

# Исследование электролитических сплавов олово-никель как анодных материалов литий-ионных аккумуляторов

Н. И. Глоба<sup>а</sup>, В. Д. Присяжный<sup>а</sup>, В. С. Кублановский<sup>б</sup>, В. Н. Никитенко<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульв. Вернадского, 38а, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: [gnl-n@ukr.net](mailto:gnl-n@ukr.net)

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, пр. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, Украина, e-mail: [kublan@ukr.net](mailto:kublan@ukr.net)

Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования электродов исследованы электролитические осадки сплавов олово-никель в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов в растворе ЭК, ДМК, 1М/кг LiClO<sub>4</sub>. Показано, что осадки сплавов олово-никель, полученные из щелочного тартратно-трилонатного электролита, на первых циклах характеризуются высокой удельной емкостью 700 мАч/г, которая в процессе циклирования снижается до 500 мАч/г. Полученные сплавы олово-никель способны без механического разрушения обеспечивать высокие плотности заряд-разрядного тока.

*Ключевые слова:* электролиз, сплавы олово-никель, емкость, обратимость.

УДК 541.136

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее широко используемых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является графит. Графит имеет относительно высокую удельную емкость (372 мАч/г) и обеспечивает в современных моделях ЛИА более тысячи заряд-разрядных циклов. Недостаток углеродного электрода – относительно узкий интервал температур эксплуатации, который обусловлен процессами, протекающими на углеродном электроде как при низких, так и при высоких температурах [1]. В качестве альтернативы углеродным материалам предлагаются оловосодержащие композиционные покрытия, в частности сплавы олова с другими металлами, такими как никель, медь, сурьма, кобальт и др. [2]. В процессе разряда олово может образовывать с литием интерметаллиды различного состава: LiSn, Li<sub>3</sub>Sn, Li<sub>5</sub>Sn, Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> и Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>. Максимальная удельная емкость 994 мАч/г характерна для интерметаллида состава Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>. Он представляется одним из наиболее энергоемких анодных материалов при использовании его в литий-ионном аккумуляторе.

Существенный недостаток анодов литий-ионных аккумуляторов на основе олова – снижение емкости в процессе циклирования. В основном такой процесс связывают с потерей электродного контакта между частицами олова и токовым коллектором. Поэтому особое внимание уделяется использованию в качестве анодных материалов сплавов олово-никель или олово-кобальт. В таких материалах никель или кобальт являются электрохимически инертными относительно процесса внедрения лития и служат своеобразным буфером, способствующим повыше-

нию механической прочности олова в процессе циклирования.

Известны различные методы получения сплавов олово-никель, которые нашли применение как аноды литий-ионных аккумуляторов. Это механическое смешивание порошков олова и никеля в шаровой мельнице [3], термическое разложение смеси хлорида никеля и хлорида олова [4], осаждение из газовой фазы [5].

Один из наиболее простых и контролируемых способов получения покрытий на основе сплавов олово-никель – электрохимическое осаждение из водных растворов [6, 7].

В современной гальванотехнике для осаждения сплавов олово-никель наиболее широко используются полилигандные электролиты [7, 8], в частности: фторидно-аммонийные, тартратно-трилонатные и пирофосфатно-тартратно-глицинатные. Сочетание правильно выбранных лигандов для полилигандных электролитов позволяет управлять торможением электродного процесса или отдельных его стадий и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий [9, 10].

Научно обоснованные критерии выбора лигандов для полилигандных электролитов и условия их совместимости в одной координационной сфере при образовании разнолигандных комплексных соединений сформулированы в [9]. Преимуществом полилигандных электролитов являются высокая буферная емкость и, следовательно, незначительное подщелачивание прикатодного слоя при длительной их эксплуатации.

Одним из недостатков электролитических осадков сплавов олово-никель, полученных из фторидно-аммонийного и пирофосфатно-тартратно-глицинатного электролитов (особенно в

тонких слоях до 3 мкм), является их напряженность. Она приводит к образованию трещин на поверхности электродов и, следовательно, к их механическому разрушению в процессе заряд-разрядного циклирования. Этот недостаток не присущ осадкам, полученным из тартратно-трилонатного электролита. В связи с этим мы полагаем, что данный электролит, содержащий комплексон в качестве одного из лигандов, может быть перспективен с точки зрения получения покрытий сплавом олово-никель постоянного состава (60 ат.% олова) и хорошего качества даже при наличии в электролите значительного количества ионов четырехвалентного олова.

