

锑硅纳米复合薄膜作为钠离子电池 负极材料的电化学行为研究

肖娜¹, 潘洋¹, 宋云¹, 吴晓京¹, 傅正文², 周永宁¹

(复旦大学 1. 材料科学系; 2. 化学系, 激光化学研究所, 上海 200433)

摘要: 近年来, 合金作为钠离子电池的负极材料具有较高的比容量而受到广泛关注。然而, 硅与钠离子的电化学反应活性很低, 硅基合金型负极材料鲜有报道。本研究通过脉冲激光沉积技术制备了锑硅(Sb-Si)纳米复合薄膜, 并对其作为钠离子电池负极材料的电化学性能和反应机理进行了研究。电化学性能表征发现, 锑硅纳米复合薄膜在 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 循环 100 次后能保持约 $0.011 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ ($270 \text{ mAh}/\text{g}$) 的可逆比容量, 远优于同样方法和条件下制备的单质锑和单质硅薄膜电极的电化学性能。进一步的研究表明, 在放电过程中, Sb 和 Si 分别和钠离子发生合金化反应生成了 Na_3Sb 和 NaSi 的纳米晶。在充电过程中, Na_3Sb 和 NaSi 纳米晶发生可逆的脱钠反应, 重新形成单质 Sb 和 Si 纳米晶粒。大量存在于锑硅纳米复合薄膜中的异质晶界有利于钠离子的扩散和输运, 从而提高了纳米复合薄膜电极的电化学性能。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 锑硅复合材料; 薄膜; 脉冲激光沉积

中图分类号: TQ15 文献标识码: A

Electrochemical Behavior of Sb-Si Nanocomposite Thin Films as Anode Materials for Sodium-ion Batteries

XIAO Na¹, PANG Yang¹, SONG Yun¹, WU Xiao-Jing¹, FU Zheng-Wen², ZHOU Yong-Ning¹

(1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Recent years, alloy attracted significant research interest as anode materials for room temperature sodium-ion batteries, due to its high specific capacity and low cost. Among them, the study of Si-based alloy anodes are very limited, owing to the low electrochemical reactivity of Si with Na ions. In this study, Sb-Si nanocomposite thin films were successfully prepared by pulsed laser deposition. Their electrochemical performance and reaction mechanism were studied as new anode materials for sodium ion batteries. They exhibited a reversible specific capacity of about $0.011 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ (corresponding to $270 \text{ mAh}/\text{g}$) over 100 cycles at a rate of $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, which is much higher than those for pure Si or Sb thin films prepared under the same condition. The investigation of electrochemical reaction mechanism reveals that Na_3Sb and NaSi nanocrystallines are formed after discharge, due to the alloying reaction between the Sb-Si films and Na. During the recharge process, Na_3Sb and NaSi phases both decompose and form Sb and Si nanocrystallines again, respectively. It is proposed that heterogeneous grain boundaries existing in the Sb-Si nanocomposite thin films are beneficial to Na-ion transportation, thus enhance the electrochemical performance of the nanocomposite thin film electrode.

收稿日期: 2017-07-03; 收到修改稿日期: 2017-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(51502039) National Natural Science Foundation of China (51502039)

作者简介: 肖娜(1992-), 女, 硕士研究生. E-mail: 15210300014@fudan.edu.cn

通讯作者: 周永宁, 青年研究员. E-mail: ynzhou@fudan.edu.cn

Key words: sodium-ion battery; anode material; Sb-Si nanocomposite; thin film; pulsed laser deposition

锂离子电池以能量密度大、循环寿命长和自放电率低等特点被广泛运用于移动电子产品、电动汽车和电网储能等各个领域^[1-4]。随着市场对锂离子电池需求的逐渐增大,有限的锂矿资源势必会成为锂离子电池发展的瓶颈,并导致成本随之上升^[5]。由于钠与锂的化学性质相似,且钠资源广泛分布于地壳和海洋中,成本低廉,因此钠离子电池是最具潜力的锂离子电池替代品之一,尤其适用于大规模储能领域^[6-9]。但是,由于钠的标准电极电位比锂高 0.3 V,导致钠离子电池的能量密度相对锂离子电池偏低^[10-11]。并且,钠的离子半径比锂大 1/3 左右,离子传输动力学差,这使得许多在锂离子电池中应用广泛的负极材料在钠离子电池上电化学性能不佳,例如石墨^[12-13]。近几年,基于合金化反应的金属负极材料以其较高的比容量而受到广泛关注,例如金属锡和锑,它们能够和钠反应形成 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 、 Na_3Sb 合金,分别具有高达 847 和 660 mAh/g 的比容量^[14-19]。但是这些金属材料在充放电过程中,体积会发生剧烈的膨胀和收缩,导致活性物质粉化,颗粒间失去电接触,循环性能较差,从而制约了其作为钠离子电池负极材料的发展。

在锂离子电池中,硅是一种极具潜力的高比容量负极材料^[20-24],但先前研究发现,将硅用作钠离子电池负极材料时,它几乎没有电化学活性^[25-26]。然而,Xu 等^[27]通过化学气相沉积的方法制备了非晶态和结晶态混合的硅纳米颗粒,将其用作钠离子电池负极材料,获得了 248 mAh/g 的可逆容量,证明纳米尺度的硅在钠离子电池中具有一定的电化学活性。

