

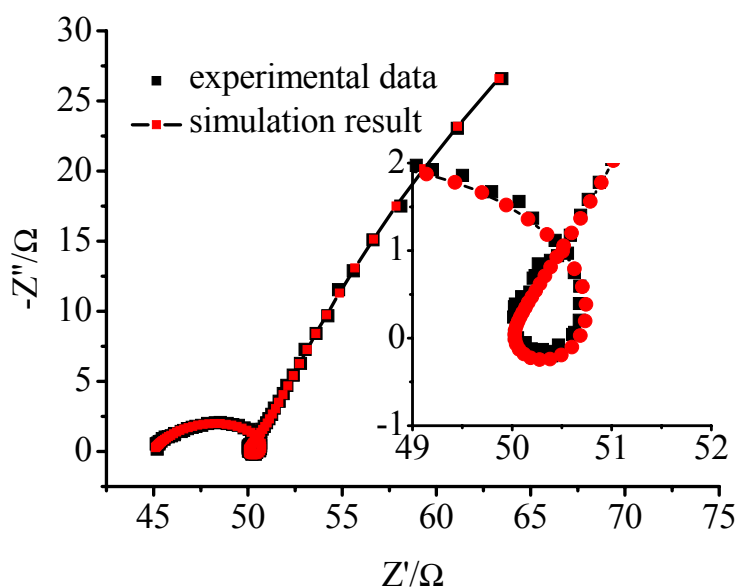


图 6.50 10℃时热处理后多孔铜上锡钴合金首次嵌锂过程中，电位在 0.025 V 时的实验数据和模拟结果

表 6.3 10℃时热处理后多孔铜上锡钴合金首次嵌锂过程中，电位在 0.025 V 时的的模拟参数值及其误差

Parameters	Simulation results	Error%
R_s	42.97	0.31708
R_{SEI}	7.107	2.3554
Q_{SEI-Y_0}	3.683E-4	10.703
Q_{SEI-n}	0.67736	1.7223
R_L	1.969	5.8893
L	0.00534	5.5326
R_{ct}	0.69858	41.801
Q_{ct-Y_0}	0.6852	16.204
Q_{ct-n}	0.76179	20.865
R_p	188.4	7.4506
Q_p-Y_0	0.3057	2.8961
Q_p-n	0.81424	1.2658

图 6.50 给出 10℃ 时热处理后多孔铜上锡钴合金首次嵌锂过程中, 电位在 0.025 V 时的实验数据和模拟结果。表 6.3 列出了 10℃ 时热处理后多孔铜上锡钴合金首次嵌锂过程中, 电位在 0.025 V 时的模拟参数值及其误差。由图可观察到模拟结果与实验数据具有很好的吻合性, 同时由表可知模拟误差较小, 说明所提出的模拟电路对实验结果进行模拟具有合理性。

6.5.5.3 热处理多孔铜上锡钴合金感抗模拟分析

电感通常定义为当流经电路中的电流发生改变时, 便会在这一电路中产生感应电动势阻止电流的变化。因此我们认为感抗的产生是由于锂离子的嵌入/脱出产生的感应电动势所引起的。Gnanaraj 等人^[40]将 Li/C 电池体系中的感抗归因于存在 LiC_6/C_6 浓差电池。根据这一理论, 我们认为多孔铜上锡钴合金电极上感抗产生的可能原因是由于合金电极与锂电极短路时嵌锂不均匀, 产生被 SEI 膜分隔的富锂和贫锂区域, 形成局域浓差电池。因为 SEI 膜并不是完美无缺的, 在锂离子嵌入/脱出过程中, 上述局域浓差电池中的两电极间就会有局域电流通过, 从而产生电场对抗锂离子嵌入/脱出产生的电场, 产生感应电流, 在阻抗谱中产生感抗弧。10℃ 时热处理后多孔铜上锡钴合金首次嵌锂过程中 R_L 和 L 随电极电位的变化如图 6.51 所示。由图 6.51 a 可观察到当电极电位大于 0.125 V 时, R_L 随电极电位的降低先迅速增大。当电极电位小于 0.125 V 时 R_L 随电极电位的降低变化较小, 这是由于表面 SEI 膜开始稳定所致。图 6.51 b 给出了 L 随电极电位的变化图, 其变化规律与 R_L 基本一致。

