



УДК 541.136

Н. И. Глоба, В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко,
О. И. Милованова

Исследование тонких электролитических пленок олова при циклировании в апротонных растворителях

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. А. Омельчуком)

Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования в апротонном растворителе этиленкарбонат — диметилкарбонат исследованы электролитические пленки олова, полученные из комплексных (тарtratного, цитратного и цитратно-трилонатного) электролитов. Показано, что природа лиганда существенно влияет на электрохимические характеристики, величину удельной емкости пленок олова и эффективность их циклирования в литиевых источниках тока. Наиболее стабильные электрохимические характеристики и условия заряда-разряда свойственны пленкам олова, нанесенным из цитратного электролита. Удельная емкость данных пленок на первых циклах $500 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ и в дальнейшем при циклировании снижается до $400\text{--}420 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, что соответствует потерям $1,1\text{--}1,3\%$ за цикл.

Аноды на основе углеродных материалов не удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к литий-ионным аккумуляторам из-за их низкой удельной емкости ($372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) и недостаточной скорости разряда. Поэтому разработка новых электродных материалов, обеспечивающих высокие значения удельной емкости и плотности тока разряда, является актуальной. Один из возможных и действенных способов — использование тонких электролитических пленок олова или его сплавов. Для олова свойственно образование с литием нескольких типов интерметаллидов [1]. В процессе циклирования значительная часть емкости, полученной на первом цикле, теряется вследствие разрушения структуры осадка и потери электрического контакта электрод–токоподвод [2].

С целью устранения нежелательных эффектов предлагаются различные методы, способствующие повышению адгезии между медным токоподводом и осадком олова за счет создания промежуточного слоя. Это может быть достигнуто, например, использованием (формированием) пористой медной подложки с наноосажденной “виноградopodobной” медью с образованием поверхностного сплава $\text{Sn-Cu}_6\text{Sn}_5$ [3].

© Н. И. Глоба, В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, О. И. Милованова, 2014

Авторами [4] предложен метод, который заключается в отжиге свежесажженного олова. Это способствует образованию промежуточного слоя Sn_xCu_y на поверхности раздела олово–медная фольга, что приводит к повышению степени взаимодействия меди с оловом, обеспечивая улучшенную циклируемость анода. Для повышения эффективности циклирования осадков олова авторами статьи [5] предлагается использование композитных анодов, в которых осадки олова диспергированы в электропроводной микропористой углеродной мембране.

К другим методам формирования оловосодержащих анодов относятся: различные способы получения мелкокристаллических наноразмерных материалов [6, 7], интерметаллических компаундов [3], композитов Sn/C [8] или сплавов [9]. Ранее было показано [9], что тонкие гальванические пленки сплава олово–никель, полученные из тартратно-трилонатного электролита, способны сохранять высокую удельную емкость при циклировании в аprotонных растворителях.

В современной гальванотехнике метод электролиза с использованием комплексов металлов является одним из наиболее простых и контролируемых способов получения функциональных покрытий металлами и сплавами. Это обусловлено рядом преимуществ, свойственных электролитам на основе комплексов металлов: во-первых, такие электролиты нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются; во-вторых, комплексообразующие лиганды кислотного типа (прежде всего комплексоны) образуют широкий спектр устойчивых комплексных соединений практически со всеми ионами металлов вследствие их циклического строения, а также имеют ярко выраженную способность к совместимости с лигандами слабого поля в одной координационной сфере полилигандного комплекса.

Научно обоснованные критерии выбора лигандов для полилигандных электролитов сформулированы в монографии [10]. Сочетание правильно выбранных лигандов для полилигандных электролитов позволяет управлять торможением электродного процесса и, следовательно, структурой и свойствами получаемых функциональных покрытий [10, 11].

В гальванотехнике для получения качественных гальванических осадков олова и его сплавов наиболее широко используются цитратный [12, 13] и тартратно-трилонатный [9] электролиты, в которых ионы олова (II) существуют в виде различных комплексных соединений, что предопределяет механизм процесса осаждения и морфологию осадков олова.

Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования нами были исследованы сравнительные электрохимические свойства осадков олова, полученных из комплексных электролитов как анодов литиевых аккумуляторов.

Методика эксперимента. Осадки олова получали из тартратного, цитратного и цитратно-трилонатного электролитов, составы которых и условия электролиза демонстрирует табл. 1. Для приготовления электролитов использовали соли хлорида и сульфата олова (II) марки “ч. д. а”. Условия электролиза задавали потенциостатом ПИ-50–1 и программатором ПР-8. Электроосаждение олова проводили как в условиях естественной конвекции, так и при интенсивном перемешивании раствора с применением магнитной мешалки. Олово наносили на электролитическую медную фольгу, используя оловянный анод.

Массу осадков определяли гравиметрически на весах “AXIS”.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной герметично закрывающейся стеклянной ячейке с использованием металлического лития в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения. Электролит готовили из смеси растворителей этиленкарбоната и диметилкарбоната (“Синбиз”, Украина) при весовом соотношении ком-

понентов 1 : 1 на фоне 1 моль/л раствора LiClO_4 . Все работы, связанные с приготовлением электролитов, сборкой ячеек, проводили в сухих перчаточных боксах.

Циклические вольтамперограммы пленок олова получали с применением Potentiostat Р-30 компании “Elins” (Россия). Для гальваностатического циклирования использовали модуль “УЗР 0,03–10”. Интервал напряжений составлял 0,01–1,10 В.

Обсуждение результатов. Выход олова по току, как следует из табл. 1, зависит от состава комплексного электролита и времени электролиза. Уменьшение выхода олова по току с увеличением времени электролиза обусловлено, по-видимому, повышением доли процесса выделения водорода на олове по сравнению с медью. При этом следует отметить, что выход олова по току в растворах, содержащих сульфат олова (II), меньше, чем в растворах на основе хлорида олова (II). Вероятно, это обусловлено тем, что состав электрохимически активных комплексов (ЭАК) и, следовательно, механизм осаждения олова из цитратного электролита в присутствии хлорид- и сульфат-ионов различный. Хлорид-ионы адсорбируются на поверхности электрода и образуют “мостики”, облегчающие разряд олова (II). Кроме того, хлорид-ионы в отличие от сульфат-ионов, могут образовывать с ионами олова (II) как монолигандные, так и полилигандные комплексные соединения [14].

Природа комплексообразующего лиганда оказывает сильное влияние на выход олова по току (см. табл. 1), состав ЭАК и механизм процесса. Это позволяет предположить, что состав разряжающегося комплекса предопределяет морфологию и свойства пленок олова и, следовательно, их устойчивость и величину удельной емкости при интеркаляции-деинтеркаляции лития.

Значения тока пика, как в катодной, так и в анодной области потенциалов в зависимости от природы комплексообразующего лиганда уменьшается в ряду: тартрат- < цитрат- < < этилендиаминтетраацетат-ионы, что соответствует повышению в данном ряду устойчивости образующихся комплексов олова (II) [14]. Это в свою очередь определяет размеры частиц и их плотность. Однако для подтверждения сделанного предположения необходимы дополнительные исследования.

Циклические вольтамперограммы электролитических осадков олова, масса которых составляет 0,4–0,6 мг, приведены на рис. 1. Следует отметить, что хлорид- и сульфат-ионы практически не оказывают влияния на электрохимические свойства пленок олова близких по массе.

