

ZnO 及其含锌混合氧化物薄膜的充放电性能研究*

丁飞 李华 傅正文 周鸣飞 秦启宗**

(复旦大学激光化学研究所 上海 200433)

摘要: 从充放电性能、晶体结构等方面考察了包括粉末状的 ZnO、脉冲激光沉积方法制备的 ZnO 薄膜和含锌混合氧化物薄膜的电化学性质。结果表明, ZnO 粉末制备的电极的嵌入容量随退火温度的升高而增大, 掺入其他氧化物可以明显改善 ZnO 薄膜的电化学性能, 在 Ar 气氛中, 基片温度为 400 °C 时, 沉积的靶子成分为 Zn:B:P:Al=1:1:0.5:0.5 (摩尔比) 的含锌混合氧化物薄膜具有较高的可逆容量, 且循环性能良好。

关键词: 脉冲激光沉积; ZnO; 电化学性能

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

1 引言

ZnO 是一种很重要的 N 型半导体, 它具有很高的光学透明性、压电性及红外高反射性等性质, 且在光学、电学、声学传感器等方面具有很强的应用背景, 因而对 ZnO 的研究是近年来的一个热点^[1, 2]。几乎所有沉积薄膜的方法都被用于制备 ZnO 薄膜, 这些方法包括溶胶-凝胶法^[3]、金属有机化学气相沉积法^[4]、溅射法^[5]、电子等离子体溅射法^[6]、电化学沉积法^[7]、离子束辅助沉积法^[8]以及脉冲激光沉积法 (PLD)^[9, 10]等。其中, PLD 法是在较低温度下 (小于 450 °C) 制备高质量 ZnO 纳米微晶薄膜的有效方法^[11]。

最近, 我们首次报道了 PLD 沉积的 ZnO 薄膜具有电致变色性能, 而且 Li 离子在 ZnO 中的嵌入和脱嵌是稳定的和可逆的^[12]。然而对 ZnO 的嵌入 Li⁺ 的机理还不很清楚。另外, 由于单纯 ZnO 薄膜的晶格比较紧密, 离子嵌入容量不高, Idota 等人曾发现含锡混合氧化物 Sn_{1.0}B_{0.5}P_{0.4}Al_{0.43}O_{3.6} 作为锂电池的阳极材料可逆容量高达 650 mAh/g^[13]。本文拟通过掺杂的手段在 ZnO 中加入部分 B₂O₃、NH₄H₂PO₄ 和 Al₂O₃ 来改善其离子嵌入能力。考察了靶子成分、环境气氛、基片温度等脉冲激光沉积条件对薄膜的电化学性能的影响, 同时还讨论了粉末 ZnO 电极中氧的空位与 Li 离子的嵌入反应的关系。

2 实验部分

脉冲激光沉积薄膜在不锈钢真空室内进行。先将真空室抽空至 1 mPa, 然后持续通入一定气压的环境气体, 气体的流量由一针阀控制。355 nm 激光由 Nd:YAG (Spectra Physics) 产

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 29783001)。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1999-06-28; 修回日期: 1999-12-14。

生的基频经三倍频后获得,重复频率为 10 Hz,脉宽为 10 ns,激光输出的能量由能量计 RJ7200 型测定. 355 nm 激光以 45° 入射角聚焦在可转动的靶上,能量密度约为 2 J/cm²,薄膜沉积在不锈钢基片上,基片与靶的距离为 2.5 cm. PLD 沉积 ZnO 薄膜的靶材料由分析纯 ZnO 粉末压成直径 1.3 cm,厚度 0.5 cm 的圆片.并于 800 °C 退火 2 h 而制得;含锌混合氧化物薄膜的靶材料由不同组分的含 ZnO、B₂O₃、NH₄H₂PO₄、Al₂O₃ 的混合物压片,并在不同温度下退火制得.

