

锂离子电池 Sn 基薄膜负极材料的研究进展

胡仁宗, 刘辉, 曾美琴, 刘江文, 朱敏*

华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640

* 联系人, E-mail: memzhu@scut.edu.cn

2012-03-14 收稿, 2012-04-09 接受

国家自然科学基金(50971060)和中央高校基本科研业务费(2012ZM0001)资助

摘要 薄膜锂离子电池作为各种微电子系统的首选电源被广泛研究. 本文系统综述了近年来锂离子电池 Sn 基薄膜负极材料的研究进展, 着重介绍纯 Sn 薄膜、Sn 基合金和 Sn 基氧化物薄膜的制备与性能. 纯 Sn 薄膜具有高的可逆容量, 但其嵌锂/脱锂过程的巨大体积变化导致循环性能很差, 而且纯 Sn 薄膜的制备方法及其与电解液的界面特性对电极容量衰减有很大的影响. 将 Sn 与非活性过渡金属复合, 虽可有效提高电极循环性能, 但同时带来容量的损失; Sn 与活性成分形成的纳米晶多相复合薄膜负极可在保持高容量的同时, 获得良好的循环性能. 与纯 Sn 薄膜负极相比, Sn 基氧化物薄膜存在纳米 Sn 相原位生成的过程, 因此具有较好的循环稳定性, 但其首次不可逆容量大. 已有的研究进展充分说明, 微纳组织调控能够显著改善上述薄膜电极的性能. 分析和总结现有 Sn 基薄膜负极材料的微观结构和性能之间关系的研究进展, 多相多尺度结构调控应是进一步提高 Sn 基合金薄膜负极的容量和循环稳定性的重要途径.

关键词

锂离子电池
薄膜
负极
Sn 基合金
Sn 基氧化物

锂离子电池具有能量密度大、工作电压高、循环寿命长等优点, 已在生活和生产中的各个领域得到广泛应用. 目前, 它主要向大型化和微型化两个方向发展. 就微型化而言, 主要是开发薄膜型锂离子电池. 这类电池将主要应用于微机电系统、智能卡、人体植入芯片等领域. 与传统锂离子电池一样, 薄膜锂离子电池同样要求电极材料应具有高的比容量和能量密度, 甚至要求更高^[1]. 不同的是, 薄膜锂离子电池有超薄、可弯曲、高能量密度等特性要求, 因此其正极、负极、电解质和集流体均为二维薄膜形态^[2].

金属锂薄膜可用作薄膜锂离子电池的负极, 但是锂的熔点低, 对空气敏感, 极易被氧化; 而且, 锂负极会出现锂枝晶长大, 形成“死锂”或造成电池内部短路等, 这些缺陷限制了锂薄膜负极的应用. 目前商业使用的碳素负极材料则存在能量密度低(372 mAh/g, 760 mAh/cm³)和不易薄膜化等缺点, 也难以满足薄膜锂离子微电池高能量密度的要求^[1]. 因此,

研究者把目标转向具有更高能量密度的金属基或合金薄膜负极材料.

研究表明, 在室温下锂能和许多金属和半金属 M(如 Sn, Mg, Al, Sb, Ge, Si 等)形成金属间化合物, 并获得较高的储锂容量. 但它们与锂形成合金相的过程中, 体积变化很大. 比如, Sn→Li₂₂Sn₅ 相转变的体积膨胀率高达 250%^[3]. 因此, 锂离子的反复嵌入与脱出将导致电极材料产生裂纹, 使电极粉化失效, 最终导致电池的循环性能降低. 研究表明, 如果以活性物质(能与 Li 形成合金相)和非活性物质形成金属间化合物或复合物作为负极材料, 可以提高电极的结构稳定性, 并显著改善合金负极的循环性能^[4]. 此外, 电极材料的组织结构设计和形貌尺度调控也是克服电极体积变化过大的有效方法之一^[5]. 因此, 目前锂离子电池薄膜负极材料的研究重点主要在于寻求新的高容量材料体系、对现有材料体系改性以及薄膜的微观结构设计等. 其中, 具有高理论储锂容量的

Sn 基合金及其氧化物受到了广泛关注. 特别是近几年来, 用不同方法制备各种 Sn 基合金和氧化物薄膜负极, 并将之应用于锂离子微电池成为研究热点并取得了较大的进展. 本文综述近十年来 Sn 基合金、Sn 基氧化物及其他复合物薄膜负极的研究进展.

1 Sn-Li 合金的特性

Sn 基材料是目前最受重视和研究最为广泛的锂离子电池负极替代材料之一. Sn 基负极材料备受关注的的主要原因是 Sn 具有很高的储锂容量. β -Sn 的晶体结构为体心四方结构(空间群为 $I4_1/amd$, 141), 其晶格常数为 $a=0.5831$ nm, $c=0.3182$ nm. 从头赝势平面波法和实验测试均证明, 在操作电位为 1.0~0.3 V vs. Li/Li^+ 的条件下, Sn 和 Li 很容易由电化学反应生成 Li_7Sn_2 , Li_7Sn_3 , $Li_{13}Sn_5$, $Li_{22}Sn_5$ 等多种富锂合金相^[6]. 图 1 给出了 Li 嵌入 Sn 形成不同相时的理论嵌锂电位及其相应容量和体积变化率. 由此可知, 金属 Sn 的贮锂方式为形成 Li_xSn 合金相, 体积变化大, 这与碳材料的形成插层化合物方式且体积变化较小不同. Sn 的理论容量($Li_{22}Sn_5$)为 994 mAh/g, 其合金堆积密度为 75.46 mol/L, 接近金属锂的堆积密度 76.36 mol/L. 因此, Sn 负极材料的体积比容量很高, 达到 7262 mAh/cm³, 接近碳材料的 9 倍. 无论是从质量比容量还是从体积比容量考虑, Sn 基材料都具备了替代碳材料而成为高容量负极材料的基本条件. 这对

于存在厚度限制要求的薄膜电极来说非常重要.

Sn 基材料用于锂离子电池负极, 除其容量高之外, 还具有另外两个突出优点: 其一, 常温条件下, Sn 的嵌锂电位为 0.8~0.3 V vs. Li/Li^+ , 远高于金属 Li 的析出电位, 这样在大电流充放电过程中就不存在因金属 Li 的沉积而产生枝晶的问题; 其二, Sn 基电极材料在充放电过程中没有溶剂共嵌入问题, 因此溶剂的可选择范围要宽得多. 这些优点也是 Sn 基薄膜负极得到广泛和深入研究的重要原因.