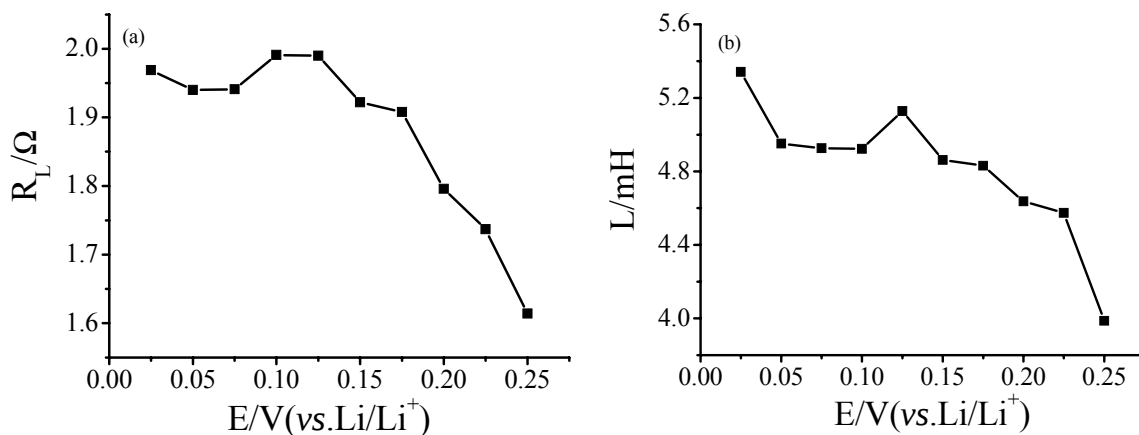


图 6.51 10℃ 时, 热处理后多孔铜上锡钴合金首次嵌锂过程中 R_L 和 L 随电极电位的变化图

图 6.52 给出 10℃ 时热处理后多孔铜上锡钴合金首次脱锂过程中 R_L 和 L 随电极电位的变化图。由图 6.52 a 可知当电极电位小于 0.25 V 时 R_L 随电极电位的升高逐渐增大，当电极电位大于 0.25 V 后 R_L 随电极电位的升高又逐渐减小。图 6.52 b 给出了 L 随电极电位的变化图。由图可观察到 L 随电极电位的升高先迅速增大，然后缓慢增大，最后基本稳定。

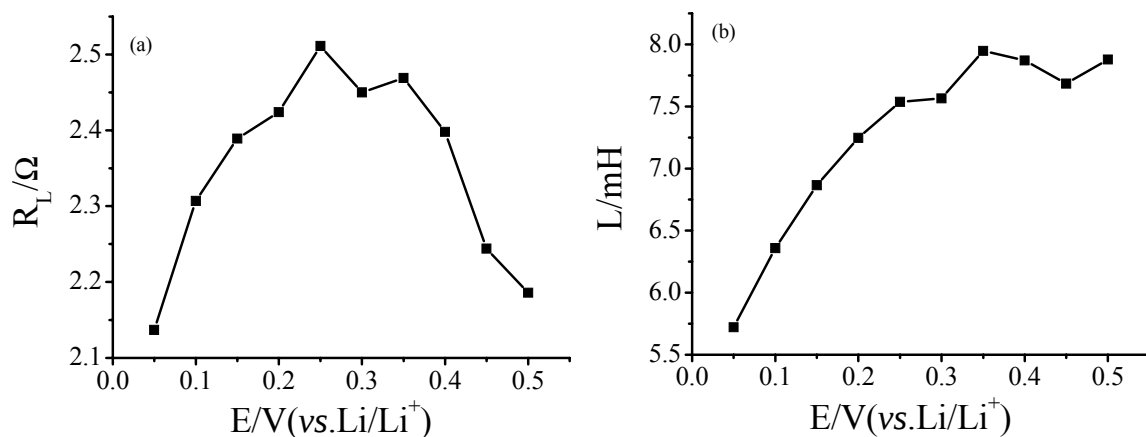


图 6.52 10℃ 时，热处理后多孔铜上锡钴合金首次脱锂过程中 R_L 和 L 随电极电位的变化图

6.6 本章小结

本章采用氢气模版法制备得到不同孔径和孔壁厚度的多孔铜，并通过热处理法使其与基底结合力更好，适合于锂离子电池合金负极材料集流体。以该多孔铜为集流体，采用电镀的方法分别制得锡铜合金和锡钴合金，并测试了它们的晶体结构、表面形貌和充放电循环性能，还研究了其与商业电解液的相容性，主要结论如下：

(1) 运用氢气模版法可制备出不同孔径和不同孔壁厚度的有序多孔铜，且热处理可增强多孔铜与基底的结合力，使其更适合于合金电极的集流体。

(2) 分别以未热处理多孔铜和热处理后多孔铜为基底电镀获得锡铜合金。XRD 结果显示，电镀获得的锡铜合金主要由 Cu_6Sn_5 合金组成。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循环性能：首次放电容量为 735 mAh/g，首次充电容量为 571 mAh/g，第 2 周至第 10 周循环容量迅速下降，10 周后充电容量下降到 434

mAh/g, 但经 10 周循环后容量衰减速度显著减小, 经 50 周循环后充电容量保持在 342 mAh/g; 首次库伦效率为 78%, 然后迅速升高至 95% 左右, 最后基本稳定。

(3) 循环伏安结果显示, 热处理后多孔铜上锡铜合金在首次循环过程中, 在 1.5 V 附近出现一个不可逆还原峰, 表明 SEI 膜生成, 随后的嵌/脱锂电位显示其主要为 Cu_6Sn_5 合金的循环伏安特征。

