

# 锂离子电池 Sn-Ti 合金负极材料的制备及性能研究\*

侯贤华<sup>†</sup> 胡社军 石 璐

(华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

(2009 年 6 月 16 日收到; 2009 年 7 月 15 日收到修改稿)

采用磁控溅射沉积技术制备了纳米级 Sn-Ti 合金负极材料,并用 X 射线衍射和扫描电子显微镜进行表征,用高精度电池测试系统进行充放电和循环伏安测试.结果表明先镀 Sn 后镀 Ti(Sn/Ti 复合膜)和先镀 Ti 后镀 Sn(Ti/Sn 复合膜)具有很大的性能差异,其中 Sn/Ti 复合膜具有优异的循环稳定性和较高的可逆容量.首次放电容量和充电容量分别为 927.5 mAh/g 和 695.4 mAh/g,首次库仑效率为 75%,经 30 次循环后,该电极的放电容量保持为 415.2 mAh/g,这主要归因于活性物质 Sn 与电解液界面之间存在非活性物质 Ti 的隔离保护作用.

**关键词:** 锂离子电池, 磁控溅射, Sn-Ti 合金, 电化学性能

**PACC:** 8100, 8640F, 8115C

## 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,目前已经广泛应用于便携式电子产品和电动工具等领域<sup>[1-3]</sup>,并有望成为未来混合动力汽车和纯动力汽车的能源供给之一.负极材料是决定锂离子电池综合性能优劣的关键因素之一,目前商业化石墨类碳负极材料虽然具有较好的循环性能,但由于存在较低的质量比容量(理论值为 372 mAh/g)和较差的高倍率充放电性能<sup>[4]</sup>,尤其是体积比容量相当有限.因此进一步提高其容量的空间很小,远不能满足未来高容量长寿命电子设备的需求.

近年来,金属及合金类材料是研究得较多的新型高效储锂负极材料体系,其中锡金属与锡合金具有高质量比容量<sup>[5,6]</sup>(锡的理论值为 994 mAh/g)和低成本的优势,特别是具有高体积比容量(锡的理论值为 7200 mAh/cm<sup>3</sup>),是碳材料体积比容量的 10 倍,因此现已成为目前国际上研究的主流负极材料之一<sup>[7]</sup>.然而,合金负极在脱嵌锂过程中所伴随的

较大体积变化易导致电极材料的粉化和电极性能的恶化,从而限制了合金负极在锂离子电池中的实际应用.其主要改性手段有:一是采用掺杂惰性元素形成活性/非活性合金体系,在一定程度上有效地缓解金属材料在嵌锂过程中的体积膨胀粉化,从而提高其负极材料的循环性能<sup>[8,9]</sup>;二是使合金材料纳米化,使其在充放电过程中的相对体积变化量大大降低,在一定程度上抑制颗粒内应力的产生,减少或消除材料的粉化,电极结构的稳定性得到提高.但由于纳米级的材料比表面积大,使形成的固态电解质 SEI 膜增多,消耗大量活性锂离子,导致首次不可逆容量损失大大增加<sup>[10,11]</sup>.

目前关于锡基合金负极材料的研究主要有 Sn-Cu<sup>[12,13]</sup>, Sn-Ni<sup>[14,15]</sup>, Sn-Co<sup>[16]</sup>等,有关 Sn-Ti 合金负极材料的研究鲜见有报道.同时实验制备方法主要集中在电化学沉积、高能球磨、固相反应法等,本文拟采用磁控溅射制备技术<sup>[17]</sup>,基于原子层次的沉积方法制备纳米级 Sn-Ti 合金电极材料,综合利用上述两种改性手段,兼顾活性/非活性和纳米化方法共同提高循环性能的同时,使得首次不可逆容量损失达到最小程度.

