

# Li/ $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 电池及其反应机理

林原 蔡润良 吴浩青\*

(复旦大学化学系 上海 200433)

**摘要** 应用X射线衍射分析(XRD)、X射线光电子能谱分析(XPS)和三角波电位扫描研究了Li/ $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>电池的阴极反应机理。实验结果表明,电池反应的实质是锂在正极内进行电化学嵌入,并在达到一定的嵌入度后析出新相Sn。应用电化学暂态方法测得嵌入的锂离子于正极内部的化学扩散系数约为 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

**关键词** Li/ $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 电池, 反应机理, 嵌入反应

近年来,由于二次锂电池研究的兴起,促使人们不断地寻求、探索新的高比能量正极材料。在众多的被研究体系中,都发现了锂的嵌入反应。其中以层状结构的过渡金属二硫化物<sup>[1]</sup>和过渡金属氧化物<sup>[2]</sup>研究最多。考虑到 $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>亦是一种层状结构化合物<sup>[3]</sup>,我们试将它作为锂电池的正极材料并研究相关的反应机理,目的在于探索将这一化合物作为二次锂电池正极材料的可行性。

## 1 实验

### 1.2 电极材料及试剂

1) 正极材料 在1L含有8 mol/L与3 mol/L HNO<sub>3</sub>的混合酸中加入适当SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,使溶液中的P/Sn比恰为30,回流7天,得磷酸锡晶体 $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,经X射线衍射分析(XRD)与文献报道一致。再于200℃下真空干燥24 h,原化合物转变为失去1分子结晶水的 $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,以此作为电极材料备用。

2) 电极制备 正极材料加入少量PVDF,以NMP为溶剂,调成糊状,均匀涂于清洁镍网上,另一类多孔粉末电极则在正极材料中加入导电剂乙炔黑(正极材料:乙炔黑=85/15)及少量60%的聚四氟乙烯乳液,混合均匀,并以100 kgf/cm<sup>2</sup>的压力将此混合物压于镍网上。以上两者均于120℃下真空干燥过夜。所成电极面积为1 cm<sup>2</sup>,质量约10~20 mg。电池负极采用光亮锂箔,压于镍网上。

3) 电解液 无水高氯酸锂溶于体积比为1/1的丙二醇碳酸酯(PC)和乙二醇二甲醚(DME)混合溶剂中,浓度为1 mol·dm<sup>-3</sup>。PC和DME均化学纯并经4A分子筛干燥一星期之后,PC再经真空蒸馏(5~7 mmHg),取90~95%馏分;DME与锂片一起回流8 h,再立即蒸馏,取83%馏分。

4) H形电池或三电极电池 电池正、负极如前,参比电极为锂电极,电池装配在充满Ar

的干燥操作箱内进行

## 1 2 测试方法

1) 电池容量测定 于 25 °C 下恒电流放电, 用直流数字电压表测量电池的电压

2) X 射线衍射分析 日本 Rigaku 公司 2077 型衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$ , Ni 滤色片, 40 kV / 100 mA. 被测样品即为电池正极片, 于临测试前直接从电池中取出装入衍射仪进行测试

3) X 射线光电子能谱分析 美国 Perkin-Elmer 公司  $\phi 550$  型多功能电子能谱仪 将放电后的正极材料依次用无水 PC 和 DME 洗涤, 真空干燥, Ar 气封存, 然后测试

4) 循环伏安实验 采用三电极电池, 所用仪器为电化学常规仪器

5) 电化学暂态方法 采用 [H]CH Instrument, 通过微机由 CHI 660 电化学软件控制

## 2 结果和讨论

### 2 1 $\text{Li}/\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$ 电池的放电性能

图 1 是 25 °C 下以  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  作为锂电池正极于不同电流密度下的放电曲线 如图, 电池的开路电压 (V) 约为 3.5 V 左右 若终止电压取 1 V, 则当放电电流密度为  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  时, 其放电容量 (Q) 可达  $200 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$  此外, 还可将放电曲线分为两个阶段, 第一阶段的放电深度 (X) 从 0 到 0.5, 接下去直到 X 达 2 左右时为第二阶段, 这说明电极反应存在两个不同的过程 但随着放电电流密度的增大, 放电容量有所减少, 而其放电的两个阶段却就变得不明显