由于沉积在导电衬底上的薄膜无需添加粘结剂和导电剂即可直接作为电池的负极,因此相较于粉体材料而言,薄膜是一个用来研究材料本身电化学特性的理想体系^[28]。本工作运用脉冲激光沉积技术(PLD)制备了锑硅(Sb-Si)纳米复合薄膜,并将其应用到钠离子电池中,研究 Sb-Si 纳米复合薄膜材料的电化学性能。并通过扫描电子显微镜(SEM)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)表征充放电前后 Sb-Si 纳米复合薄膜的结构、成分和形貌,研究 Sb-Si 纳米复合薄膜电极的电化学反应机理。

1 实验方法

1.1 材料合成

Sb-Si 纳米复合薄膜是在氩气氛下通过 PLD 技

术沉积在不锈钢衬底上。实验装置如前文所述^[29]。将硅粉($\geq 99.0\%$)和锑粉(99.5%)按摩尔比 1:1 混合研磨后压制成直径为 13 mm 的圆片状靶材。由 Nd:YAG (Spectra Physics GCR-150)产生波长为 355 nm 的激光束,其脉宽为 5 ns,重复频率为 10 Hz,能量密度为 2.5 J/cm^2 。激光与靶材表面法线形成 45° 入射角,靶材表面与衬底基片距离为 4 cm。制备薄膜时将沉积室抽真空至 $6.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,再通入氩气,控制在 10 Pa,不锈钢基片加热到 150°C ,沉积时间为 30 min。由 PLD 技术沉积得到的 Sb-Si 纳米复合薄膜厚度约为 100 nm,质量约为 0.04 mg。复合薄膜中 Sb 和 Si 的摩尔比通过电感耦合等离子体技术(ICP)进行了表征,约为 1:1.2(Sb:Si)。

1.2 材料表征

使用全自动电子分析天平(Quintix 35-1CN, Sartorius)测试 Sb-Si 纳米复合薄膜的质量。具体测量方法为:称量薄膜沉积前后基片的质量,取其差值得到薄膜的质量。为了减少误差,每个样品测量 5 次,取其平均值。使用 Cambridge S-360 进行扫描电子显微镜(SEM)表征。使用 JEM 2011 TEM 进行选区电子衍射(SAED)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)测试,加速电压为 200 kV。采用三电极体系测试薄膜电极的电化学性能,Sb-Si 纳米复合薄膜为工作电极,高纯度金属钠为对电极和参比电极。电解液为 1 mol/L 的 NaClO_4 /(EC+DEC+FEC)溶液(EC: Ethylene Carbonate, 碳酸乙烯酯; DEC: Diethyl Carbonate, 碳酸二乙酯; FEC: Fluoroethylene Carbonate, 氟代碳酸亚乙酯),其中 EC、DEC 和 FEC 按体积比 1:1:0.05 混合。整个电池在充有干燥高纯氩气的手套箱中完成组装。在室温下使用 LAND CT2001A 电池测试系统进行电池的恒电流充放电测试,测试电压范围为 0.1~2.0 V。使用 CHI660A 电化学工作站(CHI Instruments, TN)测试循环伏安性能和电化学交流阻抗(EIS)。

2 结果与讨论

用 Sb-Si 纳米复合薄膜作为钠离子电池的负极材料,在 0.1~2.0 V 电压范围的恒电流充放电曲线如图 1(a)所示,电流密度为 $10 \mu\text{A/cm}^2$ 。在首次放电过程中,Sb-Si 纳米复合薄膜在 0.5 V 左右有一个明显的放电平台,首次放电容量约为 0.039 mAh/cm^2 。首次充电过程中,在 0.75 V 处有一个充电平台。此外,在 1.5 V 左右的较高电位也能观察到一个很小的充

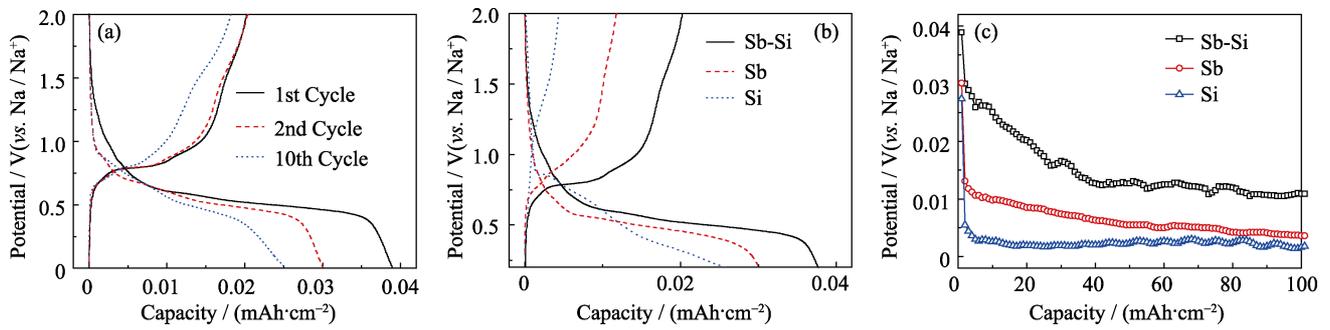


图 1 Sb-Si 纳米复合薄膜作为钠离子电池负极在电流密度为 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下的恒电流充放电曲线(a); Sb-Si 纳米复合薄膜、Sb 薄膜和 Si 薄膜首次恒电流充放电曲线(b); Sb-Si 纳米复合薄膜、Sb 薄膜和 Si 薄膜的循环容量图(c)