(4) 不同温度下 EIS 结果显示, 不同温度下锡铜合金电极在开路电位时的 Nyquist 图均由一段曲率半径较大的圆弧组成。随着电极电位的降低, 当电极电位降低到 1.2 V 附近出现代表 SEI 膜阻抗的高频圆弧, 当电极电位降低至 0.4 V 附近, Nyquist 图均转变为 3 段圆弧: 高频代表 SEI 膜阻抗圆弧、中频代表电荷传递阻抗圆弧、低频代表相变阻抗圆弧。其中 40℃ 时 Nyquist 图中 3 段圆弧分离最明显。模拟结果显示, 在锡铜合金首次嵌锂过程中, 随着温度升高 SEI 膜电阻 R_{SEI} 减小, 并结合 $Q_{\text{SEI}-Y_0}$ 和 $Q_{\text{SEI}-n}$ 随电极电位的变化可得, 25℃ 和 40℃ 条件下, 锡铜合金表面 SEI 膜较 0℃ 和 10℃ 条件下稳定。首次脱锂过程的 SEI 膜结果显示不同温度下 R_{SEI} 均在 1.0 V 附近急剧增大, 但 25℃ 和 40℃ 下锡铜合金在小于 1.0 V R_{SEI} 无明显增大, 再次表明 25℃ 和 40℃ 条件下锡铜合金表面 SEI 膜较稳定。该结果同时说明, 锡铜合金电极充放电上限电位应小于 1.0 V。首次嵌锂过程电荷传递阻抗分析显示, 不同温度下 R_{ct} 随电极电位的变化均经历先增大后减小的过程, 指示锡铜合金电极嵌锂过程具有阶段性; 首次脱锂过程电荷传递阻抗分析显示, 不同温度下 R_{ct} 随电极电位的升高均经历先缓慢增大, 后迅速增大的过程, 指示锂离子脱出从易到难, 最后完全脱出的过程。相变阻抗模拟结果显示, 锡铜合金电极在主要相变电位区相变电阻 R_p 较小, 其它电位下较大或消失, 不同温度下相变电阻 R_p 极大值和极小值出现的电位值不同。

(5) 以热处理后多孔铜为基底电镀获得锡钴合金。充放电结果显示, 锡钴合金首次放电容量为 726 mAh/g, 首次充电容量为 563 mAh/g, 但第 2 周循环容量相对于第一周循环容量衰减较大, 首次库伦效率为 77.6%, 从第 2 周开始到第 50 周循环容量保持率为 70%。

(6) 循环伏安结果显示, 锡钴合金在 1.6 V 附近出现一还原峰, 表明 SEI 膜生成。

(7) 多孔铜上锡钴合金的阻抗结果显示, 首次嵌锂过程中, 当电极电位极化到 0.4 V 附近, Nyquist 图由高频代表 SEI 膜阻抗圆弧、中频代表电荷传递阻抗圆弧和低频代表相变阻抗圆弧组成。首次脱锂过程中, 在电极电位小于 0.8 V 时 Nyquist 图由高频代表

SEI 膜阻抗圆弧、中频代表电荷传递阻抗圆弧和低频代表体相扩散斜线组成；当电极电位大于 0.8 V 后，Nyquist 图由高频圆弧和中低频曲率半径很大的圆弧组成。模拟结果显示首次嵌锂过程 R_{SEI} 随电极电位减小持续增大，指示 SEI 膜不断增厚。首次脱锂过程中 R_{SEI} 随电极电位升高的总趋势为增大，但电位大于 1.1 V 后基本稳定。首次嵌锂过程中，在电位为 0.4 V~0.0 V 范围内， R_{ct} 随电极电位降低经历先增大后减小的过程，与锡铜合金结果相似；首次脱锂过程中 R_{ct} 随电极电位升高先缓慢减小后迅速增大，指示锂离子从脱出到完全脱出的过程。锡钴合金的相变阻抗变化规律与锡铜合金比较相似， R_p 同样在主要相变电位区间内最小，但锡钴合金在整个放电区域内相变阻抗未出现消失。

(8) 当锡钴合金突遇短路后，电极阻抗谱中出现感抗弧，表明电极活性材料的不均匀性。在首次嵌锂过程中的嵌锂区间，随着电极电位降低感抗增大；首次脱锂过程中，随着电极电位升高感抗减小直至逐渐消失。

参考文献

- [1] Catia Arbizzani, Mariachiara Lazzari, and Marina Mastragostino. Lithiation/Delithiation Performance of Cu_6Sn_5 with Carbon Paper as Current Collector. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152 (2): A289-A294
- [2] P. L. TABERNA, S. MITRA, P. POIZOT, P. SIMON AND J.-M. TARASCON. High rate capabilities Fe_3O_4 -based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *nature materials* 2006, 5: 567-573
- [3] Jusef Hassoun, Stefania Panero, Patrice Simon, Pierre Louis Taberna, and Bruno Scrosati. High-Rate, Long-Life Ni-Sn Nanostructured Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*. In Press
- [4] Tao Jiang, Shichao Zhang, Xinping Qiu, Wentao Zhu, Liquan Chen. Preparation and characterization of tin-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*. In Press
- [5] H.-C. Shin, M. Liu. Three-Dimensional Porous Copper-Tin Alloy Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials*. 2005, 15(4): 582-586
- [6] Heon-Cheol Shin and Meilin Liu. Copper Foam Structures with Highly Porous Nanostructured Walls. *Chem. Mater.* 2004, 16: 5460-5464
- [7] 孙雅峰, 牛振江, 岑树琼, 李则林. 氢气泡模板法电沉积制备三维多孔铜薄膜, *电化学*, 2006, 12(2): 177-182
- [8] D.Larcher, L.Y.beaulieu, D.D.maceuil, and J.R.Dahn. In situ X-ray study of the electrochemical reaction of Li with η' - Cu_6Sn_5 . *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147(5): 1658-1662
- [9] Keith D. Kepler, John T. Vaughey, and Michael M. Thackeray. $Li_xCu_6Sn_5$ ($0 < x < 13$): An Intermetallic Insertion

- Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2 (7): 307-309
- [10] 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 Li_2CuSn . *Electrochemistry Communications*, 1999, 1: 517–521
- [11] T. Sarakonsri, C.S. Johnson, S.A. Hackney, M.M. Thackeray. Solution route synthesis of InSb , Cu_6Sn_5 and Cu_2Sb electrodes for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2006, 153: 319–327
- [12] 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
- [13] A Funabiki, M Inaba, Z Ogumi. A.c. impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic. *J Power Sources*, 1997, 68: 227-231.
- [14] K Dokko, Y Fujita, M Mohamedi, M Umeda, I Uchida, J R Selman. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part II. Disordered carbon. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 933–938.
- [15] M Umeda, K Dokko, Y Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J.R. Selman. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part I. Graphitized carbon. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 885–890.
- [16] S Zhang, P Shi. Electrochemical impedance study of lithium intercalation into MCMB electrode in a gel electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1475–1482.
- [17] T Piao, S -M Park, C -H Doh, and S -I Moonb. Intercalation of lithium Ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146 (8): 2794-2798.
- [18] Levi M D, Aurbach D. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium. *J Phys Chem B*, 1997, 101(23): 4630-4640
- [19] 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
- [20] Jian Hong, Chunsheng Wang, Uday Kasavajjula. Kinetic behavior of LiFeMgPO_4 cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 1289–1296
- [21] 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
- [22] 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

- [23] Kim Y O, Park S M. Intercalation mechanism of lithium ions into graphite layers studied by nuclear magnetic resonance and impedance experiments. *J Electrochem Soc*, 2001, 148:A194-A199.
- [24] 庄全超, 陈作锋, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. 石墨负极首次阴极极化过程的电化学阻抗谱研究. 2006, 51(1):17-20
- [25] 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
- [26] 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
- [27] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 257.
- [28] L. Bai, B.E. Conway, Three-dimensional impedance spectroscopy diagrams for processes involving electrosorbed intermediates, introducing the third electrode-potential variable—examination of conditions leading to pseudo-inductive behavior. *Electrochimica Acta* 1993, 38: 1803.
- [29] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, General Equivalent Circuits for Faradaic Electrode Processes under Electrochemical Reaction Control. *Journal of Electrochemical Society*. 1999, 146: 1847.
- [30] Z. Hens, W.P. Gomes, Photoanodic Dissolution of n-InP: An Electrochemical Impedance Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 7725-7734.
- [31] G.O. Lauvstad, R. Tunold, S. Sunde, Electrochemical Oxidation of CO on Pt and Ni Point Electrodes in Contact with an Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte. *Journal of Electrochemical Society*. 2002, 149: E497.
- [32] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet-Laurent, K. Ogle, H. Perrot, Investigation of zinc chromatation: Part II. Electrochemical impedance techniques. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 1483-1490.
- [33] M.T.M. Koper, *Adv. Chem. Phys.* 92 (1996) 1.
- [34] F. Berthier, J.P. Diard, C. Montella, Hopf bifurcation and sign of the transfer resistance. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 2397-2404.
- [35] A. Sadkowsky, Small signal (local) analysis of electrocatalytic reaction. Pole-zero approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999, 465: 119-128.
- [36] Sadkowsky, On some dynamic peculiarities of the charge transfer with adsorption and attractive interactions. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2259-2269.
- [37] Y. Hu, S.P. Stapleton, Quantum capacitance of resonant tunneling diodes. *Applied Physical Letter*. 1993, 58: 167.
- [38] 庄全超, 许金梅, 樊小勇, 魏国祯, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. LiCoO_2 电极/电解液界面特性的电化学阻抗谱研究. *中国科学 B辑*, 2007, 37 (1): 18-24

[39] 庄全超. 锂离子电池电极界面特性研究. 厦门大学博士论文. 2007

[40] Gnanaraj J S, Thompson R W, Iaconatti S N, et al. Formation and growth of surface films on graphitic anode materials for Li-ion batteries. *Electrochemical and solid-state letters*, 2005,8 (2):A128-132.

结 论

锡及锡基合金材料具有高的质量比容量和体积比容量,有望作为下一代商品化锂离子电池的负极材料之一。目前,文献报道的锡基合金负极材料种类繁多,制备工艺也多种多样,但绝大部分锡基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。

合金负极材料首次不可逆容量大的原因比较复杂,目前比较公认的原因有以下几个方面:(1) 电解液在合金电极表面分解形成SEI膜;(2) 电极表面存在的少量氧化物在首次嵌锂过程中与锂发生不可逆的还原分解反应生成 Li_2O ;(3) 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”;(4) 部分锂被固定在某些间隙位置无法再脱出。锡基合金负极材料另一个也是最为严重的缺点是在嵌/脱锂过程中体积变化较大,反复充放电致使活性材料粉化脱落,最终失效,循环性能不理想。

目前,解决上述问题的主要方法有:(1) 研制纳米材料;(2) 与活性或非活性元素合金化;(3) 采用活性或非活性材料包覆。此外,集流体的表面形貌、多孔性和电极/电解液界面性质对电极电化学性能同样具有很大的影响,但目前涉及该方面的研究相对较少。

