

三维碳微米网膜电极的锂电化学特征

刘方超¹ 李驰麟¹ 王保明² 傅正文^{*1}

(¹ 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)

(² 天津电源研究所, 天津 300381)

摘要: 在无氧环境下热解具有一定图样的 SU-8 光刻胶, 成功地制备高度有序的碳微米网薄膜(CMNFs)。TEM 和 SAED 结构特性测试表明该 CMNFs 为晶态和无定形碳混合相。CMNFs 薄膜首次放电容量可达到 $300 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在随后的循环中可逆容量保持在 $70 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。通过比较 CMNFs 在充放电循环前后形貌的变化, 可以发现 CMNFs 能够保持原有网状结构, 但网格骨架发生膨胀。这种膨胀与 CMNFs 表面的固相电解质中间相(SEI)形成有关。CMNFs 具有较好的循环稳定性显示了在将来三维锂电池中是一个非常有希望的负极材料。

关键词: CMNFs; 高度有序; SU-8 光刻胶; 锂离子电池

中图分类号: O646.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1165-05

Electrochemical Properties of Three Dimensional Carbon Micro-Net Films with Lithium

LIU Fang-Chao¹ LI Chi-Ling¹ WANG Bao-Ming² FU Zheng-Wen^{*1}

(¹Department of Chemistry and Laser Chemistry Institute, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433)

(²Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300381)

Abstract: The highly ordered carbon micro-net films(CMNFs) have been successfully fabricated by pyrolyzing patterned SU-8 photoresist in inert atmosphere. Transmission electron microscopy and selected area electron diffraction measurements indicate that the CMNFs consist of the mixed phases of both crystalline and disordered carbon. The initial discharge capacity and the reversible capacity of CMNFs are found to be $300 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $70 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. By comparing the morphology evolutions of the CMNFs before and after the electrochemical insertion and extraction of lithium, it can be seen that the originally net-like architecture of the CMNFs could be well kept but the gridding frameworks evidently expand after long-term electrochemical cycling. The large initial irreversibility and the heterogeneous widened sides of CMNFs could be associated with electrolyte reduction and the formation of a solid electrolyte interphase(SEI) on CMNFs surface after the first discharge process. The cycle stability of CMNFs makes it become a promising anode material in the future three dimensional rechargeable lithium batteries.

Key words: CMNFs; highly-ordered; SU-8 photoresist; Lithium ion batteries

三维电池概念的提出一方面来源于微电子机械系统(MEMS)和微电路对微型电池的需要;一方面得益于半导体工业微制备技术的发展,使得具有三维结构微型电池的实现成为可能^[1]。三维电池结构作

为实现微系统小型化能源的潜在解决方案,一般以微型柱状电极阵列结构为基础^[2]。这种三维电池由阴极和阳极材料构成的微型电极柱以一定方式排列,在微米级甚至纳米级的尺度上组成电池。

收稿日期:2009-03-23。收修改稿日期:2009-05-06。

国家自然科学基金(No.20773031),973 项目子课题(No.2007CB209702),863 课题(No.2007AA03Z322)和上海科学技术委员会(No.08DZ2270500)项目资助。

