

锂离子电池锡薄膜负极制备及电化学性能研究

白红美, 陶占良*, 程方益, 陈 军

(南开大学 新能源材料化学研究所, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 应用真空蒸发法在泡沫铜基底上制备锡薄膜负极. XRD、SEM 分析表征薄膜的物相结构及其微观形貌, 并测试了材料的电化学性能. 结果表明, 泡沫铜基底的三维结构增强了活性物质与基底的结合力. 在同一基底温度下, 锡颗粒随蒸发时间延长逐渐增大, 电池电化学性能降低; 而在同一时间内, 升高基底温度, 颗粒无明显变化, 电池循环寿命有了很大提高. 样品 A' 电池 (基底温度: 200 °C, 蒸发时间: 0.5 h) 经 100 次充放电循环后比容量仍达 $407.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 锡薄膜; 真空蒸发

中图分类号: TM911

文献标识码: A

近年来, 随着微电子器件不断向轻量化、微型化发展, 对支持这些装置的电源系统也提出更高的要求, 小型化电池性能远远不能满足应用需求. 因此, 开发高性能、低成本的薄膜型锂离子电池具有重要意义^[1]. 负极薄膜材料是薄膜型锂离子电池的关键技术之一. 锡与锂金属形成 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 合金, 理论比容量高达 $990 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 然而, 锡电极在充放电过程中的巨大体积膨胀 (300% 左右), 使 Sn 基体变形、开裂, 造成电极的崩塌粉化和失效^[2].

为了抑制锡电极的体积变化, 可采用包覆碳复合材料^[3-5]; 引入某些惰性或非惰性基体分散活性物质, 以形成锡合金 Sn-M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Si}, \text{Al}$ 等), 有效地缓解活性物质充放电过程的体积膨胀和机械应力^[6-11]; 材料纳米化, 可减小体积绝对变化, 缩短锂离子扩散路径^[12-14].

泡沫铜具有三维结构, 可为锡电极在充放电过程中发生的体积膨胀提供足够的空间. 粗糙的基底表面可增强活性物质与基底的结合力^[15-16], 从而缓解体积变化, 提高电极循环性能. 真空蒸发工艺简单, 可制取高纯度薄膜. 本文拟用泡沫铜基底, 真空蒸发制得锡薄膜. 考察热蒸发条件对锡薄膜形貌的影响, 并研究锡薄膜电极的电化学性能.

1 实验部分

1.1 锡薄膜制备

泡沫铜 ($7.5 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm}$) 依次用丙酮、10% 稀盐酸、蒸馏水和无水乙醇超声清洗 (2~3 次), 以去除表面油污和表面氧化物等杂质, 将干基底固定在 ZHD-500 高真空热蒸发仪 (北京泰科诺) 真空室内. 将一定量的锡粒 (99.9%) 放于钼舟上作为蒸发源, 真空度: 10^{-4} Pa , 基底温度: 100 °C, 电源功率: 200 W, 通电加热蒸发锡, 以不同的蒸发时间 (0.5, 1 和 2 h) 制备 3 种锡薄膜样品 A、B 和 C. 另在电源功率 200 W、蒸发时间 0.5 h 内, 由不同基底温度 150 °C 和 200 °C, 分别制备锡薄膜, 样品标记 A' 和 A''.

1.2 薄膜物相和形貌表征

使用日本理学 (Rigaku) INT-2000 及 D/max-2500 型阴极转靶 X-射线衍射仪分析样品结构. $\text{Cu/K}\alpha$ 石墨单色器辐射, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 连续扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$. 采用荷兰飞利浦 Philips XL-30 ESEM 型环境扫描电子显微镜 (加速电压 30 kV) 及日本电子 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜 (加速电压 10 kV), 观察样品形貌.

1.3 模拟电池及电化学性能测试

在充满氩气 (99.999%) 的手套箱中组装电

收稿日期: 2010-07-31, 修订日期: 2010-08-31 * 通讯作者, Tel: (86-22) 23504482, E-mail: taozh1@nankai.edu.cn

国家重点基础研究计划“973 计划” (No. 2005CB623607), 国家自然科学基金 (No. 21076108), 天津自然科学基金 (No. 08JCZDJC21300、No. 10JCYBJC08400) 资助

池. 将电极片($\phi 10$ mm), 锂片(作对电极和参比电极), Celgard 2320 隔膜, 1.0 mol/L LiPF_6 的 EC/DEC 电解液(EC 和 DEC 1: 1, by volume), 组装成 CR2032 扣式电池(室温静置 12 ~ 24 h). LAND 2001CT(武汉兰电电子有限公司)作电化学测试, 室温, 电压范围: 0.01 ~ 2.0 V, 充放电电流: 198 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.2 C).

