



引用格式:陈雪,刘文博,董鑫,等. 三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极的制备及其电化学性能研究[J]. 轻工学报,2018,33(5):83-89.

中图分类号:TM911.13 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2018.05.011

文章编号:2096-1553(2018)05-0083-07

三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极的制备及其电化学性能研究

Study on preparation and electrochemical properties of three-dimensional interlayer-shaped nanoporous Cu/Cu₆Sn₅/Sn composite electrode with bimodal pore size distribution

陈雪,刘文博,董鑫,成朋

CHEN Xue, LIU Wenbo, DONG Xin, CHENG Peng

关键词:

锂离子电池;去合金化法;化学沉积法;Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极;电化学性能

四川大学 制造科学与工程学院,四川 成都 610065

College of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Key words:

lithium ion battery;
dealloying;
chemical deposition;
Cu/Cu₆Sn₅/Sn
composite electrode;
electrochemical property

摘要:采用去合金化法腐蚀 Al-35Cu 合金制备三维双孔径纳米多孔铜集流体,经化学沉积法在该多孔集流体孔壁表面镀上一层活性物质 Sn, Cu 与 Sn 快速反应形成 Cu₆Sn₅ 过渡层,从而制备出三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极,并对该电极进行电化学性能测试,结果表明:该电极在 0.1 mA/cm² 的电流密度下,首次放电比容量为 2.53 mAh/cm²,充电比容量为 0.43 mAh/cm²,经过 300 周循环之后,放电比容量仍为 0.159 mAh/cm²,充电比容量为 0.157 mAh/cm²,容量保持率为 36.5%。这表明该电极具有较优异的电化学性能,在下一代高性能锂离子电池中具有潜在的应用前景。

收稿日期:2017-03-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51604177);四川省国际科技合作与交流计划项目(2017HH0068);人社部“香江学者计划”资助项目(XJ2014045)

作者简介:陈雪(1994—),女,四川省巴中市人,四川大学硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池多孔负极材料。

通信作者:刘文博(1983—),男,天津市人,四川大学副教授,入选 2017 年度四川省“千人计划”,主要研究方向为纳米多孔材料制备及功能化。

Abstract: Three-dimensional (3D) nanoporous copper current collector with bimodal pore size distribution was fabricated by dealloying of Al-35Cu alloy, and the three-dimensional interlayer-shaped nanoporous Cu/Cu₆Sn₅/Sn composite electrode was obtained further by chemical deposition of Sn on the surface of 3D nanoporous copper, in which Cu₆Sn₅ transition layer could be formed via quick reaction between Sn and Cu. Subsequently, the electrode was characterized by electrochemical performance testing. The results showed that the initial discharge specific capacity was 2.53 mAh/cm² and the charge specific capacity was 0.43 mAh/cm² at a current density of 0.1 mA/cm². After 300-week cycles, the discharge specific capacity was still 0.159 mAh/cm², the charging specific capacity was 0.157 mAh/cm², and the capacity retention rate was 36.5%, which indicated that the electrode had excellent electrochemical performance and had potential application prospects in the next generation high performance lithium ion battery.

0 引言

锂离子电池因具有能量密度高、循环稳定性优异、体积小和无污染等特性,被广泛应用于消费电子类产品、电动工具、电动自行车等领域。近几年,新能源电动汽车、储能、通信、数据中心等新兴消费领域的快速发展,对锂离子电池电化学性能(如循环稳定性、倍率性能、阻抗性能等)提出了更高的要求^[1]。长期以来,在集流体上镀 Sn 以提高锂离子电池阳极性能的技术广受关注,原因在于:1) Sn 本身具有很高的理论容量(994 mAh/g),可提高锂离子电池的比容量;2)化学镀 Sn 设备少,操作简单,可满足深层镀 Sn 的要求;3)镀层均匀性好,有利于提高锂离子电池的循环稳定性^[2]。但是,铜锡复合材料作为锂离子电池负极存在两点不足:1)在锂离子电池充放电过程中, Li⁺ 的脱嵌过程会导致 Sn 产生巨大的体积变化,使电极粉化,从而使电池性能大大降低;2)化学镀 Sn 过程中集流体上 Sn 的生长不易控制^[3]。目前,刘春静等^[4-6]已对锂离子电池铜锡复合负极展开研究,并试图通过不同实验方法解决锂离子电池充电过程中 Sn 体积膨胀的问题,如采用电镀、化学镀或磁共溅射等方法在二维铜箔、三维载体上包覆层状的 Sn。而采用三维双孔径纳米多孔铜作为集流体有如下优势:1)纳米数量级

