

脉冲激光沉积 CrP 薄膜及其电化学性能

吴济今 孙 正 傅正文*

(复旦大学化学系激光化学研究所,上海市分子催化和功能材料重点实验室,上海 200433)

摘要: 采用脉冲激光溅射 Cr 和 P 粉的混合靶成功制备了 CrP 薄膜,选区电子衍射(SAED)和光电子能谱(XPS)分析显示经过真空原位 400℃退火以后,薄膜主要由多晶态的 CrP 组成。非原位 HRTEM 和 SEM 测试结果表明 CrP 薄膜在充放电前后的形貌有较大的改变。SAED、充放电和循环伏安测试证实了 CrP 和锂的电化学反应机理如下:CrP 在 Li⁺的驱动下,生成了 Cr 和 Li₃P。在其后的充放电过程中,发生了 Li 在 LiP 中可逆的嵌入和脱出反应。由于 CrP 首次容量高达 1 168 mAh·g⁻¹ 以及在 0.7 V 左右具有平稳的放电平台,显示了它可能成为一种新型的锂离子电池的负极材料。

关键词: 脉冲激光沉积; 锂离子电池; CrP; 薄膜

中图分类号: O614.61^{±1}; O613.72; O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1761-06

Electrochemical Properties of CrP Thin Film Electrode Fabricated by Pulsed Laser Deposition

WU Ji-Jin SUN Zheng FU Zheng-Wen*

(Department of Chemistry & Laser Chemistry Institute, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: CrP thin film has been fabricated by pulsed laser ablation of mixed target of Cr and P powder. The structural and morphological changes of the as-deposited thin film have been investigated by a combination of SEM, SAED and HRTEM methods. Moreover, the electrochemical properties of CrP have been studied by charge/discharge and cyclic voltammetry measurements. The electrochemical mechanism of CrP with lithium may involve the irreversible decomposition of CrP into the metal Cr and Li₃P driven by lithium ions and the subsequent reversible conversion of LiP into Li₃P formed after the initial discharge. The high reversible capacity of 827 mAh·g⁻¹ with the low flat discharge platform of 0.7 V made CrP a qualified potential candidate of electrode for rechargeable lithium batteries.

Key words: pulsed laser deposition; lithium-ion batteries; CrP; thin film

新型可充放电锂离子电池电极材料及其放电机理的研究一直以来都是储能领域的重点及热点。近年来,金属氧化物^[1]、金属氮化物^[2,3]以及金属磷化物^[4-7]作为锂离子电池电极材料的研究工作取得了一定的进展。在这些研究中,金属磷化物是一个前人涉及相对较少的领域。金属磷化物和锂反应的机理主

要有以下两种:



机理(1)代表在金属磷化物的充放电过程中伴随着锂离子在磷化物电极材料中的嵌入以及脱出。典型的例子是磷化锰(MnP₄)^[4]。在放电的过程中,锂

收稿日期:2008-03-31。收修改稿日期:2008-05-27。

国家自然科学基金(No.20773031)资助项目;973 项目子课题资助项目(No.2007CB209702);863 课题资助项目(No.2007AA03Z322)。

*通讯联系人。E-mail: zhengwen@sh163.net

第一作者:吴济今,男,23岁,硕士研究生;研究方向:新型锂离子电池材料。

离子嵌入磷化锰生成磷化锰锂(Li_7MnP_4)。在 0.57 V 到 1.7 V 区间充电,磷化锰锂脱锂变回磷化锰。值得一提的是,如果放电到 0.5 V 以下再重新充电,磷化锰的充放电机理就如机理(2)所示。所以磷化锰的充放电是一个混合机理。磷化物如磷化锌^[5]、磷化铁(FeP_2)^[6]、磷化铜(Cu_3P)^[7]等的充放电过程如机理(2)所示。这种合金化的充放电机理往往伴随着电极材料结构的破坏以及低离子导电率的磷化锂的生成。因而依照这种机理进行放电的磷化物有较大的不可逆容量。

