[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

锂离子电池 Sn-Co-Zn 合金负极材料电沉积及其储锂性能

常玉清 黄 令* 孙世刚

(厦门大学化学化工学院化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,福建厦门 361005)

摘要: 运用电沉积技术制备出 Sn-Co-Zn 合金电极材料. 采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析 了该合金材料的相结构和表面形貌. 通过循环伏安和电位阶跃实验研究了 Sn-Co-Zn 合金的电沉积机理, 实验表 明, Sn-Co-Zn 合金电沉积按扩散控制连续成核和三维生长方式进行. XRD 结果表明, 该合金由 CoSn₃、Co₃Sn₂ 和 Zn 组成. 电化学性能测试表明: Sn-Co-Zn 合金电极首次放电(脱锂)容量达 751 mAh·g⁻¹, 首次循环的库仑效率为 88%; 30 周循环之后放电容量为 510 mAh·g⁻¹. 该 Sn-Co-Zn 合金电极良好的电化学储锂性能可能归因于材料的 多相结构.

关键词: 锂离子电池; 负极; Sn-Co-Zn 合金电极; 电沉积; 电化学成核与生长 中图分类号: O646

Electrodeposition and Electrochemical Properties of Ternary Sn-Co-Zn Alloy Electrodes as Anodes for Lithium-Ion Batteries

CHANG Yu-Qing HUANG Ling* SUN Shi-Gang

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: A ternary Sn-Co-Zn alloy film was successfully prepared by electrodepositi on copper foil. Electrochemical deposition of the Sn-Co-Zn alloy was studied by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The structure and electrochemical performance of the electroplated Sn-Co-Zn alloy electrodes were also investigated in detail. The CV and CA results revealed that the initial deposition kinetics of the Sn-Co-Zn alloy corresponds to a model that includes a three-dimensional progressive nucleation and diffusion controlled growth. XRD results showed that the electrodeposited Sn-Co-Zn alloy consists of $CoSn_3$, Co_3Sn_2 , and Zn phase. Electrochemical tests indicated that at the first cycle, the discharge capacity (desertion) and columbic efficiency are measured 751 mAh \cdot g⁻¹ and 88%, respectively, at the 30th cycle, the Sn-Co-Zn alloy electrodes still delivered a discharge capacity of 510 mAh \cdot g⁻¹. The good lithium storage performance of the Sn-Co-Zn electrode is ascribed to multi-phase structure of the electrode.

Key Words: Lithium-ion battery; Anode; Sn-Co-Zn alloy electrode; Electrodeposition; Electrochemical nucleation and growth

随着科技的发展,许多便携式电子产品在功能 不断增加的同时,正在向重量更轻、使用时间更长、 安全性更佳的方向发展.作为提供动力的锂离子电 池也必然朝着高能量密度、高功率密度、高安全性、 长寿命、快速充放电、轻薄型等方向发展.因此,开发 新型高效电极材料是当前提高锂电池性能的主要研 究方向^[1-2].在负极材料方面,由于碳类负极材料的 理论嵌锂容量上限仅为 372 mAh·g^{-13]},需发展兼备

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Received: July 22, 2009; Revised: October 29, 2009; Published on Web: January 4, 2010.

^{*}Corresponding author. Email: huangl@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-5343629.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20773102) and National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB220102).