Результаты исследований электролитически осажденных сплавов олово-никель, служащих анодами литий-ионных источников тока, приведены в работах [7, 11, 12]. Анализ последних показал, что удельная емкость анодов определяется как условиями получения сплава, так и массовым соотношением никеля и олова в составе осадков и их толщиной.

Авторы [11] установили, что удельная емкость анодов, полученных методом электролиза, существенно зависит от соотношения никель-олово в составе сплава и колеблется от 100 до 650 мАч/г. Удельная емкость тонких осадков с содержанием олова 62 ат.% составляла на 70-м цикле 650 мАч/г, а образцов, содержащих 54, 84 и 92 ат.% олова, – порядка 300 мАч/г.

В работах [7, 11, 13] показано, что сплавы с 3-мерной сетчатой структурой, полученные из электролита на основе смесей хлоридов олова и никеля, пирофосфата калия, калий-натрий тартрата и глицина, характеризовались удельной емкостью 739 мАч/г на первом цикле заряда, которая снижалась при разряде до 563 мАч/г, а к 50-му циклу падала до 130 мАч/г. Необходимо учитывать, что авторы [7, 11] использовали относительно низкие значения плотностей токов заряда-разряда (50 мА/г). Более высокая устойчивость удельной емкости в процессе циклирования получена при использовании сплавов, включающих преимущественно метастабильную фазу  $Ni_3Sn_2$  [12]. Однако их удельная емкость не превышает 560 мАч/г. Существенная зависимость удельной емкости от условий образования электролитических осадков сплавов олово-никель продемонстрирована также в работе [6].

В данной работе методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования исследованы электрохимические свойства сплавов олово-никель, полученных из тартратно-трилонатного электролита [8, 14]. Показано влияние плотности тока электролиза и массы электроосажденного сплава олово-никель на его удельные характеристики в процессе циклирова-

ния в апротонном растворителе состава: этиленкарбонат – диметилкарбонат (1:1 по массе),  $LiClO_4$  (1 моль/кг).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения электролитических сплавов олово-никель использовали модифицированный тартратно-трилонатный электролит [8] состава, г/л: станнат натрия – 40; хлорид никеля – 45; тартрат калия-натрия – 120; трилон Б – 75 – при pH 10, плотности тока 2,5–10 мА/см<sup>2</sup> и температуре 60±2°C с использованием комбинированных никелевых и оловянных анодов. Осадки наносили на поверхность электролитической медной фольги.

Массу осадка определяли гравиметрически на весах AXIS.

Рентгенофазовые характеристики исследовали на установке DRON-UN1 с  $Co-K_\alpha$  излучателем при скорости развертки 2θ.

Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа Superprobe-733 (JEOL, Япония).

Для электрохимических исследований воспользовались герметично закрывающейся стеклянной ячейкой, включающей рабочий (исследуемый сплав) и литиевые электроды: сравнения и вспомогательный. Электролитом служил 1М раствор  $LiClO_4$  в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1:1 по массе). Все работы по приготовлению электролитов и сборке ячеек проводили в сухих перчаточных боксах.

Потенциодинамические и гальваностатические исследования проводили при температуре 25±2°C и скорости развертки 2 и 0,5 мВ/с на потенциостате Potentiostat P-30 (компания «Elins»). В гальваностатических исследованиях использовали модули УЗР 0,03–10. Интервал напряжений циклирования составлял –1,1–0,1 В.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифрактограмма электролитического осадка олово-никель, нанесенного на подложку из медной фольги, представлена на рис. 1. Как следует из рисунка, на дифрактограмме имеется несколько дифракционных пиков. В соответствии с литературными данными они могут быть отнесены к пикам, характерным для сплава олово-никель состава  $Ni_3Sn_4$ . При малых углах отклонения наблюдается относительно большой размытый пик. Он свидетельствует о присутствии в сплаве аморфной или не полностью сформировавшейся кристаллической фазы. Кроме пиков, соответствующих сплаву  $Ni_3Sn_4$ , имеется также пик, который по своему положению может быть отнесен к металлическому олову. Наличие достаточно высокого пика, соответ-

ствующего металлической меди, вызвано ее использованием в качестве основы при электролитическом осаждении сплава олово-никель.

