学校编码: 10384 学号: B200425028 分类号____密级____ UDC ____

唇の大う

博士学位论文

锂离子电池锡基负极材料的电化学制备 及性能研究

Electroplated Tin-Based Alloy Anodes and Their Properties for Lithium-ion Battery

樊小勇

指导教师姓名:孙世刚 教授 专业名称:物理 化学 论文提交日期:2007年9月 论文答辩时间:2007年9月 学位授予日期:2007年月

答辩委员会主席:_____

评 阅 人:_____

2007年9月

Electroplated Tin-Based Alloy Anodes and their Properties for Lithium-ion Battery

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor Philosophy

By

Fan Xiao-Yong

This work was carried out under the supervision of Professor Sun Shi-Gang

At

Department of Chemistry, Xiamen University 2007 致谢:

本论文受国家重点基础研究和发展规划项目 ("973"计划,批准号:2002CB211800)一绿色二次 电池新体系相关基础研究资助。

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的 研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研 究成果,均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担 由此论文而产生的权利和责任。

声明人 (签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。 厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的 纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制 并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编 入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出 版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密(),在 年解密后适用本授权书。

2、不保密(√)

(请在以上相应括号内打"√")

作者签名:	日期:	年	月	日
导师签名:	日期:	年	月	日

摘要

锡和锡基合金具有高的质量比容量和体积比容量,是下一代锂离子电池负极材料的 研究热点之一。其主要缺陷在于嵌锂过程中体积膨胀导致活性材料粉化脱落,循环性能 不好。目前解决的主要方法有:(1)制成纳米材料;(2)与活性或非活性元素合金化; (3)用活性或非活性材料包覆。除此之外,对集流体的表面形貌、多孔性和电极/电解质 界面性质的深入认识也是提升合金电极电化学性能的重要内容。本论文发明了非氰化物 电镀制备 Cu₆Sn₅ 合金的方法,解决了一直以来难以用电镀法获得高锡含量的锡铜合金 的难题。重点研究了不同集流体对锡基合金材料电化学循环性能的影响,和锡基合金电 极与商业电解液的相容性,特别是运用电化学阻抗谱研究合金电极的相变过程和表面 SEI 膜的性质。主要研究内容和结果如下:

(1)光滑铜片、泡沫铜和粗糙铜箔上锡铜合金的电化学性能。XRD 结果指出光滑铜 片、泡沫铜和粗糙铜箔上锡铜合金均由 Cu₆Sn₅合金和少量纯 Sn 组成。充放电测试结果 表明三种集流体上电镀获得的锡铜合金在放电过程中均在 0.4V 和 0.1V 附近给出 Cu₆Sn₅的特征放电平台,但随着循环的进行逐渐消失。充放电循环结果显示粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金的容量和循环性能均优于其余两种。对经过不同循环次数的三种集流体上 Cu₆Sn₅ 合金表面形貌进行分析,观察到光滑铜片上锡铜合金经过充放电循环 39 周后发 生严重龟裂和脱落;泡沫铜上 Cu₆Sn₅ 合金经过 50 周循环后也部分龟裂,但未发生明显 脱落; 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金经过 50 周循环后, 表面反而变得平滑, 也无活性材料明 显脱落。不同极化电位下的阻抗测试结果显示, Cu₆Sn₅ 合金在 1.2V 附近开始出现代表 SEI 膜的高频圆弧,在 0.4V 附近分别出现代表电荷传递和相变阻抗的中频和低频圆弧, 但在 0.3V 附近相变阻抗圆弧基本消失,在 0.1V 附近又重新出现。Cu₆Sn₅ 合金放电不同 容量后的阻抗谱研究指出,当放电 5 mAh/g 后 Nyquist 图中开始出现代表 SEI 膜的高频 圆弧,当放电 50 mAh/g 后分别出现代表电荷传递和相变阻抗的中频和低频圆弧,当放 电 247 mAh/g 后,低频圆弧转变为斜线,对应在 0.4 V 附近的放电结束。。对经过不同循 环次数的 Cu₆Sn₅ 合金电极的阻抗谱研究表明,电荷传递阻抗随着循环次数的增加先减 小,后增大,说明了电极经历了一个从活化到逐渐失效的过程。

(2) 光滑铜片和粗糙铜箔上锡钴合金的制备及性质。XRD 结果指出光滑铜片上电镀

Ι

制得的锡钴合金为无定型态,而粗糙铜箔上电镀获得的锡钴合金为 CoSn 和 Co₃Sn₂ 的复合物。充放电测试结果表明,光滑铜片和粗糙铜箔上电镀制得的锡钴合金在首次放电过程中均在0.22 V 附近给出一个较长的放电电位平台,并在随后的循环中逐渐正移至0.4 V 附近。充放电循环结果显示,粗糙铜箔上锡钴合金电极的循环性能明显优于光滑铜片上锡钴合金电极,经 70 周循环后容量无明显减小。表面形貌结果分析显示,光滑铜片上锡钴合金充放电循环 20 周后出现严重龟裂和脱落;但粗糙铜箔上锡钴合金经过 70 周循环后,表面变得平滑,活性材料未发生明显脱落。首次嵌锂过程的阻抗谱结果显示,锡钴合金电极在 1.1V 附近开始出现代表 SEI 膜阻抗的圆弧,在 0.4 V 附近开始出现代表电荷传递阻抗和相变阻抗的圆弧,当电极电位进一步降低至 0.125V 时,Nyquist 图中代表电荷传递阻抗的中频圆弧消失,但低频圆弧仍然存在。对不同循环次数后的锡钴合金电极在 0.05V 处的阻抗谱分析表明,其电荷传递阻抗随着循环次数的增加不断增大,指示锂离子嵌入逐渐变得困难。

(3) 多孔铜集流体的制备及其表面电镀的锡铜和锡钴合金的电化学性能。运用氢气 模版法电沉积制备得到有序多孔铜集流体,改变沉积条件调控孔的尺寸和壁厚。通过热 处理增强多孔铜与基底间的结合力。分别以未热处理和热处理后的多孔铜为基底电镀制 得锡铜合金。充放电结果显示热处理后的多孔铜上锡铜合金表现出较好的充放电性能, 其首次放电容量 735 mAh/g, 首次充电容量 571 mAh/g, 经过 50 周循环后容量保持在 342 mAh/g。不同温度条件下的 EIS 结果给出,开路电位时多孔铜上锡铜合金的 Nyquist 图均由一段曲率半径很大的圆弧组成。首次嵌锂过程中,当电极电位极化到 1.2 V 附近 出现代表 SEI 膜阻抗的高频圆弧; 到 0.4 V 附近, Nyquist 图均转变为 3 段圆弧, 即高频 区域代表 SEI 膜阻抗的圆弧、中频区域代表电荷传递阻抗的圆弧和低频区域代表相变阻 抗的圆弧。相变阻抗模拟结果显示,锡铜合金电极的相变电阻 R_p 在主要的相变电位区 较小,其它电位下较大,但不同温度下 R_p极小值出现的电位不同,随着温度的升高, 其极小值电位正移。对于热处理后的多孔铜为基底电镀制备的锡钴合金,测得首次放电 容量为 726 mAh/g, 首次充电容量为 563 mAh/g, 首次库伦效率为 77.6%, 从第 2 周循 环开始到 50 周循环容量保持率为 70%。多孔铜上锡钴合金的阻抗结果显示首次嵌锂过 程中,当电极电位降低到 0.4 V 附近, Nyquist 图由高频区域代表 SEI 膜阻抗的圆弧、中 频区域代表电荷传递阻抗的圆弧和低频区域代表相变阻抗的圆弧组成。与锡铜合金电极 相似,锡钴合金的相变电阻同样在主要的相变电位区间内最小。当锡钴合金遭到突然的

短路后,电极阻抗谱中出现了感抗弧,表征电极活性材料的不均匀性。首次嵌锂过程中感抗电阻 R_L随着电极电位的降低而增大,而首次脱锂过程中随着电极电位升高感抗电阻 R_L逐渐减小直至消失。

本论文研究结果对于深入认识电极/电解质的界面性质和锡基合金的失效机理具有 重要的基础理论意义。同时发明的非氰化物电镀制备锡基合金的方法、以及对集流体表 面结构与电镀的锡基负极材料的功能之间的内在联系的深入认识,对于提升锡基合金负 极材料的性能并应用于下一代锂离子电池具有直接的应用价值。

关键词: 锂离子电池, 锡基合金, 电镀, 电化学阻抗, 相变阻抗

III

Abstract

Tin and tin-based alloys have been suggested as promising alternative anode materials for their high gravitational and volumetric capacity. The main disadvantage of tin and tin-based alloys is large volume expansion, which caused exfoliation, and poor cycleability. Up to now, the main methods to resolve this problem include using nano-materials, alloying with other active or inactive element, and coating with active or inactive materials. Besides these, the study of the surface morphology and porosity of alloy electrodes, and interfacial properties of electrode/electrolyte is also important to improve electrochemical performance. In this paper, we invented the method to prepare large tin content Sn-Cu alloy (Cu₆Sns alloy) in cyanide-free solution. We have extensively studied the electrochemical performance, especially the relation of cycleability and current collectors with different structure, and the compatibility of electrode and commercial electrolyte. We also investigated the SEI film and phase transformation of these electrodes using electrochemical impedance spectroscopy. The main experiments and results are given as follow.

(1) The electrochemical performance of Sn-Cu alloy on smooth copper sheet, copper foam and rough copper foil. The results of XRD indicated that all of them are comprised of Cu_6Sn_5 and pure Sn. Charge/discharge results revealed that they all appeared two potential plateaus at about 0.4 V and 0.1 V, which are the characteristic potential plateaus of Cu_6Sn_5 alloy. Charge/discharge results also revealed that the cycleability of Sn-Cu alloy on rough copper foil was better than that of other two electrodes. From SEM results, we observed that there appeared serious cracks and exfoliation on the surface of Sn-Cu alloy on smooth copper sheet after 39 cycles, and there are few cracks and no exfoliation for Sn-Cu alloy on copper foam and rough copper foil after 50 cycles. The Nyquist spectra of different electrode potentials indicated that the arc appearing in high frequency region represents the SEI film at 1.2 V. When the electrode potential was polarized to about 0.4 V, an arc in the middle frequency region and an arc in the low frequency region appear, corresponding respectively to charge transferring and phase transformation. The phase transformation impedance arc disappeared at about 0.3 V, and appeared again at about 0.1 V. The Nyquist spectra acquired at different stages of discharge under galvanostatic condition revealed that when the electrode is discharged for 5 mAh/g, the arc of high frequency arc associating to the impedance of SEI film is obeserved. When the electrode discharged 55 mAh/g, there appeared middle frequency arc and low frequency arc which represent charge transferring impedance and phase transformation impedance respectively. From the Nyquist spectra of the Sn-Cu electrode after different cycles, we can observe that the charge transferring impedance decreased first and then increased with the increasing of cycles, which revealed a process of activity to failure.

(2) Preparation and properties of Sn-Co alloy on smooth copper sheet and rough copper foil. The results of XRD indicated that the Sn-Co alloy on smooth copper sheet is amorphous, and the Sn-Co alloy on rough copper foil is comprised of intermetallic composites of SnCo and Co₃Sn₂. Charge/discharge results revealed that one potential plateau at about 0.22 V is observed in all cases in the first cycle, and is shifted to 0.4 V in the second cycle. There appears no obvious decreasing for gravitational specific capacity after 70 cycles for Sn-Co alloy on rough copper foil, which is better than that of Sn-Co alloy on smooth copper sheet. From SEM results, we observed that there appeared serious cracks and exfoliation on the surface of Sn-Co alloy on smooth copper sheet after 20 cycles, and there are few cracks and no exfoliation for Sn-Co alloy on rough copper foil even after 70 cycles. The Nyquist spectra at different polarized potential indicated that there appeared a high frequency arc which represents the impedance of transferring through SEI film of lithium-ion at the potential of 1.1 V. When the electrode potential was polarized to about 0.4 V, there appeared a middle frequency arc and a low frequency arc which represent charge transferring impedance and phase transformation impedance respectively. When the electrode potential was polarized to 0.125 V, the middle frequency arc disappeared, which is different from that of Sn-Cu alloy electrode. From the Nyquist spectra of the Sn-Co electrode recorded in different cycles, we observed that the charge transfer impedance is gradually increased with the increase of cycles.

(3) The synthesis of porous copper foam and the electrochemical performance of Sn-Cu and Sn- Co alloy on this porous copper foam current collector were studied. Variety of porous copper foams with highly open porous walls have been successfully sculptured using the gas evolved in an electrochemical deposition process. The pore sizes and wall structures of the foams are tunable by adjusting the deposition conditions. The contact between porous copper foams and substrate was strengthened by annealing porous copper foams at high temperature. Charge/discharge results revealed that the cycleability of Sn-Cu alloy on porous copper foams after annealing is better than that of the Sn-Cu alloy deposited on copper porous foam without annealing. The first discharge and charge capacity of Sn-Cu alloy on porous copper foams after annealing is 735 mAh/g and 571 mAh/g respectively, and the charge capacity remained 342 mAh/g after 50 cycles. The Nyquist spectra of different polarized potential at different temperature indicated that there appeared a high frequency arc which represents the impedance of transferring through SEI film of lithium-ion at the potential of 1.2 V. When the electrode potential was polarized to about 0.4 V, there appeared a middle frequency arc and a low frequency arc which represent charge transfer impedance and phase transformation impedance respectively. Simulation result revealed the phase transformation resistance is smallest at the potential region of phase transformation. Charge/discharge results revealed that the first discharge and charge capacity of Sn-Co alloy on porous copper foams after annealing is 726 mAh/g and 563 mAh/g respectively, and the first coulomb efficiency is 77.6%. After 50 cycles, the capacity remained 70% of that of the second cycle. When the electrode potential was polarized to about 0.4 V, the Nyquist spectra are comprised of a high frequency arc, a middle frequency arc and a low frequency arc which represent SEI film impedance, charge transfer impedance and phase transformation impedance respectively. Similar to Sn-Cu alloy, the phase transformation resistance is smallest at the potential region of phase transformation. When Sn-Co alloy electrode suffer Short circuit, there appear inductive loop in the Nyquist spectra, which caused by heterogeneity. The diameter of inductive resistance increased with the decreasing of electrode potential in the initial lithiation, and decreased with the increasing of electrode potential in the initial delithiation.

The results of this thesis throw insight into electrode/electrolyte interface and failure mechanism of tin and tin-based alloy, and are of significance in developing relevant fundamental theory. The extensively study on the invention of cyanide-free electroplating tin-based alloy, and the intrinsic relation of surface structure of current collector and properties of them is also great importance in improving electrochemical performance of them and application in next generation lithium-ion battery.

Key words: lithium-ion batteries, tin-based alloy, electroplating, Electrochemical impedance spectroscopy, phase transformation impedance

目录

摘要	I
Abstract	IV
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池的发展历史	
1.2 锂离子电池工作原理	
1.3 锂离子电池正极材料的发展	
1.3.1 层状 LiMO ₂ (M=Co, Ni, Mn)	4
1.3.2 尖晶石 LiMn ₂ O ₄	5
1.3.3 聚阴离子型化合物	б
1.4 电解质的发展	6
1.5 负极材料的发展	
1.5.1 锂负极材料	8
1.5.2 碳负极材料	8
1.5.3 锡基合金负极材料	9
1.5.3.1 SnSb 合金负极材料	
1.5.3.2 Sn-Ni 合金	
1.5.3.3 锡铜合金	
1.5.3.4 锡钴合金	
1.5.3.5 其他锡基合金	
1.5.4 其他合金负极材料	17
1.5.5 过渡金属氧化物	20
1.5.5.1 铁氧化物	
1.5.5.2 钴氧化物	
1.5.5.3 铜氧化物	
1.5.5.4 二氧化钛	
1.6 锂离子电池电极界面研究及发展	

1.6.1 锂电极/电解质界面特性2	25
1.6.2 碳负极电解质界面2	27
16.2.1 碳电极表面 SEI 膜的形成2	27
1.6.2.2 碳电极表面 SEI 膜的形成机制2	28
1.6.3 其他电极/电解质界面研究	33
1.6.4 SEI 膜的模拟	33
1.6.4.1 SEI 膜的模拟模型和等效电路3	3
1.6.4.2 SEI 膜动力学 ^[179]	\$5
1.6.4.3 SEI 膜的生长速率 ^[182]	\$5
1.7 电化学阻抗法在研究晶体相变过程中的应用	37
1.8 本论文的目的和研究计划	37
参考文献	38

2.1 主要的化学试剂
2.2 材料制备
2.3 电池的组装 ····································
2.4 实验仪器和方法
2.4.1 X-射线衍射 ^[2, 3]
2.4.2 扫描电子显微镜 ^[4]
2.4.3 俄歇电子能谱 ^[5]
2.4.4 恒流充放电测试 ^[6]
2.4.5 循环伏安技术(CV) ^[7]
2.4.6 交流阻抗测试 ^[8, 9]
参考文献 :
第三章 薄膜锡负极材料的制备及容量衰减机理研究
3.1 引言
3.2 电极的制备及表征
3.3 结果与讨论

参考文書	K	67
3.4 本章	[小结	66
3.3.5	薄膜锡电极的表面结构表征	66
3.3.4	薄膜锡电极的首次嵌锂阻抗特征	63
3.3.3	薄膜锡电极的循环伏安特性	62
3.3.2	薄膜锡电极的充放电特性	61
3.3.1	薄膜锡电极结构表征	61

4.2 锡铜合金电极的制备及电池的装配
4.3 锡铜合金电极的晶体结构和组成研究
4.4 Cu ₆ Sn ₅ 合金的充放电性能
4.5 Cu ₆ Sn ₅ 合金的表面形貌表征
4.6 粗糙铜箔上 Cu ₆ Sn ₅ 合金的 CV 研究
4.7 粗糙铜箔上 Cu ₆ Sn ₅ 合金的 EIS 研究
4.7.1 Cu ₆ Sn ₅ 合金阻抗谱的基本特征
4.7.2 Cu ₆ Sn ₅ 合金电极嵌锂模型82
4.7.3 EIS 等效电路的选取
4.7.4 不同极化电位下粗糙铜箔上 Cu ₆ Sn ₅ 合金电极表面 SEI 膜的分析85
4.7.5 不同极化电位下粗糙铜箔上 Cu ₆ Sn ₅ 合金电极相变阻抗分析86
4.7.6 恒流模式下,粗糙铜箔上 Cu ₆ Sn ₅ 合金在不同放电阶段下表面 SEI 膜的分析88
4.7.7 恒流模式下,粗糙铜箔上 Cu ₆ Sn ₅ 合金在不同放电阶段下电荷传递阻抗分析89
4.7.8 恒流模式下,粗糙铜箔上 Cu ₆ Sn ₅ 合金在不同放电阶段下相变阻抗分析
4.7.9 粗糙铜箔上 Cu ₆ Sn ₅ 合金在扣式电池中的阻抗行为90
4.8 光滑铜片和泡沫铜上 Cu ₆ Sn ₅ 合金的阻抗行为研究
4.9 本章小结 ····································
参考文献:

第五章 锡钴合金的制备及其电化学性能研究	
5.1 引言	
5.2 锡钴合金电极的制备及电池的组装 ·······	
5.3 锡钴合金电极充放电特性研究·······	100
5.3.1 光滑铜片上锡钴合金电极的充放电特性	100
5.3.2 粗糙铜箔上锡钴合金的充放电特性	101
5.4 锡钴合金的 XRD 表征	103
5.5 锡钴合金电极的表面形貌表征 ·······	
5.5.1 光滑铜片上锡钴合金的表面形貌表征	104
5.5.2 粗糙铜箔上锡钴合金的表面形貌表征	107
5.6 粗糙铜箔上锡钴合金的 CV 研究	110
5.7 粗糙铜箔上锡钴合金 EIS 研究 ···································	111
5.7.1 粗糙铜箔上锡钴合金 EIS 的基本特征	111
5.7.2 等效电路的选取	113
5.7.3 粗糙铜箔上锡钴合金在不同极化电位下 SEI 膜的性质分析	114
5.7.4 粗糙铜箔上锡钴合金在不同极化电位下电荷传递阻抗分析	116
5.7.5 粗糙铜箔上锡钴合金在不同极化电位下相变阻抗分析	116
5.7.6 粗糙铜箔上锡钴合金在扣式电池中的阻抗行为	117
5.8 光滑铜片上锡钴合金的阻抗研究 ·······	119
5.8.1 光滑铜片上锡钴合金电极阻抗的基本特征	119
5.8.2 模拟电路的选取	122
5.8.3 光滑铜片上锡钴合金的 SEI 膜分析	122
5.8.4 光滑铜片上锡钴合金相变阻抗分析	124
5.9 本章小结	125
参考文献	127
第六章 多孔合金电极的制备及其电化学性能研究	
6.1 引言	129
6.2 多孔铜的制备	
6.3 未热处理多孔铜上电镀锡铜合金后的性能研究	

6.4 热处理后多孔铜上电镀锡铜合金的性能研究	134
6.4.1 表面形貌和结构分析	134
6.4.2 充放电性能表征	135
6.4.3 CV 表征	137
6.4.4 热处理后多孔铜上锡铜合金的 EIS 研究	138
6.4.4.1 热处理后多孔铜上锡铜合金在不同温度下阻抗谱基本特征 1	138
6.4.4.2 模拟电路的选取1	148
6.4.4.3 不同温度下首次嵌锂过程 SEI 膜分析1	150
6.4.4.4 不同温度下首次脱锂过程 SEI 膜分析1	152
6.4.4.5 不同温度下首次嵌锂过程的电荷传递阻抗分析1	153
6.4.4.6 不同温度下首次脱锂过程的电荷传递阻抗分析1	154
6.4.4.7 不同温度下首次嵌锂过程的相变阻抗分析1	156
6.4.4.8 不同温度下首次脱锂过程的相变阻抗分析1	157
6.5 热处理后多孔铜上锡钴合金的性能研究	158
6.5.1 表面形貌和结构分析	158
6.5.2 热处理后多孔铜上锡钴合金的充放电循环性能	161
6.5.3 热处理后多孔铜上锡钴合金的 CV 研究	162
6.5.4 热处理后多孔铜上锡钴合金的 EIS 研究	163
6.5.4.1 热处理后多孔铜上锡钴合金的 EIS 的基本特征 1	163
6.5.4.2 热处理后多孔铜上锡钴合金 EIS 的模拟电路选取 1	166
6.5.4.3 热处理后多孔铜上锡钴合金首次嵌/脱锂过程 SEI 膜分析1	168
6.5.4.4 热处理后多孔铜上锡钴合金首次嵌/脱锂过程电荷传递阻抗分析1	170
6.5.4.5 热处理后多孔铜上锡钴合金相变阻抗分析1	172
6.5.5 热处理后多孔铜上锡钴合金感抗特性研究	173
6.5.5.1 热处理后多孔铜上锡钴合金阻抗基本特征1	173
6.5.5.2 等效电路的选取1	176
6.5.5.3 热处理后多孔铜上锡钴合金感抗模拟分析1	178
6.6 本章小结	179
参考文献	181

结论	185
攻读博士学位期间发表和交流的论文	191
政谢	193

Table of contents

Abstract in Chinese I
Abstract in English
Chapter 1 Introduction1
1.1 History of Lithium-ion battery1
1.2 Working principle of Lithium-ion battery
1.3 History of cathode materials
1.3.1 Layer LiMO ₂ (M=Co, Ni, Mn)
1.3.2 Spinel LiMn ₂ O ₄ 5
1.3.3 Olvine poly-anion compounds
1.4 History of electrolyte
1.5 History of anodes
1.5.1 Lithium metal anode
1.5.2 Carbonous materials
1.5.3 Tin-based alloy anodes9
1.5.3.1 SnSb alloy anodes
1.5.3.2 Sn-Ni alloy anodes
1.5.3.3 Sn-Cu alloy anodes
1.5.3.4 Sn-Co alloy anodes
1.5.3.5 Other tin-based alloy anodes16
1.5.4 Other alloy anodes
1.5.5 Transiton metal oxide20
1.5.5.1 iron oxide
1.5.5.2 Cobalt oxides
1.5.5.3 Copper oxides

1.5.5.4 TiO ₂	23
1.6 Brief introduction of the study on the interface proterties of electrode/electrolyte	e in Lit
hium-ion battery	25
1.6.1 The study on the interface properties of Lithium metal electrode/electrolyte	25
1.6.2 The study on the interface properties of of carbon electrode/electrolyte	27
1.6.2.1 Formation of SEI film on carbon electrode	27
1.6.2.2 Fomation mechanism of SEI film on carbon electrode	
1.6.3 The study on the interface properties of of other electrodes/electrolyte	33
1.6.4 Simulation of SEI film	33
1.6.4.1 SEI model and equivalent circuit	33
1.6.4.2 Kinetics mechanism of SEI film	35
1.6.4.3 Growing rate of SEI film	35
1.7 The importance of impedance on the study of crytal phase transformation	37
1.8 Objectives and contents of research	37
Referrences	

Chapter 2 Instruments and experimental methods	51
2.1 Main reagents and materials	
2.2 Production of materials	
2.3 Resemblement of cell	53
2.4 Intruments and experimental methods	
2.4.1 X-ray diffraction method (XRD)	54
2.4.2 Scanning electron microscopy (SEM)	55
2.4.3 Auger spectroscopy (AES)	55
2.4.4 Galvanostatic charging/discharging test	56
2.4.5 Cyclic voltammetry (CV)	58
2.4.6 Electrochemical impedance specoscopy (EIS)	58
Referrences	59

Chapter 3 Capacity failure mechanism of electrodeposited thin film tin

3.2 Production and characterization of electrode 60 3.3 Results and discussion 61 3.3.1 Structure character of thin film tin 61 3.3.2 Charging and discharging properties of thin film tin 61 3.3.3 CV properties of thin film tin 61 3.3.4 Initial lithiation EIS properties of thin film tin 61 3.3.5 Surface morphology properties of thin film tin 61	3.1 Introdution	
3.3 Results and discussion 61 3.3.1 Structure character of thin film tin 61 3.3.2 Charging and discharging properties of thin film tin 61 3.3.3 CV properties of thin film tin 61 3.3.4 Initial lithiation EIS properties of thin film tin 63 3.3.5 Surface morphology properties of thin film tin 66	3.2 Production and characterization of electrode	
 3.3.1 Structure character of thin film tin	3.3 Results and discussion	61
 3.3.2 Charging and discharging properties of thin film tin	3.3.1 Structure character of thin film tin	61
 3.3.3 CV properties of thin film tin	3.3.2 Charging and discharging properties of thin film tin	61
3.3.4 Initial lithiation EIS properties of thin film tin 63 3.3.5 Surface morphology properties of thin film tin 66	3.3.3 CV properties of thin film tin	61
3.3.5 Surface morphology properties of thin film tin	3.3.4 Initial lithiation EIS properties of thin film tin	63
	3.3.5 Surface morphology properties of thin film tin	66
	Referrences	

Chapter 4 Production and properties of Sn-Cu alloy electrode
4.1 Introduction 69
4.2 Production of Sn-Cu alloy electrode and resemblement of cell
4.3 Crystal structure and element contents of Sn-Cu alloy70
4.4 Charging/discharging test of Cu ₆ Sn ₅ alloy electrode
4.5 Surface morpholoy of Cu ₆ Sn ₅ alloy
4.6 Cyclic Voltammtry of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil
4.7 EIS Study of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil79
4.7.1Common EIS characterization of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil79
4.7.2 Lithiation modle of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil82
4.7.3 Equivalent circuit of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil82
4.7.4 SEI anlysis of initial lithiation of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil85
4.7.5 Phase transformation impedance anlysis of initial lithiation of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rou
gh copper foil86
4.7.6 SEI analysis of Cu_6Sn_5 alloy on rough copper foil at different discharging stage 88
4.7.7 Charge transfer impedance analysis of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil at different
discharging stage

4.7.8 Phase tranformation impedance analysis of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil at diff
erent discharging stage
4.7.9 EIS characterization of Cu ₆ Sn ₅ alloy on rough copper foil using coin cell as study s
ystem 90
4.8 EIS characterization of Cu ₆ Sn ₅ alloy on smooth copper sheet and copper foam92
4.9 Summary
Referrences: 96

