

Li-Sn 合金负极材料的嵌脱锂机理研究^{*}

侯贤华¹⁾ 胡社军^{1)†} 李伟善²⁾ 赵灵智²⁾ 余洪文¹⁾ 谭春林²⁾

1) 华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

2) 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

3) 五邑大学数理系, 江门 529020)

(2007 年 8 月 10 日收到, 2007 年 10 月 24 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法计算了 Li-Sn 各种合金相的物理性质和电化学性质, 计算发现 Li_5Sn_2 相对膨胀率小、对可逆容量贡献大, 是理想的合金电极相. 同时采用直流和射频磁控溅射方法制备了纳米 Sn 薄膜电极, 并将测得的电化学特性与计算得到的性能进行了比较, 发现理论计算的嵌锂电位与实验测得的嵌锂电位具有较好的一致性.

关键词: 锂离子电池, Li-Sn 合金, 体积膨胀率, 第一性原理

PACC: 7115A, 8115C, 8640H

1. 引 言

锂离子电池与其他二次电池相比具有电压高、能量密度大、重量轻、环境友好等优点, 目前已经成为便携式设备的主要能源^[1-3]. 自 1990 年 Sony 公司开发并实现商业化以来, 锂离子电池得到了迅速的发展, 但是商业化锂离子电池电极材料仍然不能满足目前的发展需求, 开发新型的电极材料已成为一个研究热点. 由于候选电极材料的多样性, 建立在实验基础之上的传统研究方法浪费大量的人力、物力和财力. 因此从理论上去寻求新型嵌锂材料, 探索一种合金理论设计方法, 并用于指导实验和分析实验结果以及模拟和预测材料的各种电化学性能, 对未来电极材料的研究发展具有重要的意义^[4-7].

自从 1997 年 Idota 等^[8]报道了一种新型的具有高质量容量和良好循环性能的非晶复合锡基氧化物 (TCO) 负极材料后, 锡基负极材料曾一度受到广大研究者的关注. 这是由于 Sn 能与 Li 形成含 Li 量很高的 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 金属间化合物, 即平均 1 mol 的 Sn 能容纳 4.4 mol 的 Li, 其相应的理论质量容量为 994 mAh/g^[9], 是石墨理论质量容量 (372 mAh/g)^[10] 的 2 倍多. 由 Li-Sn 二元相图可知, Sn 和 Li 可以形成 7 种

金属间化合物: Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 和 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. 第一性原理计算方法比纯粹的实验研究具有较大的优势, 它不需要进行大量的重复性实验就可以预测材料的多种物理性质和电化学性能, 如结合能、体积膨胀系数、导电性及质量容量等. Ceder 等^[11, 12]曾利用第一性原理计算系统地研究了锂离子电池正极材料——锂过渡族金属氧化物的嵌脱锂性质, 得到了与实验结果能很好符合的理论预测. 但到目前为止, 有关锡基负极材料的嵌脱锂性质研究相对较少. 为此, 本文采用第一性原理平面波赝势和实验相结合的方法研究 Li-Sn 合金负极材料的嵌脱锂机理.

2. 计算和实验方法

本文的理论计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 的平面波赝势方法^[13, 14]. 体系中各原子核与内层电子对外层电子之间的库仑吸引势采用超软赝势 (ultrasoft pseudo-potential) 表示^[15], 电子间交换关联能泛函取广义梯度近似 (GGA) 表征中的 PW91 形式^[16]. k 点取值采用 Monkhorst-Pack 方法选取网格点, 平面波基函数的数目由动能截断点 E_{cut} 来决定, 即选取动能 $E_k = (\hbar^2/2m) |k + G|^2$ 不超过 E_{cut} 的平

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50771046, 20373016), 广东省自然科学基金重点项目 (批准号: 05200534), 广东省科技攻关计划 (批准号: 2006A10704003) 和广州市科技攻关计划 (批准号: 2006Z3-D2031) 资助的课题.

[†] E-mail: husj@scnu.edu.cn

面波

$$\varphi_k(r) = c_{k+G} \exp[i(k+G)r]$$

作为展开晶体中单电子波函数的基函数. 在整个计算过程中采用美国 Accelrys 公司 Materials Studio 4.1 计算软件包 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 程序完成. 经验证选择 $E_{\text{cut}} = 300 \text{ eV}$ 已足够总能收敛. 在进行各项计算之前都用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法对晶胞进行几何优化, 以求得它们的局域最稳定结构. 自洽计算时, 原子的总能量收敛值设为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 每个原子上的力低于 0.5 eV/nm , 最大原子位移容差小于 $2.0 \times 10^{-3} \text{ nm}$, 最大应力容差小于 0.1 GPa .