Значение потенциалов пиков в катодной и анодной области вольтамперограмм соответствуют практически одним и тем же значениям. Катодный пик в области потенциалов

Таблица 1. Зависимость выхода олова по току от состава электролита и условий электролиза

Номер электролита	Состав электролита, моль/л	Вес осадка, мг/см ²	Выход по току, %		
1	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,05; \text{Na}_3\text{Citr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,50;$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,50; \text{pH } 5,8$	0,4	84*	59**	40***
2	$\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,05; \text{Na}_3\text{Citr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,50;$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,50; \text{pH } 5,0$	0,5	77	34	16
3	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,05; \text{KNaTart} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,50;$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,50; \text{pH } 6,0$	0,5	84	—	82
4	$\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O} - 0,05; \text{Na}_3\text{Citr} \times 2\text{H}_2\text{O} - 0,50;$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} \times 2\text{H}_2\text{O} - 0,16; \text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,50; \text{pH } 5,0$	0,6	44	18	10

Примечание. Условия электролиза: ток осаждения 5 мА/см²; температура электролиза: 30 °С (1–3); 60 °С (4). Время электролиза: * — 5 мин; ** — 15 мин; *** — 40 мин.

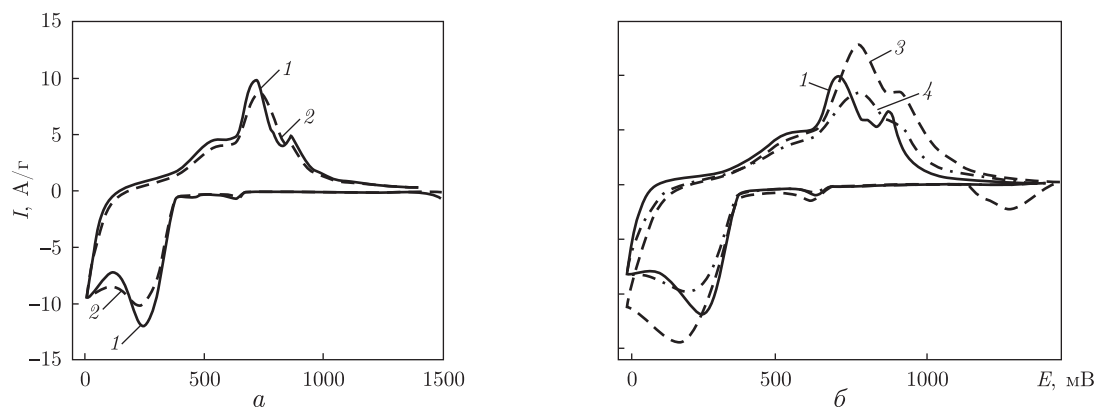


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электролитических пленок олова, полученных из электролитов: а — 1, 2; б — 1, 3, 4 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с

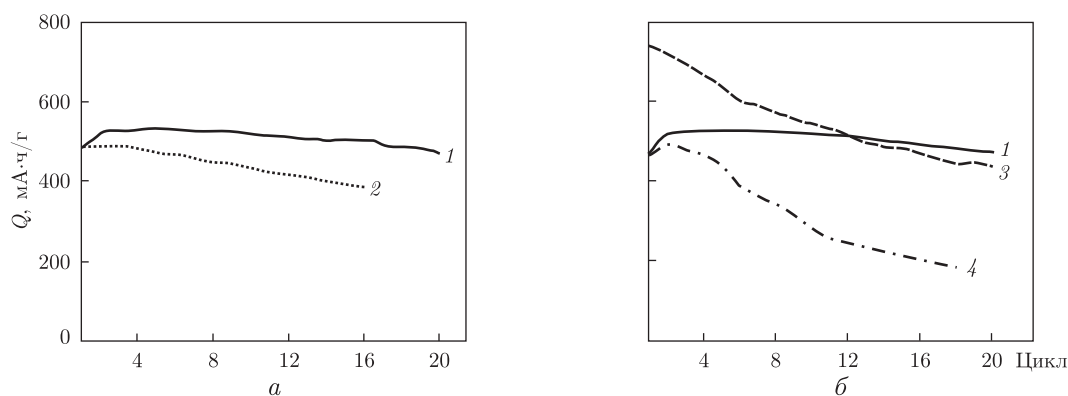


Рис. 2. Зависимость удельной емкости электролитических пленок олова, полученных из электролитов: а — 1, 2 при токе циклирования 0,3 мА/см²; б — 1, 3, 4 при токе циклирования 0,2 мА/см², от номера цикла

0,75 В, по-нашему мнению, связан с образованием пленки на поверхности электродов, что обусловлено разложением электролита [9]. Пик интеркаляции лития при заданной скорости развертки находится в области потенциалов 0,23–0,25 В.

