

# Sn-Co 薄膜电极界面过程原位傅里叶变换红外光谱表征

苏航\*, 李君涛, 孙世刚

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 锂离子电池的界面反应对电池的循环性能、寿命、化学和物理稳定性, 以及不可逆容量有重要的影响. 运用显微傅里叶变换红外光谱 (microscope FTIRS, MFTIRS) 深入地研究了 Sn-Co 电极的界面反应和过程. 结果表明, 原位显微傅里叶变换红外光谱可清楚地给出 Sn-Co 合金的嵌锂和脱锂过程中的溶剂化和去溶剂化信息.

**关键词:** 锂离子电池; MFTIRS; Sn-Co 薄膜电极

**中图分类号:** O646 **文献标志码:** A

## 0 引言

界面是电化学研究的主要对象之一, 也是电化学能源体系中所有涉及电荷转移、能量传递、离子运输、氧化和还原反应发生的场所. 传统电化学研究方法主要以电信号作为激励和检测手段, 通过电流、电压和电荷的测量获得电极/电解质溶液界面结构、电化学反应机理和动力学性质等信息. 但这些方法仅能提供各种微观信息的平均总和, 难以准确鉴别电化学反应过程中的各种反应物、中间物和产物, 并提出可靠的反应机理. 因而需要从分子水平、微观层次认识锂离子电池的界面反应. 将传统电化学方法和近年来发展起来的原位分析方法相结合, 研究锂离子电池的界面过程, 可深化对电极过程与反应机理的认识, 也为提升现有锂离子电池的性能提供理论指导. 基于课题组前期对 Sn 电极上原位红外光谱的研究<sup>[1]</sup>, 本文运用显微傅里叶变换红外光谱 (MFTIRS) 对较为复杂的 Sn-Co 合金电极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC 界面上的性能进行研究.

## 1 实验

### 1.1 电化学 MFTIRS

实验装置如图 1 所示.

MFTIRS 是重要的分子振动光谱之一, 它具有检测时间短、分辨率高及测定的光谱范围宽等优点, 利用其可以给出表面吸附物种结构和组成的信息, 尤其可以得到在反应条件下原位检测吸

附物种结构和组成的信息, 为人们从分子水平认识锂离子电池界面过程提供了强有力的工具. 运用 MFTIRS, 可以检测电极表面吸附物种、中间产物和最终产物, 研究分子的表面配位、成键、取向、转化, 并且确定出 SEI 膜的组成.

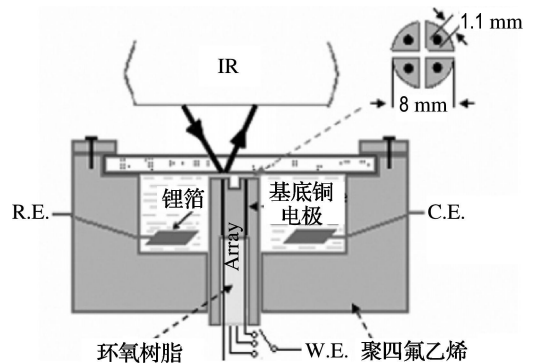


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

### 1.2 Sn-Co 薄膜电极的制备

**材料及试剂:** 基底铜 (直径 1.1 mm, 厚度 0.1 mm), 电镀液 (75 g · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, 2.5 g · L<sup>-1</sup> CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 150 g · L<sup>-1</sup> C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>KNa · 4H<sub>2</sub>O, 20 g · L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O).

**制备条件:** 调节电镀液 pH 至 7.5 (通过加入 HCl), 维持温度在 55 °C, 通恒流 0.7 A · dm<sup>-2</sup> 20 min. 电镀完毕后, 将电极片放入无水乙醇中 1 min,

收稿日期: 2010-08-04; 修回日期: 2011-02-04.  
基金项目: 国家大学生创新性实验计划资助项目 (0910384020).  
作者简介: 苏航\* (1988), 男, 本科生, E-mail: hangsu@foxmail.com.

随后放入温度为 105 °C 的真空干燥箱里干燥 12 h.

### 1.3 材料的表征

基底铜与 Sn-Co 薄膜电极的 SEM 图见图 2.

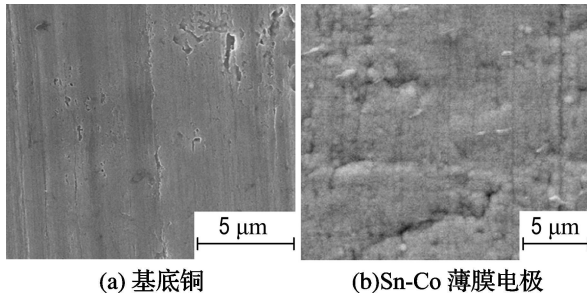


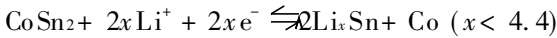
图 2 基底铜和 Sn-Co 薄膜电极的 SEM 图  
Fig. 2 SEM pictures of Cu substrate and Sn-Co film electrode

对 Sn-Co 薄膜电极进行 X-ray 能谱扫描 (EDS), 发现 Sn 原子占有率为 63.6%, Co 原子占有率为 30.6%, Sn、Co 原子个数比约为 2:1.