*通讯联系人。E-mail:zhengwen@sh163.net;Tel:(021)65642522

第一作者:刘方超,男,22 岁,硕士研究生;研究方向:新型锂离子电池材料。

Hart 等估计,这样得到的三维电池单位投影面积容量将数倍于平面薄膜电池,同时更大的电极表面积和更小的电极间距,使得三维电池具备一般平面电池不具备的优点,包括快速充放电性能等^[1]。但是柱状三维电池在制备方面存在很大困难,目前只有极少关于柱状三维电池制备的文献,包括 Chamran 等采用硅模具法制备的锌-氢氧化镍三维电池^[3],Min 等制备光刻胶热解碳-聚合物包覆三维电池^[4]。在三维电池概念提出时,Hart 等就指出由柱状三维电池结构本身的三维特性引起的电极表面电流密度不均一,电流模拟数据表明,柱状电极表面不同方向电流密度可相差 40%^[1]。电极表面不均一的电流密度,会造成电极活性物质利用率降低,以及由非均一应力和热扩散引起的电极稳定性降低^[5-8]。这些不利因素可能会限制某些材料在三维电池中的应用。由于三维电池制备方面的困难,难以通过制备三维电池直接判断三维结构不稳定的影响。显然对一些关键材料,如光刻胶热解碳的三维结构稳定性研究是十分必要的。利用光刻胶 SU-8 可以制备形态多样的三维结构,具有制备简单、可控性高、价格低廉等优点^[29]。由光刻胶热解后得到的热解碳可以良好的保持原有结构,具有良好的导电性并能可逆的嵌入锂离子,是制备三维电池和相关研究的理想材料^[10]。

最近,本课题组报道了关于具有 20 μm 网格的 CMNFs 在锂离子嵌入后的形貌变化,并观察到由锂离子嵌入引起的明显膨胀,且膨胀方向与热解温度梯度有关^[11]。研究结果表明:通过比较和分析由 SU-8 光刻胶制备出的高度有序 CMNFs 由充放电引起的形貌改变,能够得到采用一般平面碳材料所不能观察到的电化学信息。为了得到更多关于碳材料表面在电化学过程中的信息,我们制备了网格更小、更密集、比表面积更大的 CMNFs。制备的 CMNFs 网格为 3 微米,边的宽度在亚微米尺度上。本文首次发现碳材料固相电解质中间相(SEI)的形成对三维网格的形貌影响起主要作用。

1 实验部分

CMNFs 的制备与 Wang 等^[10]建议的高长径比碳柱 C-MEMS 制备过程类似,包括 2 个步骤:光刻胶图形修饰的照相平板印刷法和高温热解。首先,将 SU-8 光刻胶旋涂于 SiO_2/Si 基片上(SiO_2 厚度 2 μm),在照相平板法中先后经历软烘烤、近紫外曝光、清洗、坚膜等步骤,得到具有网状结构的光刻胶薄膜。在无氧条件下对得到的 SU-8 薄膜高温热解还原:在石英管中,将样品加热至 300 $^\circ\text{C}$ (氮气氛)保持 40 min 去除样品中残留的氧气,随后以 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 900 $^\circ\text{C}$,并将样品在 5% 氢氮混合气下保持 1 h。最后,在氮气下冷却至室温得到 CMNFs。

在电化学表征中,以 CMNFs 作为工作电极,高纯锂片作为对电极和参比电极,组装传统的三电极模拟电池,电解液采用含有 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiClO_4 的非水 EC-DMC(重量比 1:1)溶液,电池在充满氩气的手套箱中制备。在室温下使用兰电 BT 1-40 型电池测试系统,以 20 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度在 0~3.0 V 之间对组装的电池进行充放电循环测试。利用 CHI 660a 型电化学工作站并采用传统的三电极电路对 CMNF 进行循环伏安测试,以 0.2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度在 0 至 3.3 V 之间的扫描。在手套箱无水无氧环境中,使用无水 DMC 溶液清洗充放电循环后的 CMNF 样品,祛除表面附着的锂盐,随后进行 SEM(CambridgeS-360)测试形貌表征。用透射电镜和选区电子衍射(JEOL 2010 TEM)研究 CMNFs 的结构。

2 结果与讨论

利用紫外厚胶刻蚀技术对 SU-8 光刻胶进行处理,可以得到具有高长径比的碳微柱阵列及一些复杂的柱状微结构^[2],同样也可以制备高度有序的网状结构。利用 SEM 拍摄 SU-8 网格及 CMNF 在一定倾斜角度和不同放大倍数的照片。图 1(a,b)为 SU-8 光刻胶薄膜 SEM 照片。可以看出,薄膜由具有一定