本文的电化学参量计算采用文献 [17] 给出的近似计算方法, 假设反应过程只经历终态和初态, 忽略中间复杂的反应过程时, 可以定义锂嵌入的平均电压为

$$U = -\Delta G/\Delta x.$$

这里 Δx 为 Li^+ 的迁移数量, ΔG 为反应前后 Gibbs 自由能的变化量,

$$\Delta G = \Delta E + p\Delta V - T\Delta S,$$

式中 ΔE 为反应前后总能量的变化量(对于 Li^+ 体系而言, 数量级一般在 $0.1\text{--}4.0 \text{ eV}$), $p\Delta V$ 的数量级为 10^{-5} eV , $T\Delta S$ 与 $k_B T$ 成正比, 它在工作温度下也远小于 ΔE . 所以, 可作进一步近似为

$$U \approx -\Delta E/\Delta x,$$

此式即为本文电压轮廓曲线的计算公式. 同时根据质量容量以及经验规律, 定义特征质量容量为

$$C_{\text{cal}} = \frac{\Delta x F}{\xi M_{\text{Sn}}},$$

可以将 Li 的嵌入量换算成 Li 嵌入 Sn 电极时的质量容量. 这里 x 为单元晶胞 Li_xSn 中的嵌锂量, F 为法拉第常数, ξ 为材料的结构系数, M 为该电极材料的相对分子质量.

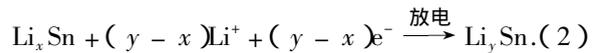
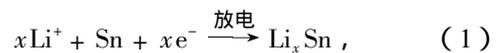
本文工作的实验过程 [18] 如下: 首先用酒精清洗 Cu 箔基片, 然后将 Cu 箔放入盛有丙酮的烧杯中超声清洗 5 min, 最后将 Cu 箔装在 RFMS-4 型多功能磁控溅射系统基座上. 在镀 Sn 之前用功率为 100 W 的直流电流轰击靶材 5 min 以去除表面杂质污垢, 接着分别采用功率为 250 W 的直流和射频电流溅射 20 min 制备两组样品. 将样品截成直径为 10 mm 的圆片作为工作电极, 纯 Li 片作为对电极, 电解液由溶质为 1 mol/L 的 LiPF_6 , 溶剂为 EC (ethylene carbonate) + DMC (dimethyl carbonate) + EMC

(ethyl methyl carbonate) (质量比为 1:1:1) 的溶液配制而成. 隔膜为微孔聚丙烯膜 Celgard-2300, 在充满干燥 Ar 气 (含水量和含氧量均小于 $1 \mu\text{L/L}$) 的手套箱中装配成 CR2016 型扣式电池. 室温下, 在 Solartron SI1260 型电化学系统上进行循环伏安和恒流充放电测试. 充放电电流密度为 0.1 mA/cm^2 , 循环伏安扫描速率为 1 mV/s .

3. 结果分析及讨论

3.1. Li_xSn 合金的形成能

分别计算了 Li_xSn 在锂嵌入量 $x = 0.0, 0.4, 1.0, 2.333, 2.5, 2.6, 3.5$ 和 4.4 情况下的体系总能量、平均嵌锂电位、质量容量、体积膨胀率和锂嵌入形成能, 结果列于表 1. 从表 1 中可知, 贫锂相 ($x < 2.33$) Li_2Sn_5 和 Li_7Sn_3 具有很高的嵌锂形成能. 由固体理论可知, 若形成能越大, 则形成的物质越稳定, 所以一旦生成, 则很难发生退合金化(即脱锂过程). 因此在首次充电的过程中随着锂离子的嵌入将与活性物质 Sn 形成很稳定的 Li_7Sn_3 和 Li_2Sn_5 合金相, 其形成能分别高达 6.5886 和 5.0536 eV . 所以首次不可逆容量损失除了在充电过程中固体电解质 (SEI) 膜的形成以外, 难以退合金化的 Li-Sn 合金相也消耗了大量 Li^+ , 这都将导致首次不可逆容量损失. 这与 Huggins [19] 和 Coutney 等 [20] 认为锂嵌入 Sn 分别对应形成不同嵌锂量的 Li-Sn 合金, Li_xSn ($x < 2.33$) (贫锂相), Li_zSn ($2.33 < z < 3.5$) (中等嵌锂相) 和 Li_ySn ($3.5 < y < 4.4$) (富锂相) 基本符合.