Chapter 5 production and characterization of Sn-Co alloy electro-de. 99

5.1 Introduction 99
5.2 Production of Sn-Co alloy electrode and resemblement of cell
5.3 Charging/discharging properties of Sn-Co alloy electrode
5.3.1Charging/discharging properties of Sn-Co alloy electrode on smooth copper sheet100
5.3.2 Charging/discharging properties of Sn-Co alloy electrode on rough copper foil101
5.4 XRD characterization of Sn-Co alloy
5.5 Surface morphology of Sn-Co Alloy electrode
5.5.1 Surface morphology of Sn-Co Alloy electrode on smooth copper sheet104
5.5.2 Surface morphology of Sn-Co Alloy electrode on rough copper foil107
5.6 Cyclic voltammetry of Sn-Co alloy on rough copper foil 110
5.7 EIS study on Sn-Co alloy electrode on rough copper foil111
5.7.1 Common EIS characterization of Sn-Co alloy electrode on rough copper foil111
5.7.2 Equivalent circuit
5.7.3 SEI anlysis of initial lithiation of Sn-Co alloy on rough copper foil114
5.7.4 Charge transfer impedance anlysis of initial lithiation116
5.7.5 Phase transformation impedance anlysis of initial lithiation116
5.7.6 EIS characterization of Sn-Co alloy on rough copper foil using coin cell as stu
dy system
5.8 EIS study of Sn-Co alloy on smooth copper sheet
5.8.1 Common EIS characterization of Sn-Co alloy on smooth copper sheet119

5.8.3 SEI analysis of Sn-Co alloy on smooth copper sheet
5.8.4 Phase tranformation impedance analysis
5.9 Summary
Referrences
Chapter 6 Production and properties of porous tin-based alloy ele-
ctrode
6.1 Introduction 129
6.2 Production of porous copper foam
6.3 Study on Sn-Cu alloy on non-annealing porous copper foam 132
6.4 Study on Sn-Cu alloy on after-annealing porous copper foam134
6.4.1 Surface morphology and structure characterization
6.4.2 Charging/discharging characterization13
6.4.3 Cyclic voltammetry characterization
6.4.4 EIS study of Sn-Cu alloy electrode on after-annealing porous copper foam138
6.4.4.1Common EIS characterization at different temperature
6.4.4.2 Equivalent circuit148
6.4.4.3 SEI analysis of initial lithiation at different temperature
6.4.4.4 SEI analysis of initial delithiation at different temperature
6.4.4.5 Charge transfer impedance analysis of initial lithiation at different temperat
ure
6.4.4.6 Charge transfer impedance analysis of initial delithiation at different temper
ature
6.4.4.7 Phase transformation impedance analysis of initial lithiation of Sn-Cu alloy
on after-annealing porous copper foam at different temperature
6.4.4.8 Phase transformation impedance analysis of initial delithiation of Sn-Cu all
oy on after-annealing porous copper foam at different temperature
6.5 Study on Sn-Co alloy on after-annealing porous copper foam
6.5.1 Surface morphology and structure analysis

6.5.2	Charging/discharging characterization	161
6.5.3	Cyclic Voltammetry characterization	162
6.5.4	EIS study of Sn-Co alloy on after-annealing porous copper foam	163
	6.5.4.1Common EIS characterization 1	.63
	6.5.4.2 Equivalent circuit 1	.66
	6.5.4.3 SEI analysis of initial lithiation/delithiation1	.68
	6.5.4.4 Charge transfer impedance analysis of initial lithiation/delithiation 1	.70
	6.5.4.5 Phase transformation analysis of initial lithiation/delithiation1	72
. <u> </u>	_6.5.5 Study on inductive impedance of Sn-Co alooy on after-annealing porous cop	per
	foam 1	173
	6.5.5.1Common EIS characterization 1	.73
	6.5.5.2 Equivalent circuit 1	76
	6.5.5.3 Inductive impedance analysis 1	78
6.6 Sum	nary ······	179
Referren	ices]	181
Conclusion	۱1	.85
Published]	papers	.91
Acknoledge	ement	.93

第一章 绪论

随着现代科学技术的发展,能源、环境和信息(IT)技术成为 21 世纪人类社会最 为重要的三大领域。其中,能源的利用几乎是伴随着人类文明的产生而出现的。目前主 要的能源消耗还是集中在矿物能源。随着环境的污染和恶化以及矿物能源的逐渐枯竭, 可再生性能源的开发成为人类社会可持续发展的重要基础。能源的开发利用必然涉及到 能源的储存和转换^[1],这就促进了化学电源的出现和发展。化学电源是将化学能转化为 电能的装置。自 1840 年伏打(wolta)发明一次电池、1859 年普兰特(R.G.Plante)研制成 功铅酸二次电池以及 1868 年勒克朗谢(G.Leclance)发明锌锰干电池以来,化学电源经 历了 100 多年的发展历史,现已成为完整的科技与工业体系^[2]。其中,锂离子电池由于 具有高电压、高能量密度、自放电小、循环寿命长、无污染和无记忆效应等优点,已广 泛应用于移动通信、笔记本电脑、小型摄像机等电器设备上。在电动汽车、卫星、航 天航空以及空间军事等领域也显示出了良好的应用前景和潜在的经济效益^[3]。

1.1 锂离子电池的发展历史

由于锂是自然界中标准电位最负(-3.045V vs. SHE),质量最轻(M=6.939 g/mol, ρ=0.53g.cm⁻³)的金属,因此以金属锂为电极的储能电池将具有比能量大(3800mAh.g⁻¹) 和电压高等优点。由于金属锂具有如此负的电极电位,不可能使用质子溶剂如水溶液体 系作为电池的电解液。自20世纪50年代初开始^[4],非水电解质得到深入的研究,从而导 致金属锂在电池中的应用成为可能,70年代初首先出现了一次锂电池^[5]。由于锂电池的 高电压和高容量,其被迅速运用到手表、计算器和医疗内置器械的电源上。对于一次锂 电池,正极材料主要采用液态和固态两类材料。液态正极材料一方面作为正极,另一方 面作为基础电解质,如硫酰氯,亚硫酰氯等。虽然此种锂电池具有功率和能量均较高的 优点,但由于液态氧化剂易起火燃烧、爆炸等缺点只能应用到特殊领域。另一类正极材 料为固体氧化物(如氧化铜、氧化锰和其他金属氧化物)以及硫化铁和氟碳化合物^[6]。

与此同时,上世纪70年代,大量研究发现碱金属离子(锂离子)能够在具有变价的 过渡金属的晶格中快速移动:当锂离子嵌入时,过渡金属原子处于还原态;当锂离子脱 出时,过渡金属原子处于氧化态。人们设想如果有一种主体具有以下特点,将成为一个

- 1 -

很好的电极材料: (1) 具有离子一电子导电性; (2) 锂离子的脱出不会严重改变主体 结构; (3) 嵌锂结构具有与锂不同的电位; (4) 锂离子的嵌入/脱出对主体结构体积改 变不大; (5) 具有合适的操作电压^[7]。

这一思想直接导致了以插入化合物为正极材料的二次锂电池的出现。1972年, Exxon 等首次运用金属锂作为负极^{[8][9]}, TiS₂作为正极,高氯酸盐的有机溶液为电解液组成了 可充电锂电池。但是金属锂在反复的充放电过程中在表面易产生枝晶,导致电池短路, 以致二次锂电池未能得到大规模的应用。1980年,Armand等提出了^[10]"摇椅式"二次 锂电池的新设想,即正负极材料采用可以储存和交换锂离子的层状化合物,充放电过程 中锂离子在正负极之间来回穿梭,从一边"摇"到另一边,往复循环,即"摇椅电池"。 Armand 的这一思想直接导致了现代锂离子电池的出现。

上世纪80年代,Goodenough等^[11]合成了层状LiMO₂(M=Co,Ni,Mn)化合物,这些 材料均能可逆嵌入/脱出锂离子,改变了二次锂电池必须由金属锂提供锂源的现状。正因 为其优越的性能,层状LiMO₂(M=Co,Ni,Mn)化合物逐渐取代过渡金属硫化物而成为 新一代锂电池的正极材料。

LiCoO₂ 正极材料发现的大约十年时间里,由于未能寻找到一种合适的负极材料而 未能商业化。直到1991年,Sony公司首先推出了以石油焦为负极,LiCoO₂ 为正极的锂 离子电池^[12]。该电池具有高的操作电压(3.6V),高比容量(120-150mAh/g),现已成 为当今社会移动设备的主要电源。

另一方面,锂离子电池能够商业化的重要因素还要得力于70年代和80年代非水电解 液的发展。Peled首次提出了锂电极表面固体电解质膜(SEI膜)的存在和其在提高锂电 池循环性能中的重要性。后来Aurbach更加完善了这一理论。他们均认为在锂电极表面 形成稳定的SEI膜(锂离子导通,电子绝缘)可以防止锂的进一步腐蚀,从而提高电池 循环性能。

1.2 锂离子电池工作原理

锂离子电池组成示意图如图 1.1^[13]。由图可知,锂离子电池主要由正极材料、负极 材料、电解质和隔膜组成。其中正极材料主要采用层状 LiCoO₂,负极材料主要采用石 墨类碳材料,电解液主要采用 LiPF₆的 EC (碳酸乙烯酯),DMC (碳酸二甲酯)和 DEC 碳酸二乙酯)溶液。充电过程中,锂离子从正极脱出,经过电解质嵌入负极,放电过程 相反。以商品化锂离子电池为例,电化学表达式为:

(+) LiCoO₂ | LiPF₆-EC: DMC: DEC |C₆ (-)

$$(1-1)$$

其中 EC、DMC 和 DEC 的体积比为 1:1:1,以这种电池体系为例,电池的充放电反应为:



图 1.1 锂离子电池工作原理

1.3 锂离子电池正极材料的发展

目前,商品化的锂离子电池主要由以下各部分组成: 正极材料、负极材料、电解质、 隔膜、集流体、绝缘材料、密封材料、电池壳以及一些用于安全保护的附属部件等。其 中,正极材料、负极材料和电解质是对锂离子电池性能影响最大的组分。图1.2为目前已 经被采用和研究过或正在研究之中的锂离子电池正负极材料,及其电位和容量的比较图 ^[1]。其中,研究最多的正极材料主要有层状LiMO₂(M=Co, Ni, Mn)、尖晶石LiMn₂O₄ 和聚阴离子型化合物;负极材料有碳材料、锡基合金和氧化物以及部分3-d金属氧化物。 对于锂离子电池正极材料来说,公认的观点认为其应具有以下六大特点:



图1.2 锂离子电池正负极材料电位和容量的比较

(1) 放电反应具有足够负的吉布斯自由能(高放电电压);

(2) 锂离子嵌入主体具有低的分子量,且能够嵌入大量的锂(高容量);

(3) 锂离子嵌入主体具有高的锂离子扩散系数(高比功率);

(4) 锂离子的嵌入/脱出过程中结构变化小(循环性能好);

(5) 材料具有化学稳定性,且无毒,价格便宜;

(6) 材料容易获得。

在以上观点的推动下,1972年,Exxon首先提出了以TiS₂为正极,金属锂为负极的 二次锂电池,但此材料作为正极材料电压偏低(约 2.0V)。1980年,Goodenough等^[11] 首次合成了层状LiMO₂(M=Co,Ni,Mn)化合物,此化合物作为二次锂电池正极具有高 电压(约 3.7V)和高容量(120 mAh/g~150 mAh/g)的特点,逐渐取代硫化物而成为二 次锂电池的正极材料,至今仍是商品化锂离子电池的主要正极材料。为了解决钴资源缺 乏和价格昂贵的缺点,人们又对尖晶石LiMn₂O₄、橄榄石型LiFePO₄等进行了大量的研 究。

1.3.1 层状 LiMO₂ (M=Co, Ni, Mn)

层状过渡金属氧化物 LiMO₂ (M=Co, Ni, Mn)属于六方晶系,具有 R3 m 空间群。

其中,O²⁻为立方密堆积,Li⁺和过渡金属M²⁺交替占据岩盐结构(111)层面的 3a 和 3b 八 面体位置,而O²⁻在 6c 位置,如图 1.4。这种层状结构有利于锂离子在由 MO₆ 八面体形 成的二维空间里进行可逆的嵌入脱出反应。从电子结构来看,由于Li⁺(1s²) 能级与O²⁻(2p⁶)能级相差较大,而过渡金属能级更接近O²⁻(2p⁶)能级,所以Li-O 间电子云重叠程度 小于 M-O 间电子云重叠程度,Li-O 键弱于 M-O 键^{[14][15]}。在一定条件下,Li⁺能够在过 渡金属层之间进行嵌入脱出而保持结构相对稳定,因此可以成为理想的锂离子电池正极 材料。



图 1.3 α-LiFeO2型结构

1.3.2 尖晶石 LiMn₂O₄

由于锰资源丰富、成本低廉、无毒和无污染等优点,尖晶石 LiMn₂O₄ 已逐渐走向商 品化,成为取代层状 LiCoO₂ 的候选材料之一,是锂离子电池正极材料的研究热点。 LiMn₂O₄属立方晶系,是尖晶石型结构,具有 Fd3m 空间群,其中 O 原子构成面心立方 紧密堆积(CCP),锂和锰分别占据 CCP 堆积的四面体位置(8a)和八面体位置(16d),其中 四面体晶格 8a、48f 和八面体晶格 16c 共面构成互通的三维离子通道,适合锂离子自由 脱出和嵌入,如图 1.4^{[16][17]}。LiMn₂O₄ 的理论放电容量 148 mAh/g,实际放电容量 110~ 120 mAh/g,电位平台为 4.15V。



图 1.4 尖晶石 LiMn₂O₄的结构(a)和锂离子通道(b)

1.3.3 聚阴离子型化合物

1997年,Goodenough小组^[18]最早报道聚阴离子型正极材料是属于 NASICON 型或 橄榄石型的化合物,它们由 MO₆(M 为过渡金属)八面体和 XO₄(X = Si, S, P, As, Mo,W等)四面体通过共角或者共边连接成开放性的三维框架结构。该系列材料有两 个突出优点:第一,当锂离子在正极材料中嵌入脱出时,材料本身的三维框架结构变化 很小,因而对提高材料的循环寿命极为有益;第二,因为聚阴离子的存在可通过诱导效 应改变 M-X 键的离子键性质,从而改变金属离子的氧化还原电位,所以可以通过改变 M 和 X 原子对材料的充放电电位平台进行选择和调制,以设计放电电位符合应用要求 的正极材料。

目前,聚阴离子型正极材料中最具有商业化价值的是 LiFePO₄。LiFePO₄是一种橄榄 石型的化合物,属于正交晶系,O²⁻采取微变形的六方密堆积方式,四面体位由 P⁵⁺占据, 形成(PO₄)³⁻聚阴离子,Li 和 Fe 占据交替的 *a-c* 面上的八面体空隙,形成一个具有三维 锂离子嵌脱通道的框架结构。LiFePO₄的理论放电容量 170 mAh/g,小电流下实际放电 容量约 150 mAh/g,电位平台为 3.5 V。

1.4 电解质的发展

锂离子电池有机电解液一般由三部分组成^[19]:(1)电解质锂盐;(2)有机溶剂;(3)

添加剂。为了满足锂离子电池高电压(>4V)的要求,锂离子电池需使用有机电解液。 一般作为实用锂离子电池的有机电解液应该具有以下性能:

(1) 锂离子传导的离子电导率尽可能高;

(2) 电化学稳定窗口宽;

(3) 具有良好的热稳定性,使用的温度范围尽可能宽;

(4) 良好的化学稳定性,与电池内的集流体和活性物质不发生反应;

(5) 良好的安全性和尽可能低的毒性,最好能够生物降解;

(6) 价格低廉。

目前锂离子电池电解液主要采用锂盐的有机溶液。常用的锂盐主要有 LiPF₆、 LiClO₄、LiBF₄^{[20]-[22]}、LiAsF₆^{[23][24]}、LiB(C₂H₅)₃(C₄H₄N)、LiB(C₆F₅)₃(CF₃)、LiCF₃SO₃等 无机锂盐和有机锂盐。LiClO₄是研究历史最长的锂盐,但LiClO₄本身是一种强氧化剂, 易出现安全问题,所以不适合作为实际锂离子电池电解质盐。LiAsF₆因其中的 As 具有 毒性且价格较高,而限制了它的应用;有机阴离子盐LiCF₃SO₃和LiN(CF₃SO₂)₂及其同 类物具有良好的电化学稳定性和适当的电导率,在一次锂电池中得到了应用,但由于它 的价格较高和在充电时对正极集流体产生腐蚀,在锂离子电池中的应用目前还停留在研 究阶段;LiPF₆以较好的电导率、电化学稳定性和环境友好性而在商品化的锂离子电池 中获得了应用。

目前烷基碳酸酯类有机溶剂是商品化的锂离子电池电解液所用的主要有机溶剂。这些烷基碳酸酯主要包括 EC (碳酸乙烯酯)、PC (碳酸丙烯酯)、DMC (碳酸二甲酯)、 DEC (碳酸二乙酯)以及 EMC (碳酸甲乙酯)等。为了获得高离子电导率的电解液, 有机溶剂必须具有介电常数高,粘度小等特点。烷基碳酸酯如 EC (碳酸乙烯酯)和 PC (碳酸丙烯酯)具有强的极性,介电常数高,但粘度大,分子间作用力大,锂离子在其 中移动速度慢。而线性酯如 DMC (碳酸二甲酯)、DEC (碳酸二乙酯)等粘度低,但介 电常数也低,因此为获得离子导电率高的电解液,一般都采用 PC+DEC, EC+DMC 等混 合溶剂。

此外,在电解液中加入添加剂,可以改善锂离子电池的充放电性能、循环性能和安全性能。添加剂按其作用可以分为以下四种: (1)用以改善电极SEI 膜的形成电位和组成的添加剂,如加入CO₂、SO₂ 以便生成化学性能稳定的SEI 膜组成成分Li₂CO₃、Li₂SO₃,从而提高充放电性能^{[25][26]}; (2)提高电解液导电率的添加剂,如NH₃和一些低分子量胺

- 7 -

类化合物等^[27]; (3) 控制电解液中水和HF 酸的含量的添加剂,如加入锂或钙的碳酸盐,可以阻止HF 对电极的破坏和对LiPF₆ 分解反应的催化作用^[27]; (4) 改善电池安全性的添加剂^{[28][29]},如一些高沸点、高闪点和不燃溶剂等的加入,可以提高电池的安全性。

1.5 负极材料的发展

锂离子电池最早采用金属锂作为负极材料,后来为了解决金属锂作为负极的安全性差的问题,提出以锂合金替代金属锂作为负极材料。 20 世纪 80 年代,Matsushita 公司首先推出商品化的锂合金电池,它是以 Wood 金属(低熔点合金 Bi, Pb, Sn, Cd)为基础,但随着放电深度的提高,其循环性能变差。90 年代初,日本 Sony 公司首先推出以碳材料作为负极的锂离子电池。直到 1997 年,日本富士胶卷公司发现 SnO₂ 材料作为负极材料更高的质量比能量和体积比能量。从此以后,锡及锡基金属间化合物作为锂离子电池负极材料受到了人们的广泛关注^[30]。

1.5.1 锂负极材料

由于锂是自然界中标准电位最负(-3.045 V),质量最轻(M=6.939 g/mol, p=0.53 g.cm⁻³) 的金属,因此最初的锂电池均采用金属锂作为负极。但在反复的充放电过程中,金属锂 表面容易生成钝化膜和枝晶,造成容量的衰减和安全问题,所以未能在实际二次锂电池 中得到广泛应用。

1.5.2 碳负极材料

1.5.2.1 石墨碳材料在锂离子电池中的应用

目前商品化锂离子电池负极材料一般采用石墨类碳材料。石墨材料导电性好,结晶 度高,具有良好的层状结构,适合于锂离子的嵌入/脱出,形成锂-石墨层间化合物 Li-GIC, 理论容量为 372 mAh/g,实际容量在 300 mAh/g 以上。锂离子在石墨中的脱嵌电位发生 在 0~0.25 V 左右(vs. Li/Li⁺),具有良好的充放电电位平台,可与正极材料 LiCoO₂, LiNiO₂,LiMn₂O₄等相匹配,组成的电池平均输出电压高,是目前锂离子电池应用最多 的负极材料。其中最为广泛利用的石墨材料有中间相碳微球(MCMB)和石墨碳纤维

(MCF)。MCMB 是将软碳加热至 2400 ℃以上的高度石墨化碳, 是目前应用较为广泛的 石墨负极材料。目前大部分商品化锂离子电池中都使用 MCMB 作为负极。碳纤维材料

- 8 -

的容量更大,高倍率放电性能更高,嵌锂可逆性更好,如在制造过程中控制其直径和稳 定的产物,该材料是高容量锂离子电池首选负极材料。

1.5.2.2 石墨材料的改性

石墨材料由于其石墨化结晶度高,具有高度取向的石墨层状结构,对电解液更为敏 感,须采用碳酸乙烯酯(EC)有机电解液体系。同时,由于石墨层间距(d₀₀₂ < 0.34 nm)小 于锂离子插入石墨层后形成的 LiC₆石墨层间插入化合物的晶面层间距(d₀₀₂=0.37 nm), 在有机电解液中进行充放电过程时,石墨层间距变化较大,并且还会发生锂离子与有机 溶剂共同插入石墨层间以及有机溶剂的进一步分解,容易造成充放电过程中石墨层逐渐 剥落、石墨颗粒发生龟裂和粉化,从而影响到石墨材料以及用其作为负极的电池循环性 能。在石墨表面采取氧化、镀铜、包覆聚合物热解碳或锡的氧化物等非碳材料等方法对 石墨进行改性处理,能够明显改善其充放电循环性能,并可进一步提高石墨材料的比容 量,达到实用要求。

1.5.3 锡基合金负极材料

目前商品化锂离子电池材料均采用石墨碳材料,但石墨作为锂离子电池具有质量比容量(372mAh/g)和体积比容量(2200mAh/cm³)低以及安全性不好等缺点,已经不能满足日益发展的现代科技的要求。1997年,日本富士公司首先发现 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等优点,引起了人们极大的研究兴趣。研究发现 SnO₂ 与锂离子的反应遵循合金化机理,即 SnO₂ 首先与锂离子反应生成 Li₂O 和单质 Sn,单质 Sn 再与锂合金化得到 Li_{4.4}Sn。

目前, 文献报道的合金负极材料种类繁多, 制备工艺也多种多样, 但绝大部分合金 负极材料都存在着两个主要的问题: 一是首次不可逆容量大, 即首次充放电效率低; 二 是循环性能不理想。这也是衡量电极材料性能的两个重要指标, 不解决这两个问题, 就 无法实现合金负极材料的实用化。^[31]

合金负极材料首次不可逆容量大的原因比较复杂,目前比较公认的有以下几个方面: 一是电解液电极表面分解形成SEI膜,特别是纳米合金,由于其比表面积很大,因此形成 SEI膜损失的锂较多,通过选择合适的电解液可以尽量减少这一部分损失;二是电极表 面存在的少量氧化物在首次嵌锂过程中与锂发生了不可逆的还原分解反应,生成Li₂O, 从而造成容量的损失;三是嵌锂过程中合金材料体积膨胀致使部分活性材料剥离,这部

- 9 -

分活性物质中的锂在随后的脱锂反应中无法脱出,形成"死锂";四是热力学与动力学方面的原因,一部分锂在嵌入反应中,被固定在某些间隙位置,无法再脱出,或者锂在主体材料中的扩散速度比较慢,都会造成锂的损失。

金属合金类负极材料另一个严重的缺点是在脱嵌锂过程中体积变化较大,其结构稳 定性较差,从而其循环性能较差。目前,解决的主要方法有:(1)减小活性材料的粒径, 通过减小材料颗粒晶粒尺寸,特别是采用纳米材料,可以得到较好的循环性能,原因在 于纳米颗粒晶粒单个粒子的绝对体积变化相对较小,从而产生的机械应力较小,材料在 循环过程中其结构不致遭到大的破坏。然而,纳米材料在循环过程中的剧烈团聚限制了 其循环性能的进一步提高。(2)与碳等材料复合可以大大增加其循环性能。(3)采用 多孔金属作为集流体可以缓解体积膨胀,且减小极化,能提高循环性能。

1.5.3.1 SnSb 合金负极材料

SnSb合金是研究最早的Sn基合金材料。SnSb具有菱方相结构, Sn和Sb原子沿c 轴方 向交替排列,随锂的嵌入其晶体结构逐渐转变为Li₃Sb与Li₂Sn 合金多相共存,随锂的脱 出又重新恢复到SnSb 相^{[32][33]}。J. O. Besenhard等^{[34][37]}分别用电化学沉积和化学还原的 方法制备了不同粒径的Sn-SnSb合金材料。实验结果表明,在Sn-SnSb中存在多相结构(Sn 单质与SnSb合金), 粒子越小, 循环性能越好,当粒子小于300nm时, 200 次循环后仍可达 360 mAh/g。J. O. Besenhard等^{[38][40]}同时对比了Sn-SnSb、SnSb、Sb-SnSb 三种材料的电 化学性能。结果表明, Sn-SnSb 的循环性能最好, Sb-SnSb的循环性能最差, 原因在于 Sb-SnSb中的Sb单质与SnSb合金在同一电位下与锂发生反应,体积效应较大。Li等^[41-45] 用溶剂热还原方法在低温条件下制备了具有枝晶结构的纳米SnSb合金相、并探讨了纳 米SnSb合金的嵌锂机理及容量衰减的原因, 认为纳米合金在电化学反应过程中逐渐团 聚成大颗粒是造成其容量衰减的主要原因。为了解决纳米SnSb合金的团聚问题,Chen 等^[46,47]在SnCl₂,SbCl₃溶液中以KBH₄为还原剂,在碳纳米管上沉积得到Sn₂Sb-CNTs纳米 复合物。SEM和TEM结果显示Sn-Sb合金沉积在碳纳米管内和外表面,具有很好的分散 性。以此复合物为负极材料具有高的质量比容量(580 mAh/g)和比纯碳纳米管和Sn-Sb 合金更好的循环性能(80周循环后保持372 mAh/g),其改善循环性能的主要原因是Sn-Sb 合金在碳纳米管上具有很好的分散性,可以缓解体积膨胀。在SnO2和Sb2O3 粉末存在的 情况下,Wang等^[48]利用间苯二酚-甲醛(RF)的反乳液聚合,最后碳热还原得到胶囊

型球形Sn₂Sb合金和碳的复合物(Sn₂Sb-CM)。此复合物表现出比纯Sn₂Sb合金更好的 循环性能,其中含有70.8%Sn₂Sb的复合物初始容量为649mAh/g,且经过60周循环后容量 保持87.7%。Shi等^[49]采用共沉积法在MCMB粒子表面沉积SnSb合金得到SnSb-MCMB复 合物。研究发现当SnSb含量小于30%时,由于复合物可以防止纳米合金的聚集,从而提 高其循环性能;但当SnSb含量大于30%,由于MCMB不能有效阻止合金的聚集,导致材 料循环性能变差。

1.5.3.2 Sn-Ni 合金

Sn-Ni合金主要包括Ni₃Sn₄和Ni₃Sn₂合金。其中,Ni₃Sn₂合金的结构与Cu₆Sn₅相似, 因此也能可逆插入和脱出锂。Ehrlich等^[50]用高能球磨法制备了Ni₃Sn₂合金材料,该材料 的循环性能较好,可逆质量比容量和体积比容量分别达到327 mAh/g或2740 mAh/cm³, 均高于石墨碳材料。Ahn等^[51]也采用高能球磨法制备了纳米晶Ni₃Sn₂合金,首次放电容 量高达1520 mAh/g, 超过了Ni₃Sn₂ 的理论容量, 原因可能在于纳米晶粒的大量晶界可以 容纳更多的锂。但是这种材料的循环性能很差,40次循环后容量仅有35 mAh/g,经氩气 下1000 ℃热处理10h后, 材料的首次放电容量降到590 mAh/g, 40 次循环的可逆容量245 mAh/g。Lee等^[52]采用电子束蒸发的方法制备得到Ni₃Sn2薄膜合金。充放电和SEM 结 果显示,此合金薄膜具有优良的循环性能,经过500周循环后表面结构无明显变化。 Mukaibo等^[53-55] 用电沉积法制备了不同原子比的Sn-Ni 合金(Sn₅₄Ni₄₆, Sn₆₂Ni₃₈, 和 Sn₈₄Ni₁₆),分析了不同原子比Sn-Ni合金表现出不同循环性能的原因。其中Sn原子比为62 %的材料循环性能最好,70次循环的可逆容量650mAh/g,XRD显示主要以Ni₃Sn₄相存在, 归结为优良循环性能的原因。研究结果同时发现锂离子不能在Sn54Ni46合金相中自由的 嵌脱锂,造成循环性较差;而Sn₈₄Ni₁₆合金相中存在大量的纯Sn相,不能达到缓解体积 膨胀的目的,所以循环性能不好。Scrosati等^[56]采用电沉积的方法制备得到Ni₃Sn₄合 金。研究结果显示,电极表面形貌的不同对其循环性有很大的影响,其中具有柱形结构 的Sn-Ni合金具有最佳的循环性能, 嵌脱锂过程中表面形貌变化最小。Cheng等^[57]比较了 高能球磨法和化学镀法制备的Ni₃Sn₄合金的性能。实验结果表明,化学镀获得的Ni₃Sn₄ 合金与基底铜的结合力好,且可以阻止体积膨胀,达到提高循环性能的目的。充放电结 果显示化学镀制备得到的Ni₃Sn₄合金除第一周之外,100周循环的库伦效率均保持在99 %以上。