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 示出泡沫铜基底(a)和锡薄膜(b)的 XRD 图谱. 从图看出, 在 2θ $30^\circ \sim 45^\circ$ 出现了 3 个微弱的锡衍射峰, 与 JSPDS No. 04-0673 标准谱图对照, 分别对应于锡(200)、(101)和(211)晶面的特征峰. 由于泡沫铜基底的衍射峰很强且锡膜甚薄, 故其峰极弱, 且无其他杂质的衍射峰出现, 说明该锡薄膜纯度很高.

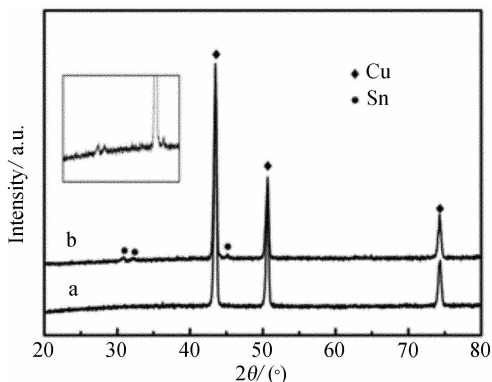


图 1 泡沫铜(a)和锡薄膜(b)的 X 射线衍射图(内嵌图为 $30^\circ \sim 45^\circ$ 局部放大图)

Fig. 1 XRD patterns of copper foam (a) and tin thin film on copper foam (b), the inset shows an enlarged image of $30^\circ \sim 45^\circ$

2.2 材料形貌

图 2 为泡沫铜基底 SEM 照片. 可看到, 泡沫铜具有三维多孔网状结构, 基底表面凹凸不平、粗糙. 图 3 给出由不同蒸发时间制备的锡薄膜 SEM 照片. 如图, 当蒸发时间为 0.5 h 时, 样品 A 粒径在 200 ~ 300 nm 之间, 颗粒大小均匀; 1 h 蒸发, 样品 B 颗粒增大, 粒径在 700 ~ 900 nm; 2 h 蒸发, 样品 C 锡粒径达 1 ~ 2 μm , 颗粒大小不均, 而且小颗粒互相结合形成大颗粒. 显然, 锡颗粒尺寸随着蒸发时间延长逐渐长大. 原因即在经过较长时间的蒸发,

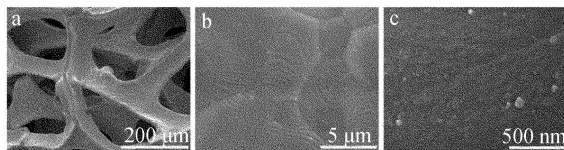


图 2 泡沫铜基底的不同放大倍数 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of copper foam with different magnifications

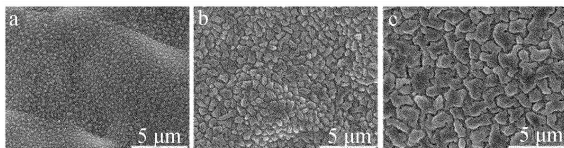


图 3 锡薄膜样品不同蒸发时间(a. 0.5 h; b. 1 h; c. 2 h)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of Sn thin film samples with different evaporation time (a. 0.5 h; b. 1 h; c. 2 h)

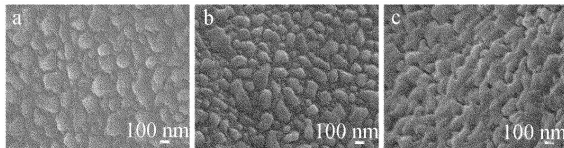


图 4 锡薄膜样品 A(a)、A'(b)和 A''(c)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of Sn thin film for the samples A(a), A'(b) and A''(c) (power: 200 W, evaporation time: 0.5 h)

可使锡原子充分地扩散迁移, 并在晶核间相互融合, 以致粒径增大. 从图 3a 与图 2a 还可清楚地看出, 基底表面为活性物质锡膨胀提供了适宜的空间, 从而减小机械应力和缓解锡体积变化, 并且还能与基底牢固结合^[17].

