

锡电极嵌锂过程的交流阻抗谱

王剑华, 王宇, 周小静, 郭玉忠

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 采用交流阻抗谱研究锡电极的首次嵌锂和第二次嵌锂过程, 对比锡纳米阵列电极、锡薄膜电极和锡箔 3 种不同材料微观结构对电极交流阻抗谱特征的影响。用等效电路模型分析交流阻抗谱, 得到嵌锂过程电化学特征参数与电位关系。结果表明: 锡纳米阵列电极与锡薄膜、锡箔电极具有不同交流阻抗谱特征, 锡纳米阵列电极在中频区出现双电层阻抗; 首次嵌锂时在 1.6~0.8 V 之间形成固体电解质膜(SEI); 电极材料微观结构显著影响锡电极的 SEI 膜电阻、Warburg 阻抗和锂离子扩散速率; 锡纳米阵列电极上的 SEI 膜电阻和 Warburg 阻抗最小, 锂离子扩散能力最强; 锡纳米阵列电极上锂的扩散系数为 $4.4 \times 10^{-15} \sim 1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$; 锂扩散系数随电位变化显著。

关键词: 锡; 锡电极; 纳米结构; 锂离子; 扩散; 交流阻抗

中图分类号: TM911; TG146.14

文献标志码: A

Impedance spectroscopy of lithium intercalation into tin electrodes

WANG Jian-hua, WANG Yu, ZHOU Xiao-jing, GUO Yu-zhong

(College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied to studying the first and the second lithium intercalation process on tin electrodes. The characters of EIS spectra from tin electrodes with different morphologies were studied. Equivalent circuits were selected for modeling the experimental data. The dependence of electrochemical parameters on the electrode potential was obtained. The results show that the EIS spectra of tin nano-array electrode are of different characters from electrodes of tin film and tin foil. A medium-frequency arc is found on the spectra of tin nano-array electrode. The formation of solid-electrolyte layer (SEI) on the surface of tin electrode is observed in the first lithium intercalation process in the potential range of 1.6~0.8 V. The surface resistances, Warburg resistance and lithium ion diffusion coefficient are controlled by the morphology of the electrode. The lowest surface resistances and Warburg resistance and the highest diffusion coefficient are observed on the electrodes of tin nano-arrays. The diffusion coefficient of tin nano-arrays varies from 4.4×10^{-15} to $1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, changing obviously with the electrode potential.

Key words: tin; tin electrodes; nano-structure; lithium-ion; diffusion; electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

锡作为锂离子电池负极受到高度关注。在 0.68~0.36 V 的电位下, 锂与锡形成系列合金 Li_xSn , 最大嵌锂量 x 为 4.4, 因此, 锡作为锂电池电极具有很大容量。这个反应是可逆的, 脱出锂后又得到锡。锡电极首次嵌锂与第二次以后嵌锂过程存在明显差别。研究表明: 氧化锡体系首次不可逆容量很大, 主要原因是

首次嵌锂时生成 Li_2O 在后续的脱嵌锂过程中不可逆^[1]。与氧化锡相比, 金属或锡合金电极首次不可逆容量小得多, 不可逆容量部分来自锡的表面氧化, 剩余部分则主要与电极表面生成固体电解质膜(SEI)有关^[2-5]。SEI 膜在首次嵌锂过程中形成后基本不发生变化, 在电池循环时保持电极稳定性。在锡电极嵌锂过

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2007B185M))

收稿日期: 2011-02-13; 修订日期: 2011-09-19

通信作者: 王剑华, 研究员, 硕士; 电话: 0871-5334185; E-mail: wjianna@163.com

程中, 锂离子的扩散速率是电极反应动力学的限制因素, 锂离子从电解质穿越固液界面和 SEI 膜进入合金基体, 材料微观结构形态显著影响电池性质和电极动力学速率^[3, 6-10]。

在锂电池电化学过程研究中, 交流阻抗法(EIS)用于分析材料的表面电阻形成条件及其在电池循环中的变化, 对改进电极材料的循环性能提供了重要信息。EIS 谱是电极体系阻抗对频率的特征响应, 借助等效电路模拟得出与电极反应体系相应参数。等效电路的合理选择影响模拟结果的准确性, 不同模型均可以用模拟得出参数^[5, 11], 但参数在电化学体系对应的物理量含义却不易明确。

锡材料作为锂离子电池电极的研究多着重于材料制备手段和循环性能测定以及锡电极首次不可逆容量, 文献[2-5]涉及锡电极表面固体电解质膜的生成。由于固体电解质膜的组成和结构显著影响锡电极电化学性质, 对其电化学性质的准确描述仍有待深入。锡电极上锂离子扩散速率的测试则仅见文献[4-5]报道。CHURIKOV 等^[5]用 EIS 研究了厚度为 0.1~1 μm 锡薄膜电极, 计算出锂离子在锡电极中的扩散系数。本文作者比较锡纳米阵列电极、锡薄膜电极和锡箔 3 种电极材料微观结构对交流阻抗谱特征的影响, 考察电位对表面膜电阻和锂离子扩散系数等参数的影响。

1 实验

1.1 实验材料

分析纯氯化亚锡, 广东汕头市西陇化工厂生产; 分析纯甲基磺酸, 天津市光复精细化工研究所生产; 分析纯 2-萘酚、明胶、焦磷酸钾, 国药集团化学试剂有限公司生产; 氢氧化钠、无水乙醇等均为国产试剂; 英国 Whatman 公司生产的氧化铝模板, 直径为 13 mm, 标称孔径为 100 nm, 孔密度约 $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$; 锂电池电极专用铜箔, 厚度为 20 μm ; 轧制高纯锡箔(99.99%, 质量分数), 厚度为 0.5 mm。

