高能量密度锂离子电池薄膜负极材料的研究进展

胡仁宗, 杨黎春, 朱敏*

华南理工大学材料科学与工程学院, 先进储能材料广东省重点实验室, 广州 510640

* 联系人, E-mail: memzhu@scut.edu.cn

2013-07-30 收稿, 2013-09-16 接受

国家自然科学基金重点项目(51231003)、国家自然科学基金青年科学基金(51201065)、广东省自然科学基金(S2012040008050)和高等学校博士学科点专项科研基金(20120172120007)资助

摘要 直接将活性物质沉积于集流体上形成的薄膜负极材料对电极性能的改善和新材料体系的探索, 以及薄膜锂离子微电池的应用研究具有重要的意义. 本文对近十几年来锂离子电池薄膜负极材料的研究进展作了回顾与评述, 结合本实验室的研究工作, 着重总结了具有高能量密度的 Si, Sn 基合金及其氧化物, 以及各类过渡金属氧化物薄膜负极的制备方法、微观结构设计和性能改善等方面的研究进展. 对于纯 Si 薄膜负极, 设计纳米晶、非晶以及微纳结构的膜层可有效改善电极的结构稳定性和循环性能; 合金化与成分调控可明显提升 Si 基和 Sn 基合金薄膜负极的导电性和循环稳定性, 但非活性金属组元的添加降低了合金薄膜电极的可逆容量; 纳米复合结构 Sn 基氧化物薄膜负极具有良好的循环稳定性, 但存在的首次不可逆容量大的问题有待解决; 大部分纳米结构过渡金属氧化物薄膜可同时具备高容量和良好的循环性能, 但其较高的嵌锂/脱锂电位会降低电池体系的能量密度. 最后, 本文特别指出, 高能量密度薄膜负极的实用化仍面临挑战, 提高薄膜锂离子电池性能必须不断探索新型电极材料体系、高电导率固态电解质及微电池一体化集成技术.

关键词

高能量密度
薄膜负极
Si 基合金
Sn 基合金
过渡金属氧化物
微纳结构设计

锂离子二次电池是新能源转换、储存和利用的重要装置, 对下一代信息通讯技术、微机电系统、新能源与节能环保型汽车、智能电网建设、节能减排、实现能源清洁高效利用具有积极促进作用. 目前, 锂离子电池主要向微型化和大型化两个方向发展. 然而, 锂离子电池虽已广泛应用, 但其在容量、能量密度、循环寿命以及价格、安全性等方面仍不能满足社会和科技发展的需求. 锂离子电池的工作性能主要取决于正极和负极材料体系的选择与配对. 只有当正极和负极材料具有高比容量、高电压差和良好的嵌锂/脱锂结构稳定性时, 锂离子电池才能实现高能量密度和长使用寿命^[1]. 此外, 目前动力型锂离子电池发展的“瓶颈”主要是电池的功率、安全性和价格, 薄膜锂离子电池(图 1)对电极材料的比容量和能量密度

等方面的要求更高^[2]. 因此, 无论是大型化还是微型化, 开发新型的高能量密度、高安全性和价格低廉的电极材料是锂离子电池进一步发展的重点.

在新型电极材料开发的过程中, 薄膜电极材料的制备及其相关电化学性能的研究得到了高度重视^[3]. 其原因主要包括 3 个方面: 薄膜材料对电极性能的提升作用和新材料体系研发的考量, 以及基于薄膜锂离子微电池的应用需要. (1) 无论是应用于传统电池还是薄膜微电池, 锂离子电池中的正负极实际上均包括活性物质和金属集流体两部分. 其中, 传统电池电极膜的制作主要采用涂布法, 即将活性物质粉末与导电剂和黏合剂混合, 制成浆糊状, 然后均匀涂敷在铝箔(正)/铜箔(负)上, 再干燥辊压至所要求的厚度. 在这类电极膜中, 参与电化学反应的仅有活

引用格式: 胡仁宗, 杨黎春, 朱敏. 高能量密度锂离子电池薄膜负极材料的研究进展. 科学通报, 2013, 58: 3140–3156

Hu R Z, Yang L C, Zhu M. Progress on high energy density thin film anode materials for lithium-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3140–3156, doi: 10.1360/972013-748

性物质粉末, 活性物质颗粒之间、活性物质与集流体之间的结合性与电导性很大程度上取决于导电剂和黏合剂的性能。但是, 添加导电剂和黏合剂对电化学过程的研究和分析带来很大困难。因此, 通过制备薄膜电极来研究新型电极材料备受重视^[4]。例如, 加拿大 Dahn 研究组^[5~7]通过溅射组合搜索技术制备并研究了大量 Sn 基复合薄膜负极, 建立起多种材料体系的成分-结构-储锂性能关系, 有效指导了负极材料的选材与性能优化。(2) 研究表明, 材料薄膜化是提高电极材料循环稳定性的有效方法之一。因为薄膜材料具有较大的比表面积与厚度比, 因此其可以有效减缓电极材料在循环过程中的膨胀, 控制容量衰减, 提高循环稳定性。电极材料薄膜化利于锂离子快速扩散, 从而提高电极材料在高倍率充放电时的电化学性能。(3) 对于薄膜锂离子电池, 由于存在厚度等方面的限制(图 1), 其正/负极均是通过薄膜制备技术在集流体或固态电解质膜上直接沉积活性物质而获得, 它们不需要添加导电剂和黏合剂等。因此, 薄膜负极将具有更高的质量比容量和能量密度。

基于上述考虑, 为了满足高能量密度锂离子电池的需要, 目前薄膜电极材料的研究重点主要集中于寻求新的高比容量材料体系、对现有材料体系的改性以及薄膜微观结构的设计等方面。特别是近十年来, 采用不同方法制备各种含锂过渡金属氧化物薄膜正极、单质、合金和氧化物或复合物薄膜负极, 并尝试将之应用于锂离子电池成为研究热点并取得了较大的进展。以下将结合本实验室近年来的研究工作, 综述十几年来高能量密度负极薄膜材料的研究进展。

1 负极材料体系的性能比较与存在的问题

作为锂离子电池的负极材料, 其在充放电过程中必须实现锂离子的可逆嵌入和脱出。目前, 锂离子电池的正极材料均使用在空气中稳定的含锂过渡金属氧化物。其理论比容量均小于 300 mAh/g, 而实际容量密度更低(小于 900 Ah/L), 因此, 其性能很难再大幅度提升^[8]。相对而言, 在大幅提升锂离子电池容量及能量密度上, 负极材料存在较大的选择空间。已商业化应用的石墨负极材料虽具有优异的循环稳定性, 但存在理论比容量低、安全性能欠佳等方面的缺点。因此, 仅通过改性或改进制备工艺很难大幅度提高碳材料的性能, 无法满足大型高容量动力电池

图 1 薄膜锂离子电池实物与结构示意图^[2]

和储能电池以及高能量密度薄膜微电池的要求。因此, 寻求具有更高能量密度的非碳基负极材料备受关注。

研究表明, 许多金属和半导体(Sn, Al, Sb, Mg, Ge, Si 等)可在电化学条件下与 Li 形成合金而实现 Li 的储存, 且具有远高于碳负极和含锂过渡金属氧化物正极的储锂容量。如图 2 所示, Al 和 Sn 的理论容量均为 994 mAh/g, 而 Mg 和 Si 的理论容量分别高达 3350 和 4200 mAh/g, 可满足电池的高能量密度要求。此外, 金属负极的嵌锂电位适中(0.3~1.0 V vs. Li), 但远高于金属 Li 的析出电位, 可在保证电池具有高电压的同时避免因金属 Li 沉积而引发的安全问题。因此, 将 Li-Al, Li-Mg 等合金作为锂电池负极材料的研究很早便得到了关注^[9]。

此外, 从图 2 还可知, 部分 3d 过渡金属氧化物(transition metal oxide, TMO)可逆嵌锂/脱锂, 如 Fe_2O_3 (氧化态)/Fe (还原态), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 等体系的容量

图 2 锂离子电池不同种类电极材料的质量比容量和电压范围^[8-10]

均大于 600 mAh/g, 远高于石墨的理论容量. 据此, 近十几年来, 各类金属基负极材料的研究得到了高度重视^[8,10]. 然而, 金属基负极材料真正实现大规模应用于锂离子电池, 主要还需解决三方面的问题: (1) 高容量与循环稳定性之间的对立矛盾, 主要由金属材料嵌锂时体积变化过大和容易粉化而引起; (2) 金属基负极材料的首次不可逆容量大, 这是造成金属基负极稳定可逆容量偏低的重要原因之一, 目前认为这主要与金属活性颗粒的破碎导致固态电解质界面(SEI)膜的不稳定有关; (3) 锂离子扩散迁移速率慢而引起的相关问题(容量、功率、安全性等方面).

理论计算和实验均证实, 上述金属基体系的储锂方式与石墨材料不同, 不存在稳定的锂离子扩散通道, 而是与 Li 形成多种合金相且发生很大的体积变化. 例如, 如图 3 所示, Sn 嵌锂先后转变为 LiSn , $\text{Li}_{3.5}\text{Sn}$, $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 相时的储锂容量递增, 但其体积变化率也剧增, 分别高达 52%, 197% 和 252%. Al-LiAl 转变时的体积变化率高达 235%, 数倍高于石墨碳负极. Li^+ 的反复嵌入与脱出导致金属材料内部的反复畸变乃至开裂, 进而使电极粉化失效. 此外, Li^+ 在金属相中的扩散速度慢导致的电势极化严重而降低了电极的可逆容量和安全性. 因此, 当这类纯金属电极材料达到高容量时, 其循环稳定性很差. 这是金属基负极材料面临的最大问题.