- 11 -

1.5.3.3 锡铜合金

锡铜合金具有结构稳定,价格便宜以及导电性好等优点,首先被 Thackeray 等^[58]人 用作锂离子电池负极材料中。其中,锡铜合金中具有电化学活性的成分是 Cu₆Sn₅ 合金。 Cu₆Sn₅ 合金在常温下具有缺陷 Ni₂In 结构(如图 1.6)。从(-2 01)方向看 Cu₆Sn₅ 为铜链与 锡铜链交替形成的六方阵列组成。在铜链中 Cu 原子与邻近 6 个 Sn 原子相连。在 Sn-Cu 链中, Sn 原子以三角锥形式与邻近 Cu 链中的 Cu 原子相连, Sn-Cu 链中的 Cu 原子占据 20%三角双锥空隙位^[59]。



图 1.5 η'-Cu₆Sn₅的结构((-201)方向), Sn(●), Cu(○)

1999年, Thackeray 首次运用固相法制备得到不同化学计量比的 Cu₆Sn₆, Cu₆Sn₅, Cu₆Sn₄合金。实验结果表明, Cu₆Sn₄ 的可逆容量最高,循环稳定性也最好,20 次循环的可逆容量达到 200 mAh/g,而当合金中的 Cu 含量高于 Cu₆Sn₄ 中的 Cu 含量时,多余的单质 Cu 阻碍了 Sn 的进一步利用,导致容量和循环性能变差。Kim^[60]等通过化学还原的方法制备得到 Cu₆Sn₅ 合金,研究发现其循环性能相对于高温烧结和机械球磨法得到很大的提高。电镀方法具有工艺简单和易规模化的特点而在合金电极制备中得到广泛的应用。Dahn 等^[61]首先运用脉冲电沉积的方法获得 Cu₆Sn₅ 合金,并研究了其用作锂离子电池负极材料的性能。当 Cu/Sn=0.27 时,容量为 500 mAh/g,但经过 40 周循环后容量只保持 20%。当 Cu/Sn=3.83 时,容量为 200 mAh/g,经过 40 周循环容量保持 80%。此方法虽然能够获得 Cu₆Sn₅ 合金,但脉冲信号不易准确控制,不易规模化。Tamura 等^[62]
采用电沉积的方法,首先在铜基底上电沉积一层锡,然后热处理得到 Sn、Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 的复合电极。此复合电极由于与基底结合力很好,所以容量和循环性能均能得到提高。初始容量 900 mAh/g 左右,经过 10 周循环容量保持 90%。

Pu 等^[63]通过电沉积一层 Sn, 然后在表面包覆一层铜, 最后热处理制备获得 Sn-Cu 合金。EDS 和 XRD 结果显示热处理后电极形成了部分 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 的复合物。充放 电和 SEM 结果显示电极经过 50 周循环后表面无明显龟裂,表现出较好的循环性能。 Arbizzani 等^[64]以碳纸为基底电沉积得到 Cu₆Sn₅ 合金。充放电结果显示当 Li/Sn>2 时碳 纸上沉积的 Cu₆Sn₅ 合金能够经受 100 周以上的循环。由于碳纸的三维结构可以缓解体 积膨胀和提高活性材料与基底的电接触,所以当 Li: Sn=2.43 时, 0.74 mA/cm² 电流密度 下,电极容量为 330mAh/g,且循环性能很好。

对于 Cu₆Sn₅的嵌锂机理,目前的观点基本一致,但略有差别。普遍认为 Cu₆Sn₅合金的放电过程分为两个明显的阶段^[65-69],如图 1.6 所示,相应的晶型结构变化如图 1.7 和图 1.8 所示。



图1.6 Li/Cu₆Sn₅电池首次循环的充放电曲线 (a) 和微分容量曲线 (b)

首先锂离子嵌入 Cu₆Sn₅ 合金得到具有立方对称结构的 Li₂CuSn 相(空间群为 F43m), 其中, Sn 原子和一半的 Li 原子组成了面心立方密堆积阵列, Cu 原子和剩余的 Li 原子 分别占据立方间歇位。当锂离子进一步嵌入时, Li₂CuSn 和 Li 反应生成富锂相(Li_{4.4}Sn)。 其反应形式如下:

$$0.2Cu_6Sn_5 + 2Li \longrightarrow Li_2CuSn + 0.2Cu$$
(1-3)

$$Li_2CuSn + 2.4Li \longrightarrow Li_{44}Sn + Cu$$
 (1-4)

充电过程为去合金化过程:首先是富锂合金相转变为Li₂CuSn,然后是Li₂CuSn进一步脱锂形成Cu₆Sn₅和Sn相。具体过程表示如下:

$$\operatorname{Li}_{44}\operatorname{Sn} \longrightarrow \operatorname{Li}_{44-x}\operatorname{Sn} + x\operatorname{Li}$$
(1-5)

$$\text{Li}_{44}\text{Sn} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Li}_2\text{CuSn} + (2.4-x)\text{Li}$$
 (1-6)

$$\text{Li}_2\text{CuSn} \longrightarrow \text{Li}_{2,x}\text{CuSn} + x\text{Li}, \text{ for about } 0 < x < 1$$
 (1-7)

$$\operatorname{Li}_{2,r}\operatorname{CuSn} \longrightarrow 1/6\operatorname{Cu}_6\operatorname{Sn}_5 + (2-x)\operatorname{Li}$$
(1-8)





图 1.8 Li₂CuSn 与 Li_{4.4}Sn 的转换图

Sharma 等^[71]运用第一性原理研究了 η'-Cu₆Sn₅ 合金的嵌锂机理。通过计算得到 η'-Cu₆Sn₅转化为 Li₂CuSn 的电位为 0.378V,与实验结果 0.4V 很好地吻合。通过计算晶 面中化合价和原子电荷的差别,可以得出 η'-Cu₆Sn₅ 在嵌锂过程中键的性质变化。结果 显示,随着 η'-Cu₆Sn₅转化为 Li₂CuSn 的过程中,金属键逐渐转变为离子键。能量计算 结果也表明初始两个 Li 原子进入晶格系统的 0.907, 0.625, 0.0408 位是能量可行的。结构 的完全驰豫导致了结构在小范围的重组,Sn(Sn2)占据 0.643, 0.450, 0.200 位,Li 原子占 据原本 Sn(Sn2)原子占据的位置,该过程的体积膨胀只有 4.6%。锂原子的进一步嵌入导 致体积产生巨大的膨胀,当Li原子数大于8后,Cu原子开始从晶格中脱出。Choi等^[70] 根据研究结果提出了不同的Cu₆Sn₅的嵌锂反应机理。当电极放电到0.5V时,通过TEM 观察到部分嵌锂Li_xCu₆Sn₅(x<3)的固溶体相。进一步放电到0.3V,主要形成了Li₂CuSn 相。当电极放电到接近锂的沉积电位时,只观察到Li₇Sn₂相,而未发现Li_{4.4}Sn相。

1.5.3.4 锡钴合金

近年来,大量研究表明锡钴金属间化合物和无定型态均能可逆的嵌脱锂,且电位较 负,适合作为锂离子电池负极材料。Lippens等^[72]运用 Mossbauer 谱研究了锂嵌入 CoSn₂ 合金的机理。研究结果表明锂的嵌入分两步进行:第一步生成嵌锂固溶体,第二步发生 分离生成 Li_xSn 和 Co 原子。脱锂过程中合金转变为包括 Co 的新相 Li_yCo_zSn。Fujitani^[73] 等首次采用电沉积的方法在粗糙铜箔基底上沉积得到 79.8Sn-20.2Co(质量比)合金。 XRD 和 TEM 实验结果表明,所制备的 Sn-Co 合金为非晶态的。充放电结果显示 Sn-Co 合金的放电容量经过了四个阶段,如图 1.9。



图1.9 79.8 Sn-20.2 Co电极的充放电曲线,电压范围为 0-2.0 V vs. Li/Li⁺,电流 密度为0.25 mA/cm²

前两个阶段容量逐渐衰减,后两个阶段容量又逐渐回升,第一阶段(1~5 周)的下降 速度和第四阶段(10~20 周)的升高速度大于第二阶段(5~8 周)的下降速度和第三阶段 (8~10 周)的上升速度。容量出现四阶段变化的原因主要是两步相变过程和形貌改变。 当合金从无定性相转变为金属间相导致容量的衰减,10 周循环后转变为 fcc-Co 新相。 新相的产生开始虽然表现出较低的容量,但是随着循环的进行,电极表面积增大导致容 量的回升。他们同时又合成了具有上述新相组成的 92.1Sn-7.9Co 合金^[74],通过 SEM,

- 15 -

TEM, XRD, EXAFS 和磁性测试等方法对其进行了表征。研究结果表明 92.1Sn-7.9Co 合金的比容量具有单调上升的趋势。无定型的锂活化相能够与锂稳定反应,提供持续的 容量。形貌和相结构的改变不仅提高了锂离子在电极与电解质界面的扩散速率,而且还 提高了电极内部锂离子的扩散速率,从而提高了比容量。Xia 等^[75]运用固相法制备获得 了一系列的锡钴合金(如 Co₃Sn₂, CoSn, CoSn₂)。非原位 XRD 和充放电结果显示锂与 CoSn₂反应生成 Li_{4.4}Sn 相,然而 Co₃Sn₂, CoSn,合金只形成部分的 Li_xSn 相,同时保持 着初始相。充放电结果同时发现 CoSn₂ 合金具有高的比容量,但是循环性能却不好;Co₃Sn₂ 合金具有较低的比容量,但具有较好的循环性能。CoSn₂ 合金初始几周的电化学 循环能生成低晶态或无定性态的合金相,然后又逐渐转变为 Sn 和 Co 的混晶相。

为了获得具有最佳电化学性能的 Sn-Co 合金, Dahn 等^[76] 运用组合电极的方法贱射 获得了不同比例的 Sn-Co 合金,测试了其 XRD 性能和电化学性能。XRD 结果显示,随 着 Co 含量的增加,晶态白锡的量逐渐减少,当 Co 含量增加到 25%时完全消失;当 Co 含量为 28%~43%时,样品表现为无定型态;当 Co 含量大于 45%后,Co₃Sn₂ 相开始出 现,而 CoSn, CoSn₂ 在整个范围内未观察到。无定型和纳米结构的 Sn-Co 合金的微分容 量曲线表现为光滑而无特征的曲线;然而,从微分容量曲线也可以看出,在前 25 周的 循环中随着循环的进行部分 Sn 开始聚集。为了解决 Sn-Co 合金的体积膨胀的问题,Cho 等^[77]合成了碳包覆的 Sn-Co 合金。他们将一定量的 SnCl₄(99.999%),CoCl₂溶于四氢呋喃 溶液中,然后加入含有钠金属和萘的四氢呋喃溶液中,然后再加入 C₄H₉Li,最后蒸发去 掉溶剂得到前驱体,前驱体在不同的温度下烧结得到粒径不同的碳包覆 Sn₉₂Co₈ 合金。 前驱体在 500℃下热处理得到的样品为大约 40 nm 厚的无定型碳包覆的合金,在 700℃ 下热处理的样品合金表面的碳厚度为 8 nm。随着热处理温度的升高,材料初始容量也增 大,500℃和 700℃得到样品初始容量分别为 380 mAh/g和 662 mAh/g,经过 30 周循环 后的容量保持率分别为 76%和 54%。由于合金表面包覆的碳层可以缓解体积膨胀,两 种温度下热处理得到的合金容量保持率均高于本体 Sn-Co 合金。

1.5.3.5 其他锡基合金

除了以上四种主要的锡基合金外,Sn-Fe、Sn-Mg、Sn-Zn、Sn-Mn、Sn-Ag、Sn-S和Sn-P合金也得到大量的研究。Mao等^[78]采用机械合金方法合成并研究了Sn-Fe-C系列合金。研究发现Li与FeSn、Fe₂Sn₃和Fe₃Sn₅的反应均生成Li_{4.4}Sn和Fe,生成的Fe包覆在粒子

- 16 -

表面阻止了活性材料的完全嵌锂。粒子粒径越小,Li的嵌入总量就更大,容量就越大。 原位XRD结果显示脱锂过程中Li/SnFe和Li/Sn₃Fe₅电池体系中无FeSn和Fe₃Sn₅的生成,而 是Sn与表面包覆Fe的FeSn和Fe₃Sn₅共存的混合物,形成活性物置于非活性物内的粒子。 此方法获得的样品可以获得很好的循环性能,经过80周循环容量保持1200 mAh/cm³。他 们同时研究了活性Sn₂Fe和非活性SnFe₃C的复合物。当活性Sn₂Fe含量为25%,非活性 SnFe₃C为75%时,材料具有1600 mAh/cm³的可逆容量。Yin等^[81,82]运用机械合金法合成 具有纳米结构的Ag-Fe-Sn/CNTs复合物。XRD、HRTEM、SAED和EDS分析表面,碳纳 米管包覆在合金表面,可以缓解合金充放电过程中的体积变化。其中Ag_{36.4}Fe_{15.6}Sn₄₈ CNTs材料的首次容量为530 mAh/g,经过300周循环基本保持在420 mAh/g。Beaulieu等^[83] 研究了Sn-Mn-C复合物。显示出与Sn-Fe-C复合物相似的性能,Sn₂Mn/SnMn_{1.77}和 Sn₂Mn/SnMn₃C具有很高的初始容量,小的不可逆容量,但是容量保持率不高。

Kim等^[84]运用机械合金法制备获得纳米Mg₂Sn合金。非原位XRD研究表明Li首先嵌入Mg-Sn晶格,然后再与Sn合金化,但没有与Mg的合金化。Larcher等^[85]运用电化学间歇滴定和原位XRD技术研究了Li与Mg₂Sn的合金化和去合金化过程:(1)在放电阶段时,Li单相嵌入Mg₂Sn,无Mg原子脱出,生成长程不稳定相Li_xMg₂Sn;(2)二阶Li嵌入伴随Mg原子的脱出,生成Li₂MgSn相;(3)有限的Li与Li₂MgSn反应;(4)Li与脱出的Mg合金化,这与Kim等人的观点相反。充电阶段只有有限的Li能从Li-Mg合金中脱出,形成少量的Mg原子,生成Li_{2-y}Mg_{1+y}Sn;在高电位区,Li能够进一步脱出生成Mg₂Sn/Sn的混合物。在随后的放电过程中仍然未观察到Li-Sn合金的生成。所有这些机理表明Mg₂Sn合金具有较差的循环性能。

SnS作为锂离子电池负极材料表现出与SnO相似的性能。Tu等^[86,87]采用机械合金法 合成纳米SnS合金。随着球磨时间的增加, SnS的生成量增加,且尺寸减小。研究发现 SnS 合金的的电化学性能与粒子粒径、非活性相Li₂S、S和Li₂S与S的比例均有关。首次不可 逆容量的产生主要归因于Li₂S的生成,生成的Li₂S可以缓解合金的体积膨胀,达到改善 循化性能的目的。研究结果同时显示,当在SnS合金表面包覆碳后,合金的容量和循环 性能均得到提高。

1.5.4 其他合金负极材料

近年来, Sb基合金材料的报道很多, 除了SnSb合金外, 主要的合金还有InSb、Cu₂Sb、

- 17 -

MnSb、Ag₃Sb、CoSb₃、NiSb₂等。Thackeray 等系统研究了InSb^[88, 89]、Cu₂Sb^[90]、MnSb^[91] 合金材料。InSb合金具有闪锌矿结构(立方ZnS晶型), 由Sb 原子构成面心立方点阵, In 原子交叉分布在其四面体间隙中。锂插入InSb时、伴随In原子的脱出、锂逐渐占据闪锌矿 的间隙位置,最终形成Li₃Sb和In。整个反应中Sb晶格的体积膨胀只有4.4%,如果把脱出 的In考虑在内, 体积膨胀也只有46.5%。研究发现, 脱出的In原子会逐渐团聚长大成In晶 须,这限制了In在随后的充电过程中与Sb的结合。在1.2-0.6V 之间循环时, InSb的可逆 容量250-300 mAh/g。当放电电压低于0.55V时, InSb 的循环性能很差, 原因在于In与Li 生成了InLix 合金。Cu₂Sb具有四方结构, 铜锑原子成层状排列, 夹在铜原子片之间。 Cu₂Sb嵌锂机理与Cu₆Sn₅类似,首先脱出一个Cu 原子生成具有闪锌矿结构的亚稳态 Li₂CuSb, 进一步嵌锂生成Li₃Sb和Cu。1.2-0.0V 之间充放电, Cu₂Sb的可逆容量290 mAh/g,体积容量1914 Ah/L, 充放电效率≥99.8%, 首次不可逆容量损失30%。Cu₂ Sb 优 良的循环性能源于脱出的Cu 高度分散在晶界中及Cu 的晶粒长大速度较慢。MnSb具有 NiAs型结构, 其嵌锂机理与Cu₆Sn₅相似, 首先先生成LiMnSb, 再生成Li₃Sb。1.5-0.0 V 之间充放电,可逆容量300 mAh/g,但由于Mn的扩散速度较慢,电化学反应速率受到限 制。赵新兵等^[92]合成出CoSb3合金,首次嵌锂过程中被分解形成活性成分Sb原子和非活 性成分Co原子, 分解后的Sb原子起到可逆储锂的作用, 而Co则起到分散活性物质并阻 碍Sb在循环过程中聚集的作用。研究还发现,随着CoSb3颗粒尺寸的降低,其可逆容量依 次提高、原因在于颗粒尺寸减小以后锂离子在电极粉末颗粒内部的扩散路径变短、降低 了充放电过程中电极表面的局部电荷聚集, 使更多的活性物质参与电化学反应过程。

Si基合金也是近年来研究较多的合金材料。Si基合金与Sn基合金一样,利用Si能与Li形成合金这一特点:

$$x Li^{+} + Si \rightarrow Li_{x}Si$$
 (1-9)

锂与硅反应可得到不同的合金产物,如Li₁₂Si₁₇、Li₁₃Si₄、Li₇Si₃、Li₂₂Si₅等,其中Si 嵌入锂时形成的合金Li_{4.4}Si,其理论容量达4200 mAh/g,在目前研究的各种合金中理论 容量最高。但由于Si在充放电循环过程中体积膨胀很大,引起合金的机械分裂(产生裂缝 与粉化),导致材料结构的崩塌和电极材料的剥落而使电极材料失去电接触,从而造成 电极的循环性能急剧下降,最后导致电极失效,因此在锂离子电池中至今很难实际应 用。研究表明,小粒径的硅或其合金无论在容量上还是在循环性能上都有很大的提高,当 合金材料的颗粒达到纳米级时,充放电过程中的体积膨胀会大大减轻,性能也会有所提

- 18 -

高, 但是纳米材料具有较大的表面能, 容易发生团聚, 反而会使充放电效率降低并加快 容量的衰减, 从而抵消了纳米颗粒的优点, 因此至今仍没有得到满意的结果^[93]。另一方 面, 采用Si的合金材料可以部分缓解体积膨胀, 达到改善循环性能的目的。

目前研究较多的硅基合金材料主要有Mg₂Si、NiSi、FeSi、MnSi、CrSi和CaSi₂等。 Si基合金中以MnSi的性能较为突出,其平均放电电压与石墨差不多,但比容量比天然石 墨高40%以上,且循环性能也远远优于天然石墨^[94],天然石墨达到其初始容量的50%时, 循环次数为350,而锰的硅化物则为450次^[95]。CrSi合金的容量可达800 mAh·g⁻¹,其大小 与Cr-Si的初始比例有关。当Cr-Si的比例约为3.5时,容量最大,循环性能也最好^[96]。 Wolfenstine^[97]等研究了CaSi₂体系做锂离子电池负极材料,他们发现材料的容量与颗粒尺 寸有密切的关系,并且此材料与其它硅材料相比其容量的衰减是最小的。Wang^[98,99]等通 过高能球磨法制备了NiSi和FeSi合金,首次放电的容量分别达到1180 mAh/g和810 mAh/g,且有较好的电化学性能。另外,还有新的Li-Si合金、Si-Zr^[100]薄膜负极、Si-Ag 多层薄膜负极^[101,102]。

近来采用过渡金属氮化物和磷化物做锂离子电池负极材料引起了人们的研究兴趣。 由于具有较低的金属氧化态和较强的金属-磷属元素的共价键,导致了高度固定的金属-阴离子键和高度的电子云定位,因而这种材料比相应的氧化物具有更低的嵌入电位。 Pralong 等^[103]报道了一种全新的金属磷化物 CoP₃,详细研究了其晶体结构的改变,并进 行了电化学性能的研究。这个体系的独特之处在于其氧化还原行为的基础是两个不同的 磷的氧化态之间的相互转变。CoP₃的可逆容量达到 1000 mAh·g⁻¹,大约循环 10 次以后 容量消退到 600 mAh·g⁻¹,然后在 400 mAh·g⁻¹以上达到稳定。通过 XPS、XRD 和 TEM 等研究,得到其机理为:

首次放电过程:	$\operatorname{CoP}_3 + 9 \operatorname{Li}^+ + 9 \operatorname{e}^- \rightarrow 3 \operatorname{Li}_3 P + "\operatorname{Co}"$	(1-10)	
其后的循环:	$3 \text{ Li}_3 P \Leftrightarrow 3 \text{ Li}P + 6 \text{ Li}^+ + 6 \text{ e}^-$	(1-11)	

以上工作说明了阴离子在电化学过程中作用的重要性,证实了在过渡金属化合物中 氧化还原的活性中心可能不总是阳离子。不过Souza等^[104]研究MnP₄材料的结果表明,其 反应机理并不同于CoP₃,初步认为是在材料完全锂化后,会发生MnP₄和Li₇MnP₄两种晶 型之间的转变。通过对过渡金属磷化物微结构的控制提高其电化学性能仍有待更深入的 研究和探索。另外Pereira等^[105]认为Zn₃N₂材料也同样遵循过渡金属氧化物的机理。

- 19 -

1.5.5 过渡金属氧化物

金属氧化物材料作为锂电池材料的研究可以追溯到锂离子电池出现以前,但是人们 只是把金属氧化物作为正极材料与金属锂匹配。后来人们在研究过程中发现许多二元金 属氧化物对锂均有较低的电位,可运用为锂离子电池负极材料。其中 Fe₃O₄、Mn₃O₄^[106] 及 *α*-Fe₂O₃^[107-109]、MoO_x、WO_x、V_xO_y以及其他的 3d 族金属氧化物如 TiO₂、Cu₂O、 MO (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu……)等,均能够进行可逆的嵌脱锂。Tarascon 组^[110]研究 首先发现人们所熟知的氧化物对 Li 均具有电化学活性,这种材料能够可逆地与锂反应, 多次循环后仍可以保持很高的容量,从此引起了广泛的研究兴趣。

金属氧化物与锂离子的反应机理不同于人们 20 年以来人们所普遍接受的传统的锂 嵌入/脱出反应和锂合金过程。人们通过电化学、磁学、现场 X-射线衍射 (XRD)、高分 辨电子显微镜(HREM)、X 射线吸收光谱 (XAS) 等方法研究了其反应机理^[111],证实机 理如下:

 $M_x O_y + 2y Li^+ + 2y e^{-} \Leftrightarrow y Li_2 O + x M^0$ (1-12)

在首次放电过程中形成 1-5nm 的金属纳米颗粒分散到 Li₂O 介质中,在其后的循环 中包括 Li₂O 的生成和分解,伴随着金属纳米颗粒的氧化和还原。与金属锡氧化物不同 的是在 Li 释放过程中,过渡金属氧化物重新形成。这样的可逆体系能存在的原因在于 此反应是电化学驱动的,过渡金属的氧化态与还原态之间热力学自由能的差别是驱动力 所在。

过渡金属氧化物在首次放电过程中,随着 Li 的嵌入形成的纳米金属颗粒,提高了 材料的电化学活性,驱动了其后循环中 Li₂O 的生成和"溶解",首次放电过程中同时形 成的 Li₂O 被认为是在过渡金属氧化物重新形成过程中电化学活性最强的部分,一般认 为 Li₂O 为非电子导体,是电化学惰性的,但是观测的结果却非常惊奇,即 Li₂O 发生反 应的条件是必须取代表面上电子传导性的金属 Co、Ni、Cu、Fe 等,尽管 M⁰与 Li₂O (固 体相)转变成金属氧化物 M_xO_v 是热力学可能的,但却是动力学上难以进行。

1.5.5.1 铁氧化物

铁氧化物主要包括 Fe₂O₃和 Fe₃O₄。磁铁矿 α- Fe₂O₃具有尖晶石结构,其中铁原子 分别占据四面体和八面体空隙位。虽然大量研究已经表明尖晶石结构适合于锂离子通过

- 20 -

8a 四面体位-16c 八面体位-8a 四面体位的扩散,但是由于四面体位铁原子对锂离子的 传输有一定的阻碍作用,导致其循环性能差。但是当粒子粒径较小是,其循环性能可以 得到很大的提高。Xu 等^[112]通过低温溶液法合成出纳米大约 5nm 的 Fe₂O₃ 材料。此材料 具有磁铁矿特性,比容量达到 200-250 mAh/g,比能量 425-500 Wh/g。

表面改姓可以提高铁氧化物的容量和循环性能。Kanzaki 等^[113]研究了 NO₂BF₄ 对 α - Fe₂O₃表面化学氧化的影响。化学氧化可以在不改变粒子尺寸和形貌的条件下去除 纳米材料表面杂质。经过氧化处理后,材料表现出更高的充放电容量和更佳的循环性能。 室温下,Morimoto 等^[114]通过机械球磨 α - FeOOH 水解得到 α - Fe₂O₃ 粉末。以 α - Fe₂O₃ 为电极材料在首次放电过程中嵌入 6 个 Li,表现出高的比容量(1000 mAh/g), α - Fe₂O₃ 最终被还原为 Fe⁰。经过一周循环后,容量保持在 700 mAh/g。

影响铁金属氧化物电化学性能的另一个重要因素是锂离子的扩散路径。Taberna 等 ^[115]采用两步合成法获得 Fe₃O₄材料,即首先在集流体上采用模板法组装一层铜柱阵列, 然后以此为基底通过电镀的方法制备得到 Fe₃O₄材料,此电极材料具有很大的表面积, 锂离子的扩散路径大大减小。此方法获得的的 Fe₃O₄材料的比功率是普通 Fe₃O₄材料的 8 倍。在 8C 的放电倍率下经过 100 周循环后容量仍然保持 80%以上。

1.5.5.2 钴氧化物

近年来,研究发现 Co₃O₄可以嵌入脱出锂离子,且具有很好的可逆性。Larcher 等^[116] 通过原位 XRD 实验发现 Co₃O₄ 的嵌锂具有如下两个途径。当 Co₃O₄ 氧化物粒径小, 小电流放电时, Co₃O₄ 首先还原为 CoO, 然后进一步还原为 Co 原子; 当 Co₃O₄ 氧化物的粒径很大,且电流密度较大时,Co₃O₄ 首先还原为 Li_x Co₃O₄, 然后还原 为 Co 原子。