1.2 电极制备

用氧化铝多孔膜作为模板, 在模板反面溅射一层厚度约为 100 nm 的铂薄膜作为导电电极, 在铂层上再镀一层铜作为支持锡纳米阵列的衬底, 将模板放入锡电解液中, 在 0.1 V 恒电位下将锡沉积在 AAO 模板的纳米孔道内。锡电解液成分为 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 g/L、甲基磺酸 100 g/L、2-萘酚 1 g/L 和明胶 1 g/L。电化学沉

积锡后在 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中溶解脱出氧化铝模板, 用蒸馏水清洗数遍直至无残留氢氧化钠, 最后用无水乙醇脱水干燥, 得到在铜箔上排列的锡纳米阵列电极。利用恒电流沉积制备纳米晶锡薄膜, 铜箔为阴极, 纯锡为阳极, 得到沉积在铜箔上的锡薄膜, 厚度为 27 μm , 锡晶粒为纳米级。直接采用厚度为 0.5 mm 的轧制高纯锡箔测试作为对比。

1.3 电化学测试

采用三电极体系组装模拟电池, 研究电极分别为锡纳米阵列、纳米晶锡薄膜和锡箔, 控制电极反应表观面积为 0.3 cm^2 , 辅助电极和参比电极均采用 $d12 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 高纯锂箔。模拟电池在充满氩气的手套箱中装配, 将锂箔固定在不锈钢网上作为对电极和参比电极, 电解液为张家港国泰华荣化工新材料公司生产的 1.0 mol/L $\text{LiPF}_6 + \text{EC/DMC}$ (体积比为 1:1)。在电化学工作站上完成交流阻抗分析, 仪器型号为 CHI660B, 上海辰华仪器公司生产。交流阻抗测试信号的振幅为 5 mV, 频率范围为 10 mHz~100 kHz。从 1.6 V 开始进行交流阻抗分析, 每降低 0.2 V 进行一次测试, 此过程对应模拟电池的放电, 即锡电极的锂离子嵌入过程。然后电位从 0 V 升至 1.6 V 充电, 再次降低电位进行第二次放电并测试。交流阻抗谱用 ZSimpWin 软件拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 锡纳米阵列的表征

图 1 所示为锡纳米阵列的 SEM 像。由图 1 可以看出: 锡纳米线阵列很好地直立于铜衬底表面。锡纳米线阵列为实心圆柱体, 粗细均匀, 长度约为 30 μm , 平均直径约为 350 nm, 说明是在氧化铝模板孔洞的导向作用下逐渐生长形成纳米线。

2.2 交流阻抗谱特征与模拟

图 2~5 所示为电极在首次嵌锂过程中的交流阻抗谱。图 2 所示为锡纳米阵列电极的交流阻抗谱。全谱主要反映中低频部分特征, 将图 2 的高中频区放大后得到图 3。表征材料表面性质部分出现在 EIS 的高频区, 可以看到高频区很快形成半圆, 形状和大小稳定。锡作为锂电池电极时在材料表面会生成固体电解质膜(SEI), 形成电位高于 0.8 $\text{V}^{[2-3, 5]}$ 。从图 3 还可以看到, 从 1.0 V 开始, 中频区形成另一个半圆, 直到 0.2 V 电位时中频区均有完整半圆并保持相同形状和相近大小。

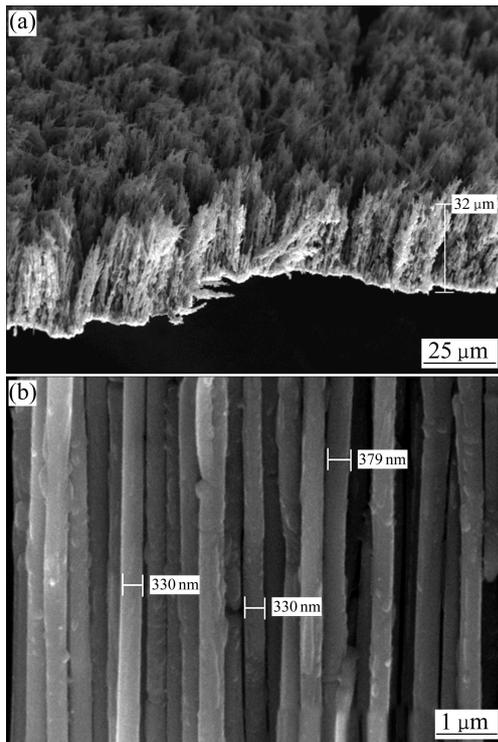


图1 氧化铝模板制备的锡纳米线阵列的SEM像
Fig. 1 SEM images of tin nano-arrays made by AAO as template: (a) Low magnification; (b) High magnification

图4和5所示分别为锡薄膜和锡箔电极的首次嵌锂过程交流阻抗谱。可以看出，在1.6~0.8 V之间高频

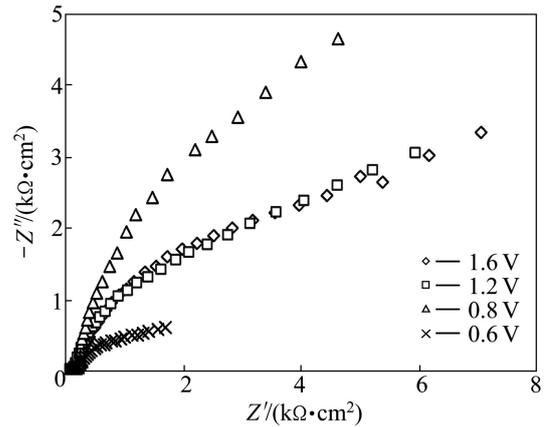


图2 锡纳米阵列电极在不同电位下的交流阻抗谱
Fig. 2 Nyquist plots of tin nano-array electrode at various potentials