粉末电极的制作方法:先准确称取一定量的 ZnO 粉末样品,加入 60% 的聚四氟乙烯的水溶液作粘合剂.充分搅拌后,涂敷于洗净的镍网上,在 100 kg/cm² 的压强下压实.制好的电极在真空中,140 °C 烘烤 3 h 后移入干燥手套箱内.同时,在手套箱内将高纯锂片压在镍网上,作为电池的对电极和参考电极.电解液采用溶于体积比为 1:1 的乙烯碳酸酯和二甲基碳酸酯中的 1 mol/L LiPF₆ 溶液(Merck).电极分别装入玻璃电解池内,以石蜡密封.

XRD 测试在以 CuK α 为辐射源的 Rigata/max-c 型 X 射线衍射仪上进行.

3 结果与讨论

3.1 粉末 ZnO 及 ZnO 薄膜电极的电化学性质

图 1 给出了一个典型的 ZnO 粉末电极的充放电曲线,充放电电流密度为 20 μ A/cm².从图中可以看出,在第一次循环过程中,存在一定的容量损失,其原因还有待进一步研究.同时,曲线中没有明显的充放电平台,说明 Li 离子的嵌入、脱嵌过程中,没有稳定的嵌合物晶相生成.

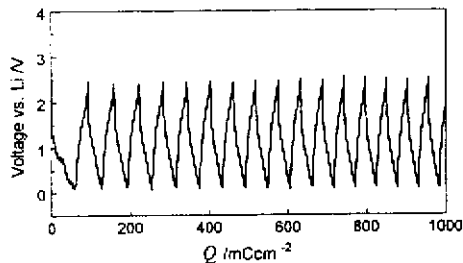


图 1 典型的 ZnO 的充放电曲线

Fig. 1 The typical discharge/charge curve of ZnO electrode

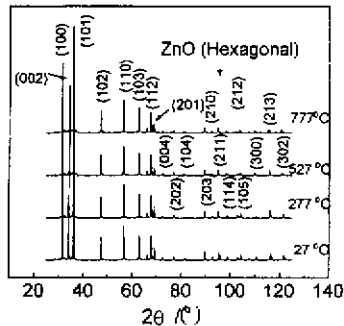


图 2 粉末 ZnO 在不同温度下的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectra of ZnO powder at different temperatures

图 2 显示了 ZnO 在 27、277、527、777 °C 下的 XRD 谱.可以看出,粉末 ZnO 在不同温度下的晶型没有发生明显的改变,均为六方晶系 ZnO 晶体,只是随着温度的升高,ZnO 晶化的程度要高一些,衍射峰变得较尖锐,相应的晶粒尺寸也较大.另外,粉末样品最强的衍射晶面为 (101),而用 PLD 方法制备的 ZnO 薄膜是以 c 轴定向成长的,最强的衍射晶面为 (002),具有良好的定向性^[12].

表 1 给出了上述 4 个温度下退火后的 ZnO 样品的充电容量,充电电压为 0.05 ~ 2.5 V,电流密度为 0.5 mA/cm².可以看出,随退火温度的升高,ZnO 样品的容量逐渐增大,在 1027 °C 温度下退火的 ZnO 粉末可逆容量可达 411 mAh/g.由于退火温度越高,造成的缺氧效应越大,Zn_{1-x}O 相形成越多,而且 ZnO 的晶相随温度变化并不明显,因此可逆充电容量的增大不是因为 ZnO 晶型的改变,而可能是因为缺氧的 Zn_{1-x}O 相的存在增大了 ZnO 的离子储存能力.

由于用 PLD 制备的 ZnO 薄膜的嵌入容量也较大(大于 70 mAh/g)^[12],这也说明 PLD 方法沉积的 ZnO 的薄膜也可能缺氧,而导致薄膜具有较高的锂离子储存能力。

表 1 不同退火温度下粉末 ZnO 电极的充电容量

Table 1 The charge capacity of ZnO electrode at different annealing temperatures

Annealing temperature / °C	27	277	527	777	1027
Charge capacity / mAhg ⁻¹	21	41	98	205	411

3. 2 含锌混合氧化物薄膜的电化学性质

从图 3 中可以看出,含锌混合氧化物薄膜在充放电测试中,当电压高于 2.5 V 时,曲线的坡度很大,说明 2.5 ~ 3.0 V 内,薄膜的容量很低。一般而言,过高的电压会造成电极的过充电,影响电极的循环寿命,因此本实验中选用了 0.05 ~ 2.50 V 充放电电压范围。

