

Н. И. Глоба, член-корреспондент НАН Украины В. Д. Присяжный,
В. Н. Никитенко, В. С. Кублановский

Электролитические сплавы олово — никель как анодные материалы литий-ионных аккумуляторов

Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования исследованы электролитические осадки сплавов олово — никель в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов. Показано, что осадки сплавов олово — никель, полученные из щелочного тартратно-трилонатного электролита, на первых циклах характеризуются высокой удельной емкостью до $700 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, которая в процессе циклирования снижается до $500 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. Полученные сплавы олово — никель способны без механического разрушения обеспечивать высокие плотности заряд-разрядного тока.

Анализ литературы. Графит на сегодняшний день один из наиболее широко используемых анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). К его достоинствам относятся относительно высокая удельная емкость $372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, которая обеспечивает до тысячи заряд-разрядных циклов. Недостатком является ограниченный температурный интервал эксплуатации, что связано с процессами, протекающими на углеродном электроде, как при низких, так и при высоких температурах [1]. В качестве альтернативы углеродным материалам предлагается использование оловосодержащих композиционных покрытий, в частности, сплавов олова с такими металлами, как никель, медь, сурьма, кобальт, цинк и др. [2].

Использование сплавов обусловлено тем, что аноды из чистого олова быстро снижают свою емкость, что в основном связано с потерей электродного контакта между частицами олова и токовым коллектором. В этой связи считается, что использование сплавов олова с другими металлами способно существенно повысить устойчивость таких материалов в процессе циклирования в составе ЛИА. Химическая и электрохимическая “инертность” никеля по отношению к литию и электрохимическим процессам, протекающим в литий-ионном аккумуляторе, позволяет ему выполнять роль буфера. При этом сплав олово — никель имеет высокую удельную емкость ($730 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), что делает его перспективным при использовании в ЛИА в качестве анода.

Известно относительно большое количество методов получения сплавов олово — никель, в частности: механическое смешивание порошков олова и никеля в шаровой мельнице [3], термическое разложение смеси хлорида никеля и хлорида олова [4], осаждение из газовой фазы [5].

Наиболее простым и контролируемым способом получения сплавов олово — никель можно рассматривать метод электрохимического осаждения из водных растворов [6, 7]. В современной гальванотехнике для осаждения сплавов олово — никель наиболее широко используются полилигандные электролиты: фторидно-аммонийные [8–11], тартратно-трилонатные [12] и пирофосфатно-тартратно-глицинатные [7]. Сочетание правильно выбранных лигандов для полилигандных электролитов позволяет управлять торможением электродного процесса или отдельных его стадий и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий [13–15].

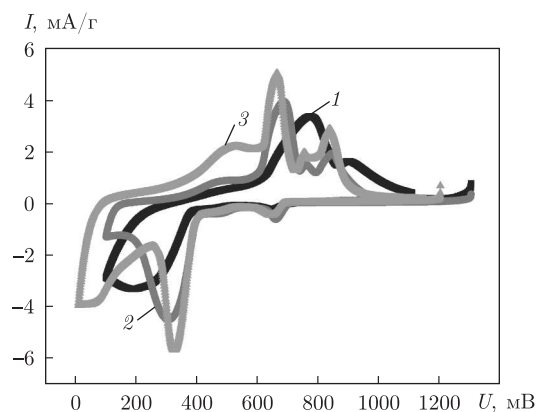


Рис. 1. Циклические вольт-амперные характеристики Sn–Ni осадков скорость развертки 0,5 мВ/с: 1 — плотность тока электролиза 2,5 мА/см², вес осадка — 1,5 мг; 2 — плотность тока электролиза 10 мА/см², вес осадка — 0,9 мг; 3 — плотность тока электролиза 5 мА/см², вес осадка 0,4 мг. Подложка медная фольга

Напряженность электролитических осадков, полученных из фторидно-аммонийного и пирофосфатно-тарtrato-глицинатного электролитов (особенно в тонких слоях до 3 мкм), обуславливает образование трещин на поверхности электродов, приводящее к их механическому разрушению при циклировании. Этот недостаток не присущ осадкам, полученным из тарtrato-трилонатного электролита [12]. В связи с этим мы полагаем, что он наиболее перспективен с точки зрения получения покрытий сплавом олово — никель постоянного состава (60% (ат.) олова) хорошего качества, даже при содержании в электролите значительного количества ионов четырехвалентного олова.