区逐渐收缩形成半圆，电位低于0.8 V后得到高频半圆，形状和大小稳定，但所有电位下中频区没有形成半圆。有研究者认为，中频区半圆由电解液与电极活性物质固相之间的双电层所致^[2, 11]。由图3~5所示锡纳米阵列、锡薄膜与锡箔电极在中频区的显著差异可见：EIS谱特征与电极微观结构有关。锡纳米阵列电极由纳米线构成，对阵列电极模拟研究表明^[12]，微电极上固/液界面扩散主要来自垂直电极半径方向，扩散层与电极半径相当，电流在短时间内达到稳态。锡薄

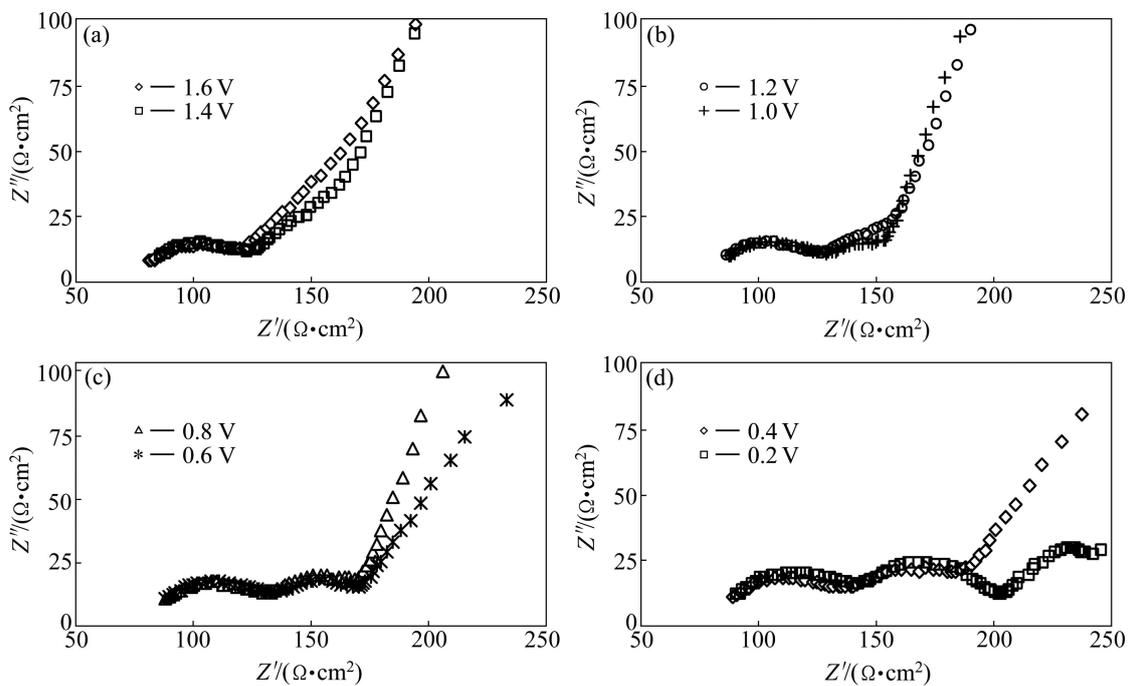


图3 锡纳米阵列电极在不同电位下交流阻抗谱的高频部分
Fig. 3 High frequency ranges of Nyquist plots of tin nano-array electrodes at different potentials: (a) 1.6 V, 1.4 V; (b) 1.2 V, 1.0 V; (c) 0.8 V, 0.6 V; (d) 0.4 V, 0.2 V