多孔材料可显著提高集流体的比表面积,增加化学沉积的活性位点;2)多孔结构可缓冲 Li⁺ 脱嵌过程中由于体积变化产生的应力。

鉴于此,本文拟采用去合金化法腐蚀 Al-35Cu 合金制备三维双孔径纳米多孔铜集流体,再在其孔壁表面化学沉积活性物质 Sn,制备出三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极,并对该电极进行电化学性能测试,以期为该领域的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:无水乙醇, HCl, 浓 H₂SO₄, 成都市科隆化学品有限公司产;丙酮,成都长联化学品有限公司;SnSO₄, 硫脲,柠檬酸,对苯二酚,成都市科龙化工试剂厂产。以上试剂均为分析纯。

主要仪器:CHI760E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产;HH-2 型数显恒温水浴锅,上海维试仪器有限公司产;DZF 型真空干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司产;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱,成都晟杰科技有限公司产;NEWARE BTS-620 型恒流充放电系统,深圳市新威尔电子有限公司产;JSM-7500F 型 X 射线能量色散谱仪(EDS), JSM-7500F 型场发射型电子扫描镜(FESEM),日本电子株式会社产;EMPYREAN 型 X 射线衍射

仪,荷兰帕纳科公司产;LS-750D 手套箱,成都德力斯实业有限公司产;WT3002 电子天平,杭州万特衡器有限公司产。

1.2 电极的制备

以 Al-35Cu (其中 Cu 的原子百分比为 35%) 合金为原料,通过去合金化法制备三维双孔径纳米多孔铜集流体,步骤如下:将磨好经抛光的铝铜合金置于 100 mL 稀 HCl (质量分数为 5%) 溶液中,在 90 °C 恒温水浴锅中腐蚀 5 h. 取出试样反复清洗后,将其放在 75 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,即得到三维双孔径纳米多孔铜集流体。

采用化学沉积法,制备三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极. 首先,配制 100 mL 酸性镀 Sn 溶液,其主盐为 SnSO₄,提供 Sn 源,由稀 H₂SO₄ 提供酸性环境,配有促进剂(硫脲)以降低 Cu 的标准电位,促使其生成置换膜,完成置换反应;还原剂(次磷酸钠)实现 Sn 的自催化沉积;络合剂(柠檬酸)让 Sn²⁺ 以络合离子的形式存在,增加镀液稳定性;抗氧化剂(对苯二酚)防止 Sn²⁺ 被水解氧化为 Sn⁴⁺[5]. 将配好化学沉积溶液的烧杯置于 45 °C 恒温水浴锅中,待溶液升温至 45 °C 后,将三维双孔径纳米多孔铜集流体用镊子夹着悬空放入该溶液,化学沉积 1 min 后取出放入小烧杯中,用去离子水反复冲洗后,置于真空干燥箱干燥,即得三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极材料。

1.3 结构表征

采用 X 射线衍射仪检测化学腐蚀、化学沉积 Sn 后试样的物相组成:以 Cu 靶 K α 为辐射源,管电压 50 kV,管电流 30 mA,掠入射角 ψ 为 3°,扫描范围 25 ~ 95°,扫描速度 0.03°/min;用 EDS 进一步证实复合电极的成分;用 FESEM 分别表征化学腐蚀后试样、化学腐蚀和化学沉积 Sn 后试样的表面形貌。

1.4 电化学性能测试

在氩气保护的手套箱中,将制备好的 Cu/Sn 复合电极材料放入模拟电池中作为锂离子电池负极,用锂片为对电极,高强度薄膜化的微孔聚丙烯作隔膜,以含有 1 mol/L 六氟磷酸锂 (LiPF₆) 的碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶液 (V(EC):V(DMC):V(DEC) = 1:1:1) 作为电解液,组装成电池. 采用恒流充放电系统对锂离子电池进行性能测试,充放电电流密度为 0.1 mA/cm²,电压范围为 0.01 ~ 1.5 V vs Li/Li⁺,测试温度为室温。

