

锂离子电池用非晶硅薄膜负极材料的研究

伏萍萍¹ 宋英杰¹ 张宏芳¹ 杨化滨^{*,1} 周作祥¹ 吴孟涛² 黄来和² 许 刚³

(¹南开大学新能源材料化学研究所,天津 300071)

(²天津巴莫科技股份有限公司,天津 300384)

(³天津力神电池股份有限公司,天津 300384)

摘要: 采用磁控溅射法在铜箔集流体上沉积得到了厚度约 2 μm 的非晶硅薄膜。X-射线衍射(XRD)、高分辨率透射电镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)分析表明,该薄膜为非晶态。扫描电镜(SEM)结果表明,该硅电极在电化学吸、放锂循环后体积膨胀率为 300%,但电池依然保持良好的循环寿命。在 1.5~0.005 V (vs Li^+/Li)和 0.1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下,该薄膜电极循环 100 次后容量仍能保持在 0.47 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上,为初始容量的 84%。每周容量衰减率仅为初周的 0.16%。HRTEM 和 SAED 结果表明,该薄膜在电化学吸、放锂循环后仍为非晶态,这可能是其具有良好电化学循环寿命的主要原因。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 非晶硅薄膜; 磁控溅射; 循环寿命

中图分类号: O613.72; O646; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1823-05

Amorphous Silicon Film Anode for Lithium-ion Battery

FU Ping-Ping¹ SONG Ying-Jie¹ ZHANG Hong-Fang¹ YANG Hua-Bin^{*,1}

ZHOU Zuo-Xiang¹ WU Meng-Tao² HUANG Lai-He² XU Gang³

(¹Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(²Tianjin B&M Science and Technology Joint-Stock Co., Ltd., Tianjin 300384)

(³Tianjin Lishen Battery Joint-Stock Co., Ltd., Tianjin 300384)

Abstract: Amorphous silicon film with a thickness of up to 2 μm was deposited on copper substrate by magnetron sputtering. The X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED) results indicate that the sputtered film has an amorphous structure. Although its volume expansion after prolonged electrochemical lithiation and delithiation cycles was up to 300% as observed from the scanning electron microscopy (SEM) image, this anode is still with a good cyclic life. In the potential range 1.5~0.005 V (vs Li^+/Li) at the current density of 0.1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, this film anode retains a capacity over 0.47 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ after 100 cycles, which is 84% of its initial capacity. The capacity fade ratio was only 0.16% per cycle. The HRTEM and SAED results show that the film still retains the amorphous structure after cycling, which is believed to be beneficial for the electrochemical cycle life.

Key words: Li-ion battery; anode material; amorphous silicon film; magnetron sputtering; cycle life

碳材料是目前商品化锂离子电池广泛使用的负极材料,但其理论容量仅为 372 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,因此探求新型高比容量、循环性能好的锂离子电池负极材料

就成为目前研究的热点^[1-6]。在元素周期表中,硅是紧邻碳的ⅣA族元素,具有比碳高近 10 倍的理论比容量(4 010 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和接近碳材料的吸锂电位,因此

收稿日期:2006-05-26。收修改稿日期:2006-08-08。

*通讯联系人。E-mail:hb_yang@nankai.edu.cn; Tel:022-23508405

第一作者:伏萍萍,女,25岁,硕士研究生;研究方向:新能源材料。

成为了下一代锂离子电池负极材料的一个主要研究方向。但是限制该材料发展的一个瓶颈是在电化学吸、放锂过程中出现较大的晶格膨胀和微观结构的变化而导致比较短的循环寿命^[7]。碳材料的体积膨胀率为 12%，而硅的却为 297%^[8,9]。如此大的膨胀率，导致活性材料在电化学吸、放锂过程中急速粉化，使活性材料颗粒之间和活性材料与导电集流体之间的导电性显著降低，从而使电极的寿命急速衰减。