为了改善金属基负极材料的性能, 研究者先后采用合金化、多相复合、碳包覆、多孔化、纳米化、薄膜化以及多尺度设计等方法来调控材料的微观结构, 降低电极中活性物质相的尺度和维度以改善电极嵌锂/脱锂过程的体积应变效应. 其中, 具有二维

结构的薄膜材料具有很高的比表面与厚度比, 十分有利于体积应变应力的释放, 还可同时实现上述多种微观结构的控制和复合. 因此, 许多研究者着眼于通过各种方法制备不同类型的薄膜电极材料, 并且使薄膜内部具有纳米相复合或多孔等结构, 以提高电极嵌锂/脱锂循环过程的结构稳定性和动力学性能.

2 负极材料薄膜的主要制备方法

与过渡金属氧化物正极材料相比, 金属基负极材料的最大不同在于其可以不含锂, 薄膜制备过程中不需要考虑锂的缺失和富余问题; 此外, 一般金属基负极材料均有良好的导电性和导热性, 而且熔点相对较低. 因此, 负极薄膜材料制备方法的选用范围更广. 根据不同材料体系的特性以及各种制备方法适用范围, 近十几年来用于制备薄膜负极材料的方法主要有以下 5 种: (1) 磁控溅射法被广泛应用于制备 Sn, Al, Si 基合金^[5-7], 以及各种金属氧/氮化物薄膜负极材料; (2) 化学气相沉积法主要用于制备纳米结构纯 Si 薄膜和各类金属氧化物负极薄膜^[12-14]; (3) 同属于物理气相沉积, 电子束蒸发沉积法被广泛用于制备不同类型的 Si 基和 Sn 基合金薄膜负极^[11,15-19], 而脉冲激光沉积则主要用于制备金属化合物薄膜负极^[4,20], 如氧化物、氮化物等; (4) 电化学沉积法已被广泛用于制备纯 Sn^[21,22], Sn-Cu^[23-25] 和 Sn-Ni^[26,27] 等合金薄膜负极以及 Cu_2O ^[28] 等氧化物薄膜; (5) 静电喷雾法也是一种化学沉积方法, 但其一般是在高温的金属基集流体上生长薄膜, 因而它主要用于制备氧化物负极薄膜, 如 SnO_2 ^[29], Co_3O_4 ^[30], Cu_2O ^[31] 等.

值得指出的是, 在薄膜电极制备中, 膜层中活性物质颗粒的纳米结构控制也是提高薄膜负极性能的重要方面. 然而采用上述常规单一的薄膜制备方法难以直接获得具有特定规则结构的膜层. 因此, 近年来, 采用预制模板, 结合后续的气相沉积或电化学沉积, 获得具有特殊规则精细纳米结构的集流体或活性物质膜层的研究备受关注. 例如, Taberna 等人^[32] 和 Hassoun 等人^[33] 采用 AAO 模板预制了具有纳米柱阵列的 Cu 集流体, 然后在其上分别沉积 Fe_3O_4 和 Ni_2Sn_3 等活性膜层.

此外, 薄膜制备技术和微加工技术的发展, 特别是在材料纳米尺寸研究上的突破, 改变了对无机材料的化学/电化学反应原有的认识, 拓宽了薄膜负极

图 3 LiC_6 , Li_xSn 和 Li_xAl 合金相形成时的体积膨胀率^[11]

材料和负极薄膜制备工艺的选择范围. 除了上述方法外, 还尝试了喷墨打印方法^[34]、溶胶-凝胶旋涂法^[35]等来制备各类负极薄膜, 并对它们的相关嵌锂/脱锂电化学性能进行了深入的研究.

3 负极材料薄膜的研究进展

高能量密度负极材料需具备较大的储锂比容量和较低的嵌/脱锂电位. 特别是, 薄膜负极由于存在膜层厚度和单位面积活性物质负载量等方面的限制, 高能量密度材料体系的选择更是非常必要. 因此, 目前研究者非常重视具有高理论质量比容量的 Si 和 Sn 基合金及复合物, 以及部分过渡金属氧化物负极材料. 在研究中, 新材料体系的探索和膜层内部新型纳米结构的设计, 以期实现薄膜电极的高容量和良好循环稳定性的统一, 受到特别的关注. 此外, 薄膜电极的界面特性、动力学性能和不可逆容量等方面也得到广泛研究. 下面将重点概述 Si, Sn 基等合金、氧化物及其复合物薄膜负极材料的研究进展.

3.1 Si 基薄膜负极

Si 可与 Li 形成 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 和 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 等多种富锂合金相. 其中, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 相的理论容量为 4200 mAh/g, 在目前研究的各种材料体系中储锂容量最高. 同时, Si 是半导体和电子行业中广泛应用的材料, 半导体器件的制造技术可以转移到 Si 基薄膜电极和薄膜电池的制造. 因此, Si 基材料, 特别是单质 Si 和 Si 基合金薄膜负极得到了高度重视和深入研究.

(i) 单质 Si 薄膜负极. 单质 Si 负极薄膜分为晶态和非晶态两大类. 研究发现, 晶态 Si 薄膜、微晶颗粒薄膜负极的循环性能较差, 而纳米晶结构的薄膜则具有良好的循环稳定性. Guo 等人^[36]采用射频磁控溅射法在粗糙铜箔表面沉积了具有絮片状纳米晶结构的 Si 薄膜负极, 其厚度为 312 nm, 可逆容量高达 3500 mAh/g, 且在 0.5 C 充放电倍率下显示出优异的循环特性. Ohara 等人^[37]在 Ni 箔基体上热蒸发沉积制备的厚度为 50 nm 的 Si 薄膜, 在 2 C 倍率条件下, 经过 200 次循环后的可逆容量仍可达 3500 mAh/g; 但在 1 C 倍率下, 厚度为 150 nm 的薄膜 200 次循环后的稳定容量为 2200 mAh/g. 上述研究表明, 纳米晶 Si 薄膜负极的循环特性与可逆放电容量依赖于膜厚, 薄膜厚度越大, 其可逆比容量越小, 稳定性也有所降

低. 当膜层的厚度达到微米级时, 可逆容量及其保持率则急剧下降, 这主要与晶态 Si 膜嵌锂时体积膨胀存在突变有关^[38].

非晶 Si 薄膜由于具有与晶态 Si 薄膜截然不同的结构, 表现出与晶态 Si 不同的嵌锂特性和电化学性能. Bourderau 等人^[12]利用低压化学气相沉积法, 在多孔 Ni 基体上制备了厚度为 1.2 μm 的非晶 Si 薄膜. 该薄膜负极前 3 次循环放电容量为 1000 mAh/g, 但 20 次循环后容量严重衰减, 这与循环过程中电极 Si 薄膜的破裂有关. Jung 等人^[14]用同样方法制备的非晶 Si 薄膜负极最高可逆容量达 4000 mAh/g, 但 20 次循环后容量也迅速降低. 然而, 如果减小截止电压范围并控制放电电容量为 400 mAh/g, 则该容量可保持 1500 次循环以上^[39]. Maranchi 等人^[40]采用射频磁控溅射法制备了厚度为 250 nm 的非晶 Si 膜, 其可逆放电容量达 3500 mAh/g, 30 次循环后没有衰减. 这主要得益于该薄膜中分布着许多直径为 2 μm 左右的岛状结构, 它们在循环过程中能可逆膨胀和收缩, 从而提高了电极的结构稳定性和循环性能. 这与 Chen 等人^[41]的报道结果相似.

(ii) 微纳结构 Si 薄膜负极. 近年来, 为了进一步提高非晶 Si 膜层与集流体之间的结合力, 以改善薄膜电极的结构稳定性, 许多研究者着重于电极基体的表层形貌设计, 收到了良好的效果. Bang 等人^[42]应用光刻和 KOH 蚀刻技术在 Si 晶片上刻蚀边长为 5 μm 的四方棱锥阵列作为电极基体, 然后在其表面上先后溅射沉积了 Cu 和非晶 Si 薄膜制成负极. 由于基体图案化, 所制备薄膜电极中的非晶 Si 层和 Cu 层、Cu 层与基体 Si 的界面接触面积增大而提高结合力. 此外, 由于图案的形状效应, 蚀刻边缘易形成应力集中, 因此非晶 Si 层嵌锂后裂纹最先从图案边缘处产生, 然后通过图案均匀扩大, 有利于诱导膜层的应力释放, 从而提高活性膜层的结构稳定性和充放电循环稳定性.

基于相似的设计思路, He 等人^[43]采用溅射沉积并结合光刻与反应离子蚀刻技术, 在镀 Ti 石英基底上制备了 Al_2O_3 包覆非晶 Si 图形化薄膜负极, 其中膜层的图案化设计有效消除了裂纹的产生, 包覆的 Al_2O_3 则作为保护层阻止了电极与电解液界面副反应的发生, 因此该薄膜电极显示出良好的循环稳定性. Zhang 等人^[44]通过腐蚀法制备 Ni 纳米阵列集流体后再溅射沉积厚度约为 250 nm 的非晶 Si 薄膜也具有很

高的容量保持率, 其可逆容量为 2640 mAh/g, 100 次循环后容量仍能保持 88.7%.