В данной работе методами потенциодинамического, гальваностатического циклирования исследованы электрохимические свойства сплавов олово — никель, полученных из тарtrato-трилонатного электролита. Показано влияние плотности тока электролиза и массы электроосажденного сплава олово — никель на его удельные характеристики в процессе циклирования в апртонном растворителе состава ЭК : ДМК, 1 моль/кг LiClO₄.

Экспериментальная часть. Сплавы олово — никель получали из модифицированного тарtrato-трилонатного электролита [12] состава, г/л: станат натрия — 40; хлорид никеля — 45; калий-натрий виннокислый — 120; трилон Б-75; при pH 10, плотности тока 2,5–10 мА/см² и температуре (60 ± 2) °С с использованием комбинированных никелевых и оловянных анодов. В качестве подложки использовали электролитическую медную фольгу. Ток и время электролиза, а также исследование потенциодинамических характеристик осадков проводили с использованием потенциостата Potentiostat P-30, компании “Elins”, Россия.

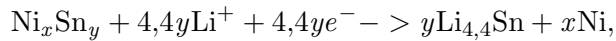
Массу осадка определяли гравиметрически с использованием весов “AXIS”. Для электрохимических исследований использовали трехэлектродную герметичную ячейку с литиевыми электродами сравнения и вспомогательным. Электролиты готовили на основе растворителей этиленкарбонат и диметилкарбонат (“Синбиаз”, Украина) при весовом соотношении компонентов 1 : 1 в смеси с 1 моль/кг LiClO₄. Все работы по приготовлению электролитов и сборке ячеек проводили в сухих перчаточных боксах.

Для гальваностатического циклирования использовали модули “УЗР 0,03–10”. Интервал напряжений циклирования 0,1–1,1 В.

Обсуждение результатов. Циклические вольтамперные характеристики Sn–Ni электродов, представленные на рис. 1, характеризуются наличием нескольких катодно-анодных

пиков, высота и ширина которых определяется условиями получения сплавов. Характерным общим пиком в катодной области вольтамперной кривой является пик при потенциале 0,65 В, который, по мнению авторов [4], обусловлен такими реакциями, как разложение электролита и образование пассивирующей пленки на поверхности электродов.

Следующий за этим пик в катодной области непосредственно связан с процессом образования сплава $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ и выделением никеля в соответствии с уравнением:



в котором: $x = 3$, $y = 4$ для соединения Ni_3Sn_4 .

Ответом на этот пик на анодной ветви кривой является несколько последовательных пиков в интервале потенциалов 0,66–0,9 В, что позволяет считать, что анодный процесс, связанный с деинтеркаляцией лития, протекает в несколько последовательных стадий. Расщепление анодного пика отмечено также в других работах. Авторы статьи [3] предположили, что такое поведение электродов на основе сплавов олово — никель связано с наличием двух различных энергий связи. По данным авторов [6], наличие нескольких анодных пиков обусловлено присутствием фаз микрористаллитов Ni_3Sn_4 и являются характерными для электролитических осадков олово — никель.

Гальваностатические заряд-разрядные характеристики для первых восьми циклов исследуемых электродов с массой сплава 1,1, 0,7 и 0,3 мг и соответственно полученных при плотности тока $0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ приведены на рис. 2. Кривые, соответствующие процессу интеркаляции лития характеризуются одной площадкой с разрядным напряжением 0,4 В (плотность тока равна $500 \text{ mCA}/\text{cm}$). Для гальваностатических кривых процесса деинтеркаляции лития характерным является наличие двух площадок зарядного напряжения, соответствующих потенциалам 0,6 и 0,8 В. Характер гальваностатических кривых практически не зависит от массы сплава на поверхности электродов. Полученные значения удельной емкости составляют около $700 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$, что по величине близко к теоретическому значению ($730 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$), характерному для сплава олово — никель состава Ni_3Sn_4 с содержанием 60% (ат.) олова при включении 4,4 моль лития. При этом наблюдается высокая эффективность процесса циклирования, поскольку соотношение емкостей заряда и разряда близко к 1.