国家自然科学基金(20773102)和国家基础研究重大项目计划(973)(2009CB220102)资助

高能量密度、高功率密度、长寿命的锂离子电池.因 此,近年来高比容量合金负极材料成为锂离子电池 研究的重点和热点之一,例如 Al、Sb、Ga、Si、Zn、Sn 等均可与锂形成合金,其中金属锡是一种很好的储 锂材料,达到最大嵌锂量(Li4aSn)时的质量比容量为 994 mAh·g⁻¹,体积比容量更能达到碳材料的7倍左 右, 是一种非常有潜力的电极材料. 但是纯锡作为负 极材料时,电极会膨胀、粉化,最终失效,至今未能实 现商业化,近年来国内外学者致力于改善金属负极 材料性能的研究,相继出现了不同种类的合金负极 材料,特别是锡基合金.研究的材料主要集中在二元 体系如 Sn-Sb^[4-11]、Sn-Cu^[12-15]、Sn-Co^[16-19]、Sn-Ni^[20]等. 该体系由活性与非活性组分组成,或由两种具有不 同嵌锂活性的材料组成,但均不能达到理想的效果. 而对三元体系只有少量的报道[21-25]. 本文设想制备 新型结构复合材料,该材料中含有两种不同嵌锂活 性的材料(锡、锌)和一种非活性组分(钴), 拟通过电 沉积技术制备 Sn-Co-Zn 三元合金材料,采用循环伏 安和电位阶跃法研究了该合金材料电沉积的电极过 程及其电结晶机理,并测试了其作为锂离子电池负 极的电化学性能.

1 实 验

1.1 循环伏安和电位阶跃实验

循环伏安及电位阶跃实验采用美国 CH Instrument 公司的 CHI 660 电化学综合测试系统, 大面积 光亮 Pt 电极作辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作参 比电极, 玻碳电极(d=0.5 cm)为研究电极. 每次玻碳 电极依次用 4[#]-6[#] 金相砂纸打磨后, 再经分别撒有 粒径为 1、0.3 和 0.05 μm 的 α-Al₂O₃ 粉的润湿细织 物上抛光至镜面, 最后进行超声波清洗.

镀液由 75 g·L⁻¹ 三水合锡酸钠、150 g·L⁻¹ 四水 合酒石酸钾钠、20 g·L⁻¹ 一水合柠檬酸钾、4 g·L⁻¹ 六 水合氯化钴和 2 g·L⁻¹ 无水氯化锌组成, 以盐酸调节 溶液 pH=7.5. 纯紫铜圆片(99.99%, 直径为 1.2 cm)作 阴极, 镀铂金属钛网为阳极. 镀液用磁力加热搅拌器 搅拌, 温度 55 ℃, 沉积电流密度为 10 mA·cm⁻², 电 沉积前铜基底经丙酮、稀酸分别除油、除氧化物后用 二次蒸馏水冲洗. 本文中所用的试剂皆为分析纯, 由 国药集团化学试剂有限公司提供, 溶液用二次蒸馏 水配制. 将施镀后的 Sn-Co-Zn 合金镀片置于 80 ℃ 下真空干燥 24 h, 立刻放入充满氩气的手套箱中 备用.

1.2 Sn-Co-Zn 三元合金镀层的物相分析及表面形 貌表征

XRD 测试在荷兰 Philip 公司的 Philips X'Pert Pro Super X 射线衍射仪上进行, Cu 靶的 K_{α} 为辐射 源, λ =0.15406 nm, 管电压为 40 kV, 管电流 30 mA. 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, 扫描收集角度 2 θ , 步近扫描方 式, 2 θ 步长为 0.0167°, 每步停留时间为 15 s.

本文采用英国 Oxford Instrument 公司生产的 LEO-1530 型场发射电子显微镜, 对样品的形貌进行 表征.

1.3 Sn-Co-Zn 三元合金电极的电化学性能测试

电池组装是在充满氩气的除氧、除水的手套箱 中进行,组装过程中手套箱中的水分控制在5×10⁻⁶ 以下.电池的组装由下往上组装,先把Sn-Co-Zn三元 合金电极放于电池壳的中央,使之能更好地与锂片 相对;然后放入一层Celegard 2400隔膜,加入适量的 1 mol·L⁻¹LiPF₆-EC:DMC:DEC=1:1:1(体积比)的电 解液(广州天赐高新材料股份公司),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.密封好的 电池在室温下静置一段时间后用BTS型电池通用测 试仪(新威)以0.1 mA·cm⁻²的电流密度在0.02–1.50 V (*vs* Li/Li⁺)电位范围内进行恒流充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 Sn-Co-Zn 合金电极过程的循环伏安行为