本论文发明了无氰电镀法制备 Cu_6Sn_5 合金的方法,不仅解决了普通电沉积难以获得高含锡量 Cu_6Sn_5 合金的难题,而且极大地降低了首次不可逆容量。针对锡基合金电极在充放电过程中的体积膨胀,提出了改变电极集流体来改善合金电极电化学循环性能的方法。同时运用交流阻抗谱深入研究了不同集流体上锡基合金的 SEI 膜阻抗、电荷传递阻抗和相变阻抗随电极电位以及充放电过程的变化。主要结论如下:

(1) 薄膜锡负极材料的电化学制备及性能。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:一方面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;另一方面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。

(2) 不同集流体上锡铜合金负极材料的电化学制备及性能。XRD 分析指出其主要为 Cu_6Sn_5 相。充放电结果显示三种基底上的锡铜合金在放电过程中均在 0.4 V 和 0.1 V 附近给出 Cu_6Sn_5 的特征放电平台，并随着循环次数的增加逐渐消失。其中粗糙铜箔上 Cu_6Sn_5 合金的充放电循环性能最好，首次放电容量和充电容量分别为 461.6 mAh/g 和 404.9 mAh/g，首次库伦效率为 87.7%，经过 50 周循环后容量保持率为 75%。

对经过不同循环周数的 Cu_6Sn_5 合金的表面形貌分析，观察到光滑铜片上 Cu_6Sn_5 合金经过充放电循环 39 周后发生严重龟裂和脱落，造成容量迅速衰减。泡沫铜上 Cu_6Sn_5 合金经过 50 周循环后也发生了部分龟裂，但未发生明显活性材料脱落，其循环性能较光滑铜片上 Cu_6Sn_5 合金好。粗糙铜箔上 Cu_6Sn_5 合金经过首次放电后，电极表面变得光滑，这主要是 Cu_6Sn_5 合金放电过程中体积膨胀导致合金材料填满表面的缝隙所致；当 Cu_6Sn_5 合金电极经过 1 周循环后，表面由更加分离的小岛组成，且可清晰地观察到表面被一层膜所覆盖（即 SEI 膜），说明该结构能够很好地缓解体积膨胀；经过 50 周循环后，表面变得平滑，活性材料同样无明显脱落，这是其循环性在三种结构中最佳的一个重要原因。运用电化学阻抗法对粗糙铜箔上 Cu_6Sn_5 合金的 SEI 膜阻抗、电荷传递阻抗和相变阻抗进行了研究。从首次嵌锂过程的阻抗谱可观察到， Cu_6Sn_5 合金在 1.2V 附近开始出现代表 SEI 膜的高频弧，0.4V 附近由于锂离子的嵌入形成了新的 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Li}_2\text{CuSn}$ 相界面，相应出现了代表相变阻抗的低频圆弧；0.3V 附近相变阻抗圆弧基本消失，0.1V 附近再次出现新的相变，低频圆弧重新出现。

对粗糙铜箔上 Cu_6Sn_5 合金电极阻抗模拟结果分析可知，当电极电位极化到位于 Cu_6Sn_5 合金放电电位区间 0.5 V~0.375 V 后，因锂离子大量嵌入导致体积膨胀，SEI 膜破裂，使 R_{SEI} 随电极电位的降低逐渐减小；但当极化电位进一步降低，由于 SEI 膜破裂，电极露出新鲜表面，电解液在新鲜电极表面还原生成新的 SEI 膜， R_{SEI} 再次增大。模拟结果同时显示，在 0.4 V~0.3 V 电位范围内相变电阻 R_p 随电极电位降低先减小后增大，最后完全消失， Q_p-Y_0 略有增大， Q_p-n 随放电极电位降低逐渐降低。由充放电曲线可知相变主要发生在 0.4 V 附近，在该电位附件相变电阻 R_p 较小，当电极电位进一步降低，超出相变电位区间后相变电阻 R_p 迅速增大，直至消失。

对 Cu_6Sn_5 合金充放电不同容量后的阻抗测试表明，当电极放电 5 mAh/g 容量后 Nyquist 图中开始出现代表 SEI 膜阻抗的圆弧；当放电 50 mAh/g 容量后开始出现代表电

荷传递和相变阻抗的圆弧；当电极放电 247 mAh/g 容量后，低频圆弧转变为斜线，对应 在 0.4 V 附近的放电结束。这一结果可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）。模拟结果显示，当容量小于 50 mAh/g 时 R_{SEI} 随容量的增加而增大， $Q_{SEI}-Y_0$ 随容量的增加而减小，指示 SEI 膜增厚。当容量大于 50 mAh/g 后，因 SEI 的破裂和修补变化过程， R_{SEI} 随容量的增大先迅速减小，然后缓慢减小，到达 200 mAh/g 后到便开始增大。电荷传递电阻 R_{ct} 随容量的增大先减小，达到 80 mAh/g 后开始增大，到 200 mAh/g 以后又开始减小。在 50 mAh/g~275 mAh/g 范围内，相变电阻 R_p 随容量的增大先减小后增大，指示相变从出现到消失的过程。

经过不同循环次数后获取的电极阻抗谱显示，粗糙铜箔上 Cu_6Sn_5 合金经过 20 周循环后界面阻抗迅速增大，导致容量衰减。

对光滑铜片和泡沫铜上 Cu_6Sn_5 合金的阻抗分析表明，其阻抗行与粗糙铜箔上 Cu_6Sn_5 合金相似。因光滑铜片不能有效缓解体积膨胀，SEI 膜破裂严重，导致光滑铜片上 Cu_6Sn_5 合金的阻抗谱中的中频区域内代表电荷传递阻抗的圆弧分离不明显。