Высокие значение заряд-разрядной емкости, полученные для электрода с массой 1,1 мг, характерны только для первых 8 циклов, после чего удельная емкость достаточно быстро снижается (рис. 3, а) и при дальнейшем циклировании ее изменения не так значительны. Установившееся значение разрядной емкости к 25 циклу составляет примерно $520 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$. Для электродов с весом осадка 0,7 и 0,3 мг удельная емкость при циклировании также снижается и к 25 циклу устанавливается на уровне 505 и $500 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ соответственно. Аналогичные изменения характера анодных кривых, полученных при гальваностатическом циклировании, свойственно для всех исследуемых электродов (см. б на рис. 3). Однако наличие двух площадок разрядного напряжения становится менее заметным.

Изменение удельной емкости электродов в зависимости от плотности тока циклирования показано на рис. 4. Очевидным является тот факт, что более тонкие осадки способны к эффективному использованию при высоких плотностях тока ($\text{mA}/\text{г}$) в отличие от осадков с большей массой. Относительно низкие значения емкости с ростом тока заряд-разряда для электродов с большей массой осадка может быть объяснено их низкой пористостью. Это приводит к тому, что при повышенных плотностях тока в заряд-разрядном процессе в основном участвуют поверхностные слои осажденных сплавов.

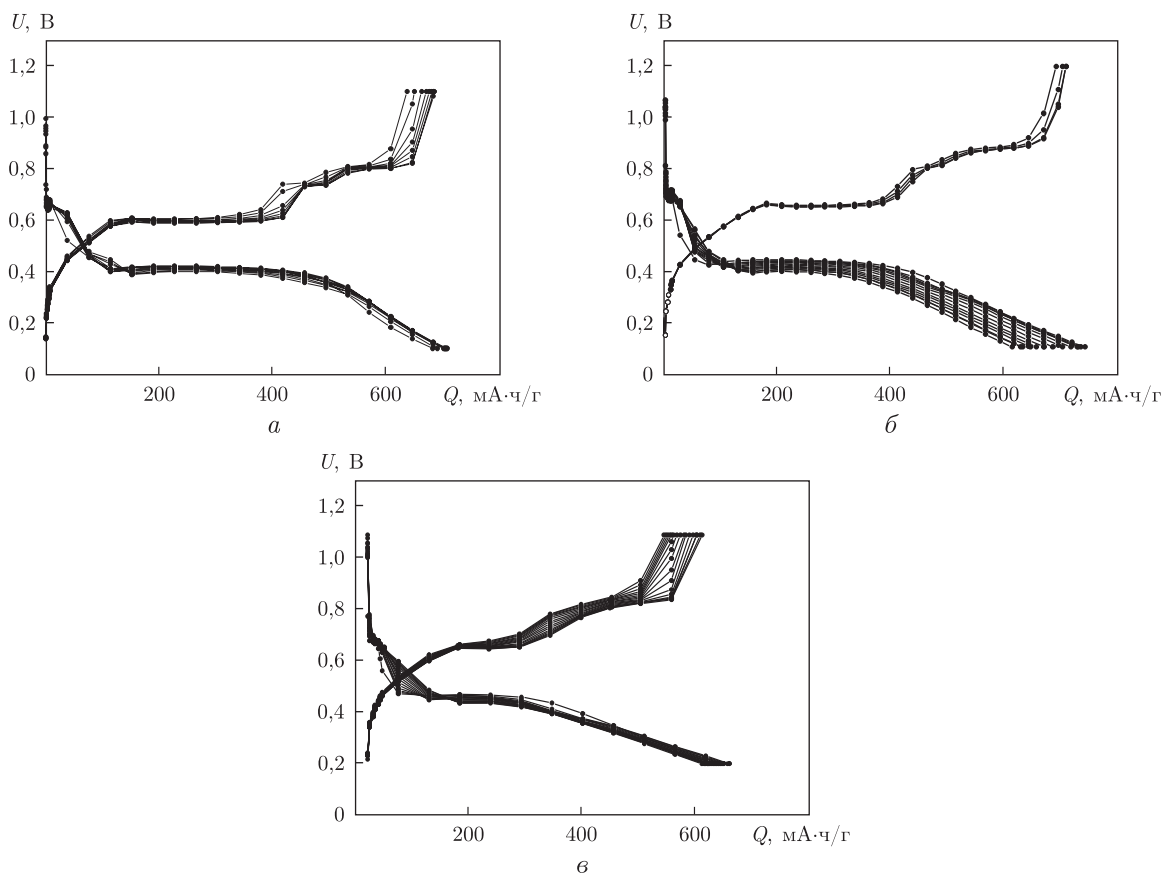


Рис. 2. Заряд-разрядные характеристики электродов на основе сплавов олово-никель: *а* — масса осадка 1,1 мг; *б* — масса осадка 0,7 мг; *в* — масса осадка 0,3 мг. Плотность тока циклирования — 500 мкА/см², диапазон потенциалов 1,1–0,1 В. Характеристики приведены для 1–8 циклов

