

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520061151951

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂电池锡-钴-锌（磷）新型合金电极的电沉积制备、结构与储锂性能

Electrodeposition, structure and lithium storage performance of novel Sn-Co-Zn (P) alloy electrodes for lithium batteries

常玉清

指导教师姓名: 黄 令 副教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 7 月

论文答辩时间: 2009 年 10 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2009 年 10 月

**Electrodeposition, structure and lithium storage  
performance of novel Sn-Co-Zn (P) alloy  
electrodes for lithium batteries**



A Thesis Submitted to the Graduate School of Xiamen University for

the Degree of

**Master of Science**

By

**Chang Yu-qing**

Directed by

**Associate Professor Huang Ling**

Department of Chemistry, Xiamen University

Xiamen, Fujian, P.R.China

September 2009

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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

中文摘要	I
英文摘要	III
<b>第一章 绪论</b>	<b>1</b>
1.1 引言	1
1.2 锂离子电池的概述	2
1.2.1 锂离子电池发展历程	2
1.2.2 锂离子电池工作原理	2
1.3 锂离子电池负极材料的研发状况	4
1.3.1 炭负极材料	4
1.3.1.1 石墨化碳材料	4
1.3.1.2 碳纳米管	4
1.3.1.3 其他炭材料	5
1.3.2 合金材料	6
1.3.2.1 锡钴合金	7
1.3.2.2 锡铜合金	7
1.3.2.3 锡镍合金	8
1.3.2.4 锡铋合金	8
1.3.2.5 其他锡基合金	9
1.3.2.6 硅基材料	9
1.3.2.7 铋基合金	10
1.3.3 氧化物材料	11
1.4 本论文的目的和研究计划	11
参考文献	12

<b>第二章 实验部分</b> .....	19
<b>2.1 主要化学试剂和材料</b> .....	19
<b>2.2 材料的制备</b> .....	19
2.2.1 铜纳米棒阵列集流体的制备.....	19
2.2.2 电镀工艺配方.....	20
2.2.3 电极片的制备.....	21
<b>2.3 电池的组装</b> .....	21
<b>2.4 实验仪器和方法</b> .....	21
2.4.1 X-射线衍射.....	22
2.4.2 扫描电子显微镜.....	22
2.4.3 电势扫描技术和计时电流法.....	22
2.4.4 恒流充放电测试.....	23
<b>参考文献</b> .....	26
<b>第三章 锡-钴-锌(磷)合金电沉积机理研究</b> .....	27
<b>3.1 引言</b> .....	27
<b>3.2 实验部分</b> .....	30
3.2.1 线性扫描实验.....	30
3.2.2 循环伏安实验.....	31
3.2.3 锡-钴-锌合金电沉积过程的计时电流分析.....	32
3.2.3.1 $i-t$ 曲线.....	32
<b>3.3 本章小节</b> .....	36
<b>参考文献</b> .....	36
<b>第四章 铜纳米棒阵列集流体的制备及表征</b> .....	38

4.1 引言	38
4.2 实验部分	38
4.2.1 铜片的前处理	39
4.2.2 试剂前处理	39
4.2.3 氢氧化铜纳米棒阵列的制备	39
4.2.4 氢氧化铜纳米棒阵列的热处理	39
4.2.5 铜纳米棒阵列的制备	39
4.3 结果与讨论	39
4.3.1 铜片上纳米棒阵列的微观结构表征	40
4.3.2 铜片上纳米棒阵列的物相分析	42
4.4 本章小节	44
参考文献	44
<b>第五章 不同集流体上锡钴锌三元合金电极的制备及其电化 学性能研究</b>	<b>47</b>
5.1 引言	47
5.2 不同集流体上锡钴锌三元合金材料的制备及表征	48
5.2.1 不同集流体上锡钴锌合金电极的结构表征	48
5.2.1.1 不同集流体上锡钴锌合金电极的 XRD 表征	48
5.2.1.2 不同集流体上锡钴锌合金电极的 EDS 表征	49
5.2.2 不同集流体上锡钴锌三元合金电极的充放电特性	50
5.2.2.1 光滑铜片上锡钴锌三元合金电极的充放电特性	50
5.2.2.2 铜纳米棒阵列集流体上锡钴锌三元合金电极的充放电特 性	52
5.2.3 不同基底上锡钴锌三元合金电极的循环性能	54
5.2.3.1 光滑铜片上锡钴二元合金及锡钴锌三元合金电极的循环性	