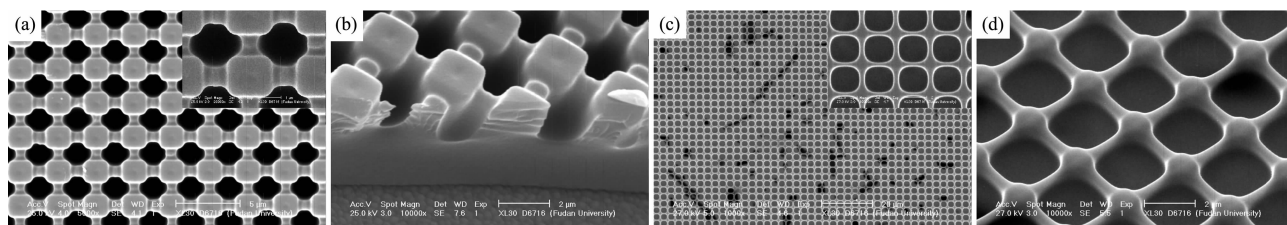


图 1 (a,b)为 SU-8 光刻胶微网结构及其结构边缘倾斜角度 SEM 照片,
(c,d)为高温热解得到的 CMNFs 及其倾斜角度 SEM 照片

Fig.1 SEM images of (a), (b) patterned SU-8 photoresist films, and (c), (d) as-fabricated CMNFs

宽度和高度的光刻胶台阶相连接的立方体节点组成整个结构有序、高低起伏的三维网格结构。

高温热解后,得到结构简单、高有序度的 CMNFs, 见图 1(c,d)。SU-8 光刻胶在热解过程中体积减小,由原有的较复杂结构收缩成为具有方形空洞的网状薄膜。由于基片对光刻胶良好的支持作用,使得网格节点间距保持不变,即宏观上观察 CMNF 未收缩。CMNFs 不论是网格空洞还是网格长度(节点间距 $0.41\ \mu\text{m}$)都具有很高同一性,为随后的形貌比较提供了十分理想的材料。

图 2 显示了 CMNFs 的 TEM 和 SAED 图,我们可以观察到较弱较宽的表示碳面心立方结构的衍射环,同时我们在 TEM 中观察到局部的一些短的晶格条纹,这意味着 CMNFs 在结构上不是非常有序的。有一些类似金刚石结构的晶体相存在于非晶态的碳介质中,光刻胶分解产生的碳膜通常表现晶相和无序结构共混的特征,其他光刻胶前驱体如 AZ 4330 制备的碳膜就表现出这种特征。无序的非晶态碳被认为可以存储更多的 Li,容量能够超过石墨的理论容量^[12]。

锂可与该热解碳薄膜进行可逆的嵌入和脱嵌反应,并且具有一定的循环稳定性。循环伏安(CV)和充放电曲线等电化学性能测试见图 3。图 3(a)为 CMNFs 前 3 次循环的 CV 曲线,图中氧化还原峰不具备很好的对称性,说明存在复杂的反应过程。首次放电过程中,2 个主要的还原峰分别出现在 $0.55\ \text{V}$ 和 $0.75\ \text{V}$ 电势附近,在 $1.2\ \text{V}$ 和 $0\ \text{V}$ 电势附近也有还原峰。随后 2 个循环中,2 个主要的还原峰都出现在 $0\ \text{V}$ 和 $0.8\ \text{V}$ 附近。相反,在前 3 个循环并没有明显的氧化峰出现。这些氧化还原峰表明,存在复杂的锂