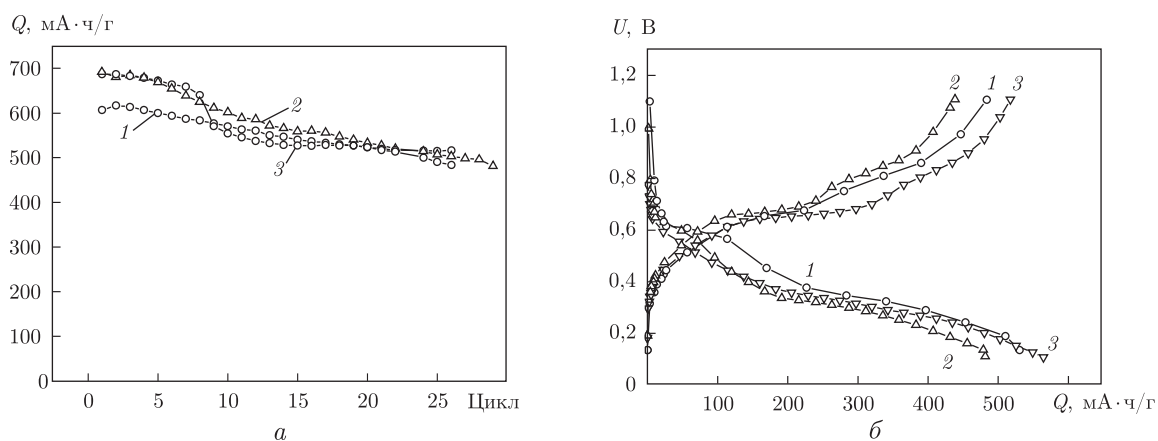


Рис. 3. Зависимости удельной емкости сплавов Ni₃Sn₄ от номера цикла (*а*) и гальваностатические зависимости, полученные на 25 цикле (*б*). Интервал напряжений циклирования 1,1–0,1 В. Токи заряда-разряда 500 мкА/см²: *1* — 0,3 мг/см²; *2* — 0,7 мг/см²; *3* — 1,1 мг/см²

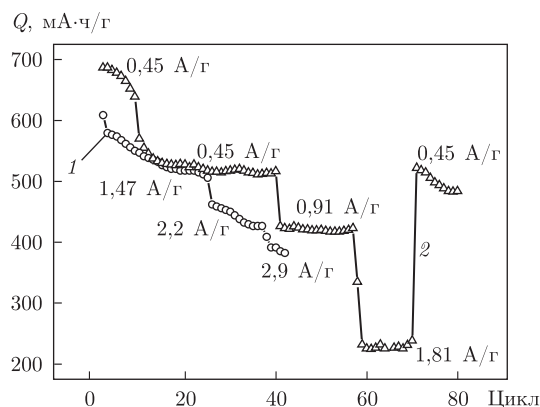


Рис. 4. Зависимость удельной емкости от номера цикла и плотности тока для электродов с различной массой покрытия сплавом Ni_xSn_y :
 1 — $0,3 \text{ мг/см}^2$; 2 — $1,1 \text{ мг/см}^2$

Возвращение удельной емкости к своему исходному значению после заряд-разряда при повышенных плотностях тока свидетельствует, по нашему мнению, об отсутствии изменений, как в составе сплава олово — никель, так и в его электрохимических свойствах.

Таким образом, нами показано, что предложенный тартратно-трилонатный электролит может эффективно использоваться для получения сплавов олово — никель постоянного состава, удельная емкость которых при циклировании соответствует сплаву Ni_3Sn_4 . На анодных участках вольтамперных кривых при гальваностатическом циклировании наблюдается несколько характерных последовательных пиков и площадок разрядного напряжения. Полученные значения удельной емкости для 25 цикла составляют примерно $500 \text{ м} \cdot \text{Ач/г}$ и практически не зависят от массы осадка сплава олово — никель. Электроды способны выдерживать относительно высокие значения заряд-разрядных токов без механических разрушений.