Fig. 1 Galvanostatic charge-discharge profiles of the as-deposited Sb-Si nanocomposite thin film at a current density of $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (a); The first galvanostatic charge-discharge profiles of the as-deposited Sb-Si nanocomposite thin film, pure Sb film and pure Si film (b); Cycling performance of Sb-Si nanocomposite thin film, pure Sb film and pure Si film (c)

电平台, 这可能对应于多步脱钠过程。在第二次放电过程中, 放电平台变得倾斜, 第二次放电容量约为 $0.03 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 。在随后的循环过程中, 充放电容量逐渐衰减, 但平台电压基本保持不变。第 10 次循环的放电容量约为 $0.025 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 。

图 1(b)和(c)是 Sb-Si 纳米复合薄膜、Sb 薄膜和 Si 薄膜在 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 首次循环充放电曲线及前 100 次循环放电容量的比较。从图 1(b)中可以看出, Sb-Si 纳米复合薄膜的放电曲线和 Sb 薄膜的放电曲线形状比较接近, 平均电位略高一些。表明在 Sb-Si 纳米复合薄膜中, Sb 是主要的容量贡献者。Si 薄膜的首次放电容量约为 $0.027 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, 但充电过程容量衰减超过 80%, 表明单质 Si 薄膜首次不可逆非常严重。与单质 Sb 和单质 Si 薄膜电极相比, Sb-Si 纳米复合薄膜电极具有更大的容量和更高的首次库伦效率。表明 Sb 和 Si 在纳米尺度的复合具有协同效应, 能有效提高其电化学性能。

图 1(c)中, Sb-Si 纳米复合薄膜的放电容量在前 40 次充放电循环过程中有较明显的衰减, 从首次放电的 $0.039 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 衰减到第 40 周的 $0.013 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 。但在 40 周以后, 放电容量衰减有明显改善, 循环

100 次以后仍能保持在 $0.011 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 。相比之下, 同样条件下制备的 Sb 薄膜和 Si 薄膜的电化学性能比较差, 100 次循环后放电容量都低于 $0.004 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 。显然, 相较于单质 Sb 和单质 Si, Sb-Si 纳米复合薄膜在比容量和循环性能上都有显著的提升。

图 2(a)是 Sb-Si 纳米复合薄膜在 $0.1\sim 2.0 \text{ V}$ 之间的循环伏安特性曲线, 扫描速率为 $0.2 \text{ mV}/\text{s}$ 。在首次放电过程中, 0.8 和 0.5 V 处分别有一个还原峰。相比之下, 单质 Sb 薄膜在首次放电过程中有三个还原峰(图 2(b)), 分别位于 0.7 、 0.5 和 0.3 V , 结合之前关于 Sb 作为钠电池负极的报道^[16], 其中 0.7 V 的峰对应于形成固态电解质界面(SEI)膜, 0.5 和 0.3 V 处的还原峰对应于 Sb 和 Na 的合金反应。单质 Si 薄膜在首次放电过程中 0.8 V 处有一个很宽的还原峰, 其中既包含了形成 SEI 膜, 也包含了部分 Si 和 Na 的合金化反应^[27]。所以, 本课题组推测 Sb-Si 复合薄膜中 0.8 V 处的较弱的还原峰对应于首次放电过程中形成 SEI 膜以及部分 Si 与 Na 的合金化反应。 0.5 V 处较强的还原峰对应于 Sb 和 Na 的合金化反应。