3. 2. 1 靶子成分对沉积薄膜性能的影响

采用一系列经烧制的按不同的名义组分混合的靶材料,沉积了含锌混合氧化物薄膜。沉积时基片温度均为 600 °C,气氛为 25 Pa O₂,为

了测定这些薄膜的电化学性能,首先观察了充放电范围。表 2 列出了含 ZnO 组分不同的薄膜的电化学性能。可以看出,掺入 B₂O₃、NH₄H₂PO₄、Al₂O₃ 后,ZnO 薄膜的可逆容量有了明显增大,但不可逆容量也有所提高。掺入其他氧化物后,虽然摩尔比不同,但电化学性能比较相近,以 Zn:B:P:Al=1:1:0.5:0.5 时为最佳。同时可以看出,单纯 ZnO 薄膜的容量比较小。

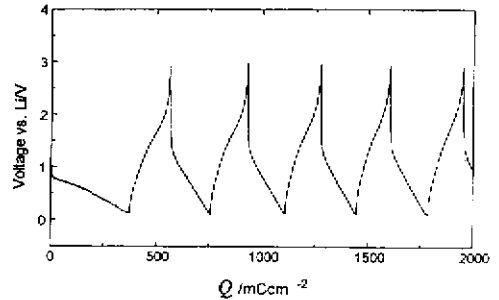


图 3 含混合锌氧化物薄膜的充放电曲线

Fig. 3 The discharge/charge curve of the Zinc-based composite oxide film

表 2 靶成分对薄膜电化学性能的影响*

Table 2 Electrochemical properties of Zn-containing film electrodes with the composition of ablated target*

Zn:B:P:Al	1:0:0:0	1:0.5:0.4:0	1:1:0.5:0.5	1:1.5:0.7:0.7	0:0:0:1
Q_r / mC cm ⁻²	29	43	49	45	16
Q_i / mC cm ⁻²	26	51	56	45	26
ZnO%	100	57	41	33	0

* Q_r is defined as reversible capacity, and Q_i is defined as irreversible capacity.

3. 2. 2 环境气氛对沉积薄膜性能的影响 分别在真空、25 Pa Ar、25 Pa O₂ 气氛中沉积了含锌混合氧化物的薄膜,见表 3。靶子的化学计量比为 Zn:B:P:Al=1:1:0.5:0.5,基片温度为 600 °C。可以看出,这些薄膜的循环性能差异不大,但容量有较大的差别,在 Ar 气氛中沉积的薄膜的可逆容量最大。可能是因为薄膜部分地缺氧,这与前文关于 ZnO 粉末电极的电化学性能的讨论是一致的。

3. 2. 3 基片温度对沉积薄膜性能的影响 在 25 Pa Ar 气氛中,在不同的基片温度下,沉积了含锌氧化物薄膜。靶子的成分 Zn:B:P:Al=1:1:0.5:0.5。

表 3 环境气氛对薄膜电化学性能的影响*

Table 3 Electrochemical properties of Zn-containing film electrodes at different ambient*

Ambient	Q_c	Q_d	$R_{50:1}$
25 Pa O ₂	12	18	0.43
Vacuum	25	54	0.41
25 Pa Ar	36	80	0.45

* Capacity in mC/cm². $R_{50:1}$ is defined as the fiftieth/the first charge capacity.

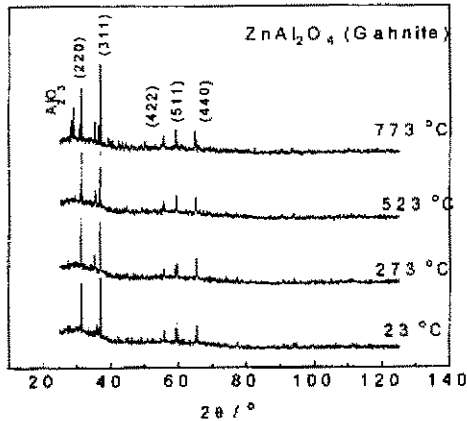


图 4 含 ZnO 混合氧化物样品在不同温度下的 XRD 图
Fig. 4 XRD spectra of the Zinc-based composite oxide film at different temperatures