近期, Yu 等人^[45]尝试使用弹性基体来减缓纳米 Si 电极的体积膨胀应力对膜层的破坏作用. 他们采用类似电路印刷技术, 在厚度约为 500 μm 的软质弹性基体聚二甲基硅氧烷(PDMS)上制备了由规则排列 Si 带(厚度约 400 nm)组成的薄膜负极. 在该复杂结构电极中, 充放电后 Si 膜层产生的体积应变可促使膜层连同软质基体发生弹性弯曲变形, 从而有效释放 Si 膜层内部的应力, 确保活性 Si 膜层不产生裂纹和粉碎. 因此, 它具有非常优异的性能, 以 0.4 C 倍率循环时, 首次放电容量高达 4136 mAh/g, 500 次循环后仍保持 3498 mAh/g 的可逆容量. 这充分表明, 活性膜层内部应力的有效释放是提高纯 Si 薄膜负极循环稳定性的重要保证之一.

由上述可知, 对于纯 Si 薄膜负极, 通过合理的膜层结构设计或表面成分修饰, 如基体表层注入 La 元素^[46]、控制膜层的部分氧化^[47]等, 可有效减缓 Si 膜层嵌锂后的体积应变或使其中的膨胀应力得到平缓释放, 从而明显改善硬质/软质基体薄膜电极在充放电循环过程的结构稳定性. 确实, 它们的实际可逆比容量均远高于石墨负极, 若与合适的正极材料体系相配合, 将明显提高整体电池的能量密度. 然而, 良好循环性能的实现均依赖于复杂的微纳加工技术所构建和沉积的特殊膜层结构. 因此, 这类纯 Si 薄膜电极的制备效率低、成本高, 很难实现量产与大规模应用. 因此, 研究者也更多地关注膜层的成分设计, 通过添加复合组元的方法来降低 Si 基膜层的体积应变和应力, 从而提高电极的循环稳定性.

(iii) Si 基合金薄膜负极. 纯 Si 的高比容量源于大量锂离子的嵌入, 因此, 在反复充放电过程中电极始终存在较大体积膨胀和粉化等问题. 此外, Si 基材料导电性不佳, Li^+ 在 Si 中的扩散速率很慢^[48], 且纳米化后粒子间易发生团聚, 循环性能也不理想. 因此, 必须寻求进一步改善 Si 基材料导电性和降低活性膜层体积膨胀效应的方法.

Anani 和 Huggins^[49]通过热力学计算指出, Si 基合金材料(二元或三元体系)的可逆储锂性能优于单质 Si. Peng 等人^[50]也通过第一性原理证实, 在 Si 薄膜表层掺杂 P 或 Al 等组元可有效降低 Li^+ 在膜中的扩散能垒, 从而提高 Si 基薄膜的嵌锂动力学. 因此, Si 基合金薄膜负极的研究引起了关注.

Lee 等人用电子束蒸发沉积的方法在 Cu 箔基体上制备出纳米交替层状结构的 Co-Si^[15]和 Fe-Si^[16]薄膜, 这些薄膜具有良好的充放电循环稳定性. 研究表明, 活性物质 Si 层膜被稳定性好的 Co-Si, Fe-Si 合金层分开, 它们对 Li_xSi_y 相的形成和分解所产生的体积应变起到很好的缓冲作用. 同时也发现, Fe-Si 多层薄膜显示出比 Ag-Si 多层膜更好的稳定高容量特性^[51]. 同样作为活性物质 Si 层体积膨胀的缓冲体, Fe 能与 Si 发生界面反应, 而 Ag 和 Si 属于热力学互不溶, 因此缺乏类似 Fe-Si 的合金相作为缓冲体. 同时, 为了阻止 Li 嵌入 Ag, 需将截止电压设定高于 0.1 V, 从而导致 Ag-Si 薄膜电极的可逆容量降低. 相比之下, 在 Li 等人^[52]溅射沉积于泡沫 Cu 基体的 Y/Si 四层膜中, 厚度为 22.5 nm 的 Y 层能有效提高膜层的嵌锂/脱锂动力学和循环稳定性, 0.4 C 倍率下该薄膜可获得高达 2450 mAh/g 的可逆容量.

Song 等人^[53]采用脉冲激光沉积法制备了厚度为 30 nm 的 Mg_2Si 薄膜电极, 其可逆放电容量达到 2200 mAh/g, 100 次循环后的容量仍大于 2000 mAh/g, 显示出远高于其他厚膜电极的可逆容量和循环稳定性. Beaulieu 等人^[54]利用磁溅射法制备了非晶 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 0.5$)合金薄膜, 其中具有短程有序金刚石结构的 $\text{Si}_{0.66}\text{Sn}_{0.34}$ 薄膜具有良好的电导率、较高的容量和明显优于纯 Sn 和纯 Si 薄膜的循环性能, 但其存在充放电电压滞后问题. 这主要是因为非晶态结构的薄膜不存在两相区反应, 因而嵌锂时体积膨胀均匀, 有利于薄膜电极的充放电循环性能^[38,55]. 但是, 薄膜内部体积发生可逆变化, 导致宿主原子周围局部原子的能量耗散, 并产生电压滞后. Fleischauer 等人^[56]考察了 $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$ 溅射薄膜的成分对负极电化学性能的影响, 结果发现, $\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ 和 $\text{Al}_{20}\text{Si}_{80}$ 等成分薄膜嵌锂后存在的 Al-Li-Si 三元相对电极的容量和容量保持率的提升作用很大. 其稳定可逆容量超过 2400 mAh/g (6000 mAh/cm^3). Chen 等人^[57]溅射沉积的含 Al 为 18.08wt%的非晶 Al-Si 薄膜负极也具有超过 2257 mAh/g 的稳定容量.

Hatchard 等人^[58]则通过溅射组合搜索技术系统研究了三元系 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Sn}_y$ 薄膜负极的组分和结构与循环性能和容量特性. 研究表明, 相对于晶态结构薄膜, 非晶结构的 Si-Al-Sn 薄膜具有更好的循环稳定性和较低的首次不可逆容量损失(<20%), 而薄膜中 Al 含量的变化对于非晶薄膜负极的循环稳定性、比容量

和不可逆容量的影响不大。但是, 充放电循环过程中薄膜结构的非晶态→晶态转变导致了容量的明显衰减。这在 Si-Ag^[59], Si-Zn^[60]等体系溅射薄膜负极中也得到进一步证实。

为了提高溅射共沉积法制备的 Si-Zr 薄膜负极^[61]的电化学性能, Lee 等人^[62]用 Ag 部分替代 Zr 制备了 Si-Zr-Ag 薄膜负极。Si-Zr-Ag 薄膜显示出更好的高容量和高倍率性能, 且有较好的循环稳定性。这主要归结于 Si 相在薄膜中的高度分散诱导了 Zr-Ag 结合, 以及 Ag 合金的低阻抗特性等因素的综合作用。他们还在铜箔上溅射沉积 Si_{0.7}V_{0.3} 合金薄膜作为负极, 然后依次溅射沉积 LiSiPON 固态电解质和 LiCoO₂ 正极薄膜, 组装成电池进行测试^[63]。在 2.0~3.9 V 电压范围内, 该薄膜电池具有很高的能量密度, 并显示优异的循环稳定性; 但当放电截止电压超过 4.2 V 时, 电池性能急剧恶化。

总之, 通过合金化的方法, Si 基薄膜负极的循环性能得到了明显改善。但是, 与纯 Si 薄膜相比, 其他活性或非活性(不与 Li 反应)合金成分的添加降低了电极的质量比容量; 同时, Si 基合金薄膜电极的导电性还需要进一步提高。此外, 由于 Si 与其他非金属轻质元素(O, N, S 等)形成的化合物嵌锂活性低, 而且其导电性较差, 因此, 这类薄膜材料作为锂离子电池负极的研究较少。相比之下, Sn 基负极薄膜材料的研究更为广泛。

3.2 Sn 基薄膜负极

Sn 的理论容量比纯 Si 材料的质量比容量低, 但是其合金堆积密度为 75.46 mol/L, 因此其体积比容量可高达 7262 mAh/cm³, 接近碳材料的 9 倍。这对于存在厚度限制要求的薄膜电极非常重要。除此之外, 纯 Sn 及其合金和复合物材料均有良好的电子导电性和离子迁移率, 因此容易实现电极材料的高倍率充放电性能。这些优点使得纯 Sn, Sn 基合金, Sn 氧化物及其复合物薄膜负极得到广泛和深入的研究^[64]。

(i) 纯 Sn 薄膜负极。纯 Sn 薄膜负极主要采用电沉积法^[21~23, 65, 66]、磁控溅射法^[38, 67, 68]、脉冲激光沉积法^[69]、电子束蒸发法^[17]和真空蒸发法^[70]制备。其均能获得高于石墨负极容量的首次放电容量, 但均小于 Sn 的理论容量, 这与薄膜的微观结构以及 Li⁺的扩散动力学有关。此外, 制备方法及电极与电解液的界面特性对纯 Sn 薄膜负极的容量衰减有很大影响。

例如, Beaulieu 等人^[38]证实, 对于溅射沉积的晶态 Sn 薄膜负极, 体积变化导致的自粉化对电极表面膜的破坏及电解液的消耗是电极循环性能差的关键因素。

然而, 由于 Sn 相在嵌锂过程中的体积变化很大, 虽不同方法制备的单质 Sn 薄膜负极具有不同的微观结构, 但微晶、纳米晶、多孔、片层状等结构均不能有效消除电极的体积膨胀效应, 因此, 纯 Sn 薄膜电极在充/放电循环中难以避免发生粉化, 造成活性膜层材料与集流体接触变差以及很高的容量损失。此外, 可能由于 Sn 的熔点较低(232℃), 因此较难获得非晶 Sn 薄膜或具有特殊纳米规则结构的纯 Sn 薄膜。相比于纳米晶和非晶 Si 薄膜, 纯 Sn 薄膜的循环稳定性普遍较差。据此, 为了改善 Sn 基薄膜负极的循环性能, 研究者主要转向了 Sn-M 体系金属间化合物或复合物薄膜的制备和研究。