（3）不同集流体上锡钴合金负极材料的电化学制备及性能。XRD 结果显示光滑铜片上锡钴合金为无定型态，而粗糙铜箔上锡钴合金为 $CoSn$ 和 Co_3Sn_2 的复合物，但晶型尚不完善。充放电结果显示它们的充放电曲线很相似，但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的循环性能，当循环 70 周后容量无明显减小。

对 SEM 结果进行分析得知，光滑铜片上锡钴合金经过充放电循环 20 周后发生严重龟裂和脱落。粗糙铜箔上锡钴合金电极首次放电到 0.02V 时，表面被一层较厚的膜覆盖。出现一些各自分离的小岛，小岛之间的缝隙可缓解横向体积膨胀，达到改善循环性能的目的。当充放电循环 5 周后，锡钴合金电极表面的小岛开始分裂成更小的岛。随着循环次数的增加，到 10 周循环后，小岛分裂更明显，循环 20 周后，小岛分裂更加严重，且表面逐渐变得平整。当电极循环 70 周后，电极表面已变得很平整，这是由于电极在反复的膨胀与收缩的过程中已经不能再恢复原来的形貌，造成电极与电解液的接触面积减小，导致容量衰减；但同时观察到锡钴合金经过 70 周循环后表面无明显的活性材料脱落，这是其循环性能优于光滑铜片上锡钴合金的一个重要原因。

EIS 结果与 Cu_6Sn_5 合金具有一定的相似性，即首次嵌锂过程中在 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。但其与 Cu_6Sn_5 合金电极不同的是，当电极电位降低到 0.125V 后锡钴合金电极的 Nyquist

图中的中频电荷传递阻抗圆弧消失，但低频圆弧仍然存在。模拟结果显示锡钴合金电极在电极电位大于 0.6 V 时， R_{SEI} 随着电极电位下降而增大，指示 SEI 膜的增厚。当电极电位在 0.6~0.275 V 范围内时， R_{SEI} 随着电极电位降低逐渐减小，直到 0.275 V 时达到极小值，这可能是因 SEI 膜在陈化过程中部分溶解，以及这一电位范围内锂离子的嵌入导致体积膨胀和 SEI 膜破裂所致。当电极电位小于 0.275 V 后， R_{SEI} 随电极电位的降低又开始升高，直到 0.2 V 时开始缓慢减小，指示电解液在 SEI 膜破裂露出的新鲜电极表面上再次还原分解。对相变阻抗模拟结果分析可知，当电极电位高于 0.25V 时， R_p 随电极电位的降低而减小，对应该电位区间内锂离子的大量嵌入导致晶型变化。当电极电位在 0.25V~0.175V 时，相变电阻 R_p 随放电极电位降低而增大，达到 0.175V 后 R_p 随电极电位的降低又开始减小，指示新的相变出现。

阻抗谱研究结果表明，光滑铜片上锡钴合金阻抗谱特征随电极电位的变化与粗糙铜箔上锡钴合金相应特征基本相似。首次嵌锂过程中在 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，但中频圆弧分离不明显。模拟结果显示，当锡钴合金进入其放电电位区间时，由于 SEI 膜破裂和修补， R_{SEI} 随电极电位降低先迅速减小，然后逐渐增大，最后缓慢减小。 R_p 随电极电位的变化规律与粗糙铜箔上锡钴合金相似，随着电极电位降低，均经历一个先减小，后增大，最后再减小的过程。

(4) 多孔铜集流体上锡铜合金负极材料的电化学制备及性能。运用氢气模板法制备得到有序多孔铜。通过改变添加剂 NaCl 和聚乙二醇的含量可得到不同孔径大小和孔壁厚度的多孔铜。通过高温热处理使得多孔铜和基底间结合力显著增强。充放电结果给出热处理后的多孔铜电镀锡铜合金后，其电化学循环性能得到明显改善，首次放电容量达 735 mAh/g，首次充电容量 571 mAh/g，第 2 周至第 10 周循环容量迅速下降，充电容量下降到 434 mAh/g，10 周循环后容量衰减速度减缓，经过 50 周循环后充电容量保持在 342 mAh/g；首次库伦效率为 78%，然后迅速增至 95% 左右，最后趋于基本稳定。

不同温度条件下的 EIS 结果指出，首次嵌锂过程中，当电极电位极化到 1.2 V 附近时，Nyquist 图均出现代表 SEI 膜阻抗的高频圆弧。当电极电位极化到 0.4 V 附近时，Nyquist 图均转变为 3 段圆弧组成，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。