2 纯 Sn 薄膜负极及其界面特性

我们首先总结纯 Sn 薄膜负极的制备方法及其电化学性能的研究进展. Morimoto 等人^[7]采用电沉积法在表面粗糙的 Cu 箔基体上制备了多孔 Sn 薄膜负极, 其首次放电容量可达 860 mAh/g, 但循环性能较差, 20 次循环后的可逆容量仅为 200 mAh/g. 此外, 该方法制备的 Sn 薄膜存在较大的首次不可逆容量, 大约为 23%. Inaba 等人^[8]采用原位原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)研究了电沉积 Sn 薄膜负极的不可逆容量的形成原因. 研究发现, Sn 薄膜负极在初始两次循环中表面明显粗糙化, 原有的表面膜遭到破坏, 使得电极活性物质易与电解液反应, 从而造成较大的首次不可逆容量损失. 同样采用原位 AFM 观察, Beaulieu 等人^[9]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

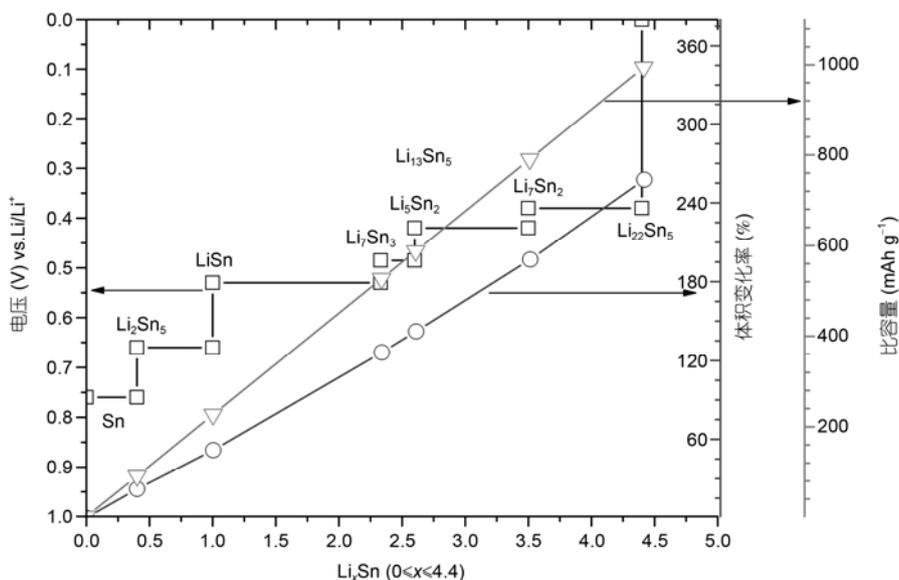


图 1 Li_xSn ($0 \leq x \leq 4.4$)合金相的理论形成电位及其比容量和体积变化率

坏及电解液的消耗是电极循环性能差的关键因素。这些结果揭示出薄膜负极的制备方法及其与电解液的界面特性对其容量衰减有很大影响。

锂离子电池电极的界面特性是指电极与电解液在其表面相互作用形成固态电解质相界面(solid electrolyte interphase, SEI)膜的过程及其特征,其中SEI膜的形成主要与电极材料的性质、表面形貌状态、电解液的组成及电池工作状态有关。它的特性包括稳定性、电阻、阻止电解液进一步反应的能力、锂离子扩散动力学等决定了锂离子脱嵌过程的动力学以及电极/电解液界面的稳定性,电池的循环、自放电等性能。最初的研究认为,SEI膜只存在于石墨碳负极材料。但是后来研究发现它也广泛存在于Sn基负极材料中,并且对电极的性能产生很大的影响。Hassoun等人^[10]通过阻抗法研究了电沉积法制备的Sn薄膜电极的界面特性。结果表明,电解液在Sn薄膜表面的分解和SEI膜的形成与充放电倍率有关。充放电倍率越大,SEI膜越不易形成,且可逆容量越大。当将Sn薄膜负极与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极组装成整体电池进行测试时也发现,Sn薄膜负极表面SEI膜的形成与分解对电池的循环性能和倍率性能具有明显的影响。为了进一步考察Sn电极表面SEI膜的特性及作用,Chiu等人^[11]通过射频磁控溅射法制备了具有纳米颗粒(5~10 nm)组织的非晶Sn薄膜负极,在2.5~0.05 V范围内循环时电极表面可形成较厚的SEI膜,它能有效抑制Sn颗粒的粉化;而用 SnO_2 包覆电极表面形成平整光滑的保护层则可以阻止SEI膜的产生。他们发现形成较厚的SEI膜层或阻止SEI的形成都可以有效地提高该纳米-非晶Sn薄膜电极的循环性能。Ui等人^[12]采用脉冲电沉积法获得平均晶粒尺寸为1 μm 的Sn薄膜,发现该薄膜具有优良的首次循环电化学性能,首次库仑效率高达93.0%,说明因SEI膜形成以及氧化物分解等界面副反应而引起的不可逆容量很小,这与薄膜中的Sn晶粒较大而使之与电解液的接触界面减少有关。但是,该薄膜电极10次循环后容量也明显衰减。

目前所报道的纯Sn薄膜负极主要是采用电沉积法^[7,8,10,12-18]、磁控溅射法^[9,11,19,20]以及脉冲激光沉积法^[21]、电子束蒸发法^[22]和真空蒸发法^[23]制备。如图2所示,它们都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,从图1可知,由

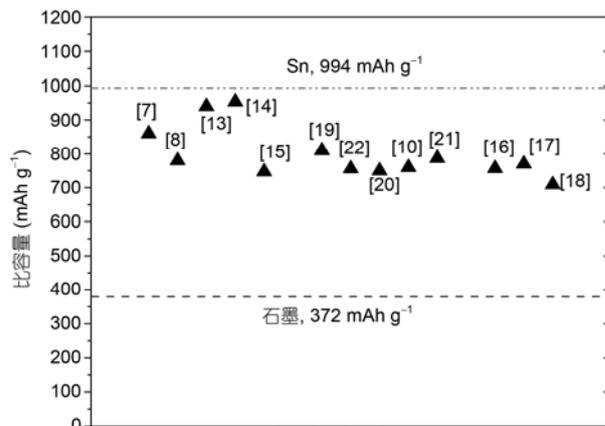


图2 不同方法制备纯Sn薄膜负极的首次放电容量

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、非晶、多孔、片层状等结构都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。