### 2 2 循环伏安实验

利用三电极体系 (以锂为参比电极) 进行电位扫描, 所得  $\text{Li}/\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  体系的循环伏安曲线如图 2 所示

由图 2 可见, 当  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  薄膜电极的电位 (vs Li) 向负向移动时, 也开始了锂在正极中的嵌入反应 同时两个还原峰分别与恒电流放电曲线的两个阶段相对应 当电位达到 1.0 V 左右时,

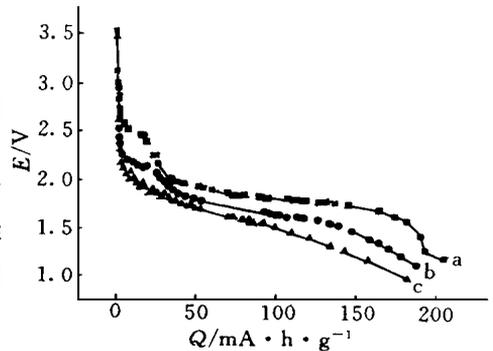


图 1  $\text{Li} | 1 \text{ mol/L LiClO}_4 + \text{PC} + \text{DME} | \alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  乙炔黑电池的放电曲线, 25 °C  
a)  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; b)  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;  
c)  $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Fig 1 Discharge curves of the  $\text{Li} | 1 \text{ mol/L LiClO}_4 + \text{PC} + \text{DME} | \alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  cell

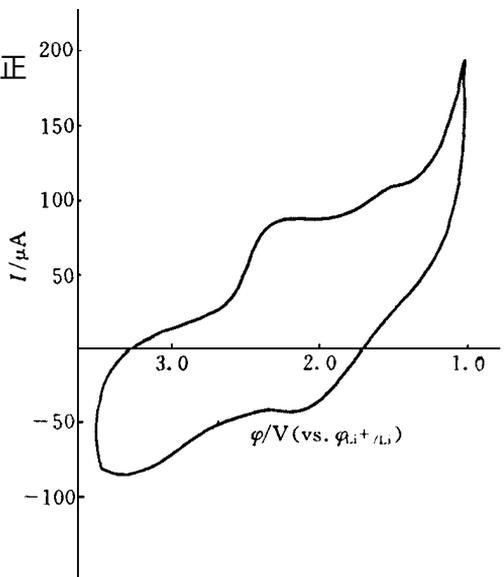


图 2  $\text{Li}/\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  电池的循环伏安曲线 扫描速率 (10 mV / s, 室温)

Fig 2 The cyclic Voltammogram of  $\text{Li}/\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  cell

电流急速增大,这可能是由于粉末电极多孔性的影响而出现了PC共嵌入所产生的电流<sup>[4]</sup>,或者是由于PC的分解而产生的电流

### 2.3 锂在嵌合物中的扩散

扫描电镜实验显示  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  系由微粒组成,其微粒平均直径约  $1\ \mu$  按球形电极模型处理,用阶跃电位法和阶跃电流法分别测定  $\text{Li}^+$  在嵌合物中的扩散系数  $\tilde{D}$  如下:

1) 阶跃电位法 分析表明,若电极反应系由扩散控制,则在电位阶跃条件下,其电流-时间变化关系即如下式<sup>[5]</sup>

$$I = Z_i F S \tilde{D}_i \Delta C \left[ (\tilde{D}_i \pi t)^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{\gamma} \right]$$

式中,  $I$  为电流,  $S$  为电极表面积,  $\Delta C$  为电位阶跃后正极表面锂浓度的变化,  $\gamma$  为正极颗粒平均半径

上式表明,  $I - t^{-1/2}$  满足线性关系,如将直线外推至  $I = 0$  处,其相应的截距为  $t_0$  据此则有

$$\tilde{D}_i = \frac{\gamma^2}{\pi t_0}, \text{ 由此即可计算化学扩散系数 } \tilde{D}_i$$

图 3 示出  $\text{Li}^+/\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$  体系实验的  $I - t^{-1/2}$  曲线,满足直线关系,表明电池反应为扩散控制,即嵌入品种的固相传输决定着电池的放电速率,测得扩散系数  $\tilde{D} = 8.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