能·····	54
5.2.3.2 铜纳米棒阵列集流体锡钴锌三元合金电极的循环性能···	56
<b>5.2.4 不同基底上锡钴锌三元合金电极的表面形貌·····</b>	<b>56</b>
5.2.4.1 光滑铜片上锡钴锌三元合金电极的表面形貌·····	56
5.2.4.2 铜纳米棒阵列集流体上锡钴锌三元合金电极的表面形貌·····	57
<b>5.4 本章小节·····</b>	<b>59</b>
<b>参考文献·····</b>	<b>60</b>
<b>第六章锡-钴-锌-磷四元合金电极的制备及其电化学性能研究·····</b>	<b>62</b>
<b>6.1 引言·····</b>	<b>62</b>
<b>6.2 光滑铜片上锡钴锌磷四元合金材料制备及表征·····</b>	<b>62</b>
6.2.1 锡钴锌磷四元合金电极的结构表征·····	62
6.2.1.1 锡钴锌磷四元合金电极的 XRD 表征·····	62
6.2.1.2 锡钴锌磷四元合金电极的 EDS 表征·····	62
6.2.2 光滑铜片上锡钴锌磷四元合金电极的充放电特性·····	63
6.2.3 光滑铜片上锡钴锌磷四元合金的表面形貌表征·····	66
6.2.4 不同充放电倍率对锡钴锌磷四元合金循环性能的影响·····	68
<b>6.3 本章小节·····</b>	<b>70</b>
<b>参考文献·····</b>	<b>71</b>
<b>第七章 主要结论·····</b>	<b>73</b>
<b>攻读硕士期间发表论文·····</b>	<b>75</b>
<b>致谢 ·····</b>	<b>76</b>



## Table of contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 Brife introduction of lithium ion batteries</b> .....	2
<b>1.2.1 History of lithium ion batteries</b> .....	2
<b>1.2.2 Working principle of lithium ion batteries</b> .....	2
<b>1.3 The development of the anode materials of lithium ion batteries</b> .....	4
<b>1.3.1 Carbon anode materials</b> .....	4
1.3.1.1 Graphitized carbonous materials.....	4
1.3.1.2 Carbon nanotubes .....	4
1.3.1.3 Other carbonic materials.....	5
<b>1.3.2 Alloy materials</b> .....	6
1.3.2.1 Sn-Co alloy .....	7
1.3.2.2 Sn-Cu alloy .....	7
1.3.2.3 Sn-Ni alloy .....	8
1.3.2.4 Sn-Sb alloy .....	8
1.3.2.5 Other tin-based alloy.....	9
1.3.2.6 Silicon-based materials.....	9
1.3.2.7 Sb-based alloy.....	11
<b>1.3.3 Oxide materials</b> .....	11

<b>1.4 The objectives and plans of this thesis</b> .....	11
<b>References</b> .....	12
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	19
<b>2.1 Main reagents and materials</b> .....	19
<b>2.2 Production of materials</b> .....	19
2.2.1 The production of current collector of copper nanorods array.....	19
2.2.2 electrolyte compositions and processing conditions for electroplating .....	20
2.2.3 Preparation of electrodes.....	21
<b>2.3 Resemblance of cell</b> .....	21
<b>2.4 Instruments and experimental methods</b> .....	21
2.4.1 X-ray diffraction (XRD).....	22
2.4.2 Scanning electronic microscopy (SEM).....	22
2.4.3 Electric potential scanning technology and chronoamperometry.....	22
2.4.4 Galvanostatic charging/discharging test.....	23
<b>References</b> .....	26
<b>Chapter 3 Studying on the electrodeposition mechanism of Sn-Co-Zn (P) alloy anode materials</b> .....	27
<b>3.1 Introduction</b> .....	27
<b>3.2 Experimental</b> .....	30
3.2.1 line-scan experiment.....	30
3.2.2 Cyclic voltammetry (CV).....	31
3.2.3 Chronoamperometry analysis of electrodeposition process of	

the Sn-Co-Zn alloy materials.....	32
3.2.3.1 i-t curve.....	32
<b>3.3 Summary</b> .....	36
<b>References</b> .....	36