3 Sn基合金薄膜负极及循环性能改善

为了克服纯Sn薄膜负极循环性能差的问题,研究者转向了Sn-M体系金属间化合物或复合物薄膜的制备和研究,其中M主要是指其他活性/非活性(不能嵌锂)金属元素。它们会在Sn发生嵌锂过程中作为缓冲体来缓解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。正是在这一电极设计思想的指导下,各种活性、非活性组元与Sn复合的Sn-M合金薄膜负极得到广泛的研究,并取得很大进展。

3.1 Sn-Cu体系薄膜负极

对于Sn基合金薄膜负极,过去文献报道较多的是采用电沉积法制备的Cu-Sn薄膜。这是因为Cu-Sn合金是最早得到研究并且一度被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^[24]用脉冲沉积法从单一镀液中沉积了不同成分比例的Cu-Sn合金薄膜。研究表明,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。当薄膜中Cu/Sn为3.83时,在0~1.6 V电压区间内40次循环后电极的可逆容量为200 mAh/g,容量保持率为80%。Pu等人^[15]也采用脉冲电沉积法直接制备了Cu/Sn/Cu多层膜负极,通过退火处理后形成 Cu_6Sn_5

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^[7]和Tamura等人^[13]的研究结果相似.

本研究组通过电子束蒸发沉积法制备厚度约为1 μm 的Cu-Sn薄膜, 在200 $^{\circ}\text{C}$ 真空退火10 h后, 薄膜主要由 Cu_3Sn 相组成. 退火后的薄膜电极显示出良好的结构稳定性, 25个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, 使得SEI膜增多, 会产生较大的首次不可逆容量^[22]. 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 相为基体, 且含少量Sn相的多相纳米复合薄膜负极^[25]. 如图3(a)的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)照片所示, 该薄膜存在两种尺寸明显不同的颗粒. 一种是区域1所示粒度2~5 μm 的多边形大颗粒, 它主要分布在薄膜的表层; 另一种是图中区域2所示的团聚小颗粒. 由透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)和选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)分析(见图3(b))可知, 小颗粒团聚区主要是纳米 Cu_6Sn_5 相, 而大颗粒主要是Sn单晶. 图3(c)的TEM高分辨像揭示, 大Sn颗粒表面包覆有一层由纳米晶组成且厚度约为30 nm的 Cu_6Sn_5 相. 具有该特殊结构的薄膜电极显示出很高的放电容量和循环稳定性, 在0~2.0 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.

为了改善 Cu_6Sn_5 合金薄膜负极的快速充放电能

力, Shin等人^[26]利用大电流密度快速电沉积时产生的氢气泡, 在含有亚微米 Cu_6Sn_5 颗粒的薄膜电极上造成三维多孔结构. 这种结构的薄膜具有较好的循环性能和优异的高倍率放电性能. 在电压区间为0~1.5 V, 1 C倍率(0.5 mA/cm²)充放电循环时, 循环30次后的可逆容量仍达400 mAh/g. 当放电倍率高达20 C (10 mA/cm²)时, 它仍有220 mAh/g的放电容量. 同样通过电沉积的方法, 并且结合多孔泡沫Cu基体或多孔碳基模板, Jiang等人^[27], Du等人^[28], Zhao等人^[29]和Ke等人^[30]也制备出三维多孔Cu-Sn薄膜负极, 并获得了较好的循环稳定性和高倍率性能.

图4综合比较了不同方法制备的具有不同结构Sn-Cu体系薄膜负极的容量与循环稳定性. 由此可以看出, Sn-Cu体系薄膜具有明显好于纯Sn薄膜负极的循环稳定性, 这主要得益于电极中的 Cu_6Sn_5 相的嵌/脱锂反应所具有的较好的可逆性和循环稳定性. 然而, 它们的稳定容量远低于Sn和 Cu_6Sn_5 相的理论容量. 显然, 循环稳定性的提高是以牺牲部分Sn的容量为代价的.

3.2 Sn与其他过渡金属元素复合的薄膜负极

Sn与其他非活性/部分活性过渡金属, 如Ni, Co, Mo等构成的二元系薄膜负极也得到研究者的重视. Lee等人^[32]的研究表明, Li与粗晶态 Ni_3Sn_4 反应的活性很低, 而对于纳米晶 Ni_3Sn_4 电极, Li和Sn则可以在 Ni_3Sn_4 晶界进行可逆反应, 且没有容量损失. 此外, Han等人^[33]研究发现, 纳米金属Ni也可以电化学嵌锂生成Li-Ni合金. 因此, 纳米结构Sn-Ni薄膜也具有较高的容量和优异的循环性能. Kim等人^[34]用电子

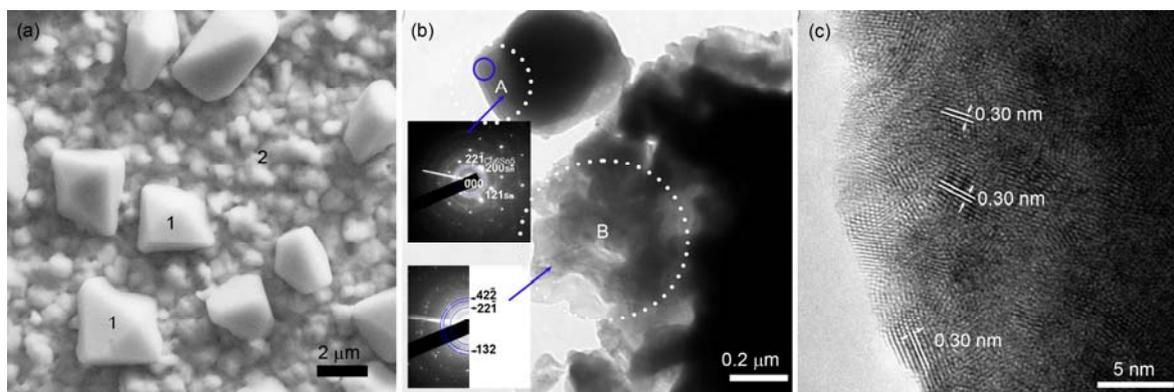


图3 Sn/ Cu_6Sn_5 复合薄膜的SEM图(a), TEM图(b)和(b)中A区域实线圆圈处的高分辨相(c) 区域1和A, 大颗粒; 区域2和B, 团聚小颗粒