为了缓解材料较大的体积膨胀，研究者采用镀膜的方法制备了硅薄膜材料，并取得了一定效果。Maranchi 等^[10]采用磁控溅射法制备了厚度为 250 nm 和 1 μm 的非晶硅薄膜电极，其中 250 nm 的电极循环 30 周期后可维持约 3 500 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。Graetz 等^[8]采用气相蒸镀法制备了厚度为 100 nm 的非晶硅薄膜电极，50 周期后容量为 2 000 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Ohara 等^[11]真空蒸镀了一层厚度为 77 nm 的非晶硅薄膜，700 周期后容量才开始衰减，在 1 250 周期时容量达 1 000 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但当薄膜厚度增加时，性能并不理想。Maranchi 等^[10]发现 1 μm 的电极材料循环 12 周期后容量衰减很快。Ohara 等^[11]也发现硅电极厚度增加到 120 nm 时，性能就变得很差。Sakai 等^[12]使用电子束蒸发法制备的厚度在微米级的 Si 薄膜电极性能已有很大提高，其中 2 μm 的 Si 薄膜的容量和循环性能最优，200 周期内可维持在 0.9 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上的高容量，但厚度大于 2 μm 时，薄膜容量衰减变得明显。他们认为通过限制吸锂量可抑制材料的体积膨胀从而提高电极的循环性能。Dahn 等^[13]认为膜厚会影响材料在循环过程中的结构变化。当薄膜厚度大于 2.5 μm 时，在 30 mV 以下的电位有晶相锂硅合金生成，而 Obrovac 等^[14]认为晶相的出现会对材料的寿命产生负面影响。可见薄膜厚度对硅电极的循环寿命有较大影响。前人报道的电极活性物质厚度过薄，距实际应用还有很大差距，当厚度增加时，容量就急剧衰减。目前关于影响容量衰减的因素仍不明确，对此的认识还不够深入。

本研究在铜箔集流体上沉积了厚度为微米级的非晶硅薄膜，得到性能较好的薄膜电极，并分析了其寿命较好的原因。

1 实验部分

1.1 电极制备

采用文献^[15]中所示的对向靶磁控溅射系统(经

改造的上海曙光机械制造有限公司生产的高真空镀膜设备 GDM-300B II)，以两块单晶硅片作为溅射靶材，在表面粗糙的铜箔集流体上沉积硅薄膜。优化后的溅射条件为：将系统抽真空到 1.0×10^{-3} Pa，采用功率为 30 W 的直流电源，以高纯 Ar 气为工作气体溅射 3 h，即可得到所需的薄膜电极。溅射前，铜箔首先在稀硫酸溶液中浸泡 30 min 以除去表面氧化物，然后用二次蒸馏水洗涤干净，最后用无水乙醇仔细清洗。

1.2 性能表征

采用 Rigaku D/max-2500 型 X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对所制备的薄膜进行物相分析，Cu $K\alpha$ 射线，扫描速度为 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。该薄膜电极在电化学吸、放锂循环前后的截面形貌采用 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 来观测；表面微观形貌采用 FEI Tecnai 20 透射电子显微镜 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 来表征。

将所制备的薄膜电极冲孔，得到的圆片在 80 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h。以此圆片为研究电极，金属锂片为对电极，1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC/DMC(ethylene carbonate/dimethyl carbonate, 体积比为 1:1)溶液为电解液，Celgard-2300 为隔膜，在手套箱中组装成 2025 型扣式电池。该扣式电池静置 24 h 后，进行循环伏安测试和充、放电循环寿命测试。循环伏安曲线采用 Solartron 1287 型恒电位仪进行测试，电位扫描范围为 0~1.5 V(vs Li^+/Li)，扫描速度为 0.1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。寿命测试采用武汉兰电(LAND CT2001A)电池测试系统。充、放电电压范围为 1.5~0.005 V，电流密度为 0.1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，每次充、放电之前静置 10 min。所有实验均在 25 ± 1 $^\circ\text{C}$ 下进行。

2 结果与讨论

图 1 为该薄膜电极的 XRD 图。从图中可以看出，仅出现了集流体 Cu 的衍射峰，未观察到 Si 相对应的衍射峰，表明所制备的 Si 薄膜可能为非晶态。为进一步确定铜集流体上所沉积的物质的微观形貌，对该薄膜进行了高分辨率透射电镜(HRTEM)及选区电子衍射 (Selected Area Electron Diffraction, SAED)表征。图 2 为所制备薄膜的 HRTEM 及 SAED 照片。在 HRTEM 图中未发现有代表晶态的条纹存在，且在 SAED 图片中呈现的是弥散的衍射圆晕，进一步证明该活性物质的物相为非晶态。