在充电过程中(图 2(a)), Sb-Si 纳米复合薄膜在 0.8 V 左右出现了一个明显的氧化峰, 同时在 1.0 和

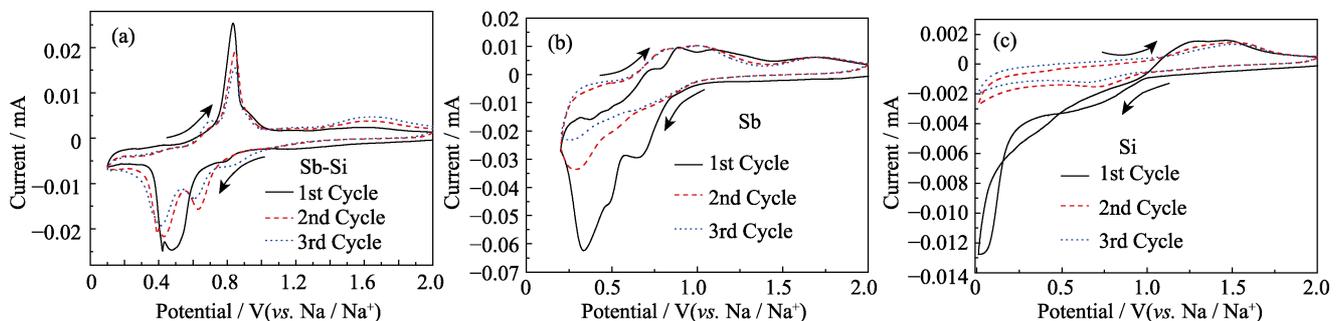


图 2 Sb-Si 纳米复合薄膜(a)、单质 Sb 薄膜(b)和单质 Si 薄膜(c)在 $0.1\sim 2.0 \text{ V}$ 之间的循环伏安特性曲线

Fig. 2 First three cyclic voltammograms for Sb-Si nanocomposite thin film (a), Sb thin film (b) and Si thin film (c) between $0.1\sim 2.0 \text{ V}$

1.6 V 各有一个宽化的氧化峰。这些氧化峰对应于薄膜的多步脱钠反应。从单质 Sb(图 2(b))和单质 Si 薄膜(图 2(c))的循环伏安图可以看出, Sb 薄膜在充电过程中在 1.0 V 附近有多个宽化的氧化峰, 对应于 Sb-Na 合金的多步脱钠过程, 而 Si 薄膜在充电过程中的氧化峰非常弱(峰值电流 <0.002 mA), 可以认为几乎没有电化学反应过程发生, 这与此前 Hatchard 等^[30]与 Komaba 等^[31]的报道一致, 也与图 1(b)中的充放电曲线吻合。表明单质 Si 薄膜在充电过程中几乎没有电化学活性。通过对比循环伏安曲线, 推测 Sb-Si 纳米复合薄膜在 0.8 V 处的氧化峰主要对应于 Sb-Na 合金的脱钠反应, 而 1.0 和 1.6 V 处的氧化峰包含了 Si-Na 合金的脱钠反应过程。另外, 与单质 Sb 和单质 Si 薄膜的 CV 曲线比较, Sb-Si 纳米复合薄膜的氧化还原峰更加尖锐和对称, 表明了 Sb-Si 纳米复合薄膜相比单质 Sb 和 Si 具有更好的反应动力学和循环可逆性。在后续循环过程中, 还原峰向低电位偏移, 氧化峰向高电位偏移, 说明随着充放电的进行, 电池的极化有增大的趋势。上述结果与充放电曲线基本吻合。

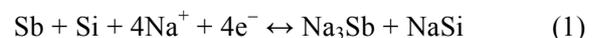
用 SEM 表征初始态, 放电态和充电态的 Sb-Si 纳米复合薄膜, 得到了不同状态下薄膜的表面微观形貌, 结果如图 3 所示。图 3(a)为沉积在不锈钢衬底上的初始态 Sb-Si 薄膜样品, 薄膜整体较为平整, 无明显缺陷, 薄膜表面存在一些尺寸不同的颗粒团聚, 这是由于 PLD 制备过程中粒子沉积不均匀造成的^[32-34]。图 3(b)中, 样品经过一次放电到 0.1 V, 薄膜表面形成了较厚的白色絮状 SEI 层, 同时 Si-Sb 合金薄膜因体积膨胀碎裂成约 20 nm 的颗粒。经过一次充电到 2.0 V, 薄膜形貌如图 2(c)所示, 充电产物的颗粒尺寸约为 10 nm 左右。

为了确定 Sb-Si 纳米复合薄膜在充放电过程中的产物, 首先对初始态和经过充放电之后的样品进行了 XRD 表征, 如图 3(d)所示。除了不锈钢衬底的

衍射峰, 没有观察到其它衍射峰的存在。表明薄膜为无定型或纳米晶结构, 用 XRD 方法很难探测。

为了进一步认识 Sb-Si 纳米复合薄膜在充放电过程中的组分和结构变化, 分别用高分辨电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)表征了其初始态、放电态和充电态, 如图 4 所示。图 4(a)是 Sb-Si 纳米复合薄膜初始态的高分辨电镜图像, 从中可以看到明显的晶格条纹, 表明通过 PLD 方法制备的 Sb-Si 薄膜是由许多纳米级的 Sb 和 Si 晶粒组成, 其晶粒尺寸约为 15 nm。通过对不同晶粒上的晶格条纹进行测量, 证实它们分别对应于 Sb 的(012)晶面和 Si 的(302)晶面。图 4(d)是初始薄膜典型区域的选区电子衍射图像, 从图中可以观察到一系列明锐的多晶衍射圆环。经过计算, 这些衍射环可以分别归属于 Sb 和 Si 的不同晶面, 具体数值见表 1。图 4(b)是经过一次放电以后薄膜的高分辨电子显微图, 从图中同样可以观察到一些纳米晶颗粒, 但条纹间距有变化。经过测量和标定, 这些纳米晶颗粒分别对应于 NaSi 和 Na₃Sb 合金相。相应区域的电子衍射花样如图 4(e)所示, 从中可以明显看到两个明亮的衍射环和三个较为暗淡的衍射环, 它们分别归属于 Na₃Sb 和 NaSi 合金的不同晶面, 与图 4(b)的高分辨像吻合。这表明 Sb-Si 纳米复合薄膜在放电以后, 与 Na 反应生成 Na₃Sb 和 NaSi 纳米晶。当 Sb-Si 纳米复合薄膜充电到 2.0 V 时(图 4(c)和(f)), 又可以观察到单质 Sb 和单质 Si 的纳米晶粒, 晶粒尺寸约为 5~10 nm, 和 SEM 结果吻合。这表明在充电过程中, Na₃Sb 和 NaSi 合金相发生可逆分解反应, 脱出钠离子形成晶粒更小的单质 Sb 和 Si 纳米晶。