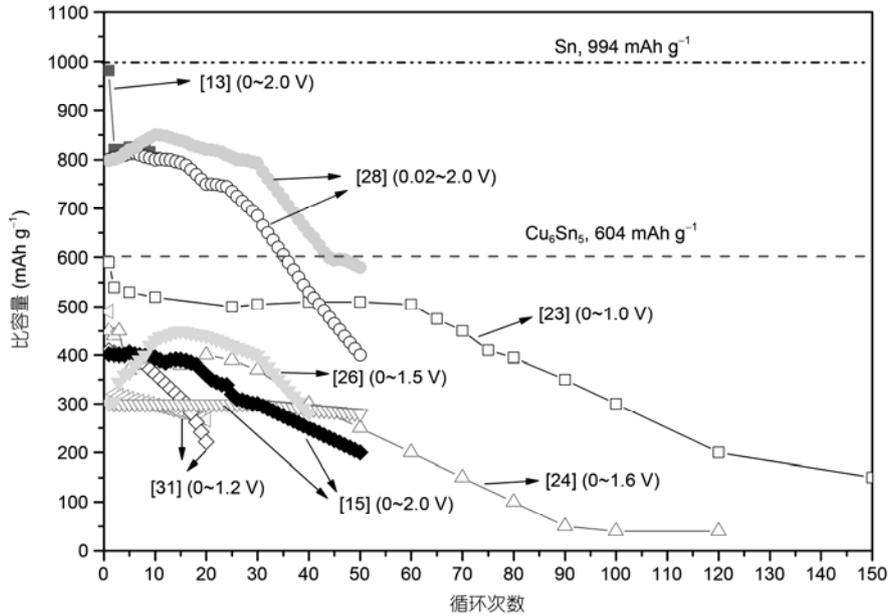


图4 不同方法制备 Sn-Cu 合金薄膜负极的循环性能比较

标示条件为循环电压区间

束蒸发沉积法在 Cu 箔基体上制备了具有纳米晶结构的 Ni_3Sn_2 薄膜负极, 该电极具有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的结构变化. Mukaibo 等人^[35]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 $\text{Sn}_{62}\text{Ni}_{38}$ 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 个循环后可逆容量仍高达 650 mAh/g. 当成分为 $\text{Sn}_{54}\text{Ni}_{46}$ 时, 薄膜主要为亚稳态的 NiSn 相, 电极可逆容量降低^[36]. Crosnier 等人^[37]采用电沉积法在不同电流密度下(0.1 和 20 A/cm^2)沉积了 Sn-Ni 薄膜负极, 研究发现大电流密度沉积薄膜中的活性物质由多相组成, 颗粒尺寸小($<1 \mu\text{m}$)和孔隙度高, 它具有更高的可逆容量和良好的循环性能. 与之相比, 小电流密度沉积的薄膜由单一 Ni_3Sn_2 相组成, 而且膜的致密度高和颗粒尺寸大(约 $5 \mu\text{m}$), 它的可逆容量很低. 据此, 作者认为大电流密度制备的 Sn-Ni 薄膜负极所具有的良好循环性能得益于活性物质颗粒的小尺寸、多孔、多相特征. 同样采用电沉积法, Zhang 等人^[38]在粗糙 Cu 箔基体上制备了厚度约为 $2 \mu\text{m}$ 的 Ni-Sn 薄膜, 并且考察了薄膜沉积温度和热处理条件对该薄膜负极性能的影响. 研究发现, 不同条件制备的薄膜具有不同的表面形貌, 虽然它们均为 Sn_3Ni_4 与亚稳 Ni_xSn_y 两相复合, 但它们的电化学

性能差异明显. 在室温沉积的 Ni-Sn 薄膜致密, 具有菜花状的形貌且有很多由纳米颗粒团聚形成的柱状体, 它的可逆容量超过 650 mAh/g, 但 30 次循环后容量严重衰减; 在 50°C 沉积时的形貌与室温沉积薄膜相似, 但膜层致密度降低, 其循环稳定性有所提高; 当把室温沉积的薄膜在 200°C 退火后, Ni-Sn 薄膜负极表面变得致密而光滑, 虽然其可逆容量降低, 但负极具有了更好的容量保持率, 在 0~1.0 V 范围内 100 次循环后的容量为 314 mAh/g. 电极的循环稳定性明显优于 Hassoun 等人^[39]用电沉积制备的 Ni_xSn_y 的薄膜负极.

研究人员对 Sn-Co 体系也进行了很多探索. Tamura 等人^[40,41]用电化学沉积法分别制备出具有柱状微晶、微岛状结构、纳米晶结构和非晶态 Sn-Co 合金薄膜负极. 对它们电极性能的研究表明, 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. 对于 Sn-Co 体系, 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^[42]采用胶状晶体模板法并结合电化学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 次循环后它的可逆容量仍超过 600 mAh/g. 这是因为大孔型结构的薄膜具有良好的力学稳定性, 可以有效缓冲 Li-Sn 反应过程中的

体积变化. 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^[43]. 这些研究结果表明, 三维多孔结构能够缓冲活性材料在充放电过程产生的体积变化, 抑制活性材料的脱落和坍塌, 从而提高了电极的充放电性能^[44].

Bonakdarpour 等人^[45]用直流磁控溅射法在不同的 Ar 压力条件下制备了 $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜, 并探讨其作为锂离子薄膜微电池负极的可行性. 对 $\text{Li}/\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ 电池充放电循环测试的原位 X 射线衍射分析表明, 当 $x < 0.36$ 时, 75 次循环后 $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜仍无新相生成; 但当 $x > 0.4$ 时, 经 1 次循环后即出现了 Sn 团聚和 Li-Sn 相的生成.