能,可逆容量可达 411 mAh/g,通过 XRD 对不同退火温度下的 ZnO 的结构进行的表征,说明 ZnO 样品容量随退火温度的升高而增大不是由于晶型的改变,而是由于缺氧和 $Zn_{1-\delta}O$ 晶型的生成,同时也验证了 PLD 沉积的 ZnO 薄膜具有高的嵌入性能可能与自身的缺氧有关,采用 PLD 方法制备了 Zn、B、P、Al 混合氧化物薄膜,考察了沉积条件对薄膜的电化学性能的影响,结果表明了其他氧化物的掺入改善了 ZnO 薄膜的电化学性能。

参 考 文 献

- [1] Ithoh T, Suga T. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 37
- [2] Bao D, Gu H, Kuang A. *Thin Solid Films*, 1998, **312**: 37
- [3] Tang W, Cameron D C. *Thin Solid Films*, 1994, **298**: 83
- [4] Hu J, Gordon R G. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**: 5381
- [5] Barjtel A, Wolf D, Guha S. *ibid*, 1991, **70**: 1692
- [6] Manake Y, Mitsuyu T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**: 334
- [7] Iraki M, Orni T. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 1949
- [8] Quarauta F, Valeutiui A, Rizzi F R, et al. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 244

万方数据

表 4 不同基片温度下薄膜的电化学性能*

Table 4 Electrochemical properties of Zn-containing film electrodes at different substrate temperature*

Temperature	Q_c	Q_d	$R_{50:1}$
27 °C	12	30	0.46
200 °C	27	60	0.65
400 °C	42	92	0.66
600 °C	36	84	0.4

* Capacity in mC/cm²

从表 4 可以看出,在 200 ~ 400 °C 下沉积的薄膜的电化学性能最好,图 4 给出了含锌混合氧化物在不同温度下的 XRD 图。可以看出,样品中的主要晶相为 $ZnAl_2O_4$, 锌光晶石结构,随着温度的升高,样品的晶化程度越高,且出现了 Al_2O_3 的晶相。由于无定型物质有利于锂离子的嵌入和脱嵌,因此样品的晶化可能是造成较高温度下薄膜的电化学性能下降的原因。

4 结 论

制备了不同退火温度下的 ZnO 粉末电极,充放电测试的结果表明在 1023 °C 下退火的 ZnO 粉末电极具有良好的电化学性能。

- [9] Dinescu M, Verardi P. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **106**: 149
- [10] Cracium V, Cracium D, et al. *ibid*, 1997, **109-110**: 354
- [11] Narayan J, Tiwari P, Jagannadham K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 2093
- [12] Ding F, Fu Z W, Qin Q Z. *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 1999, **2**: 418
- [13] Idoto Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. *Science*, 1997, **276**: 1395

Electrochemical Behavior of Zinc Oxide and Zinc-based Composite Oxide Films*

Ding Fei Li Hua Fu Zhengwen Zhou Mingfei Qin Qizong**

(Laser Chemistry Institute, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The structure and discharge / charge characteristics of ZnO electrode and Zinc-based composite oxide films prepared by pulsed laser deposition (PLD) are investigated by XRD and discharge / charge measurements. The results suggest that the insertion capability of ZnO electrodes increases with the annealing temperature, and might be related to the presence of oxygen deficient and the formation of $Zn_{1-x}O$. The addition of other oxides such as B_2O_3 , $NH_4H_2PO_4$ and Al_2O_3 into ZnO are found to improve significantly the electrochemical properties of film electrodes, and the insertion capability of the zinc-based composite oxide film electrode depends strongly on the deposition condition. For a typical deposition condition with ambient argon of 25 Pa and the substrate temperature of 400 °C, and a target with a nominal composition of Zn : B : P : Al = 1 : 1 : 0.5 : 0.5, the deposited zinc-based composite oxide film exhibits superior capability and well cyclibility.

Key words Pulsed laser deposition, ZnO, Electrochemical behavior

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29783001).

** To whom all correspondence should be addressed.