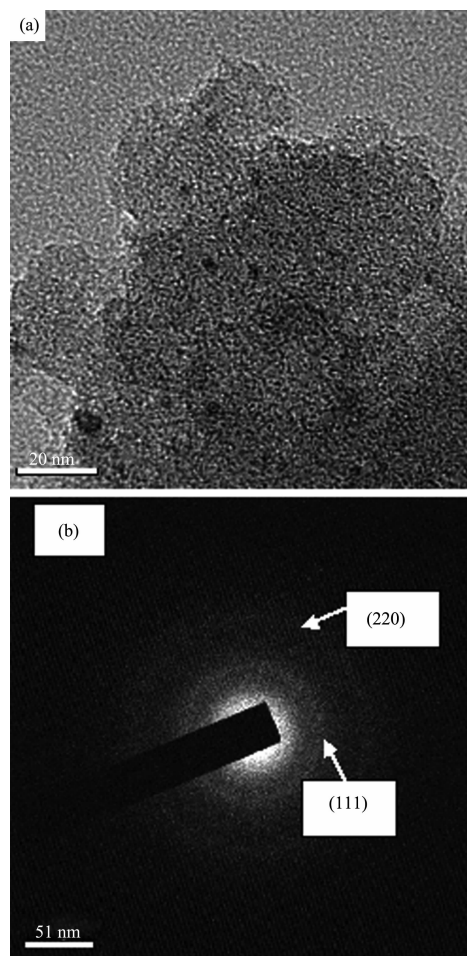


图 2 CMNFs 的(a)TEM 和(b)SAED 图

Fig.2 (a) High resolution TEM image and (b) SAED pattern of as-fabricated CMNFs

离子嵌入 CMNFs 过程,具体原因尚不了解。

CMNFs 的充放电循环性能(图 3b)与循环伏安曲线相符合。可以明显看出,大多数容量反映在 $0.0\sim 1.0\ \text{V}$ 的电位区间,其充放电曲线具有电容特

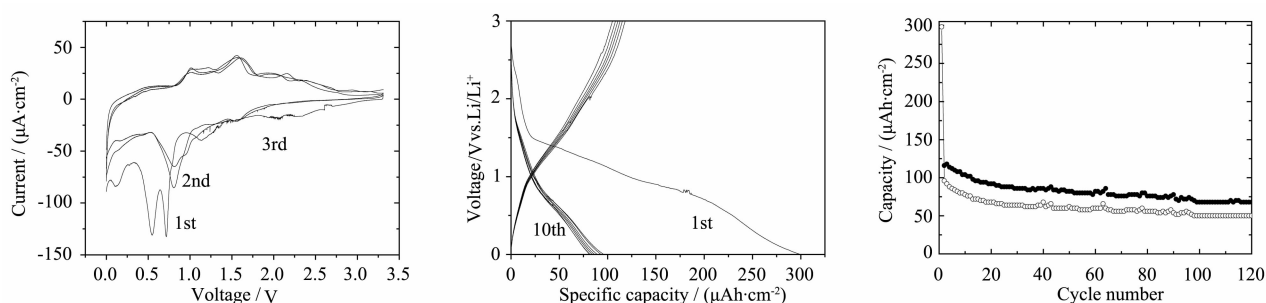


图 3 (a) CMNF 的前 3 次循环 CV 曲线,扫描速度 $0.2\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围 $0\sim 3.3\ \text{V}$; (b) CMNF 充放电曲线,电流密度 $20\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,电压范围 $0\sim 3\ \text{V}$; (c) 充放电容量-循环次数图,循环次数 120 次

Fig.3 (a) Cyclic voltammograms of CMNFs for the first three cycles in a potential range of $0\sim 3.3\ \text{V}$ with a constant scanning rate of $0.2\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Potential profiles vs. capacity, and (c) charge/discharge capacity as a function of cycle number of CMNFs in voltage range of $0\sim 3.0\ \text{V}$ with a constant current density of $20\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

征。这与一些传统的有很好晶型的碳材料的电化学是不同的,如石墨^[13]、石墨化介孔碳微珠^[14],它们往往在 0.0~0.2 V 更低的电位区间展现出明显的反应平台。另外,前人已经证明无序或纳米尺寸的碳材料总是显示出斜的充放电曲线,并没有明显的电位平台出现^[15,17]。首次放电容量可达到 $300 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$,并在随后的循环中容量保持在 $70 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$,具有大的首次不可逆容量。根据以前的报道^[17],CMNFs 首次大的不可逆性应与电解液还原和固相电解质中间相(SEI)在电极表面的形成有关。在 0.7~1.5 V 的长的特征平台只能在首次放电中观察到,它应该可以归属为离子导电性 SEI 层的形成。随后的充电容量稍微比放电容量大,具体原因很复杂。但可能涉及 SEI