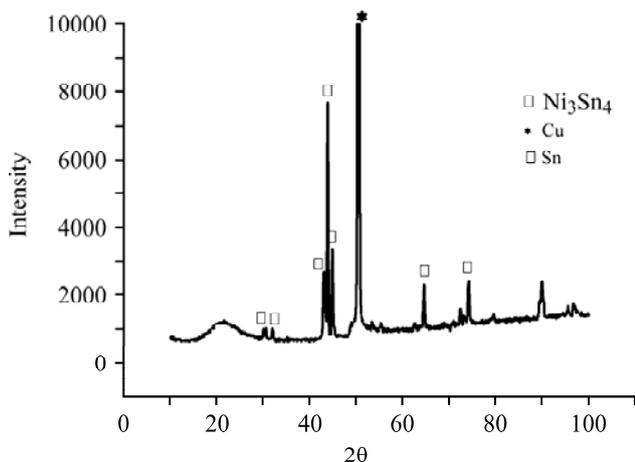
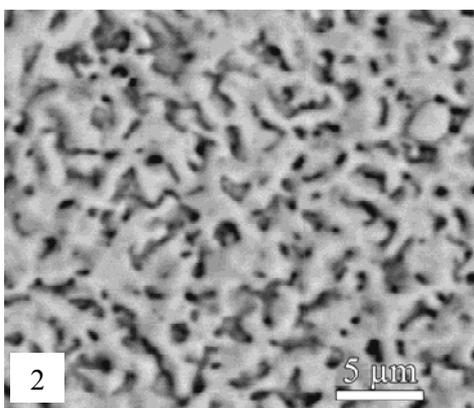
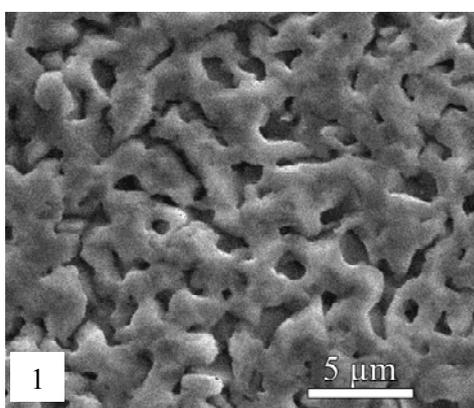


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма гальванического осадка олово-никель.



Sn-Ni, 1 – масса сплава 0,3 мг/см<sup>2</sup>;  
2 – масса сплава 0,7 мг/см<sup>2</sup>

Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия электролитических осадков олово-никель с массой сплава, мг/см<sup>2</sup>: 1 – 0,3; 2 – 0,7.

Данные электронной микроскопии электродов [СЕМ, ТЕМ] с массой сплава олово-никель примерно 0,3 и 0,7 мг/см<sup>2</sup> на поверхности последних приведены на рис. 2. Покрытие с массой 0,3 мг/см<sup>2</sup> (рис. 2а) характеризуется высокой пористостью и относительно большими размерами частиц. Внешне осадок представляет собой пло-

хо сформировавшиеся кристаллы. При увеличении массы покрытия примерно до 0,7 мг/см<sup>2</sup> (рис. 2б) вид покрытия существенно изменяется. Осадок характеризуется наличием хорошо сформированных и плотно упакованных кристаллов, размеры которых находятся в пределах (2–5) мкм. Результаты ТЕМ-микроскопии показывают, что полученные покрытия являются равномерными, без посторонних включений или включений металлического олова.

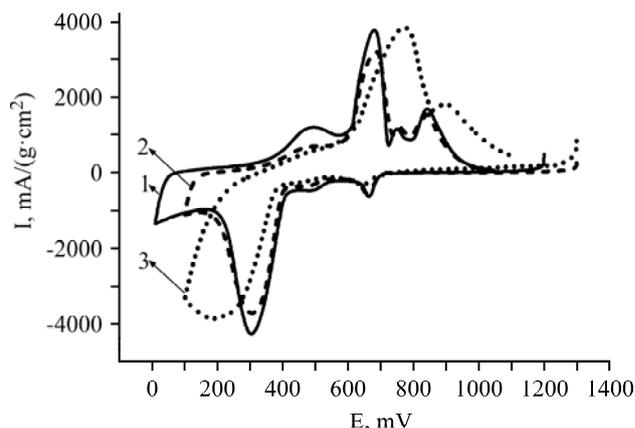


Рис. 3. Циклические вольт-амперные зависимости электролитических осадков Sn-Ni, полученных при плотности тока, мА/см<sup>2</sup>: 1 – 2,5; 2 – 10; 3 – 5. Масса осадка, мг: 1 – 1,5; 2 – 0,9; 3 – 0,4. Скорость развертки потенциала 0,5 мВ/с, электролит – ЭК, ДМК, 1М/кг LiClO<sub>4</sub> (подложка – медная фольга).