图 4 为电源功率 200 W、蒸发时间 0.5 h 条件下不同基底温度的 SEM 照片. 由图可看出, 基底温度升高, 样品颗粒稍有增大, 颗粒间逐渐融合, 粒径于 100 ~ 300 nm 间, 大小不均. 当 200 $^\circ\text{C}$ 基底温度时, 锡颗粒间相互连接成致密的锡薄膜(图 4c). 温度为锡原子扩散迁移提供了能量, 使其相互连接成膜, 增强了锡与泡沫铜基底的结合力.

2.3 充放电循环曲线

图 5 分别给出样品 A、B 和 C 电池在 0.2C 倍率下的充放电曲线(a ~ c)及循环寿命曲线(d). 据图, 样品 A 电极首次充电比容量为 903.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率 57.7%, 不可逆容量较大. 究其原因, 可能是由纳米级颗粒组成的锡薄膜的高比表

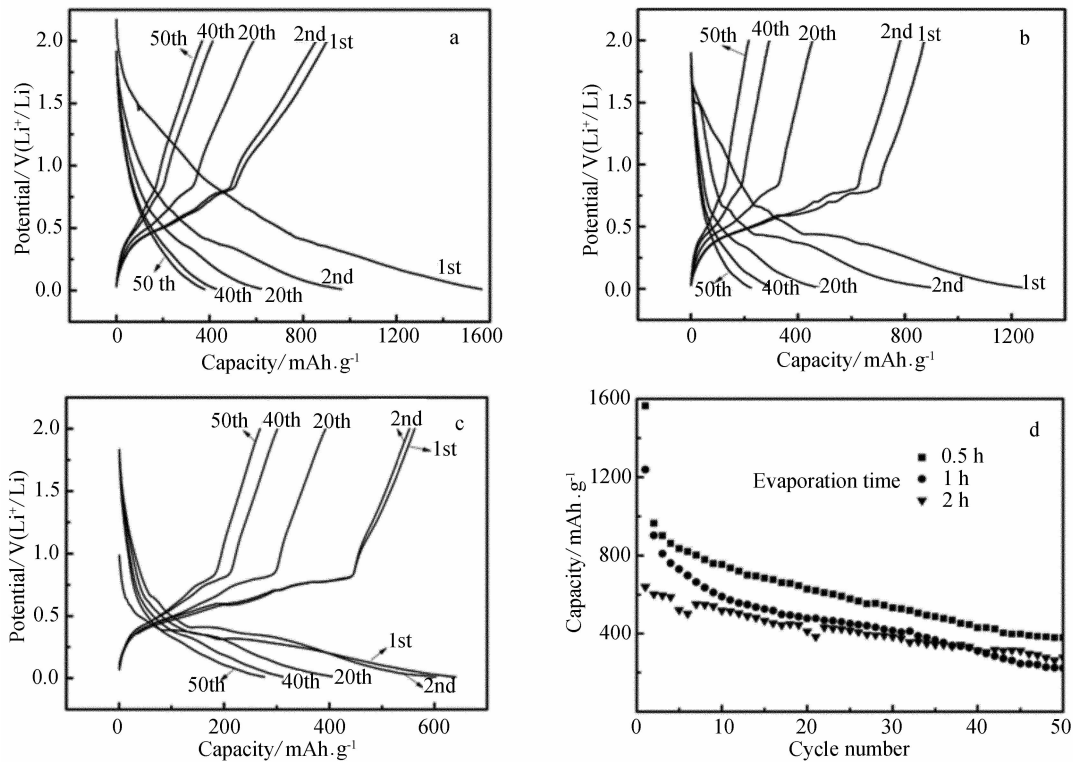


图 5 样品 A (a)、B (b) 和 C (c) 电池的充放电及其循环寿命曲线 (d)
Fig. 5 Charge and discharge profiles of Sn thin film cell for the samples A(a) ,B(b) and C(c) and their cycle life curves (d)

面积导致电解液分解^[7],形成了不可逆的氧化锂(Li₂O)以及来自电极表面的氧化物^[7,18]. 3 次循环后库仑效率都保持在 90% 以上,电池比容量高达 628.0 mAh·g⁻¹ (20 次循环),50 次循环后比容量仍达 379.5 mAh·g⁻¹. 样品 B 电池首次放电在 0.43 V 左右出现一个明显的放电平台,说明嵌锂主要发生于此过程,其首次充电比容量为 827.6 mAh·g⁻¹,库仑效率为 66.8%,比容量衰减相对较大.50 次循环后比容量仅为 224.0 mAh·g⁻¹. 样品 C 电池首次充电比容量为 562.3 mAh·g⁻¹,库仑效率为 87.8%,50 次循环后其比容量为 276.9 mAh·g⁻¹. 由此可见,样品 A 电池的循环性能最佳,其锡颗粒粒径在 200~300 nm 之间,脱嵌锂过程中体积膨胀较小,缓解了因体积膨胀造成活性物质开裂、粉碎.