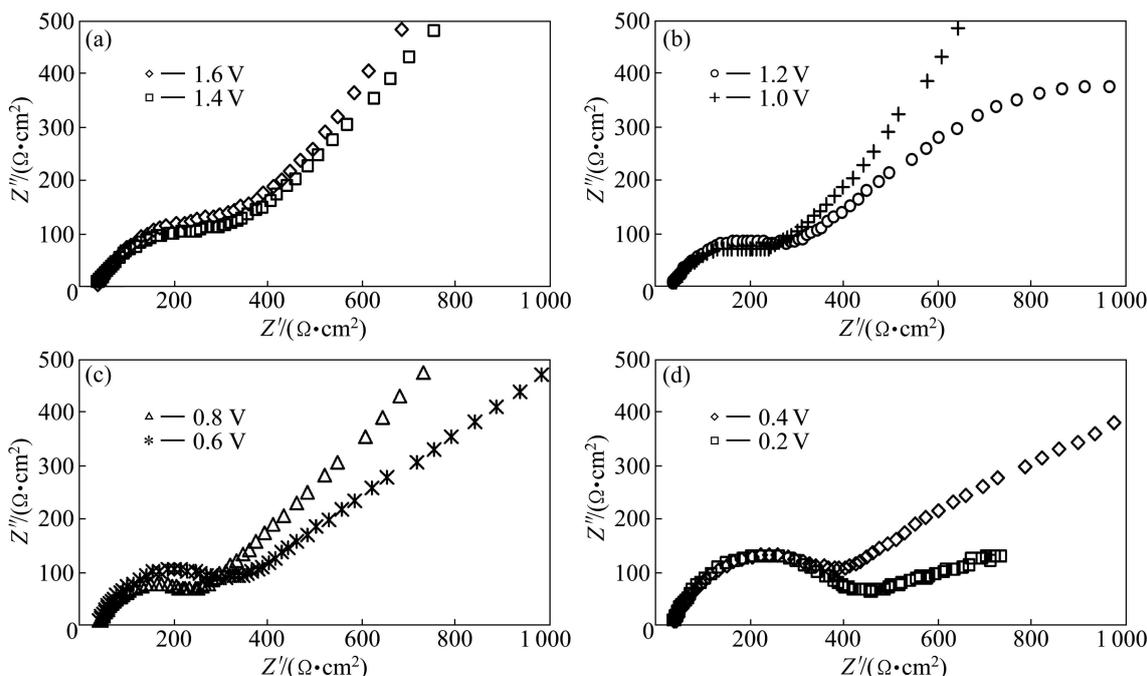


图 4 锡薄膜电极在不同电位下交流阻抗谱的高频部分

Fig. 4 High frequency ranges of Nyquist plots of tin film electrode at various potentials: (a) 1.6 V, 1.4 V; (b) 1.2 V, 1.0 V; (c) 0.8 V, 0.6 V; (d) 0.4 V, 0.2 V

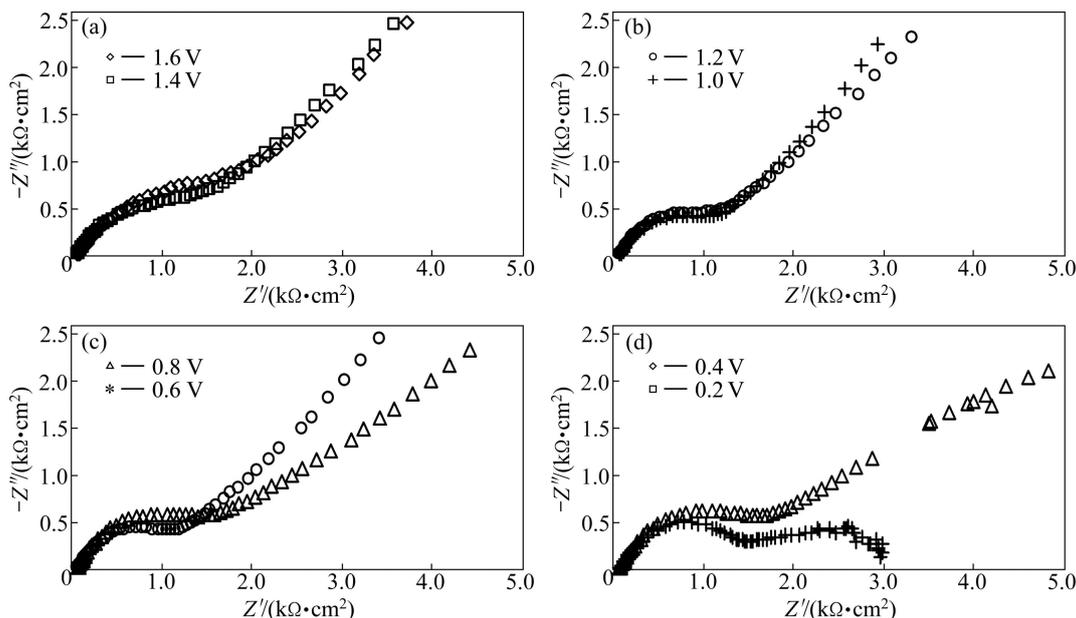


图 5 锡箔电极在不同电位下交流阻抗谱的高频部分

Fig. 5 High frequency ranges of Nyquist plots of tin foil electrode at various potentials: (a) 1.6 V, 1.4 V; (b) 1.2 V, 1.0 V; (c) 0.8 V, 0.6 V; (d) 0.4 V, 0.2 V

膜和锡箔电极的固-液表面也会形成双电层,但在交流阻抗谱上没有出现特征,可能是综合反映为一个表面阻抗。此前对金属锡的 EIS 研究中未出现明显中频半圆^[5,9]。

多数情况测试所得 EIS 谱都是压扁的半圆,很难

用标准的电阻-电容(RC)电路模拟,本研究采用图 6 所示模拟电路,其中: R_s 来自电解质和电池组件。等效电路中采用相位元件(CPE)取代标准电容可以很好地模拟压扁半圆,其阻抗 $Z(CPE)=1/B(j\omega)^n$ (B 为常数, ω 为角频率),当 n 为 1 时就是标准电容。锂离子在电

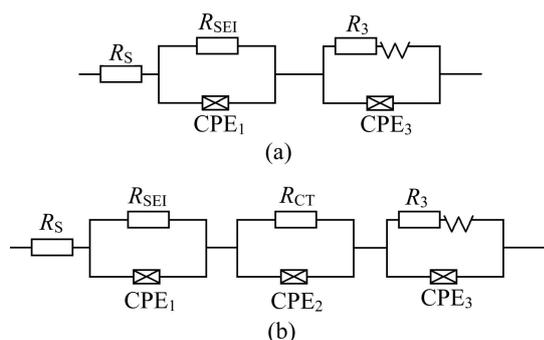


图6 阻抗谱模拟电路

Fig. 6 Equivalent circuits for modeling impedance spectra: (a) Circuit A; (b) Circuit B

极材料固相中的扩散引起 Warburg 阻抗。锡薄膜和锡箔电极测试结果采用图 6(a)所示电路 A 来模拟, 纳米阵列电极测试结果采用图 6(b)所示电路 B 模拟。利用 ZSimpWin 软件和图 6(b)所示电路拟合锡纳米阵列的交流阻抗谱得到其表面膜电阻为 $19.8\sim 14.6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 中频区对应电阻为 $25.9\sim 19.6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 所有首次嵌锂和第二次嵌锂过程的 EIS 测试数据模拟曲线与测试曲线吻合良好, 可见所选模拟电路可以很好地描述本研究的交流阻抗谱。