在含有络合剂的溶液中依次加入锡酸钠、氯化 钴、氯化锌用玻碳电极进行循环伏安实验,用循环伏 安曲线来表征该体系电沉积过程的电势区域和主要 的特征;由开路电位负向扫描,其初始电位为0V, 电压范围–1.65–0V,扫描速率为50mV·s⁻¹.图1 为一个典型的循环伏安曲线,从图中可观察到,当负 向扫描到–1.4V附近时可实现Sn-Co和Sn-Co-Zn 合金的共沉积,并可以看到一个典型的成核环,表明 所研究体系的沉积过程受成核生长控制.在正向回 扫过程中,锡在–0.84和–0.66V附近出现了两个氧 化峰,可能分别对应着Sn²⁺、Sn⁴⁺的形成,对于Sn-Co 合金电沉积,其阳极溶出峰的电位发生正移,出现一 个宽的溶出峰;对于Sn-Co-Zn 合金电沉积,电位正 向扫描时在–1.2V附近出现了一新氧化峰,这可能 是合金中发生了Zn的溶出,因此在–0.8V附近的





 $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$

溶出峰的峰电流减小.

2.2 Sn-Co-Zn 合金电结晶过程的成核机理

图2 为玻碳电极上Sn-Co-Zn、Sn-Co和Sn在 -1.650 V(vs SCE)电沉积初期的电流--时间暂态曲线, 从该图中可以看到,它们均出现电流开始上升,然后 下降,中间出现电流极大的现象,说明 Sn-Co-Zn 三 元合金的电沉积经历了成核过程.在电流达到最大 值后出现衰减,此时电流接近于线性扩散电流,根据 Scharifker 和 Hills 提出的半球状晶核,扩散控制电 结晶瞬时成核和连续成核机理的无因次方程^[20]有:

瞬时成核

$$\frac{j_{\rm s}^2}{j_{\rm m}^2} = \frac{1.9542}{t/t_{\rm m}} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564(\frac{t}{t_{\rm m}})\right] \right\}^2 \tag{1}$$

连续成核

$$\frac{j_{\pi}^{2}}{j_{m}^{2}} = \frac{1.2254}{t/t_{m}} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367(\frac{t}{t_{m}})^{2}\right] \right\}^{2}$$
(2)

式中 j、t 分别为实验采集的电流密度和对应的时间,





and Sn electrodeposition on GC electrode at -1.65 V (vs SCE)

 j_m 、 t_m 分别表示最大电流密度及达到最大电流密度时所对应的时间. 对图 2 进行数据处理得图 3 的 $(j/j_m)^2 - t/t_m$ 曲线,图 3 中实线 1 表示瞬时成核理论曲 线,实线 2 则为连续成核理论曲线,而三角形实验点 分别代表玻碳电极上 Sn、Sn-Co 和 Sn-Co-Zn 电沉 积初期的 $(j/j_m)^2 - t/t_m$ 实验数据.

从图 3 可以看出, 在-1.650 V(vs SCE)时, 当溶 液中只有锡离子时, 其在玻碳电极上的电结晶过程 遵循扩散控制瞬时成核和三维生长方式的机理. 在 溶液中加入钴离子和锌离子后, Sn-Co 和 Sn-Co-Zn 合金的电结晶过程变成扩散控制连续成核和三维生 长方式的机理.

2.3 Sn-Co-Zn 三元合金电极的相结构与表面形貌

图 4 是 Sn-Co-Zn 三元合金电极的 XRD 图谱, 从谱图中可以看出,该合金镀层主要是由 CoSn₃和 Co₃Sn₂组成,并含有少量的金属锡;金属锌以单质的 形式存在于镀层中,经测定该三元合金中 Sn、Co、







图 4 Sn-Co-Zn 合金电极的 XRD 图 Fig.4 XRD pattern of the Sn-Co-Zn alloy electrode

Zn 三种元素的质量比大约为 80:11:9.