金属磷化物的制备和表征随着金属磷化物研究的进一步展开得到了长足的发展。已经报道的制备手段有高能球磨,溶胶凝胶,化学气相沉积,电喷雾等^[5,8-10]。这些方法各有其适用范围以及优缺点。尽管有如此多的磷化物的制备手段,但是关于磷化铬制备的报道寥寥无几。Blackman^[9]等曾经做了一些使用双源气相化学沉积法制备磷化铬薄膜工作。其他关于磷化铬薄膜或者粉体制备的报道较少。至今为止对于使用纳米磷化铬作为锂离子电池电极材料的研究尚乏报导,更遑论对于磷化铬充放电机理的揭示。

在本文中,我们研究了利用激光脉冲沉积法(PLD)制备磷化铬纳米薄膜的电化学性能。PLD 法是一种制备纳米尺度薄膜的优良方法。我们报道了未经优化的磷化物薄膜的比容量以及循环性能。并用 HRTEM,SEM 以及 SAED 研究了原位沉积薄膜以及充放电以后薄膜的表面形貌和组分。并根据这些表征结果,提出了磷化铬可能的充放电机理。

1 实验部分

脉冲激光沉积(PLD)实验装置如前文所述^[11]。将物质的量的比值约为 1:3 的铬粉和磷粉(均为 99.99%)充分研磨混合后压成直径为 13 mm 的小圆片,作为激光脉冲沉积的靶。采用清洁的不锈钢片(1 cm×1 cm)作为基片,基片与靶的距离为 38 mm,基片温度 400 °C,通入氩气,维持腔内压强为 2 Pa。355 nm 激光由 Nd:YAG (DCR-190, Spectra Physics)产生的 1 064 nm 基频经 3 倍频后获得,重复频率 10 Hz,脉宽 6 ns,能量密度约为 $2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$,沉积时间为 1 h。沉积后的薄膜在真空条件下原位 400 °C 退火 4 h。

薄膜的晶体形貌采用 Cambridge S-360 型扫描电子显微镜观测分析。采用全自动电子天平

(Sartorius, BP-211D) 测量薄膜的质量。HRTEM 和 SAED 是在 Phillips CM200-FEG 高分辨透射电子显微镜上进行的,加速电压是 160 kV。电化学测量采用双电极系统(循环伏安测试采用三电极系统),其中制备的薄膜作为工作电极,高纯金属锂片作为对电极和参比电极,电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})(\text{体积比 } 1:1)(\text{LB-301, 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司})$,电池的装配是在干燥的手套箱中操作,电池的恒电流充放电测试是在 LAND 电池测试系统(CT2001A, 武汉金诺电子有限公司)上进行的。充放电条件:电压范围 0.01~2.5 V,电流密度 $0.002 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。循环伏安测试采用电化学工作站(CHI660A, 上海辰华仪器有限公司),电压范围 0~3.5 V,扫描速率 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

PLD 是一种制备纳米薄膜的优良手段。在制备过程中,靶材料吸收激光光束的能量气化蒸发,然后沉积到基片上,形成纳米尺度的薄膜。在使用 PLD 制备 CrP 薄膜的过程中,P 会发生一定程度的“缺失”,导致薄膜中 P 和 Cr 的物质的量的比值小于靶中的比值。为了制备高质量的 CrP 薄膜,大量的原始实验结果显示靶材料采用铬、磷物质的量之比为 1:3 的铬粉和磷粉是最佳条件。图 1 是沉积薄膜的 Cr 和 P 的 XPS 谱图。 $\text{Cr}2p$ 与 $\text{P}2p$ 的 XPS 峰值的积分结果显示原始沉积薄膜中 Cr 和 P 物质的量之比近似于 1:1。 Cr 的 2 个峰($2p_{3/2}=578.3 \text{ eV}$ 和 $2p_{1/2}=588.2 \text{ eV}$)和标准谱^[12]中吻合得比较好,因此可以确定 Cr 在薄膜中呈现+3 价。P 的 $2p$ 能级在 XPS 能谱中也有 2 个峰,1 个处于 129.3 eV 左右,另外 1 个处于 133.4 eV。根据标准谱上的数据,129.3 eV 的峰对应于金属磷化物。基于以上的分析,原始薄膜中的主要成分是 CrP。P 的 133.4 eV 峰一般对应于磷酸盐中 P 的 XPS 峰^[13],它可能是由于磷化物本身在空气中不稳定,在异位 XPS 测试的过程中和氧气反应形成的磷酸盐的峰。