2.3 不同电位下的特征参数

在 3 种不同微观构造特征锡电极的 EIS 谱上都有典型的高频半圆, 其模拟值 R_{SEI} 代表锂离子穿越材料固体表面电解质膜(SEI)进入金属基体的难易程度。由图 7 可见: 锡纳米阵列电极首次嵌锂过程的 R_{SEI} 在 $19.8\sim 14.6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 之间, 随电位变化不明显, 在 $1.0\sim 0.4\ \text{V}$ 电位区间略低。第二次嵌锂过程 R_{SEI} 略微增大, 为

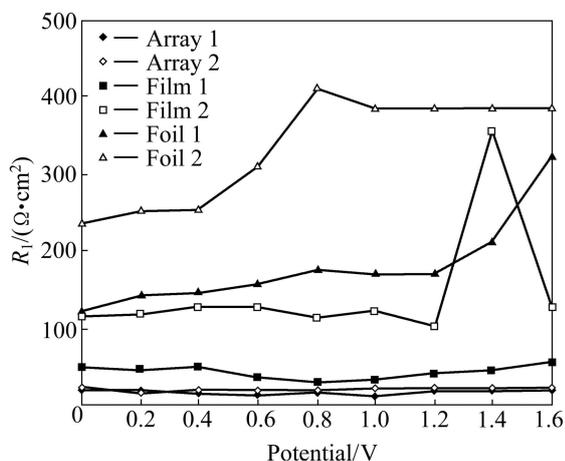


图7 不同电位下的表面膜电阻

Fig. 7 Dependence of surface resistance on potential of electrodes

$22.6\sim 16.4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 变化趋势与首次的一致。而锡薄膜电极首次嵌锂的 R_{SEI} 在 $54.6\sim 30.3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 之间, 没有明显的电位对应关系。相同表观面积下锡箔首次嵌锂的 R_{SEI} 模拟值则在 $121.8\sim 322.9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 之间, 随电位增加单向增大, 尤其是第二次嵌锂出现台阶式变化。与锡纳米阵列电极相比, 锡箔的表面膜电阻增大了近一个数量级, 锡薄膜电极的也增加一倍, 表明这两种结构下锂离子穿越电极表面的阻力较大。表面阻力来自于固体电解质膜的厚度或者导电性质的差别, 锡箔和锡膜电极的第二次嵌锂时表面膜电阻比首次嵌锂增加一倍, 也反映出在首次电化学反应时形成了 SEI 膜。对于本研究采用的锡薄膜电极, 由于具有纳米晶粒尺寸, 大量晶界可以提供有效的离子扩散通道, 因而需要克服的势障较低。嵌锂电位下电化学反应能加速锂离子扩散, 阻抗也因此降低。在高于 $0.8\ \text{V}$ 的非嵌锂电位下, 锡箔的表面扩散阻力更加明显。

Warburg 阻抗显示出强烈的电位依赖特征(见图 8), 尤其是锡纳米阵列电极, 图 8(a)中 Warburg 阻抗(W) 在 0.6 和 $0.2\ \text{V}$ 处出现极小值处对应于循环伏安测试的嵌锂反应电位^[3-4]。此外, 嵌锂电位下($0.6\sim 0\ \text{V}$)的 W 阻抗也比非嵌锂电位下($1.6\sim 0.8\ \text{V}$)的低得多。从图 8(a)和(d)还可以看到: 锡纳米阵列电极和锡薄膜电极的首次嵌锂过程在 1.4 和 $1.0\ \text{V}$ 处出现低谷, 应该与生成固体电解质膜的电化学反应相关^[2-3]。在首次电化学反应过程中, 电极材料表面会发生复杂电化学反应, 并伴随电解质分解, 在材料表面生成氧化物、碳酸锂(Li_2CO_3)和有机化合物(ROCO_2Li)^[2-3]。锡纳米阵列电极具有明显的电化学反应响应特征, 清晰地显示出电极反应动力学与锂离子嵌锂电位关系。锡薄膜电极也显示出电位影响, 但是由于该电极上扩散路径增长, 从表层到心部会同时出现不同程度的合金化, 因此, 出现反应峰宽化合并现象。电极材料微观结构对 Warburg 阻抗的影响也很明显, 首次嵌锂在 $0.2\ \text{V}$ 电位下纳米阵列、锡薄膜和锡箔电极的 Warburg 阻抗分别为 11.9 、 59.9 和 $331.6\ \Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$, 变化超过一个数量级, 锡箔电极的 Warburg 阻抗大得多。

从图 8(b)、(d)和(f)所示的模拟结果看, SEI 膜电阻对应相位 CPE 不是标准电容, n 值的变化与电位也不是简单关系, 但是首次嵌锂过程的 n 值和第二次嵌锂过程的存在明显差别, 显示出首次反应不同于后面嵌锂过程的特征。采用 CPE 元件可以得到很好的模拟结果, 但是其物理意义很难定义。根据文献[11, 13], n 与电极的表面粗糙度或电荷堆积有关, 图 8(b)、(d)和(f)中 n 随电位的变化特征显然难以与表面粗糙度联系, 可能与 SEI 膜中电荷堆积数量有关。