Fung 等^[117]在镀 Pt 硅片和不锈钢上采用磁频溅射法制备得到薄膜 Co₃O₄纳米 晶体材料。 直接沉积和经过热处理后的钴氧化物薄膜均具有光滑无裂痕的表面,且均 具有尖晶石相结构。高温烧结可以使得钴原子和氧原子重组获得晶型更好的材料。直接 沉积的钴氧化物和经过 300 ℃,500 ℃,700 ℃热处理后的钴氧化物的初始比容量分别 为 722.8,772.5,868.4,和 1059.9 µAh cm⁻²µm⁻¹,研究发现热处理可以增大钴氧化物比容 量和改善循环性能。其中,700 ℃下处理的钴氧化物的放电容量接近理论容量。Needham 等^[118]采用热解喷射法制备得到粒径为 2-10 µm,表面积为 73 m²/g 的纳米 Co₃O₄ 材料。 包覆在 Co₃O₄表面的碳可以降低 Co 对电解液的还原催化作用,且可以防止 SEI 膜的进 一步增厚,所以 Co₃O₄-C 材料具有高的比容量 (800 mAh/g)和优良的循环性能。Liu 等^[119]在不锈钢基底上电镀制备得到 Co₃O₄ 薄膜材料。通过 FE-SEM, Raman 光谱分析, XRD 和充放电测试,纳米 Co₃O₄, CoO, Co 和 Li₂O 粒子表现出自身的特征。研究发现 由于纳米粒子具有更多的界面键提供锂离子嵌入位,所以 Co₃O₄的容量高于其理论容量。 首次巨大的不可逆容量主要来源于 Co₃O₄的不可逆反应和多余的锂位不能可逆脱出锂。 经过首次循环后,材料能够可逆的嵌脱锂,经过 50 周循环后容量保持在 500 mAh/g。

Chen等^[120]研究了Co₃O₄与商品化电解液的相容性。当Co₃O₄浸入商品化电解液中, 导致前者的还原和后者的分解。溶剂还原得到CO₂, CH₃OCH₃, H₂O, CH₃CH₃OH, CH₃COCH₃,和CH₃CHO等。同时观察到大约4 nm厚类似于PEO聚合物的膜覆盖在Co₃O₄ 表面。

1.5.5.3 铜氧化物

过渡金属氧化物的循环性能与颗粒大小也具有密切的关系,每一种金属氧化物体系都有一个最佳的颗粒尺寸,金属颗粒的尺寸保持在最佳的状态,就可以获得最佳的电化学性能,例如颗粒尺寸为1µm的Cu₂O循环100次以上容量仍保持100%,但颗粒尺寸为0.15µm的Cu₂O随循环次数的增加,容量衰减很快^[121],这种趋势与文献报道的合金电极的变化正好相反。这是因为合金电极与锂反应的机理可以归结为相的分解,循环寿命的降低与金属颗粒的团聚有关。而通过X射线衍射和TEM实验发现,过渡金属氧化物电极中金属颗粒多次循环后并不发生团聚,金属颗粒被Li₂O包围,高分散的状态加强了催化特性,引起电解质的分解,在循环过程中原始颗粒周围出现了SEI层,众所周

知表面活性位的数量与颗粒的大小成反比,所以小颗粒的表面更有利于 SEI 层的形成 ^[122],即电解质更易分解,当 SEI 层达到一定的厚度时会阻碍金属氧化物与锂的反应, 从而使电池的循环寿命得到影响。Gao 等^[123]采用 CuCl₂和 NaOH 为原料,水热合成出 具有不同形貌和晶型的 CuO 纳米棒。研究结果显示,相对于厚度为 60-100 nm,长度为 1µm 的单晶纳米棒,厚度为 10-20 nm,长几百纳米的多晶纳米棒具有高的电化学容量 (766 mAh/g)和相对较差的容量保持率。造成此现象的主要原因是精细纳米棒具有很 大的表面积和结构缺陷,这种结构一方面增大了锂离子的扩散路径,同时增加了电解液 的分解和活性材料晶型转变的可能性。Bijani等^[124]研究了Cu₂O薄膜厚度对其电化学性 能的影响。他们在二价铜的乳酸盐中电沉积得到不同厚度和粒径的 Cu₂O 薄膜。研究发 现由于 Cu₂O 的导电性不好,电极的厚度对其充放电性能具有很大的影响,其中厚度约 300 nm 的 Cu₂O 薄膜具有最高的容量(350 mAh/g)和最佳的容量保持率。XRD, XPS 和 SEM 研究结果显示 Cu₂O 放电生成具有针状结构的金属铜。Zhang 等^[125]在柠檬酸和 葡萄糖存在的铜盐溶液中还原得到具有立方和星形结构的 Cu₂O 晶体。研究结果显示, 粒子的表面形貌对其电化学性能具有很大的影响。由于星形 Cu₂O 晶体易粉化失效,而 立方结构的 Cu₂O 晶体结构更稳定,所以立方结构的 Cu₂O 晶体具有比星形结构 Cu₂O 晶 体更高的可逆容量和更佳的循环性能。

1.4.5.4 二氧化钛

二氧化钛主要有三种存在形式:金红石型TiO₂(r)(空间群P4₂/mnm),锐钛矿型TiO₂(a) (空间群I4₁/amd)和板钛矿型TiO₂(b) (空间群 Pbca)。不同的存在形式表现出不同的充放 电性能,如表 1.1^[126]

- 23 -

Modification	x_{\max} in Li _x TiO ₂	Experimental conditions		$C_{\rm s}~({\rm A~h~kg^{-1}})$	Potential range (V)
		Cell configuration	Temperature		
$TiO_2(r)$ Rutile	0.13	Li/LiClO ₄ , PC, TiO ₂	RT	44	1.5
	0.5	Li/LiAsF6, PC/TiO2	120°C	168	1.34
TiO ₂ (a) Anatase	0.5	Li/LiAsF6, PC/TiO2	RT	168	1.815
	0.5	Li/LiClO ₄ , PC/TiO ₂	RT	168	1.780
	0.82	Li/LiCF ₃ SO ₃ , PEO/TiO ₂	120°C	275	1.80 (0.5 Li)
					1.56 (0.82 Li)
TiO ₂ (B)	0.5	Li/LiAsF6, PC/TiO2	25°C	168	1.8
	0.5	Li/LiCF ₃ SO ₃ , PEO/TiO ₂	120°C	168	1.8
	0.75	Li/LiCF ₃ SO ₃ , PEO/TiO ₂	100°C	252	1.3
TiO ₂ (H)	0.75	Li/LiClO ₄ , EC+DEE/TiO ₂	RT	252	1.5

表 1.1 不同类型的 TiO2 嵌锂的电化学数据

纳米材料由于具有大的表面积,可以增大电子和离子电导率而在锂离子电池中得到 大量研究。Maier 等^[127]以 Ti(OBu)₄为前驱体,合成出金红石型纳米 TiO₂球,表现出比 微米级 TiO₂更好的电化学性能。普遍的观点认为金红石型 TiO₂的嵌脱锂行为很弱,但 采用该方法获得的纳米 TiO₂球具有很高的比容量 168 mAh/g 和很好的容量保持率。Sung 等^[128]采用水热合成法制备得到纳米级锐钛矿型 TiO₂粉末,在 1.0V-3.0 V 电压范围 内具有 170 mAh/g 的容量,且经过 100 周循环后容量保持 95%。Bruce 等^[129-132]分别合 成了 B 型 TiO₂纳米线和纳米管,并研究了其电化学性能。他们采用水热合成法制备得 到 TiO₂(B)纳米线,作为电池材料具有 305 mAh/g 的容量,且具有较好的循环性能。其 明显的充放电平台在 1.6 V 附近。研究结果同时指示 TiO₂(B)纳米线与 LiFePO₄ 和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正极材料的匹配性较好。同时他们采用相似的方法合成了 TiO₂ 纳米管。 研究结果显示 TiO₂ 纳米管具有比 TiO₂(B)纳米线更高的比容量和更好的容量保持率。

介孔材料是近年来逐渐发展起来的一种新型锂离子电池材料。介孔材料具有巨大的 表面积,可以减小单位面积的电流密度;其多孔结构使得电解质离子的传输更加容易; 其薄的孔壁可以减小锂离子的固体扩散路径,但是由于多孔材料粒子相互间的电子导电 率低,导致其电化学性能不够理想。Moriguchi等^[133]采用介孔 TiO₂和碳纳米管的复合物 作为锂离子电池材料,可以提高粒子间的电接触,增大电导率,材料的大倍率放电容量 和循环性能均优于纯的 TiO₂和介孔 TiO₂。

1.6 锂离子电池电极界面研究及发展

电解质对阴极和阳极材料的惰性要求往往是动力学而非热力学的。对于运用于高能 量密度的电池中的高氧化/还原性的电极材料而言,热力学稳定的电解质是不存在的, 但是表面的化学钝化可以阻止电极材料与电解质的反应。钝化是电解质的分解产物形成 一层致密,具有保护性的膜覆盖在原始电极材料上,阻止了电解质的进一步分解。能够 形成保护膜的电解质成分直接影响新的电极表面的物理化学性质,比如热力学和化学稳 定性以及锂离子电导率。钝化界面的存在一方面可以保护电极表面,但同时也会阻止电 极与电解质间的锂离子传输,降低电池的功率,所以形成合适的钝化界面是构建高能电 池的一个关键问题^[134]。

1.6.1 锂电极/电解质界面特性

自从发现金属锂在非水电解质中具有稳定性以来,人们就观察到由于有机溶剂的还 原电位均远大于金属锂,当锂与电解质接触过程中,溶剂还原产生钝化膜覆盖于锂表面, 阻止了锂的进一步反应。Peled等首先引入了锂电极与电解质间存在钝化膜的概念,且预 测了其物理化学性质。他们认为由于金属锂具有高电负性,金属锂与电解质不可能自由 接触,而是同时发生了与电解质的反应,生成一层膜覆盖在锂表面。生成膜具有电子绝 缘,离子导通性,当完全覆盖在锂表面时,反应就结束。当膜一旦形成,即使出现锂的 沉积/溶出也不能完全去除。由于钝化膜与固体电解质具有相似行为,他们将其称之为 SEI膜^[135, 136] (Solid electrolyte interphase, SEI模型)。在大多数电解液中,SEI膜主要由一 些无机和有机盐组成,它阻止了锂电极和电解液的进一步反应,使锂电极具有明显的稳 定性,这就是非水溶剂在一次锂电池中获得成功应用的原因。在金属锂二次电池中,锂 电极表面的SEI膜显示出更为重要的作用,其性能的好坏直接影响锂二次电池的容量、 循环寿命和安全性等。作为高性能锂二次电池,SEI膜必须是电子绝缘体和离子导体。 电子绝缘可以阻止SEI膜进一步增厚,防止内阻增大和充放电效率降低。为了使得锂离 子的沉积和溶解过程极化小,SEI必须是锂离子的良导体。同时SEI具有均一的表面形貌 和化学组成也是提高电池性能的一个重要因素。只有这样才能保证电极上电流分布均 匀,防止锂枝晶的产生。但实际锂二次电池中,锂电极表面SEI在充放电过程中往往会 破裂,产生新鲜的表面,电解液进一步反应,增大电池内阻,降低循环效率;同时,SEI

- 25 -

膜的破裂会形成一些高活性位,从而加速这些部位锂的沉积和溶解,导致锂电极表面电 流分配不均匀性和枝晶生成,从而出现一系列安全问题。这就是金属锂二次电池商品化 应用失败的主要原因。

目前,不同电解液中锂电极表面 SEI 膜的结构和组成已得到大量且深入的研究。分 析方法主要有 FTIR 光谱, XPS, EDAX, AES 和 Raman 光谱等, 其中 FTIR 和 XPS 联用 是最为有效的方法。FTIR 主要给出锂电极表面官能团和成键类型, XPS 可以给出电极 表面不同深度的化学成分信息。现在普遍接受的观点认为锂电极表面 SEI 为多层结构组 成:(1)内部由低氧化态的无机盐组成的致密部分;(2)外部由有机层组成的多孔部分。 X-射线光电子能谱(XPS)对锂电极在烷基碳酸酯基电解液中形成的 SEI 膜的深度剖析指 出,SEI 膜为一具有马赛克状的多层结构,越接近锂表面的钝化层,SEI 膜组分的氧化 态就越低^[137]。对在 LiAsF₆基 DMC、干燥的 EC-DEC 和湿 EC-DEC 等电解液中新鲜制 备的锂电极表面的 XPS 分析表明,越接近 Li 表面 SEI 膜含有低氧化态的无机组分就越 多。靠近锂电极表面的 SEI 膜主要由一些低氧化态的无机盐如 Li₂O、Li₃N、LiX (X=F、 Cl等)组成,SEI 膜的外部则主要由一些高氧化态的组分如 ROLi、ROCO₂Li、LiOH、 Li_xMF_z等组成^[138]。扫描原子力显微镜(AFM)研究结果指出,锂表面的纳米结构由晶 粒间界、隆起线和平坦区域构成,晶粒间界主要由 Li₂CO₃、Li₂O 以及电解液的还原产 物如 LiCl 等组成,它的结构中存在很多位错和缺陷。锂沉积过程中形态的改变主要是 由于锂离子大量通过晶粒间界和隆起线扩散造成的。因此,晶粒间界和隆起线在控制锂 沉积形态,如枝晶的生成中有着重要作用^[139]。扫描电子显微镜(SEM)和傅立叶变换 红外光谱(FTIR)研究结果显示,锂几乎在所有的碳酸酯电解液中的电沉积都呈枝晶状, 在锂枝晶上形成的 SEI 膜外层主要由 LiOCO₂R、Li₂CO₃、LiOH 以及内层 Li₂O 组成。当 电解液中含有少量 HF 时,具有半球状的锂上的电沉积是非常光滑的。这些光滑的锂表 面被一层非常薄的(20-50 Å)由LiF/Li₂O层组成的表面膜所覆盖,而且表面膜的组成 与含有 HF 的碳酸酯溶剂的类型无关, 锂表面 SEI 膜的组成对少量 HF 的存在非常敏感, 这可能是因为在电解液中 LiF 是一种非常稳定的产物^[140]。

除溶剂的还原反应外,同时还存在锂盐的还原反应。但它们在锂电极表面化学中的 重要程度与溶剂的反应活性有关。如在 PC 基电解液中,锂盐的还原反应不如在 EC-DMC 基电解液中那样显著。AsF₆ 被还原为 LiF、Li_xAsF_y等; PF₆ 被还原为 LiF、Li_xPF_y等; N(SO₂CF₃)₂ 被还原为 LiF、锂的氮化物以及锂的硫化物如 Li₂S、Li₂S₂O₄、Li₂SO₃等^[141]

- 26 -

1.6.2 碳负极电解质界面

1.6.2.1 碳电极表面 SEI 膜的形成

自上世纪 50 年代以来,人们就发现石墨能与锂离子形成插层化合物,其中锂离子占据在石墨基面间,形成 LiC₆,即嵌锂石墨。研究还发现其化学反应性与金属锂相似^[142-145]。最初人们主要是在熔融或高压条件下反应获得嵌锂石墨。

另一方面,电化学方法获得此化合物较为困难。早期研究中,PC 是最常用的有机 溶剂,但 0.8V 时其就在石墨电极上还原分解,使石墨结构遭到破坏,锂离子的嵌入变 得很困难,此过程被称为石墨的剥离。Beshenhard 等认为造成石墨剥离的主要原因是 PC 溶剂的共嵌入和随后的分解,使得本来由范德华力结合的石墨基面在分解产生的气体压 力的作用下发生分离^[146-149]。

由于溶剂分子是发生剥离的主要原因,所以后来人们尝试了其他的有机溶剂,如 DMSO和DME等,但最终以失败告终。根据高晶态石墨的缺点,人们又想到了改变石 墨本身来改善电极性能。人们首先尝试的是用无定型碳替代石墨,如碳纤维、热解碳和 石油焦等。由于无定型碳的无定型部分和少量晶态部分的共存使得石墨层间更加牢固, 阻止了溶剂共嵌入时的晶格膨胀,从而防止了剥离现象。这些研究结果直接导致了第一 代锂离子电池的出现。然而,运用无定型态的碳却具有以下两个缺点:(1)库伦效率低; (2)平台电位高。

为了兼顾稳定性和能量密度, Dahn 等^[150]首次提出 EC 基电解质, 并实现了商品化, 至今也是主要的电解质溶剂, 从此无定型碳退出了实际应用。EC 基电解质的优良性能 主要归因于其能形成性能优良的 SEI 膜。

在基础研究方面, Dahn 等^[150]成功的解释了碳负极在首次循环中不可逆容量产生的 原因。他们发现 1.2 V 附近的不可逆容量几乎跟碳负极的表面积成正比,且除首次循环 外几乎不再出现。他们认为碳负极表面的钝化膜与非水电解质中锂表面钝化膜相似,也 是由电解质分解产生,其物理化学性质与 Peled 等提出的锂电极表面的固体电解质膜相 似,即电子绝缘,离子导通,因此他们将 Peled 提出的 SEI 膜移植到了碳负极材料中。

在实际应用方面, Dahn 等^[150]的工作表明,由于电解质的成分直接影响 SEI 膜的物理化学性质,因此通过改变电解质成分可以消除石墨的剥离问题。EC 的存在不仅阻止了 0.8V 附近石墨的物理破坏,而且在低电位(<0.2V)时可以可逆的嵌脱锂,库伦容量可

- 27 -

达到接近LiC₆的理论值。

1.6.2.2 碳电极表面 SEI 膜的形成机制

根据 Peled 模型, SEI 应具有以下各个性质:(1)电子迁移数 t_e=0, 否则电子通道的 出现会导致电解质进一步分解;(2)高离子电导率,以保证锂离子的嵌入/脱出顺利进行; (3)均一的表面形貌和化学组成,保证电流分布均匀;(4)与碳负极表面具有很好的 结合力;(5)具有很好的机械强度和弹性,以适应充放电过程中石墨晶格膨胀与收缩; (6)在电解质中具有低溶解性。

目前,SEI 膜的形成机制仍然是一个具有争议性的问题。但普遍的观点认为电解质的分解是 SEI 膜形成的主要原因。

(1) Peled 模型:石墨电极/电解质界面膜

对于非水电解质溶液中碳电极的 SEI 膜形成, Dahn 等接受了 Peled 等基于金属锂表 面提出的模型,即由表面反应产生的二维钝化膜。由于完全嵌锂石墨与金属锂具有相似 的电位,所以两种体系的 SEI 膜被认为具有相似性。另一方面,由于碳材料内部电位高 于电解质盐和溶剂的还原电位,所以只有当电极极化到某一特定电位时才会形成SEI膜。 这一极化就导致了碳电极和锂电极表面 SEI 膜形成的基本差异。对于锂电极,只要电极 接触电解液就发生电解液的还原,且无任何选择性;而对于碳电极,SEI 膜的形成是分 步进行的,而且电解液分解具有选择性。Endo等[151]运用 ESR 技术研究了不同电解质在 石墨负极材料表面的还原分解。这些电解质成分包括 LiClO₄、LiBF₄和 LiPF₆无机盐, 以及 PC、DMC 和其他酯类溶剂。借助于分子轨道理论,他们发现盐阴离子由于具有很 正的还原焓(-1 kcal/mol),所以很难发生还原。然而,当锂离子和溶剂分子结合后还原 焓大幅度下降(-10² kcal/mol),使得还原反应成为可能。换句话说,在不考虑动力学的 前提下,与锂离子发生溶剂化的溶剂更有可能在碳负极表面还原分解。对于锂离子电解 质,环状酯的还原产物是组成 SEI 膜的主要成分,而线性酯的还原成分较少。Wang 等^[152] 的研究了得出相似的结论。他们运用密度泛函理论研究了 EC 的还原机理。研究结果显 示, 自由的 EC 分子很难还原, 只有当与锂离子发生溶剂化后, 其超分子 Li⁺(EC)_n(n=1-5) 的还原在热力学上才是可能的。

考虑到某种电解质成分优先在碳电极表面还原,Peled 等通过人为使用不稳定的电解质成分来控制 SEI 膜的化学成分。他们认为由于这些电解质成分在高电位发生还原,

- 28 -

所以在溶剂发生共嵌入之前 SEI 膜就完全形成,从而阻止了石墨的剥离现象。他们同时 提出将水体系的速率常数(Ke)运用到该体系中,确立了这些速率常数和 SEI 膜的形成 电位之间的关系。根据这一模型,理想的电解质应该具有 Ke>10⁹。该模型成为电解液 添加剂的选择打下了理论基础,如选择使用 CO₂和 VC 等。

(2) Besenhard 模型: 三元嵌锂化合物(GIC)

除了选择还原以外,石墨和锂电极另一个重要的不同点是石墨具有能够容纳锂离子 和溶剂分子的空隙位。因此,很多研究者认为当石墨与电解液接触时还原分解反应不仅 发生在电极表面,而且溶剂可能共嵌进入石墨晶面层间,在石墨结构内部形成 SEI 膜。



图1.10 由Li(solv)xCy 复合物分解形成SEI膜的机理

早期的研究已经发现了具有溶剂分子的嵌锂石墨复合物的存在。基于这些复合物及 其反应, Besenhard 等^[153]提出了 SEI 膜的形成机制:首先形成溶剂化的嵌锂石墨,然后 在石墨层边缘还原分解得到 SEI 膜,如图 1.10。随着石墨负极的阴极极化,溶剂化锂离 子移动到带负电的石墨表面,在溶剂发生分解之前(1.0V~0.8V)嵌入到石墨层间,形 成三元嵌锂石墨 GIC,如 Li(EC/DMC)_xC_y。这种三元嵌锂石墨在低速 CV 扫描时,具有 很短的存在时间,随后分解,在曲线出现一个不可逆峰。Besenhard 等通过测试石墨的 膨胀率来确认 GIC 的存在,结构显示在共嵌入电位下体积膨胀了 150%。然而这种由于 溶剂共嵌入造成的体积膨胀未得到显微学上的证实。

所有的对电化学循环的石墨原位 XRD 研究均未证明在共嵌入电位下插层距离发生 明显变化。在这些实验中,20的最大位移值反应的 c 轴的膨胀表明只有锂离子的嵌入。 这些结果引起对该模型的质疑。原位 EQCM 结果显示△m/△Q 为 27~35 g/F,与 Li₂CO₃ (△m/△Q=36.9 g/F) 接近,而 EC (△m/△Q=88.07 g/F)、PC (△m/△Q=102.1 g/F) 和 Li⁺(PC)_n(△m/△Q>300 g/F),所以不能证实石墨层间有溶剂的共嵌入。动力学的观点 认为裸锂离子比溶剂化锂离子更易嵌入石墨层,形成二元嵌锂石墨。虽然 XRD、EQCM 和动力学观点均对此模型提出了质疑,但是大量的研究工作也同时支持了这一模型。 Chung 等^[154]人认为 XRD 结果反映的是材料的一个平均值,而共嵌入和分解只发生在石 墨层边缘,还未达到引起 20 明显变化。

早期研究发现石墨表面溶剂还原分解产物之一是丙烯气体。Dey 等^[155]提出了两电子过程机理,如式 1-14。

$$\underbrace{\overset{\circ}{\overset{\circ}}}_{+2 \text{ Li}^{*}} \underbrace{\overset{+2 e}{}}_{+2 \text{ Li}^{*}} \operatorname{Li}_{2} \operatorname{CO}_{3} + \operatorname{CH}_{3} - \operatorname{CH}_{2}$$
(1-14)

Arakawa 和 Yamaki^[156]定量分析了 PC 还原分解的气体体积,发现库伦效率和气体 产生量不能匹配。他们根据这一现象提出了如下的机理 (如式 1-15),指出三元 GIC 是中 间产物,然后通过两个平行而具有竞争性的途径生成丙烯气体和 Li₂CO₃ 或嵌锂二元 GIC。



Kim 和 Park^[157]运用固态 NMR 法研究了锂离子嵌入石墨的机理。通过在电解液中加入冠谜,他们观察到 ⁷Li 的明显 Knight 位移。¹³C 的测试同样观察到冠谜和和碳酸盐

的存在。由于添加剂和溶剂在测试前均通过清洗去除,所以检测到的信号是石墨结构内 部信息,也就是在嵌锂过程中共嵌入造成的。

(3) 其他模型

Jeong 等^[158,159]根据 AFM 对锂离子嵌入 HOPG 过程中的形态变化,提出在每一种电 解液中,HOPG 表面膜的形成都包括两个步骤:(1)溶剂化锂离子的共嵌入和在石墨负 极表面下的分解;(2)溶剂分子在负极基面直接分解沉积形成 SEI 膜。在 EC 基电解液 中,确实也存在溶剂的共嵌入,只不过在 EC 电解液中,溶剂的共嵌入不是那么明显, 它们的分解产物不会造成石墨电极结构的破坏。在首次充放电循环结束后,溶剂化锂离 子对石墨负极的共嵌入就完全停止了,这是由于石墨层间的分解产物阻止了溶剂的进一 步共嵌入。溶剂分子的共嵌入和它们在石墨层间的分解是产生石墨负极不可逆容量的一 个主要原因。在 EC 基电解液中选择适当的共溶剂能够明显改善溶剂分子共嵌入的程度, 因此选择适当的溶剂体系对改善石墨负极性能非常重要,如在 EC: DEC 电解液中溶剂 的共嵌入程度要比在 EC: EC: DMC 电解液中大。而石墨负极基面上的沉积层(SEI 膜) 对阻止溶剂分子的进一步分解有着重要的作用。

综合上述两种模型, Chung 等^[160]提出了另外一种包含溶剂共嵌入过程的 SEI 膜形 成机制,即石墨负极表面 SEI 膜形成过程由一系列反应组成,首先从最易还原的电解液 组分开始,直到电荷传递到电解液组分的速度变得非常慢,如果这时电解液组分的还原 产物仍不能在电极表面建立钝化性能优良的 SEI 膜,则当电极电位低至三元 GIC 在热力 学能稳定存在时, SEI 膜的形成就通过三元 GIC 化合物的还原进行。当三元 GIC 化合物 产生的层间应力超过石墨层间相互吸引的作用力,石墨就发生剥落,而当石墨负极具有 非常优越的机械完整性或三元 GIC 化合物应力较小时,石墨负极就不发生剥落,这样 SEI 膜就可通过一系列的电解液还原反应继续形成,可能其中还伴有锂离子的嵌入,电 解液溶剂的结构和石墨本体的性质是影响石墨负极剥落的两个主要因素。

(4) 溶剂还原机制

在锂电池中,电化学还原的初始步骤是从电子从阴极极化的电极传递到溶剂化的锂 离子开始的,电荷从电极传递到与锂离子络合的溶剂分子的过程是一个释热反应,反应 热-3 eV。这样产生的溶剂分子的自由基能够和周围的与锂离子络合的溶剂分子之间建立 一种电荷交换平衡。随后的溶剂分解是从这一电荷交换平衡开始^[161]。此外这一过程中 形成的可溶性还原化合物能够重新被氧化。通过控制上述电解液还原分解的初始反应,

- 31 -

能够改善锂和锂离子电池的性能^[162]。电荷从电极传递到与锂离子络合的溶剂分子需要 一个空的分子轨道供电荷传递,如果这一空轨道的的能量较高,或者说它的 LUMO 能 量较高时,电荷的传递只能在较低的电势下进行,由于石墨电极通常都是在恒电流下进 行锂化的,因此它表面 SEI 膜的形成是一个具有高度选择性的过程,也就是说,反应活 性最强的物质,首先在较高电势下被还原,它的还原产物沉积在碳负极表面上形成 SEI 膜,也就抑制了其它活性较低的溶剂的还原,这一点已为不同电位下石墨负极表面 SEI 膜的组成不同所证实^[163]。

锂离子电池中所使用的溶剂主要是烷基碳酸酯,在常用的烷基碳酸酯溶剂中,EC 具有最高的还原电位(作为添加剂使用的VC除外)^[164]。因而在许多EC基电解液中如 在EC:DEC或EC:DMC二元电解液中,SEI膜的主要组分是EC的还原产物。在EC 存在的情况下,DEC或DMC不分解,它们主要起到改善电解液的溶解性和电导率的作 用,对碳负极表面SEI膜的形成机制没有明显的影响作用^[165]。此外EC基电解液也是到 目前为止文献所报道的与石墨负极相容性最好的电解液体系,因而EC的还原机制得到 了广泛的研究。Yoshida等人^[166]认为EC在石墨负极上经历一个双电子过程发生还原, 主要生成Li₂CO₃和C₂H₄或(CH₂OCO₂Li)₂和CO。Naji等人^[167]报道,LiClO₄-EC电解液 在沥青基碳纤维和天然石墨电极上的还原过程分两步进行,在1-0.8V范围内发生还原 反应,生成LiCO₃。随后在更低的电势下,还原生成烷基碳酸锂。Arora等人^[168]总结了 1998年以前这方面的研究工作,认为EC的还原过程如下 双电子还原过程

$$EC + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-} + ethylene$$
 (1-16)