图 6 示出在基底温度 150 ℃ 和 200 ℃ 下制备的锡薄膜样品 A'(a)、A''(b) 电池的充放电曲线. 如图,A' 电池首次充电比容量为 940.8 mAh·g⁻¹,库仑效率为 60.2%,50 次循环后放电比容量为 259.8 mAh·g⁻¹;A'' 电池的首次放电比容量 1571.5 mAh·g⁻¹,虽库仑效率只有

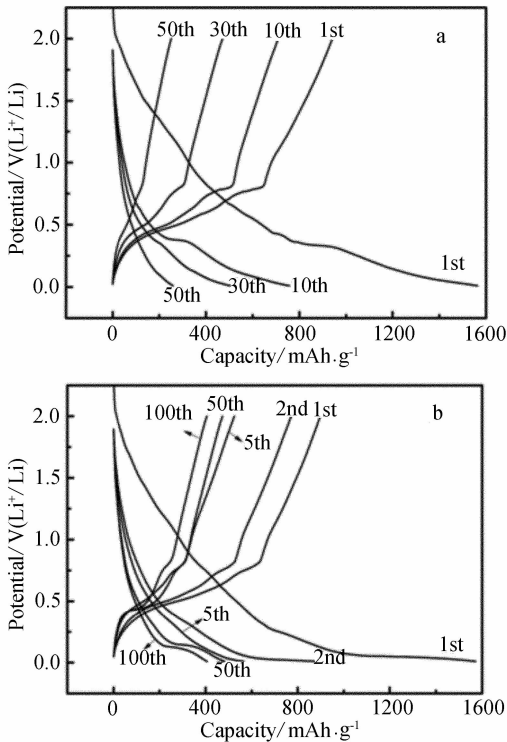


图 6 样品 A'(a) 和样品 A''(b) 电池的充放电曲线
Fig. 6 Charge and discharge profiles of Sn thin film cell for the samples A'(a) and A''(b)

57.1%,但呈现较好的循环性能。

图7比较了样品A、A'和A"电池的充放电循环寿命。从图看出,样品A"电池5次循环放电比容量基本无衰减,100次循环放电比容量仍达407.3 mAh·g⁻¹。当基底温度提高至200℃时,活性物质锡可与基底融合紧密,有效缓解在充放电过程中的体积膨胀造成活性物质与基底分离。与化学沉积法的锡薄膜电池0.05C下100次循环放电比容量313 mAh·g⁻¹[18]相比,A"电池性能有了很大提高。

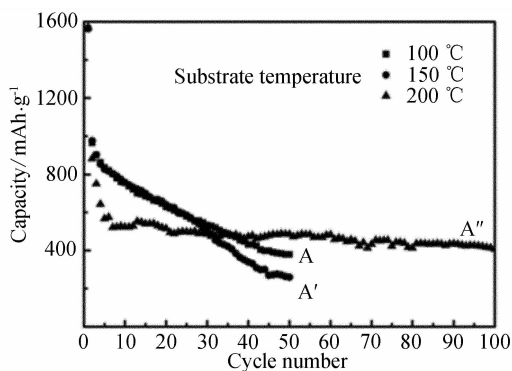


图7 不同基底温度样品A、A'和A"电池的循环寿命曲线

Fig. 7 Cycle life curves of the samples A, A' and A" cell

3 结 论

在泡沫铜基底上以真空蒸发法制备的锡薄膜,基底的三维结构可在一定程度上缓解电极循环过程的体积变化,增强活性物质与基底的结合力。其中,A"样品电池(基底温度:200℃、蒸发时间:0.5h)100次充放电循环比容量仍保持在407.3 mAh·g⁻¹。

参考文献(References):

- [1] Bates J B, Dudney N J, Neudecker B, et al. Thin-film lithium and lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2000,135(1/4):33-45.
- [2] Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites[J]. Electrochim Acta,1999,45(1/2):31-50.
- [3] Derrien G, Hassoun J, Panero S, et al. Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2007,19(17):2336-2340.
- [4] Zhao L Z, Hua S J, Rua Q, et al. Effects of graphite on

electrochemical performance of Sn/C composite thin film anodes[J]. J Power Sources,2008,184(2):481-484.