图 2 是 PLD 沉积的 CrP 薄膜作为锂离子电池电极在 0.01~2.5 V 的充放电曲线。我们曾采用相同的技术分别制备了单纯的 P 和 Cr 的薄膜,它们均没有充放电行为。因此,充放电曲线显示了 CrP 的电化学行为。本实验中充放电的电流都是 $0.002 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在首次充电的过程中存在着 2 个平台,1 个在 1.1 V 附近,另外 1 个在 1.3 V 附近。在随后的

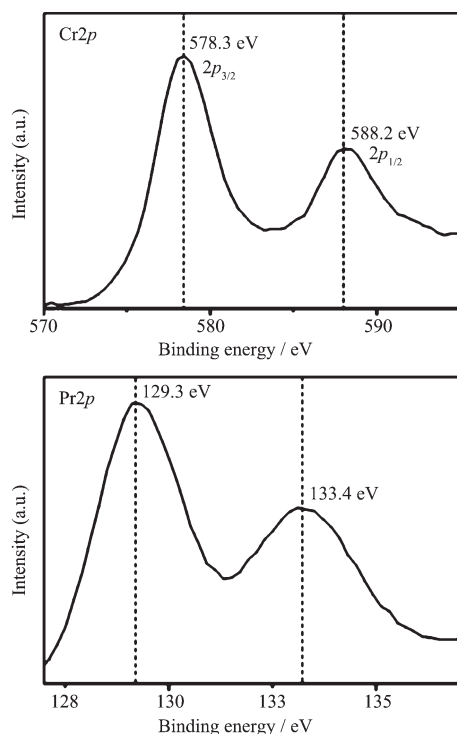


图 1 原始沉积薄膜中 P 和 Cr 的光电子能谱图

Fig.1 XPS spectra of the binding energy bands for P and Cr in the as-deposited film

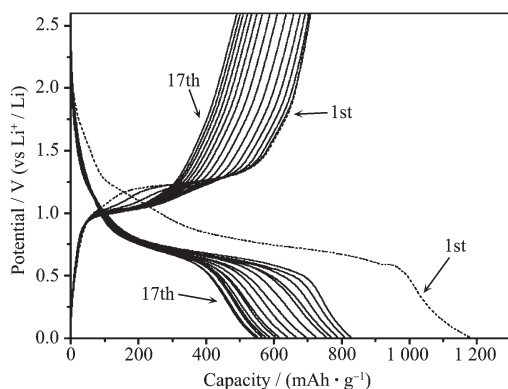


图 2 CrP 薄膜的充放电曲线

Fig.2 Charge and discharge profiles of CrP thin films

第 2 次充电过程中, 1.1 V 附近的平台消失了, 而 1.3 V 附近的平台略有上升。在后面的充放电过程中, 这个平台的电位变化不明显。

如图 2 所示, 在首次放电过程中有 2 个平台, 1 个在 1.4 V 左右, 另 1 个在 0.7 V 左右。在随后的第 2 次放电的过程中, 1.4 V 的平台并没有再次出现, 0.7 V 左右的平台略有下移。在后续的放电的过程中, 这个平台的位置基本保持不变。从容量上来看, 首次放电容量达到了 $1168 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相当于每个 CrP 和 3.57 个 Li 发生反应。这个容量明显大于 P 和 Li 发生合金反应的最大理论容量(Li_3P)。第 2 次

放电容量和第 1 次相比, 容量减少了很多, 在 $827 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。首次放电容量中, 不可逆容量比较大的这个现象在其他磷化物如 ZnP_2 ^[5]、 CoP ^[8] 等的放电过程中也有发生。在随后的过程中, 放电容量的衰减不是很明显。

图 3 是 CrP 薄膜在 0.01~3.5 V 的循环伏安曲线, 扫描速率是 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在首次放电的过程中, 我们可以分别在 1.4 和 0.7 V 左右发现 2 个峰, 这 2 个峰在第 2 次放电的过程中就不再出现。这说明放电的过程是不可逆的过程, 从而解释了为什么磷化铬在第 2 次放电的时候具有比较大的容量的衰减。第 2 次放电和第 3 次放电过程的还原峰位置比较接近, 都处于 0.5 V 附近。通过参照前人的工作, 我们认为这个电位对应着磷化锂的生成。在第 1 次充电的过程中, 我们可以在 1.3 V 左右观察到 1 个主峰。1.1 V 左右的小峰在第 2 次充电的过程中消失了。第 2 次充电和第 3 次充电的峰都在 1.35 V 左右。以上结果和充放电曲线吻合得很好。随着充放电次数的增多, 氧化峰的电位升高而还原峰的电位有所下降。这是由于随着充放电反应的继续, 电极的内阻变大而导致的极化现象。一般认为, 金属磷化物电极的极化现象是由于在充放电过程中生成了电导率较低的磷化锂^[5]。