(ii) Sn 与非活性组元复合的合金薄膜负极。对于 Sn-M 合金薄膜负极, 在膜层中引入非活性金属元素 M 的主要目的是将其作为缓冲体以缓解 Sn 相材料的体积变化, 减少裂纹的产生, 从而提高电极的循环稳定性^[11, 71]。曾有大量工作采用电沉积法制备的 Cu-Sn 体系薄膜负极, 这是因为 Cu₆Sn₅ 合金是最早得到研究并被一度认为是最有可能替代石墨材料的 Sn 基合金负极材料。

Beattie 等人^[25]采用脉冲电沉积法制备了不同成分比例的 Cu-Sn 合金薄膜。研究发现, 薄膜中 Cu 含量增加时, 虽然其可逆容量降低, 但充放电库仑效率明显提高。Pu 等人^[24]也采用同样方法直接制备了 Cu/Sn/Cu 多层膜负极, 通过退火处理形成 Cu₆Sn₅ 金属间化合物相。退火薄膜负极的首次库仑效率达 95%, 且显出较好的循环稳定性, 50 个循环后仍未出现裂纹, 与 Morimoto 等人^[72]和 Tamura 等人^[23]的研究结果相似。同样通过电沉积法, 结合所产生的气泡或使用多孔泡沫 Cu 基体和多孔碳基模板, Jiang 等人^[73], Du 等人^[74], Zhao 等人^[75]和 Ke 等人^[76]分别制备出膜层具有三维多孔结构的 Cu-Sn 薄膜负极, 均具有较好的循环稳定性和高倍率性能。

本课题组^[17]通过电子束蒸发沉积法制备了厚度约为 1 μm 的 Cu-Sn 薄膜, 在 200℃真空退火 10 h 后薄膜主要由 Cu₃Sn 相组成。退火后的薄膜电极显示出良好的结构稳定性, 25 次循环后电极未出现明显的不可逆相转变和裂纹。但是, 由于退火后薄膜电极的表面粗糙度增大, SEI 膜增多, 从而产生较大的首次

不可逆容量. 进一步的研究表明, 通过调整电子束沉积工艺, 可直接获得以 Cu_6Sn_5 相为基含少量 Sn 相的多相纳米复合薄膜负极^[77]. 具有该多尺度多相复合结构的薄膜电极显示出很高的放电容量和循环稳定性, 在 0~2 V 放电区间可达 1100 mAh/g 以上. 而在 0.1~1.25 V 范围内, 稳定容量为 480 mAh/g, 以 0.3 mA/cm² 的电流密度充放电 70 次循环后, 放电容量仍能达到初始容量的 78% 以上. 这主要得益于电极中 Cu_6Sn_5 相的嵌/脱锂反应所具有的较好可逆性和循环稳定性.

除 Sn-Cu 外, Sn 与其他非活性/部分活性过渡金属复合的二元系薄膜负极, 如 Sn-Ni, Sn-Co 等也得到重视. Mukaibo 等人^[78]用电沉积法制备了不同成分的 Sn-Ni 合金薄膜并研究其成分和结构变化与循环性能的关系. 研究表明, 当成分为 $\text{Sn}_{54}\text{Ni}_{46}$ 时, 薄膜主要为亚稳 NiSn 相, 电极可逆容量降低^[26]. 而当成分为 $\text{Sn}_{62}\text{Ni}_{38}$ 时, 薄膜主要为纳米晶 Ni_3Sn_4 相, 电极显示出良好的循环性能, 在 0.01~1.2 V 电压区间内, 70 次循环后可逆容量仍高达 650 mAh/g. 电极的循环稳定性明显优于 Hassoun 等人^[27]和 Crosnier 等人^[79]用电沉积制备的 Ni_xSn_y 薄膜负极. Kim 等人^[80]用电子束蒸发沉积法在 Cu 箔基体上制备的具有纳米晶结构的

Ni_3Sn_2 薄膜负极也展现出优异的充放电循环稳定性, 500 次循环后薄膜电极不发生明显结构变化.

对于 Sn-Co 体系, 不同结构的薄膜具有不同的循环性能, 其中纳米晶结构的薄膜电极循环性能最好^[81]. 除了薄膜的组成和微观结构等因素外, 活性材料的力学性能也是影响电极循环性能的关键因素之一. Ke 等人^[82]采用胶状晶体模板法并结合电沉积制备出大孔型结构 Sn-Co 薄膜负极, 该负极具有良好的循环稳定性, 在 0.05~2.0 V 电压范围内, 75 次循环后其可逆容量仍超过 600 mAh/g. 而以三维多孔 Cu 为集流体, 电化学沉积的多孔 Sn-Co 薄膜负极也具有比平整 Sn-Co 薄膜电极更稳定的循环性能^[83]. 这是因为三维大孔型结构的薄膜具有良好的力学稳定性, 能够有效缓冲 Li-Sn 反应过程中的体积变化, 抑制活性材料的脱落和坍塌, 从而提高电极的充放电性能^[84].

基于对 Sn 负极材料嵌锂-脱锂过程的应力应变效应分析, 本研究组将 NiTi 形状记忆合金与 Sn 基电极材料相结合, 尝试利用 NiTi 合金相的应力诱发相变与超弹性来实现 Sn 负极循环性能的改善^[85]. 通过一步共溅射法, 制备出非晶 NiTi 与 Sn 相复合的薄膜, 如图 4 所示, 其微观结构为多尺度 Sn 颗粒均匀分散

图 4 (a) Sn-NiTi 复合薄膜负极的表面形貌 SEM 图; (b) 膜层内部 TEM 图; (c) 膜层结构示意图与循环性能^[85,86]

于非晶 TiNi 合金基体中. 该结构薄膜负极具有优良的循环稳定性和突出的高倍率放电性能. 1 C 倍率的稳定容量为 520 mAh/g, 经过 40 次循环后 15 C 的可逆容量仍高达 372 mAh/g^[86]. 采用分步溅射方法, 本研究组成功制备出三明治结构的 B2-NiTi/Sn/a-TiNi 薄膜负极(图 5(a)), 并用其验证了 B2-NiTi 相的马氏

体相变和超弹性对 Sn 电极循环性能的改善作用: 放电时, $\text{Sn} \rightarrow \text{Li}_x\text{Sn}$ 转变产生的体积膨胀应力诱发 NiTi 发生马氏体相变和超弹性弯曲应变(图 5(b)). 因此, Sn 和 Li_xSn 的应变能部分转化为 NiTi 合金的相变能和应变能, 同时, 容让 Sn 的部分体积膨胀, 减少对电极膜层的破坏; 充电时(图 5(c)), $\text{Li}_x\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}$ 转变导

图 5 (a)~(c) 三明治结构的 B2-NiTi/Sn/a-TiNi 薄膜负极放电和充电前后的形状照片; (d) 薄膜与锂相互作用的超弹性形变示意图及循环和倍率性能

致 Li_xSn 和 NiTi 相中的应力释放, 马氏体相逆转变为母相, NiTi 相的弹性弯曲应变回复对 Sn 相产生压缩的作用, 使裂开的 Sn 闭合, 抑制粉化. 得益于 $B2\text{-NiTi}$ 层的超弹性对 Sn 膜层体积膨胀效应的限制和容让作用, $B2/\text{Sn}/a$ 薄膜负极具有优良的循环稳定性和高倍率性能(图 5(d))^[87]. 这与前述的采用软质弹性 PDMS 作为基体来促使 Si 薄膜的应力释放相似, 也提供了一种新的改善 Sn 基负极材料循环性能的思路和方法.

Sn 与 Cu , Ni , Co , Ti 等过渡金属易形成多种 Sn-M 金属间化合物相, 但是部分 Sn-M 相(如 Cu_3Sn , Ni_3Sn_4 , Co_3Sn_2 等)的结合能大于 Li-Sn , 因此其嵌锂程度很低, 近于非活性. 当工艺控制不当使薄膜中的非活性金属间化合物相含量增多时, 电极的可逆容量降低. 综合已有的研究结果可知, Sn-Cu 体系薄膜的可逆容量高, 但循环稳定性差; Sn-Ni 体系薄膜的容量偏低, 但循环稳定性很好; 而 Sn-Co 体系则能兼顾容量和循环稳定性两方面的性能, 这也是 Sn-Co-C 负极体系得到实际应用的原因^[88].

(iii) Sn 与活性组元复合的薄膜负极. 非活性组元或弹性基体膜层的加入, 必然导致电极比容量的损失, 因此, 上述 Sn-Cu , Sn-Ni , Sn-Co , Sn-NiTi 等 Sn 基金属薄膜负极的整体可逆容量均低于 700 mAh/g , 不能充分体现 Sn 负极的高比能量特性. 而将 Sn 与其他活性组元形成的化合物或复合物, 则可避免或减

少容量损失. 因此, 除了前述的 Si-Sn 薄膜外, Sn-C , Sn-Al 等薄膜负极也得到广泛研究.