2 结果与分析

2.1 三维双孔径纳米多孔铜集流体形貌表征分析

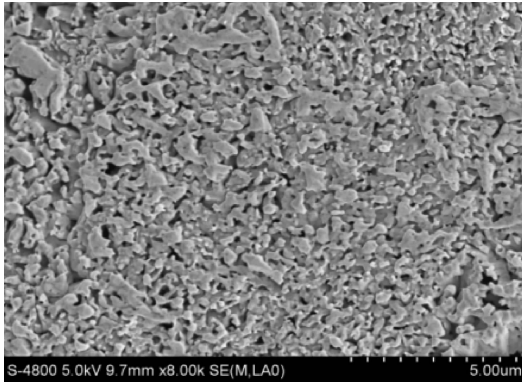
三维双孔径纳米多孔铜集流体的 FESEM 图如图 1 所示. 由图 1 可以看出,三维双孔径纳米多孔铜集流体是典型的双连续结构,该铜集流体具有较大的孔径尺寸,平均约 200 nm,同时具有较小的孔径尺寸,约为 50 nm,平均孔径尺寸约为 100 nm,平均韧带尺寸约为 500 nm,孔隙率高,且孔洞分布均匀,可防止化学沉积时 Sn 颗粒团聚. 三维双孔径纳米多孔铜集流体相比于传统的二维铜箔集流体具有更大的表面积,因此在相同载量的情况下,镀层可以更薄,而且活性材料与作为载体的集流体的结合力更好,这都有利于提高 Sn 的循环性能^[6]。

2.2 三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极微观结构分析

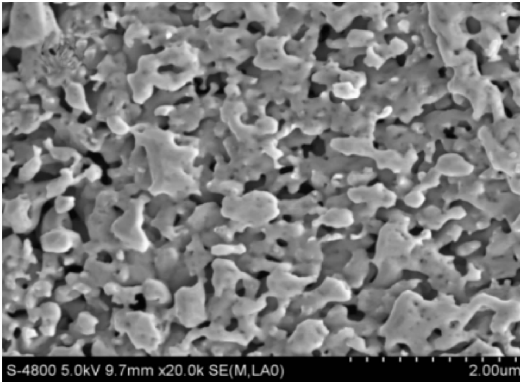
三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极的 XRD 谱图如图 2 所示. 由图 2 可知,三维纳米多孔铜集流体材料经 40 °C 条件的酸性镀 Sn 1 min 后,在 30.5°,44°等处出现典型的四方晶系 Sn (标准卡片号为 19-1365) 的衍射峰. 在 43°,74°和 51°等位置还探测到面心立

方 Cu(标准卡片号为 06 - 0836) 的衍射峰. 此外, 在 $30^\circ, 42^\circ$ 处出现较强的 Cu_6Sn_5 (标准卡片号为 45 - 1488) 合金的衍射峰, 在其他位置也出现较弱的 Cu_6Sn_5 衍射峰, 表明在该化学沉积条件下制备的复合电极中含有少量的 Cu_6Sn_5 , 这是由于在化学沉积过程中 Cu, Sn 原子发生了一定程度的扩散形成了过渡层.

三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/ Cu_6Sn_5 /Sn 复合电极的 FESEM 图如图 3 所示. 由图 3a) 可以看出, 三维纳米多孔铜孔洞变少, 孔径尺寸减小, 孔隙率降低, 这是由于三维纳米多孔铜表面包覆了部分的 Sn. 由图 3b) 可以看出, 三维纳米多孔铜表面镀上了某种物质, 但没有形成枝晶. 结合图 2 可以观察到有 Sn, Cu_6Sn_5 相的存



a) × 8000



b) × 20 000

图 1 三维双孔径纳米多孔铜集流体的 FESEM 图

Fig. 1 The FESEM images of 3D nanoporous copper current collector with bimodel pore size distribution

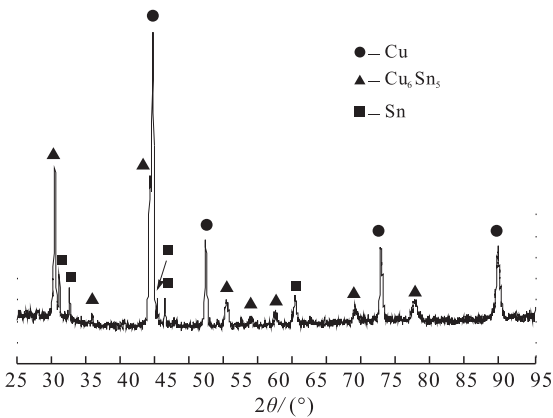
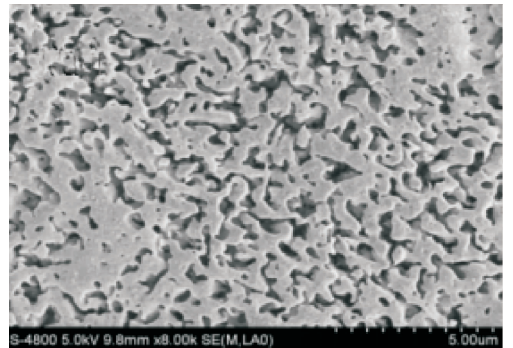
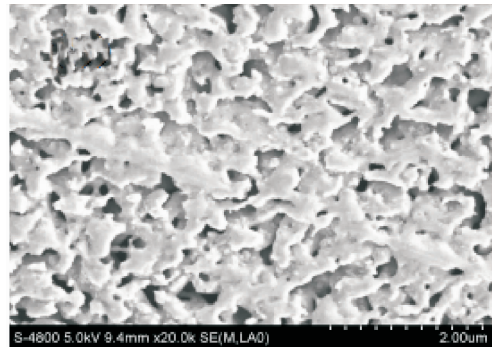