\* 国家自然科学基金(批准号:50771046)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: houxh5697@163.com

## 2. 实验方法

本文的实验过程为首先用酒精清洗 Cu 箔基片,然后将 Cu 箔放入盛有丙酮的烧杯中超声清洗 10 min,最后将 Cu 箔用酒精清洗风干后装在 JGP560 型超高真空磁控溅射系统上,将 Ti 靶安装于射频磁控溅射基座 *D* 上,Sn 靶安装于直流磁控溅射基座 *B* 上,分别以先镀 Sn 后镀 Ti(Sn/Ti 复合膜)和先镀 Ti 后镀 Sn(Ti/Sn 复合膜)制备两组样品(Ti 和 Sn 纯度均为 99.9%,规格为  $\Phi 40$  mm  $\times$  3 mm,深圳欧莱溅射靶材有限公司提供).接着在磁控溅射仪进样室于 400°C 退火 48 h 之后将样品截成  $\Phi 10$  mm 的圆片作为工作电极.

以纯锂片作为对电极和参比电极,在充满氩气的手套箱中装配成 CR2025 型扣式电池.电解液由溶质为 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$ ,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.室温下,在 Solartron SI1260 型多通道电化学系统上进行循环伏安测试,在蓝电 (LAND-CT2001A) 电池测试系统上

进行恒流充放电测试.充放电电流密度为  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,循环伏安扫描速率为  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 物相组成和形貌分析

图 1 示出磁控溅射制备的两种 Sn-Ti 合金电极材料的 XRD 图谱.不难看出,Ti/Sn 复合膜和 Sn/Ti 复合膜两种电极材料谱线的衍射峰基本一致,说明

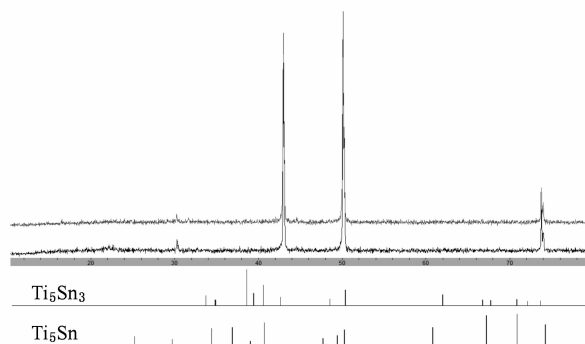


图 1 两种 Sn-Ti 合金电极材料的 XRD 图谱 (Ti/Sn 复合膜(上),Sn/Ti 复合膜(下))