2) 阶跃电流法 对小电流阶跃,其电压-时间变化关系有如下式<sup>[5]</sup>

$$V - V_0 = S t + S \frac{\gamma^2}{15 \tilde{D}_i} (\tilde{D}_i t / \gamma^2 - 0)$$

2)

式中,  $V_0$  为电池的初始电压,  $V$  为电流阶跃条件下的电压,  $S$  为实验常数,  $\gamma$  为正极颗粒平均半径

图 4 示出  $\text{Li}^+/\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$  体系的  $V - t$  实验曲线 求得  $\tilde{D}_i = 1.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

如上可知,  $\text{Li}^+$  在嵌合物中的化学扩散系数约在  $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  之间

3) X 射线衍射分析

图 5 示出  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  正极于放电前及不同放电深度下的 X 射线衍射图谱 如图,自放电前至放电深度  $X = 0.4$  时,虽各衍射峰的位置基本不变,也未出现新的衍射峰 但除了 002 晶

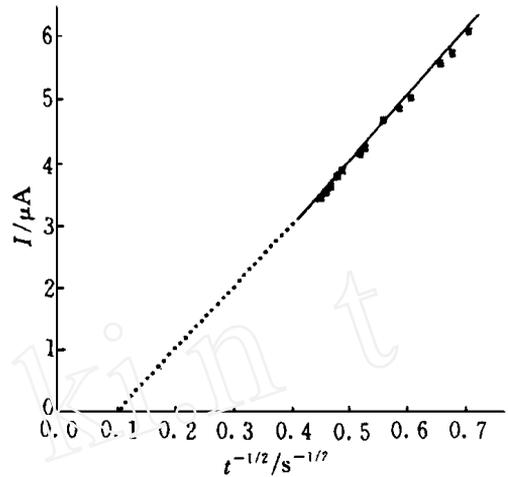


图 3  $\text{Li}^+/\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$  体系电位阶跃  $I - t^{-1/2}$  曲线(放电深度  $x = 0.19$ , 室温)

Fig. 3 The  $I - t^{-1/2}$  plot of  $\text{Li}^+/\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$  measured in potential step technique

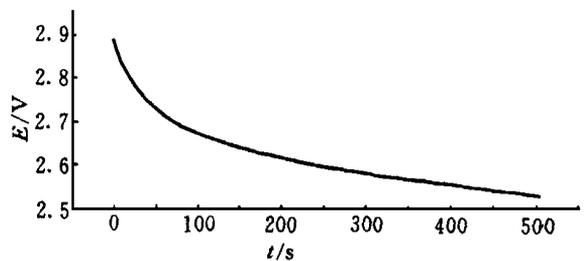


图 4  $\text{Li}^+/\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$  体系电流阶跃  $V - t$  图( $I = 0.5\ \mu\text{A}$ ,  $x = 0.19$ , 室温)

Fig. 4 The  $V - t$  plot of  $\text{Li}^+/\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$  Galvanostatic technique

面以外, 其余衍射峰形却变的弥散, 且峰的强度下降。当  $x = 0.9$  时, 不仅各衍射峰的峰形更加弥散, 而且位于  $2\theta = 21.0^\circ$  和  $25.7^\circ$  的两个峰也发生了明显左移。此外, 还于  $2\theta = 31.3^\circ$  和  $32.8^\circ$  处出现两个新峰, 且其峰强度随嵌入深度的增大而增大。从 X-射线晶体学角度知道, 导致衍射峰弥散的原因是锂嵌入到主体晶格。

由于锂嵌入的空间(位置)分布不均匀性, 造成晶体中的无序化程度增高, 这在衍射峰的外形上表现为峰的弥散程度随放电深度的增大而增大。对 002 晶面, 其衍射峰的位置表征了晶格中层与层之间的距高, 即  $7.6 \text{ \AA}$ , 而锂离子的直径只有  $1.34 \text{ \AA}$ 。可见,  $\text{Li}^+$  的嵌入不致引起层间距发生变化, 亦即随着  $\text{Li}^+$  嵌入浓度的增大, 002 晶面衍射峰仍可依然保持尖锐。显然对  $2\theta = 21.0^\circ$  和  $25.7^\circ$  两个峰的位移, 则可归因于锂嵌入到主体晶格, 造成某一方面的晶面间距变大所致。且当嵌入达到一定深度后, 主体晶格将发生部分键的断裂, 生成新相 Sn。