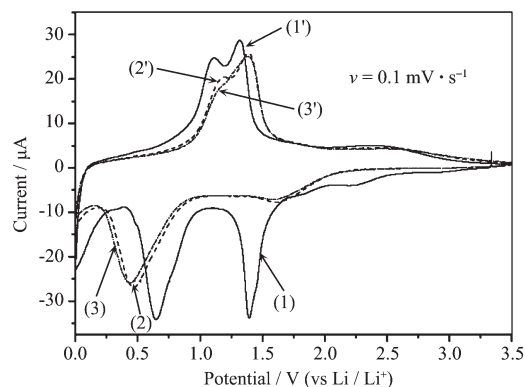


图 3 CrP 薄膜的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms profiles of CrP thin films

为了更好地了解磷化铬的充放电机理, 我们采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)以及选取电子衍射(SAED)对反应前后的电极物质进行表征。图 4 (a)是沉积 CrP 薄膜的高分辨电子显微照片, 从中可以看到有比较明显的晶格条纹。从 4(b)中可以观察到 1 组清晰多晶环, 根据表 1 的计算结果, 这些多晶环可以归属到 CrP 的不同晶面。HRTEM 和 SAED 证实了用 PLD 制备的薄膜是 CrP 多晶薄膜。

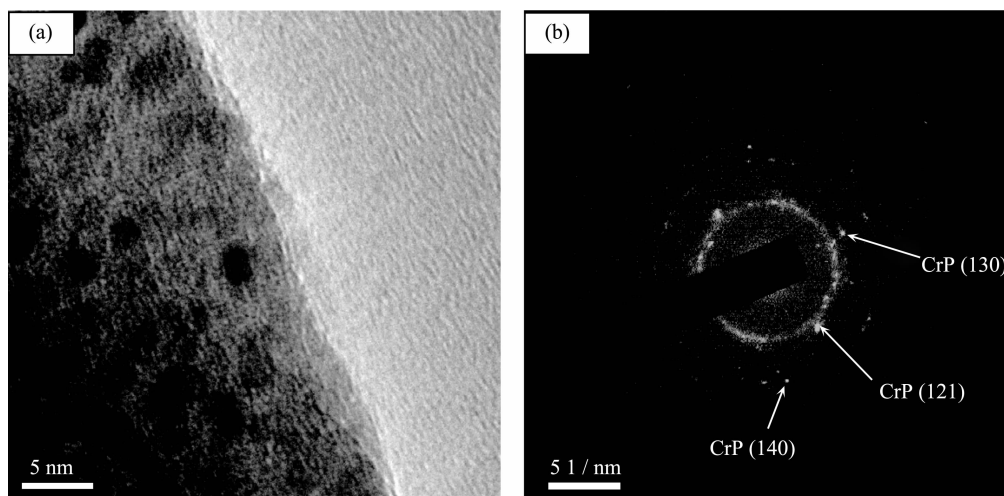


图 4 初始 CrP 薄膜的高分辨 TEM 像(a)和选区电子衍射(b)

Fig.4 HRTEM image (a) and SAED (b) of as-deposited CrP film

表 1 CrP 薄膜晶面间距实验值和标准值的比较

Table 1 Comparison between experiment value derived from SAED analysis and PDF standard *d*-spacings for CrP films (nm)