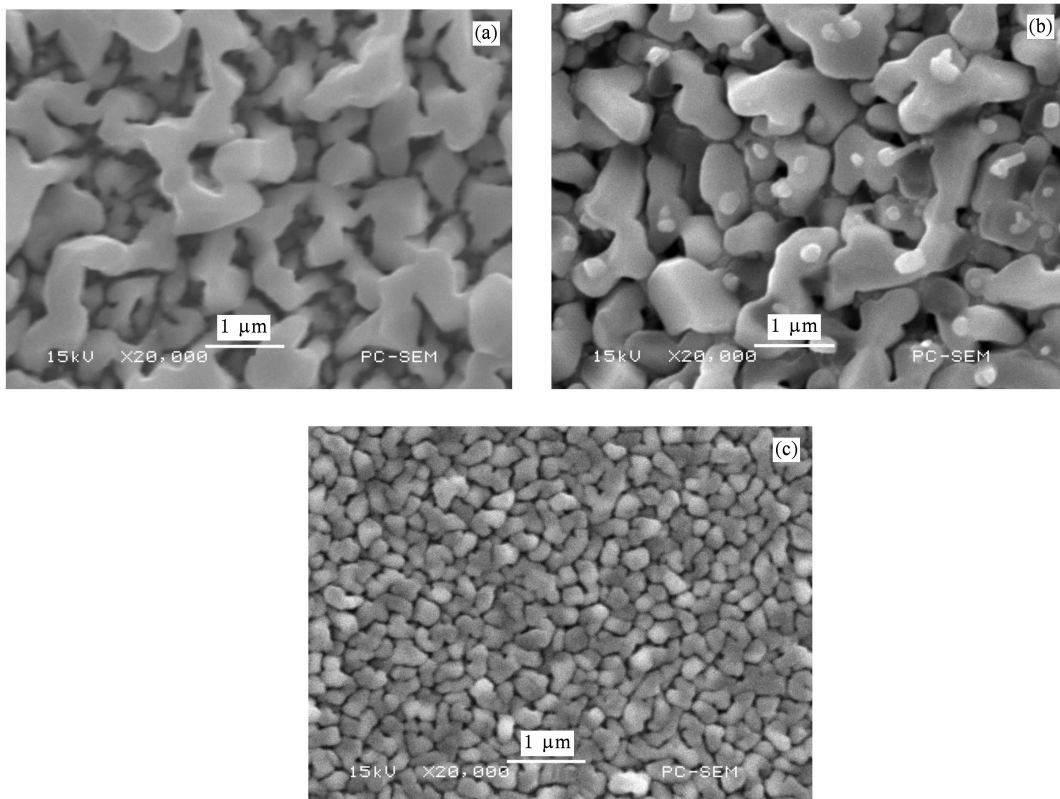


图 2 扫描电镜照片 (a) 纯锡薄膜;(b) Ti/Sn 复合膜;(c) Sn/Ti 复合膜

两种材料结构相近. 对比标准 PDF 卡片确定为  $Ti_5Sn_3$  (ICSD 65-3605) 和  $Ti_3Sn$  (ICSD 06-0583) 两结构的混合物.

图 2 给出了纯锡薄膜、Ti/Sn 复合膜和 Sn/Ti 复合膜的扫描电镜 (SEM) 照片. 由图 2(a) 和 (b) 可见, 纯 Sn 和 Ti/Sn 复合膜均为岛状结构分布, 具有颗粒较大的特征, 对比发现, 两种薄膜表面形貌基本相同, 而 Ti/Sn 复合膜表面分散有大量 Sn-Ti 金属间化合物 (SEM 中白色小点), 从而构成活性/非活性相体系, 在一定程度上能有效地缓解电极在脱嵌锂过程中的体积变化, 因此相对纯 Sn 薄膜电极来说循环性能具有较大的改善. 由图 2(c) Sn/Ti 复合膜的形貌可见. 颗粒尺寸显著减小, 表现为纳米化特征, 使其在充放电过程中的相对体积变化量大大降低, 抑制颗粒之间的内应力, 明显减小材料的粉化分裂, 达到提高电极循环性能的目的.

### 3.2. 材料的充放电循环分析

图 3 是纯 Sn 和两种 Sn-Ti 薄膜材料的首次充放电曲线, 由图可见, Sn/Ti 复合膜的首次放电容量和充电容量分别为 927.5 mAh/g 和 695.4 mAh/g, 首次库仑效率为 75%, 且具有最长的稳定充电平台电位 0.8 V, 其首次嵌锂容量和首次脱锂容量均为三种电极材料之首. Ti/Sn 复合膜的首次放电容量和充电容量分别为 875.8 mAh/g 和 395.3 mAh/g, 首次容量损失高达 54.9%. 由此推测, Ti/Sn 复合膜由于先沉积 Ti 后沉积 Sn, 除在退火条件下形成  $Ti_5Sn_3$  和  $Ti_3Sn$  金属间化合物之外, 还有大量游离的 Ti 和 Sn 原子, 此时电极表面活性物质 Sn 直接与电解液接触, 在首次充放电过程中, 生成固态电解质 SEI 膜, 大量活性锂离子的损耗是导致首次不可逆容量的主要原因. 同时, Sn/Ti 复合膜由于先沉积 Sn

后沉积 Ti, 电极表面与电解液直接接触的为非活性物质 Ti 原子, 在充放电过程中对活性物质 Sn 起到了隔离保护作用, 因此首次不可逆容量损失大大降低. 推测其主要的容量损耗来源于高嵌锂形成合金相的形成和部分固态电解质 SEI 膜的形成双重作用<sup>[18]</sup>.