图 2 三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/ Cu_6Sn_5 /Sn 复合电极的 XRD 谱图

Fig. 2 The FEXRD patterns of 3D interlayer-shaped nanoporous Cu/ Cu_6Sn_5 /Sn composite electrode with bimodel pore size distribution



a) × 8000



b) × 20 000

图 3 三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/ Cu_6Sn_5 /Sn 复合电极的 FESEM 图

Fig. 3 The FESEM of 3D interlayer-shaped nanoporous Cu/ Cu_6Sn_5 /Sn composite electrode with bimodel pore size distribution

在,因此,笔者初步判断这种层状物质为 Sn,且由于高温原子扩散在 Sn 与 Cu 接触的地方形成了 Cu₆Sn₅ 相,这一过程即三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极形成的过程.比较图 2 和图 3 可知,通过化学沉积后的复合电极保留了三维纳米多孔铜集流体结构特征仍为双孔径连通结构;而高温下的化学沉积也使得原子重排,导致纳米孔尺寸的增大.

笔者随后采用 EDS 进一步确认这种层状物质的成分.表 1 为三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极的化学成分.由表 1 可知,Cu 和 Sn 的质量分数分别为 84.90% 和 15.10%,原子数比分别为 91.31% 和 8.69%.因此,可以确定试样中存在 Sn 元素,即纳米多孔铜表面层状物质成分为 Sn.此外,检测试样不论是在质量分数还是在原子数比例上,Cu 都占主体地位,Cu 含量远远高于 Sn 的含量,且在图 2 中也有 Cu₆Sn₅ 相衍射峰的存在.由此可以推断,Cu 为基体,Cu₆Sn₅ 为过渡层,Sn 为表面镀层.

表 1 三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极的化学成分

Table 1 The chemical composition of 3D interlayer-shaped nanoporous Cu/Cu₆Sn₅/Sn composite electrode with bimodal pore size distribution

元素	质量分数/%	原子数比例/%
Cu	84.90	91.31
Sn	15.10	8.69

2.3 三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极的电化学性能分析

三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极的电化学性能曲线如图 4 所示.由图 4a)可以看出,三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极在第一周阴极扫描时,在 1.3 V 处出现了阴极电流峰,即发生了还原反应.其中,1.3 V 的峰位特别大,电流为

-0.024 mA,这可能是由于在第一周放电时,生成了表面固态电解质(SEI)膜,影响了原有的嵌 Li 反应产生的峰的峰位.在小于 1.3 V 处出现的较小的阴极电流峰表明发生了嵌 Li 反应.第二周阴极扫描时,在 0.5 V 和 1.48 V 处出现了阴极电流峰,此时发生了还原反应,即嵌 Li 反应.出现不止一个峰的原因是因为 Li 与 Sn 的产物不止一种,不同电位,生成了不同产物.第二周放电时,阴极电流峰处的电压、电流、峰的大小与第一周放电时均不同,这是由于第一周放电时产生了 SEI 膜,因而有额外的峰位叠加造成的.因此,判断该电池的循环性能时,不能用第一周放电和第二周放电曲线的重合程度来判断.第二周阴极扫描时,在 1.1 V 和 1.9 V 处发现了阳极电流峰,这表明发生了氧化反应,即脱 Li 反应.第三周阴极扫描时,电流峰处的电压、电流、峰的大小都与第二周充放电处的电流峰的各项参数基本一致,曲线基本保持一致,这表明在充放电过程中,Li⁺ 在嵌入脱出过程中,损耗少,电池在两周中的可逆性较强.