Sn 与 Cu, Ni, Co 等过渡金属均能形成多种 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 的结合能, 因此它们的嵌锂程度很低, 近于非活性. 当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. 大量研究表明, Sn-Ni 和 Sn-Co 体系薄膜的相组成很容易受到薄膜成分和制备条件的影响, 进而影响它们的容量和循环性能. 综合已有的研究结果, 我们可以看到, 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. 因此, 它可望成为一种十分具有开发潜力的负极材料.

3.3 Sn 与活性金属元素复合的薄膜负极

上述 Sn-Cu, Sn-Ni, Sn-Co 等 Sn 基合金薄膜都含有非活性组元或金属间化合物相, 这样必然导致电极容量的损失. 而将 Sn 与其他活性组元(如 Si, C, Al 等)形成化合物或复合物, 则可避免或减少容量损失. 因此, 将 Sn 与活性组元结合的负极也得到广泛研究.

Beaulieu 等人^[46]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, 但它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^[47]; 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^[48]. Hatchard 等人^[49]通过溅射组合搜索技术系统研究了 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Sn}_y$ 薄膜负极的组分、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. Dahn 等人^[50]也报道了添加稀土元素(富 Ce 和富 La 稀土, MM)对 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜负极的影响. 结果表明, 含有 20 at%~40 at% Sn 和 15 at%~20 at% MM 的非晶薄膜具有优异的容量保持率, 其可逆容量约 800 mAh/g.

Zhao 等人^[51]通过磁控溅射法制备了不同含 C 量 (0, 3.2 wt%, 6.0 wt% 和 11.8 wt%) 的 Sn-C 薄膜负极, 考察含 C 量对薄膜负极的容量和循环性能的影响. 虽然 Sn-6wt%C 薄膜具有相对较高的放电容量和循环稳定性, 但是经过 10 次循环后, 该薄膜负极仍损失了超过 15% 的放电容量. 与之相比, Marcinek 等人^[52]通过微波脉冲化学气相沉积法制备的 Sn/C 薄膜负极则显示出良好的电化学性能. TEM 观察证实, 该薄膜具有纳米 Sn 颗粒 (1~5 nm) 均匀分散于石墨碳材料中的纳米相复合结构. 1/25 C 和 5 C 倍率放电时, 0~1.1 V 区间内的可逆容量分别为 423 和 297 mAh/g. 当 1 C 倍率充放电时, 经过 500 次循环后, 该 Sn/C 薄膜负极仍能保持 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. 本文作者直接以 TiNi 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^[53], 其 TEM 形貌与结构示意图如图 5 所示. 该复合薄膜负极的首次不可逆容量较低, 1/10 和 12 C 的放电容量分别为 1872 和 472 mAh/g; 截止电压为 0.01~1.5 V 时, 在 1 C 倍率下 40 次循环后的稳定容量超过 600 mAh/g. 研究表明, 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, 提高复合薄膜负极的循环稳定性.

本课题组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^[54]. 研究发现, 电子束蒸发沉积 Al-Sn 薄膜的形貌与其成分有很大的内在联系, 不同成分的薄膜具有不同的 Al 和 Sn 分布形貌. 而该合金体系薄膜的容量特性与循环性能与

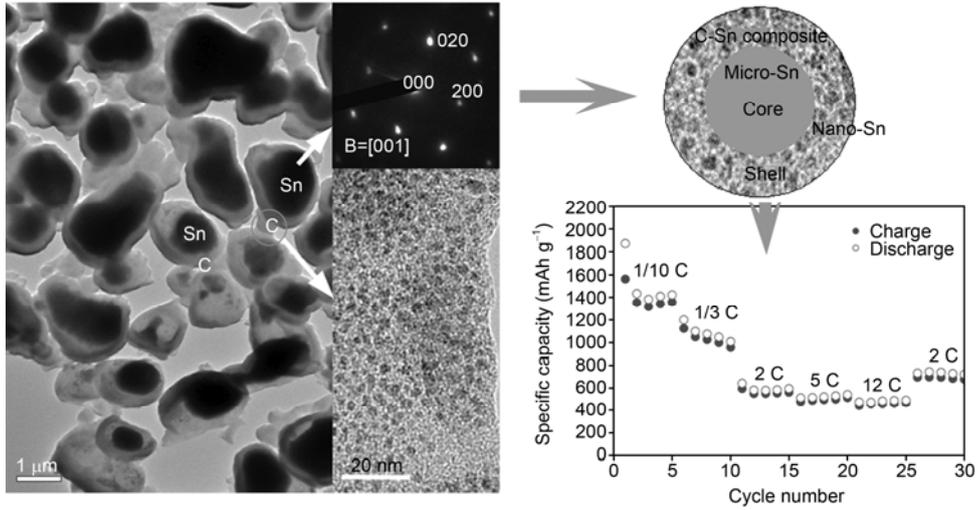


图5 电子束蒸发沉积 Sn-C-Ni 复合薄膜的多尺度核/壳结构与倍率性能^[53]
 Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC)

其成分有很大关系(见图6)。由图7(a)所示的 SEM 图可见, Al-40wt%Sn 薄膜中的大部分 Sn 颗粒都具有多面体的形状特征。其中分散在 Al 基体中的这些大 Sn 颗粒都为单晶体(见图7(b)插图)。对 Al 晶体颗粒进行高倍观察时发现, 如图7(c)所示, 许多纳米 Sn 相小颗粒均匀分散在 Al 基体中。这表明 Al-40%Sn 薄膜负极中的 Sn 相具有两种不同的形貌特征, 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, 它获得了 600 mAh/g 的稳定可逆放电容量^[55,56]。但我们发现, 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。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。