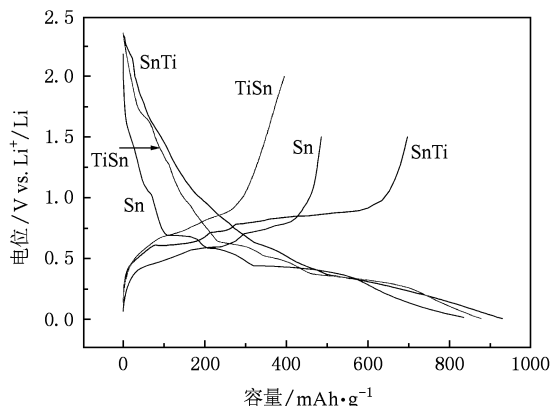


图 3 纯 Sn 和两种 Sn-Ti 薄膜材料的首次充放电曲线

图 4 为 Ti/Sn 复合膜和 Sn/Ti 复合膜两种电极材料的循环性能曲线. 由图可见, Sn/Ti 复合膜电极材料相对于 Ti/Sn 复合膜电极具有更优异的高容量循环稳定性. 随着循环次数的增加, Sn/Ti 复合膜的充放电容量变化较小. 在第 2 次循环时, 其放电容量为 583.7 mAh/g. 30 次循环之后, Sn/Ti 复合膜电极的放电容量保持为 415.2 mAh/g, 从第 2 次到第 30 次循环, 仅有 28.9% 的容量损失, 而 Ti/Sn 复合膜经 30 次循环后放电容量不到 50 mAh/g. 则 Sn/Ti 复合膜的不可逆容量损失远远小于 Ti/Sn 复合膜. 同时 Sn/Ti 复合膜的充放电库仑效率也一直维持在 90% 以上, 具有较高的充放电循环效率. 所以在活性物质 Sn 与电解液界面之间沉积非活性物质 Ti 过渡层能

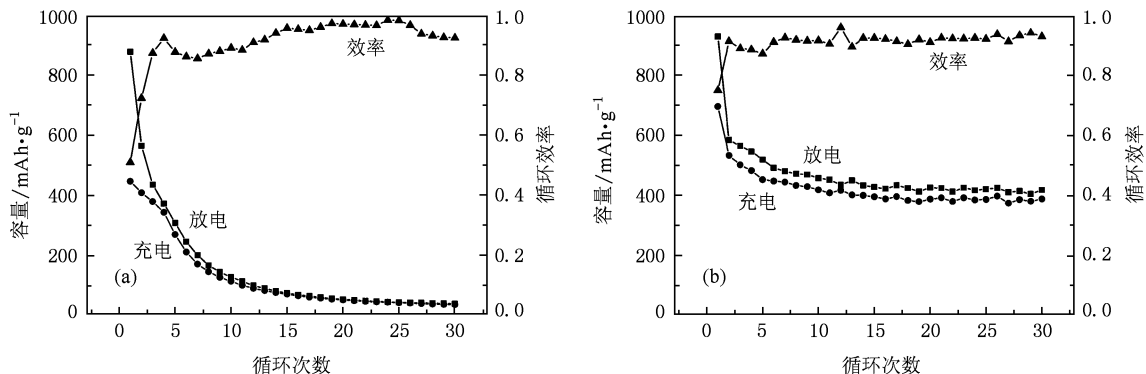


图 4 两种薄膜材料的循环性能曲线 (a) Ti/Sn 复合膜; (b) Sn/Ti 复合膜

有效缓解固态电解质 SEI 膜的生成,显著降低活性锂离子的损耗,大大提高了其电极材料的不可逆容量损失.

### 3.3. 材料的循环伏安分析

图 5 是 Ti/Sn 和 Sn/Ti 两种复合膜材料第 1, 2 和 6 次的循环伏安曲线. 可观察到, 其 Ti/Sn 复合膜第一周的循环伏安曲线于 1.32 V 处出现一个嵌锂电流峰, 可以推断, 此峰对应于首次放电过程中电极表面活性物质 Sn 与电解液界面发生反应生成大量固态电解质 SEI 膜所致. 在随后第 2 和 6 次循环扫描过程中消失, 同时根据伏安曲线积分面积表明不可逆容量损失主要来源于第一次循环生成的 SEI 膜损耗, 与上述讨论一致. 另外, Ti/Sn 复合膜第 2 和 6 次循环伏安曲线在充电过程中的 0.55 V, 0.80 V 和 0.93 V 出现隐约小峰, 可以推测为此峰为电极反应脱嵌锂过程中形成  $Ti_5Sn_3$  和  $Ti_3Sn$  时的氧化峰, 而 Sn/Ti 复合膜具有非常显著的合金相形成峰.