Циклические вольт-амперные характеристики электродов на основе электролитических сплавов Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> представлены на рис. 3. Для них существенно наличие нескольких катодно-анодных пиков, высота и ширина которых определяется массой сплава на поверхности медной подложки. Типичным общим пиком в катодной области вольт-амперной кривой является пик при потенциале 0,65 В. По мнению авторов [3], его наличие обусловлено образованием пассивирующей пленки на поверхности электродов, что в свою очередь вызвано разложением электролита. Последнее характерно для данной области потенциалов. Следующий пик отвечает катодному процессу интеркаляции лития и выделения никеля в соответствии с реакцией

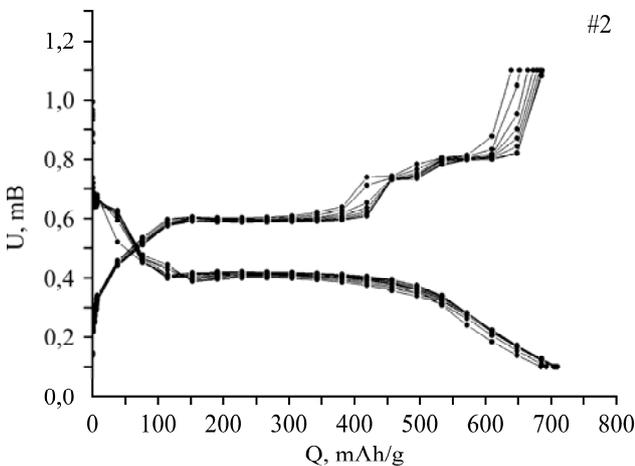


Этот процесс считается основным токообразующим. Поэтому емкость в данной области потенциалов определяется качественным и количественным составом получаемого интерметаллида олово-литий. Теоретическая емкость, рассчитанная в соответствии с приведенной выше реакцией, составляет 730 мАч/г.

Анодной ветви вольт-амперной кривой при этом наличие нескольких последовательных пиков. Это позволяет предположить, что анодный

процесс деинтеркаляции лития протекает в несколько стадий. В литературе существуют версии такого поведения сплавов в анодной области вольт-амперных кривых. Так, авторы работы [3] предположили, что такой характер анодных кривых объясняется двумя различными значениями энергии связи. Наблюдаемые на вольт-амперной кривой анодные пики, дополнительные к основному, обусловлены наличием микрокристаллической фазы  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  и являются характерными для электролитических осадков олово-никель [7, 13].

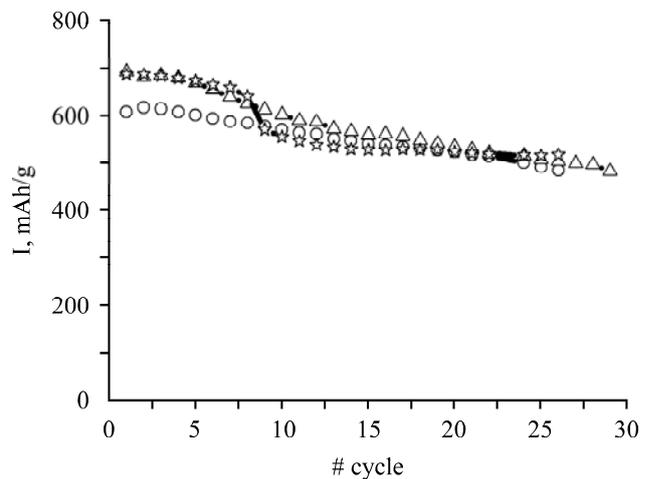
Гальваностатические характеристики первых восьми циклов заряда-разряда, полученные на исследуемых электродах с массой сплава  $1,1 \text{ мг/см}^2$  при плотности тока  $0,5 \text{ мА/см}^2$ , представлены на рис. 4. Аналогичные зависимости были получены и для осадков с массой сплава  $0,7$  и  $0,3 \text{ мг/см}^2$ .