图 5 给出 Sn-Co-Zn 三元合金电极的 SEM 图. 如图 5a 可见, 在充放电前, 样品表面比较光滑平整, 颗粒粒径较小. 电极表面有少许裂纹, 且有少量气孔 存在, 这可能是电沉积过程析氢所致. 电极经 30 周 充放电循环后, 表面出现明显裂纹, 但无粉化现象产 生(见图 5b).

2.4 Sn-Co-Zn 三元合金作为锂离子电池负极的 电化学性能

图 6 给出的是 Sn-Co-Zn 三元合金作为锂离子



(a) before charge/discharge; (b) after 30 cycles charge/discharge

电池负极活性材料在以 0.1 mA·cm⁻² 的电流密度在 0.02-1.50 V(vs Li/Li⁺)范围内进行恒流充放电时的 充放电曲线. 由图可知, 与放电曲线电压下降相对应 的过程是锂的嵌入: 而与充电曲线电压上升相对应 的过程则为锂的脱出. 图内插图是相应的微分容量 曲线,通过微分容量曲线我们可以更加清晰地观察 活性材料在充放电过程中的电位特征. 图中显示第 一周的放电曲线仅在 0.2 V 附近给出一电压平台, 这主要是因为电极首次放电过程中极化较大的缘 故,在这之后其在充放电过程中的电位特征就变的 很清晰了. 第一周充电时的微分容量曲线显示其在 0.38、0.46和0.59 V附近给出脱锂峰, 通过文献调研 我们认为0.38 V对应于锌-锂合金的脱锂电位^[20-23]; 而 0.46 V 和 0.59 V 对应于锡-锂合金的脱理电位[17,29-30]. 第二周放电时的微分容量曲线显示其在 0.24、0.35 和 0.4 V 附近出现了嵌锂峰, 我们认为 0.24、0.35 V 对应着锌-锂合金化过程^[26-23]; 而 0.4 V 为锡-钴合金 的嵌锂峰[17,29-30]; 在第二周充电的过程中, 位于0.38 V 的锌-锂脱锂峰与位于 0.46 V 的锡-锂脱锂合并为一 包峰,但位于 0.59 V 处的峰没有大的改变,并在 0.79 V 处出现一新峰. 当电极循环到 30 周后, 在放 电过程中,从微分电容曲线中已观察不到锌与锂合 金化之峰,且锡-钴合金的嵌锂峰电位分别正移到了 0.45 和 0.55 V; 而在充电过程中, 其微分容量曲线与 第二周仍然相似,但位于 0.79 V 处的脱锂峰正移到 0.9 V 后, 根据文献报道并结合我们的实验结果, 我 们认为造成充放电电位平台变化的主要原因是 Sn-Co-Zn 三元合金电极经过不同周数的循环后,转变



图 6 Sn-Co-Zn 合金电极充放电曲线 Fig.6 Charge and discharge curves of Sn-Co-Zn alloy electrodes



图 7 Sn-Co-Zn 和 Sn-Co 合金电极循环性能曲线 Fig.7 Cycle behaviors of Sn-Co-Zn (a) and Sn-Co alloy electrode (a) Sn-Co-Zn alloy, (b) Sn-Co alloy; —●— discharge, —○— charge

成不同的物相.

图 7 给出 Sn-Co-Zn 和 Sn-Co 合金电极的循环 性能曲线. 从图 7(a)中可知 Sn-Co-Zn 三元合金电极 的首次放电容量和充电容量分别为 854 和 751 mAh·g⁻¹,首次的不可逆容量损失为 102 mAh·g⁻¹, 库仑效率为88%.初始3周循环容量随循环次数增 加下降, 第4到第30周, 电极性能基本稳定; 循环 到 30 周时的脱锂容量仍保持在 510 mAh·g⁻¹. 在整 个循环过程中除首次库仑效率比较低为88%外,后 续循环的库仑效率都保持在97%以上.从图7(b)可知, Sn-Co 二元合金电极循环到 30 周时其库仑效率仅 为 85%. 图 5(b)显示电极经 30 周充放电循环后,表 面出现明显裂纹,但无粉化现象产生.结合文献[16-17] 对比可知,在锡钴合金电极中引入第三种元素锌,可 使电极的循环性能和库仑效率得到了显著提高.这 可能源于具有不同嵌锂活性的 Sn、Zn 在充放电过 程中的相互缓冲,以及非活性钴的共同缓冲作用所 致. 具体的反应机理有待进一步研究.