模拟结果显示 SEI 膜阻抗和电荷传递阻抗随电极电位的变化较为复杂，这主要与锡

铜合金电极嵌锂过程复杂相对应。随着温度升高 SEI 膜电阻 R_{SEI} 减小, 结合 Q_{SEI-Y_0} 和 Q_{SEI-n} 随电极电位的变化得出, 25℃和 40℃条件下锡铜合金电极表面形成的 SEI 膜较 0℃和 10℃条件下形成的 SEI 膜稳定。再由首次脱锂过程的 SEI 膜结果可知, 不同温度下 R_{SEI} 均在 1.0 V 附近急剧增大, 但 25℃和 40℃下锡铜合金在小于 1.0 V 时 R_{SEI} 无明显增大, 再次表明 25℃和 40℃条件下锡铜合金电极表面形成的 SEI 膜较稳定。该结果同时说明锡铜合金电极充放电上限电位应小于 1.0 V。首次嵌锂过程电荷传递阻抗结果分析显示, 不同温度下 R_{ct} 随电极电位的变化均经历了一个先增大后减小的过程, 说明锡铜合金电极嵌锂过程具有阶段性。首次脱锂过程电荷传递阻抗结果分析显示, 不同温度下 R_{ct} 随电极电位的升高均经历一个先缓慢增大, 后迅速增大的过程, 对应锂离子的脱出也经历由易到难, 最后完全脱出的过程。相变阻抗模拟结果显示, 锡铜合金电极在其主要的相变电位区相变电阻 R_p 较小, 其它电位下较大甚至消失, 但不同温度下相变电阻 R_p 极大值和极小值出现的电位值不同。

(5) 多孔铜集流体上锡钴合金的电化学制备及性能。充放电结果指出其首次放电容量和充电容量较高, 分别为 726 mAh/g 和 563 mAh/g, 但第 2 周循环容量相对于第一周循环容量衰减较大, 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给出首次嵌锂过程中, 当电极电位极化到 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。

模拟结果显示首次嵌锂过程 R_{SEI} 随电极电位减小持续增大, 对应 SEI 膜不断增厚; 首次脱锂过程中 R_{SEI} 随电极电位升高的总趋势是增大, 但当电极电位大于 1.1 V 后 R_{SEI} 趋于基本稳定。首次嵌锂过程中, 在电位为 0.4 V~0.0 V 范围内, R_{ct} 随电极电位降低经历了一个先增大后减小的过程, 这与锡铜合金结果相似; 首次脱锂过程中 R_{ct} 随电极电位升高先缓慢减小后迅速增大, 对应锂离子从脱出到完全脱出的过程。锡钴合金的相变电阻 R_p 变化规律与锡铜合金比较相似, 同样在主要的相变电位区间内最小, 但锡钴合金在整个放电区域内相变阻抗未发生消失现象。

当锡钴合金电极遭到突然短路以后, 电极阻抗谱中出现了感抗弧, 表明电极活性材料遭受短路后出现了严重的不均匀性。首次嵌锂过程中, 感抗弧随着电极电位降低逐渐增大, 首次脱锂过程中随着电极电位升高感抗弧逐渐减小直至消失。

本论文的研究结果体现出以下特色: (1) 选用不同结构的集流体来改善锡基合金电

极的电化学循环性能；(2) 发明了无氰电镀法制备高含锡量的 Cu_6Sn_5 合金；(3) 运用氢气模版法制备三维有序多孔铜，并且通过热处理显著改善其性能；(4) 运用电化学阻抗谱不仅系统研究了在不同集流体上锡基合金电极的 SEI 膜阻抗、电荷传递阻抗，而且还研究了合金电极特有的相变阻抗，深入认识了电极/电解质界面性质。

因时间局限，本文所涉及的相关研究工作尚存一些不足和缺憾，有待于将来进一步发展和完善。主要包括：(1) 痕量水和氧对合金电极/电解质界面的影响；(2) 如何使得多孔铜热处理后多孔结构保持完整性；(3) 多孔铜上锡基合金电极前几周的容量衰减机理有待进一步研究。

本文通过对不同集流体上锡基合金电极材料的电化学制备及性能的研究，获得了集流体的结构与合金电极的充放电循环性能的联系规律；通过 EIS 研究深入认识了合金电极/电解质的界面性质。这些研究及其结果对于发展锡基合金负极材料的基础并提升其性能，以及进一步拓展在锂离子电池中的应用具有重要的理论意义和应用价值。

攻读博士学位期间发表和交流的论文

一、正式论文:

1. 樊小勇, 庄全超, 许金梅, 江宏宏, 黄令, 董全峰, 孙世刚, 锂离子电池薄膜锡负极材料的制备及容量衰减机理研究, 化学学报, 2007, 65(2): 165-169
2. 樊小勇, 许金梅, 庄全超, 江宏宏, 黄令, 孙世刚, 锂离子电池 Sn-SBA15 负极材料的复合电镀制备和电化学性能研究, 电化学, 2007, 13(1): 25-29
3. 樊小勇, 庄全超, 江宏宏, 黄令, 董全峰, 孙世刚. 锂离子电池三维多孔 Cu_6Sn_5 合金负极材料的制备及其性能. 物理化学学报, 2007, 23 (7): 973
4. 庄全超, 樊小勇, 许金梅, 陈作锋, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚, 尖晶石锂锰氧化物电极首次脱锂过程的EIS研究, 物理化学学报, 2006, 22(2): 234-238
5. ZHUANG Quanchao, XU Jinmei, **FAN Xiaoyong**, DONG Quanfeng JIANG Yanxia, HUANG Ling, SUN Shigang. LiCoO_2 electrode/electrolyte interface of Li-ion batteries investigated by electrochemical impedance spectroscopy. China Science Series B, 2007, 37(1): 18-24
6. Zhuang Quanchao, XU Jinmei, **FAN Xiaoyong**, DONG Quanfeng JIANG Yanxia, HUANG Ling, SUN Shigang. An electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic and ionic transport properties of LiCoO_2 cathode. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(2): 147-153
7. 庄全超, 许金梅, 樊小勇, 魏国祯, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. LiCoO_2 电极/电解液界面特性的电化学阻抗谱研究. 中国科学 B辑, 2007, 37(1): 18-24.
8. 庄全超, 许金梅, 樊小勇, 董全峰, 姜艳霞, 黄令, 孙世刚. LiCoO_2 正极电子和离子传输特性的 EIS 研究. 科学通报, 2007, 52(2): 147-153.
9. 江宏宏, 黄令, 柯福生, 樊小勇, 庄全超, 孙世刚. 新型三维网状锡-钴合金材料的结构与性能. 物理化学学报, 2006, 22(12): 1537-1541.
10. 江宏宏, 黄令, 周顺维, 柯福生, 杨防祖, 樊小勇, 孙世刚. 锡钴合金电沉积层的结构与锂离子嵌脱行为. 电化学, 2006, 2(2): 183-187
11. Fu-Sheng Ke, Ling Huang, Hong-Bing Wei, Jin-Shu Cai, **Xiao-Yong Fan**, Fang-Zu Yang,