Marcinek 等人^[89]通过微波脉冲化学气相沉积法制备了 Sn-C 薄膜负极, 该薄膜具有纳米 Sn ($1\sim5 \text{ nm}$) 颗粒均匀分散于石墨碳材料中的纳米相复合结构. 它显示出良好的电化学性能, 1 C 倍率充放电时, 经过 500 次循环后仍能保持 60% 的容量. 这说明纳米晶 Sn 颗粒与石墨碳材料复合的薄膜电极具有较好的结构稳定性. 相比之下, Zhao 等人^[90]用磁控溅射沉积的 $\text{Sn-6wt\% C}$ 薄膜虽然具有相对较高的放电容量, 但是经过 10 次循环后该薄膜负极损失了超过 15% 的放电容量. 本研究组^[91]以 NiTi 合金作为石墨的熔融媒介, 采用电子束蒸发沉积方法制备了具有多尺度与核/壳结构的 Sn-C-Ni 复合薄膜负极. 这种多尺度核/壳结构提高了复合薄膜负极的结构稳定性和 Li^+ 扩散动力学; 非晶碳基体及其中的 Ni 纳米粒子有效抑制纳米 Sn 相的团聚. 因此, 该复合薄膜负极的首次不可逆容量较低, 在 1 C 倍率下 40 次循环后的稳定容量超过 600 mAh/g .

此外, 本研究组^[18]还率先开展了互不溶体系 Al-Sn 合金薄膜的嵌锂/脱锂电化学性能的研究. 研究发现, 电子束蒸发沉积的 Al-Sn 薄膜形貌与其成分有很大的内在联系, 不同的 Sn 含量具有不同的 Al 和 Sn 相分布特征(图 6). 其中, $\text{Al-40\% Sn}$ 薄膜负极中的 Sn 相具有微米单晶多面体颗粒和纳米颗粒两种不同

图 6 电子束蒸发沉积互不溶系 Al-Sn 合金薄膜负极的表面 SEM 图^[11,18,19,92]

(a) $\text{Al-20wt\% Sn}$; (b) $\text{Al-33wt\% Sn}$; (c) $\text{Al-40wt\% Sn}$; (d) $\text{Al-64wt\% Sn}$

的形貌特征,形成特殊的多尺度纳米相复合结构.在 0.05~1.25 V 电压区间内,获得了 600 mAh/g 的稳定可逆放电容量^[19].此外,该合金体系薄膜的容量特性、循环性能和动力学性能与其成分有很大关系^[11,92].侯贤华等人^[93]也通过第一性原理计算证实,不同的 Al 含量会对 Sn-Al 合金体系的总能量与电子结构,以及电化学嵌锂电位产生影响.但本研究组发现,由于 Al 基体中的 Li⁺扩散速率太慢,限制了 Al-Sn 合金薄膜负极的容量和循环性能进一步提高.因此,还需要进一步优化设计 Al-Sn 薄膜负极的微观结构,大幅度提高 Li⁺在 Al 基体中的扩散速率.

总结上述研究成果认为,通过控制制备工艺使 Sn 基合金薄膜负极获得晶态结构,特别是纳米晶多相复合结构,可以获得较好的循环性能.原因在于纳米晶颗粒的绝对体积变化相对较小,从而产生的应力较小,故薄膜电极在循环过程中结构不会遭到大的破坏.因此,与 Si 基负极相似,采用模板法制备的具有规则纳米结构的 Sn-Ni, Sn-Co 等合金薄膜负极的研究备受关注^[33,94],但该类电极的制备涉及较为繁琐的 Cu 集流体纳米阵列模板的预制过程,而且较难实现批量制备.相比之下,纳米结构的氧化物薄膜的制备更容易,而且薄膜电极中活性物质的纳米结构更多样化.

(iv) Sn 基氧化物薄膜负极. SnO₂ 也是最早被研究锂离子电池负极的材料体系之一.其与 Li 发生反应时首先生成 Li₂O 和金属 Sn 相^[95],此过程实际上是纳米 Sn 相原位生成的过程.一般条件下, Li₂O 不能可逆脱锂,因此会造成较大的初始容量损失.但是,在随后的反应中,惰性 Li₂O 相成为纳米 Sn 颗粒嵌锂体积膨胀的良好缓冲基体.因此,同样颗粒尺寸条件, Sn 基氧化物材料的循环性能好于纯 Sn 材料,这也是该体系材料得到关注的原因.

Zhao 等人^[34]首次采用喷墨印刷技术,反复印刷制备了厚度为 2.3 μm/10 层的 SnO₂ 薄膜负极.在 33 μA/cm² 恒定电流密度和 0.05~1.2 V 截止电压条件下,该薄膜负极首次放电容量为 812.7 mAh/g,较 SnO₂ 的理论容量高.但是,它的容量衰减较快,50 次循环后的容量仅为 230 mAh/g.相比之下, Li 等人^[96]采用直接静置法在 Pt 基体上制备的纳米结构 SnO₂ 薄膜具有更好的容量保持率.在 0.2~0.9 V 电压范围内, 0.32 mA/cm² 电流密度放电时的首次容量仅为 570 mAh/g,但 50 次循环后的容量仍达 440 mAh/g. Mohamedi 等人^[29]

用静电热喷镀法制备了非晶 SnO₂ 薄膜,然后在 500℃ 空气中进行去应力退火.薄膜电极在 0~1.00 V 之间循环时,100 次循环后可逆容量仍超过 600 mAh/g;即使在 2 mA/cm² 的大电流密度下,也能获得 500 mAh/g 的稳定可逆容量.

除单相 SnO₂ 薄膜外,对它们进行掺杂或包覆处理获得的复合薄膜负极也得到关注. Kim 等人^[97]在 Si/Mo 基体上制备了掺 Si 的 SnO₂ 薄膜.它由纳米晶构成,具有良好的嵌锂能力,在 0.1~0.8 V 电压范围内,200 次循环后仍能保持 400 mAh/g 的可逆容量.研究表明,薄膜中的 Si 促进了 Li-Si-O 网络非晶物的形成^[98],可以抑制 Sn 晶粒长大,减小表面粗糙度和增强薄膜的结合力.这与 SnO₂ 薄膜中掺 Sb 的作用机理相似^[99]. Zhang 等人^[100]则直接采用静电喷涂法,制备出具有网状多孔结构的非晶 SnO₂-SiO₂ 薄膜负极.当薄膜中 SiO₂ 的含量为 15% 时,在 0~3 V 电压内,电极的首次放电容量高达 1271 mAh/g,100 次循环后可逆容量仍高达 501 mAh/g,远高于采用相同方法制备的纯 SnO₂ 薄膜.研究表明,添加 SiO₂ 促进了 Li-Sn 合金相的形成,因此提高了放电容量;同时,交错网状结构有利于缓冲电极的体积变化,故该薄膜具有较好的循环稳定性.

尽管 Sn 基氧化物薄膜负极的放电容量较大,但由于首次循环中需涉及形成不可逆 Li₂O 骨架的反应,因此难以避免首次不可逆容量较大的问题.此外,充电电压过高时会破坏无定形 Li₂O 骨架,促使低熔点 Sn 聚集成簇而使循环性能严重恶化.针对首次不可逆容量大这一问题,目前尝试通过膜层原位掺锂或表面镀锂等方法来降低首次不可逆容量^[101,102],得到较好的效果.

除此之外,对其他 Sn 基化合物薄膜材料的负极性能也进行了尝试性研究,主要包括与 SnO₂ 具有相似嵌锂机理的 SnS^[103], SnSe^[104], Sn₃N₄^[105] 等化合物薄膜,其可逆容量均较低.

3.3 过渡金属氧化物薄膜

大部分过渡金属氧化物 M_xO_y 的嵌锂机制与 SnO₂ 不同.2000 年, Poizot 等人^[106]首次提出,纳米颗粒的过渡金属氧化物在常温下能够和锂进行可逆的电化学反应.其遵循新型的氧化还原机理,即在放电过程中氧化物与锂反应,生成 Li₂O 和金属单质;在充电过程, Li₂O 与金属单质反应重新生成过渡金属氧

化物和金属锂。因此,其不会存在很大的首次不可逆容量,在 0.01~3.0 V 放电区间,其质量比容量为 500~1500 mAh/g,体积比容量则更高。

Wang 等人^[30]制备出晶粒大小为 50 nm 的 Co_3O_4 薄膜负极,其可逆容量达 1000 mAh/g,在 3 C 放电倍率下每周次容量衰减仅为 0.2%。研究表明,与其他过渡金属氧化物形成立方岩盐结构不同,纳米晶 Co_3O_4 发生嵌锂反应时形成尖晶石相 $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 CoO ,且 Larcher 等人^[107]认为, Co_3O_4 的电化学反应路径与薄膜活性材料的择优取向和放电倍率有关。Lee 等人^[28]对电化学沉积法制备的 Cu_2O 薄膜负极研究表明,纯立方相的 Cu_2O 呈现出高的电化学容量和优异的循环稳定性。而 Bijani 等人^[108]用同样的方法制备出比容量为 350 mAh/g 的 Cu_2O 薄膜负极。最近报道的 Cu_2O 薄膜的电化学性能引起更大关注。Yu 等人^[31]用静电喷射沉积法在泡沫镍和铜箔基体上制备了 Cu_2O - Li_2O 网状纳米孔薄膜电极。该薄膜出现了反常的性能特性,循环过程显示出较大程度且持续的容量增加(高达 0.81%/循环)和显著的倍率特性。即使经过较长时间循环后,基体为泡沫镍的 Cu_2O - Li_2O 薄膜电极比容量在 1, 5, 10 和 15 C 放电倍率下仍分别可达 400, 320, 310 和 305 mAh/g。