3 结 论

 (1) 通过电沉积技术成功获得了新型 Sn-Co-Zn 合金材料, XRD 结果表明其物相含有 CoSn₃、Co₃Sn₂
 和 Zn 相.

(2) 纯锡电结晶过程遵循扩散控制瞬时成核和 三维生长方式的机理, 而 Sn-Co 和 Sn-Co-Zn 合金 电沉积按扩散控制连续成核和三维生长方式进行.

(3) Sn-Co-Zn 合金电极具有较好的充放电性能, 首次放电(脱锂)容量达 751 mAh·g⁻¹, 首次循环的库 仑效率为 88%; 30 周循环之后放电容量为 510 mAh·g⁻¹.

References

- 1 Li, N. C.; Martin, C. R. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(2): A164
- 2 Read, J.; Foster, D.; Wolfenstine, J.; Behl, W. J. Power Sources, 2001, 96: 277
- Wu, S. H.; You, J. K.; Lin, Z. G. Chinese Journal of Power Sources, 1998, 22:35 [吴升晖, 尤金跨, 林祖赓. 电源技术, 1998, 22:35]
- 4 Yang, J.; Wachtler, M.; Winter, M; Besenhard, J. *Electrochem. Solid State Lett.*, **1992**(2): 161
- 5 Yang, J.; Winter, M.; Besenhard, J. O. Solid State Ionics, 1996, 90: 281
- 6 Besenhard, J. O.; Yang, J.; Winter, M. J. Power Sources, 1997, 68: 87
- Wachtler, M.; Besenhard, J. O.; Winter, M. J. Power Sources, 2001, 94: 189
- 8 Huggins, R. A. J. Power Sources, 1988, 22: 341
- 9 Wacheler, M.; Winter, M.; Besenhard, J. O. J. Power Sources, 2002, 105: 151
- Cheng, X. Q.; Shi, P. F. Chinese Journal of Power Sources, 2003, 27:172 [程新群, 史鹏飞. 电源技术, 2003, 27:172]
- Shu, J.; Cheng, X. Q.; Shi, P. F. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(11): 1502 [舒杰, 程新群, 史鹏飞. 哈尔 滨工业大学学报, 2004, 36(11): 1502]
- 12 Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. Electrochem. Solid State Lett., 1999, 2: 307
- Larcher, D.; Beaulieu, L. Y.; MacNeil, D.; Dahn, J. R. D.
 J. Electrochem. Soc., 2000, 147(5): 1658
- 14 Pu, W. H.; He, X. M.; Ren, J. G.; Wan, C. R.; Jiang, C. Y. *Electrochim. Acta*, 2005, 50: 4140
- 15 Wang, L. B.; Kitamura, S.; Obata, K.; Tanase, S.; Sakai, T. J. Power Sources, 2005, 141: 286
- Mi, C. H.; Zhang, X. G.; Cao, G. S. Chienese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(3): 284 [米常焕, 张校刚, 曹高邵. 无机化 学学报, 2003, 19(3): 284]
- 17 Tamura, N.; Fujimoto, M.; Kamino, M.; Fujitani, S. *Electrochim.* Acta, 2004, 49: 1949
- 18 Huang, L.; Jiang, H. H.; Ke, F. S.; Fan, X. Y.; Zhuang, Q. C.; Yang,

F. Z.; Sun, S. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2006, 22(12): 1537
[黃 令, 江宏宏, 柯福生, 樊小勇, 庄全超, 杨防祖, 孙世刚. 物理 化学学报, 2006, 22(12): 1537]