4) X 射线光电子能谱分析

图 6 示出上述电池于放电深度为  $x = 1.4$  时, 其正极材料的 X 射线光电子能谱分析。结果表明, 正极材料中存在两种状态, 即原子态和离子态的锂, 但绝大部分以原子态的 Li 存在, 相应的 1s 电子结合能分别为  $54.8$  和  $57.6 \text{ eV}$ 。

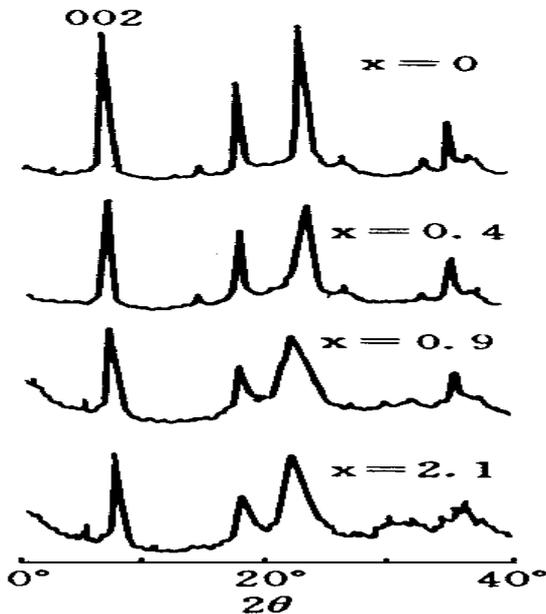


图 5 不同放电深度下  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  正极 X 射线衍射图谱  $\text{CuK}\alpha$

Fig 5 X-ray diffraction pattern of  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  cathode before and after discharge for the  $\text{Li}/\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  cell

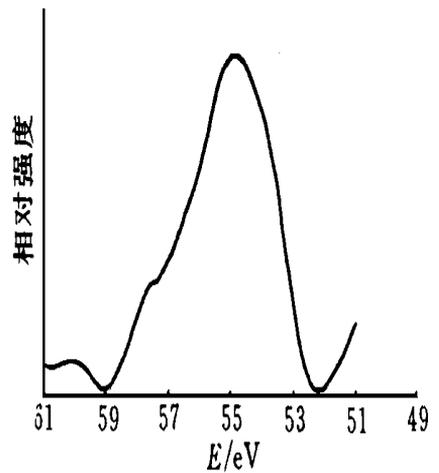


图 6  $\text{Li}/\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  电池放电后的 Li 1s 峰

Fig 6 The Li 1s peak of  $\text{Li}/\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$  cell after discharge

## Li/ $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Cell and its Reaction Mechanism

Lin Yuan    Cai Runliang    Wu Haoqing\*

(Dept. of Chem., Fudan Univ., Shanghai 200433)

**Abstract** The discharge mechanism of Li/ $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> cell has been investigated by means of X-ray diffraction, XPS and cyclic voltammetry methods. It has been shown that the electrochemical intercalation reaction exists in the cathode material. There is a new phase after some degree of intercalation. With potential step and galvanostatic techniques, the chemical diffusion coefficients of Li<sup>+</sup> in Li<sub>x</sub>Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is estimated to be 10<sup>-12</sup>~10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>.

**Key words** Li/ $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> cell, reaction mechanism, intercalation reaction

### References

- 1 Bernard L, Glaunsinger W. Magnetic Investigation of the Intercalation compounds Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 1985, 17: 81
- 2 Pistoia G. Mechanistic studies of oxide electrodes reversibly incorporating Li<sup>+</sup> ions. *Journal of Power Sources*, 1983, 9: 307
- 3 Enrique Rodriguez-castellon et al. Intercalation of Polar Organic Compounds into Sn(HOPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. *Inorg. Chem.*, 1985, 24: 1187
- 4 West K et al. Determination of the differential capacity of intercalation electrode materials by slow potential scans. *Electrochimica Acta*, 1983, 1(28): 97
- 5 邢雪坤, 史美伦, 陈民勤, 吴浩青. 锂在嵌合物Li<sub>x</sub>TiD<sub>2</sub>中的扩散行为. *化学学报*, 1982, 11(40): 969