Shi-Gang Sun. Fabrication and properties of macroporous tin-cobalt alloy film electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 170 (2007) 450-455

12. Ling Huang, Hong-Bing Wei, Fu-Sheng Ke, Jin-Shu Cai, **Xiao-Yong Fan** and Shi-Gang Sun. Infrared irradiation-assisted one-step synthesis of nanosized tin dioxide particles and particle size effect on lithium storage performance, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, (1-3): 87-92

二、专利

1. 孙世刚, **樊小勇**, 黄令, 锂离子电池锡铜合金负极材料的制备方法. 国家发明专利, 专利申请号: 200610111315.9

三、会议交流论文

1. **樊小勇**, 江宏宏, 黄令, 孙世刚*. 电镀锡作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究. 第十三届全国电化学会议, 华南师范大学, 2005
2. **樊小勇**, 许金梅, 江宏宏, 黄令, 孙世刚. 复合电镀锡-SBA-15 负极材料的电化学性能研究. 第十三届全国电化学会议, 华南师范大学, 2005
3. **Fan Xiaoyong**, Zhuang Quangchao, Huang Ling, Sun Shigang, Preparation and Characterization of Cu₆Sn₅ Anode via Electrodeposition using rough Copper Foil as Current Collector, 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Canada, 2007, S02-P-087
4. 庄全超, **樊小勇**, 许金梅, 陈作锋, 董全峰, 黄令, 孙世刚. 尖晶石锂锰氧化物电极在电解液中贮存和随后首次充放电过程的电化学阻抗谱研究. 第十三届全国电化学会议, 华南师范大学, 2005, 513。
5. Quan-Chao Zhuang, Zuo-Feng Chen, Jin-Mei Xu, **Xiao-Yong Fan**, Quan-Feng Dong, Yan-Xia Jiang, Shi-Gang Sun. "Study of the First Lithiation of Graphite Materials by Electrochemical Impedance Spectroscopy." 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Busan, Korea, 2005, 325.

致 谢

本论文是在导师孙世刚教授的悉心关怀和严格指导下完成的。在攻读博士学位期间,孙老师不仅为我提供了良好的科研环境和宽松的学术氛围,更为重要的是他渊博的学识、严谨的治学态度,对科学问题进行深入挖掘、剖析并加以解决的孜孜不倦的精神,为我自身科研思维的形成树立了榜样。值此论文完成之际,谨向我的导师孙世刚教授表示由衷的感谢并致以崇高的敬意!

同时,我还要感谢本课题组陈声培、姜艳霞、甄春花、周志有老师,他们在工作上和在上生活上都给予了我无私的关心和帮助。另外,还要感谢宝龙电池研究所董全峰教授对我论文工作提出的宝贵意见。特别感谢黄令老师,他不仅为我提供了实验场所,而且在学习和生活中给予我诸多指导和关心。本论文的完成离不开他们无私指导和帮助,在论文完成之际向他们表示诚挚的谢意。

感谢吴辉煌教授、林仲华教授和杨勇教授。吴辉煌教授和林仲华教授讲授的电极过程动力学和电化学研究方法使我具有更加扎实的基础知识,杨勇教授的固态电化学课程对我在电池研究的基础理论方面有了更深入的了解。在此向他们以及其他给予我指导和帮助的全体老师表示感谢。

本论文能够顺利完成,离不开本实验室的师兄师弟平时对我的诸多支持与帮助。他们是杨宏洲、李永军、田丽博后以及田娜、庄全超、范纯洁、黄桃、李君涛、周新文、陈青松、曾冬梅、许金梅、黄伟珺、刘善科、楼乔奇、苏章菲、廖宏刚、潘磊明、郑庆炜、林东海、金兰英、邱瑾、魏国祯、陈燕鑫、江宏宏、柯福生、魏洪兵、黄志忠、陈德俊、周有辰、黄蕊、孔德文和蔡金书等,在此向他们深表谢意。

最后,我要特别感谢我的女朋友邱灵灵,她在生活上的关怀和精神上的鼓励,使我安心完成三年学业;还要感谢我的家人及众多的亲朋好友,他们一直给我无微不至的关怀和爱护,并在物质和精神上给予我极大的支持,使我能够顺利地完成学业。

樊小勇 2007 年 9 月于厦门大学