

# 锂离子电池 Sn-Al 薄膜电极的制备及电化学性能研究\*

侯贤华<sup>†</sup> 余洪文 胡社军

(华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

(2010 年 1 月 19 日收到; 2010 年 2 月 16 日收到修改稿)

采用磁控溅射沉积技术制备了纳米级 Sn-Al 合金薄膜电极材料, 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. 结果表明直流 DC 与射频 RF 两种不同的溅射方法制备的 Sn-Al 薄膜电极具有很大的性能差异, 前者 DC 法制备的材料颗粒细小, 表现出稳定的循环性能, 其首次放电容量为 1060 mAh/g, 首次效率为 71.7%, 电极经过 50 次循环后比容量保持在 700 mAh/g 以上. 后者 RF 法制备的材料颗粒较大, 放电比容量开始上升, 第五次循环后接着逐渐衰减, 表现出较差的循环性能.

**关键词:** 锂离子电池, 磁控溅射, Sn-Al 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>[1-4]</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>[5]</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, 其中锡基负极材料的高容量<sup>[6,7]</sup>(锡的理论值为 994 mAh/g)引起了人们广泛的关注. 特别是高体积比容量(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>[8]</sup>. 然而, 这类负极材料在充放电过程中容易发生应力开裂、循环性能差, 难以在工业生产中得以应用. 人们采用各种方法减少体积变化所造成的机械应力, 以维持电极在充放电过程中的形态, 如减小活性颗粒的粒径制备纳米材料以减少体积变化

的绝对值; 用活性金属或者非活性金属制备合金取代纯金属; 采用锡/碳复合材料等方法.

本文拟在前期 Li-Sn<sup>[9]</sup> 和 Sn-Al<sup>[10]</sup> 合金材料的理论研究基础之上, 采用磁控溅射薄膜制备技术<sup>[11,12]</sup>, 基于原子层次的沉积方法制备纳米级 Sn-Al 薄膜电极材料, 综合利用了上述两种改性手段, 兼顾活性/活性和纳米化方法共同提高循环性能的同时, 使其首次不可逆容量损失达到最小.

## 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 Sn-Al 合金靶(纯度为 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)分别安装于直流磁控溅射基座 B 和射频磁控溅射基座 D 上, 分别采用功率为 40 W 直流和 200 W 射频磁控溅射 Sn-Al 合金薄膜, 沉积时间均为 30 min, 接着在磁控溅射仪进样室于 400°C 退火 24 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

\* 国家自然科学基金(批准号: 50771046)资助的课题.

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

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 示出直流 DC 和射频 RF 两种磁控溅射方法制备的 Sn-Al 合金薄膜材料的 XRD 图谱. 从图中可以看出 DC 与 RF 两种制备方法得到的 Sn-Al 薄膜电极的衍射峰基本一致, 说明两种样品具有相同的晶体结构, 对比还表明 RF 法制备的 Sn-Al 薄膜材

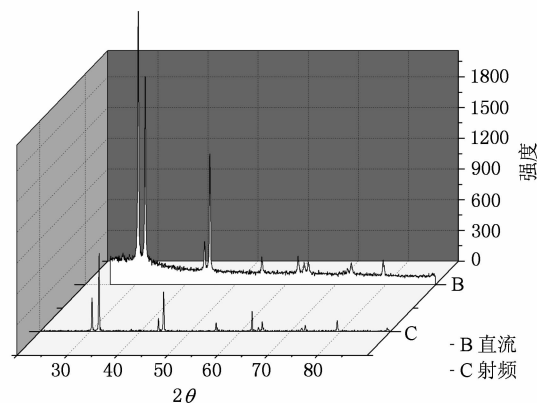


图 1 直流 DC 和射频 RF 两种 Sn-Al 合金薄膜样品的 XRD 图谱

料结晶性更好. 该结构与  $\alpha\text{-Sn}$  的晶体结构相同, 结合相图分析, 这可能是由于 Sn 与 Al 形成了固溶体合金, 部分 Al 原子融入了 Sn 金属的晶格中.