综合以上结果, 可以推断 Sb-Si 纳米复合薄膜在充放电过程中发生的电化学反应为:



在放电过程中, Sb-Si 纳米复合薄膜和 Na 发生合金化反应, 生成了高度分散的晶态 Na₃Sb 和 NaSi

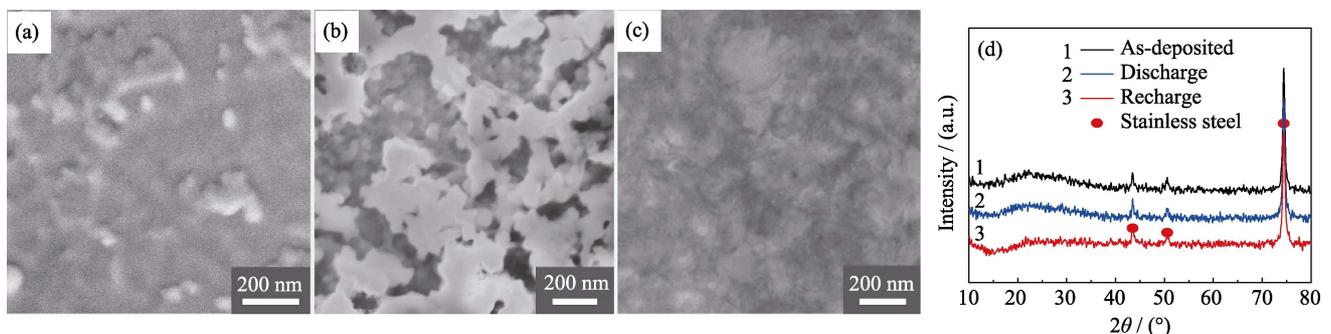


图 3 Sb-Si 纳米复合薄膜在初始态(a)、放电态(b)、充电态(c)状态下的 SEM 照片以及 XRD 图谱(d)

Fig. 3 SEM images (a)-(c) and XRD patterns (d) of Sb-Si nanocomposite thin film as-deposited, discharged to 0.1 V, recharged to 2.0 V