As-deposited film	
This work	CrP (89-4777 <i>P6₃mm</i>)
0.192 8	0.192 76(121)
0.171 6	0.171 54(130)
0.131	0.1309 3(140)
<i>a</i> =0.608 3	<i>a</i> =0.610 8
<i>b</i> =0.536 6	<i>b</i> =0.536 2
<i>c</i> =0.311 4	<i>c</i> =0.311 3
Film of the first discharging to 0.01 V	
This work	Cr (89-4055, <i>Im3m</i>)
0.203 3	0.203 9(110)
0.144 3	0.144 24(200)
0.117 5	0.117 7(211)
<i>a</i> =0.288 6	<i>a</i> =0.288 4
This work	Li ₃ P (65-3512, <i>P6₃/mmc</i>)
0.101 5	0.101 7(311)
0.088 4	0.088 34(306)
<i>a</i> =0.426 4	<i>a</i> =0.427 3
<i>b</i> =0.762 2	<i>b</i> =0.759 4
Film of the first charging to 2.5 V	
This work	Cr (89-4055, <i>Im3m</i>)
0.203 2	0.203 9(110)
0.117 6	0.117 7(211)
<i>a</i> =0.288 6	<i>a</i> =0.288 4

放电至 0.01 V 的薄膜高分辨 TEM 像以及电子衍射图分别如图 5 所示。高分辨像显示,在经过放

电以后,晶格条纹较原始薄膜更加清晰。这说明了放电之后生成了晶化程度较高的物质。图 5(b)电子衍射花纹由较多的衍射环以及衍射点组成,这些可以分别归属到 Li₃P 以及 Cr 的不同晶面(如表 1 所示),表明在放电以后多晶态的 Cr 和 Li₃P 的生成。

我们还对首次充电至 2.5 V 的薄膜进行了相同表征。如图 6(a)所示,充电以后产物的高分辨像尚有比较清晰的晶格条纹。通过计算,图 6(b)中的各个衍射环可以归属到 Cr 单质的不同的衍射晶面,如表 1 所示。Li₃P 的衍射环在充电后并没有出现。结合图 5(b)和 6(b)信息可以推断出磷化锂在充电的过程中发生了分解。

那么,电极材料在充电以及放电以后的形貌发生了哪些变化呢?我们通过 SEM 对不同电位的电极进行了表征。图 7 分别是原始沉积的 CrP 薄膜,首次放电至 0.01 V 的薄膜和首次充电至 2.5 V 后的薄膜的 SEM 图。从图 7(a)可以看出,PLD 方法制备的薄膜表面表现为致密的薄膜。部分大颗粒的出现是由于 PLD 方法自身的缺陷造成的。PLD 方法制备薄膜的主要缺点就是在薄膜表面会出现微米尺度的颗粒物。这些颗粒物的产生可能有两方面的原因:(1) 是激光烧蚀靶直接飞溅出来的团簇;(2) 激光烧蚀的产物在与环境气体作用下粒子之间的团聚。与 7(a)相比,7(b)中的经过放电后的颗粒要小得多。结合 HRTEM 和 SAED 的结果,可以推断出 CrP 和 Li 在放电过程中发生了合金化反应,生成 Cr 金属和 Li₃P。我们认为在 7(b)中颗粒的组成主要是 Cr 与 Li₃P,这些新生成的 Cr 金属被分散在 Li₃P 基质中。

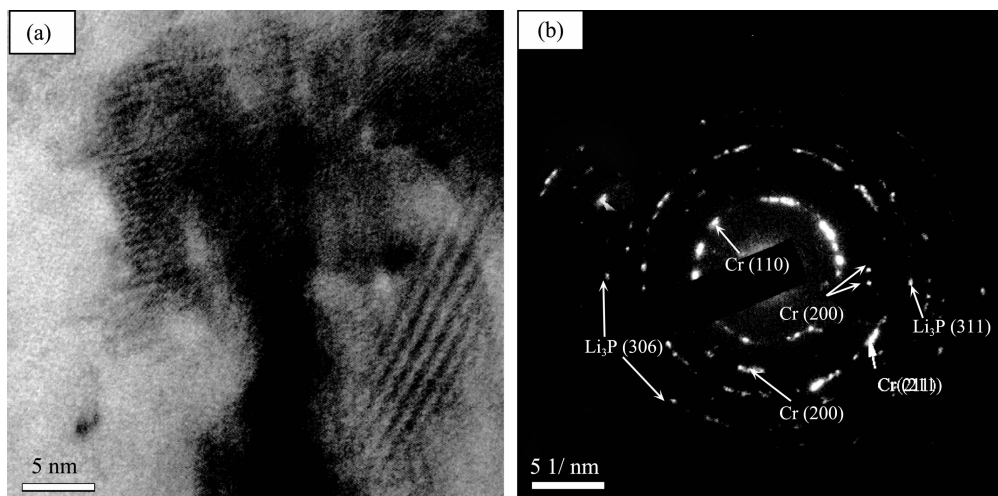


图 5 CrP 薄膜放电至 0.01 V 时的高分辨 TEM 像(a)和选区电子衍射(b)