## **Chapter 4 Fabrication and characterization of nanorods**

### **array on copper substrate..... 38**

#### **4.1 Introduction.....38**

#### **4.2 Experimental ..... 38**

##### **4.2.1 Copper substrate pretreatment ..... 39**

##### **4.2.2 Agent pretreatment ..... 39**

##### **4.2.3 Fabrication of cupric hydroxide nanorods ..... 39**

##### **4.2.4 Heat treatment cupric hydroxide nanorods .....39**

##### **4.2.5 Fabrication of copper nanorods ..... 39**

#### **4.3 Results and discussion .....39**

##### **4.3.1 Characterizing the microstructure of nanorods on copper substrate..... 40**

##### **4.3.2 Analyzing the phase of nanorods array on copper substrate.....42**

#### **4.4 Summary..... 44**

#### **Reference.....44**

## **Chapter 5 Fabrication and electrochemical performance**

### **study of Sn-Co-Zn ternary alloy on different**

### **substrate.....47**

#### **5.1 Introduction..... 47**

<b>5.2 Fabrication and characterization of Sn-Co-Zn ternary alloy materials on different substrate</b> .....	48
<b>5.2.1 Structure characterization of SnCoZn alloy electrodes on different substrate</b> .....	48
5.2.1.1 XRD characterization of SnCoZn alloy electrodes on different substrate.....	48
5.2.1.2 EDS characterization of SnCoZn alloy electrodes on different substrate .....	49
<b>5.2.2 Charge/discharge properties of SnCoZn ternary alloy electrode on different substrate</b> .....	50
5.2.2.1 charge/discharge properties of SnCoZn ternary alloy electrode on smooth copper substrate.....	50
5.2.2.2 charge/discharge properties of SnCoZn ternary alloy electrode on Copper nanorods array substrate .....	52
<b>5.2.3 Cyclic ability of SnCoZn ternary alloy electrode on different substrate</b> .....	54
5.2.3.1 Cyclic ability of SnCoZn ternary alloy electrode on smooth copper substrate.....	54
5.2.3.2 Cyclic ability of SnCoZn ternary alloy electrode on Copper nanorods array substrate.....	56
<b>5.2.4 Surface morphology of SnCoZn ternary alloy electrode on different substrate</b> .....	56
5.2.4.1 Surface morphology of SnCoZn ternary alloy electrode on smooth copper substrate.....	56
5.2.4.1 Surface morphology of SnCoZn ternary alloy electrode on Copper nanorods array substrate .....	57
<b>5.4 Summary</b> .....	59
<b>References</b> .....	60

<b>Chapter 6 Fabrication and electrochemical performance</b>	
<b>study of Sn-Co-Zn-P quaternary alloy electrodes</b> .....	62
<b>6.1 Introduction</b> .....	62
<b>6.2 Fabrication and characterization of Sn-Co-Zn-P quaternary</b>	
<b>alloy materials</b> .....	62
<b>6.2.1 Structure characterization of SnCoZnP alloy electrodes</b> .....	62
6.2.1.1 XRD characterization of SnCoZnP quaternary alloy	
electrodes .....	62
6.2.1.2 EDS characterization of SnCoZnP quaternary alloy	
electrodes.....	62
<b>6.2.2 Charge/discharge properties of SnCoZnP quaternary alloy</b>	
<b>electrode on smooth copper substrate</b> .....	63
<b>6.2.3 Surface morphology of SnCoZnP quaternary alloy electrode on</b>	
<b>smooth copper substrate</b> .....	66
<b>6.2.4 The infect of different charge/discharge rate on the cyclic ability</b>	
<b>of the SnCoZnP quaternary alloy electrode</b> .....	68
<b>6.3 Summary</b> .....	70
<b>Reference</b> .....	71
<b>Chapter 7 Conclusion</b> .....	73
<b>Publications during M.S. study</b> .....	75
<b>Acknowledgement</b> .....	76

## 摘要

随着信息化技术和便携式电子设备的快速发展,对二次能源提出了更高的要求,其中锂离子电池是最重要的二次能源之一。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巨大的体积膨胀而导致的活性材料的粉化脱落,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。此外集流体的表面形貌各多孔对电极性能的提高也起着关键性的作用。根据以上构想,本文展开了以下几个方面的研究:

(1)利用电沉积的方法在Sn-Co二元合金体系中引入第三种活性元素锌和第四种活性元素磷。通过线性扫描实验及循环伏安实验对Sn-Co-Zn三元合金及Sn-Co-Zn-P四元合金的电化学共沉积进行了验证。实验结果显示三元和四元合金在铜电极上在-1.1V (vs SCE) 实现共沉积;而在玻碳电极上在-1.4V (vs SCE) 实现共沉积。本文还着重对Sn-Co-Zn三元合金的电结晶机理进行了研究,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成长方式的机理;当在溶液中加入钴离子和锌离子后,合金的电结晶过程遵循扩散控制连续成核和三维成长方式的机理。