**Рис. 4.** Заряд-разрядные характеристики электродов на основе сплавов олово-никель при циклировании в растворе ЭК, ДМК,  $1\text{M LiClO}_4$  при плотности тока  $0,5 \text{ мА/см}^2$  в диапазоне потенциалов  $-1,1-0,1 \text{ В}$ . Масса осадка –  $1,1 \text{ мг}$ .

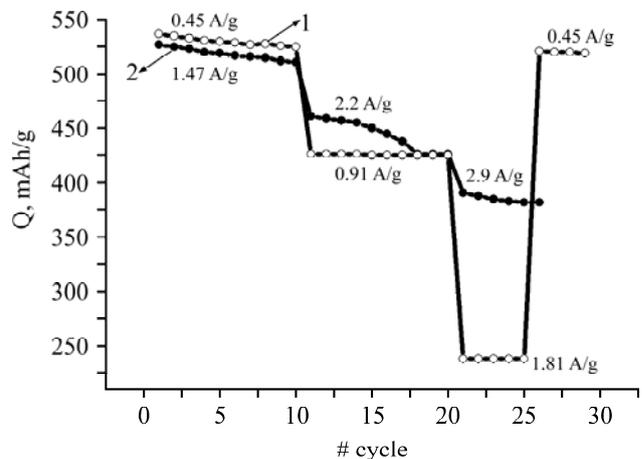
Анодные участки представленных гальваностатических кривых также характеризуются наличием двух площадок напряжения, соответствующих потенциалам  $0,6$  и  $0,8 \text{ В}$ . Ход гальваностатических кривых практически не зависит от массы сплава на поверхности электрода. Полученные значения удельной емкости при плотности тока заряда-разряда  $0,5 \text{ мА/см}^2$  составляют около  $700 \text{ мАч/г}$ , что близко к теоретическому значению  $730 \text{ мАч/г}$ , характерному для сплава олово-никель, в состав которого входит  $60 \text{ ат. \%}$  олова, при условии внедрения  $4,4$  моль  $\text{Li}$  в соответствии с приведенной выше реакцией. При этом наблюдается высокая эффективность процесса циклирования, поскольку соотношение емкостей заряда и разряда близко к 1.

Изменение удельной емкости в зависимости от номера цикла, полученное при циклировании электродов в паре с литиевым анодом в апротонном растворителе, показано на рис. 5.



**Рис. 5.** Зависимость удельной емкости сплавов  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  от номера цикла при гальваностатическом циклировании в растворе ЭК, ДМК,  $1\text{M LiClO}_4$  при плотности тока  $500 \text{ мкА/см}^2$  в интервале напряжений  $-1,1-0,1\text{В}$ ;  $\text{O}$  –  $0,3 \text{ мг/см}^2$ ;  $\Delta$  –  $0,7 \text{ мг/см}^2$ ; \* –  $1,1 \text{ мг/см}^2$ .

Для электродов с массой сплава  $1,1 \text{ мг/см}^2$  после восьми первых циклов наблюдается достаточно быстрое снижение удельной емкости с  $700$  до  $570 \text{ мАч/г}$ . При дальнейшем циклировании изменение удельной емкости не столь значительно и составляет примерно  $2,7 \text{ мАч/г}$  за цикл. Значение удельной емкости к 25-му циклу устанавливается на уровне  $500 \text{ мАч/г}$ . Удельная емкость электродов с массой осадка  $0,7$  и  $0,3 \text{ мг}$  к 25-му циклу также устанавливается на уровне  $505$  и  $500 \text{ мАч/г}$  соответственно.



**Рис. 6.** Зависимость удельной емкости электролитических осадков олово-никель от номера цикла и плотности тока разряда,  $\text{A/г}$ . 1 – масса осадка: 1 –  $0,4 \text{ мг}$ ; 2 –  $1,1 \text{ мг}$ .

На рис. 6 показано изменение удельной емкости в зависимости от номера цикла и плотности тока разряда, полученное для сплавов с массой осадка  $1,1$  и  $0,4 \text{ мг/см}^2$ . Значение удельной емкости существенно зависит от массы сплава. Для более толстых осадков снижение удельной емкости с повышением плотности тока является более существенным. Это позволяет предположить, что процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития наиболее активно протекает в основном на по-

верхности электродов. Это обусловлено относительно низкой пористостью полученных электролитических осадков, что подтверждается данными электронной микроскопии.

Вместе с тем возврат величины удельной емкости к начальному значению после разряда при высоких плотностях тока свидетельствует об отсутствии изменений как в составе сплава, так и в его электрохимических характеристиках.

### ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что тартратно-трилонатный электролит состава, г/л: станнат натрия – 40; хлорид никеля – 45; тартрат калия-натрия – 120; трилон Б – 75 – при pH 10 может быть эффективно использован для получения сплава Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>.

При гальваностатическом циклировании электролитических осадков на анодных участках вольт-амперных кривых наблюдается несколько площадок, соответствующих различным значениям разрядного напряжения.

Значения удельной емкости для 25-го цикла составляют примерно 500 мАч/г и практически не зависят от массы осадка сплава олово-никель. Исследуемые сплавы способны выдерживать высокие значения разрядного тока без механических разрушений.

*Работа выполнена в рамках Ведомственного заказа отделения химии по теме «Физико-химические свойства расплавов бинарных систем моно- и дисольватом солей лития – апротонный растворитель» и Целевой комплексной программы фундаментальных исследований. Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства, договор № 11-12 от 03.05.2012.*

### ЛИТЕРАТУРА

- Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advanced in Lithium-ion Batteries Kluwer Academic*. New York: Plenum publishers, 2002. 513 p.
- Kamali A.R., Fray D.J. Tin-based Materials as Advanced Anode Materials for Lithium Ion Batteries. A review. *Rev Adv Mater. Sci.* 2011, **27**, 14–24.
- Amadei I., Panero S., Scrosati B., Cocco G., Schiffrini L. The Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> Intermetallic as Novel Electrode in Lithium Cells. *J Power Sources*. 2005, **143**, 227–230.
- Dong Q.F., Wu C.S., Jin M.G., Huang Z.C., Zheng M.S., You J.K., Lin Z.G. Preparation and Performance of Nickel-tin Alloys Used as Anodes for Lithium-ion Battery. *Solid State Ionic*. 2004, **167**, 49–54.
- 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**(11), 146–149.

- Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B. Electrodeposited Ni-Sn Intermetallic Electrodes for Advanced Lithium Ion Batteries. *J Power Sources*. 2006, **160**(2), 1336–1341.
- Huang L., Wei H.B., Ke F-Sh., Fan X-y., Li J-T., Sun Sh-G. Electrodeposition and Lithium Storage Performance of Three-dimension Porous Reticular Sn-Ni Alloy Electrodes. *J Electrochemical Acta*. 2009, **54**, 2693–2698.
- Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Никитенко В.Н., Кублановский В.С. Электролитические сплавы олово-никель как анодные материалы литий-ионных аккумуляторов. *Доповіди НАН України*. 2013, (4), 101–106.
- Орехова В.В., Андриященко Ф.К. *Полилигандные электролиты в гальваностегии*. Харьков: Высшая школа, 1979. 144 с.
- Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical Properties of Palladium(II) *Trans*- and *Cis*-diglycinate Complexes. *Electrochim Acta*. 2011, **56**, 2110–2115.
- Mukaibo H., Sumi T., Momma T., Osaka T. Electrodeposited Sn-Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium-ion Secondary Batteries. *Electrochem Solid State Lett.* 2003, **6**(10), A218–A220.
- Hassoun J., Elia G.A., Panero S., Scrosati B. A High Capacity Template-electroplated Ni-Sn Intermetallic Electrode for Lithium Ion Battery. *J Power Sources*. 2011, **196**, 7767–7770.
- Nishikawa, Dokko K., Kinoshita K., Woo S-W., Kanamura K. Three-dimensionally Ordered Macroporous Ni-Sn Anode for Lithium Batteries. *J Power sources*. 2009, **189**, 726–729.
- Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Cesiulis H., Podlaha-Murphy E. Cobalt-molybdenum-phosphorus Alloys: Electroplating and Corrosion Properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009, **45**(5), 588–594.

Поступила 22.02.13

После доработки 19.03.13

### Summary

Electrodeposits of tin-nickel alloys as anodes of lithium ion batteries have been investigated by potentiodynamic and galvanostatic cycling methods. It has been shown that deposits of tin-nickel alloys obtained from an alkaline tartrate-trilonate electrolyte are characterized, in the first cycles, by a high specific capacity of up to 700 mAh/g, which decreases to 500 mAh/g during cycling. The tin-nickel alloys obtained can ensure high charge-discharge current densities without mechanical destruction.

*Keywords: electrolysis, tin-nickel alloys, capacity, reversibility.*