根据上述的研究成果可认识到, 对于 Sn 基金属

薄膜负极, 通过控制制备工艺使其获得晶态结构, 特别是纳米晶多相复合结构, 可以获得较好的循环性

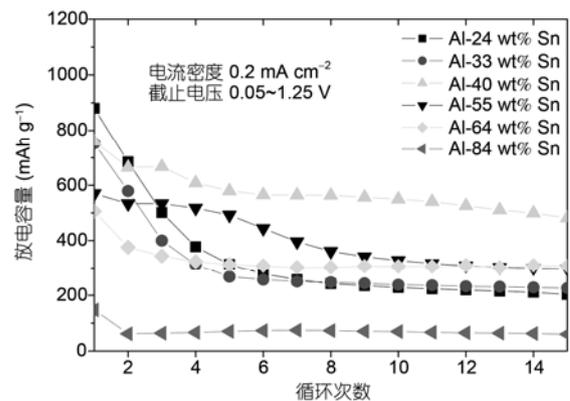


图6 不同成分 Al-Sn 薄膜的循环性能

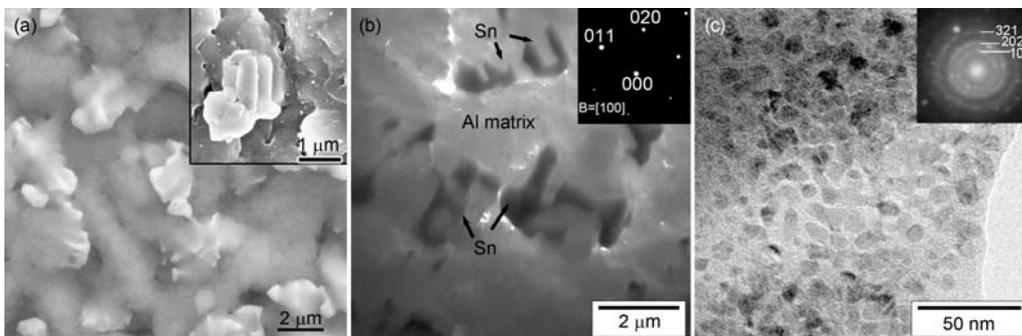


图7 Al-40wt%Sn 薄膜的 SEM 图(a), TEM 图(b)和 Al 基体中纳米 Sn 颗粒的高倍放大像(c)
 Reprinted with permission from [56]. Copyright 2009 American Chemical Society

能. 原因在于纳米晶颗粒的绝对体积变化相对较小, 从而产生的机械应力较小, 故薄膜电极在循环过程中其结构不致遭到大的破坏. 因此, 通过模板法等方法制备具有纳米结构的 Sn 基金属薄膜负极的研究目前备受关注^[57,58], 但该类电极的制备需要涉及到较为繁琐的 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 Sn 基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.

4 Sn 基氧化物薄膜负极

SnO_2 跟 Li 发生反应时首先生成 Li_2O 和金属 Sn 相^[59], 这个过程实际上是纳米 Sn 相原位生成的过程. 在随后的反应中惰性 Li_2O 相成为纳米 Sn 颗粒嵌埋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. 显然, 惰性的 Li_2O 的存在会导致容量的损失. 对于纯 SnO_2 , 其理论容量是 782 mAh/g, 比纯 Sn 低 210 mAh/g. 当然, 如能实现这个容量稳定的释放, 这仍是一个令人满意的体系. Santos-Pena 等人^[60]研究了 sol-gel 法制备的 SnO_2 和掺 Sb 的 SnO_2 薄膜负极的电化学性能, 结果表明, 掺杂 5% Sb 的 SnO_2 薄膜在 0.05~1.2 V 范围内 75 次循环后的可逆容量为 250 mAh/g, 而 SnO_2 薄膜的容量在几次循环后却严重衰减. 作者认为掺 Sb 使 SnO_2 晶粒尺寸减小且抑制了循环过程中的晶粒长大; 同时, 掺 Sb 提高了电极的电导率进而改善了首次循环时的电极活性. 他们用化学气相沉积法制备的晶态 SnO_2 薄膜具有较好的循环性能, 在 0.15~1.15 V 区间循环 100 次后, 电极的可逆容量仍可达 500 mAh/g^[61]. Mohamedi 等人^[62]用静电热喷镀法制备了非晶 SnO_2 薄膜, 然后在 500°C 空气中去应力退火. 薄膜电极在 0.05~2.50 V 之间充放电循环时, 容量高达 1300 mAh/g, 但容量衰减快. 但在 0~1.0 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 的高电流密度下, 也能获得 500 mAh/g 的稳定可逆容量. Zhao 等人^[63]首次采用喷墨印刷技术制备了 SnO_2 薄膜负极. 在 33 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 恒定电流密度和 0.05~1.2 V 截止电压条件下, 将厚度为 2.3 $\mu\text{m}/10$ 层的薄膜进行电池测试, 该薄膜负极首次放电容量为 812.7 mAh/g, 较 SnO_2 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^[64]采用直接静置法在 Pt 基体上制备的纳米结构 SnO_2 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.

除了使用溶胶沉积、喷涂等方法外, 采用物理气相沉积法制备 Sn 基氧化物薄膜负极的研究也很广泛. Nam 等人^[65]用射频磁控溅射法制备了 SnO_2 薄膜, 然后进行还原处理. 所制得的薄膜电极材料具有较高的可逆容量和良好的循环性能, 在 0~1.2 V 电压范围内 75 次循环后可逆容量仍超过 400 mAh/g. 为了进一步提高该薄膜电极的性能, 他们还在 SnO_2 薄膜上蒸发沉积了金属 Li 而形成了“Li 反应 SnO_2 薄膜”^[66], 其目的是促使薄膜制备过程中 Li 跟氧发生反应而直接原位形成 Sn 分散于 Li_2O 基体的结构. 经研究发现, 在 0.8 V vs. Li/Li⁺ 附近, 该薄膜不出现任何生成 Li_2O 和 Sn 的不可逆副反应, 其首次库仑效率大约为 60%, 这比 $\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$ 层状结构薄膜和 $\text{Sn}-\text{Li}_2\text{O}$ 共溅射薄膜的要高. 但在 0~1.2 V 截止电压内, “Li 反应 SnO_2 薄膜”的 500 周次循环特性比其他两种薄膜差. Li 等人^[67]用真空热蒸镀结合热氧化法, 在不同的温度下制备了纳米晶 Sn 氧化物薄膜. 在 600 和 800°C 条件下制备的 Sn 氧化物薄膜都具有较好的电化学性能, SnO 膜和 SnO_2 膜的可逆容量分别达到 825 和 760 mAh/g.