### 1.4 Sn-Co 薄膜电极的电化学性能研究

(1) Sn-Co 薄膜电极的 CV 性能测试

对 Sn-Co 薄膜电极进行 CV 扫描 (见图 3), 扫描速率 0.50 mV · s<sup>-1</sup>, 电解液为 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (体积比 1:1). 在第 1 次负向扫描中, 在峰电位为 0.06 V 时, Li<sup>+</sup> 和 Sn-Co 合金生成新的合金. 主要发生如下反应:



从 0.5 V 到峰电位 0.22 V, 为嵌锂过程. 在正向扫描中, 从 0 到峰电位 0.5 V 和 0.6 V, 为脱锂过程. 电极反应式可表示为

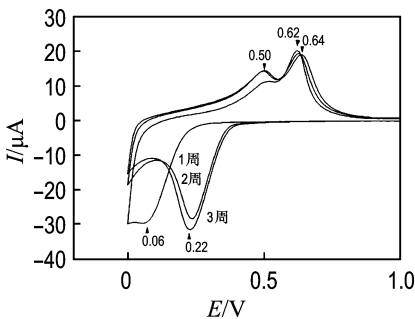
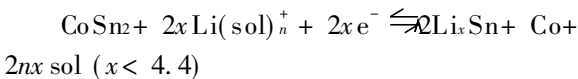


图 3 Sn-Co 薄膜电极前三周的 CV 图  
Fig. 3 CV pictures of Sn-Co film electrode in the first three weeks

(2) Sn-Co 薄膜电极的充放电性能测试

在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (1:1), 充电速率 50 mA · g<sup>-1</sup> 的情况下, 对 Sn-Co 薄膜电极

进行充放电性能测试. 由图 4 可以看出, 首次充电容量 C 约为 437 mAh · g<sup>-1</sup>, 首次放电容量为 520 mAh · g<sup>-1</sup>, 库仑效率为 84%. 与 CV 图相符合.

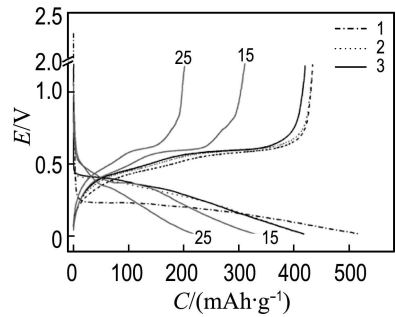


图 4 Sn-Co 薄膜电极的充放电曲线  
Fig. 4 The charge-discharge curves of Sn-Co film electrode

### 1.5 Sn-Co 薄膜电极的 MFTIRS 研究

电位差谱是在保持其他实验条件不变的情况下, 仅改变电极电位, 采集单光束光谱, 然后进行差减归一化运算得到结果光谱, 即

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_s) - R(E_r)}{R(E_r)}$$

式中: R(E<sub>s</sub>) 为研究电位 E<sub>s</sub> 下采集的单光束光谱; R(E<sub>r</sub>) 为参考电位 E<sub>r</sub> 下采集的单光束光谱. R(E<sub>s</sub>) 和 R(E<sub>r</sub>) 中所含的背景红外吸收相同, 互相抵消, 因此得到在 E<sub>s</sub> 和 E<sub>r</sub> 两个电位下红外吸收之差. 电化学红外反射光谱中常用的微弱信号检测技术有锁相检测、偏振调制等.

图 5 为 Sn-Co 薄膜电极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (1:1) 中的嵌锂过程. 所有的光谱都以 0.7 V 为参考电压所得到的光谱换算得到.

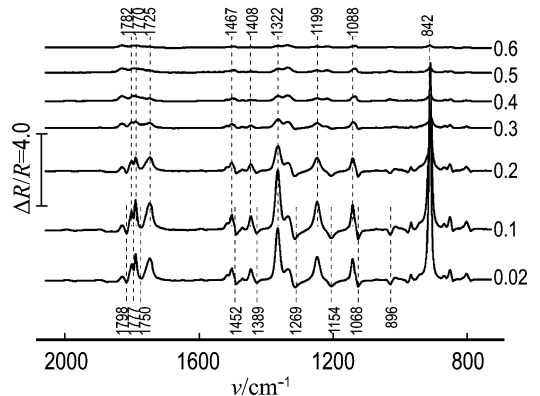


图 5 Sn-Co 薄膜电极的嵌锂过程红外光谱  
Fig. 5 IR spectra of Li-insertion process of Sn-Co film electrode

图 6 为 Sn-Co 薄膜电极在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (1:1) 中嵌锂 (点) 和脱锂 (线) 过程光谱比较.