文献 [19, 20] 指出, 首次充电在电极表面发生如 (1) 式反应, 在电极表面上形成一层贫锂相的 Li_xSn , 由于 Li_7Sn_3 和 Li_2Sn_5 形成能很大, 则 Li 在 Li_xSn 中的扩散系数很小, Li 进一步向内部扩散困难, 结果 Li^+ 得电子后在 Li_xSn 层表面积累, 随即发生如 (2) 式反应, 形成富锂相 Li_ySn . 由计算表明富锂相的锂嵌入形成能普遍低于贫锂相, 因此 Li 在 Li_ySn 的扩散系数比在 Li_xSn 的扩散系数大得多, 因而使得 (2) 式的反应可以向内部进行, 嵌锂容量逐渐增大. 然而, 在放电过程中, 即发生退合金化过程(脱锂过程)中, 将随着嵌锂形成能由小到大逐渐发生分解, 当嵌

锂电位上升仍然不足以克服部分高形成能的合金发生退合金化,则将导致不可逆容量的产生.同时在实际的电池中还与 Sn 薄膜颗粒的大小相关,颗粒度越

小其内应力越低,即相应的嵌锂形成能就小,容易形成富锂相 Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, 所以相对粗粒薄膜具有更好的质量容量和循环性能.

表 1 Li_xSn 的总能 E_{tot} 、平均电位 U 、体积 V 、体积膨胀率 η 、嵌锂形成能 ΔE_{Li} 以及质量容量 C_{cal}

化学式	x	E_{tot}/eV	U/V	$V/10^{-3}\text{nm}^3$	$\eta/\%$	$\Delta E_{\text{Li}}/\text{eV}$	$C_{\text{cal}}/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
Sn	0.00	-91.6304	—	32.7409	—	—	—
Li_2Sn_5	0.40	-171.8931	12.6340	32.9860	0.7486	5.0536	90.3167
LiSn	1.00	-283.4166	1.2902	410.6567	1154.26	1.2902	225.7918
Li_7Sn_3	2.33	-540.6396	2.8237	61.2118	86.9582	6.5886	526.8399
Li_5Sn_2	2.50	-572.4247	0.1767	32.1720	-1.7376	0.4417	564.4794
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	2.60	-591.5138	0.1103	65.5028	100.064	0.2868	587.0586
Li_7Sn_2	3.50	-762.8853	0.6146	80.3664	145.462	2.1510	790.2712
$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	4.40	-934.0774	0.4481	96.7362	195.460	1.9716	993.4838

文献 [21] 采用电沉积方法制备的细粒膜和粗粒膜的首次质量容量分别为 787 和 576 mAh/g, 而且细粒膜具有较好的循环稳定性. 本文采用直流和射频磁控溅射方法^[22]制备的 Sn 薄膜首次质量容量分别为 771.3 和 653.75 mAh/g, 首次不可逆容量分别为 278 和 190 mAh/g, 电极经 30 次循环后, 两电极放电质量容量分别为 98.9 和 515 mAh/g, 分别为首次嵌锂容量的 13% 和 78%. 相对而言, 射频磁控溅射薄膜具有较优的电化学性能. 这主要归因于不同的制备方法和工艺参数导致了电极在充放电过程中形成合金相的种类和成分不同, 进而直接影响着薄膜材料的结构和晶粒度. 根据表 1 嵌锂形成能计算结果, 要使合金在深度循环后仍然具有较高的质量容量, 则要求 x 在 2.33—3.5 之间即形成中等嵌锂相. 因为该中等嵌锂相 Li_5Sn_2 和 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 具有很小的嵌锂形成能, 分别为 0.4417 和 0.2868 eV, 在充放电过程中容易发生合金化与退合金化, 在整个电极中对容量衰减影响很小. 所以, 我们推测采用射频磁控溅射法制备的 Sn 薄膜嵌锂后主要形成这两种中等嵌锂相, 从而保持了较小的容量衰减. 而用直流磁控溅射法制备的 Sn 薄膜嵌锂后可能含有较多的富锂相 Li_7Sn_2 和 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, 使其具有较高的首次嵌锂容量, 但由于该富锂相退合金化相对困难, 所以容量衰减较快, 使得 30 次循环后仅为首次容量的 13%. 因此, 该理论计算能很好解释直流和射频磁控溅射法制备的两种 Sn 薄膜容量衰减的内在本质.