单电子还原过程

 $EC + e^- \to EC^- \tag{1-17}$

$$2EC^{-} \rightarrow ethylene + CH_2(OCO_2)^{-}CH_2(OCO_2)^{-}$$
(1-18)

CH₂(OCO₂)⁻CH₂(OCO₂)⁻+2Li⁺→CH₂(OCO₂Li)CH₂(OCO₂Li) (1-19) Wang等人^[169,170]从理论上证明,EC的还原过程的确包括一个单电子和双电子过程,与锂 离子络合的EC(Li⁺(EC)_n)首先被还原为离子对中间体,随后C-O键发生均裂,生成与锂离 子相络合的自由基。自由基的不同的终止反应导致EC经历不同的还原过程,形成不同的 还原产物。但由于其它产物易溶于有机电解液中或含量较少,(CH₂OCO₂Li)₂成为沉积在 碳负极上EC的主要还原产物。

1.6.3 其他电极/电解质界面研究

自1997年富士胶卷公司首次报道SnO₂作为锂离子电池负极材料具有高的质量比容 量和体积比容量以来,锡及锡基负极材料的研究成为负极材料的研究热点之一。人们在 寻求新型负极材料的同时对材料与电解液的界面研究也在不断进行。Chen等^[171-173]采用 TEM,FTIR、SERS和电化学交流阻抗法对SnO与电解液的界面问题进行了大量研究。 研究结果表明在SnO电极表面能够形成与石墨表面相似的 SEI膜,造成首次不可逆容量。 Wang等^[174]采用EIS的方法研究了Sn和AlSi_{0.1}电极在初始锂离子嵌入过程中的接触阻抗 动力学。初始嵌锂过程中,接触阻抗的增大主要归因于表面SEI膜的增厚和体积膨胀造 成的活性材料粉化,粉化产生的新的表面又生成新的SEI膜。深度嵌锂过程,反应动力 学主要决定于电极的接触阻抗。

1.6.4 SEI 膜的模拟

1.6.4.1 SEI 膜的模拟模型和等效电路

基于以上SEI 膜形成的机理, 人们提出了多种模拟。其中最普遍的为"固体电解质界 面膜"模型, 成为解释锂离子电池电极界面钝化膜现象时引用率最高的模型。其它的模型 有聚合物电解质界面膜模型(PEI)、固体聚合物层模型(SPL)和紧密层模型(CSL) 等。

图1.11给出四种模型的结构示意和等效电路图。固体电解质界面膜模型即SEI 模型, 最早由Peled^[175] 建立。在分析锂二次电池的金属锂负极时,他认为当锂与电解液接触时, 会在锂负极上形成一钝化层,其厚度为15-25Å,其中包括一些电极与电解液反应产生的 不溶性产物,它在电极与电解液之间起到隔膜的作用,具有固体电解质的特征,故称之 为"固体电解质界面膜"。Garreau^[176] 等人进一步研究指出,电极上的钝化膜是在电极与 电解液接触后很短时间内形成的,锂离子通过SEI 膜这个保护层的过程是电极动力学过 程中决定速率的步骤。这层膜具有以下特征: (1) 高的反应电阻(至少100Ω),(2) 低的界 面容抗(几µF),(3) 在几百个mV内符合Tafel直线。聚合物电解质界面膜 (polymer electrolyte interphase, PEI) 是由Thevenin 和Garreau 提出的^[177]。在用恒电流、恒电压及 交流阻抗等电化学方法分析负极界面时,他们认为在有些含少量水分的有机电解液中形 成的钝化膜,其行为与SEI 膜不同,该钝化膜解释为一种含有多孔聚合物膜的界面层更 为适合,这种解释即为PEI 理论。该模型主要观点包括:(1) 电极表面不是均匀光滑的; (2) 电极表面被分成两个部分,即活性部分与非活性部分,其中活性部分存在于聚合物 膜孔的底部,可以通过孔中的电解液参与电极反应,而非活性部分则被聚合物膜中的固 体部分所覆盖,不与电解液接触,所以不能直接参与表面的电极反应过程;(3) 电极表面 活性部分的行为由电荷传递过程所控制。固体聚合物层模型(solid polymer layer ,SPL)^[178] 认为,在电极表面的钝化层中包含聚合物电解质和一些分散于聚合物电解质中的固体化 合物,这种界面层具有SEI 膜和PEI 膜的性质,实际是二者的混合物。紧密分层模型 (compact stratified layer ,CSL)^[178] 认为,电极的表面层由两个亚层构成:第一个亚层是 与电极表面相连的固体电解质层;而第二亚层则与溶液相连,该亚层可能是固体电解质 层,也可能是聚合物电解质层。这两个亚层具有明显不同的电导率和电容率。

以上模型是基于金属锂电池而得到的;对于负极材料为石墨和其他电极材料时,这些 模型依然适用,特别是SEI 膜模型,在解释碳负极时得到了广泛的应用。



图 1.11 SEI 膜模型和等效电路图

1.6.4.2 SEI 膜动力学^[179]

锂离子通过SEI膜的沉积-溶解过程包括三个步骤: (1) 在阴极极化过程中锂离子

(1-20)

除去溶剂化分子,通过膜-液界面的传递,进入SEI膜中的空位;(2)锂离子通过SEI 膜的迁移: (3) 到达金属表面,从金属获得电子,成为金属晶格的一部分。如果假定 锂离子通过SEI膜的迁移是速控步骤,那么就可以采用描述离子在固体中迁移过程的等 式(1-7)来描述SEI膜的动力学过程^[180,181]。

$$i = 4zFanv \exp(-W/RT)\sinh(azFE/RT)$$

其中a为离子跃迁半距离(the jump's half distance), v为晶格振动频率, z是离子电荷, 对锂离子来说等于1;W是离子跃迁能垒,n是离子的浓度,E是电场,F是Faraday常数。

当所有的电势降都发生在SEI膜上时,

,

$$\eta = \eta_{SEI} = El \tag{1-21}$$

其中l为SEI的厚度。在平衡电位 $\eta=0$,表观电流密度为0,交换电流密度可表示为,

$$i_0 = 2zFanv\exp(-W/RT)$$
(1-22)

在高电场下, $azF\eta > RTl$, 就得到类似Tafel行为的表达式,

$$i = i_0 \exp(azF\eta/RTl)$$
 (1-23)
在低电场下,对等式(1-10)进行线性化,就可得到类似欧姆行为的表达式,
 $i = 4.6i_0\eta/b$ (1-24)
其中 b 与从等式(1-10)获得的Tafel斜率类似,
 $b = 2.3RTl/azF$ (1-25)
从而SEI膜的平均电阻可表示为,

 $\rho/A = R_{film}/l = b/4.6i_0l = RT/2AzFi_0$ (1-26)

其中 A 为电极的表面积, $R_{film} = \eta/I$ 为 SEI 膜的电阻以及 I = iA。对金属锂电极表面的 SEI 膜而言,其平均电阻值在 $10^8 \Omega \cdot cm^2$ 数量级。

1.6.4.3 SEI 膜的生长速率^[182]

SEI 膜的生长过程可分为两种极端的情况:(1) 锂电极表面的 SEI 膜不是完全均匀 的,即锂电极表面存在锂离子溶解阳极区域和电子穿过SEI 膜导致溶剂还原的阴极区域, 这种情况一般出现在实际的电池体系中,这是因为实际电池体系中往往存在一些杂质, 它们导致了阴极区域的存在;(2)锂电极表面的 SEI 膜是完全均匀的,其表面不存在阴

- 35 -

极区域,在这种情况下,电子通过 SEI 膜扩散至电解液一侧成为速控步骤。

对于第一种情况,这一过程的推动力来自金属锂与电解液组分之间的电势差 ΔV_{M-S} ,作为一种近似的情况,我们假定:(1)腐蚀电流服从欧姆定律;(2)SEI 膜的电子电导率(ρ_e)随时间变化保持不变。则腐蚀电流密度可表示为,

$$i_{corr} = \Delta V_{M-S} / \rho_e l \tag{1-27}$$

其中1为 SEI 膜的厚度,如果假定腐蚀反应的全部产物都沉积到锂电极上,形成了一个 均匀的膜,那么可以得到,

$$\frac{dl}{dt} = Ki_{corr} \tag{1-28}$$

其中 K 为常数, 从等式 (1-14) 和 (1-15) 可得,

$$\frac{dl}{dt} = \frac{K\Delta V_{M-S}}{\rho_e l} \tag{1-29}$$

对(1-16)式积分可得,

$$l = \left(l_0^2 + \frac{2K\Delta V_{M-S}}{\rho_e} \cdot t\right)^{1/2}$$
(1-30)

其中当t = 0时, $l = l_0$ 。等式 (1-17) 即为 SEI 生长的抛物线定理。

对于第二种情况,电子通过 SEI 膜扩散至电解液一侧成为速控步骤时,腐蚀电流密度遵循下式,

$$i_{corr} = \frac{FDC_0}{l} \tag{1-31}$$

其中 D 为电子在 SEI 膜中的扩散系数, C₀为靠近金属一侧 SEI 膜中电子的浓度。从等式(1-18)和(1-15)可得,

$$\frac{dl}{dt} = \frac{KFDC_0}{l} \tag{1-32}$$

积分后可得,

$$l = \left(l_0^2 + 2KFDC_0 t\right)^{\frac{1}{2}}$$
(1-33)

虽然上述两种机制都可获得 SEI 膜厚度随时间均呈抛物线增长的增长规律,但这只 是一种高度近似的结果。 在实际电池体系中,由于ρ_e和 *D* 均可能随 *l* 改变而改变, SEI 膜可能会发生破裂、不均匀等从而导致 SEI 膜的增长偏离抛物线定理。

1.7 电化学阻抗法在研究晶体相变过程中的应用

电化学阻抗是研究电极动力学的有力工具,其早期在锂离子电池中的应用主要集中 在电极表面 SEI 膜、电荷传递阻抗和固体扩散系数方面的研究。但最近研究发现电化学 阻抗谱也可以反应晶体的相变过程。Barsoukov 等^{[183}]认为锂离子在整个嵌锂过程中经 历了如下的动力学过程:(1)锂离子穿过表面 SEI 膜的传输;(2)在 SEI 膜和本体界面 发生电荷传递;(3)锂离子在电极内部的扩散;(4)锂离子的嵌入产生新相导致新的界 面阻抗,此阻抗可能由于新相和原相的物理参数接近而在阻抗中无法表现出来。Wang 等^[184]采用改变电化学阻抗测试中的电压振幅的方法研究了 LiFe0.9Mg0.1PO4 正极材料在 嵌/脱锂过程中的相变过程。研究发现随着振幅的增大,阻抗谱中开始出现感抗环,其原 因是由于电荷传递快,电子和离子传输困难,LiFe0.9Mg0.1PO4和 Fe0.9Mg0.1PO4相间的转 变起到了主要作用。Aurbach等^[185]运用 EIS 法,并结合恒电流间歇滴定(GITT)和恒 电位间歇滴定(PITT)等电化学方法研究了石墨电极的相变过程,此过程在电化学阻抗 谱中表现不明显。Bisquert等^[186]运用理论模型分析了电极相变的产生和由此产生感抗的 原因。作者认为感抗产生的原因是活性材料中存在不同相,相之间的化学位不同造成的。

1.8 本论文的目的和研究计划

金属锡作为锂离子电池负极材料具有质量比容量和体积比容量高的特点,受到越来 越多的关注和研究。但由于锡在充放电过程中体积变化大,造成活性材料的粉化脱落, 最终失效。针对之一主要问题,目前采用的主要方法有:(1)减小粒子尺寸,采用纳米 材料,但首次不可逆容量很大;(2)与其他元素合金化;(3)与一些活性或非活性的材 料形成复合物。另一方面,锡及锡基合金与电解质界面的认识对于改善材料的容量和循 环性能具有重要的作用,但目前该方面的研究相对较少。

基于以上考虑,本论文的工作主要集中在如下几个方面:

- (1)分别以铜片、泡沫铜、粗糙铜箔和自制多孔铜为基底采用直接电镀的方法,获得晶型较为完善的 Cu₆Sn₅ 合金。采用充放电测试、循环伏安、XRD、SEM 以及交流阻抗等对材料的结构、表面形貌、充放电性能以及其与商业电解液相容性进行了系统深入地研究。
- (2) 分别以铜片、粗糙铜箔和自制多孔铜为基底,通过电镀法制备得到 Sn-Co 合金,并

研究了该合金与商业电解液相容性。

参考文献

- J M Tarascon, and M Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414: 359-367.
- [2] 郭炳焜,李新海,杨松青.化学电源一电池原理及制造技术.中南工业大学出版社,2000
- [3] 王凤飞,王新庆,杨冰,李振华,王淼. 锂离子电池负极材料的研究进展,纳米技术与精密工程, 2004, 2(3):192-195
- [4] W.S. Harris, Ph.D. Thesis UCRL-8381, University of California, Berkeley.
- [5] Ikeda, H., Saito, T. & Tamura, H. in Proc. Manganese Dioxide Symp. Vol. 1 (eds Kozawa, A. & Brodd, R. H.) (IC sample Office, Cleveland, OH, 1975).
- [6] Skundin A M, Efimov O N, Yarmolenko O V. The state-of-art and prospects for the development of rechargeable lithium batteries.Russian Chemical Review, 2002, 71(4): 329-346
- [7] Walter A.Van Schalkwijk, Bruno Scrosati. Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic/Plenum Publishers (New York), 2002
- [8] Whittingham, M. S. Electrochemical energy storage and intercalation chemistry. Science ,1976, 192: 1226
- [9] Whittingham, M. S. Chalcogenide battery. US Patent 4009052.
- [10] Armand, M. B. in Materials for Advanced Batteries (Proc. NATO Symp. Materials Adv. Batteries) (eds Murphy, D.
 W., Broadhead, J. & Steele, B. C. H.) 145–161 (Plenum, New York, 1980).
- [11] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. LixCoO₂ (0<x 1): a new cathode material for batteries of high energy density. Mat. Res. Bull. 1980, 15: 783–789
- [12] Nagaura, T. & Tozawa, K. Lithium ion rechargeable battery. Prog. Batteries Solar Cells 1990, 9: 209
- [13] Y.Nishi, Performance of the first lithium ion battery and its process technology.in: M.Wakihara, O. Yamamoto(EDS.) Lithium Ion Batteries. Kodansha, Tokyo; Wiley/VCH, Weinheim, 1998, P.181.
- [14] T.A.Hewston, B.L.Chamberland, J. Phys.Chem.Solids, 1987, 48: 97.
- [15] 刘汉三,杨勇,张忠如 等. 锂离子电池正极材料锂镍氧化物研究新进展[J]. 电化学, 2001, 7(2): 145-154.
- [16] Thackeray, M. M., David, W. I. F., Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. Lithium insertion into manganese spinels. Mat. Res. Bull. 1983, 18: 461–472
- [17] Masataka Wakihara. Recent developments in lithium ion batteries. Materials science and Engineering R33,2001:

109-134

- [18] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., Okada S. & Goodenough, J. B. Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates. J. Electrochem. Soc. 144, 1609–1613 (1997).
- [19] K Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chem. Rev., 2004, 104:
 4303-4417
- [20] Wang Z L, Tang Z Y. A novel polymer electrolyte based on PMAML/PVDF-HFP blend [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49 (7): 1063-1068.
- [21] Rajendran S, Kannan R, Mahendran O. Ionic conductivity studies in poly (methylmethacrylate)- polyethlene oxide hybrid polymer electrolytes with lithium salts[J]. J. Power Sources, 2001, 96(2): 406-410.
- [22] Majima M, Ujiie S, Yagasaki E, et al. Trial manufacturing of a large-scale lithium ion battery for power storage [J]. Electrochemistry, 2000, 68 (3): 174-180.
- [23] Chen Y G, Wang C G, Zhang X Y, et al. Syntheses and application of all-lithium salts of heteropolyacid as electrolyte of lithium-ion battery[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2004, 20(1): 77-80.
- [24] Naji A, Ghanbaja J, Willmann P, et al. TEM characterization of the passivating layer formed during the reduction of graphite electrodes in selected electrolytes[J]. J. Power Sources, 1999, 81: 207-211.
- [25] Thomas S R, Koch V R, et al. New electrolyte for Li-ion battery [J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: L195-197.
- [26] Urbarch D, Ein-Eliy, Chusid O. The correlation between the surface chemistry and the performance of Li/carbon intercalation anodes for rechargeable "rocking chair" type batteries [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 603-610.
- [27] Herlem G, Fahys B. N-Butylamine as solvent for lithium salt electrolytes, structure and properties of concentrated solution [J]. Electrochim Acta, 1996, 41: 2753-2759.
- [28] Ota H, Shima K, Ue M, et al. Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(4): 565-572.
- [29] Wrodnigg G H, Besenhard J O, Winter M. Ethylene sulfite as electrolyte additive for lithium-ion cells with graphitic anodes [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(2): 470-472.
- [30] Martin Winter, J O. Besenhard. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. Electrochimica Acta,1999, 45: 31-50
- [31] 任建国, 王科, 何向明, 姜长印, 万春荣. 锂离子电池合金负极材料的研究进展.化学进展, 2005, 17(4): 597-603
- [32] 黄学杰(Huang X J),李泓(Li H), 王庆(Wang Q) 等. 物理(Physics), 2002, 31(7): 444-449
- [33] 任建国, 王科, 何向明, 姜长印, 万春荣. 锂离子电池合金负极材料的研究进展.化学进展, 2005, 17(4): 597-603

- 39 -

- [34] Yang J, Winter M, Besenhard J O. Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion batteries. Solid State Ionics, 1996, 90: 281-287
- [35] Besenhard J O, Yang J, Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 1997, 68: 87-90
- [36] Yang J, Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium-Ion Batteries, Electrochemical and Solid State Letters, 1999, 2(4): 161-163
- [37] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, O. Yamamoto. Ultrafine Sn and SnSb_{0.14} Powders for Lithium Storage Matrices in Lithium-Ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146: 4009-4013
- [38] Wachtler M, Besenhard J O, Winter M. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells. Journal of Power Sources, 2001, 94: 189-193
- [39] Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries. Journal of Power Sources, 2002, 105: 151-160
- [40] Irmgard Rom, Mario Wachtler, Ilse Papst, Mario Schmied, J. O. Besenhard, Ferdinand Hofer, Martin Winter, Electron microscopical characterization of SnrSnSb composite electrodes for lithium-ion batteries, Solid State Ionics, 2001:329–336
- [41] Hong Li, Guangyan Zhu, Xuejie Huang and Liquan Chen. Synthesis and electrochemical performance of dendrite-like nanosized SnSb alloy prepared by co-precipitation in alcohol solution at low temperature J. Materials Chemistry, 2000,10: 693-696
- [42] Li H, Shi L, Lu W, Xuejie Huang, and Liquan Chen. Studies on Capacity Loss and Capacity Fading of Nanosized SnSb Alloy Anode for Li-Ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148 (8): A915-A922
- [43] 李泓(Li H),李晶泽(Li J Z),师丽红(Shi L H)等. 锂离子电池纳米材料研究 (The Studies on Nanosized Materials for Lithium Ion Batteries). 电化学(Electrochemistry), 2000, 6(2): 131-145
- [44] Hong Li, Qing Wang, Lihong Shi, Liquan Chen, and Xuejie Huang. Nanosized SnSb Alloy Pinning on Hard Non-Graphitic Carbon Spherules as Anode Materials for a Li Ion Battery, Chem. Mater. 2002, 14: 103-108
- [45] Hong Li, Lihong Shi, Wei Lu, Xuejie Huang, and Liquan Chen. Studies on Capacity Loss and Capacity Fading of Nanosized SnSb Alloy Anode for Li-Ion Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148 (8): A915-A922
- [46] Wei Xiang Chen, Jim Yang Lee, Zhaolin Liu. Electrochemical lithiation and de-lithiation of carbon nanotube-Sn₂Sb nanocomposites, Electrochemistry Communications, 2002, 4: 260–265
- [47] Wei Xiang Chen, Jim Yang Lee, Zhaolin Liu, The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb_{0.5} as Li-ion

battery anodes, Carbon, 2003, 41: 959–966

- [48] Ke Wang, Xiangming He, Jianguo Ren, Li Wang, Changyin Jiang, Chunrong Wan. Preparation of Sn₂Sb alloy encapsulated carbon microsphere anode materials for Li-ion batteries by carbothermal reduction of the oxides, Electrochimica Acta, 2006, 52: 1221-1225
- [49] Ke Wang, Xiangming He, Jianguo Ren, Li Wang, Changyin Jiang, Chunrong Wan. Preparation of Sn₂Sb alloy encapsulated carbon microsphere anode materials for Li-ion batteries by carbothermal reduction of the oxides, Electrochimica Acta, 2006, 52: 1221-1225
- [50] Ehrlich G M, Durand C, Chen X, T. A. Hugener, F. Spiess, and S. L. Suib Metallic Negative Electrode Materials for Rechargeable Nonaqueous Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147(3): 886-891
- [51] Ahn J H, Kim Y J, Wang G, et al. Materials Transactions , 2002, 43(1): 63-66
- [52] Young-Lae Kim, Heon-Young Lee, Serk-Won Jang, Seung-Joo Lee, Hong-Koo Baik, Young-Soo Yoon, Young-Shin Park, Sung-Man Lee. Nanostructured Ni₃Sn₂ thin film as anodes for thin film rechargeable lithium batteries. Solid State Ionics, 2003, 160: 235-240
- [53] Mukaibo H, Sumi T, Yokoshima T, Toshiyuki Momma, and Tetsuya Osaka. Electrodeposited Sn-Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium-Ion Secondary Batteries. Electrochemical and Solid State Letters, 2003, 6(10): A218-A220
- [54] H. Mukaibo, T. Momma, T. Osaka. Changes of electro-deposited Sn–Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling. Journal of Power Sources, 2005, 146: 457-463
- [55] Hitomi Mukaibo, Toshiyuki Momma, Mohamed Mohamedi, and Tetsuya Osaka. Structural and Morphological Modifications of a Nanosized 62 Atom Percent Sn-Ni Thin Film Anode during Reaction with Lithium. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152 (3): A560-A565
- [56] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati. Electrodeposited Ni–Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries, Journal of Power Sources, 2006, 160: 1336–1341
- [57] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati. Electrodeposited Ni–Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries, Journal of Power Sources, 2006, 160: 1336–1341
- [58] K.D.Kepler, J.T.Vaughey, M.M Thackray. Copper-tin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system, Journal of Power sources, 1999, 81-82: 383-387
- [59] M.M.Thackeray, J..Vaughey, A.J.Kahaian, K.D.Kepler, R.Benedek. Intermetallic insersion electrodes derived From NiAs-, Ni₂In-, and Li₂CuSn-type structures for lithium-ion batteries. Electrochemistry Commuication, 1999, 1: 111-115

- [60] M.M.Thackeray, J.Vaughey, A.J.Kahaian, K.D.Kepler, R.Benedek. Intermetallic insersion electrodes derived From NiAs-, Ni₂In-, and Li2CuSn-type structures for lithium-ion batteries. Electrochemistry Communication, 1999, 1: 111-115
- [61] S. D. Beattie and J. R. Dahn, Single bath pulsed electrodeposition of copper-tin alloy negative electrodes for lithium-ion batteries J. Electrochem.Soc., 2003, 150 (7): A894-A898
- [62] Noriyuki Tamur, Ryuji Ohshita, Masahisa Fujimoto, Shin Fujitani, Maruo Kamino, Ikuo Yonezu. Study on the anode behavior of Sn and Sn–Cu alloy thin-film electrodes. Journal of Power Sources, 2002, 107: 48–55
- [63] Weihua Pu, Xiangming H*, Jianguo Ren, Chunrong Wan, Changyin Jiang. Electrodeposition of Sn–Cu alloy anodes for lithium batteries. Electrochimica Acta,2005, 50: 4140–4145
- [64] Catia Arbizzani, Mariachiara Lazzari, and Marina Mastragostino. Lithiation/Delithiation Performance of Cu₆Sn₅ with Carbon Paper as Current Collector. Journal of The Electrochemical Society,2005, 152 (2): A289-A294
- [65] D.Larcher, L.Y.beaulieu, D.D.macneil, and J.R.Dahn. In situ X-ray study of the electrochemical reaction of Li with η'-Cu₆Sn₅. Journal of The Electrochemical Society,2000, 147(5): 1658-1662
- [66] Keith D. Kepler, John T. Vaughey, and Michael M. Thackeray. LixCu₆Sn₅ (0 < x < 13): An Intermetallic Insertion Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, 2 (7): 307-309
- [67] J.T. Vaughey, K.D. Kepler 1, R. Benedek, M.M. Thackeray. NiAs- versus zinc-blende -type intermetallic insertion electrodes for lithium batteries: lithium extraction from Li₂CuSn. Electrochemistry Communications,1999, 1: 517–521
- [68] T. Sarakonsri, C.S. Johnson, S.A. Hackney, M.M. Thackeray. Solution route synthesis of InSb, Cu₆Sn₅ and Cu₂Sb electrodes for lithium batteries. Journal of Power Sources,2006, 153: 319–327
- [69] M.M. Thackeray, J.T. Vaughey, C.S. Johnson, A.J. Kropf, R. Benedek, L.M.L. Fransson, K. Edstrom. Structural considerations of intermetallic electrodes for lithium batteries. Journal of Power Sources, 2003, 113: 124–130
- [70] Wanuk Choi, Jeong Yong Lee, Hong S. Lim. Electrochemical lithiation reactions of Cu₆Sn₅ and their reaction products. Electrochemistry Communications, 2004,6: 816–820
- [71] S. Sharma,a L. Fransson,b, E. Sjo"stedt, L. Nordstro"m, B. Johansson, and K. Edstro"m. A Theoretical and Experimental Study of the Lithiation of ŋ'-Cu₆Sn₅ in a Lithium-Ion Battery. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150 (3): A330-A334
- [72] C. M. Ionica-Bousquet, P. E. Lippens, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, and J. C. Jumas. In situ ¹¹⁹Sn Mossbauer Effect Study of Li-CoSn₂ Electrochemical System. Chem. Mater. 2006, 18: 6442-6447
- [73] N. Tamura, M.Fujimoto, M. Kamino, S. Fujitani. Mechanic stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary

batteries. Electrochimica Acta, 2004, 49: 1949-1956

- [74] N. Tamura, Y. Kato, A. Mikami, M. Kamino, S. Matsuta, and S. Fujitani. Study on Sn–Co Alloy Anodes for Lithium Secondary Batteries I. Amorphous System. Journal of The Electrochemical Society,2006, 153(8): A1626-A1632
- [75] Zhang Jing-jun and Xia Yong-yao.Co-SnAlloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries.Journal of The electrochemical Society, 2006, 153(8): A1466-A1471
- [76] D. W. Todd, R. E. Mar, and J. R. Dahn. Combinational Study of Tin-Transition Metal Alloys as Negative Electrodes for Lithium-ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(10): A1998-A2005
- [77] Hyunjung Kim and Jaephil Cho. Synthesis and Morphological, Electrochemical Characterization of Sn₉₂Co₈ Nanoalloys for Anode Materials in Li Secondary Batteries. Journal of The Electrochemical Society,2007, 154 (5): A462-A466
- [78] Ou Mao and J. R. Dahn. Mechanically Alloyed Sn-Fe (-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries II. The Sn-Fe System. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146 (2): 414-422
- [79] Ou Mao, R. A. Dunlap, and J. R. Dahn. Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries I. The Sn₂Fe-C System. Journal of The Electrochemical Society, 1999, 146 (2): 405-413
- [80] Ou Mao and J. R. Dahn. Mechanically Alloyed Sn-Fe (-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries III. Sn₂Fe:SnFe₃C Active/Inactive Composites. Journal of The Electrochemical Society,1999, 146 (2): 423-427
- [81] Jingtian Yin, Masashi Wada, Yasuyuki Kitano, Shigeo Tanase, Osamu Kajita, and Tetsuo Sakai. Nanostructured Ag–Fe–Sn/Carbon Nanotubes Composites as Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society,2005, 152(7): A1341-A1346
- [82] Jingtian Yin, Masashi Wada, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai. Nanocrystalline Ag-Fe-Sn Anode Materials for Li-Ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society,2004, 151(4): A583-A589
- [83] L.Y. Beaulieu and J. R. Dahn. The Reaction of Lithium with Sn-Mn-C Intermetallics Prepared by Mechanical Alloying. Journal of The Electrochemical Society,2000, 147 (9): 3237-3241
- [84] H. Kim a, Y.-J. Kim, D.G. Kim, H.-J. Sohn, T. Kang. Mechanochemical synthesis and electrochemical characteristics of Mg₂Sn as an anode material for Li-ion batteries. Solid State Ionics, 2001, 144: 41-49
- [85] H. Kim a, Y.-J. Kim, D.G. Kim, H.-J. Sohn, T. Kang. Mechanochemical synthesis and electrochemical characteristics of Mg₂Sn as an anode material for Li-ion batteries. Solid State Ionics, 2001, 144: 41-49
- [86] Y. Li, J.P. Tu, X.H. Huang, H.M Wu, Y.F. Yuan. Nanoscale SnS with and without carbon-coatings as an anode material for lithium ion batteries. Electrochimica Acta,2006, 52: 1383–1389
- [87] Y. Li, J.P. Tu, X.H. Huang, H.M Wu, Y.F. Yuan. Mechanochemical synthesis and electrochemical properties of

nanosized SnS as an anode material for lithium ion batteries. Materials Science and Engineering B, 2006, 128: 75-79

- [88] Y. Li, J.P. Tu, X.H. Huang, H.M Wu, Y.F. Yuan. Nanoscale SnS with and without carbon-coatings as an anode material for lithium ion batteries. Electrochimica Acta,2006, 52: 1383–1389
- [89] Y. Li, J.P. Tu, X.H. Huang, H.M Wu, Y.F. Yuan.Mechanochemical synthesis and electrochemical properties of nanosized SnS as an anode material for lithium ion batteries. Materials Science and Engineering B, 2006, 128: 75–79
- [90] Fransson L M L, Vaughey J T, Benedek R, et al. ElectrochemistryCommunications, 2001, 3: 317-323
- [91] Fransson L M L, Vaughey J T, Edstrom K, M. M. Thackeray. Structural Transformations in Intermetallic Electrodes for Lithium Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(1): A86-A91
- [92] Cao G S, Zhao X B, Li T, et al. Zn₄Sb₃(---C₇) powders as a potential anode material for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 2001, 94: 102-107
- [93] 李昌明, 张仁元, 李伟善. 硅材料在锂离子电池中的应用研究进展. 材料导报, 2006, 20(9): 34-37
- [94] 黄峰. 氧化物作为锂二次电池负极材料的基础研究[D]. 武汉大学理学博士论文, 武汉, 2003, 9.
- [95] 殷金玲,陈猛,李胜军.锂离子电池非碳负极材料的研究进展. 应用科技, 2002, 29(10): 52-55.
- [96] Weydanz W J, Wohlfahrt-Mehrens M, Huggins R A. A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81: 237-242.
- [97] Wolfenstine J. CaSi₂ as an anode for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 2003, 124 (1): 241-245.
- [98] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. Nanocrystalline NiSi alloy as an anode material for lithium -ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 306: 249–252.
- [99] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre [J]. Journal of Power Sources, 2000, 88 (2): 278-281.
- [100] Lee S J, Lee H Y, Baik H K, et al. Si-Zr alloy thin-film anodes for microbatteries. Journal of Power Sources, 2003, 119: 113-116.
- [101] Lee S J, Lee H Y, Park Y, et al. Si (-Zr)/Ag multilayer thin-film anodes for microbatteries. Journal of Power Sources, 2003, 119: 117-120.
- [102] 刘业翔, 胡国荣, 禹筱之. 锂离子电池研究与开发的新进展——第 11 届国际锂电池会议述评. 电池, 2002, 32: 269-273.
- [103] Pralong V, Souza D C S, Leung K T, et al. Reversible Lithium uptake by CoP₃ at low potentials: role of the anion[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4: 516-520.