图 2 给出了 Sn-Al 薄膜电极充放电前后的扫描电镜 (SEM) 照片. 从图 2(a) 和 (b) 可见, DC 方法制

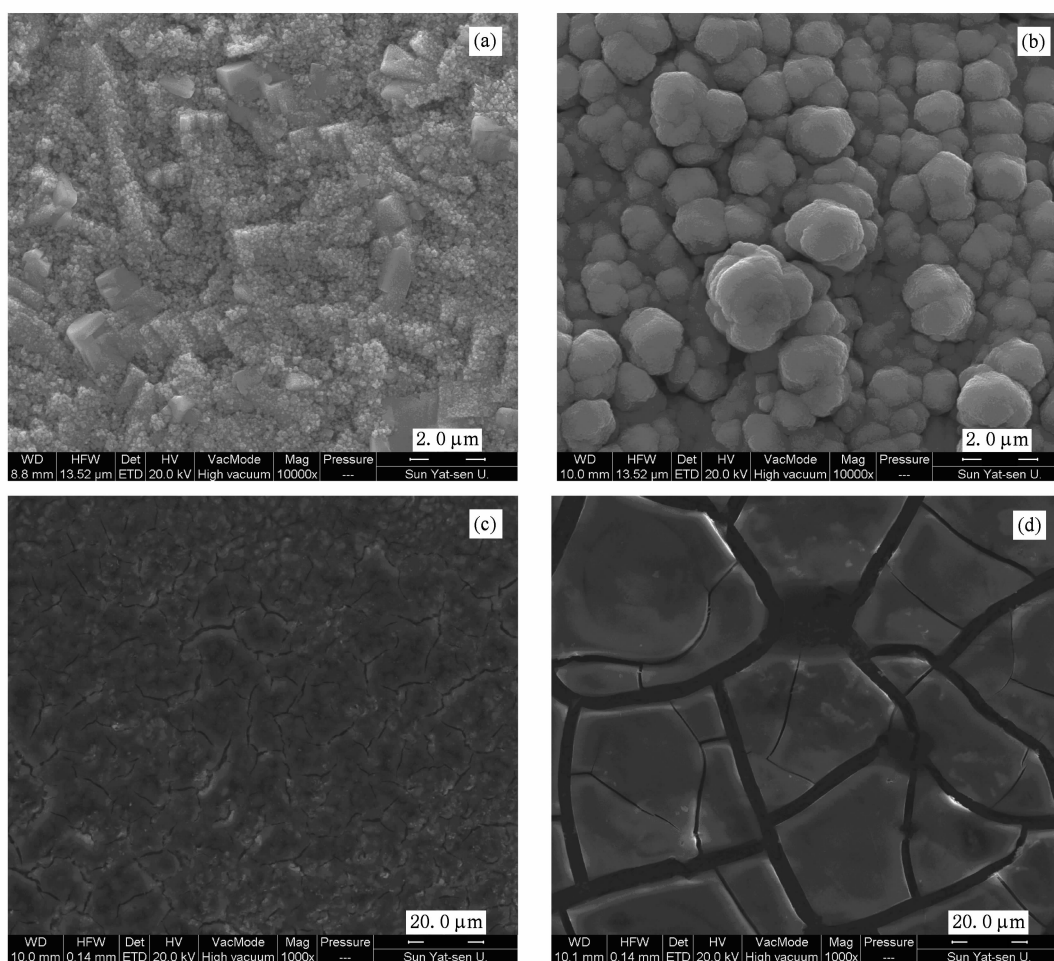


图 2 Sn-Al 薄膜电极充放电前后的 SEM 图 (a) DC 充放电前; (b) RF 充放电前; (c) DC 充放电后; (d) RF 充放电后

备的 Sn-Al 薄膜在充放电前由非常细小的颗粒和少部分大颗粒物质镶嵌组成,而且电极表面平整均匀;采用 RF 方法制备的 Sn-Al 薄膜在充放电前由较大的颗粒构成,晶体之间比较疏松,电解液易浸润.电极经过 50 次循环后,从图 2(c)和(d)可见,样品表面出现不同程度的龟裂现象,比较而言,RF 法制备的 Sn-Al 薄膜电极龟裂非常严重,出现了很大的裂纹,而 DC 法制备的 Sn-Al 薄膜仅出现一些细小的裂纹.这可能是由于用 DC 法沉积时的速率较小,颗粒细小使得电极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,从而减小材料的粉化分裂,达到了提高电极循环性能的目的.

### 3.2. 材料的充放电循环分析

图 4(a)和(b)分别为采用 DC 和 RF 两种方法制备的 Sn-Al 薄膜电极的循环性能曲线.由图可见,DC 法制备的 Sn-Al 薄膜电极材料相对于 RF 法制备的 Sn-Al 薄膜电极材料具有更优异的高容量循环稳定性. DC 法制备的电极的首次放电容量为