- 19 Huang, L.; Cai, J. S.; He, Y.; Ke, F. S.; Sun, S. G. *Electrochemistry Communications*, **2009**, **11**(5): 950
- 20 Mukaibo, H.; Sumi, T.; Yokoshima, T.; Momma, T.; Osaka, T. Electochem. Solid State Lett., 2003, 6(10): A218
- 21 Wada, M.; Yin, J. T.; Tanase, S. Journal of the Japan Institute of Metals, 2004, 68(2): 46
- 22 Kim, Y. L.; Lee, S. J.; Baik, H. K.; Lee, S. M. J. Power Sources, 2003, 119–121: 106
- 23 Tabuchi, T.; Hochagatterer, T.; Ogumi, Z.; Wither, M. J. Power

Sources, 2009, 188: 552

- 24 Huang, L.; Yang, Y.; Xue, L. J.; Wei, H. B.; Ke, F. S.; Li, J. T.; Sun, S. G. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(1): 6
- 25 Schariflker, B.; Hills, G. Electrochim. Acta, 1983, 28: 879
- 26 Dailly, A.; Ghanbaja, J.; Wiimann, P.; Billaud, D. J. Appl. Electrochem., 2004, 34: 885
- 27 Belliard, F.; Irvine, J. T. S. J. Power Sources, 2001, 97-98: 219
- 28 Takuya, F.; Sachio, T.; Shunichi, H. J. Power Sources, 1992, 40: 283
- 29 Tamura, N.; Kato, Y.; Mikami, A.; Kamino, M.; Matauta, S.; Fujitani, S. J. Electrochem. Soc., 2006, 153(8): 1626
- 30 Kim, H.; Cho, J. J. Electrochem. Soc., 2007, 154(5): 462

第一届全国生物物理化学会议通知

由中国化学会主办,北京大学承办的第一届全国生物物理化学会议(The First National Conference on Biophysical Chemistry, 1st NCBPC)将于 2010 年 7 月 5 日–7 日在北京召开. 会议的目的是为生物物理化学同行提供一个学术交流的平台,促进我国生物物理化学学科的发展. 热忱邀请相关领域的科学工作者和研究生投稿和参加.

会议主题: 生物物理化学的机遇.

邀请报告

Feng Gai (University of Pennsylvania) Bo Huang (University of California at San Francisco) Yiqin Gao (Texas A&M University) Ching-Hwa Kiang (Rice University) Hong Qian (University of Washington) Qian Wang (University of South Carolina) Jie Yan (National University of Singapore) Danzhou Yang (University of Arizona) Liming Ying (Imperial College London) Tianbing Xia (University of Texas at Dallas) Qinghua Xu (National University of Singapore) Dongping Zhong (Ohio State University) 邓兆祥 (中国科学技术大学) 樊春海(中科院上海应用物理所) 黄岩谊(北京大学) 郝京诚(山东大学) 黄建国(浙江大学)

刘长林(华中师范大学) 梁 毅(武汉大学) 刘海燕(中国科学技术大学) 刘 义(武汉大学) 童朋尔 (香港科技大学) 刘志荣(北京大学) 王任小(中科院上海有机所) 阎锡蕴(中科院生物物理所) 张文科(吉林大学) 来鲁华(北京大学) 李峻柏 (中科院化学所) 刘冬生(清华大学) 曲晓刚 (中科院长春应化所) 王 树 (中科院化学所) 翁羽翔(中科院物理所) 尉志武(清华大学)

会议筹备组起新生(北京大学,组长),来鲁华(北京大学),李峻柏(中科院化学所),刘冬生(清华大学),曲晓刚(中科院长春应化所),王树(中科院化学所),翁羽翔(中科院物理所),尉志武(清华大学),杨俊林(国家自然科学基金委员会).

会议网址 http://www.chem.pku.edu.cn/page/huaxueshengwu/ncbpc/

会务费:一般与会者700元/人,研究生500元/人.有意参加会议者,请于2010年4月30日之前将回执通过Email寄给会议联系 人孙荣华博士 (Tel: +86-10-62755154, Email: sunrh@pku.edu.cn).

大会报告: Sunney Xiaoliang Xie (Harvard University) 吴云东(香港科技大学)