- [104] Souza D C S, Pralong V, Jacobson A J, et al. A Reversible solid-state crystalline transformation in a metal phosphide induced by redox chemistry. Science, 2002, 296: 2012-2015.
- [105] PereirA N, Klein L C, Amtucci G G, et al. The electrochemistry of Zn₃N₂ and LiZnN-a lithium reaction mechanism for metal nitride electrodes. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149: A262-A271.
- [106] Zhang W X, Wang C, Zhang X M, et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline Mn₃O₄ by a solvothermal method. Solid State Ionics, 1999, 117 (3-4): 331-335.
- [107] Larcher D, Bonnin D, Cortes R, et al. Combined XRD, EXAFS, and Mossbauer studies of the reduction by lithium of alpha-Fe₂O₃ with various particle sizes. Journal of tThe Electrochemical Society, 2003, 150 (12): A1643-A1650.
- [108] Xu J J, Jain G. Nanocrystalline ferric oxide cathode for rechargeable lithium batteries. Electrochem. Solid State Lett., 2003, 6 (9): A190-A193.
- [109] Larcher D, Masquelier C, Bonnin D, et al. Effect of particle size on lithium intercalation into alpha-Fe₂O₃. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150 (1): A133-A139.
- [110] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. Nature, 2000, 407: 496-499.
- [111] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Rationalization of the Low-potential reactivity of 3d-metal-based Inorganic compounds towards Li. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149 (9): A1212-A1217.
- [112] Gaurav Jain, Mahalingam Balasubramanian, and Jun John Xu, Structural Studies of Lithium Intercalation in a Nanocrystalline α-Fe₂O₃ Compound, Chem. Mater. 2006, 18, 423-434
- [113] Sho Kanzaki, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno. Effect of chemical oxidation for nano-size α-Fe₂O₃ as lithium battery cathode. Journal of Power Sources,2007, 165: 403-407
- [114] Sho Kanzaki, Atsuo Yamada, Ryoji Kanno. Effect of chemical oxidation for nano-size α-Fe₂O₃ as lithium battery cathode. Journal of Power Sources, 2007, 165: 403-407
- [115] P. L. TABERNA, S. MITRA, P. POIZOT, P. SIMON AND J.-M. TARASCON. High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architectured electrodes for lithium-ion battery applications. nature materials 2006, 5: 567-573
- [116] D. Larcher, G. Sudant, J-B. Leriche, Y. Chabre, and J-M. Tarascona, The Electrochemical Reduction of Co₃O₄ in a Lithium Cell, Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149 (3): A234-A241
- [117] C.L. Liao, Y.H. Lee, S.T. Chang, K.Z. Fung. Structural characterization and electrochemical properties of RF-sputtered nanocrystalline Co₃O₄ thin-film anode. Journal of Power Sources, 2006, 158: 1379–1385
- [118] S. A. Needham, G. X. Wang, K. Konstantinov, Y. Tournayre, Z. Lao, and H. K. Liub, Electrochemical Performance

of Co₃O₄-C Composite Anode Materials, Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9 (7): A315-A319

- [119] Han-Chang Liu, Shiow-Kang Yen, Characterization of electrolytic Co₃O₄ thin films as anodes for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources. in press
- [120] Han-Chang Liu, Shiow-Kang Yen, Characterization of electrolytic Co₃O₄ thin films as anodes for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources. in press
- [121] Grugeon S, Laruelle S, Herrera-Urbina R, et al. Particle size effects on the electrochemical performance of copper oxides toward lithium, Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148 (4): A285-A292.
- [122] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path. J. Power Sources, 2001, 97-98: 235-239.
- [123] X. P. Gao, J. L. Bao, G. L. Pan, H. Y. Zhu, P. X. Huang, F. Wu, and D. Y. Song. Preparation and Electrochemical Performance of Polycrystalline and Single Crystalline CuO Nanorods as Anode Materials for Li Ion Battery. J. Phys. Chem. B 2004, 108: 5547-5551
- [124] S. Bijani, M. Gabás, L. Martínez, J.R. Ramos-Barrado, J. Morales, L. Sánchez. Nanostructured Cu₂O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries. Thin Solid Films. in press
- [125] Q. Zhang, J.P. Tu, X.H. Huang, Y.F. Yuan, X.T. Chen, F. Mao. Preparation and electrochemical performances of cubic shape Cu₂O as anode material for lithium ion batteries. Journal of Alloys and Compounds. in press
- [126] A. Kuhn, R. Amandi, F. Garcia-Alvarado. Electrochemical lithium insertion in TiO₂ with the ramsdellite structure. Journal of Power Sources, 2001, 92: 221-227
- [127] Yong-Sheng Hu, Lorenz Kienle, Yu-Guo Guo, and Joachim Maier. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂. Adv. Mater. 2006, 18: 1421-1426
- [128] Yong-Sheng Hu, Lorenz Kienle, Yu-Guo Guo, and Joachim Maier. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂. Adv. Mater. 2006, 18: 1421-1426
- [129] A. Robert Armstrong, Graham Armstrong, Jesus Canales, Peter G. Bruce. TiO₂–B nanowires as negative electrodes for rechargeable lithium batteries. Journal of Power Sources, 2005, 146: 501–506
- [130] Graham Armstrong, A. Robert Armstrong, Jesús Canales, and Peter G. Bruce. TiO₂(B) Nanotubes as Negative Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9 (3): A139-A143
- [131] Graham Armstrong, A. Robert Armstrong, Peter G. Bruce, Priscilla Reale, and Bruno Scrosati. TiO₂(B) Nanowires as an Improved Anode Material for Lithium-Ion Batteries Containing LiFePO₄ or LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes and a Polymer Electrolyte. Adv. Mater. 2006, 18: 2597-2600
- [132] A. Robert Armstrong, Graham Armstrong, Jesus Canales, Peter G. Bruce.Lithium-ion Intercation into TiO₂(B)

Nanowires. Adv. Mater. 2005,17(4): 862-865

- [133] Isamu Moriguchi, Ryoji Hidaka, Hirotoshi Yamada, Tetsuichi Kudo, Hiroto Murakami, and Naotoshi Nakashima. A Mesoporous Nanocomposite of TiO₂ and Carbon Nanotubes as a High-Rate Li-Intercalation Electrode Material. Adv. Mater. 2006, 18: 69-73
- [134] Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chem. Rev. 2004, 104: 4303-4417
- [135] G E Blomgren. Electrolytes for advanced batteries. J Power Sources, 1999, 81-82: 112-118.
- [136] E Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. J Electrochem Soc, 1979, 126(12): 2047-2051.
- [137] D Aurbach, I Weissman, A Schechter. X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions.a comparison with previous studies with previous studies by forier transform infrared spectroscopy. Langmiur, 1996, 12(16): 3991-4007.
- [138] A Schechter and D Aurbach.X-ray photoelectron spectroscopy study of surface films formed on Li electrodes freshly prepared in alkyl carbonate solutions. Langmuir, 1999, 15(9): 3334-3342.
- [139] K -i Morigaki, A Ohta. Analisis of the surface of lithium in organic electrolyte by atomic force microscopy, fourier transform infrared spectroscopy and scanning auger electron microscopy. J Power Sources, 1998, 76: 159-166.
- [140] S Shiraishi, K Kanamura, Z –i Takehara. Study of the surface composition of highly smooth lithium deposited in various carbonate electrolyte containing HF. Langmuir, 1997, 13: 3542-3549.
- [141] D Aurbach, A zaban, Yosef Gofer, et al. Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface electrochemical, morphology and spectral studies of a few important systems[J]. Journal of Power Souces, 1995, 54: 76-84.
- [142] He'rold, A. Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, 187, 999.
- [143] Gue'rard, D.; He'rold, A. Carbon 1975, 13, 337.
- [144] Billaud, D.; He'rold, A. Carbon 1979, 17, 183.
- [145] Graphite Intercalation Compounds, Vol. I and II; Zabel, H., Solin, S. A., Eds.; Springer-Verlag: New York, 1990 and 1992.
- [146] Besenhard, J. O. Carbon 1976, 14: 111.
- [147] Besenhard, J. O.; Mo"hwald, H.; Nickl, J. J. Carbon 1980, 18: 399.
- [148] Besenhard, J. O.; Fritz, H. P Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1983, 22: 950.

- 47 -

- [149] Besenhard, J. O.; Fritz, H. P. J. Electroanal. Chem. 1974, 53: 329.
- [150] Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. R. J. Electrochem. Soc. 1990, 137: 2009.
- [151] Endo, E.; Ata, M.; Tanaka, K.; Sekai, K. J. Electrochem. Soc. 1998, 145: 757.
- [152] Wang, Y.; Nakamura, S.; Ue, M.; Balbuena, P. B. J. Am. Chem.Soc. 2001, 123: 11708.
- [153] Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yang, J.; Biberacher, W. J. Power Sources 1993, 54: 228.
- [154] Chung, G.; Kim, H.; Yu, S.; Jun, S.; Choi, J.; Kim, M. J. Electrochem. Soc. 2000, 147: 4391.
- [155] Dey, A. N.; Sullivan, B. P. J. Electrochem. Soc. 1970, 117: 222.
- [156] Arakawa, M.; Yamaki, J. J. Electroanal. Chem. 1987, 219: 273.
- [157] Kim, Y.; Park, S. J. Electrochem. Soc. 2001, 148: A194.
- [158] S –K Jeong, M Inaba, T Abe, et al. Surface film formation on graphite negative electrode in lithium-ion batteries, AFM study in an ethylene carbonate-based solution. J Electrochem Soc, 2001, 148: A989-A993.
- [159] S –K Jeong, M Inaba, Y Iriyama, et al. Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions. Electrochimica Acta, 2002, 47: 1975-1992.
- [160] G -C Chung, H -J Kim, S -I Yu, et al. Original of graphite exfoliation, an investigation of the important role of solvent cointeraction. Journal Electrochem Soc, 2000, 147: 4391-4398.
- [161] E Endo, M Ata, K Tanaka. et al.Electron spin resonance study of the electrochemical reduction of electrolyte solutions for lithium secondary batteries. J Electrochem Soc, 1998, 145: 3757-3764.
- [162] E Endo, K Tanaka, and K Sekai. Initial reaction in the reduction decomposition of electrolyte solutions for lithium batteries. J Electrochem Soc, 2000, 147(11): 4029-4033.
- [163] S Mori, H Asahima, H Suzuki, et al. Chemical properties of various organic electrolytes for lithium rechargeable batteries, 1. Characterization of passivating layer formed on graphite in alkyl carbonate solutions. J Power Sources, 1997, 68:59-64.
- [164] X Zhang, R Kostecki, T J Richardson, et al. Electrochemical and infrared studies of the reduction of organic carbonates. J Electrochem Soc, 2001, 148(12): 1341-1345.
- [165] Y Kida, A Kinoshita, K Yanagida, et al. A study on cycle performance of lithium secondary batteries using lithium nickel-cobalt composite oxide and graphite/coke hybrid carbon. Electrochimica Acta, 2002, 47: 1691-1696.
- [166] H Yoshida, T Fukunaga, T Hazama, et al. Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion
cells during initial charging. Journal of Power Sources, 1997, 68: 311-345.

- [167] A Naji, J Ghanbaja, B Humbert, etal. Electroreduction of graphite in LiClO₄-ethylene carbonate electrolyte.Characterization of the passivating layer by transmission electron microscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy. Journal of Power Sources, 1996, 63: 33-39.
- [168] P Arora, R E White, M Doyle. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries. Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145(10): 3647-3667.
- [169] Y Wang, P B Balbuena. Theoretical studies on cosolvation of Li ion and solvent reductive decomposition in binary mixtures of aliphatic carbonates. International Journal of Quantum Chemistry, 2005, 102: 724–733.
- [170] Y. Wang, S Nakamura, M Ue, et al. Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: reduction mechanisms of ethylene carbonate. J.Am.Chem.Soc, 2001, 123: 11708-11718.
- [171] Hong Li, Xuejie Huang, and Liquan Chen. Direct Imaging of the Passivating Film and Microstructure of Nanometer-Scale SnO Anodes in Lithium Rechargeable Batteries. Electrochemical and Solid-State Letters, 1998, 1
 (6): 241-243
- [172] Jingze Li, Hong Li, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen, Xuejie Huang. The study of surface films formed on SnO anode in lithium rechargeable batteries by spectroscopy. Journal of Power sources, 2002, 107: 1-4
- [173] Hong Li, Xuejie Huang, Liquan Chen. Electrochemical impedance spectroscopy study of SnO and nano-SnO anodes in lithium rechargeable batteries. Journal of Power Sources, 1999, 81–82: 340–345
- [174] Chunsheng Wanga, A. John Applebya, Frank E. Little. Electrochemical study on nano-Sn, Li_{4.4}Sn and AlSi_{0.1} powders used as secondary lithium battery anodes. Journal of Power Sources, 2003, 93: 174-85
- [175] E Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems-the solid electrolyte interphase model. J Electrochem Soc, 1979, 126(12): 2047-2051.
- [176] M J Garreau. Cyclability of the lithium electrode. J Power Sources, 1987, 20(1-2): 9-17
- [177] J G Thevenin. Passivating films on lithium electrodes. An approach by means of electrode impedance spectroscopy. J Power Sources, 1985, 14(1-3): 45-52.
- [178] J G Theveninj, R H Muller. Impedance of lithium electrode in a propylene carbonate electrolyte. J Electrochem Soc, 1987, 134: 273-280.
- [179] D Aurbach and Y S Cohen. Identification of surface films on electrodes in non-aqueous electrolyte solutions: spectroscopic, electronic and morphological studies, Y Wang (Eds.), Solid-electrolyte

interphase, Imperial college press and world scientific pulishers, 2004.

- [180] S Wernick, and R Pinner. The surface treatment and finishing of Aluminum and its alloys, Vol. 1, 4th edition (Robert Draper, Teddington, Englang, 1972).
- [181] A K Vijh. Electrochmistry of metals and semiconductors: the application of solid state science to electrochemical phenomena (Marcel Dekker, New York, 1973.), eds. by J W Diggle and A K Vijh. The anodic behavior of metals and semiconductors series: oxides and oxide films (Marcel Dekker, New York, 1976.), Vol. 4.
- [182] D Aurbach. The role of surface films on electrodes in Li-ion batteries. Eds. by W A van Schalkwijk and B Scrosati, Advances in lithium-ion batteries. Kluwer acdemic/Plenum publishers.2002
- [183] E. Barsoukov, J.H. Kim, D. H. Kim, K. S. Hwang, C. O. Yoon and H. Lee. Parametric analysis using impedance spectroscopy: relationship of between material properties and battery performance. Journal of New Materials for Electrochemical System, 2000, 3:301-308
- [184] Jian Hong, Chunsheng Wang, Uday Kasavajjula. Kinetic behavior of LiFeMgPO₄ cathode material for Li-ion batteries. Journal of Power Sources, 2006, 162: 1289–1296
- [185] M. D. Levi & D. Aurbach. The application of electroanalytical methods to the analysis of phase transitions during intercalation of ions into electrodes. J Solid State Electrochem, 2007, 11: 1031–1042
- [186] Juan Bisquert, Hyacinthe Randriamahazaka, Germ'a Garcia-Belmonte. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry. Electrochimica Acta, 2005, 51: 627–640

第二章 仪器与实验方法

2.1 主要的化学试剂

氯化亚锡(SnSO₄): 广东·汕头市西陇化工厂,分析纯; 焦磷酸钾(K₂P₂O₇): 广东·汕头市西陇化工厂,分析纯; 浓硫酸(H₂SO₄,98%): 上海振兴化工二厂有限公司,分析纯; 盐酸(HCl): 中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯; 聚乙二醇: 中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯; 硫酸铜(CuSO₄·5H₂O): 国药集团化学试剂有限公司,分析纯; 柠檬酸三钠(C₆H₅Na₃O₇·2H₂O): 中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯; 酒石酸钾钠(C₄H₄O₆KNa·4H₂O): 中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯; 锡酸钠(Na₂SnO₃·3H₂O): 广东·汕头达濠精细化学品公司,分析纯; 氯化钴(CoCl₂·6H₂O): 中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯; 柯酮(C₃H₆O): 国药集团化学试剂有限公司,分析纯; 甲醛(HCHO,37%): 上海溶剂厂,分析纯; 电镀锡铜添加剂 a, b, c, 自配;

高纯锂片(Lithium, Li), 直径 15.4 mm, 厚度 1.8 mm, 纯度 99.9%(北京有色金属研 究院);

隔膜: Celegard 2400 隔膜;

2025 型纽扣电池壳、密封盖由武汉力兴(火炬)电源有限公司提供;

所用电解液体系为含 1 mol/L LiPF₆ 溶于 EC (碳酸乙烯酯)/DMC (碳酸二甲酯)/DEC (碳酸二乙酯)(体积比为 1:1:1)的有机溶液(张家港市国泰华荣化工新材料有限公司)

2.2 材料制备

锡铜合金、锡钴合金和多孔铜集流体均采用电镀的方法制备得到。其工艺配方分别 如表 2-1 (锡铜合金的工艺配方)、表 2-2 (锡钴合金的工艺配方)和表 2-3 (多孔铜的工 艺配方)。

表 2-1. 锡铜合金的电镀工艺配方

组成及工艺	含量及条件
氯化亚锡(SnCl ₂)	15 g/L
硫酸铜(CuSO ₄)	4.0 g/L
添加剂 a	1.0 g/L
添加剂 b	1.0 g/L
添加剂 c	0.1 g/L
pH 值(氨水、盐酸调节)	9~13
电流密度	0.5 A/dm^2
工作温度	常温
阳极	钛网

表 2-2. 锡钴合金的电镀工艺配方

组成及工艺	含量及条件	
锡酸钠(Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O)	75 g/L	
氯化钴(CoCl ₂ ·6H ₂ O)	4.0 g/L	
酒石酸钾钠(C4H4O6KNa·4H2O)	150 g/L	
柠檬酸钾(K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·4H ₂ O)	20 g/L	
pH 值(氨水、盐酸调节)	7~8	
电流密度	1.0 A/dm^2	
工作温度	55 °C	
阳极	钛网	

表 2-3	多孔铜的电镀工艺配方
1, 4 5.	

组成及工艺	含量及条件
硫酸铜(CuSO ₄)	5.0 g/L
硫酸(H ₂ SO ₄)	4.0 mol/L
(氯化钠(NaCl))	0.1~0.5 m M
(聚乙二醇)	20 mg/L
电流密度	0.4 A/cm^2
工作温度	常温
阳极	钛网

2.3 电池的组装

本文中的电池组装在充满 Ar 气的除氧除水手套箱中进行,组装过程中手套箱中的 水分控制在 5ppm 以下,组装的电池主要包括两电极的 2025 型扣式电池和三电极的模拟 电池体系。扣式电池的装配如图 2-1 所示,自下往上装,先把研究电极放在 2025 扣子 下盖的中央,使之能更好地与锂片相对;然后放入一层 Celgard2400 隔膜,加入适量的 LiPF₆-EC:DEC:DMC(v/v/v,1:1:1)的电解液,再把锂片置于中央,正好与研究电极相对, 盖好上盖,擦干电池外壳残余的电解液,用密封膜包裹封口,把电池移出手套箱,立即 用电动冲压机将电池加压密封,静置一段时间后进行电化学实验。

三电极模拟电池采用密封玻璃电解池,电解池和电极的位置如图 2-2 所示^[1]。将锂 条根据需要剪成对电极和参比电极,分别将各个电极夹在相应的夹子上,加入适量的电 解液后用真空油和石蜡封住电解池的开口处,以防止空气中的水分进入,然后移出手套 箱。



图 2-1 扣式电池示意图



图 2-2 三电极体系电解池示意图^[1]

2.4 实验仪器和方法

2.4.1 X-射线衍射^[2,3]

X-射线衍射技术(X-Ray Diffraction, XRD)是材料研究中最常用的结构表征工具。 晶体的周期性结构使其能够对X-射线产生衍射效应,晶体中特定的晶面组成决定了其特 定衍射特征,从而能够从衍射谱图反映出材料的晶体结构。衍射谱图主要由衍射方向和 衍射强度两部分组成,衍射方向取决于晶体的晶胞参数和空间群,衍射强度取决于原子 种类及其分布,包括原子分数坐标,占有率,热振动参数等。因此,通过测试衍射谱图, 可以指认材料的物相归属,计算晶胞参数,以及得到晶体中原子的位置和分布等微观信 息。XRD 测试在荷兰Philip 公司的Panalytical X'Pert 型粉末X 射线衍射仪上进行。掠 射角扫描方式(掠射角Ω为小于10°的固定角度),扫描收集角度20。步进扫描方式,每 步0.6°,步长0.0167°,每步停留时间为15s,θ一般固定为1-3°,2θ在10~90°之间收集数据。管电流30 A,管电压40 kV。样品用双面胶粘贴于样品架上,注意电极表面与样品架表面保持水平,为了得到最佳的信/噪比一般要对Ω的选择进行优化。物相鉴定和宏观结构信息由HighScore 软件进行分析和鉴别。

2.4.2 扫描电子显微镜^[4]

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)是观察和研究物质微观形貌 的重要工具^[4]。电子束从电子枪中发射出来,通过一个加速电场的作用后在电磁透镜的 作用下汇聚成一个直径5 nm 的电子束,然后在扫描线圈作用下在样品表面做光栅状扫 描,被加速的高能电子打在样品表面和样品作用后被检测器捕获,然后检测器信号被送 到显像管,在屏幕上显示出来,即为SEM图像。SEM能够为研究材料的形貌和大小提供 直观的证据,而且在对样品的表面形貌进行观察的同时,还可以利用电子束和样品的相 互作用对样品进行成分分析。本文采用英国Oxford Instrument 公司生产的 LEO 1530 型 场发射电子显微镜对合成样品的表面形貌进行观察和比较。实验时,将样品粘附在导电 碳胶布上,送进样品室,抽真空后,以不同的放大倍率观察样品表面的形貌和分布情况。

2.4.3 俄歇电子能谱^[5]

俄歇电子能谱(Auger Electronic Spectroscopy, AES),是利用波长在X-射线范围的高能光子照射被测样品,测量由此引起的俄歇电子能量分布的一种谱学方法^[5]。由于各种原子、分子的轨道电子的结合能是一定的,因此XPS 是鉴定薄膜元素组成、价态的有效工具。对于金属和金属氧化物,有效探测深度为5-25 Å。AES 的特点是:1)检测的绝对灵敏度高,;2)试样不被X 射线分解,是一种无损的分析方法;3)光电子的发射深度只有几Å到几十Å,是一种表面分析方法;4)分析所需得样品量少,是超微量技术。通过分析光电子能谱上每种原子的光电子特征峰,可以得到样品中各原子的电子结构,化学组成及其所处的化学环境。在本实验中,这种方法被用来检测合金薄膜电极样品锡铜成分随深度的分布,使用的仪器为美国生产的扫描俄歇微探针能谱仪(PHI 660)。

2.4.4 恒流充放电测试^[6]

原理: 若开始极化后在电极表面上通过的极化电流密度 I 保持不变,则称为"恒

- 55 -

电流"极化或"电流阶跃法"(如图 2-3)。对参加氧化还原反应的粒子的流量 Jx, i 与电流密度 I 之间存在如下关系:

$$I = \mp \frac{nF}{v_i} J_{x,i} \tag{2-1}$$

其中 *n* 为转移电子数, F 法拉第常数, *v_i* 反应的粒子数。 在恒电流极化下,电极表面上的边界条件可以写成:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right) = \mp \frac{v_i I_0}{nFD_i} = \nexists \mathfrak{Y}$$
(2-2)

其中 D_i 为扩散系数, c 离子浓度, x 距离。

当以"半无限扩散条件"为边界条件时,即接通极化电路时,*i* 粒子的浓度 c_i 为它的初始浓度 c_i^0 ;而距离电极表面无穷远处总不出现浓度极化(即有 $c_i(\infty,t) = c_i^0$),Fick第二定律的解为:

$$c_i(x,t) = c_i^0 + \frac{v_i I_0}{nF} \left[\frac{x}{D_i} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) - 2\sqrt{\frac{t}{\pi D_i}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_i t}\right) \right]$$
(2-3)

式中, erfc(λ)=1-erf(λ),称为余误差函数。电极反应是直接在电极表面上进行的,将 x=0 代入式(2-3),可知在电极表面上:

$$c_{i}(0,t) = c_{i}^{0} - \frac{2v_{i}I_{0}}{nF}\sqrt{\frac{t}{\pi D_{i}}}$$
(2-4)

