , et al. Advanced Sn/C composite anodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Applied Electrochemistry , 2002 , 32 : 687-692.

[5] Chen W X , Lee J Y , Liu Z L , et al. The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb_{0.5} as Li-ion battery anodes[J]. Carbon , 2003 , 41 : 959-966.

[6] Kim I S , Blomgren G E , Kumta P N , et al. Sn/C Composite anodes for Li-Ion Batteries[J]. Electrochemical and Solid state Letters , 2004 , 7 : A44-A48.

[7] Wu X D , Wang Z X , Chen L Q , et al. Surface compatibility in a carbon alloy composite and its influence on the electrochemical performance of Li/ion batteries[J]. Carbon , 2004 , 42 : 1965-1972.

[8] Noh M , Kwon Y , Lee H , et al. Amorphous carbon-coated tin anode material for lithium secondary battery [J]. Chem Mater , 2005 , 17 : 1926-1929.

[9] Guo Z P , Zhao Z W , Liu H K , et al. Electrochemical lithiation and de-lithiation of MWNT-Sn/SnNi nanocomposites[J]. Carbon , 2005 , 43 : 1392-1399.

[10] Jung Y S , Lee K T , Ryu J H , et al. Sn-carbon core-shell powder for anode in lithium secondary batteries [J]. J Electrochem Soc , 2005 , 152 : A1452-A1457.

[11] Coutney I A , Dahn J R. Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ glass[J]. J Electrochem Soc , 1997 , 144 : 2943-2948.

[12] Coutney I A , Dahn J R. Electrochemical and In Situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites[J]. J Electrochem Soc , 1997 , 144 : 2045-2052.

[13] Doron Aurbach , Alex Nimberger , Borris Markovsky , et al. Nanoparticles of SnO produced by sonochemistry as anode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Chem Mater , 2005 , 14 : 4155.

[14] Jingze Li , Hong Li , Zhaoxiang Wang , et al. The interaction between SnO anode and electrolytes[J]. J Power Sources , 1999 , 81-82 : 346-351.

[15] Hong Li , Xujie Huang , Liquan Chen , et al. Electrochemical impedance spectroscopy study of SnO and nano-SnO anodes in lithium rechargeable batteries[J]. J Power sources , 1999 , 81-82 : 340-345.

[16] Jing Li , Hong Li , Zhaoxiang Wang , et al. The study of surface films formed on SnO anode in lithium rechargeable batteries by FTIR spectroscopy[J]. J Power sources , 2002 , 107 : 1-4.

[17] Jian Xie Gao , Yaodong zhong , Zhao X B , et al. Capacity fade mechanism of CoSb₃ intermetallic compound [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry , 2004 , 568 : 323-32.

Composite Electroplating and Characterizations of Sn-SBA15 Anode for Lithium-Ion Batteries

FAN Xiao-yong¹, XU Jin-mei¹, ZHUANG Quan-chao¹, JIANG Hong-hong¹,
HUANG Ling¹, JIANG Yan-xia, DONG Quan-feng^{1,2}, SUN Shi-gang^{1*}

(1. *State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,*

2. *Xiamen University-Powerlong Battery Research Institute, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract Sn-SBA15 anode was prepared by composite electroplating. The first discharge and charge capacity was 1075mAh/g and 630mAh/g respectively. After fifty charge/discharge cycles, the charge and discharge capacity of Sn-SBA15 were retained above 400mAh/g. XRD patterns indicated that the Sn-SBA15 has tetragonal crystal type. SEM images showed that the Sn-SBA15 had a honeycombed surface. EIS results indicated that there was SEI film formed on the surface of Sn-SBA15 electrode.

Key words : composite electroplating ; Sn ; lithium-ion batteries ; CV ; EIS ; XRD ; SEM