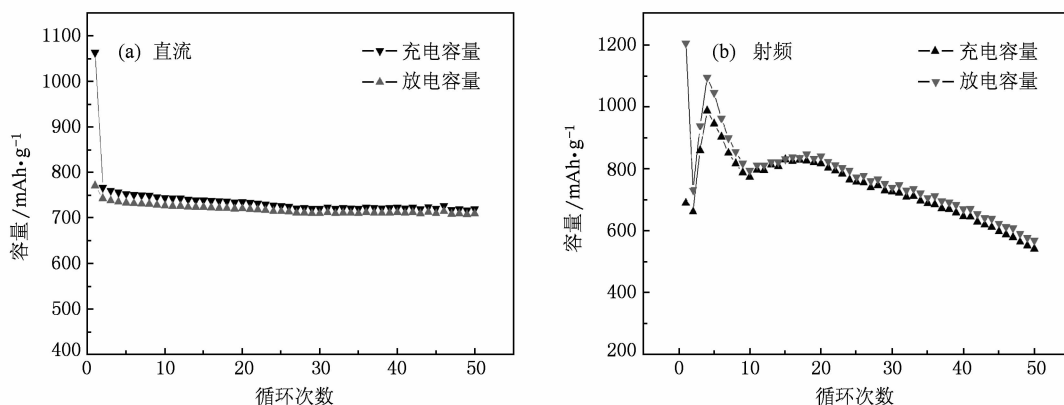


图 3 Sn-Al 薄膜电极循环性能曲线

到最大值(991 mAh/g).电极经过 50 次循环,比容量迅速衰减,相对于 DC 法制备的电极循环稳定性较差.

### 3.3. 材料的循环伏安分析

图 4 为 DC 和 RF 两种方法制备得到的 Sn-Al 薄膜电极的循环伏安曲线.从图 4(a)可知,在 0.8 V 附近出现氧化峰,这可能是由于电极与电解液发生反应生成固态电解质 SEI 膜所致,在 0.6 V 附近出现的一个氧化峰,根据文献[9]中的理论计算,这个氧化峰可能是对应于 Li 与 Sn-Al 合金发生嵌锂反应生成了  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  合金相物质.同时根据循环伏安曲

1060mAh/g,然而第二次放电容量降至 760 mAh/g,首次容量衰减较大,这主要是因为电极在第一次放电过程中,锂离子先与电极表面发生反应生成一层固态电解质(SEI)膜,消耗了一部分锂离子;另外,锂离子与电极中的活性物质发生反应生成新的嵌锂合金相,而这些合金相的嵌锂形成能较高,在后续的充放电过程中无法脱嵌锂而成为“死锂”.因此,两部分锂离子消耗导致了电极首次容量的衰减较大.但在后面的循环过程中,容量保持率都很高,50 次循环后,放电容量仍保持在 700mAh/g 左右,充放电效率基本维持在 95% 以上.图 3(b) RF 法制备的 Sn-Al 薄膜电极的首次充电容量较小,为 690 mAh/g,这主要是因为 RF 法制备得到的 Sn-Al 薄膜电极颗粒疏松,很容易被氧化.另外由于 Al 的存在,样品表面氧化形成了一层致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,而这种氧化膜没有电化学活性,因而充电容量较小.经过几次充放电后,电极经历一个“活化”过程,使得锂离子能充分进入电极结构内部与嵌锂活性物质发生脱嵌锂反应,容量逐渐增大,第五次放电容量达

线的积分面积可知,除了第一周之外,后续循环伏安扫描曲线重合较好,表明直流溅射得到的 Sn-Al 合金薄膜容量衰减较小,这与上述循环性能分析结果一致,因此表明该电极的循环稳定性非常好.

图 4(a)中首次循环除了 1.47 V 附近有个小的氧化峰外,其他地方没有明显发生嵌脱锂反应的氧化还原峰,这可能是由于 RF 法制备的 Sn-Al 薄膜表面疏松,电极表面易产生 Sn 的氧化物和 Al 的氧化物,特别是 Al 的氧化物相对于 Li 而言没有电化学活性,不发生脱嵌锂反应,该反应电流峰主要是 Sn 的氧化物发生氧化还原反应.在第二次循环后,由于电极表面氧化层的分解,锂离子能更好地与电极

活性物质发生反应, 电极容量逐渐增大, 在 1.2 V 和 2.0 V 附近出现了明显的嵌锂峰, 笔者认为 1.2 V 处对应电极表面 Sn 氧化物的嵌锂峰, 此峰在接下来的循环中逐渐衰减, 即表明形成了死锂相  $\text{Li}_2\text{O}$  物

质, 至第 10 次循环后完全消失. 因此在使用 RF 法制备的 Sn-Al 薄膜电极取出样品后很容易氧化, 而氧化物过多将直接引起容量保持率下降, 使得循环性能较差.