对于过渡氧化物薄膜负极,除了上述提到的 Co_3O_4 和 Cu_2O 外,相关文献还报道了利用脉冲激光沉积、电子束蒸发沉积、电化学沉积、溶胶-凝胶法等制备的 Nb_2O_5 ^[109], NiO ^[110], Sb_2O_3 ^[111], CeO_2 ^[112]等多种纳米结构薄膜负极的电化学性能。它们均具有高于石墨负极的可逆容量,但也伴随着较严重的嵌锂体积膨胀。其高容量以及循环稳定性主要依赖于精细纳米结构的获得与保持,且其嵌锂/脱锂平台均高于 1.0 V,因此其作为负极将降低电池体系的工作电压和能量密度。这在相当程度上制约了过渡金属氧化物薄膜负极的发展。

3.4 其他金属基负极薄膜

由于薄膜材料常显示出许多与块体材料不同的性能,因此,研究者对其他一些功能薄膜材料的嵌锂电化学性能也进行了研究。下面简述一些主要体系及其性能。

Reddy 等人^[113]用射频磁控溅射法制备了 LiNiVO_4 薄膜负极。研究发现,在氧分压为 1% 条件下进行溅射沉积时,获得的薄膜具有很好的电化学

特性,首次放电容量高达 1300 mAh/g,薄膜内 Li^+ 的扩散系数(D_{Li^+})为 10^{-8} ~ 10^{-10} cm^2/s 。Chu 等人^[114]用反应脉冲激光沉积法制备了由纳米颗粒(约 80 nm)组成的多晶结构 CoFe_2O_4 薄膜。在 0.01~3.0 V 截止电压内,1 C 放电倍率时,该薄膜的首次放电容量达 1280 mAh/g,20 次循环后稳定在 610 mAh/g。但是, Li^+ 在该薄膜中的扩散速率仅为 10^{-13} cm^2/s 。研究表明,该薄膜的嵌锂电化学机制主要是 Co, Fe 和 Li_2O 的氧化还原过程。针对铁酸盐薄膜作为负极材料的可能性,他们还研究了 CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ^[115], ZnFe_2O_4 ^[116]等薄膜电极的电化学性能。

Li 等人^[117]采用直流磁控溅射共沉积法制备了 $\text{Ag}_{0.35}\text{C}_{0.65}$ 薄膜,薄膜为无定形炭和多晶 Ag 复合结构,Ag 颗粒均匀地分散在无定形碳基体中。薄膜的首次放电容量高达 1800 mAh/g,其首次库仑效率仅为 54%,但 100 次循环后稳定在 950 mAh/g,显示出优越的循环稳定性。这可能与 Ag 的优越导电性和高储锂容量^[118],以及 $\text{Ag}_{0.35}\text{C}_{0.65}$ 的体积稳定性有关。

Xue 等人^[119]采用脉冲激光沉积法制备了主要由正交系 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 组成的薄膜负极,研究了 $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{Se}$ 充放电过程的可逆电化学反应。在 10 mA/cm^2 高电流密度下,该薄膜负极的容量为 505 mAh/g。此外,他们还研究了用同样方法制备 $\alpha\text{-MnSe}$ ^[120]和不同 Cu-Se 相^[121]薄膜负极的电化学性能和反应机理。

王颖等人^[122]研究发现, Mn_4N 薄膜首次嵌锂时转化为金属 Mn 和 Li_3N ,但在后续循环中,只有部分 Mn 与 Li_3N 参与了可逆的电化学反应。该薄膜电极首次放电容量为 420 mAh/g,但可逆容量仅为 200 mAh/g。这说明,与过渡金属氧化物相比,其他金属化合物的嵌锂容量相对较低,很难满足电池对高能量密度的需求。

此外,近十年来,傅正文研究组^[4,20]通过脉冲激光沉积法制备了大量的过渡金属化合物薄膜,包括氧化物(Ta_2O_5 , In_2O_3 , GeO_2 等)、硒化物(FeSe , NiSe_2 等)、氮化物(VN , CrN , Fe_3N , Co_3N , Ni_3N)和磷化物(CrP , Sn_4P_3 , InP 等)系列,并考察了它们作为锂离子电池电极材料的电化学性能和机理。

4 总结与展望

本文对近十几年来锂离子电池薄膜负极材料的研究进展作了回顾与评述,主要着重于具有高能量密度的 Sn, Si 基金属及其氧化物,以及各类过渡金属

氧化物薄膜负极的研究. 一般而言, 凡是能够实现较大程度的可逆存储锂离子材料体系均可作为锂离子电池的负极材料. 因此, 研究者考察了多种材料体系的嵌锂电化学性能.

但是, 从实际应用的角度考虑, 负极材料需与现有的正极材料体系配合使用, 因此, 负极材料体系的可逆/不可逆比容量、嵌锂/脱锂电位、结构稳定性、与电解液相容性、温度敏感性、安全性和获取难易程度等方面均需考虑. 例如, 纳米结构过渡金属氧化物虽普遍具有较高的稳定可逆容量, 但其嵌锂电位远高于石墨碳负极, 因此, 若其与现有正极材料体系相配将明显降低电池的工作电压(由 3.6 V 降到约 2.0 V), 使得电池的整体能量密度提高程度不大. 但是, 当高电位正极材料(4.5 V 以上)实现应用时, 这些过渡金属氧化物负极材料将可能得到大规模应用. 因此, 新型电极材料体系的探索是锂离子电池性能不断提高的重要保证.

薄膜负极材料的制备和研究主要基于对电极性能的改善和新材料体系的探索, 以及薄膜锂离子微电池的应用等方面的考量. 近年来, 在探索高能量密度锂离子电池薄膜负极材料体系的研究方面取得了巨大的进展, 许多薄膜材料均显示出良好的电化学特性, 在容量和稳定性等多方面均超过了现有的碳负极材料. 但是, 到目前为止, 除了少量薄膜负极材料直接应用于薄膜微电池的测试研究外, 绝大部分高性能薄膜负极均未能在整体电池中得到应用. 这主要是因为以下两方面的原因: (1) 薄膜电极的制备效率问题. 由于受到薄膜制备方法的限制, 目前制备的薄膜电极面积小, 放大生产时很难保证薄膜材料的结构和性能的均一性, 而且单位面积的活性物质负载量低, 因此, 这些薄膜电极的比容量虽高, 但电

极的整体容量较小, 不能满足现有的电池组装方式和高容量电池对电极片的要求; (2) 薄膜材料的制备成本问题. 薄膜电极虽然可以免去传统涂布法制备电极时的繁杂工序, 但它们的制备均依赖于昂贵设备的使用, 而且其良好性能也依赖于膜层材料微纳结构的精细控制, 这些方面增加了薄膜电极材料制备和组装的成本, 从而很大程度上限制了薄膜电极材料的应用.

虽然如此, 具有高能量密度的薄膜微电池已成为锂离子电池的一个重要发展方向. 其中, 全固态/聚合物薄膜锂离子电池的研究方面已取得了很大程度的进展, 但 LiPON 固态电解质膜的低电导特性及其与 Li 薄膜负极对制备条件的苛刻要求限制了它们的应用和发展. 然而, 随着微机电系统、智能芯片、智能卡等微电子器件开发的不断深入, 以及人们对消费电子产品提出的更薄、更轻、运行更快、功能更全等方面的要求, 高能量密度电池的薄膜化和柔性化设计必将成为重点考虑之一. 特别是, 微电子产品的低电压和低功率运行将在很大程度上拓宽薄膜电池对电极材料的选择范围, 使得上述提及的薄膜负极材料(合金、金属氧化物等)的应用成为可能. 但是, 进一步提高新体系二维薄膜微电池的能量密度($>800 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$)和使用寿命(>90000 次)^[3]、发展微电池一体化集成技术, 以及开发新型的高电导率固态电解质膜应是重要的研究方向. 另外, 结合各种微纳加工技术、制备三维结构的薄膜电池, 以有效提高电极的有效面积和活性物质的利用率, 增加电池体系的体积能量密度也应得到重视. 随着薄膜制备技术和纳米技术的不断发展, 以及各种新型材料体系、电池结构和电池组装工艺的不断改进, 高性能薄膜负极材料将有效促进薄膜锂离子电池能量密度的进一步提高.

参考文献

- 1 Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*, 1998, 10: 725–763
- 2 Koo M, Park K I, Lee S H, et al. Bendable inorganic thin-film battery for fully flexible electroic systems. *Nano Lett*, 2012, 12: 4810–4816
- 3 Patil A, Patil V, Shin D W, et al. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 1913–1942
- 4 Zhou Y N, Xue M Z, Fu Z W. Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries. *J Power Sources*, 2013, 234: 310–332
- 5 Dahn J R, Trussler S, Hatchard T D, et al. Economical sputtering system to produce large-size composition-spread libraries having linear and orthogonal stoichiometry variations. *Chem Mater*, 2002, 14: 3519–3523