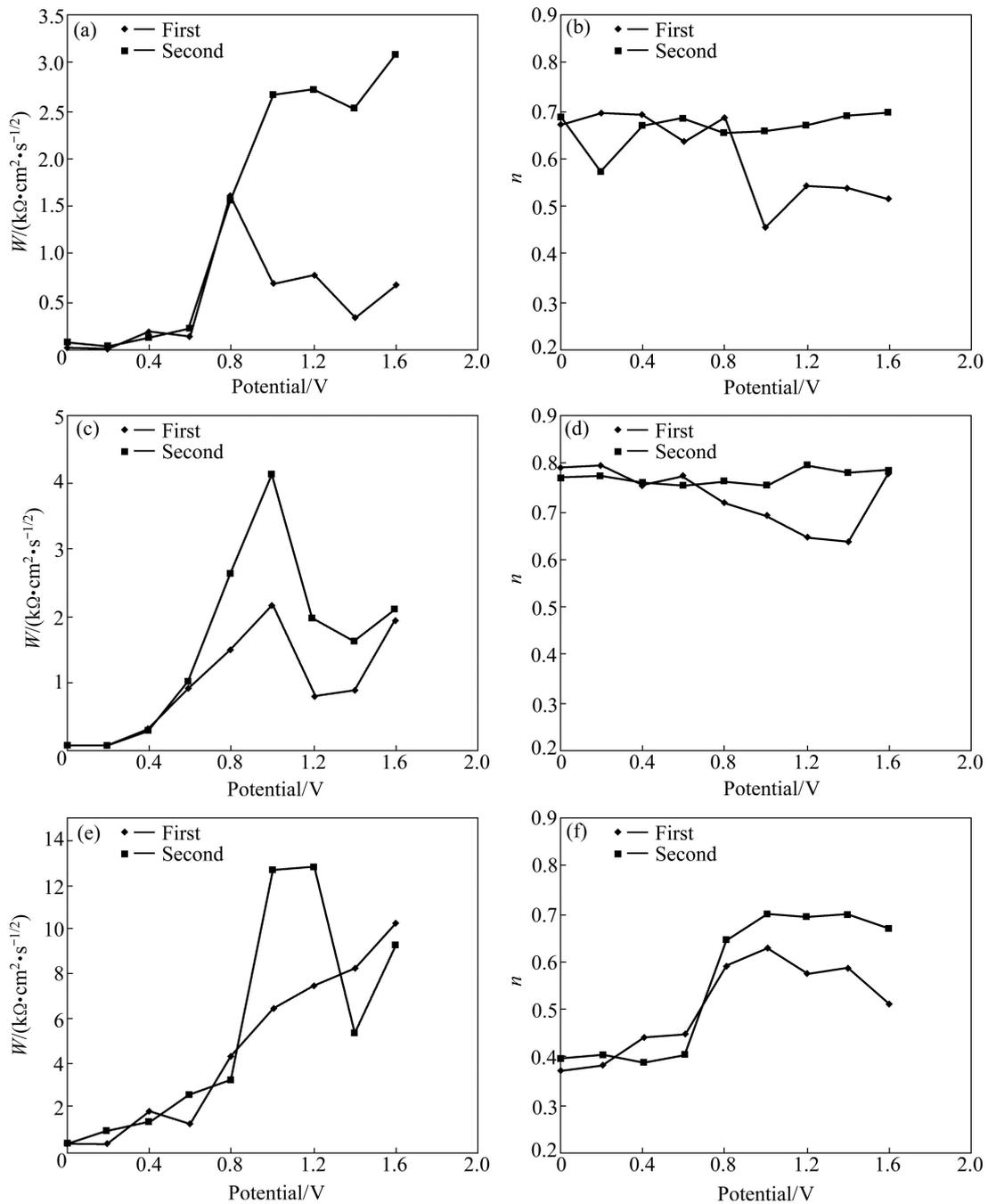


图 8 电位对锡等效电路电极特征参数的影响

Fig. 8 Dependence of potential on equivalent circuit parameters of tin electrodes: (a) Warburg impedance, array intercalation; (b) Power n of CPE, array intercalation; (c) Warburg impedance, film intercalation; (d) Power n of CPE, film intercalation; (e) Warburg impedance, foil intercalation; (f) Power n of CPE, foil intercalation

2.4 锡基体中的锂离子扩散

交流阻抗谱的低频部分为直线(见图 2), 表征了锂离子在固体颗粒中的扩散速率。根据 0.3~0.003 Hz 频率段 3 个锡电极 $-Z''-\omega^{-1/2}$ 关系图, 求得直线斜率 σ , 其中: 角频率 $\omega=2\pi f$, f 为交流信号频率; σ 为 Warburg 系数, 与锂离子在电极活性材料中的扩散速率有关。

锂离子的扩散系数 D 则由下式求得^[14]:

$$D = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_m}{FS\sigma_w} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right) \right]^2 \quad (1)$$

式中: V_m 是电极的摩尔体积, 锡的摩尔体积为 $16.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$; F 为法拉第常数; S 为电极面积; E 为电极

电位；嵌锂过程平衡反应^[15-16]对应嵌锂量 x 处可获得相应 dE/dx ，本研究由从锂锡合金化反应的库仑滴定曲线^[15]选取平均值为 0.1 V/mol 计算。

从式(1)计算得到首次及第二次嵌锂过程锂离子在锡电极中的扩散系数。锂离子在锡电极中的扩散系数与电位关系如图 9 所示。由图可以看出：锡纳米阵列电极的特殊结构使其具有更强的电化学响应能力。由图 9(a)的锡纳米阵列电极的曲线可见：在 0.2 V 和

0.6 V 附近扩散系数出现最小值，表明在电化学反应电位下锂离子扩散能力快速增强。首次嵌锂时在 1.0 V 和 1.4 V 处扩散系数也出现两个低谷，可能与锡电极上固体电解质膜(SEI)的形成相关^[2-3]。锡纳米阵列电极在第二次嵌锂过程中高于 1.0 V 电位段扩散系数没有明显低谷出现，锡薄膜电极则在第二次嵌锂依然出现低谷。在低于 1.0 V 电位段表现出与首次嵌锂过程相近的锂离子扩散行为。