Ответом на пик интеркаляции лития в катодной области потенциалов являются пики деинтеркаляции лития с потенциалами 0,70, 0,75, 0,90 В. Можно предположить, что процесс деинтеркаляции лития протекает в несколько стадий. По одной из версий такое поведение пленок олова в анодной области потенциалов является результатом наличия двух различных значений энергии связи [15].

Изменения удельной емкости заряда–разряда от номера цикла при гальваностатическом циклировании электролитических пленок олова, полученных из цитратного электролита на основе хлорида и сульфата олова (II), иллюстрирует рис. 2, а. Удельная емкость, пленок олова, полученных из цитратного электролита на основе хлорида олова (II) (см. кривую 1 на рис. 2, а), является более устойчивой, чем при аналогичных условиях циклирования пленок олова, нанесенных из цитратного электролита на основе сульфата олова (II) (см. кривую 2). На первом цикле удельная разрядная емкость составляет 500 мА · ч/г, в дальнейшем при циклировании она постепенно снижается и к 15 циклу составляет 400–420 мА · ч/г, что соответствует потерям 1,1–1,3% за цикл.

Более существенное влияние на величину удельной емкости оказывает природа лиганда, что проявляется в процессе гальваностатического циклирования (см. рис. 2, б). Максимальная удельная емкость 740 мА · ч/г на первом цикле характерна для пленок олова, нанесенных из тартратного электролита. В процессе циклирования величина удельной емкости постоянно снижается и составляет на 20 цикле 440 мА · ч/г, что соответствует потерям примерно 2,0% за цикл.

Использование в качестве лигандов смеси цитрата и трилона Б существенно уменьшает удельную емкость пленок олова при интеркаляции-деинтеркаляции лития, которая на первом цикле составляет 494 мА · ч/г. Это, по-видимому, связано с высокой плотностью пленки олова, что не дает возможности проработаться ей по всей глубине и приводит к ее растрескиванию, результатом которого является постоянное снижение удельной емкости при циклировании. После 18 циклов удельная емкость составляет 184 мА · ч/г, что соответствует потерям примерно 3,5% за 1 цикл.

Максимальная удельная емкость 992 мА · ч/г, соответствующая образованию интерметаллида состава $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$, не получена ни на одном из исследуемых электродов. Наиболее устойчивые характеристики свойственны пленкам олова, осажденным из цитратного электролита, константа устойчивости комплекса олова (II) с которым занимает промежуточное значение [14].

Таким образом, с учетом результатов исследования показано, что удельная емкость тонких осадков (пленок) олова, полученных из комплексных электролитов, и эффективность их циклирования в апротонных растворителях с литиевым анодом определяются не только природой лиганда, но и анионом соли олова (II). Наиболее устойчивые характеристики (величина удельной емкости и способность к обратимому циклированию в литиевых системах) свойственны пленкам олова, полученным из цитратного электролита на основе хлорида олова (II).