式(2-4)表示,无论反应粒子(v_i 和 I_0 同号)或反应产物(v_i 和 I_0 异号)的表面浓度都随 $t^{1/2}$ 而线性地变化。从式(2-4)可以看到,若 $t^{1/2} = \frac{nFc_i^0}{2v_i I_0}\sqrt{\pi D_i}$,则反应粒子 *i* 的表面浓度 下降到零。因此,经过这一段时间以后,只有依靠其它的电极反应才可能维持极化电流 密度不变。为了实现新的电极反应,电极电势会急剧变化。自开始恒电流极化到电极电 势发生剧变所经历的时间称为"过渡时间"(τ_i),则

$$\tau_i \frac{n^2 F^2 \pi D_i}{4 v_i^2 I_0^2} (c_i^0)^2$$
(2-5)

式(2-5)代回式(2-4)中,则该反应粒子的浓度变化式简化为:

$$c_{i}(0,t) = c_{i}^{0} \left[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \right]$$
(2-6)

如果知道了各种粒子表面浓度随时间的变化,并假设电极表面上的电化学平衡基本 没有受到破坏,且忽略活度系数的影响,就可以用下式来计算电极电势的瞬间值: $\varphi(t) = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF} \Sigma v_i \ln c_i(0,t)$ (2-7)

若电极反应为 $O + ne^- \rightarrow R$, 且 R 不溶, 则将 $c_R(0,t) = 常数 和 c_o(0,t) = c_o^0 \left[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \right]$ 代入 (2.7) 式并整理得

$$\varphi(t) = \ddot{\pi} \underbrace{\otimes}_{hF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}}{\tau^{\frac{1}{2}}}$$
(2-8)

如果 R 可溶,则可推出 $c_R(0,t) = c_R^0 + c_O^0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\frac{1}{2}}$ 。假定 $D_O = D_R \gtrsim c_R = 0$,则代入 (2-7) 式整理得:

$$\varphi(t) = \varphi_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau_o^{1/2} - t^{1/2}}{\tau_o^{1/2}}$$
(2-9)

式(2-9)的曲线形式见图 2-4。 在 $t = \tau_o$ 附近电极电势发生突跃,而在 $t = \frac{\tau_o}{4}$ 时,

 $\varphi_{1/4} = \varphi_e^0 \circ$

实验: 电池的恒电流充放电测试, 主要考察锂离子电池正极材料充电和放电的电压-比容量关系, 以及它们的循环性能。因为比容量=<u>电流×时间</u>, 故由图 2-4 的电势-时间曲线, 容易变为电势-比容量曲线。



本文充放电实验在新威电池测试仪上完成,电流量程 1mA,电压量程 5V。用恒电流方式对电池进行充放电,充放电的条件视实验需要不同而定(具体见结果与讨论部

分)。

2.4.5 循环伏安技术(CV)^[7]

循环伏安技术(CV)是目前电化学实验室中最常用的实验手段之一,这是因为CV 法 具有实验设备简单、检测灵敏度高、测定时间短、获得的信息丰富、理论模型成熟的优 点。循环伏安技术(CV)是线性扫描伏安法的一种,其方法原理如下所述:选择无电极反 应的某一电位为初始电位,控制研究电极的电位按指定的方向和速度随时间线性变化, 当电极电位扫描到某一个电位后再以相同的速度逆向扫描到初始电位,同时测量极化电 流随电极电位的变化关系。在循环伏安技术(CV)中扫描速度对于我们所获得的信号有非 常大的影响,如果扫描速度过快,那么双层电容的充电电流和溶液的欧姆电阻会明显增 大,对电化学信息的获取有不利的影响,如果扫描速度太慢,则由于电流的降低,检测 的灵敏度会降低,为了研究锂离子电池体系的稳态过程,我们使用比较慢的扫描速度(0.5 mV/s 以下)。

2.4.6 交流阻抗测试^[8,9]

电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, 缩写为 EIS) 在早期称为 交流阻抗(AC impedance)。阻抗测量原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的 一种方法,引用到研究电极过程中,成了电化学研究中的有力工具。

电化学阻抗谱方法是一种以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法。由于以小振幅的电信号对体系扰动,一方面可避免对体系产生大的影响,另一方面也使得扰动与体系的响应之间近似呈线性关系,这就使测量结果的数学处理变得简单。同时电化学阻抗谱又是一种频域的测量方法,它以测量得到的频率范围很宽的阻抗 谱来研究电极系统,因而能比其它常规电化学方法得到更多的动力学信息及电极界面结构的信息。因此,交流阻抗方法历来为电化学家所高度重视。

对于锂离子电池体系而言,由于电极与电解液之间的相互作用,电解液可能在电极 表面发生氧化或者还原反应,形成钝化膜,造成电极界面的阻抗增大,导致电池性能的 衰退。利用电化学阻抗谱,可以跟踪界面阻抗随实验条件的变化,有助于认识电极/电解 液界面的物理性质及所发生的电化学反应。此外,电化学阻抗谱是研究 SEI 膜的有力工 具,它可以明确得到 SEI 膜的形成、生长以及消失的过程,因为它们分别对应于电化学 阻抗谱高频区域半圆的出现、增大和减小。通过对电化学阻抗谱 Nyquist 图的模拟,可 以找到一种合适的等效电路,进一步从物理模型来深刻描述 SEI 膜的结构特征与电化学 行为。采用阻抗法测量碳负极首次阴极极化过程中的 EIS 的变化,可以分析 SEI 膜的形 成和生长过程,以及电解液中杂质以及添加剂对 SEI 膜性能的影响。研究不同循环次数、 不同贮存条件下电极的 EIS,可以得到有关 SEI 膜生长、变质和破坏的情况。

实验在 PAR2263-1 电化学综合测试仪(Princeton applied researcher, USA)上进行, 交流激励信号的振幅为 5 mV, 频率测试范围为 10⁵Hz 到 0.01 Hz。

参考文献:

- [1] 储炜, 厦门大学理学博士学位论文[D]. 厦门: 1999.
- [2] 梁栋材著. X射线晶体学基础[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [3] P Novak, J C Panitz, F joho, et al. Advanced in situ methods for the characterization of practical electrodes in lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2000, 90: 52-58.
- [4] 白春礼 扫描隧道显微术及其应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.
- [5] 张静. 金属/硅多层复合薄膜电极的制备与电化学嵌锂性能研究. 厦门大学理学博士学位论文[D]. 厦门: 2005
- [6] 朱伟. 锂离子电池正极材料 LiMn₂O₄ 与 LiFePO₄ 的制备与性能研究[D].重庆大学博士学位论文. 重庆:2004.
- [7] 田昭武等著,《电化学研究方法》,科学出版社,北京,1984.
- [8] 史美伦编著.交流阻抗谱原理及应用[M].国防工业出版社,北京:2001.
- [9] 曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].科学出版社,北京:2002.

第三章 薄膜锡负极材料的电化学制备及容量衰减机理研究

3.1 引言

随着便携式电子设备(如数码相机、手机和笔记本电脑),电动汽车(EV),混合 动力汽车等对电池性能要求的不断提高,开发高比能量锂离子电池的迫切性越来越突 出。众所周知,锂离子电池整体性能主要取决于电池材料的性能,所以研制新型高比能 量电池材料一直是锂离子电池研究的热点。负极材料作为决定电池材料整体性能的关键 之一得到广泛深入的研究。目前商品化的锂离子电池负极主要采用石墨材料。但是石墨 负极材料的理论质量比容量(372 mAh.g⁻¹)和体积比容量不高,限制了其在电动汽车等 动力设备上的应用。1997年富士公司首先发现,SnO₂作为锂离子电池负极材料具有高的 质量比容量和体积比容量,从此锡及锡基负极材料引起了广泛的关注^[1]。但是,锡作为 锂离子电池负极材料的主要缺点是其在与锂合金化的过程中体积膨胀率大。目前的解决 方法主要有三个:(1)合成薄层,小颗粒尺寸电极来缓解部分体积膨胀^[2,3];(2)与非活 性金属形成合金^[4,5];(3)与活性材料形成复合物^[6-9]。由于薄膜金属的制备较为容易,金 属电极在薄膜电池中的应用引起了极大的研究兴趣。然而,对薄膜负极材料容量衰减机 理,特别是从界面角度对容量衰减机理的研究还有待深入。本章通过电镀的方法制备薄 膜锡负极,通过充放电循环、循环伏安扫描、交流阻抗、扫描电子显微镜(SEM)和X 射线衍射(XRD)等方法对薄膜锡电极容量衰减机理进行了研究。

3.2 电极的制备及表征

薄膜锡电极通过电镀的方法制备。首先将5g锡酸钠溶解于100 mL 蒸馏水中,过 滤得到澄清滤液。用氢氧化钠调节溶液 pH 值到 11~13,然后添加蒸馏水使镀液体积为 200 mL。电镀用的铜片基底首先用丙酮擦洗除去表面的油污,然后用稀盐酸浸泡片刻除 去表面少量氧化物。在50℃条件下,控制电流密度为1A.dm⁻²电镀 10 min 得到薄膜锡 电极,相应的薄膜厚度约为1.5 μm。将电极置于真空干燥箱内,在80℃条件下干燥 24 h。 XRD 分析在 X'pert PRO X-射线衍射仪上完成,以 Cu 靶 Kα 线为辐射源,管电压 40kV,管电流 30mA,扫描范围 25~80度,步长 0.016度,每步时间 15 s。样品的 SEM 形貌观察在 LEO1530 型扫描电子显微镜上进行。

在研究中,以锂片为负极,薄膜锡为正极,碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和 碳酸二乙酯(DEC)(体积比为1:1:1)为电解液,Celgard 2300隔膜。在充满氩气的手 套箱中组装成 2025型扣式电池,然后在新威 BTS 高性能电池测试仪上,以100 mA.g⁻¹ 的倍率进行充放电测试。以锂片为辅助电极和参比电极,以薄膜锡为研究电极,碳酸乙 烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)(摩尔比为1:1:1)为电解液,在 自制三电极体系中,用上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 进行循环伏安和电化学阻抗 测试。循环伏安实验中,电位扫描速度为0.02 mV.s⁻¹。电化学阻抗实验中的频率范围为 10⁵~10⁻² Hz,施加的交流信号振幅为5 mV。在进行阻抗测试前,电极在极化电位平衡 1.5 h。电化学阻抗结果利用 Zview 软件进行分析。

3.3 结果与讨论

3.3.1 薄膜锡电极结构表征

图 3.1 是薄膜锡电极的 XRD 衍射图,观察到的主要衍射峰具有四方晶型锡的衍射特征。但在 40°和 46°附近出现了两个杂质峰,可归因于电镀过程中有杂相与四方晶型锡共沉积所致。



图 3.1 薄膜锡电极的 XRD 衍射图

3.3.2 薄膜锡电极的充放电特性

薄膜锡电极的前两周充放电曲线和微分容量曲线如图 3.2 所示。从首次放电(嵌锂) 曲线和微分容量曲线可以看到,在0.70,0.55 和 0.42 V 附近分别出现了电位平台。这三 个电位平台分别对应 Sn、Li₂Sn₅ 和 LiSn 相的嵌锂电位平台^[10]。由首次充放电曲线还可 以看出电极的首次库仑效率(脱/嵌锂效率)较低(只有 70%左右)。造成这种现象的原 因可能是电极表面形成了固体电解质界面膜(SEI 膜)。由首次充电(脱锂)曲线和相应 的微分容量曲线中得到薄膜锡电极在 0.45,0.55,0.70 和 0.76 V 分别出现电位平台。图 3.3 中的循环性能曲线指出,经过 10 周循环后薄膜锡电极的容量迅速下降,其原因在下 面的研究中讨论。



3.3.3 薄膜锡电极循环伏安特性

图 3.4 是薄膜锡电极的循环伏安曲线,可看出薄膜锡电极在嵌锂过程中分别在 0.66, 0.54 和 0.31 V 出现还原电流峰,在脱锂过程中则分别在 0.50, 0.63, 0.81 V 出现氧化电流峰,这与充放电过程中电位平台基本一致。



图 3.4. 薄膜锡电极的循环伏扫描曲线,扫描速度 v=0.02 mV.s⁻¹.





图 3.5 一些极化电位下典型的 Nyquist 图

图 3.5 给出一些电位下典型的 Nyquist 图。开路电位(2.6 V)下的 Nyqiust 曲线由高 频圆弧(HF)和低频斜线组成(如图 3.5a),这是典型的阻塞电极特征。当极化电位降低 到 1.2 V 时,中频和低频段出现一个新的圆弧,但是斜线消失,说明在此频率区间不发 生锂离子在电极内部的扩散过程。在 1.2~0.3 V 区间(如图 3.5b~5f), Nyquist 曲线均由 高频圆弧和中低频圆弧组成,且高频圆弧半径逐渐增大。其中高频圆弧代表与锂离穿过 电极表面 SEI 膜相关的阻抗,中低频圆弧代表锂离子在 SEI 膜和活性材料表面的电荷传 递阻抗^[11,12]。当极化电位低于 0.3 V 以后(如图 3.5g~5i),中低频圆弧迅速减小,归因于 锂离子大量嵌入导致电荷传递阻抗迅速减小^[11]。

结合我们的实验结果,针对极化电位为 1.2V~0.3V 的 Nyquist 图,我们设计出图 3.6 所示的等效电路。其中 *R*_s代表电解液电阻, *R*₁和 CPE₁代表与 SEI 膜相关的电阻和相应的膜电容, *R*₂和 CPE₂代表电荷传递电阻和相应的双电层电容。 CPE 的导纳响应式表示如下:

 $Y = Y_0 \,\omega^n \cos(n \,\pi/2) + iY_0 \,\omega^n \sin(n \,\pi/2) \tag{3-1}$

其中 ω 为角频率, *i* 为虚数单位 $\sqrt{-1}$, 当*n*=0 时, CPE相当于一个电阻; 当*n*=1, CPE 相当于一个电容; 当*n*=-1时, CPE相当于一个电感。



图 3.6.1.2V~0.3V 极化电位区间阻抗等效电路模型

图 3.7 为模拟得到的 *R*₁和 CPE₁-n 随极化电位的变化。可以看到,当极化电极电位 从 1.2 V 降低到 0.8 V, *R*₁缓慢增加,在 0.8~0.5 V 区间 *R*₁迅速的增加。上述结果说明 不同电位下因 EC 的还原产物不同,导致不同的膜电阻^[13]。当极化电位从 1.0 V 变化到 0.8 V 的过程中 CPE₁-n 迅速增加,指示 SEI 膜的生成。*R*₁的值远大于常规石墨电极的 *R*₁,说明薄膜锡电极表面对电解液分解的催化活性更强^[14],同时也是导致锡负极材料首 次不可逆容量很大的一个重要原因。在 0.5~0.4 V 区间 *R*₁缓慢增加,当极化电位小于

- 64 -

0.4 V 以后, *R*₁迅速下降。我们认为产生这种现象的原因是薄膜锡电极在与锂合金化过程中体积膨胀所致。众所周知,锡与锂合金化是分步进行的,且每步的嵌脱锂电位差别很大。表 3.1 为文献 15 给出的不同合金的嵌/脱锂电位,可以看到 0.4 V 时电极主要以LiSn 相存在。表 3.2 列出不同Li-Sn 合金的密度,其数据是运用 XRD 分析软件(X'pert Highscore)对实验数据进行分析时,从其附带的数据库(JCPDS databases)中获得。从中可知,当薄膜锡电极由Li₂Sn₅向LiSn 相转变过程中其密度变化最大(由 6.21 g.cm⁻³)4.28 g.cm⁻³),所以体积膨胀率也是最大。如此大的体积膨胀使覆盖在电极表面的SEI 膜破裂,导致极化电位小于 0.4 V 后 *R*₁快速减小。



图 3.7 R1和 CPE1-n 随极化电位的变化

Lithiation/delithiation process	plateau potential / V (vs.		
Li ⁺ /Li)			
$\operatorname{Sn} + 2/5 \operatorname{Li}^+ + 2/5 e^- \rightarrow \operatorname{Li}_2 \operatorname{Sn}_5$	$\sim 0.7 V$		
$Li_2Sn_5 + 3/5 Li^+ + 3/5 e^- \rightarrow LiSn$	$\sim 0.6 V$		
$LiSn + 3/2 Li^+ + 3/2 e^- \rightarrow Li_5Sn_2$	$\sim 0.4 V$		
$Li_5Sn_2 + x Li^+ + x e^- \rightarrow Li_{5+x}Sn_2$	0.4V 以下		

表 3.1 嵌/脱锂过程和相应的平台电位^[15]

表 3.2 不同 Li-Sn 合金的密度

Alloys	Sn	Li_2Sn_5	LiSn	Li_5Sn_2	Li ₁₃ Sn ₅
Li_7Sn_2					
Density (g.cm ⁻³)	7.29	6.21	4.28	3.56	3.46
2.99					

图 3.8 给出 *R*₂和 CPE₂-n 随极化电位的变化。当电位从 1.2 V 降低到 0.8 V, *R*₂缓慢 减小。在此区间没有锂的嵌入,主要是吸附阻抗。极化电位在 0.8~0.65 V 区间 R₂迅速 减小,归因于在 0.7 V 开始有锂的嵌入(如图 3.2 和图 3.4),导致电荷传递电阻减小,即 *R*₂减小。当极化电位在 0.65V~0.3V 区间内,锂离子开始大量嵌入,*R*₂本应该迅速 减小,但是实验结果 *R*₂ 减小比较缓慢。我们认为造成这种现象的主要原因是在 0.65~0.3 V 电位区间 SEI 膜迅速增长,导致锂离子的传递变得很困难,所以 *R*₂ 减小比较缓慢。[1]



图 3.8 R₂和 CPE₂-n 随极化电位的变化

3.3.5 薄膜锡电极的表面结构表征

图 3.9 是薄膜锡电极的充放电前(如图 3.9a)和充放电 30 周后(如图 3.9b)的扫描 电子显微(SEM)图。充放电前薄膜锡电极主要由不规则的立方粒子组成。而电极经过 30 周充放电循环后,锡粒子发生了严重的聚集和龟裂,且部分活性材料脱落。显然,这也 是造成薄膜锡电极容量衰减的一个重要原因。



图 3.9 薄膜锡电极充放电前(a)和充放电循环 30 周后(b)的扫描电镜图

3.4 本章小结

通过电镀的方法制备锂离子电池负极材料薄膜锡电极,运用 SEM、CV 和 EIS 等方 法对其进行了深入研究,获得对锡电极容量衰减机理的认识。研究结果指出薄膜锡电极 在首次充放电过程中生成了具有很大阻抗的 SEI 膜,是导致首次不可逆容量很大的主要 原因。薄膜锡电极容量衰减的主要原因归结为两个方面:(1) 嵌锂过程中电极体积膨胀 较大导致 SEI 膜破裂,不能有效地保护电极材料;(2) 充放电循环使电极材料粉化、龟 裂脱落。薄膜锡电极的界面过程是一个复杂的过程,深入认识其规律将有助于采取措施 改善薄膜锡电极的循环性能。

参考文献

- Idota, Y.; Kubota, T.; Matsufuji, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. Science, 1997, 276, 1395
- [2] Nam, S. C.; Yoon, Y. S.; Cho, W. I.; cho, B.W.; Chun, H. S. and Yun, K. S. Reduction of Irreversibility in the First Charge of Tin Oxide Thin Film Negative Electrodes. Journal of The Electrochemical Society. 2001, 148: A220-A223
- [3] Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Kamino, M. and Fujitani, Shin. Advanced Structures in Electrodeposited Tin Base Negative Electrodes for Lithium Secondary Batteries. Journal of The Electrochemical Society. 2003, 150: A679-A683
- [4] Lianbang Wang, Shingo Kitamura, Tsukasa Sonoda, Keigo Obata, Shigeo Tanase, and Tetsuo Sakai, Electroplated
 Sn-Zn Alloy Electrode for Li Secondary Batteries, Journal of The Electrochemical Society. 2003, 150: A1346-A1350

- [5] Weihua Pu, Xiangming He, Jianguo Ren, Chunrong Wan and Changyin Jiang. Electrodeposition of Sn–Cu alloy anodes for lithium batteries. Electrochimica Acta, 2005, 50: 4140-4145
- [6] Wei Xiang Chen, Jim Yang Lee and Zhaolin Liu. The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb_{0.5} as Li-ion battery anodes. Carbon, 2003, 41: 959-966
- [7] Xiaodong Wu, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen and Xuejie Huang. Surface compatibility in a carbon–alloy composite and its influence on the electrochemical performance of Li/ion batteries. Carbon, 2004, 42: 1965-1972
- [8] Z.P. Guo, Z.W. Zhao, H.K. Liu and S.X. Dou. Electrochemical lithiation and de-lithiation of MWNT–Sn/SnNi nanocomposites. Carbon, 2005, 43: 1392-1399
- [9] J. Xie, X.B. Zhao, G.S. Cao and M.J. Zhao. Electrochemical performance of CoSb₃/MWNTs nanocomposite prepared by in situ solvothermal synthesis, Electrochimica Acta, 2005, 50: 2725-2731
- [10] Courtney, I. A.; Tse, J. S.; Hanfner, J. and Dahn, J.R.. Physical Review B, 1998, 58, 583
- [11] Hong Li, Xuejie Huang and Liquan Chen, Electrochemical impedance spectroscopy study of SnO and nano-SnO anodes in lithium rechargeable batteries, Journal of Power sources, 1999, 81-82: 340-345
- [12] Aurbach, D.; Nimberger, A.; Markovsky, B.; Levi, E.; Sominski, E. and Gedanken, A. Nanoparticles of SnO Produced by Sonochemistry as Anode Materials for Rechargeable Lithium Batteries . Chem. Mater. 2005, 14, 4155
- [13] Naji, J. Ghanbaja, B. Humbert, P. Willmann and D. Billaud. Electroreduction of graphite in LiClO₄-ethylene carbonate electrolyte, Characterization of the passivating layer by transmission electron microscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy, Journal of Power Sources, 1996, 63:33-39.
- [14] Beattie,S.D.; Hatchard, T.; Bonakdarpour,A.; Hewitt,K.C. and Dahn, J.R. Anomalous, High-Voltage Irreversible Capacity in Tin Electrodes for Lithium Batteries.J. Electrochem. Soc. 2003, 150: A701-A705
- [15] Winter, M.; Besenhard, J.O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, Electrochimica Acta, 1999, 45: 31-50

第四章 不同集流体上锡铜合金负极材料的电化学制备及性能

4.1 引言

锡铜合金具有结构稳定、价格便宜、导电性好以及充放电容量高等优点,是锂离子 电池石墨负极材料的替代材料之一^[1]。锡铜合金中的电化学活性成分是 Cu₆Sn₅ 合金。 目前锡铜合金存在的主要问题仍然是充放电过程中体积变化大,使活性材料从集流体脱 离,容量迅速衰减。解决方法主要有:(1)采用电沉积法,但目前文献报道很难直接电 镀获得 Cu₆Sn₅ 合金,因此主要采用电沉积锡和铜镀层,然后进行热处理^[2-4],但该方法 工艺复杂;(2)化学还原法制备纳米材料,可部分缓解体积膨胀,但效果不好;(3)采 用碳纸作为基底,不仅可防止活性材料的脱落,而且还可缓解体积膨胀,但集流体成本 较高^[5];(4)掺杂其他元素,可以防止晶体骨架塌陷^[6]。此外,虽然目前人们对 Cu₆Sn₅ 合 金的嵌锂机理虽有了较深入的了解,但对其与商业电解液的相容性却研究较少。

本章运用直接电镀法在不同集流体上制备高含锡量的锡铜合金(Cu₆Sn₅)合金,分别 对其晶体结构、表面形貌和充放电性能进行了表征。同时运用电化学阻抗谱研究了锡铜 合金电极与商业电解液的界面特性,揭示了电极的容量衰减机理。

4.2 锡铜合金电极的制备及电池的装配

分别以光滑铜片、泡沫铜和粗糙铜箔为基底,通过电镀(电镀工艺见 2-1)制得锡铜合金。电镀前,光滑铜片、泡沫铜和粗糙铜箔分别经过丙酮擦洗除去表面油污,盐酸浸蚀除去表面氧化物。电池装配之前,电镀制得的样品在 80 ℃下真空干燥 24 h,除去痕量水分。2025 型扣式电池和玻璃三电极电池均在充满氩气的手套箱中组装。2025 型 扣式电池的装配如图 2.1,以锡铜合金电极为工作电极,锂片为对电极,电解液为含 1mol/L LiPF₆ 溶于 EC(碳酸乙烯酯)/DMC(碳酸二甲酯)/DEC(碳酸二乙酯)(体积 比为 1:1:1)的有机溶液(由张家港市国泰华荣化工新材料有限公司提供),采用 Celgard 2400 膈膜。三电极模拟电池采用密封玻璃电解池,电解池和锡铜合金电极(工作电极) 的位置如图 2-2 所示,采用锂条为对电极和参比电极,分别将各个电极夹在相应夹子上, 加入适量电解液,密封后移出手套箱。充放电测试以 2025 型扣式电池为研究体系,在 BTS 高性能电池测试仪(深圳新威电子有限公司生产)上完成。文中无特别注明时,循环伏安和交流阻抗测试均以玻璃三电极为研究体系,在 PAR2263-1 电化学综合测试仪 (Princeton Applied Research, USA)上进行。循环伏安中的电位扫描速度 0.1 mV/s,交

流阻抗测试中的交流激励信号的振幅为 5 mV,频率测试范围从 10^5 Hz 到 0.01 Hz。

4.3 锡铜合金电极的晶体结构和组成研究

图 4.1 给出在光滑铜片(图 4.1 a)、泡沫铜(4.1 b)和粗糙铜箔(4.1 c)上电镀所得锡铜 合金的 XRD 图。由图可观察到在三种不同基底上的锡铜合金的主要成分为 Cu₆Sn₅ 合金 相,同时含有少量 Sn。其中粗糙铜箔上的峰强度最大,晶型最完善;泡沫铜上峰强度 最弱,且部分 Cu₆Sn₅ 合金的衍射峰未出现。

为获得锡铜合金中 Sn 和 Cu 组分的含量,我们测试了镀层的俄歇谱。图 4.2 给出由 俄歇谱测试得到的合金镀层中 Sn 和 Cu 组分随刻蚀时间(镀层厚度)的变化。由图可得 出金属镀层中元素分布可分为三个区域:表层区域主要由 Sn 组成;镀层内部铜含量 60 %左右, Sn 含量 40%左右,且在一个较宽的厚度范围内保持稳定;接近基底区域随 Cu 含量增大, Sn 含量减小。



图 4.1 光滑铜片(a)、泡沫铜(b)和粗糙铜箔(c)上锡铜合金的 XRD 图



4.4 Cu₆Sn₅合金的充放电性能

光滑铜片、泡沫铜和粗糙铜箔上锡铜合金的充放电行为如图 4.3、图 4.4 和图 4.5。 图 4.3 a 给出了光滑铜片上 Cu₆Sn₅ 合金的充放电曲线。由图可观察到,首次放电曲线给 出两个电位平台,即 0.3 V 附近和接近 0.0 V 附近的电位平台。随着充放电次数的增加, 0.3 V 电位平台逐渐移至 0.4 V 附近,同时接近 0.0 V 附近的电位平台变得更加明显(如 第 10 周循环),该现象的出现主要由于初始几周循环时电化学极化较大,而在随后的循 环中极化逐渐减小所致。以上过程的电化学反应式如下^[7-11]:

放电 (嵌锂) 阶段: 1/5Cu₆Sn₅ + 2Li → Li₂CuSn+1/5Cu (4-1)

$$\text{Li}_{2}\text{CuSn} + 2.4\text{Li} \longrightarrow \text{Li}_{44}\text{Sn} + \text{Cu}$$
 (4-2)

充电(脱锂)阶段:
$$\text{Li}_{4,4}\text{Sn} \longrightarrow \text{Li}_{4,4,x}\text{Sn} + x\text{Li}$$
 (4-3)

$$\operatorname{Li}_{4.4-x}\operatorname{Sn} + \operatorname{Cu} \longrightarrow \operatorname{Li}_{2}\operatorname{Cu}\operatorname{Sn} + (2.4-x)\operatorname{Li}$$
(4-4)

$$\text{Li}_2\text{CuSn} \longrightarrow \text{Li}_{2-x}\text{CuSn} + x \text{Li}, \text{ for about } 0 < x < 1$$
 (4-5)

 $Li_{2-x}CuSn \longrightarrow 1/6 Cu_6Sn_5 + (2 - x) Li$ (4-6)