由图 5(b) Sn/Ti 复合膜循环伏安曲线表明, 在

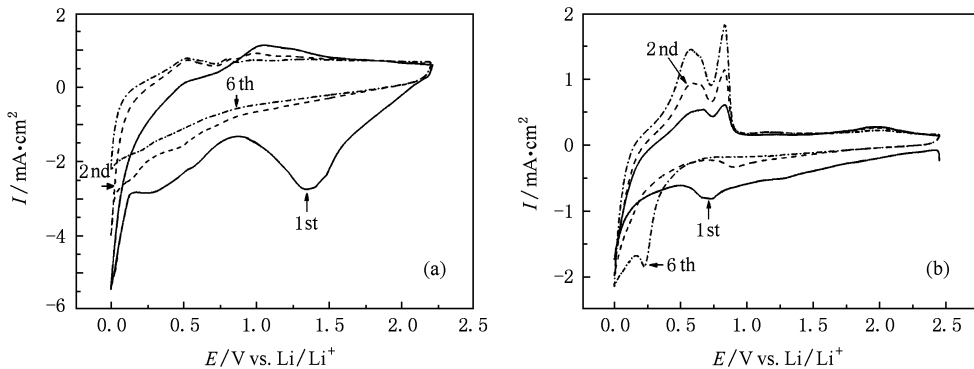


图 5 两种薄膜材料的循环伏安曲线 (a) Ti/Sn 复合膜; (b) Sn/Ti 复合膜

## 4. 结 论

本文采用磁控溅射沉积技术制备的纳米级 Sn-Ti 合金负极材料, 其复合膜颗粒与沉积的先后顺序相关, 先镀 Sn 后镀 Ti (Sn/Ti 复合膜) 比先镀 Ti 后

第一周放电电位 0.75 V 处出现一个嵌锂电流峰, 此峰初步推断为电极反应生成 SEI 膜引起, 相对 Ti/Sn 复合膜而言, Sn/Ti 复合膜电极生成的 SEI 膜要少很多, 进一步证明了在活性物质 Sn 与电解液之间的非活性物质 Ti 起到了隔离保护作用, 明显降低了首次不可逆容量损失. 同时在随后的第 2 和 6 次循环扫描过程中, 图 5(b) 表明, 该电极在 0.55 V 和 0.80 V 左右处出现明显的氧化峰, 与 Ti/Sn 复合膜类似, 推断为形成  $Ti_5Sn_3$  和  $Ti_3Sn$  时的合金反应电流峰. 根据循环伏安曲线的积分面积同样可以看出 Sn/Ti 复合膜具有较高的可逆容量, 与上述讨论结果一致. 在第 6 次放电循环的 0.25 V 处出现小的还原电流峰, 此峰表现为高嵌锂形成能 (即死锂相) 的形成<sup>[19,20]</sup>.

由两种电极材料的循环伏安曲线还可以发现, 随着循环次数的增多, 整个伏安闭合曲线向上偏移, Sn/Ti 复合膜比 Ti/Sn 复合膜偏移更明显. 这可能是由于随着电极材料的不断充放电形成了更多的低嵌锂形成能金属间化合物 (即易发生合金化与退合金化过程的物质).

镀 Sn (Ti/Sn 复合膜) 形成的颗粒要细小. 同时, 由于非活性物质 Ti 的隔离保护作用使得 Sn/Ti 复合膜具有更优异的循环稳定性和较高的可逆容量. 而 Sn/Ti 复合膜的首次不可逆容量损失主要归因于 SEI 膜和高嵌锂形成能合金相的双重作用, Ti/Sn 复合膜主要归于 SEI 膜损耗.