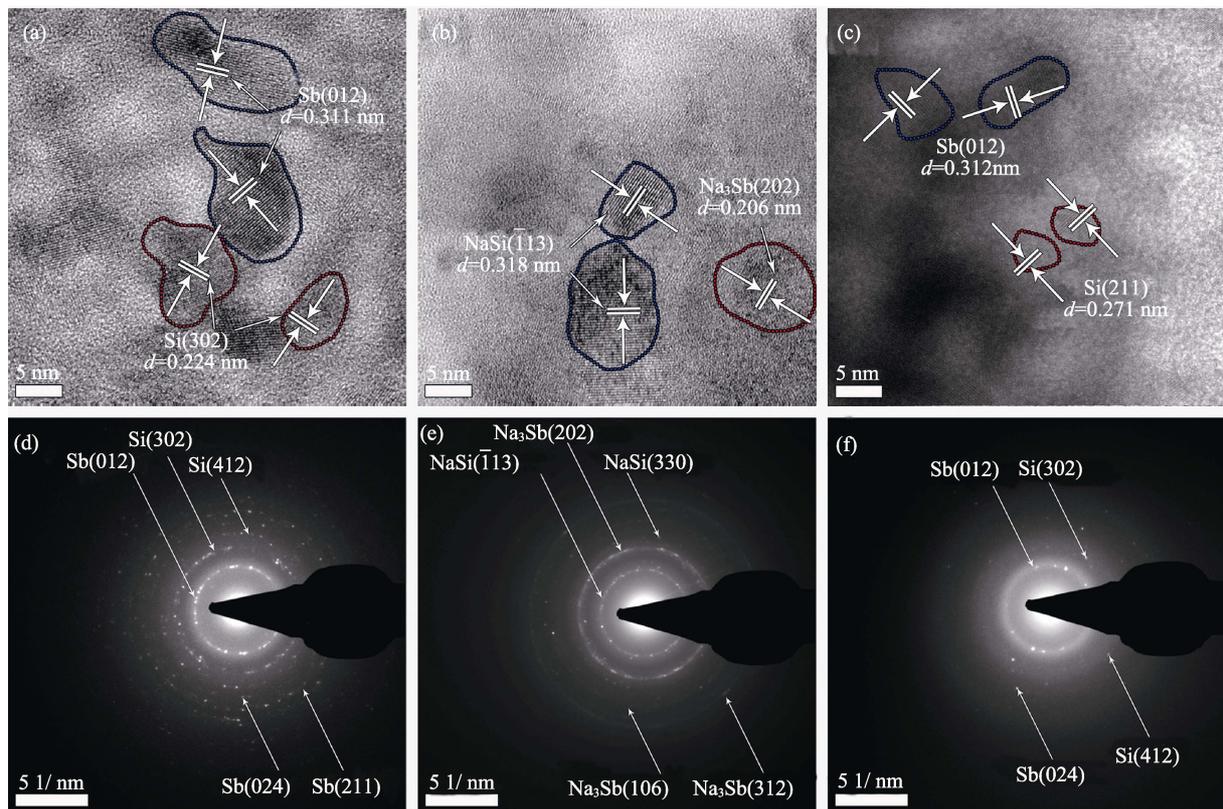


图 4 初始态、放电态和充电态 Sb-Si 纳米复合薄膜的高分辨电子显微镜照片(a)~(c)和选区电子衍射图像(d)~(f)

Fig. 4 HRTEM images (a)~(c) and SAED patterns (d)~(f) of Sb-Si nanocomposite thin film as-deposited, discharged to 0.1 V and recharged to 2.0 V, respectively

表 1 晶面间距 d 的实验值与标准值的比较

Table 1 d -spacing (nm) derived from SAED analysis of as-deposited, first discharging to 0.1 V and recharging to 2.0 V of Sb-Si nanocomposite thin film electrode

	Sb (R-3m) (No.85-1322)	Si (P4 ₁ 2 ₁ 2) (No.39-0973)
As-deposited		
0.311	0.311 (012)	
0.226		0.228 (302)
0.181		0.183 (412)
0.158	0.156 (024)	
0.139	0.139 (211)	
	Na ₃ Sb (P6 ₃ /mmc) (No.74-1162)	NaSi (C2/c) (No.89-2625)
Discharged		
0.320		0.319 (-113)
0.208	0.208 (202)	
0.185		0.186 (330)
0.150	0.150 (106)	
0.122	0.124 (312)	
	Sb (R-3m) (No.85-1322)	Si (P4 ₁ 2 ₁ 2) (No.39-0973)
Recharged		
0.313	0.311 (012)	
0.225		0.228 (302)
0.183		0.183 (412)
0.158	0.156 (024)	

纳米颗粒。在充电过程中, Na₃Sb 和 NaSi 纳米晶态颗粒发生可逆的脱钠反应, 重新形成 Sb 纳米晶以及 Si 纳米晶。

这一结果为 Si 的可逆储钠行为提供了重要的证据。先前研究表明^[25-26], Si 在钠离子电池中的电化学活性非常低。而在 Sb-Si 纳米复合薄膜中, Si 纳米晶几乎可以和钠发生完全的可逆反应。这应该归因于脉冲激光沉积制备的 Si 纳米晶和 Sb 纳米晶在复合薄膜中高度均匀分散, 存在大量的 Si-Sb 异质晶界, 这些晶界和 Sb-Si 原子间的相互作用, 改变了 Si 的局域化学环境和电子结构, 提高了 Si 的电化学活性。

为了进一步了解 Sb-Si 纳米复合薄膜作为钠离子电池负极材料在充放电过程中的电化学行为和动力学特征, 分别对初始态、放电态和充电态的 Sb-Si 薄膜, 单质 Sb 薄膜和单质 Si 薄膜进行了电化学交流阻抗(EIS)的表征, 如图 5 所示。EIS 方法通过对电池体系提供一组不同频率的小幅正弦波电压扰动, 收集其对应的响应电流信号, 经过计算可以得到该电池体系内部的阻抗。所有测试所得的 Nyquist 图一般由对应高频区的部分半圆弧线和对应低频区的一条斜线组成。图 5(a)中的插图为其等效模拟电

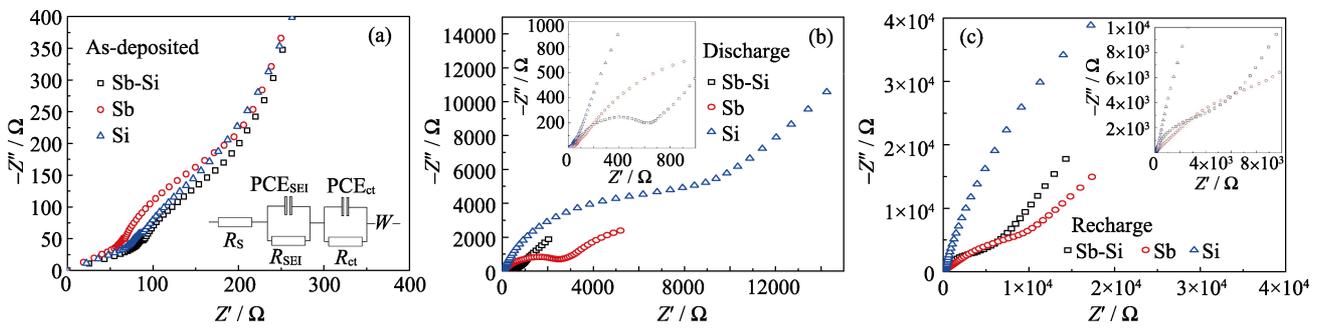


图 5 初始态(a)、放电态(b)和充电态(c)Sb-Si 纳米复合薄膜、单质 Sb 薄膜和单质 Si 薄膜的电化学阻抗(EIS) 图谱。
(a)中的插图为该体系的等效模拟电路, (b)和(c)中的插图为 Sb-Si 薄膜 EIS 曲线的放大图。