图 3 为该薄膜硅电极循环前的 SEM 照片。由该

图可见,循环前的电极厚度约为 $2\ \mu\text{m}$,表面虽然凹凸不平,但比较规整,形状近似为球形,且均匀覆盖在集流体上。

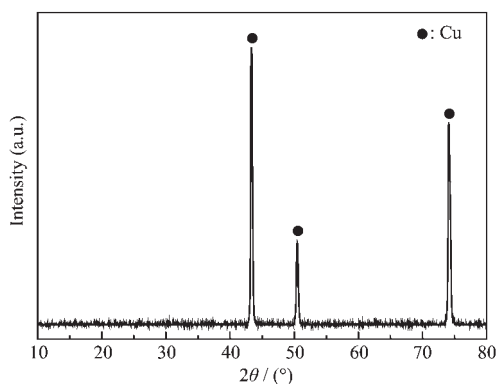


图 1 薄膜硅电极循环前的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the sputtered Si film before cycling

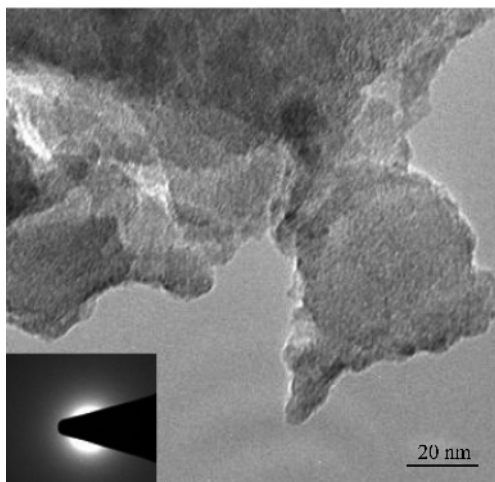


图 2 硅薄膜的 HRTEM 和 SAED 照片

Fig.2 HRTEM image with SAED image inset of the sputtered Si film

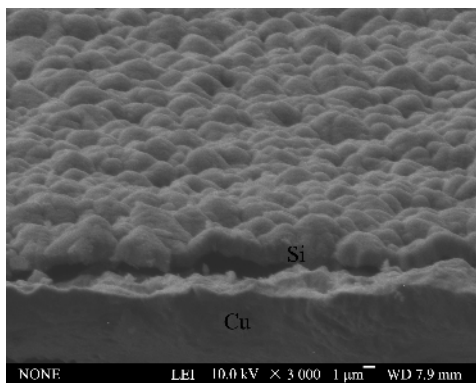


图 3 薄膜硅电极循环前的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of the sputtered Si film anode before cycling

图 4 为硅薄膜电极的循环伏安曲线。由该图可知,第 1 周期与之后的循环差异比较大。在第 1 周期,当电位从 $1.5\ \text{V}$ (vs Li^+/Li) 向 $0\ \text{V}$ 扫描过程中,在 $0.5\ \text{V}$ 附近出现 1 个强度较弱的宽峰,之后的循环中该峰消失,这个峰可能对应于电极表面生成 SEI 膜的过程^[8]。根据积分面积可知该峰使首次吸锂容量损失约 30%,所以 SEI 膜的生成是导致电极第 1 周不可逆容量较高的一个主要原因。低于 $0.2\ \text{V}$ 时电流密度明显增大,表明开始与锂进行反应。这部分反应应该归属于硅与锂反应形成不同组成的 Li-Si 合金的过程^[16]。但各循环的阴极过程均未见有相应组成合金的峰出现,可能是由于该材料在每个吸、放锂循环后,仍保持非晶态所致。Pimpa 等^[17]认为电化学嵌锂过程有利于电极材料向非晶态转化。这与我们的结果相一致。从 $0\ \text{V}$ 到 $1.5\ \text{V}$ 扫描过程中,从 $0.2\ \text{V}$ 开始,电流密度增加,出现 1 个放锂反应的比较宽的峰。第 2 周期以后各曲线的阳极过程差别不大,放锂过程分裂为 $0.35\ \text{V}$ 和 $0.48\ \text{V}$ 处的 2 个峰,对应着不同组成的 Li-Si 合金的放锂过程。 $0.35\ \text{V}$ 和 $0.48\ \text{V}$ 的峰电位分别略高于文献^[16]中 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ($0.28\ \text{V}$), $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($0.43\ \text{V}$) 平衡状态的放锂电位,初步推断是这两种合金的放锂过程。