- 6 Dahn J R, Mar R E, Abouzeid A. Combinatorial study of $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x$ ($0 < x < 0.6$) and $[\text{Sn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}]_{1-y}\text{C}_y$ ($0 < y < 0.5$) alloy negative electrode materials for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A361–A365
- 7 Todd A D, Mar R E, Dahn J R. Tin-transition metal-carbon systems for lithium-ion battery negative electrodes. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A597–A604
- 8 Ellis B L, Lee K T, Nazar L F. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries. *Chem Mater*, 2010, 22: 691–714
- 9 Huggins R A. Lithium alloy negative electrodes. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 13–19
- 10 Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 13–24
- 11 Hu R Z, Shi Q, Zeng M Q, et al. Influences of composition on electrochemical performance in immiscible Sn-Al thin films as anodes for lithium ion batteries. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18953–18961
- 12 Bourderau S, Brousse T, Schleich D M. Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 233–236
- 13 Brousse T, Retoux R, Herterich U, et al. Thin-film crystalline SnO_2 -lithium electrodes. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1–4
- 14 Jung H, Park M, Han Shin H, et al. Amorphous silicon thin-film negative electrode prepared by low pressure chemical vapor deposition for lithium batteries. *Solid State Commun*, 2003, 125: 387–390
- 15 Kim Y L, Lee H Y, Jang S W, et al. Electrochemical characteristics of Co-Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion micro-batteries. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 2593–2597
- 16 Kim J B, Lee H Y, Lee K S, et al. Fe/Si multi-layer thin film anodes for lithium rechargeable thin film batteries. *Electrochem Commun*, 2003: 544–548
- 17 Hu R Z, Zhang Y, Zhu M. Microstructure and electrochemical properties of electron-beam deposited Sn-Cu thin film anodes for thin film lithium ion batteries. *Electrochem Acta*, 2008, 53: 3377–3385
- 18 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. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1109–1112
- 19 Hu R Z, Zeng M Q, Li C Y, et al. Microstructure and electrochemical performance of thin film anodes for lithium ion batteries in immiscible Al-Sn system. *J Power Sources*, 2009, 118: 268–273
- 20 周永宁, 傅正文. 纳米薄膜锂离子电池电极材料. *化学进展*, 2011, 23: 336–348
- 21 Beaulieu L Y, Hatchard T D, Bonakdarpour A, et al. Reaction of Li with alloy thin films studied by *in situ* AFM. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1457–A1464
- 22 Kim R H, Nam D H, Kwon H S. Electrochemical performance of a tin electrodeposit with a multi-layered structure for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 5067–5070
- 23 Tamura N, Ohshita R, Fujimota M, et al. Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes. *J Power Sources*, 2002, 107: 48–55
- 24 Pu W H, He X M, Ren J G, et al. Electrodeposition of Sn-Cu alloy anodes for lithium batteries. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 4140–4145
- 25 Beattie S D, Dahn J R. Single-bath electrodeposition of a combinatorial library of binary $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: C457–C460
- 26 Mukaibo H, Momma T, Osaka T. Changes of electro-deposited Sn-Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling. *J Power Sources*, 2005, 146: 457–463
- 27 Hassoun J, Panero S, Scrosati B. Electrodeposited Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 160: 1336–1341
- 28 Lee Y H, Leu L C, Chang S T, et al. The electrochemical capacities and cycle retention of electrochemically deposited Cu_2O thin film toward lithium. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 553–559
- 29 Mohamedi M, Lee S J, Takahashi D. Amorphous tin oxide films: preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 1161–1168
- 30 Wang Y, Fu Z W, Qin Q Z. A nanocrystalline Co_3O_4 thin film electrode for Li-ion batteries. *Thin Solid Films*, 2003, 441: 19–24
- 31 Yu Y, Shi Y, Chen C H. Nanoporous cuprous oxide/lithia composite anode with capacity increasing characteristic and high rate capability. *Nanotechnology*, 2007, 18: 055706
- 32 Taberna P L, Mitra S, Poizot P, et al. High rate capabilities Fe_3O_4 -based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *Nat Mater*, 2006, 5: 567–573
- 33 Hassoun J, Panero S, Simon P, et al. High-rate, long-life Ni-Sn nanostructured electrodes for lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2007, 19: 1632–1635
- 34 Zhao Y M, Zhou Q, Liu L, et al. A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO_2 anode for rechargeable lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 2639–2645

- 35 Zeng Z Y, Tu J P, Yang Y Z, et al. Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 2724–2728
- 36 Guo H, Zhao H L, Yin C L, et al. A nanosized silicon thin film as high capacity anode material for Li-ion rechargeable batteries. *Mater Sci Eng B*, 2006, 131: 173–176
- 37 Ohara S, Suzuki J, Sekine K, et al. A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life. *J Power Sources*, 2004, 136: 303–306
- 38 Beaulieu L Y, Hatchard T D, Bonakdarpour A, et al. The reaction of Li with thin films studied by atomic force microscopy. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1457–A1464
- 39 Jung H, Park M, Yoon Y G, et al. Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries. *J Power Sources*, 2003, 115: 346–351
- 40 Maranchi J P, Hepp A F, Kumta P N. High capacity, reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries. *Electrochem Solid State Lett*, 2003, 6: A198–A201
- 41 Chen L B, Xie J Y, Yu H C, et al. An amorphous Si thin film anode with high capacity and long cycling life for lithium ion batteries. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 1157–1162
- 42 Bang B, Kim M H, Moon H S, et al. Electrochemical properties of silicon deposited on patterned wafer. *J Power Sources*, 2006, 156: 604–609
- 43 He Y, Yu X Q, Wang Y H, et al. Alumina-coated patterned amorphous silicon as the anode for a lithium-ion battery with high coulombic efficiency. *Adv Mater*, 2011, 23: 4938–4941
- 44 Zhang S, Du Z, Lin R, et al. Nickel nanocone-array supported silicon anode for high-performance lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2010, 22: 5378–5382
- 45 Yu C J, Li X, Ma T, et al. Silicon thin films as anodes for high-performance lithium-ion batteries with effective stress relaxation. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 68–73
- 46 Deng H X, Chung C Y, Xie Y T, et al. Improvement of electrochemical performance of Si thin film anode by rare-earth La PIII technique. *Surf Coat Tech*, 2007, 201: 6785–6788
- 47 Abel P R, Lin Y M, Celio H, et al. Improving the stability of nanostructured Silicon thin film lithium-ion battery anodes through their controlled oxidation. *ACS Nano*, 2012, 6: 2506–2516
- 48 Tritsarlis G A, Zhao K J, Okeke O U, et al. Diffusion of lithium in bulk amorphous silicon: A theoretical study. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 22212–22216
- 49 Anani A, Huggins R A. Multinary alloy electrodes for solid state batteries I. A phase diagram approach for the selection and storage properties determination of candidate electrode materials. *J Power Sources*, 1992, 38: 351–362
- 50 Peng B, Cheng F Y, Tao Z L, et al. Lithium transport at silicon thin film: Barrier for high-rate capability anode. *J Chem Phys*, 2010, 133: 034701
- 51 Park Y S, Baik H K, Lee S M, et al. Anode thin film for lithium secondary battery. US patent application, 20020048705. 2002-04-24
- 52 Li H X, Bai H M, Tao Z L, et al. Si-Y multi-layer thin films as anode materials of high capacity lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 217: 102–107
- 53 Song S W, Striebel K A, Ronald R P, et al. Electrochemical studies of nanocrystalline Mg_2Si thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A121–A127
- 54 Beaulieu L Y, Hewitt K C, Turner R L, et al. The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A149–A156
- 55 Hatchard T D. Study of the electrochemical performance of sputtered Si_{1-x}Sn film. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1628–A1635
- 56 Fleischauer M D, Obrovac M N, Dahn J R. Al-Si thin-film negative electrodes for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2008, 115: A851–A854
- 57 Chen L B, Xie J Y, Yu H C, et al. Si-Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 8149–8153
- 58 Hatchard T D, Topple J M, Fleischauer M D, et al. Study of the electrochemical performance of SiAlSn films prepared by combinatorial sputtering. *Electrochem Solid ST*, 2003, 6: A129–A132
- 59 Hatchard T D, Dahn J R. The electrochemical reaction of the SiAg binary system with Li. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A1445–A1451
- 60 Hatchard T D, Obrovac M N, Dahn J R. The electrochemical reaction of the $\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x$ binary system with Li. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A2335–A2344
- 61 Lee S J, Lee H Y, Baik H K, et al. Si-Zr alloy thin-film anodes for microbatteries. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 113–116
- 62 Lee K S, Kim Y L, Lee S M. Silver alloying effect on the electrochemical behavior of Si-Zr thin film anodes. *J Power Sources*, 2005, 146: 464–468