由充放电曲线还可观察到,随着充放电循环周数进一步增加,电位平台开始消失,

至 39 周循环时几乎转变为一条斜线,这主要是由于反复充放电致使合金电极不能完全 在 Cu₆Sn₅合金与 Li_{4.4}Sn 和 Cu 之间转换,代表 Cu₆Sn₅合金晶型变化的电位平台消失。 从光滑铜片上 Cu₆Sn₅合金的循环性能曲线(图 4.3b)可知,Cu₆Sn₅合金的初始容量较 高(放电容量为 677.4mAh/g,充电容量为 542.1mAh/g),首次库伦效率为 80.0%,但经 39 周充放电循环后,可逆容量迅速下降,且库伦效率仅保持在 85.0%左右。



图 4.3 光滑铜片上 Cu₆Sn₅ 合金电极的电压曲线 a, 循环性能曲线 b

图 4.4 给出泡沫铜上 Cu₆Sn₅ 合金的充放电曲线和循环性能曲线。其中前 5 周循环在 25 mA/g 的倍率下充放电, 5 周后在 50 mA/g 的倍率下充放电。由首次放电曲线可看出, 放电曲线主要由 0.4 V 和 0.1 V 两个电位平台组成,分别对应于 Cu₆Sn₅ 相转变为 Li₂CuSn 相和 Li₂CuSn 相转变为 Li_{4.4}Sn 相。其中高电位平台与光滑铜片上 Cu₆Sn₅ 合金的高电位 平台长度基本一致, 但是 0.1V 电位平台明显增长,这主要是其高表面积导致电化学极 化减小导致的。与光滑铜片上的 Cu₆Sn₅ 合金相似,电极经过多次循环后充放电曲线的 电位平台逐渐消失。由循环性能曲线可知,首次库伦效率为 90.3%,第 2 周循环后保持 在 95.0%左右,明显优于光滑铜片上的 Cu₆Sn₅ 合金。同时由图 4.4 b 还可得出其循环性 能也优于光滑铜片上的 Cu₆Sn₅ 合金。

粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金的充放电曲线和循环性能曲线如图 4.5 所示。其放电曲线与 光滑铜片和泡沫铜上 Cu₆Sn₅ 合金相似,也分为两个电位区域,且随着循环次数的增加, 其特征放电电位平台也消失。这同样与合金的可逆性有关。从其循环性能曲线可知首次 库伦效率为 87.7%,明显高于光滑铜片上的 Cu₆Sn₅ 合金,略低于泡沫铜上的 Cu₆Sn₅ 合 金,经过首次循环后均保持在90.0%以上。从循环性能曲线同时可观察到,Cu₆Sn₅合金 经过 50 周循环后容量保持率仍然高达 75%。比较以上三种集流体上 Cu₆Sn₅合金的循环 性能曲线可得出,粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅合金的循环性能既优于光滑铜片上的 Cu₆Sn₅合金 也优于泡沫铜上的 Cu₆Sn₅合金。



图 4.4 泡沫铜上 Cu₆Sn₅ 合金电极的电压曲线 a 和循环性能曲线 b



图 4.5 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金电极的电压曲线 a 和循环性能曲线 b

4.5 Cu₆Sn₅合金的表面形貌表征

光滑铜片上 Cu₆Sn₅ 合金电极充放电前后的表面形貌如图 4.6 所示。可看出,铜片上 电镀所制 Cu₆Sn₅ 合金具有光滑的表面(图 4.6a, 4.6b),但经过 39 周充放电循环后表面 出现了严重的龟裂(图 4.6 c, 4.6 d),且活性材料部分脱落,这是导致该结构电极材料容 量衰减的一个重要原因。



图 4.6 光滑铜片上 Cu₆Sn₅ 合金电极充放电前(a, b) 和充放电 39 周后(c, d) 的 SEM 图

泡沫铜上 Cu₆Sn₅ 合金镀层的表面形貌如图 4.7。泡沫铜具有三维宏孔的网状结构, 其中组成网状结构的基质上还存在大量的微孔(如图 4.7a),这些微孔可以增大基底的 表面积,同时也使得 Cu₆Sn₅ 合金镀层能够更加牢固地沉积在泡沫铜上。图 4.7b 是泡沫 铜上沉积了 Cu₆Sn₅ 合金后的表面形貌图。由局部放大图可以看出,Cu₆Sn₅ 合金沉积在 泡沫铜表面基本延续了泡沫铜的表面形貌(具有微孔结构),同时出现了一个一个突起 的"岛"状物,这有利于缓解充放电过程中的体积变化^[22]。图 4.7 c 给出 Cu₆Sn₅ 合金电 极首次放电(嵌锂)完毕的 SEM 图,可观察到电极表面覆盖了一层较厚的 SEI 膜,同 时出现了微小的裂痕。当电极充放电 50 周后(如图 4.7d),电极表面出现了较明显的裂 痕和聚集现象,但是并无明显的活性材料脱落现象,显然是由于在泡沫铜基底表面的微 孔结构提高了材料与基底的结合力。同时,本文制备的 Cu₆Sn₅ 合金以无数"小岛"的 形式存在,这样可以极大地减小体积膨胀带来的影响。另外,泡沫铜具有一定的延展性, 可以减小合金与基底的应力。以上各种原因均可使 Cu₆Sn₅ 合金电极循环性能得到提高。



图 4.7 泡沫铜 (a), 泡沫铜上 Cu₆Sn₅ 合金 (b), 首次放电完毕 (c) 和充放电 50 周后 (d) 的 Cu₆Sn₅ 合金的 SEM 图

图 4.8 为粗糙铜箔和粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金表面的 SEM 图。由图可观察到,粗糙铜箔表面由大量尺度为 5 μm 左右,各自分离的小岛组成(图 4.8 a, 4.8 b)。当粗糙铜箔 上电镀 Cu₆Sn₅ 合金后,电极表面变得更加粗糙,合金延续了铜箔的表面形貌,仍然由 大量的小岛组成,且小岛之间有一定的缝隙。

Cu₆Sn₅合金经不同循环次数的表面形貌示于图 4.9。由图 4.9 a 和图 4.9 b 可以看出, 经过首次放电完毕后,电极表面变得平整而光滑,这主要是 Cu₆Sn₅ 合金放电过程中体 积膨胀导致合金材料填满表面的缝隙,从而表面变得平整光滑;当电极经过1周循环后 (图 4.9 c 和图 4.9 d)后,表面由更加分离的小岛组成,且小岛表面略有突起,这主要 归因于合金电极在嵌锂过程中的体积膨胀在随后的脱锂过程中不能完全收缩到原始状 态所致。同时,我们由图 4.9 d 可清晰观察到合金电极表面被一层膜所覆盖(即 SEI 膜)。 当电极循环 5 周后 (图 4.9 e 和图 4.9 f),表面的岛状物更加分离,主要是由于 Cu₆Sn₅ 合金体积变化所致。但当电极循环 50 周后(4.9 g 和图 4.9 h),表面却变得比较光滑,这 主要是由于多次充放电循环后,合金电极不能再在光滑表面和岛状表面间可逆变化,体积基本无收缩。同时我们观察到,经过 50 周充放电循环后,活性材料与基底结合仍然很好,未出现明显粉化和脱落,这也是其循环性能提高的一个主要原因。



图 4.8 粗糙铜箔 (a, b) 和粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金 (c, d) 的 SEM 图



图 4.9 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金首次放电完毕(a, b)、充放电 1 周(c, d)、 充放电 5 周(e, f) 和充放电 50 周后(g, h)的 SEM 图

4.6 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅合金的 CV 研究

图 4.10 给出粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金的 CV 图。由图可看出在首次嵌锂过程中,曲 线在 1.66 V 附近出现了一个较小的电流峰,且随着循环次数增加,此电流峰也增大,在 第二周循环时,电流峰移至 1.56 V。根据文献报道和结合我们的实验体系,我们认为该 电流峰主要是由于水的还原以及电解液的分解所致。同时,由于 Cu₆Sn₅ 合金在嵌锂过 程中体积膨胀,增大了活性材料的表面积,所以随着循环次数的增加,该电流峰值也增 大。因此,我们在选择 Cu₆Sn₅ 合金充放电的电压范围时上限电位应低于 1.5 V。在首次 嵌锂过程中我们还可观察到曲线在 0.68 V 和 0.28 V 和 0.0 V 附近分别给出了电流峰,其 中 0.68 V 处的电流峰可归因于活性材料中少量纯锡的嵌锂峰,此峰随着循环次数的增加 也逐渐增大,归因于脱锂过程中部分锡不能完全转变为 Cu₆Sn₅ 合金造成,此现象在充 放电曲线中也可观察到。0.28 V 和 0.0 V 附近的电流峰是 Cu₆Sn₅ 合金造成,此现象在充 放电曲线中也可观察到。0.28 V 和 0.0 V 附近的电流峰是 Cu₆Sn₅ 合金的特征嵌锂峰,分 别对应于 Cu₆Sn₅ 相转变为 Li₂CuSn 相和 Li₂CuSn 相转变为 Li_{4.4}Sn 相。该两个峰的峰值 在前 3 周的循环中无明显变化。CV 曲线中的脱锂过程比较复杂,在 0.5 V,0.67 V,0.75 V 和 0.83 V 分别给出电流峰,这是由于脱锂过程经历了如 4-3~4-6 所示的复杂过程所致。



图 4.10 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金的 CV 图, 扫描速度 v=0.1 mV/s

4.7 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金的 EIS 研究

4.7.1 Cu₆Sn₅ 合金阻抗谱的基本特征

图 4.11 给出了粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在首次嵌锂过程的阻抗谱。由图可观察到开 路电位 2.8 V 时, 阻抗谱由一段曲率半径很大的圆弧组成, 表现为阻塞电极特征, 即无 锂离子的嵌入/脱出。当电极电位极化到 1.2 V 时,高频区域出现一个新的圆弧,同时中 低频圆弧曲率半径开始减小:当电极电位负移至 0.4 V 时,中频区域出现一段较小圆弧, 同时低频圆弧曲率半径进一步减小,逐渐转变为一个半圆。但当电极电位进一步降低, 低频圆弧的曲率半径又开始变大,至0.3V时,低频圆弧完全转变为一条斜线;当电极 电位低于 0.1 V 后,低频区域重新出现了一段圆弧,同时中频圆弧却基本消失。根据文 献报道和实验结果, 1.2 V开始出现的高频圆弧代表锂离子穿过表面 SEI 膜的阻抗^[12-17], 我们将中频圆弧归结于电荷传递阻抗,低频圆弧归结于相变阻抗^[18-21]。庄全超等^[22,23] 对LiCoO2和LiMn2O4的研究中,阻抗谱也给出3段圆弧,将中频圆弧归结于电子阻抗, 低频圆弧归结于电荷传递阻抗。但是对于 Cu₆Sn₅ 合金而言,电子电导率很高,所以 Nyquist 图中不可能出现代表电子阻抗的弧;同时如果将低频圆弧归结于电荷传递阻抗 的话,其曲率半径应该随电极电位的降低而减小,而实验结果是在整个嵌锂电位区间内 其曲率半径很大,且随电位降低逐渐转变为一条直线,然后再次转变为一段圆弧,这一 现象不符合电荷传递阻抗的特征。同时我们从充放电曲线中可观察到在 0.4 V 附近给出 一个明显的电位平台,对应于 Cu₆Sn₅ 相转变为 Li₂CuSn 相,由于产生了新的 Li₂CuSn 相,所以出现了新的 Cu₆Sn₅/Li₂CuSn 相界面,且由于 Cu₆Sn₅相和 Li₂CuSn 相的物理化 学性质差别很大,导致在阻抗谱中的时间常数有较大差别,最终产生了低频圆弧。但当 电位降低到 0.3 V 时,由于相变不明显导致低频圆弧转变为代表扩散的斜线。但当电极 电位降低到到 0.1V 以下时,由于出现了新的相变(Li₂CuSn 相转变为 Li₄₄Sn 相),因此 低频区域又出现了新的圆弧。众所周知,石墨、LiCoO2和 LiMn2O4 体系中锂离子是在 二维(石墨和LiCoO2)和三维通道(LiMn2O4)中传输,体积变化较小,体相内部物理 化学性质变化不大,未出现新的相界面,所以并不出现代表相变阻抗的圆弧,低频区域 只出现代表体相扩散的斜线。

由上面的讨论可知, Cu₆Sn₅ 合金相变过程主要发生在 0.4V 和 0.1V 附近的放电区, 电位范围很小,所以采用控电位的方法不能很好地分离高中低频圆弧。为了克服以上缺

- 79 -

点,我们采用恒流放电的方式测试电极经过不同充放电容量后的阻抗谱,这样可以更好 地研究放电平台区的动力学过程。我们以粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金为工作电极,锂片为 对电极和参比电极,先恒流放电一定时间,然后在开路电位下停留一小时,测试其阻抗 图。该方式可以更好的模拟实际电池体系。图 4.12 给出粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在不同 恒流放电阶段的阻抗谱。由图可观察到当电极放电 5 mAh/g 后,高频出现一个半圆,中



图 4.11 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金首次嵌锂过程的阻抗图



图 4.12 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在不同恒流放电阶段的阻抗谱

低频为一段较大的圆弧,指示 SEI 膜的生成。当电极进一步放电到 10 mAh/g 时,中低 频圆弧曲率半径开始变小,同时出现了代表锂离子扩散的斜线。当电极继续放电到 50 mAh/g 时,阻抗谱分为了 3 段,即高频圆弧、中频圆弧和低频圆弧。其中高频圆弧代表 SEI 膜阻抗,中频圆弧代表电荷传递阻抗,低频圆弧代表相变阻抗。当电极放电 70 mAh/g

后,中频圆弧转变为一个完整的半圆,此时对应于电极在 0.4 V 的放电区。当该电极放 电 247mAh/g 后,低频圆弧转变为斜线,说明此时 0.4 V 附近的放电结束,这一结果可 以由其充放电曲线得到证实(充放电结果显示 0.4 V 附近的放电容量约 250 mAh/g)。与 电位极化法所得结果略有不同的是,当电极放电完毕(602 mAh/g)时,低频圆弧并未出现, 该现象有待进一步探讨。

4.7.2 Cu₆Sn₅ 合金电极嵌锂模型

根据文献报道^[18,24],电极在首次阴极极化过程中必须经历如下的动力学过程:锂离 子穿过表面 SEI 膜的传输,电荷传递,锂离子在电极内部的扩散以及电极材料晶体结构 转变。上述动力学过程表现在交流阻抗谱中的对应特征如图 4.13。根据文献报道并结合 实验结果,我们提出了如图 4.14 所示的锂离子传输模型:锂离子首先穿过表面 SEI 膜, 产生高频阻抗弧;然后穿过 SEI 膜到达电极表面,在 SEI 膜和电极界面出现电荷传递, 产生中频阻抗弧;最后在 Cu₆Sn₅ 合金电极内部扩散,同时合金嵌锂产生新的相 Li₂CuSn, 从而产生了新的相界面 Cu₆Sn₅/Li₂CuSn,导致低频阻抗弧的产生。Li₂CuSn 相转变为 Li_{4.4}Sn 相的过程与 Cu₆Sn₅相转变为 Li₂CuSn 的过程相似,在此处未给出。



图 4.13 嵌锂材料的阻抗谱^[24]

4.7.3 EIS 等效电路的选取

根据文献并结合实验结果我们提出了两种等效电路对实验数据进行模拟,如图4.15 和图4.16所示。当阻抗谱为两段圆弧和一条斜线组成时运用等效电路1进行模拟,当阻抗 谱为3段圆弧组成时运用等效电路2进行模拟。其中*R*_s代表欧姆电阻,*R*_{SEI}、*R*_{ct}和*R*_p分别

图 4.14 Cu₆Sn₅ 合金电极的嵌锂动力

为SEI膜电阻、电荷传递电阻和晶体相变电阻,SEI膜电容*C*_{SEI}、双电层电容*C*_{dl}、晶体相 变电容*C*_p以及扩散阻抗分别用恒相角元件(CPE)*Q*_{SEI}、*Q*_{dl}、*Q*_p和*Q*_D表示。CPE的导纳 响应表达式如下:

$$Y = Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jY_0 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$
(4-7)

其中 ω 为角频率, j为虚数单位 $\sqrt{-1}$ 。当n=0时, CPE 相当于一个电阻; n=1则相当于一个电容, n=0.5则相当于 Warburg 阻抗^[25]。在本研究中, Y_0 被当作一个假电容。



图 4.15 Cu₆Sn₅ 合金的 EIS 的等效电路 1.



图 4.17 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在 0.375V 时的阻抗数 据及其由图 4.16 等效电路模拟所得结果

Parameters	Simulation results	error	Error%
R _s	23.64	0.6718	2.8418
R _{SEI}	3.945	0.97461	24.705
Q _{SEI} -Y ₀	1.6182E-5	7.46E-6	58.46
Q _{SEI} -n	0.89794	0.07707	8.5826
R _{ct}	13.27	3.2806	24.722
Q _{dl} -Y ₀	0.015616	0.002749	17.605
Q _{dl} -n	0.30343	0.06708	22.108
R _P	72.27	1.8067	2.4999
Q _P -Y ₀	0.04334	0.1445	3.3306
Q _P -n	0.73263	0.009159	1.2502

表 4.1 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在 0.375V 时的模拟参数值及其误差

图 4.17 给出粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在 0.375V 时的阻抗数据以及由图 4.16 等效电路模拟所得结果,由图可看出模拟结果能够与实验结果基本吻合。表 4.1 给出了粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在 0.375V 时的模拟参数值及其误差,由表可知绝大部分模拟参数误差较小。图 4.17 和表 4.1 均证实所提出的等效电路是合理的。


Parameters	Simulation results	error	Error%
R _s	16.77	0.034115	0.20343
R _{SEI}	5.132	0.18064	3.5199
Q _{SEI} -Y ₀	4.3651E-5	5.917E-6	13.555
Q _{SEI} -n	0.79549	0.014266	1.7934
R _{ct}	4.54	0.25862	5.6965
Q _{dl} -Y ₀	0.013425	0.0011445	8.5252
Q _{dl} -n	0.53169	0.027473	5.1671
R _P	670.3	10.21	1.6232
Q _P -Y ₀	0.045816	0.00015036	0.32818
Q _P -n	0.80405	0.0017808	0.22148

表 4.2 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金恒流放电 86 mAh/g 后的模拟参数值及其误差

图 4.18 给出粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金恒流放电 86 mAh/g 后的阻抗数据及其由图 4.16 模拟电路模拟所得结果,由图可看出模拟结果能够与实验结果基本吻合。表 4.2 列出粗 糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金恒流放电 86 mAh/g 后的模拟参数值及其误差,由表可知模拟误差 均小于 10%。图 4.18 和表 4.2 再次证明模拟电路的合理性。

4.7.4 不同极化电位下粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金电极表面 SEI 膜的分析

根据 SEI 模型原理, SEI 膜的电阻 R_{SEI} 和电容 C_{SEI} 与 SEI 膜的电阻率 ρ 和介电常数 ϵ 的关系如(7)和(8)式所示。

$$R_{SEI} = \rho l / S \tag{4-8}$$

 $C_{SEI} = \varepsilon S/l$

(4-9)

其中 *l* 为 SEI 膜的厚度, *S* 为电极的表面积。如果假定电极在首次阴极极化过程中, ρ、 ε和 *S* 变化较小,显然 *R*_{SEI} 增大和 *C*_{SEI} 减小意味着 SEI 厚度增加。但在实际体系中, SEI 膜成分将随着电极电位的改变而改变,导致ρ和ε均会发生变化,同时表面积 *S* 也会随着 电极电位发生改变,所以在实际体系 SEI 膜的变化是一个非常复杂的过程。

图 4.19 给出首次嵌锂过程中 Cu₆Sn₅ 合金电极的 R_{SEI}, Q_{SEI}-Y₀和 Q_{SEI}-n 随放电极电

- 85 -

位的变化。由图 4.19 a 可观察到粗糙铜箔基底上 Cu₆Sn₅ 合金的 R_{SEI} 经历了一个复杂的 变化过程。当电极电位大于 0.7 V 时, R_{SEI} 随电极电位的降低逐渐减小,指示电极表面 SEI 膜中的不稳定成分在该电位区间内发生溶解。当电极电位在 0.7 V~0.5 V 电位范围 内, R_{SEI} 随电极电位降低逐渐增大,指示高稳定性 SEI 膜成分的生成。当电极电位在 0.5 V~0.375 V 范围内, R_{SEI} 随电极电位降低逐渐减小。由充放电结果可知,在 0.4V 附近时 Cu₆Sn₅ 合金出现了一个明显的相变过程,体积急剧膨胀,导致 SEI 膜破裂,因此 R_{SEI} 减小,且在 0.375 V 电位下达到极小值。当极化电位进一步降低,由于电解液在 SEI 膜 破裂露出的新鲜电极表面上进行还原生成新的 SEI 膜,致使 R_{SEI} 重新增大;当电极电位 降低到 0.3 V 附近后 R_{SEI} 达到一个比较稳定的值,当极化电位进一步降低到 0.1 V 附近 后,由于新相变的出现使得 R_{SEI} 随着电极电位的降低又略有减小。

图 4.19 b 给出粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金的 Q_{SEI}-Y₀ 随电极电位的变化,其变化规律与 R_{SEI} 基本一致。当电极电位大于 0.7 V 时,Q_{SEI}-Y₀ 随电极电位的降低逐渐减小。当电极 电位在 0.6 V~0.4 V 范围内 Q_{SEI}-Y₀ 随电极电位降低无明显变化。当电极电位降低至 0.375 V 时,Q_{SEI}-Y₀达到极小值,与 R_{SEI}在该处达到极小值相似,均由于 Cu₆Sn₅ 合金嵌锂过 程产生巨大的体积膨胀致使 SEI 膜破裂所致。同样由于电解液在新鲜电极表面进行还原 生成新的 SEI 膜,因此当电极电位小于 0.375 V 后,Q_{SEI}-Y₀随着电极电位降低逐渐增大, 小于 0.325 V 后达到稳定。当电极电位继续降低到 0.1 V 时,Q_{SEI}-Y₀突然增大,这是由 于体积膨胀导致电极表面积增大所致。由图 4.19 c 可观察到当电极电位大于 0.375 V 时, 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金的 Q_{SEI}-n 随电极电位的降低逐渐增大,指示 SEI 膜陈化过程中 均匀度增加;当电极电位小于 0.375 V 后,由于体积膨胀造成 SEI 膜均匀度减小,致使 Q_{SEI}-n 随电极电位降低逐渐减小。

4.7.5 不同极化电位下粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金电极相变阻抗分析

R_p, Q_p-Y₀和 Q_p-n 随电极电位的变化如图 4.20 所示。由图可观察到在 0.4 V~0.3 V 电 位范围内 R_p随电极电位降低先减小后增大,最后完全消失,Q_p-Y₀略有增大,Q_p-n 随电 极电位降低逐渐减小。再由充放电曲线可知相变主要发生在 0.4 V 附近,所以该电位处 相变电阻 R_p较小,当电极电位进一步降低,超出相变电位区后相变电阻 R_p迅速增大, 直至消失。当电极电位降低到 0.1 V~0.0 V 范围内,R_p随电极电位的降低略有减小,Q_p-Y₀ 逐渐增大,Q_p-n 随放电极电位降低基本不变,这是由于在该电位区出现新相变,其中



Q_p-Y₀增大可能是由于体积膨胀导致表面积增大所致。

图 4.19 R_{SEI}, Q_{SEI}-Y₀, Q_{SEI}-n 随放电极电位的变化图



图 4.20 R_p, Q_p-Y₀和 Q_p-n 随放电极电位的变化图

4.7.6 恒流模式下,粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在不同放电阶段下表面 SEI 膜的分析

Cu₆Sn₅合金电极放电不同容量后的 R_{SEI}, Q_{SEI}-Y₀和 Q_{SEI}-n 随放电容量的变化如 4.21 图所示。由图可知,当容量小于 50 mAh/g 时 R_{SEI} 随容量增加而增大,Q_{SEI}-Y₀ 随容量增 加而减小,根据方程 4-8 和 4-9 可知 SEI 膜不断增厚。当容量大于 50 mAh/g 后,R_{SEI} 随容量增加先迅速减小,然后缓慢减小,当放电 200 mAh/g 后达到极小值,Q_{SEI}-Y₀ 随 放电容量增加也缓慢减小,在 200 mAh/g 处出现极小值。这可归因于 Cu₆Sn₅ 合金在该 容量范围内发生了第一个相变过程,体积膨胀很大,导致 SEI 膜的破裂,因此 R_{SEI} 减小。 但随容量增加,由于电解液会在新鲜的电极表面再次分解生成 SEI 膜,所以 R_{SEI} 经过迅 速下降后转变为缓慢下降,到 200 mAh/g 时达到最小值;当容量大于 200 mAh/g 后,由 于电解液的进一步还原分解使 SEI 膜增厚, R_{SEI} 又开始迅速增大,到达 300 mAh/g 时 开始缓慢增大,Q_{SEI}-Y₀ 在该容量范围内无明显变化。

Qsei-n 随放电容量的变化曲线如图 4.21 c 所示。由曲线可观察到,当容量小于 200 mAh/g 时,Qsei-n 随放电容量的的增大而不断增大,表明表面 SEI 膜的均匀性增加。但 当容量大于 200 mAh/g 后,由于体积急剧膨胀,表面 SEI 膜破裂,致使均匀度降低,因此 Qsei-n 减小。



图 4.21 R_{SEI}, Q_{SEI}-Y₀ 和 Q_{SEI}-n 随放电容量的变化图

4.7.7 恒流模式下,粗糙铜箔上 Cu6Sn5 合金在不同放电阶段下电荷传递阻抗分析

图 4.22 给出 R_{ct}, Q_{ct}-Y₀和 Q_{ct}-n 随放电容量的变化曲线。由图 4.22 a 可知, R_{ct} 随容量的增加, 先减小, 当放电 80 mAh/g 后 R_{ct} 开始增大, 但放电 200 mAh/g 后 R_{ct} 再次减小。Q_{ct}-Y₀随着容量的增加先缓慢增大,达到 230 mAh/g 时迅速增大,然后缓慢增大。Q_{ct}-n 随容量增加先减小,放电 200 mAh/g 后又开始增大。



图 4.22 R_{ct}, Q_{dl}-Y₀, Q_{dl}-n 随放电容量的变化图

4.7.8 恒流模式下,粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在不同放电阶段下相变阻抗分析

图 4.23 给出了 R_p, Q_p-Y₀和 Q_p-n 随放电容量的变化曲线。由图 4.23 a 可知相变电 阻 R_p随容量增加,先减小,当放电 110 mAh/g 后先缓慢增大,再迅速增大,指示相变 的出现到消失的过程。Q_p-Y₀ 随容量的增加先迅速增大,后缓慢增大,这是由于体积膨 胀造成表面积增大所致。Q_p-n 随容量的增加先迅速增大,然后缓慢增大,在 110 mAh/g 时达到最大值,然后又缓慢减小,最后迅速减小。



图 4.23 R_p, Q_p-Y₀和 Q_p-n 随放电容量的变化图

4.7.9 粗糙铜箔上 Cu₆Sn₅ 合金在扣式电池中的阻抗行为

为了便于测试不同循环次数后的电极阻抗,我们以扣式电池作为研究体系。图 4.24 给出扣式电池体系中 Cu₆Sn₅ 合金首次嵌锂过程中在不同极化电位下的阻抗谱。其阻抗 结果与三电极体系相似。但与三电极体系不同的是开路电位下高频有一个半圆,一般认 为此半圆对应接触阻抗和 SEI 膜阻抗的综合结果。当电极电位极化到 0.375 V 时,阻抗 谱出现了 3 个完全分离的圆弧,由上面的分析可知中频圆弧归结于电荷传递阻抗,低频 圆弧归结于相变阻抗。但当电极电位进一步降低,达到 0.3 V 时低频圆弧完全转变为一 条斜线,说明这一电位下只出现锂离子的扩散而未发生相变过程。当电极电位下降到 0.1V 时,低频直线重新转变为一段圆弧,说明此时出现了新的相变过程。这一结果进一 步证实了前面提到的相变阻抗的存在。

图 4.25 给出扣式电池体系中 Cu₆Sn₅ 合金经过不同循环次数后的阻抗图。由图可看 出高频半圆随着循环次数的增加先减小后略增大。这是由于接触阻抗随着循环次数的增 加而先减小的缘故。但当接触阻抗不再减小后,由于 SEI 膜的增厚,导致高频半圆略有 增大。由图还可观察到代表电荷传递阻抗的中频半圆具有与高频半圆相似的变化规律。