对比图 9 中 3 种不同电极的结果可知：3 种电极的扩散系数相差 1~2 数量级，锂离子在锡纳米阵列电极上的扩散能力最强，第二次嵌锂过程的扩散系数为 $4.4 \times 10^{-15} \sim 1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，与文献[5]给出的数值相近。锡薄膜电极由纳米级晶粒构成，锂离子可由晶界通道扩散进入固体内部，所以在嵌锂反应电位的扩散能力比锡箔电极的强。与锡纳米阵列电极相比，锡薄膜电极的扩散系数随电位的变化不明显。在低电位段，由于发生嵌锂反应，电极材料固体中锂离子扩散也较为容易，最大扩散系数为 $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，出现在 0.2 V 嵌锂电位。锡薄膜电极在首次和第二次嵌锂过程测试曲线几乎重叠，高于 1.0 V 电位段则都有展宽的低谷，表明在第二次过程仍有 SEI 膜的生成反应。用扫描电镜观察循环后的电极发现，锡薄膜电极反应不均匀(见图 10(a))，在锡薄膜部分区域出现深度反应区和枝晶(见图 10(b))，表明电极上不断有新的表面生成。锂离子在锡箔中的扩散更为困难，与电位的关系也不确定。

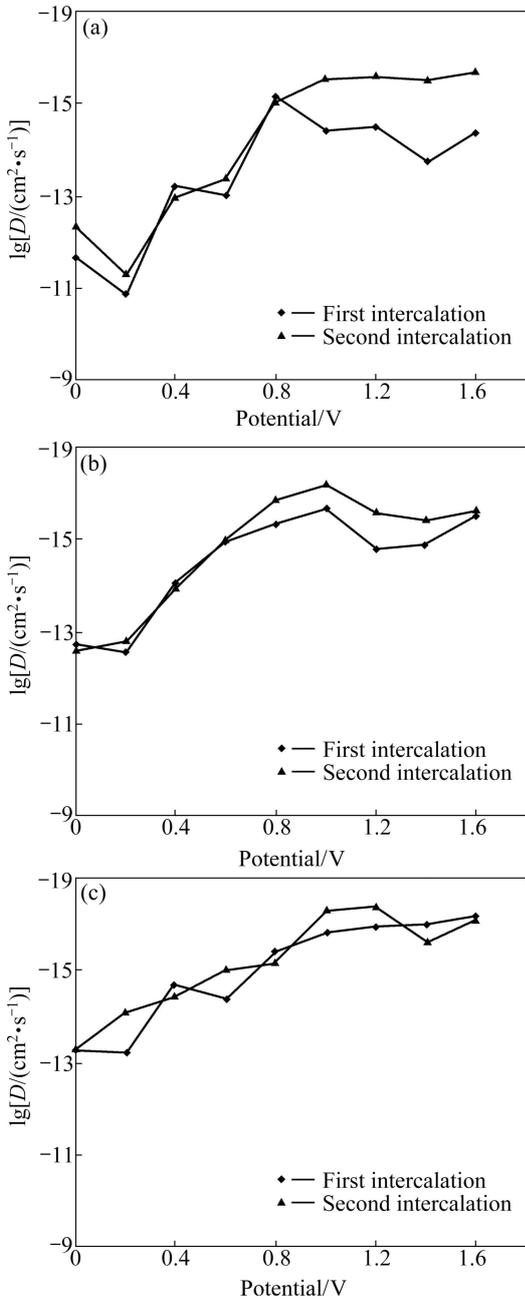


图 9 不同电位下锂离子在锡电极中的扩散系数
Fig. 9 Dependence of lithium ion diffusion coefficient D on potential of tin electrode: (a) Tin nano-array; (b) Tin film; (c) Tin foil

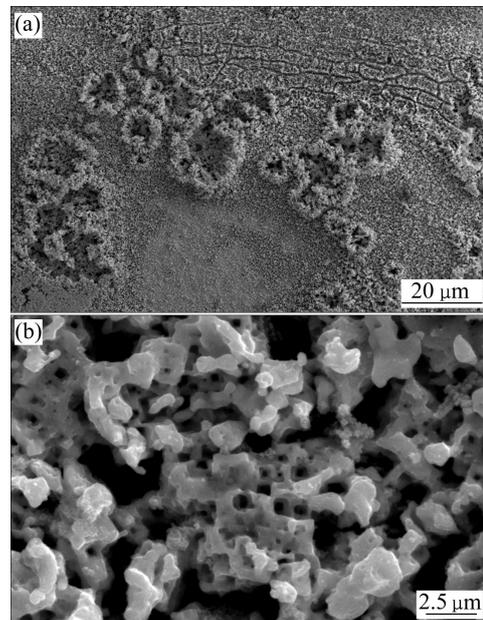


图 10 锡薄膜电极循环 10 次后的 SEM 像
Fig. 10 SEM images of tin film electrode after 10 cycles: (a) Low magnification; (b) High magnification

3 结论

1) 锡薄膜和锡箔电极的首次嵌锂过程在 1.6~0.8 V 之间高频区逐渐收缩形成半圆, 低于 0.8 V 电位后得到形状和大小稳定的高频半圆, 该变化可能与表面固体电解质膜形成相关。锡纳米阵列电极则在 1.4 V 时很快形成高频半圆。

2) 锡薄膜、锡箔与锡纳米阵列电极的交流阻抗谱在中频区存在显著差异, 锡纳米阵列电极中频区有完整半圆并保持相同形状和相近大小, 中频区对应阻抗为 25.9~19.6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