Fig.5 HRTEM image (a) and SAED (b) of CrP film discharged to 0.01 V

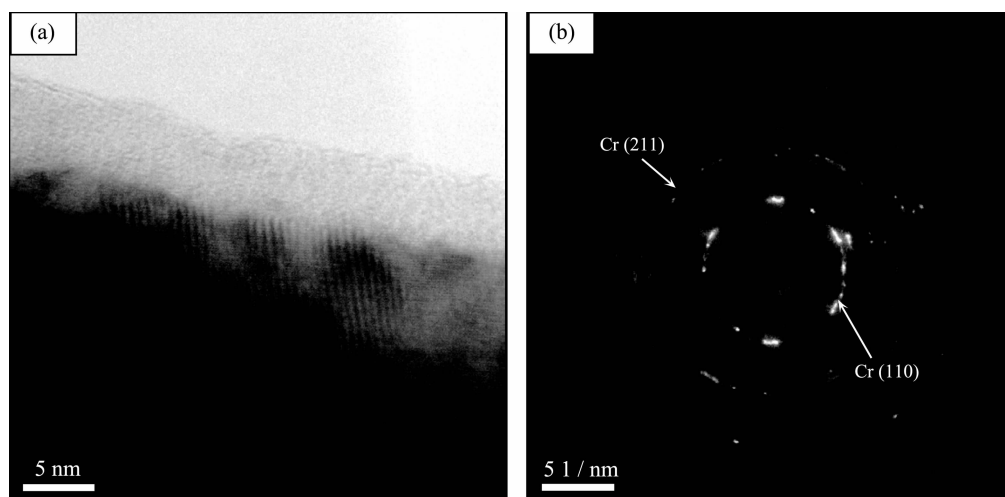


图 6 CrP 薄膜充电至 2.5 V 时的高分辨 TEM 像(a)和选区电子衍射(b)

Fig.6 HRTEM image (a) and SAED (b) of CrP film charged to 2.5 V

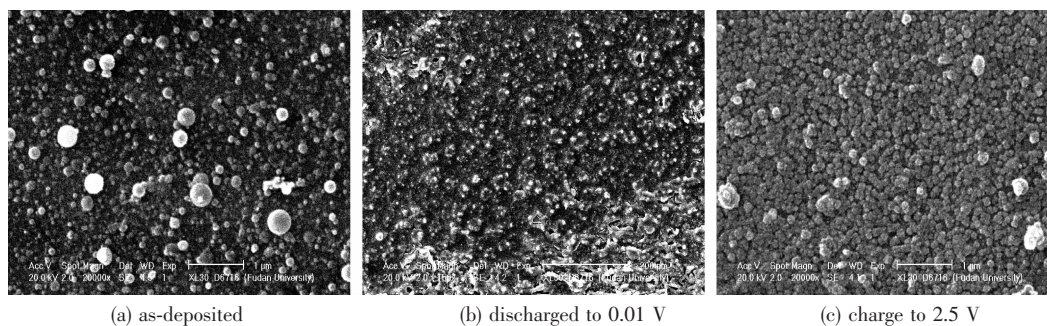


图 7 CrP 薄膜的 SEM 图像

Fig.7 SEM micrographs of CrP thin films

通过与 7(a)比较,7(c)中充电之后的电极材料的形貌和原始沉积的薄膜有着很明显的差别。这表明了 CrP 在充电以后并没有回到原始的状态,也间接地说明了电极形貌发生了不可逆的变化。7(b)和 7(c)的相比,说明电极材料在充电以后发生了很大的变

化,颗粒的粒径有所增大。

基于高分辨电子显微镜以及选区电子衍射的分析结果,CrP 的充放电机理基本如下:



反应(1)是首次放电过程中初始的 CrP 生成了 Cr 和 Li_3P 。由于在充电反应之后的产物中并没有发现 CrP 的存在,因此第一步的是不可逆的。我们也可以从第 1 次放电比较大的不可逆容量中推出这一点。反应(2)是在随后的充放电过程中,发生的部分可逆的氧化还原反应。和反应(1)不同,并没有直接的 SAED 证据证实在经过放电过程以后确实有 LiP 的生成。类似的问题在前人的工作中也有存在^[14]。这种情况可能是由于充电以后生成的物质大多是无定形的。如图 6(a)所示,在清晰的晶格条纹外可以观察到有一层约 5 nm 厚的无定形物质层。 LiP 的“缺失”也有可能是在异位测试的过程中发生了分解导致的。结合循环伏安以及充放电图形,我们发现第二个循环以后的充电平台位置基本不变。充电电位在 1.5 V 左右。对比前人的文献^[14,15],这个电位对应着 Li_3P 分解生成 LiP 和 Li ,是一个锂离子脱嵌的过程。通过容量计算,第 2 次循环的容量相当于 1 个 P 和 2.53 个 Li 发生了反应,而 SAED 证明了在放电过程中确有 Li_3P 生成。因此,反应(2)是一个部分可逆的过程。由于磷化锂是一个电子导电率不高的物质,因此每次的容量都有一定的衰减,并且引起一定的极化现象。这也解释了为什么随着反应的进行,循环伏安曲线的氧化峰和还原峰的电位差越来越大。

初次放电以后,电极反应生成了 Cr 纳米颗粒,如图 5(b)所示。图 6(b)表明了,充电以后,Cr 并没有消失。因此 Cr 并没有直接参与(或者仅有极少部分参与)到后续的氧化还原的过程中。我们认为 Cr 纳米颗粒在后续的反应中扮演了一个“活性参与者”的角色^[15],一方面,Cr 本身具有良好的导电性,它提高了电极材料的电导率。另一方面,在初次放电后,电极材料中的 Cr 纳米颗粒高度分散,如图 7(b)所示。这种高度分散性产生的晶界效应有利于 Li 的传输。

3 结 论

通过脉冲激光溅射 Cr 和 P 的混合靶制备了 CrP 的薄膜,XPS 和 SAED 显示经过真空原位 400 °C 退火以后,薄膜主要由多晶态的 CrP 组成。我们

通过 HRTEM 和 SEM 研究了 CrP 薄膜在充放电前后的形貌的变化。选区电子衍射,充放电和循环伏安测试证实了 CrP 和锂的电化学反应机理:在首次放电的过程中不可逆的生成了 Cr 和 Li_3P ,在其后的充放电过程中,发生的是部分可逆的氧化还原反应。由于 CrP 薄膜具有比较大的放电容量以及相对稳定的充放电平台,因此可能成为一种优良的锂离子电池电极材料。

参考文献:

- [1] Konishi T, Hayashi A, Tadanaga K, et al. *J. Non-Crystalline Solids*, **2008**,**354**(2~9):380~385
- [2] Sun Q, Fu Z W. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**,**10**(8): A189~A193
- [3] Pereira N, Dupont L, Tarascon J M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**(9):A1273~A1280
- [4] Souza D C S, Pralong V, Jacobson A J, et al. *Science*, **2002**, **296**(5575):2012~2015
- [5] Hwang H, Kim M G, Kim Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(30):3161~3166
- [6] Silva D C C, Crosnier O, Ouvrard G, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**,**6**(8):A162~A165
- [7] Mauvernay B, Doublet M L, Monconduit L. *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**,**67**(5~6):1252~1257
- [8] Zhang Z S, Yang J, Nuli Y, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**(7~8):693~697
- [9] Blackman C S, Carmalt C J, Manning T D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**,**233**(1~4):24~28
- [10] Cruz M, Morales J, Sanchez L, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**171**(2):870~878
- [11] Yu L, Fu Z W. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**,**10**(6): A146~A150
- [12] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corp., **1992**.
- [13] Pfeiffer H, Tancrét F, Brousse T. *Electrochimica Acta*, **2005**, **50**(24):4763~4770
- [14] Wang K, Yang J, Xie J Y, et al. *Electrochem. Commun.*, **2003**,**5**(6):480~483
- [15] Pralong V, Souza D C S, et al. *Electrochem. Commun.*, **2002**, **4**(6):516~520