Fig. 5 Electrochemical impedance spectroscopy of Sb-Si nanocomposite thin film, Sb and Sn thin films at (a) as-deposited, (b) discharged and (c) charged states

路, 其中 R_s 代表电解液的欧姆电阻; W 对应 Warburg 阻抗, 这是衡量钠离子在电极材料中扩散能力的一个参数; R_{SEI} 和 CPE_{SEI} 分别代表 SEI 层的电阻和相位元件, 相应地, R_{ct} 和 CPE_{ct} 代表电极本身的电阻和相位元件。表 2 给出了拟合出的电极电阻(R_{ct})的具体数值。从图 5(a)和表 2 可以看出, 初始态的三个样品的 EIS 谱并没有明显差异, 表明在初始态, Sb-Si 薄膜和单质 Sb 薄膜、Si 薄膜的阻抗相近。

然而, 在放电到 0.1 V 后(图 5(b)), 三个样品的 EIS 曲线表现出了明显不同的阻抗变化。图 5(b)中的插图是三种薄膜放电态 EIS 曲线的放大图。结合表 2 可以看到 Sb-Si 薄膜的阻抗(762 Ω)比单质 Sb 薄膜(3078 Ω)和单质 Si 薄膜(12521 Ω)小很多。而且, 在低频区 Sb-Si 薄膜的直线斜率最大, 意味着钠离子在 Sb-Si 薄膜中的扩散更容易。在充电以后(图 5(c)), Sb-Si 纳米复合薄膜仍然保持了较小的阻抗, 先前的研究表明^[35], 离子在异质晶界中的迁移远比在晶粒内部迁移更加容易。例如 LiCoO₂ 正极材料在晶界位置处锂离子的迁移势垒(0.7 eV)远低于晶粒内部的锂离子迁移势垒(6.8 eV)。因此可能由于 Sb-Si 纳米复合薄膜是由许多 Sb 和 Si 的纳米晶构成, 所以复合薄膜中存在大量的异质晶界, 在充放电过程中, 这些异质晶界有效降低了 Na 离子的迁移势垒。因此, 经过充放电以后, 复合薄膜的阻抗较小, 有利于进行电化学反应, 从而提升了 Sb-Si 复合薄膜

的电化学性能。

3 结论

运用脉冲激光沉积技术制备了 Sb-Si 纳米复合薄膜, 将其用作钠离子电池负极材料。该复合薄膜材料在 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 循环 100 次后可保持 0.011 mAh/cm^2 的放电比容量, 与相同条件下制备的单质 Sb 和单质 Si 薄膜相比, 其电化学性能显著提高。扫描和透射电子显微镜表征结果显示, 初始态的 Sb-Si 纳米复合薄膜由尺寸在 15 nm 左右的 Sb 和 Si 的纳米晶构成。在放电过程中, Sb 和 Si 分别和钠离子发生合金化反应生成了 Na₃Sb 和 NaSi 纳米晶。在充电过程中, Na₃Sb 和 NaSi 纳米晶发生可逆的脱钠反应, 重新形成单质 Sb 和 Si 晶粒。Sb-Si 纳米复合薄膜中存在大量的 Si-Sb 异质晶界, 这些晶界能有效改善硅的电化学活性, 从而提高复合薄膜的可逆比容量。另外, 交流阻抗谱研究发现, Sb-Si 纳米复合薄膜在经过放电以后, 其阻抗显著低于单质 Sb 或 Si 薄膜。然而, Sb-Si 纳米复合薄膜的长循环性能还不是很理想。本课题组将通过形貌调控和掺杂等手段对其进行优化改性。

参考文献:

- [1] KIM S, SEO D, MA X, *et al.* Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*. 2012, **2**(7): 710–721.
- [2] PAN H, HU Y, CHEN L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(8): 2338–2360.
- [3] ZHOU Y N, MA J, HU E, *et al.* Tuning charge-discharge induced unit cell breathing in layer-structured cathode materials for lithium-ion batteries. *Nature Communications*, 2014, **5**(5): 5381.
- [4] XIE H. Comprehensive analysis on electrochemical energy storage mode and energy storage materials. *Smart Grid*, 2014(7): 4–8.
- [5] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, *et al.* Research devel-

表 2 Sb-Si 薄膜、单质 Sb 薄膜和单质 Si 薄膜的电化学阻抗比较

Table 2 Impedance of as-deposited Sb-Si film, Sb film and Si film electrodes

R_{ct}/Ω	As-deposited	Discharged	Charged
Sb-Si	132	762	791
Sb	116	3078	4985
Si	146	12521	N/A