(2)通过液相法将在氢氧化钠和过硫酸铵的混合溶液中合成氢氧化铜纳米材料组装到铜片上,并在铜片上形成氢氧化铜纳米棒的阵列体系,通过后续的热处理和电化学还原最终得到了铜纳米棒阵列,并将其用作锂离子电池负极材料的集流体。

(3)对光滑铜片上Sn-Co二元合金及Sn-Co-Zn三元合金进行充放电测试,实验结果表明三元合金电极在循环性能、质量比容量及首次库仑效率方面都比二元Sn-Co合金电极有很大的改善。平面Sn-Co-Zn三元合金电极以0.1C的速率进行充放电循环时,首次充放电容量分别为751.1mAh/g和853.6mAh/g,首次的库仑效率为88.0%,循环到50周时的脱锂容量仍保持在410.0mAh/g,在整个循环过程中除首次库仑效率比较低为88.0%外,后续的库仑效率都保持在97%以上;

(4) 对铜纳米棒阵列上 Sn-Co-Zn 三元合金进行充放电测试, 实验结果表明该纳米阵列上三元合金材料在循环性能、质量比容量及首次库仑效率方面都比平面上的三元合金材料有很大改善, 铜纳米棒阵列上 Sn-Co-Zn 三元合金电极以 1C 的速率进行充放电循环时, 其首次充放电容量分别为 843.7mAh/g 和 736.8mAh/g, 首次的库仑效率为 88.0%, 循环到 50 周时的脱锂容量仍保持在 449.0mAh/g, 在整个循环过程中除首次库仑效率比较低为 88.0% 外, 后续的库仑效率都保持在 94% 以上。其倍率性能比平面电极得到了显著提高。

(5) 对光滑铜片上及 Sn-Co-Zn-P 四元合金电极进行充放电测试, 实验结果表明四元合金电极在循环性能、质量比容量及首次库仑效率方面都比三元 Sn-Co-Zn 合金电极有很大的改善。Sn-Co-Zn-P 四元合金以 0.25C 的倍率进行充入电时, 首次充放电容量分别为 708.4mAh/g 和 905.7mAh/g, 但其首次库仑效率比较低, 仅为 78.0%, 在经过 100 周的循环后其脱锂容量仍保持在 546.7mAh/g, 为首次脱锂容量的 77.2%。同三元合金一样在整个循环过程中除首次库仑效率比较低外, 后续的库仑效率都保持在 97% 以上。

(6) 对 Sn-Co-Zn-P 四元合金电极的倍率性能进行了比较, 以 0.5C 的倍率充放电, 循环到 100 周时其脱理容量仍保持在首次脱锂容量的 66.9%, 为 477.5 mAh/g; 以 1C 的倍率充放电, 循环到 50 周时其脱理容量仍保持在首次脱锂容量的 69.6%, 为 459.5 mAh/g, 说明该合金电极具有一定的大倍率充放电的性能。

**关键词:** 锂离子电池、锡基合金、电镀、氢氧化铜纳米棒阵列、铜纳米棒阵列

## Abstract

With the information technology and the portable electronic equipment rapid development, lithium ion batteries must have high specific capacity. 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 causes 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 surface morphology and porosity of the current collector also play a key role in improving electrochemical performance of the electrodes. In accordance with the upper conceptions, we have carried out the following researches:

(1) Using electrodeposition method introduces a third active element zinc and a fourth active element phosphorus to Sn-Co binary alloy system. Verify the electrochemical co-deposition of Sn-Co-Zn ternary alloy and Sn-Co-Zn-P quaternary alloy through linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry technology. The results show the ternary and quaternary alloys co-deposited on copper electrode at -1.1V (*vs.* SCE); and at -1.4V (*vs.* SCE) on glassy carbon electrode. We also particularly study the electrocrystallization mechanism of Sn-Co-Zn ternary alloy, when the aqueous solution just have stannic salt, the electrocrystallization of tin on glassy carbon electrode obey the mechanism of instantaneous nucleus growth with three-dimensional (3D) under diffusion control; with the addition of cobalt ion and zinc ion, the mechanism of the alloy's electrocrystallization obey progressive nucleus growth with three-dimensions (3D) under diffusion control.

(2) The synthesized cupric hydroxide nano-materials are assembled to copper substrate via liquid phase reaction in a aqueous solution contains sodium hydroxide and ammonium peroxydisulfate, and form cupric hydroxide nanorods array on copper substrate. And we get copper nanorods array through the subsequent heat treatment



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库