3) 在首次嵌锂过程生成的 SEI 膜阻抗受到电极微观结构的显著影响, 锡纳米阵列电极的 R_{SEI} 为 19.8~14.6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 具有纳米晶特征锡薄膜的 R_{SEI} 为 54.6~30.3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 相同表观面积下锡箔的 R_{SEI} 为 322.9~121.8 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

4) 电极材料微观结构显著影响锂离子扩散速率, 锡纳米阵列电极上锂离子的扩散能力最强, 扩散系数为 $4.4\times 10^{-15}\sim 1.4\times 10^{-11}$ cm^2/s , 随嵌锂电位变化显著。

5) 阵列电极具有快速电化学反应响应特征, 对应反应电位下电化学参数出现极值。Warburg 阻抗、锂离子扩散速率等参数在 1.6~0.8 V 电位区间也有相应特征反映。

REFERENCES

- [1] BEATTIE S D, DAHN J R, SINGLE B. Pulsed electrodeposition of copper-tin alloy negative electrodes for lithium-ion batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: 894-898.
- [2] HASSOUN J, REALE P, PANERO S. The role of interface of tin electrodes in lithium cells: An impedance study [J]. *J Power Sources*, 2007, 174: 321-327.
- [3] 李昌明, 黄启明, 张仁元, 李伟善, 赵灵智, 胡社军. 电沉积制备的两种形貌 Sn 薄膜锂离子嵌入电极性能比较[J]. *金属学报*, 2007, 43(5): 515-520.
LI Chang-ming, HUANG Qi-ming, ZHANG Ren-yuan, LI Wei-shan, ZHAO Ling-zhi, HU She-jun. A comparison of the performances of two kinds of Sn films as lithium-ion insertion electrodes prepared by electrodeposition [J]. *Acta Metall Sin*, 2007, 43: 515-520.
- [4] KULOVA T L, SKUNDIN A M, ROGINSKAYA Y E, CHIBIROVA F K. Lithium intercalation into nanostructured films based on oxides of tin and titanium [J]. *Russian J Electrochem*, 2004, 40(4): 432-439.
- [5] CHURIKOV A V, PRIDATKO K I, IVANISHCHEV A V, IVANISHCHEVA I A, GAMAYUNANOVA I M, ZAPSIS K V, SYCHEVA V O. Impedance spectroscopy of lithium-tin film electrodes [J]. *Russian J Electrochem*, 2008, 44(5): 550-557.
- [6] KIM R H, NAM D H, KWON H S. Electrochemical performance of a tin electrode with a multi-layered structure for Li-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 5067-5070.
- [7] 黎阳, 谢华清, 涂江平. 不同形貌和尺寸的锂离子电池 SnS 负极材料[J]. *物理化学学报*, 2009, 25: 365-370.
LI Yang, XIE Hua-qing, TU Jiang-ping. SnS with various morphologies and sizes as anode material for lithium ion batteries [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25: 365-370.
- [8] 姜冬冬, 付延鲍, 马晓华. 用于锂离子电池的锡纳米棒电极的制备与表征[J]. *物理化学学报*, 2009, 25: 1481-1484.
JIANG Dong-dong, FU Yan-bao, MA Xiao-hua. Fabrication and characterization of tin nanorod electrodes for lithium ion rechargeable batteries [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25: 1481-1484.
- [9] 樊小勇, 庄全超, 魏国楨, 柯福生, 黄令, 董全峰, 孙世刚. 以多孔铜为集流体制备 Cu₆Sn₅ 合金负极及其性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25: 611-616.
FAN Xiao-yong, ZHUANG Quan-chao, WEI Guo-zhen, KE Fu-sheng, HUANG Ling, DONG Quan-feng, SUN Shi-gang. Fabrication and performance of Cu₆Sn₅ alloy anode using porous Cu as current collector [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25: 611-616.
- [10] BAZIN L, MITRA S, TBERNA P L, POIZOT P, GRESSIER M, MENU M J, BARNABE A, SIMON P, TARASCON J M. High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries [J]. *J Power Sources*, 2009, 188: 578-582.
- [11] IVANISHCHEV A V, CHURIKOV A V, IVANISHCHEVA I A, ZAPSIS K V, GAMAYUNANOVA I M. Impedance spectroscopy of lithium-carbon electrodes [J]. *Russian J Electrochem*, 2008, 44(5): 510-524.
- [12] 张祖训. 超微电极电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 9-10.
ZHANG Zu-xun. *The electrochemistry of microelectrodes* [M]. Beijing: Science Press, 1998: 9-10.
- [13] SHAJU K M, SUBBA RAO G V, CHOWDARY B V R. Influence of Li-ion kinetics in the cathodic performance of layered Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ [J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(9): A1324-A1332.
- [14] DOKKO K, MOHAMEDI M, FUJITA Y, ITOH T, NISHIZAWA M, UMEDA M, UCHIDA I. Kinetic characterization of single particles of LiCoO₂ by AC impedance and potential step methods [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(5): A422-A426.
- [15] HUGGINS R A. Lithium alloy negative electrodes [J]. *J Power Sources*, 1999, 81/82: 13-19.
- [16] 侯贤华, 胡社军, 李伟善, 赵灵智, 余洪文, 谭春林. 锂锡合金负极材料的嵌脱锂机理研究[J]. *物理学报*, 2008, 57: 2374-2378.
HOU Xian-hua, HU She-jun, LI Wei-shan, ZHAO Ling-zhi, YU Hong-wen, TAN Chun-lin. Investigation of lithiation/delithiation mechanism in lithium-tin alloys for anode materials [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57: 2374-2378.

(编辑 陈卫萍)