3.2. Li_xSn 合金的体积膨胀

计算了 Li_xSn 合金嵌锂前后的体积膨胀率, 结

果表明贫锂相 Li_2Sn_5 和 Li_7Sn_3 具有较小的体积膨胀率, 而 Li_2Sn_5 的体积膨胀率仅为 0.7486%, 但是由于该贫锂相具有较高的嵌锂形成能, 首次嵌锂后难以发生退合金化, 对整个电极的循环性能没有太大的贡献, Li_7Sn_3 次之. 而贫锂相 LiSn 合金虽然形成能较小, 对合金电极的可逆容量提升具有较大贡献, 但是该合金相具有最大的体积膨胀率, 其值为 1154.26%. 所以该合金相在嵌脱锂过程中严重地使电极破裂失效. 结合合金相嵌入形成能对容量的影响, 中等嵌锂量合金相 Li_5Sn_2 具有综合性能最优的特征, 其相对体积膨胀率很小 (-1.7376%), 同时也非常容易发生退合金化, 有利于保持较高的可逆质量容量. 对富锂相 Li_7Sn_2 和 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 都具有相对较大的体积膨胀率, 同时具有较小的嵌锂形成能. 所以对于纯锡负极材料这种多相合金, 很难控制制备条件来使得最优化的合金相产生. 由计算表明, 理想的锡电极要求具有较高含量的 Li_5Sn_2 和相对较少的富锂相 Li_7Sn_2 和 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 来平衡体积膨胀和容量衰减的矛盾关系, 而且其电化学性能与各相相对含量直接相关.

3.3. Li_xSn 合金的嵌锂电位与质量容量

由表 1 中的数据, 可以作出电压与嵌锂量的关系, 如图 1 所示. 由上述讨论可知, 贫锂相 Li_2Sn_5 和 Li_7Sn_3 具有相对较高的嵌锂形成能和嵌锂电位, 对电极循环性能基本没有贡献. 但是 LiSn 相除具有较小的嵌锂形成能外, 同时具有相对低的嵌锂电位 (1.2902 V), 对可逆容量具有较大贡献. 文献 [21] 采用电沉积方法制备的 Sn 薄膜在第一次负向扫描过

程中,于 1.35 V 处出现还原电流峰,反映了 SEI 膜的形成^[23].对于这一现象,除了文献 21 描述 SEI 膜的形成以外,我们认为还伴随有 LiSn 相的形成,因为此时两者具有相近的嵌锂电位.我们采用直流磁控溅射和射频磁控溅射方法制备的 Sn 薄膜电极,测得循环伏安曲线如图 2 所示.从图 2 可以看出,第一次负向扫描,还原电流峰很小,主要为 SEI 膜的形成,但是到第二次负向扫描的过程中,在 1.32 V (实验值)处出现还原电流峰,这主要是发生嵌锂反应形成 LiSn (计算值为 1.2902 V)合金相.而用直流磁控溅射法制备的 Sn 薄膜电极在 1.12 V 处还出现一个小的还原电流峰,这可能是生成了 LiSn 和其他合金相混合的结果.由此可知,理论计算结果与实验结果基本相符.