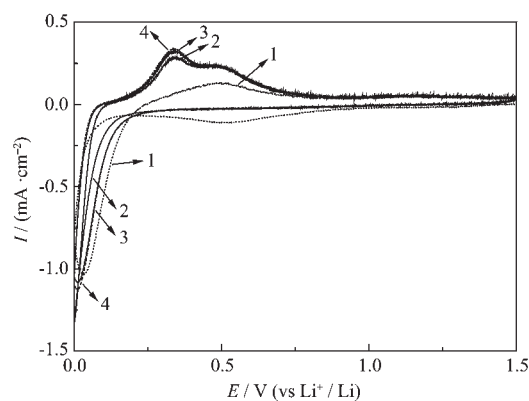


图 4 薄膜硅电极的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry of the sputtered Si film anode

图 5 给出了薄膜硅电极的循环寿命曲线和库仑效率曲线。从寿命曲线可以看出,容量衰减比较缓慢,循环 30 周期后,容量在 $0.5\ \text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上。经过 100 周期后,容量仍在 $0.47\ \text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上,约为初始放锂容量 ($0.56\ \text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的 84%。从而可以计算得出,每周期的容量衰减率仅为初周的 0.16%。随着循环的进行,库仑效率(设库仑效率=放锂容量/吸锂容量)逐渐增大,第 2 周期即达到 93%,10 周期后接近 100%,表明充、放电可逆性逐渐提高。与 Sakai

等人^[12]的结果相比,本文制备的薄膜材料主要是首次充放电库仑效率过低。不可逆容量的产生可能有以下 3 个原因:一个是 SEI 膜的形成造成的活性物质的损失,这已经在循环伏安(CV)中得到了证明;另外,我们知道 Si-O 键极易形成,由此而引起电极表面的氧化可能造成了容量的损失;第三是首次放锂过程中不对称体积收缩引起的活性物质层分裂也可能导致了部分容量的损失^[9]。

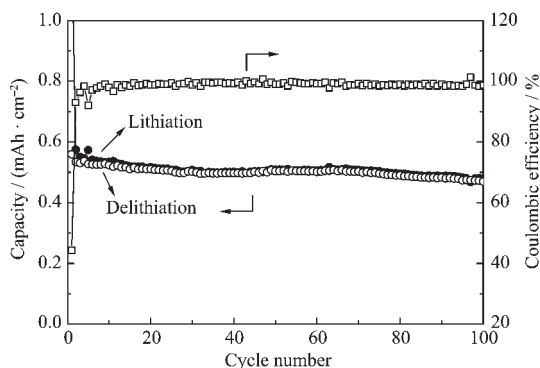


图 5 薄膜硅电极的循环寿命和库仑效率曲线

Fig.5 Lithiation / delithiation capacity and columbic efficiency as a function of cycle number for the sputtered Si film anode

图 6 为薄膜硅电极循环后的截面 SEM 照片。由该图可见,充放电循环后,电极变得松散,表面凸凹不平,且形状不规则,厚度约为 6 μm ,相对于循环前的厚度(2 μm),材料膨胀率约 300%,这与文献报道的体积膨胀率^[8,9]相近。所观察到的体积膨胀包括两部分:一部分是电极在循环过程中长期浸泡在电解液里所引起的体积膨胀;另一部分应该是电极活性物质本身在循环前比较致密,而循环后活性物质体积比较松散所引起的体积膨胀。我们知道,体积膨胀率和微观结构是决定该材料循环寿命的两个重要因

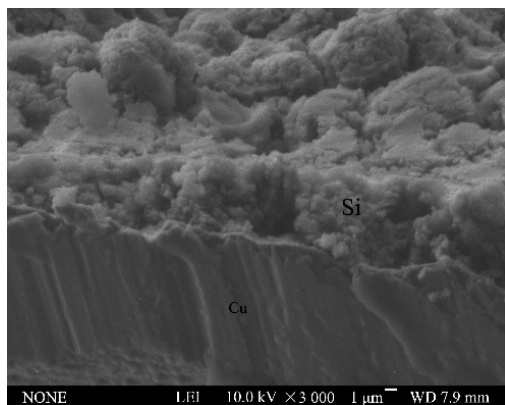


图 6 薄膜硅电极循环后的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of the Si film anode after cycling

素。而本文制备的电极活性物质硅的体积膨胀率基本与文献报道的数值相同,却并没有使该非晶硅薄膜电极的寿命呈现出显著的衰减,每周期容量衰减率仅为 0.16%。在前人的研究中,研究者一般认为体积膨胀是导致电极寿命衰减的主要原因。这一观点在以往是针对于涂覆式电极和活性物质层比较厚的电极的,对于溅射法等制备的活性物质层在几个微米级的非晶薄膜电极,这个观点还需要重新认识。