虽然首次放电反应后生成的 Li_2O 基体可以对 Sn 相起到保护作用, 但当薄膜中 SnO_2 等的晶粒过大时, 薄膜负极的循环性能也较差. 为了改善 Sn 基氧化物薄膜的循环特性, 人们对其进行了掺杂处理和包覆处理. Kim 等人^[68]采用电子束蒸发沉积法, 分别在 Si/Mo 基体上制备了 SnO_2 和掺 Si 的 SnO_2 薄膜. 研究表明, 两种薄膜都由短程有序的纳米晶构成, 它们具有良好的嵌锂能力, 但薄膜的循环性能与截止电压有关. 在 0.1~0.8 V 电压范围内, 掺 Si 的 SnO_2 薄膜 200 次循环后仍能保持 400 mAh/g 的可逆容量, 但纯 SnO_2 的容量则衰减到了 200 mAh/g. 研究表明薄膜中的 Si 起了很大的作用, 它促进 Li-Si-O 网络非晶物的形成^[69], 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 SnO_2 薄膜中掺 Sb 的作用机理相似^[60]. Zhang 等人^[70]则直接采用静电喷涂法, 制备出具有网状多孔结构的非晶 $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ 薄膜负极. 当薄膜中 SiO_2 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, 远高于纯 SnO_2 薄膜的 174 mAh/g. 研究表明, SiO_2 的添加促进了 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. Ahn 等人^[71]通过射频磁控溅射法在 SnO_2 薄膜负极上沉积了 Ta_2O_5 保护膜,这样可以有效地减缓 SnO_2 容量的衰减速度,获得良好的循环性能. 作者认为这是由于循环过程中 Ta_2O_5 保护层为 Li 离子提供利于传输的扩散通道.

尽管 Sn 基氧化物薄膜负极的放电容量比较大,但是由于首次循环中都要涉及到形成不可逆 Li_2O 骨架的反应,因此普遍存在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 Li_2O 骨架,促使低熔点 Sn 聚集成簇而使循环性能严重恶化.

5 其他 Sn 基化合物薄膜负极

由于薄膜材料常显示出很多与块体材料不相同的性能,许多研究者对其他一些功能性 Sn 基化合物薄膜材料的嵌锂电化学性能进行了尝试性研究. 比如:尝试用 Sn 与 VIA 族元素(S, Se)等的化合物薄膜作为负极.

Li 等人^[72]采用旋涂法制备了 SnS/C 网状纳米复合薄膜负极. 它具有极高的首次库仑效率和优良的循环稳定性,0~3.0 V 区间内 40 次循环后的充放电容量分别为 531.3 和 542.3 mAh/g,这主要得益于超细纳米 SnS 颗粒在碳基体中的良好分散性. 薛明喆等人^[73]用脉冲激光沉积法制备了 SnSe 薄膜,当基片温度为 200℃时,薄膜主要由晶态的 SnSe 组成. 该薄膜电极能够和 Li 发生可逆反应,放电时形成 Li_xSn 和 Li_2Se ,但充电过程能重新生成 SnSe 相,表现出不同于 Sn 氧化物和硫化物的电化学特性. 该薄膜的首次放电容量较低,仅为 498 mAh/g,0.01~2.5 V 电压区间 30 次循环之后的放电容量为 260 mAh/g. Park 等人^[74]也研究了磁控阴极溅射 Sn_4N_3 薄膜的负极行为,结果发现该薄膜材料的循环性能与不可逆容量之间有一定的关系. 随着首次不可逆容量的增加,随后的循环性能会有较大的改善. 通过 XRD 分析确定,在首次循环中的不可逆反应与氮化物的分解有关,分解后的氮与锂进行了反应,产生了不可逆容量;在后续循环中,只有金属 Sn 参与了充放电反应,而且循环性能较好. 这与 SnO_2 的嵌锂机理相似.

除此之外,Sn 与其他氧化物复合的多元体系薄膜负极的研究,如 Sn-Ag-O ^[75], Sn-Co-O ^[76]等,也见

有报道,这里不再一一赘述.

6 Sn 基薄膜负极存在的问题及展望

从以上对目前已取得的研究进展的分析总结可以看出,近年来在探索 Sn 基材料体系作为锂离子电池薄膜负极的研究上取得了巨大的进展. 许多薄膜材料都显示出良好的电化学特性,在单方面性能或一定程度上满足了作为薄膜锂离子电池负极的要求,但都远未达到实用化的程度.

作为薄膜微电池的负极材料,需要的是高能量密度和高循环寿命的结合,但目前所报道的大部分负极薄膜材料都存在首次容量损失大(即首次库仑效率低)和容量衰减过快(即循环性能差)等方面的问题. 其中产生这些问题的原因是多方面的,但主要是因为脱嵌锂反应循环过程中,负极材料体积变化过大导致膜层结构的破坏,以及与电解液的接触反应导致薄膜电极表面形貌的改变. 这些问题的产生和原因的分析大都是基于有机液体电解质环境的. 因此,研究人员尝试通过研究有机液体电解质的添加剂、聚合物电解质、室温离子液体电解质、无机固体电解质、水系电解质等方法来改善电解质与电极材料的相容性问题. 但需要指出的是,薄膜微电池都趋于固态化,电极材料与电解质的界面属于固态接触,因此还会出现新的问题,现有薄膜材料的实际应用也会面临新的挑战.

对于薄膜负极的研究,除了继续探索新的高容量材料体系和改进现有的材料体系外,也应侧重于薄膜电极的膜层内部微观结构设计,努力降低电极工作过程中的体积效应,保持电极的完整性. 我们认为,多尺度多相复合结构的 Sn 基合金薄膜负极将可能兼顾容量和循环两方面的性能. 因为多尺度结构有利于减缓电极材料的体积变化和应力释放;而活性物质的多相复合既可能提高 Sn-M 合金电极的可逆容量,又能维持电极结构的稳定性. 更重要的是,薄膜制备技术和微加工技术的发展,特别是材料纳米尺寸研究上的突破,改变了人们对无机材料的化学/电化学反应原有的认识,将能拓宽人们对锂离子电池薄膜负极材料和负极薄膜制备工艺的选择范围,这些将能有效推动满足各方面性能要求的薄膜负极材料的实用化. 因此,性能优异的薄膜锂离子电池的商业化的前景光明.