- [1] Kang K, Meng Y S, Breger J, Grey C P, Ceder G 2006 *Science* **311** 977  
 [2] Wang Z Y, Li F, Ergang N S, Stein A 2008 *Carbon* **46** 1702  
 [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] Kganyago K R, Ngoepe P E, Catlow C R A 2003 *Solid State Ionics* **159** 21  
 [5] Yang J, Winter M, Besenhard J O 1996 *Solid State Ionics* **90** 281

- [6] Paek S M, Yoo E, Honma I 2009 *Nano Lett.* **9** 72
- [7] Yin C L, Zhao H L, Guo H, Qiu W H, Jia X D 2007 *Rare Metal Materials and Engineering* **36** 1403 (in Chinese) [尹朝丽、赵海雷、郭洪、仇卫华、贾喜娣 2007 稀有金属材料与工程 **36** 1403]
- [8] Mukaibo H, Osaka T 2005 *J. Power Sources* **146** 457
- [9] Huang Z W, Hu S J, Hou X H, Ru Q, Zhao L Z, Li W S, Zhang Z W *Chin. Phys. B* in press
- [10] Xie J, Zhao X B, Yu H M, Qi H, Cao G S, Tu J P 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 1409 (in Chinese) [谢健、赵新兵、余红明、齐好、曹高劼、涂江平 2006 物理化学学报 **22** 1409]
- [11] Ke F S, Huang L, Jiang H H, Wei H B, Yang F Z, Sun S G 2007 *Electrochem. Commun.* **9** 228
- [12] Tamura N, Ohshita R, Fujimoto M, Fujitani S, Kamino M, Yonezu I 2002 *J. Power Sources* **107** 48
- [13] Ke F S, Huang L, Wei H B, Cai J S, Fan X Y, Yang F Z, Sun S G 2007 *J. Power Sources* **170** 450
- [14] Hou X H, Hu S J, Li W S, Huang Z W, Ru Q, Yu H W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3422
- [15] Jusef H, Stefania P, Patrice S, Pierre L T, Bruno S 2007 *Adv. Mater.* **19** 1632
- [16] Tamura N, Fujimoto A, Kamino M 2004 *Electrochim. Acta* **49** 1949
- [17] Jia L, Xie E Q, Pan X J, Zhang Z X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3377 (in Chinese) [贾璐、谢二庆、潘孝军、张振兴 2009 物理学报 **58** 3377]
- [18] Hou X H, Hu S J, Li W S, Zhao L Z, Yu H W, Tan C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3422 (in Chinese) [侯贤华、胡社军、李伟善、赵灵智、余洪文、谭春林 2008 物理学报 **57** 2374]
- [19] Huang Z W, Hu S J, Hou X H, Ru Q, Yu H W, Zhao L Z, Li W S 2009 *Chin. Sci. Bulletin* **54** 1003
- [20] Hou X H, Hu S J, Yu H W, Zhao L Z, Ru Q, Tan C L, Li W S 2009 *Mater. Sci. Forum* **610-613** 506

## Preparation and properties of Sn-Ti alloy anode material for lithium ion batteries\*

Hou Xian-Hua<sup>†</sup> Hu She-Jun Shi Lu

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

(Received 16 June 2009; revised manuscript received 15 July 2009)

### Abstract

Nano-sized Sn-Ti alloy anode material prepared by magnetic sputtering was characterized with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The charge/discharge and cyclic voltammograms of the films electrodes were tested by the high precision battery testing system. The results indicated that the Sn/Ti compound films and Ti/Sn compound films have large difference in performance. Sn/Ti compound films have excellent cycling stability and tolerably high reversible capacity. Its initial discharge specific capacity and charge specific capacity are 927.5 mAh/g and 695.4 mAh/g, respectively, and the initial capacity fade is 25%. After 30 cycles, specific discharge capacity of 415.2 mAh/g was retained and the coulombic efficiency was the same as the value before 30 cycles. This is ascribed to the isolation effect of inactive element Ti between active element Sn and the electrolyte.

**Keywords:** lithium ion battery, magnetic sputtering, Sn-Ti alloy, electrochemical performance

**PACC:** 8100, 8640F, 8115C

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50771046).

<sup>†</sup> E-mail: houhx5697@163.com