- [5] Park J W, Eom J Y, Kwon H S. Fabrication of Sn-C composite electrodes by electrodeposition and their cycle performance for Li-ion batteries[J]. Electrochem Commun,2009,11(3):596-598.
- [6] Fan Xiao-yong(樊小勇), Zhuang Quan-chao(庄全超), Wei Guo-zhen(魏国祯), et al. Fabrication and performance of Cu₆Sn₅ alloy anode using porous Cu as current collector[J]. Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报),2009,25(4):611-616.
- [7] Shin H C, Liu M L. Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries[J]. Adv Funct Mater,2005,15(4):582-586.
- [8] Huo Xian-hua(侯贤华), Hu She-jun(胡社军), Li Wei-shan(李伟善), et al. First-principle study of inter-phase Ni₃Sn in Sn-Ni alloy for anode of lithium ion battery[J]. Chinese Physics B(中国物理B),2008,17(9):3422-3427.
- [9] Fan X Y, Ke F S, Wei G Z, et al. Lithiation/ delithiation performance of Sn-Co alloy anode using rough Cu foil as current collector[J]. J Solid State Electrochem,2009,13(12):1849-1858.
- [10] Suzuki M, Suzuki J, Sekine K, et al. Li insertion/extraction characteristics of a vacuum-deposited Si-Sn two-component film[J]. J Power Sources, 2005,146(1/2):452-456.
- [11] Hu R Z, Zhang L, Liu X, et al. Investigation of immiscible alloy system of Al-Sn thin films as anodes for lithium ion batteries[J]. Electrochem Commun,2008,10(7):1109-1112.
- [12] Du Z J, Zhang S C, Jiang T, et al. Preparation and characterization of three-dimensional tin thin-film anode with good cycle performance[J]. Electrochem Acta, 2010,55(10):3537-3541.
- [13] Lee J H, Kong B S, Baek Y K, et al. Tin nanoparticle thin film electrodes fabricated by the vacuum filtration method for enhanced battery performance[J]. Nanotechnology,2009,20(23):235203(8pp).
- [14] Zhao Ling-zhi(赵灵智), Hu She-jun(胡社军). Influence of sputtering time on cyclic performance of Sn thin films as anodes of Li-ion battery[J]. Chinese Battery Industry(电池工业),2009,14(3):173-176.
- [15] Park J W, Rajendran S, Kwon H S. Effects of substrate morphology and ageing on cycle performance of a Sn-anode fabricated by electroplating[J]. J Power

Sources,2006,159(2):1409-1415.

[16] Kim R H, Han D W, Nam D H, et al. Effects of substrate morphology and postelectrodeposition on structure of Cu foam and their application for Li-ion batteries[J]. J Electrochem Soc,2010,157(5):269-273.

[17] Tamura N, Ohshita R, Fujimoto M, et al. Advanced structures in electrodeposited tin base negative electrodes for lithium secondary batteries [J]. J Electrochem Soc,2003,150(6):A679-A683.

[18] Li Q Y, Hu S J, Wang H Q, et al. Study of copper foam-supported Sn thin film as a high-capacity anode for lithium-ion batteries[J]. Electrochem Acta,2009,54(24):5884-5888.

Preparation and Electrochemical Properties of Sn Thin Film as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

BAI Hong-mei, TAO Zhan-liang^{*}, CHENG Fang-yi, CHEN Jun

(*Institute of New Energy and Material Chemistry, Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry-Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: Sn thin films as the anode materials of Li-ion batteries were prepared by vacuum-evaporation method on the copper foam substrate. The phase structure, surface morphology and electrochemical property of the as-prepared films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and galvanostatic cycling. The results showed that three-dimensional structure of copper foam substrate enhanced the adhesion strength between the active material and the substrate, under the same substrate temperature, the particles became bigger with the increasing of evaporation time, while their electrochemical property decreased; under the same evaporation time, the particles didn't changed obviously with the increasing of substrate temperature, while their cycle life increased. The battery of sample A'' (substrate temperature: 200 °C, evaporation time: 0.5 h) maintained a discharge capacity of 407.3 mAh · g⁻¹ after 100 cycles.

Key words: lithium-ion battery; anode materials; tin thin film; vacuum evaporation