- 63 Lee S J, Baik H K, Lee S M. An all-solid-state thin film battery using LISIPON electrolyte and Si-V negative electrode films. *Electrochem Commun*, 2003, 5: 32–35
- 64 Hu R Z, Liu H, Zhu M, et al. Progress on Sn-based thin film anode materials for lithiumion batteries. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 4119–4130
- 65 赵海鹏, 姜长印, 何向明, 等. 电沉积法制备锂离子电池用复合 Sn 基合金负极. *金属学报*, 2007, 43: 775–779
- 66 Ui K, Kikuchi S, Kadoma Y, et al. Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries. *J Power Sources*, 2009, 189: 224–229
- 67 Chiu K F, Lin H C, Lin K M, et al. The significant role of solid oxide interphase in enhancement of cycling performance of Sn thin-film anodes. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1038–A1042
- 68 Zhao L Z, Hub S J, Ru Q, et al. Effects of graphite on electrochemical performance of Sn/C composite thin film anodes. *J Power Sources*, 2008, 184: 481–484
- 69 Song S W, Baek S W. Electrochemical thin film studies of Sn metals for rechargeable lithium batteries. *ECS Trans*, 2008, 11: 71–78
- 70 白红美, 陶占良, 程方益, 等. 锂离子电池锡薄膜负极制备及电化学性能研究. *电化学*, 2011, 17: 43–37
- 71 Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim Acta*, 1999, 45: 31–50
- 72 Morimoto H, Tobishima S I. Anode behavior of electroplated rough surface Sn thin films for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2005, 146: 469–472
- 73 Jiang T, Zhang S C, Qiu X P, et al. Preparation and characterization of tin-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery. *J Power Sources*, 2007, 166: 503–508
- 74 Du Z J, Zhang S C, Jiang T, et al. Preparation and characterization of three-dimensional tin thin-film anode with good cycle performance. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 3537–3541
- 75 Zhao H, Jiang C, He X, et al. Advanced structures in electrodeposited tin base anodes for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 7820–7826
- 76 Ke F S, Huang L, Cai J S, et al. Electroplating synthesis and electrochemical properties of macroporous Sn-Cu alloy electrode for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 6741–6747
- 77 Hu R Z, Zeng M Q, Zhu M. Cyclic durable high capacity Sn/Cu₆Sn₅ composite thin film anodes for lithium ion batteries prepared by electron-beam evaporation deposition. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 2843–2850
- 78 Mukaibo H, Momma T, Osaka T. Changes of electro-deposited Sn-Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling. *J Power Sources*, 2005, 146: 457–463
- 79 Crosnier O, Brousse T, Devaux X, et al. New anode systems for lithium ion cells. *J Power Sources*, 2001, 94: 169–174
- 80 Kim Y L, Lee H Y, Jang S W, et al. Nanostructured Ni₃Sn₂ thin film as anodes for thin film rechargeable lithium batteries. *Solid State Ion*, 2003, 160: 235–240
- 81 Tamura N, Kato Y, Mikami A, et al. Study on Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries I. Amorphous system. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1626–A1632
- 82 Ke F S, Huang L, Wei H B, et al. Fabrication and properties of macroporous tin-cobalt alloy film electrodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 170: 450–455
- 83 Fan X Y, Ke F S, Wei G Z, et al. Sn-Co alloy anode using porous Cu as current collector for lithium ion battery. *J Alloy Compd*, 2009, 476: 70–73
- 84 薛连杰, 黄令, 柯福生, 等. 三维多孔 Sn-Co 合金负极制备及其电化学性能研究. *电化学*, 2010, 16: 161–167
- 85 Hu R Z, Liu H, Zeng M Q, et al. Influence of Sn content on microstructure and electrochemical properties of Sn-NiTi film anodes in lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 244: 456–462
- 86 Hu R Z, Liu H, Zeng M Q, et al. Microsized Sn supported by NiTi alloy as high performance film anode for Li-ion batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9545–9545
- 87 Hu R Z, Zhu M, Wang H, et al. Sn buffered by shape memory effect of NiTi alloys as high-performance anodes for lithium ion batteries. *Acta Mater*, 2012, 60: 4695–4703
- 88 Mizutani S, Inoue H. Negative active material and method for production thereof, non-aqueous electrolyte secondary cell using the same. US Patent application, 0208378. 2004-12-22
- 89 Marcinek M, Hardwick L J, Richardson T J, et al. Microwave plasma chemical vapor deposition of nano-structured Sn/C composite thin-film anodes for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 173: 965–971
- 90 Zhao L Z, Hu S J, Ru Q, et al. Effects of graphite on electrochemical performance of Sn/C composite thin film anodes. *J Power Sources*, 2008, 184: 481–484
- 91 Hu R Z, Liu H, Zeng M Q, et al. Core/shell and multi-scale structures enhance anode performance of Sn-C-Ni composite thin film in lithium ion battery. *J Mater Chem*, 2011, 21: 4629–4635

- 92 Hu R Z, Liu X, Zeng M Q, et al. Sn nanowires self-grown on the immiscible Sn-Al alloys and their electrochemical properties as Li-ion battery anode. *J Chin Electron Soc*, 2011, 30: 494–504
- 93 侯贤华, 胡社军, 彭微, 等. Sn-Al 合金作为锂电池负极材料的第一性原理研究. *分子科学学报*, 2010, 26: 400–404
- 94 Du Z J, Zhang S C. Enhanced electrochemical performance of Sn-Co nanoarchitected electrode for lithium ion batteries. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 23603–23609
- 95 Idota Y, Kubota T, Matsufuji A. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 1997, 276: 1395–1397
- 96 Li N C, Martin C R, Scrosati B. A high-rate, high-capacity, nanostructured tin oxide electrode for lithium-ion battery applications. *Electrochem Solid State Lett*, 2000, 3: 316–318
- 97 Kim Y I, Lee W H, Moon H S, et al. Effect of Si addition to thin-film SnO_2 micro-battery anodes on cycling performance. *J Power Sources*, 2001, 101: 253–258
- 98 Kim Y I, Yoon C S, Park J W. Microstructural evolution of electrochemically cycled Si-doped SnO_2 -lithium thin-film battery. *J Solid State Chem*, 2001, 160: 388–393
- 99 Santos-Pena J, Brousse T, Sanchez L, et al. Antimony doping effect on the electrochemical behavior of SnO_2 thin film electrode. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 232–234
- 100 Zhang J, Chen L B, Li C C, et al. Amorphous SnO_2 - SiO_2 thin films with reticular porous morphology for lithium-ion batteries. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 264102–264104
- 101 Nam S C, Yoon Y S, Cho W I, et al. Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries. *Electrochem Commun*, 2001, 3: 6–10
- 102 Hassoun J, Lee K S, Sun Y K, et al. An advanced lithium ion battery based on high performance electrode materials. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3139–3143
- 103 Li Y, Tu J P, Huang X H, et al. Net-like SnS/carbon nanocomposite film anode material for lithium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 49–53
- 104 薛明喆, 程孙超, 姚佳, 等. 脉冲激光沉积法制备 SnSe 薄膜电极及其电化学性. *物理化学学报*, 2006, 22: 383–387
- 105 Park K S, Park Y J, Kim M K, et al. Characteristics of tin nitride thin film negative electrode for thin film microbattery. *J Power Sources*, 2001, 103: 67–71
- 106 Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, 407: 496–499
- 107 Larcher D, Sudant G, Leriche J B, et al. The electrochemical reduction of Co_3O_4 in a lithium cell. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A234–A241
- 108 Bijani S, Gabás M, Martínez L, et al. Nanostructured Cu_2O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 5505–5511
- 109 Fu Z W, Kong J L, Qin Q Z. Electrochemical and electrochromic properties of niobium oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 3914–3918
- 110 Wang Y, Qin Q Z. A nanocrystalline NiO thin-film electrode prepared by pulsed laser ablation for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A873–A878
- 111 Xue M Z, Fu Z W. Electrochemical reaction of lithium with nanostructured thin film of antimony trioxide. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1250–1256
- 112 将立中, 周鸣飞, 刘先年, 等. 脉冲激光沉积具有锂离子储存能力的 CeO_2 薄膜. *物理化学学报*, 1999, 15: 752–756
- 113 Reddy M V, Pecquenard B, Vinatier P, et al. Cyclic voltammetry and galvanostatic cycling characteristics of LiNiVO_4 thin films during Lithium insertion and re/de-insertion. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 409–415
- 114 Chu Y Q, Fu Z W, Qin Q Z. Cobalt ferrite thin films as anode material for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 4915–4921
- 115 NuLi Y N, Qin Q Z. Nanocrystalline transition metal ferrite thin films prepared by an electrochemical route for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2005, 142: 292–297
- 116 NuLi Y N, Chu Y Q, Qin Q Z. Nanocrystalline ZnFe_2O_4 and Ag-doped ZnFe_2O_4 films used as new anode materials for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1077–A1083
- 117 Li Y, Tu J P, Shi D Q, et al. DC magnetron sputtering prepared Ag–C thin film anode for thin film lithium ion microbatteries. *J Alloy Compd*, 2007, 436: 290–293
- 118 Taillades G, Sarradin J. Silver: High performance anode for thin film lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2004, 125: 199–205
- 119 Xue M Z, Cheng S C, Yao J, et al. Fabrication and lithium electrochemistry of Ag_2Se thin film anode. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 3287–3291

- 120 Xue M Z, Fu Z W. Manganese selenide thin films as anode material for lithium-ion batteries. *Solid State Ion*, 2007, 178: 273–279
- 121 Xue M Z, Zhou Y N, Zhang B, et al. Fabrication and electrochemical characterization of copper selenide thin films by pulsed laser deposition. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A2262–A2268
- 122 王颖, 刘文元, 傅正文, 等. Mn_4N 薄膜与锂的电化学反应性能. *物理化学学报*, 2006, 22: 65–70
-

Progress on high energy density thin film anode materials for lithium-ion batteries

HU RenZong, YANG LiChun & ZHU Min

Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials of Guangdong Province, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Thin film anode materials in which the active materials were directly deposited on the current collectors are very important for the study and improvement of properties for the new type electrode materials, as well as the application of the thin film micro-batteries. This article summarizes the recent research progress in the thin film anode materials of lithium-ion batteries with high energy densities, which mainly emphasized on preparation, microstructure design and performance enhancement of the Si-, Sn-based alloys and composites, as well as various transition metal oxide thin films with some recent works made in this field by our group. Accordingly, several points for the high energy density thin film anodes were concluded as follows. Nanocrystalline and amorphous structure as well as micro-nano structure tuning could much improve the structure and cycling stability of the pure Si thin film anodes. The cycle performance of Sn-based and Si-based alloy thin films could be enhanced however at the expense of their capacities due to combining with inactive metals. The issues of large initial irreversible capacity loss for the Sn oxide nanocomposites have to be resolved. Most of the nanostructured transition metal oxide thin films had high reversible capacity and good cycleability, however, their high lithiation/delithiation potentials would lower down the energy density of the battery system. Finally, the article also points out that there are still many practical challenges in the high energy density thin film anode, which could be overcome by further exploration of new-type electrode material systems.

high energy density, thin film anodes, silicon based alloys, tin based alloys, transition metal oxides, micro-nano structure design

doi: 10.1360/972013-748