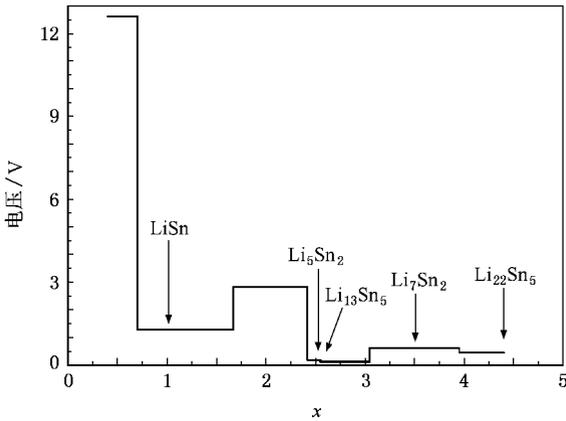


图 1 计算得到电压与嵌锂量 x 的关系

对比图 1 的理论嵌锂电位平台和图 2(a) 的实验嵌锂反应峰可知,在中等嵌锂相区,用直流磁控溅射法制备得到的电极在 0.11 V 具有最大的还原电流峰,这表明发生嵌锂反应形成了 Li_5Sn_2 (计算值为 0.1767 V), $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ (计算值为 0.1103 V) 或者两者的混合物,但是 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 具有很大的体积膨胀率.所以,根据直流和射频磁控溅射方法制备的 Sn 薄膜的循环衰减可知,电极经 30 次循环后,容量分别为 98.9 和 515 mAh/g,为首次嵌锂容量的 13% 和 78%.结合体积膨胀率对循环性能的影响可以推测,对于 0.11 V 处出现的还原电流峰,用直流磁控溅射方法得到的薄膜主要以 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 合金相为主,而用射频磁控溅射方法得到的薄膜主要是 Li_5Sn_2 合金相.在精确的理论计算基础上,可以人为精确控制射频磁控溅射的制备条件以得到理想的 Sn 薄膜电极材料.

在富锂相区,用直流磁控溅射方法制备得到的

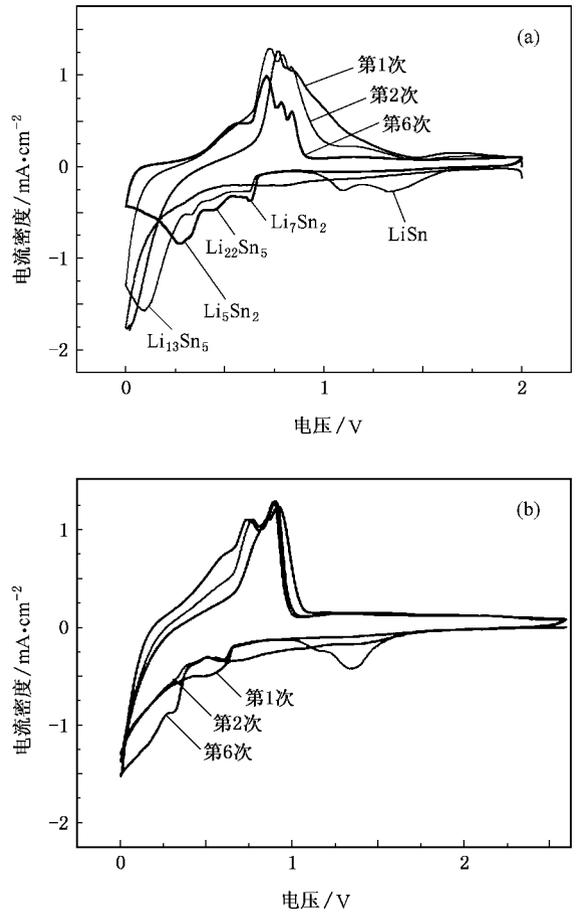


图 2 采用直流磁控溅射法和射频磁控溅射法制备的 Sn 薄膜电极的循环伏安曲线。(a) 直流磁控溅射法 (b) 射频磁控溅射法

Sn 电极在 0.65 V 出现还原电流峰,这主要是由于 Li_7Sn_2 (计算值为 0.6146 V) 合金相的形成.在 0.38 V 出现还原电流峰,这主要是由于 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (计算值为 0.4481 V) 合金相的形成,该富锂相的还原峰强度非常小,表明在嵌锂过程中形成该相的含量很低,这是实际测得的质量容量要远小于理论质量容量的主要原因.总之,根据理论计算和实验结果可以推测,用射频磁控溅射法制备的 Sn 薄膜电极在嵌锂过程中主要形成贫锂相 LiSn, Li_5Sn_2 和少许富锂相 Li_7Sn_2 和 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$;用直流磁控溅射法制备的 Sn 薄膜电极在嵌锂过程中主要形成贫锂相 LiSn, $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 和少许富锂相 Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$.因此,理论计算的嵌锂电位与循环伏安测得的电化学反应峰具有基本一致的对应关系.

4. 结 论

采用第一性原理平面波赝势方法及有关热力学原理计算得到了 Li-Sn 各种合金相的物理性质和电

化学性质.发现中等嵌锂相 Li_5Sn_2 具有膨胀率小、合金化-退合金化可逆性好,是理想的合金电极相.同时,计算得到的结果与用直流磁控溅射和射频磁控

溅射法制备的 Sn 薄膜电极材料的实验结果基本一致.本文的理论计算结果对多元锡基合金电极材料的设计和合成具有一定的参考价值.