由图 4b)可以看出,第一周放电曲线与第二周放电曲线偏差很大,这主要是因为首次放电嵌 Li 过程中,生成的 SEI 膜消耗了大量的 Li⁺.但是,除第一周充电曲线外,其余曲线(第一周充电曲线,第二周、第三周充放电曲线)重合率都较高,这表明电池的可逆性能较好.

由图 4c)可以看出,随着充电、放电循环的进行,三维纳米多孔 Cu/Sn 复合电极材料的比容量逐渐降低.首次放电比容量为 2.53 mAh/cm²,充电比容量为 0.43 mAh/cm²,首次不可逆容量为 2.1 mAh/cm².首次不可逆容量非常高,这可能是因为在首次放电过程中,电解液在负极表面大量分解,形成的大量 SEI 膜消耗了部分 Li⁺.经过 150 周循环之后,放电比容量仍为 0.184 mAh/cm²,充电比容量为 0.179 mAh/cm².经过 300 周循环之后,放电比容

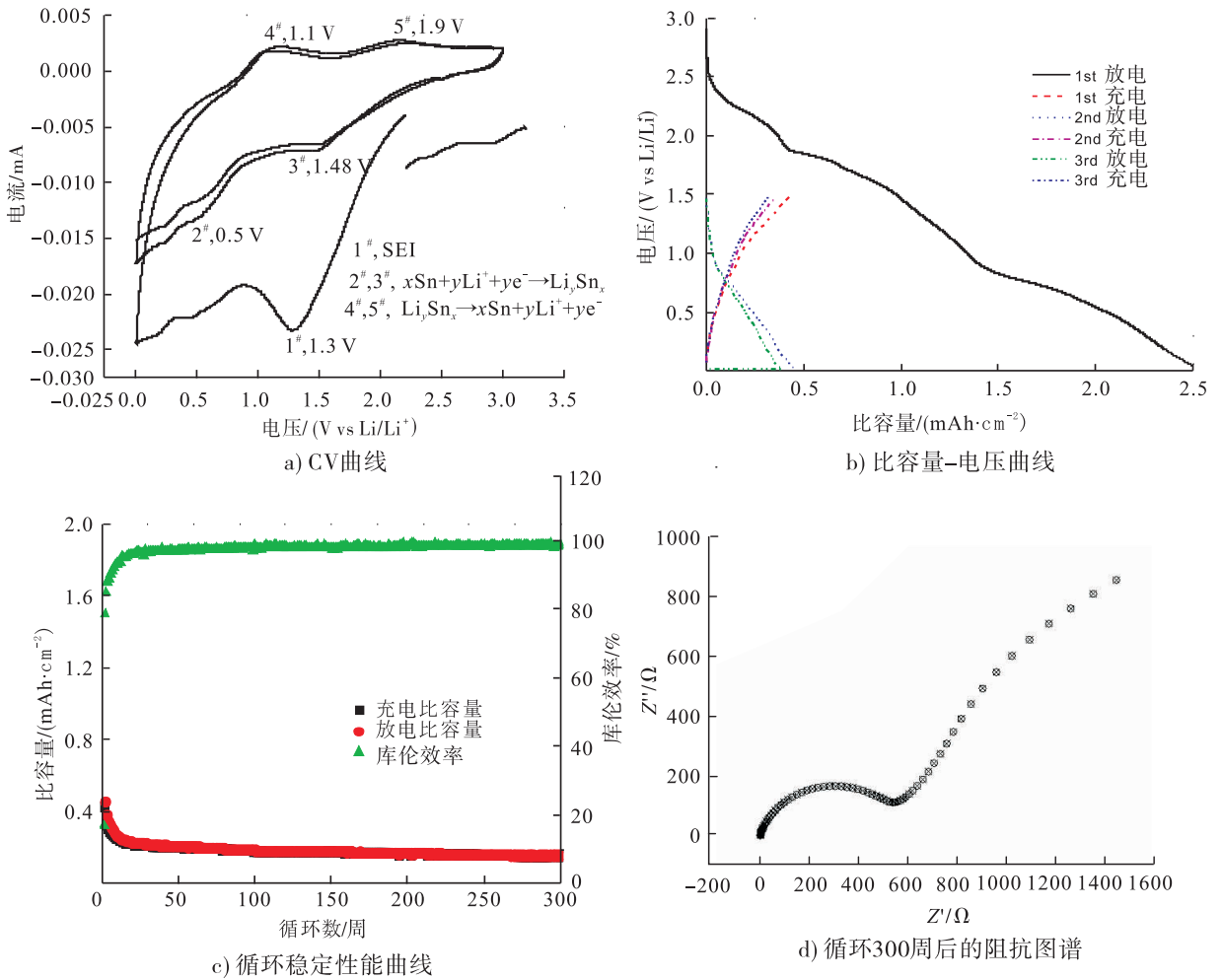


图4 三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 电化学性能曲线

Fig. 4 The electrochemical performance curves of 3D interlayer-shaped nanoporous Cu/Cu₆Sn₅/Sn composite electrode with bimodel pore size distribution