1. Winter M., Besenhard J. O. Electrochemical lithiation of tin-based intermetallics and composites // *Electrochim. Acta.* – 1999. – **45**. – P. 31–50.
2. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature.* – 2001. – **414**. – P. 359–361.
3. Nam D. H., Kim R. H., Ham D. W., Kwon H. S. Electrochemical performances of Sn anode electrodeposited on porous Cu foam for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2012. – **66**. – P. 126–132.
4. Tamura N., Ohshita R., Fujimoto M., Fujitani S. Study on the anode behavior of Sn and Sn–Cu alloy thin-film electrodes // *J. Power Sources.* – 2002. – **107**. – P. 48–55.
5. Zhao H., Jiang C., He X., Ren J. Advanced structures in electrodeposited tin base anodes for lithium ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2007. – **52**. – P. 7820–7826.
6. Guo Y. J., Hu J. S., Wan L. J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices // *Adv. Mater.* – 2008. – **20**. – P. 2878–2887.
7. Aifantis K. E., Hackney S. A., Dempsey J. P. Design criteria for nanostructured Li-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2007. – **165**. – P. 874–879.
8. Hassoun J., Wachtler M., Wohlfahrt-Mehrens M., Scrosati B. Electrochemical behaviour of Sn and Sn–C composite electrodes in LiBOB containing electrolytes // *J. Power Sources.* – 2011. – **196**. – P. 349–354.
9. Глоба Н. И., Присяжний В. Д., Никитенко В. Н., Кублановский В. С. Электролитические сплавы олово-никель как анодные материалы литий-ионных аккумуляторов // *Доп. НАН України.* – 2013. – № 4. – С. 110–115.
10. Орехова В. В., Андрищенко Ф. К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. – Харьков: Вища шк., 1979. – 144 с.
11. Kyblanovsky V. S., Nikitenko V. N. Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – **699**. – P. 14–20.
12. Survila A., Moskus Z., Kanapeckaitė S. Kinetics of Sn and Co codeposition in citrate solutions // *Electrochim. Acta.* – 2000. – **46**. – P. 571–577.

13. Сурвила А., Жукаускайте А. Соосаждение меди и олова при электролизе растворов цитратных комплексов // Электрохимия. – 1995. – **31**. – С. 1254–1260.
14. Sillen L. G., Martell A. E. Stability constants of metal-ion complexes. – London: The Chem. Society, 1964. – 754 p.; 1971. – 865 p.
15. Amadei I., Panero S., Scrosati B., Cocco G., Schiffini L. The Ni₃Sn₄ intermetallic as novel electrode in lithium cells // J. Power Sources. – 2005. – **143**. – P. 227–230.

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

Поступило в редакцию 19.03.2014

Н. І. Глоба, В. С. Кублановський, В. М. Нікітенко, О. І. Мілованова

Дослідження тонких електролітичних плівок олова при циклуванні в апротонних розчинниках

Методами потенціодинамічного та гальваностатичного циклування в апротонному розчиннику етиленкарбонат – диметилкарбонат досліджено електролітичні плівки олова, що отримані з комплексних (цитратного, тартратного та цитратно-трилонатного) електролітів. Показано, що природа ліганду істотно впливає на електрохімічні характеристики, величину питомої ємності плівок олова та ефективність їх циклування в літійових джерелах струму. Найбільш стабільні електрохімічні характеристики й умови заряду-розряду властиві плівкам олова, отриманим з цитратного електроліту. Питома ємність даних плівок на перших циклах $500 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ і в подальшому при циклуванні знижується до $400\text{--}420 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, що відповідає втратам $1,1\text{--}1,3\%$ за цикл.

N. I. Globa, V. S. Kublanovsky, V. N. Nikitenko, O. I. Milovanova

A study of electrodeposited thin tin films in cycling in aprotic solvents

Electrodeposited tin films, obtained from complex (citrate, tartrate and citrate-trilonate) electrolytes, have been investigated by the methods of potentiodynamic and galvanostatic cycling in an aprotic ethylene carbonate – dimethyl carbonate solvent. It has been shown that the nature of ligand affects greatly the electrochemical characteristics, specific capacity of tin films, and efficiency of their cycling in lithium current sources. The most stable electrochemical characteristics and charge-discharge conditions are peculiar to tin films deposited from a citrate electrolyte. The specific capacity of these films in the first cycles is $500 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ and decreases subsequently to $400\text{--}420 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ during the cycling, which corresponds to a loss of $1.1\text{--}1.3\%$ within a cycle.