层的电化学。容量-循环次数图 3(c)中,120 次循环内可逆容量保持在 $50 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上。说明由 SU-8 热解制得的碳材料具有较好的循环稳定性,其微结构能够良好保持。

图 4 为 CMNFs 首放电和 60 次充放电循环后的 SEM 照片。CMNFs 能够很好地保持整体的网格结构,整体结构没有由于充放电过程中锂离子的嵌入和脱嵌而发生破坏。充放电循环后的 CMNFs 同样保持着很高的有序度,不论是网格边、网格节点还是网格空洞相互之间的形貌都完全相同。但共同构成具有圆形空洞的网格图案(图 4(b)和(d))。放电前后 CMNFs 具备高度的有序结构和可重复性。

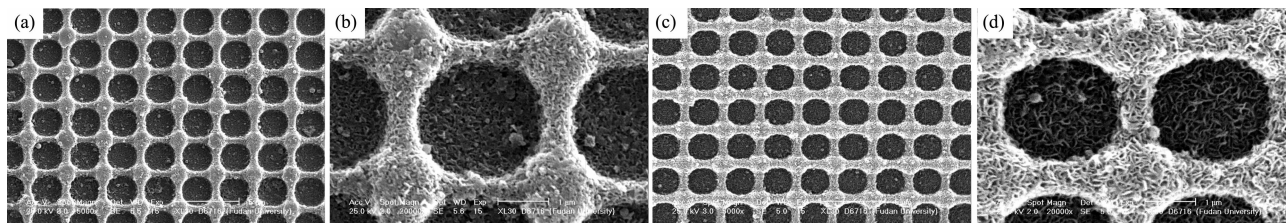


图 4 (a)、(b)CMNFs 首放电后 5 000 倍和 20 000 倍 SEM 照片(c)、(d)CMNFs 在 60 次充放电循环后 5 000 倍和 20 000 倍 SEM 照片

Fig.4 SEM images of CMNFs after the 1st discharge with a magnification of (a) 5 000; and (b) 20 000 and after the 60th cycle with a magnification of (c) 5 000; and (d) 20 000 between 0 V and 3 V at a current density of $20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively

透过比较所有光刻胶和 CMNFs 形貌,可以发现从 SU-8 光刻胶结构到 CMNFs 放电前后照片,网格的大小始终保持不变(两相邻节点中心间距 $3 \mu\text{m}$)。由此说明,放电过程的膨胀都表现在网格边的宽度变化上:首次放电后 CMNF 网格边的宽度由 $0.41 \mu\text{m}$ 膨胀为 $0.59 \mu\text{m}$ (比较图 1(c)和图 4(b)随着充放电循环的进行,网格宽度继续增加但变化缓慢,60 次充放电后为 $0.64 \mu\text{m}$ (图 4(d))。首次放电过程引起的宽度膨胀来自于表面 SEI 膜的形成和锂离子嵌入 CMNFs 的两方面作用。CMNFs 表面 SEI 膜在首次放电过程中形成,60 充放电循环后 CMNF 与首放电相比较的宽度变化与 SEI 膜无关,膨胀来源于循环过程中不可逆的锂离子嵌入即不可逆容量。首次放电后至 60 次充放电循环的总不可逆容量在 $1500 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上,是首放电容量的 5 倍,但网格宽度变化仅为 $0.05 \mu\text{m}$ 。表明锂离子嵌入对于网格膨胀的贡献很小,首次放电宽度膨胀主要来源于 CMNFs 表面 SEI 膜的形成。