量为 0.159 mAh/cm², 充电比容量为 0.157 mAh/cm², 容量保持率为36.5%. 对于库伦效率, 除了前 25 周呈缓慢上升趋势, 之后均超过 95%. 以上数据表明, 三维双孔径夹层状纳米多孔结构 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 负极可有效缓解在嵌脱 Li 过程中由 Sn 体积膨胀引起的应力变化, 减少活性材料的粉化程度, 使该电池具有较好的循环稳定性.

由图 4d) 可以看出, 三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极的阻抗谱由高频区的半圆弧和低频区的倾斜 45° 的直线组成, 高频区半圆起点与原点的截距代表电池的

溶液电阻(Rs), 半圆代表负极与电解液界面处电荷迁移电阻(Rct), 低频区的 45° 直线则代表 Li⁺ 在固相活性物质中的扩散相关的 Warburg 阻抗(Zw). 高频区的半圆与负极材料和电解液之间的电荷转移步骤有关系, 循环后的阻抗(Rct)约为 600 Ω, 这表明即使在循环 300 周后电子迁移速率受到一定的影响, 但电池循环性能较好. 低频区的倾斜直线所反映的是 Li⁺ 在固相中的扩散过程^[7-8], 直线的斜率逐渐减小, 这表明随着反应的进行, Li⁺ 在固相中的迁移速率受到的阻碍越来越大, 这可能是由循环 300 周后活性物质的脱落和 Sn 体积变化明显等原

因造成的.

3 结论

本文采用去合金化法腐蚀 Al-35Cu 合金制备出三维双孔径纳米多孔铜集流体,将该集流体在酸性镀液中化学沉积 Sn,Sn 以层状包覆在铜集流体上,Cu₆Sn₅ 为过渡层,获得三维双孔径夹层状纳米多孔 Cu/Cu₆Sn₅/Sn 复合电极.对该电极进行恒流充放电性能、阻抗性能等电化学性能测试,结果表明,在 0.1 mA/cm² 的电流密度下,该电极首次放电比容量为 2.53 mAh/cm²,充电比容量为 0.43 mAh/cm²,经 300 周循环后,充电比容量仍有 0.157 mAh/cm²,容量保持率为 36.5%,表现出较优异的电化学储 Li 性能和长循环稳定性,在下一代高性能锂离子电池中具有潜在的应用前景.值得注意的是,以层状分布的活性物质 Sn 在嵌脱 Li 过程中仍会遭受巨大的体积变化而导致部分脱落.因此,在后续研究中,笔者力争使活性物质 Sn 以细小颗粒状均匀、弥散分布于三维纳米多孔铜集流体中,以期进一步减小 Sn 体积膨胀对锂离子电池性能的影响,提高其电化学性能.

参考文献:

[1] 吴娇杨,刘品,胡勇胜,等.锂离子电池和金属

锂离子电池的能量密度计算[J].储能科学与技术,2016(4):443.

[2] 孙竞晔,王莉,何向明,等.锂离子二次电池铜锡合金负极研究进展[J].科技导报,2006,24(608):73.

[3] JHAN Y R, DUH J G, YANG M H, et al. Electroless-plated tin compounds on carbonaceous mixture as anode for lithium-ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2009, 193(2):810.

[4] 刘春静.锂离子电池锡基纳米负极材料制备及储锂性能[D].大连:大连理工大学,2015.

[5] 段富良,王梅.铜基上化学镀锡工艺分析[J].云南化工,2017,44(6):76.

[6] PARK H, UM J H, CHOI H, et al. Hierarchical micro-lamella-structured 3D porous copper current collector coated with tin for advanced lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2017, 399:132.

[7] SONG J, KIM J, KANG T, et al. Design of a porous cathode for ultrahigh performance of a Li-ion battery: an overlooked pore distribution [J]. Scientific Reports, 2017(7):42521.

[8] DU Z J, ZHANG S C, JIANG T, et al. Preparation and characterization of three-dimensional tin thin-film anode with good cycle performance [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55:3537.