为进一步考察影响循环性能的原因,对充放电循环后的电极进行了表面微观形貌分析,如图 7 所示。该图为充、放电循环后的硅薄膜的 HRTEM 和 SAED 照片。从该图可以看出,活性物质硅经过 100 次充、放电循环后,也未发现有代表晶态的条纹出现,且 SAED 照片也呈现出非晶特征的弥散的衍射圆晕,说明活性物质硅在循环过程中仍可保持为非晶态。而这种非晶态结构会使活性物质的绝对体积变化较小,因此,该薄膜材料在电化学吸、放锂循环过程中保持的非晶态结构也许是维持其较好循环性能的主要原因。这与前面循环伏安(CV)的结果是一致的。

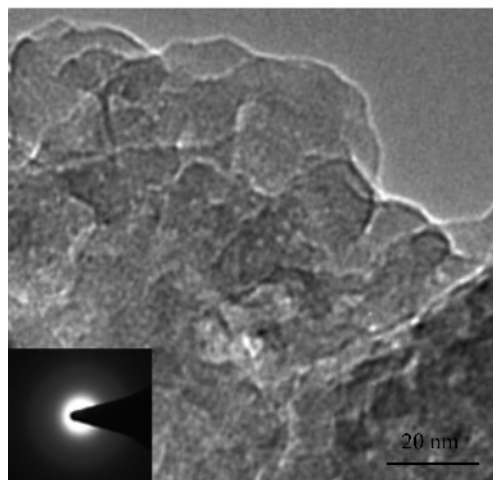


图 7 充放电循环后硅薄膜的 HRTEM 和 SAED 照片

Fig.7 HRTEM image with SAED image inset of the Si film after cycling

3 结 论

采用磁控溅射法制备了厚度约为 2 μm 的非晶硅薄膜电极材料。研究表明,虽然循环后电极体积膨胀率高达约 300%,但该薄膜仍具有较好的循环寿命。该薄膜材料在电化学吸、放锂循环过程中的非晶特征可能是其维持良好循环寿命的关键因素。循环 100 周期后容量仍能保持在初始的 84%,每周期容

量衰减率仅为 0.16%, 可望成为锂离子电池一种理想的负极材料。

参考文献:

- [1] Li H, Wang Q, Shi L H, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(1):103~108
- [2] Lee H, Kim M G, Choi C H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(44):20719~20723
- [3] YAN Jun-Mei(闫俊美), HUANG Hui-Zhen(黄惠贞), ZHANG Jin(张 静), et al. *Dianhuaxue (Electrochemistry)*, **2005**,**11**(4):416~419
- [4] HE Ze-Qiang(何则强), LI Xin-Hai(李新海), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(1):102~106
- [5] Liu Y, Hanai K, Horikawa K, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **89**:80~84
- [6] REN Ning(任 宁), YIN Ge-Ping(尹鸽平), ZUO Peng-Jian(左朋建), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(11):1677~1682
- [7] Li H, Huang X J, Chen L Q, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**,**2**(11):547~549
- [8] Graetz J, Ahn C C, Yazami R, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**,**6**(9):A194~197
- [9] Beaulieu L Y, Eberman K W, Turner R L, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**4**(9):A137~A140
- [10] Maranchi J P, Hepp A F, Kumta P N. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**,**6**(9):A198~A201
- [11] Ohara S, Suzuki J, Sekine K, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119~121**:591~596
- [12] Yin J, Wada M, Yamamoto K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(3):A472~A477
- [13] Hatchard T D, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(6):A838~A848
- [14] Obrovac M N, Christensen L. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**,**7**(5):A93~A96
- [15] SONG Hong(宋 红), GENG Xin-Hua(耿新华), ZHOU Zuo-Xiang(周作祥), et al. *Rengong Jingti Xuebao(J. Synthetic Crystals)*, **2005**,**34**(4):661~665
- [16] Weydanz W J, Wohlfahrt-Mehrens M, Huggins R A. *J. Power Sources*, **1999**,**81~82**:237~242
- [17] Pimpa L, Young-Il J, Nancy J D, et al. *Acta Mater.*, **2003**, **51**:1103~1113