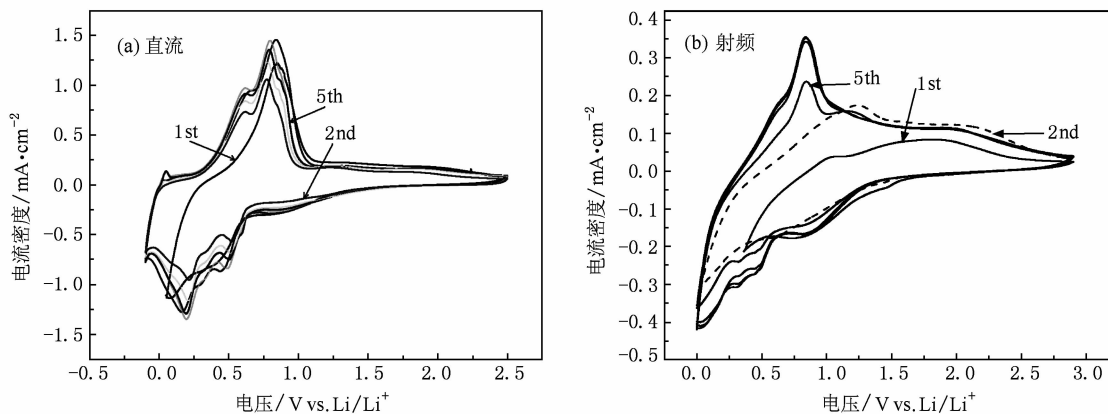


图4 Sn-Al 薄膜电极循环伏安曲线

## 4. 结 论

本文采用直流 DC 与射频 RF 两种磁控溅射方法制备了 Sn-Al 合金薄膜电极材料, 其 DC 法制备的

Sn-Al 薄膜材料表面颗粒细小、致密, 而 RF 法制备的 Sn-Al 薄膜材料表面颗粒较大, 且颗粒之间疏松; 采用 DC 法制备的薄膜材料充放电循环稳定性很好, 而采用 RF 法制备的薄膜材料其放电容量开始上升接着逐渐衰减, 表现出较差的循环稳定性.

- [1] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 2930
- [2] Paek S M, Yoo E J, Honma I 2009 *Nano Lett.* **9** 72
- [3] Luo Z J, Fan D D, Liu X L, Mao H Y, Yao C F, Deng Z Y 2009 *J. Power Sources* **189** 16
- [4] Li J, Yang C Z, Zhang X G, Zhang J, Xia B J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6573 (in Chinese) [李佳、杨传铮、张熙贵、张建、夏保佳 2009 物理学报 **58** 6573]
- [5] Si Q, Hanai K, Ichikawa T, Hirano A, Imanishi N, Takeda Y, Yamamoto O 2010 *J. Power Sources* **195** 1720
- [6] Lee H, Cho J 2007 *Nano Lett.* **7** 2638
- [7] Hassoun J, Panero S, Simon P, Taberna P L, Scrosati B 2007 *Adv. Mater.* **19** 1632
- [8] Park M S, Rajendran S., Kang Y M, Han K S, Han Y S, Lee J Y 2006 *J. Power Sources* **158** 650
- [9] Hou X H, Hu S J, Li W S, Zhao L Z, Yu H W, Tan C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2374 (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]
- [10] Hou X H, Hu S J 2010 *Rare Metal Materials and Engineering* in press (in Chinese) [侯贤华、胡社军 2010 稀有金属材料与工程 in press]
- [11] Hou X H, Hu S J, Shi Lu 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2109 (in Chinese) [侯贤华、胡社军、石璐 2010 物理学报 **59** 2109]
- [12] Li S T, Liu X, Shi W K, Cao J W, Wei F L, Wei D 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1643

## preparation and properties of Sn-Al thin-film electrode material for lithium ion batteries \*

Hou Xian-Hua<sup>†</sup> Yu Hong-Wen Hu She-Jun

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

(Received 19 January 2010; revised manuscript received 16 February 2010)

### Abstract

Nano-level Sn-Al alloy thin-film electrode materials prepared by magnetic sputtering technology are characterized with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The charge/discharge and the cyclic voltammograms of the film electrodes are tested by the high precision battery testing system. The results indicate that the materials prepared by direct current and radiofrequency methods have a large difference in performance. The films prepared by DC method have small particles and excellent cycling stability. Its initial discharge capacity and efficiency are 1060 mAh/g and 71.7%, respectively, and the specific capacitance is over 700 mAh/g after 30 cycles. But the films prepared by RF method have the bigger particles and inferior cycle performance, and its specific capacitance initially increases but after 5 times cycle it declines.

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

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

---

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

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