参考文献

- 1 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
- 2 Bates J B, Dudney N J, Neudecker B, et al. Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 33–45
- 3 Tirado J L. Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: State-of the art and future prospects. *Mater Sci Eng R*, 2003, 40: 103–136
- 4 Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim Acta*, 1999, 45: 31–50
- 5 Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 13–24
- 6 Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagram [M/CD]. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 1996
- 7 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
- 8 Inaba M, Uno T, Tasaka A. Irreversible capacity of electrodeposited Sn thin film anode. *J Power Sources*, 2005, 146: 473–477
- 9 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
- 10 Hassoun J, Reale P, Panero S. The role of the interface of tin electrodes in lithium cells: An impedance study. *J Power Sources*, 2007, 174: 321–327
- 11 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
- 12 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
- 13 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
- 14 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 基金属负极. *金属学报*, 2007, 43: 775–779
- 15 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
- 16 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
- 17 Park J W, Eom J Y, Kwon H S. Charge-discharge characteristics of a layered-structure electroplated Cu/Sn anode for Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 1825–1828
- 18 樊小勇, 庄全超, 许金梅, 等. 锂离子电池薄膜锡负极材料的制备及容量衰减机理研究. *化学学报*, 2007, 65: 165–169
- 19 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
- 20 李昌明, 黄启明, 张仁元, 等. 电沉积制备的两种形貌 Sn 薄膜锂离子嵌入电极性能比较. *金属学报*, 2007, 43: 515–520
- 21 Song S W, Baek S W. Electrochemical thin film studies of Sn metals for rechargeable lithium batteries. *ECS Trans*, 2008, 11: 71–78
- 22 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. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 3377–3385
- 23 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: 43–47
- 24 Beattie S D, Dahn J R. Single bath, pulsed electrodeposition of copper-tin alloy negative electrodes for lithium ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A894–A898
- 25 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
- 26 Shin H C, Liu M L. Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 582–686
- 27 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
- 28 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
- 29 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
- 30 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

- 31 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
- 32 Lee H Y, Jang S W, Lee S M. Lithium storage properties of nanocrystalline Ni_3Sn_4 alloys prepared by mechanical alloying. *J Power Sources*, 2002, 112: 8–12
- 33 Han X Y, Zhang F, Xiang J F, et al. Preparation and electrochemical performance of micro-nanostructured nickel. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 6161–6165
- 34 Kim Y L, Lee H Y, Jang S W, et al. Nanostructured Ni_3Sn_2 thin film as anodes for thin film rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2003, 160: 235–240
- 35 Mukaibo H, Sumi T, Yokoshima T, et al. Electrodeposited Sn-Ni alloy film as a high capacity anode material for lithium-ion secondary batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: A218–A220
- 36 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
- 37 Crosnier O, Brousse T, Dcvaux X, et al. New anode systems for lithium ion cells. *J Power Sources*, 2001, 94: 169–174
- 38 Zhang D W, Yang C G, Dai J, et al. Fabrication of Sn-Ni alloy film anode for Li-ion batteries by electrochemical deposition. *Trans Non-ferrous Metals Soc Chin*, 2009, 19: 1489–1493
- 39 Hassoun J, Panero S, Scrosati B. Electrodeposited Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 160: 1336–1341
- 40 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
- 41 Tamura N, Kato Y, Mikami A, et al. Study on Sn-Co alloy electrodes for lithium secondary batteries II. Nanocomposite system. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A2227–A2231
- 42 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
- 43 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
- 44 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
- 45 Bonakdarpour A, Hewitt K C, Turner R L, et al. Electrochemical and *in-situ* XRD studies of the lithium reaction with combinatorially sputtered $\text{Mo}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.50$) thin films. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A470–A483
- 46 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
- 47 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
- 48 Hatchard T D. Study of the electrochemical performance of sputtered $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ film. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1628–1635
- 49 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 State Lett*, 2003, 6: A129–A132
- 50 Dahn J R, Mar R E, Fleischauer M D, et al. The impact of the addition of rare earth elements to $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ negative electrode materials for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1211–A1220
- 51 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
- 52 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
- 53 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
- 54 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
- 55 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
- 56 Hu R Z, Shi Q, Wang H, et al. Influences of composition on the electrochemical performance in immiscible Sn-Al thin films as anodes for lithium ion batteries. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18953–18961
- 57 Bazin L, Mitra S, Taberna P L, et al. High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources*, 2009, 188: 578–582

- 58 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
- 59 Idota Y, Kubota T, Matsufuji A. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 1997, 276: 1395–1397
- 60 Santos-Pena J, Brousse T, Sanchez L, et al. Antimony doping effect on the electrochemical behavior of SnO₂ thin film electrode. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 232–234
- 61 Brousse T, Retoux R, Herterich U, et al. Thin-film crystalline SnO₂-lithium electrodes. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1–4
- 62 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
- 63 Zhao Y M, Zhou Q, Liu L, et al. A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO₂ anode for rechargeable lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 2639–2645
- 64 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
- 65 Nam S C, Yoon Y S, Yun K S, et al. Reduction of irreversibility in the first charge of tin oxide thin film negative electrodes. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A220–A223
- 66 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
- 67 Li Y N, Zhao S L, Qin Q Z. Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2003, 114: 113–120
- 68 Kim Y I, Lee W H, Moon H S, et al. Effect of Si addition to thin-film SnO₂ micro-battery anodes on cycling performance. *J Power Sources*, 2001, 101: 253–258
- 69 Kim Y I, Yoon C S, Park J W. Microstructural evolution of electrochemically cycled Si-doped SnO₂-lithium thin-film battery. *J Solid State Chem*, 2001, 160: 388–393
- 70 Zhang J, Chen L B, Li C C, et al. Amorphous SnO₂-SiO₂ thin films with reticular porous morphology for lithium-ion batteries. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 264102–264104
- 71 Ahn H J, Kim Y S, Seong T Y. Improvement of the electrochemical properties of SnO₂ electrodes for lithium rechargeable battery using protective Ta₂O₅ thin films. *Solid-State Ionics*, 2005, 176: 699–702
- 72 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
- 73 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
- 74 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
- 75 黎阳. 锂离子电池 SnS 负极及 Sn-Ag-O 等薄膜负极的制备与电化学性能研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2006. 80–101
- 76 Zhu J X, Guo Z P, Zhang P, et al. Highly porous reticular tin-cobalt oxide composite thin film anodes for lithium ion batteries. *J Mater Chem*, 2009, 19: 8360–8365