1. Schalkwijk W. A., Scrosati B. Advanced in lithium-ion batteries. — New York: Kluwer, 2002. — 513 p.
2. Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium batteries // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2011. — **27**. — P. 14–24.
3. Amadei I., Panero S., Scrosati B. et al. The Ni_3Sn_4 — intermetallic as novel electrode in lithium cells // J. Power Sources. — 2005. — **143**. — P. 227–230.
4. Dong Q. F., Wu C. S., Jin M. G. et al. Preparation and performance of nickel-tin alloys used as anodes for lithium-ion battery // Solid State Ionic. — 2004. — **167**. — P. 49–54.
5. Sakaguchi H., Toda T., Nagao Y., Esaka T. Anode properties of lithium storage alloy electrodes prepared by gas-deposition sensors and displays: principles, materials, and processing // Electrochem. Solid-State Lett. — 2007. — **10**, No 11. — P. 146–149.
6. Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B. Electrodeposited Ni–Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries // J. Power Sources. — 2006. — **160**, No 2. — P. 1336–1341.
7. Huang L., Wei H. B., Ke F.-Sh. et al. Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimension porous reticular Sn–Ni alloy electrodes // J. Electrochemical Acta. — 2009. — **54**. — P. 2693–2698.
8. А.с. № 310951 / Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютин, Л. В. Космодамианская. Способ электролитического осаждения сплава олово — никель. — Оpubл. 1971; Бюл. № 24.
9. А.с. № 314819 / Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тютин, Л. В. Космодамианская. Электролит для электролитического осаждения сплавов олово — никель. — Оpubл. 1971; Бюл. № 28.
10. А.с. № 570661 / П. С. Тукманова, Г. Л. Шульпин, Н. В. Тимин, Г. А. Шахова. Электролит для осаждения сплавов олово — никель. — Оpubл. 1977; Бюл. № 32.
11. А.с. № 808563 / В. В. Гурылев, Е. И. Егорова, Л. Н. Симонова. Электролит для осаждения покрытия из сплава олово — никель. — Оpubл. 1981; Бюл. № 8.

12. Пат. № 55-16237 / Фукуора Манхиро. Состав ванны для нанесения гальванических покрытий из бинарного сплава. – Оpubл. 1980; С23d 3/60. – Япония.
13. Орехова В. В., Андрущенко Ф. К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. – Харьков: Вища шк., 1979. – 144 с.
14. Никитенко В. Н., Кублановский В. С., Литовченко К. И. Определение состава электрохимически активных ионов при восстановлении моноядерных полилигандных комплексов металлов // Укр. хим. журн. – 1996. – 62, № 2. – С. 103–109.
15. Никитенко В. Н., Кублановский В. С. Определение состава электрохимически активных комплексов при восстановлении серебра (I), цинка (II), никеля (II) и меди (II) из полилигандных электролитов // Там же. – 1996. – 62, № 7. – С. 31–34.

Межведомственное отделение электрохимической
энергетики НАН Украины, Киев
Институт общей неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 17.09.2012

Н. І. Глоба, член-кореспондент НАН України **В. Д. Присяжний**,
В. Н. Нікітенко, **В. С. Кублановський**

Електролітичні сплави олово — нікель як анодні матеріали літій-іонних акумуляторів

Методами потенціодинамічного та гальваностатичного циклювання досліджено електролітичні осади сплавів олово — нікель як аноди літій-іонних акумуляторів. Показано, що осади сплавів олово — нікель, що отримані з лужного тартратно-трилонатного електроліту, на перших циклах характеризуються високою питомою ємністю до $700 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$, яка у процесі циклювання знижується до $500 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$. Отримані сплави олово — нікель здатні без механічного руйнування забезпечувати високі щільності заряд-розрядного струму.

N. I. Globa, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. D. Prisyazhnyi**,
V. N. Nikitenko, **V. S. Kublanovsky**

The electrolytic Sn–Ni alloys as anodic materials for Li-ion batteries

The electrochemically deposited Sn–Ni alloys as the anode for a lithium-ion battery are investigated by the voltamperometric and galvanostatic methods. The alkaline-based electrolyte was used for the making-up of Ni–Sn alloys. It is shown that Ni–Sn electrodeposited alloys have a high capacity ($700 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$) on the first cycles, and then the capacity decreases to $500 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$. The developed electrodeposited alloys ensure the mechanical stability of electrodes during the cycling at high current discharge densities.