可以看出,CMNFs 微米级图案具有很高的同一性和可重复性以及可逆的充放电性能,为碳三维电

极和表面 SEI 膜形成过程的研究提供了理想材料。热解 SU-8 光刻胶三维结构,得到具有方形空洞的三维网状碳薄膜,首次放电后网状结构能够良好的保持,但是网格空洞由于 SEI 膜的形成变为圆形空洞。网格空洞的变化表明 CMNFs 网格在首次放电过程发生不均匀膨胀,放电后的圆形形貌主要电解液与碳电极作用的结果,即生成表面积最小的倾向。可见,SEI 膜形成的终止与电解液作用有关,并且 SEI 膜厚度是不均匀的,不是简单的电子传导受阻控制过程。

3 结 论

利用光刻法热解还原 SU-8 光刻胶制备高度有序的网状结构薄膜 CMNFs,为我们提供了一种可以构成稳定图形并具有很高同一性、可重复性和可逆嵌锂性能的理想碳材料。从 CMNFs 锂电化学性能测试和结构表征可以看出,CMNFs 具有的晶相和无序结构共混特征使其电化学性能与玻碳电极类似,在 0.7~1.5 V 的电位区间表面 SEI 形成,放电电位较石墨电极略高并具备可逆性能。

由于 CMNFs 的三维特性,使之具有更大的比表面积及更多的 SEI 层形成,因而具有大的首次不可逆容量。同时,小尺度的三维结构使得三维表面上 SEI 的形成较一般体相电极更为复杂。尽管如此,我们将放电前后 CMNFs 的形貌对比分析,可以明显发现 CMNFs 放电过程中表面 SEI 的形貌与电解质有关。放电后的 CMNFs 网格变宽,网格的空洞由放电前的方形变为圆形,并且 60 次充放电循环过程中网格继续膨胀并保持为圆形。网格空洞的形状变化,表明网格边不同位置膨胀不均匀。从放电过程可以看出这种膨胀主要由 SEI 膜的形成引起,即在电解液的溶剂作用下,形成具有最小表面积 SEI 膜的倾向,最终得到圆形的空洞形貌。

比较 CMNFs 在放电前后的形貌变化,首次观察到表面 SEI 膜的形成与电解液溶剂效应有关,说明 SEI 膜生成和增长的终止不是由简单的电子传导受阻控制,还与溶剂密切相关。

参考文献:

- [1] Hart R W, White H S, Dunn B, et al. *Electrochem. Commun.*, **2003**,**5**(2):120~123
- [2] Teixidor G T, Zaouk R B, Park B Y, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**183**(2):730~740
- [3] Chamran F, Yeh Y, Min H S, et al. *J. Microelectromech. S.*, **2007**,**16**(4):844~852
- [4] Min H S, Park B Y, Taherabadi L, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**178**(2):795~800
- [5] West A C, Matlosz M, Landolt D. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**(3):728~735
- [6] Orazem M, Newman J. *J. Electrochem. Soc.*, **1984**,**131**(12): 2857~2861
- [7] Mao Z, White R E, Jay B. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**(6): 1615~1620
- [8] LU Hai-Wei(陆海伟), ZHOU Yong-Ning(周永宁), FU Zheng-Wen(傅正文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(10):1802~1806
- [9] Wang C L, Jia G Y, Taherabadi L, et al. *J. Microelectromech. S.*, **2005**,**14**(2):348~358
- [10] Wang C L, Taherabadi L, Jia G Y, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**,**7**(11):A435~A438
- [11] Li C L, Sun Q, Jiang G Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(35):13782~13788
- [12] Gnanaraj J S, Levi M D, Levi E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(6):A525~A536
- [13] Chang Y C, Sohn H J. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(1):50~58
- [14] Yao J, Wang G X, Ahn J H, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **114**(2):292~297
- [15] Claye A S, Fischer J E, Huffman C B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(8):2845~2852
- [16] Li N C, Mitchell D T, Lee K P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**(7):A979~A984
- [17] Hu Y S, Adelhelm P, Smarsly B M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**(12):1873~1878