- opment on sodium-ion batteries. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(23): 11636–11682.
- [6] ELLIS B L, NAZAR L F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2012, **16**(4): 168–177.
- [7] WANG Y S, RONG X H, XU S Y, *et al.* Recent progress of electrode materials for room-temperature sodium-ion stationary batteries. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, **5**(3): 268–284.
- [8] LI Y, LU Y, ZHAO C, *et al.* Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage. *Energy Storage Materials*, 2017, **7**: 130–151.
- [9] LI Y, HU Y, QI X, *et al.* Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. *Energy Storage Materials*, 2016, **5**: 191–197.
- [10] ZHOU Y N, SINA M, PEREIRA N, *et al.* FeO_{0.7}F_{1.3}/C nanocomposite as a high-capacity cathode material for sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**(5): 696–703.
- [11] YE F P, WANG L, LIAN F, *et al.* Advance in Na-ion batteries. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, **32**(8): 1789–1795.
- [12] GE P, FOULETIER M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite. *Solid State Ionics*, 1988, **28**: 1172–1175.
- [13] SANGSTER J. C-Na (carbon-sodium) system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2007, **28**(6): 571–579.
- [14] MORTAZAVI M, YE Q, BIRBILIS N, *et al.* High capacity group-15 alloy anodes for Na-ion batteries: electrochemical and mechanical insights. *Journal of Power Sources*, 2015, **285**: 29–36.
- [15] WANG M, YANG Z, WANG J, *et al.* Sb nanoparticles encapsulated in a reticular amorphous carbon network for enhanced sodium storage. *Small*, 2015, **11**(40): 5381–5387.
- [16] WU L, HU X, QIAN J, *et al.* Sb - C nanofibers with long cycle life as an anode material for high-performance sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2013, **7**(1): 323–328.
- [17] ZHANG N, LIU Y C, LU Y Y, *et al.* Spherical nano-Sb@C composite as a high-rate and ultra-stable anode material for sodium-ion batteries. *Nano Research*, 2015, **8**(10): 3384–3393.
- [18] ALLAN P K, GRIFFIN J M, DARWICHE A, *et al.* Tracking sodium-antimonide phase transformations in sodium-ion anodes: insights from operando pair distribution function analysis and solid-state NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(7): 2352–2365.
- [19] LI S, WANG Z, LIU J, *et al.* Yolk-shell Sn@C egg-like nanostructure: application in lithium-ion and sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(30): 19438–19445.
- [20] NITHYADHARSENI P, REDDY M V, NALINI B, *et al.* Electrochemical studies of CNT/Si - SnSb nanoparticles for lithium ion batteries. *Materials Research Bulletin*, 2015, **70**: 478–485.
- [21] WANG Y, ZHANG P, WANG J, *et al.* Lithium storage characteristics and electrochemical performance of Si-Sb-Ag composite anode materials. *International Journal Electrochemical Science*, 2015, **10**: 9652–9665.
- [22] SZZECH J R, SONG J. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. *Energy & Environmental Science*, 2010, **4**(1): 56–72.
- [23] WANG J, WANG Y, ZHANG P, *et al.* Preparation and electrochemical properties of binary Si_xSb immiscible alloy for lithium ion batteries. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, **610**(30): 308–314.
- [24] GUO H, ZHAO H, YIN C, *et al.* Si/SnSb alloy composite as high capacity anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006, **426**(1/2): 277–280.
- [25] CHOU C, LEE M, HWANG G S. A comparative first-principles study on sodiation of silicon, germanium, and tin for sodium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(27): 14843–14850.
- [26] LIM C, HUANG T, SHAO P, *et al.* Experimental study on sodiation of amorphous silicon for use as sodium-ion battery anode. *Electrochimica Acta*, 2016, **211**: 265–272.
- [27] XU Y, SWAANS E, BASAK S, *et al.* Reversible Na-ion uptake in Si nanoparticles. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6**(2): 1501436.
- [28] GORKA J, BAGGETTO L, KEUM J K, *et al.* The electrochemical reactions of SnO₂ with Li and Na: a study using thin films and mesoporous carbons. *Journal of Power Sources*, 2015, **284**: 1–9.
- [29] ZHOU Y N, ZHANG H, WU C L, *et al.* Electrochemical properties of GeO₂ films fabricated by pulsed laser deposition. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(8): 1353–1357.
- [30] ELLIS L D, WILKES B N, HATCHARD T D, *et al.* In situ XRD study of silicon, lead and bismuth negative electrodes in nonaqueous sodium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, **161**(3): A416–A421.
- [31] KOMABA S, MATSUURA Y, ISHIKAWA T, *et al.* Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell. *Electrochemistry Communications*, 2012, **21**: 65–68.
- [32] LI G, WANG W, YANG W, *et al.* Epitaxial growth of group III-nitride films by pulsed laser deposition and their use in the development of LED devices. *Surface Science Reports*, 2015, **70**(3): 380–423.
- [33] TANG P, LI B, FENG L, *et al.* Structural, electrical and optical properties of AISb thin films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **692**: 22–25.
- [34] MOSCICKI T, RADZIEJEWSKA J, HOFFMAN J, *et al.* WB₂ to WB₃ phase change during reactive spark plasma sintering and pulsed laser ablation/deposition processes. *Ceramics International*, 2015, **41**(7): 8273–8281.
- [35] ZHU X, ONG C S, XU X, *et al.* Direct observation of lithium-ion transport under an electrical field in Li_xCoO₂ nanograins. *Scientific Reports*, 2013, **3**(1): 1084.