- [1] Sato K , Noguchi M , Demachi A , Oki N , Endo M 1994 *Science* **264** 556
- [2] Kang K , Meng Y S , Breger J , Grey C P , Ceder G 2006 *Science* **311** 977
- [3] Lee J H , Lee H Y , Ohb S M , Lee S J , Lee K Y , Lee S M 2007 *J. Power Sources* **166** 250
- [4] Ceder G , Chiang Y M , Sadoway D R , Aydinol M K , Jang Y I , Huang B 1998 *Nature* **392** 694
- [5] Ke F S , Huang L , Jiang H H , Wei H B , Yang F Z , Sun S G 2007 *Electrochem. Commun.* **9** 228
- [6] Chen Z W , Cheng X , Zhang Y , Yang Y 2003 *Rare Metal Mater. Eng.* **32** 693 (in Chinese) [陈志武、程 璇、张 颖、杨 勇 2003 稀有金属材料与工程 **32** 693]
- [7] Liu H Y , Hou Z F , Zhu Z Z , Huang M C , Yang Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3868 (in Chinese) [刘慧英、侯柱锋、朱梓忠、黄美纯、杨 勇 2004 物理学报 **53** 3868]
- [8] Idota Y , Kubota T , Matsufuji A 1997 *Science* **276** 1395
- [9] Li H , Huang X J , Chen L Q , Wu Z G , Liang Y 1999 *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** 547
- [10] Zhao J J , Buldum A , Han J , Liu J P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1706
- [11] Aydinol M K , Kohan A F , Ceder G , Cho K , Joannopoulos J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354
- [12] Ceder G , Aydinol M K , Kohan A F 1997 *Comput. Mater. Sci.* **8** 161
- [13] Segall M D , Lindan P J D , Probert M J , Pickard C J , Hasnip P J , Clark S J , Payne M C 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2717
- [14] Zhao W J , Lei X L , Yan Y L , Yang Z , Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5209 (in Chinese) [赵文杰、雷雪玲、闫玉丽、杨 致、罗有华 2007 物理学报 **56** 5209]
- [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [16] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Singh D J , Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [17] Courtney I A , Tse J S , Mao O , Hafner J , Dahn J R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 15583
- [18] Prachařová J , Přidal J , Bludská J , Jakubec I , Vorlíček V , Málková Z , Makris T D , Giorgi R , Jastrabík L 2002 *J. Power Sources* **108** 204
- [19] Huggins R A 1998 *Solid State Ionics* **57** 113
- [20] Coutney I A , McKinnon W R , Dahn J R 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 59
- [21] Li C M , Huang Q M , Zhang R Y , Li W S , Zhao L Z , Hu S J 2007 *Acta Metal. Sin.* **43** 515 (in Chinese) [李昌明、黄启明、张仁元、李伟善、赵灵智、胡社军 2007 金属学报 **43** 515]
- [22] Cao B , Bao L M , Li G P , He S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6550 (in Chinese) [曹 博、包良满、李公平、何山虎 2006 物理学报 **55** 6550]
- [23] Zuo X X , Li W S , Liu J S 2003 *Prog. Chem.* **15** 441 (in Chinese) [左晓希、李伟善、刘建生 2003 化学进展 **15** 441]

Investigation of lithiation/delithiation mechanism in lithium-tin alloys for anode materials^{*}

Hou Xian-Hua¹⁾ Hu She-Jun^{1)†} Li Wei-Shan²⁾ Zhao Ling-Zhi²⁾ Yu Hong-Wen¹⁾ Tan Chun-Lin²⁾

1) *School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*

2) *School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*

3) *Department of Mathematics and Physics, Wuyi University, Jiangmen 529020, China*

(Received 10 August 2007 ; revised manuscript received 24 October 2007)

Abstract

An ab initio method with the first-principles plane-wave pseudopotentials based on the density functional theory has been used to calculate the physical character and electrochemical performance of various alloy phases in Li-Sn alloy. The results show that Li_3Sn_2 alloy phase, with relatively small volume expansion ratio and large reversible capacity, is an ideal alloy electrode phase. On the other hand, many kinds of tin thin film electrodes were fabricated by direct current and radio frequency magnetic sputtering on copper foil collector as anode materials for lithium-ion batteries. The values of calculated Li intercalated potential using the CASTEP program are well consistent with the experimental values.

Keywords : lithium-ion battery, Li-Sn alloy, volume expansion ratio, first-principle

PACC : 7115A, 8115C, 8640H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50771046, 20373016), the Key Program of the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 05200534), the Science and Technology Key Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2006A10704003) and the Science and Technology Key Program of Guangzhou, China (Grant No. 2006Z3-D2031).

[†] E-mail : husj@sncu.edu.cn