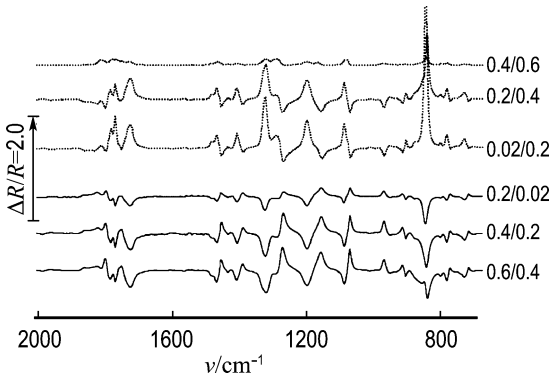


图 6  $\text{Sn-Co}$  薄膜电极的嵌锂和脱锂过程红外光谱  
Fig. 6 IR spectra of  $\text{Li}^+$  insertion/ extraction process of  $\text{Sn-Co}$  film electrode

图 7 为基底铜在  $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$  (1: 1) 中的红外光谱。

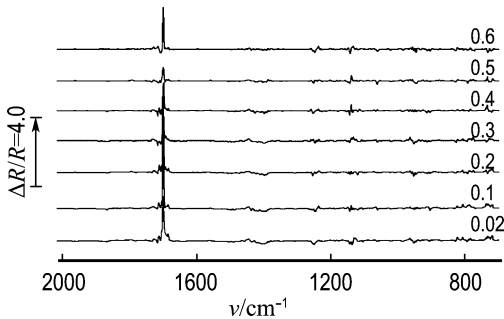


图 7 基底铜的红外光谱  
Fig. 7 IR spectra of Cu substrate

图 8 为  $\text{Sn-Co}$  薄膜电极的原位 MFTIRS 光谱. 其中图 8(a) 为其在原位的 5 周光谱图, 图 8(b) 为传输红外光谱图. 二者皆在  $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$  (1: 1) 中.

通过光谱可以得到  $\text{Cu}$  电极上与  $\text{Sn}$  负极(已知)同样电位区间的原位 FTIR 光谱. 由于  $\text{Li}^+$  不

能嵌入  $\text{Cu}$  电极, 没有观察到相关的红外谱峰的变化. 在  $\text{Sn-Co}$  电极上  $\text{Li}^+$  离子的溶剂化/去溶剂化过程中, 原位 MFTIRS 给出了与  $\text{Sn}$  电极上相似的结果, 但红外吸收峰的电位有所不同.

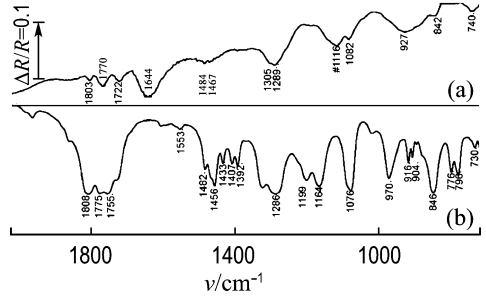


图 8  $\text{Sn-Co}$  薄膜电极的原位 MFTIRS 光谱  
Fig. 8 In situ MFTIRS of  $\text{Sn-Co}$  film electrode

## 2 结论

实验得到的  $\text{Sn-Co}$  合金材料原子比为 2: 1; 该材料的首次充电容量和放电容量分别为  $437$  和  $520 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为  $84\%$ . 由于其体积效应, 放电容量在 25 周衰减到  $217 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 原位红外光谱从分子水平上清楚地给出了  $\text{Sn-Co}$  薄膜材料的嵌锂和脱锂过程中的溶剂化和去溶剂化的信息; 由在密闭条件下的原位 MFTIRS 结果, 确定  $\text{Sn-Co}$  在  $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$  (1: 1) 电解液中循环产生的 SEI 膜的主要组成为  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ .

## 参考文献:

- [1] 李君涛, 苏航, 黄令, 等. 锂离子电池锡基合金负极界面过程的非常规方法研究[C] // 中国化学会第 27 届学术年会第 10 分会场摘要集. 北京: 中国化学会, 2010: 10-Q-022

## In-situ FT-IR spectroscopic characterization of interfacial reactions of $\text{Sn-Co}$ alloy film electrode

SU Hang\*, LI Jun-tao, SUN Shi-gang

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Interfacial reactions of lithium ion battery (LIB) are the key factors influencing the cycling ability, life time, chemical and physical stability and reversible capacity of a LIB. The interfacial reactions and processes of a  $\text{Sn-Co}$  electrode were studied by using a microscope FTIRS (MFTIRS). The results demonstrate that the processes of lithium insertion/ extraction can be well-characterized by in-situ microscope FTIR spectroscopy through the solvation/desolvation effects.

**Key words:** lithium ion battery; MFTIRS;  $\text{Sn-Co}$  alloy film electrode