

# 离子束辅助沉积硅薄膜负极材料的研究\*

陈立宝<sup>†</sup> 虞红春 许春梅 王太宏

(湖南大学微纳技术研究中心,长沙 410082)

(2008 年 11 月 3 日收到 2008 年 11 月 15 日收到修改稿)

采用离子束辅助沉积法制备了锂离子电池硅薄膜负极材料,研究了硅薄膜的晶体结构、表面形貌和电化学性能.研究表明,硅薄膜是非晶态的结构,非晶态硅薄膜发生嵌脱锂反应的电位分别为 0.03 V 与 0.34 V 和 0.16 V 与 0.49 V,硅薄膜表现出很高比容量和充放电效率,其可逆比容量和库仑效率分别为 3134.4 mAh/g 和 87.1%,硅薄膜具有优异的循环性能,在 0.5C 倍率下 200 次循环后容量保持率为 92.2%.

关键词:硅薄膜,离子束辅助沉积,锂离子电池,负极材料

PACC:8115C,8640H

## 1. 引言

由于便携式电子设备和电动汽车的快速发展和广泛应用,对于高能量密度、长循环寿命的锂离子电池的需求十分迫切.目前商品化使用的锂离子电池主要采用石墨作为负极材料,但是,由于石墨的理论比容量仅为 372 mAh/g<sup>[1]</sup>,限制了锂离子电池比容量的进一步提高.因此,开发高容量负极材料(如 Si, Sn, Al 等)是提高锂离子电池能量密度的关键<sup>[2-5]</sup>.其中,硅具有极高的理论嵌锂容量(4200 mAh/g,远高于目前其他所有的负极材料),引起研究者的极大关注<sup>[6,7]</sup>.但是,硅材料在脱嵌锂过程中,存在严重的体积变化,容易造成硅颗粒的粉化,并使活性材料与集流体脱落,导致电极的循环稳定性大幅度下降.为克服硅的体积效应,人们普遍采用纳米结构的硅基复合材料来提高硅负极材料的循环性能.一方面,纳米硅粉可以减小锂离子嵌入引起的硅颗粒的绝对体积变化,减小复合材料的内应力;另一方面,复合材料中的弱体积变化相可以缓冲或限制硅的体积变化.如采用球磨法制备的硅基复合材料,纳米硅均匀分散在 MCMB<sup>[8]</sup>,石墨<sup>[9]</sup>,Ag<sup>[10]</sup>,TiC<sup>[11]</sup>,TiB<sub>2</sub><sup>[12]</sup>,TiN<sup>[13]</sup>等基体中,在一定程度上提高了硅的循环性能.但是,硅基复合材料并不能从根本上解决硅的体积效应,只是在牺牲比容量的基础上,在一定程度上

提高了硅的循环性能,但无法满足实用化的要求. Bourderau 等<sup>[14]</sup>在 1999 年研究了硅薄膜用作锂离子电池负极材料的电化学性能,硅薄膜表现出较高的比容量和较好的循环性能.因此,人们研究了各种方法制备的硅薄膜负极材料. Jung 等<sup>[7,15]</sup>研究了化学气相沉积法(CVD)制备的硅薄膜负极材料.虽然该硅薄膜具有接近 4000 mAh/g 的比容量,但是该方法制备的硅薄膜内部存在一些孔洞和间隙,硅薄膜的循环性能不理想. Lee 等<sup>[16]</sup>采用磁控溅射法制备了不同厚度的硅薄膜负极材料.在薄膜厚度较小时,该硅薄膜负极材料具有良好的电化学性能,但当厚度较大时,循环性能明显降低. Xia 等<sup>[17]</sup>则使用脉冲激光沉积法制备了硅薄膜负极材料. Takamura 等<sup>[18,19]</sup>系统研究了真空沉积法制备的硅薄膜负极材料.他们通过增大集流体的表面粗糙度成功地提高了硅薄膜的厚度和循环性能.因此,增大硅薄膜与集流体之间的界面结合力是提高硅薄膜循环性能的关键因素.

离子束辅助沉积法常用来制备超硬薄膜,如氮化硼(c-BN)薄膜<sup>[20]</sup>、氮化钛薄膜<sup>[21]</sup>和类金刚石薄膜<sup>[22]</sup>.该方法是在成膜的同时用荷能离子对正在生长的膜层进行轰击,影响薄膜的生长,使薄膜与基底之间牢固结合,从而提高薄膜的界面结合力.本文采用离子束辅助沉积的方法制备了锂离子电池硅薄膜

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号:2007CB310500)和国家自然科学基金(批准号:90606009)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: libaochen@gmail.com

负极材料,并研究了硅薄膜负极的结构、形貌和电化学性能.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

离子束辅助沉积设备有两个离子源,即溅射离子源和辅助离子源.实验时,采用 n 型单晶硅做靶材,工作气体为高纯氩气,真空度为  $4.5 \times 10^{-3}$  Pa,溅射离子源的束流为 40 mA,轰击硅靶,辅助离子源的束流为 15 mA,直接轰击沉积薄膜的基底.在沉积薄膜以前,先进行 15 min 的预溅射,以清洁基底表面,然后再开始沉积在基底上.基底为 18  $\mu\text{m}$  厚的 Cu 箔或单晶 Si 片,分别用于电化学性能测试和透射电镜样品.沉积时间为 60 min,硅薄膜厚度为 650 nm.

### 2.2. 物相分析及形貌观察

采用 D-max 2550 V 型 Cu 靶  $K\alpha$  辐射 X 射线衍射仪、法国 Dilor 公司的 LabRam-1B 型显微拉曼光谱仪和 JEM-2100F 型高分辨透射电镜,对硅薄膜进行物相分析;采用日立 S-3000 型扫描电子显微镜,观察硅薄膜的表面形貌.

### 2.3. 电化学性能测试

电化学性能采用 CR2025 扣式电池进行测试.硅薄膜冲成直径 14 cm 的极片,以金属锂为对电极,1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$  (体积比为 1:1) 为电解液,在充满氩气的手套箱中组装电池.循环性能测试在 LAND 电池测试系统上进行.充放电电压范围为 0—1.5 V.循环伏安在 660B 型电化学工作站上进行,扫描速度为 0.05 mV/s.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 硅薄膜的结构

硅薄膜的 XRD 结果如图 1 所示.在 XRD 图谱中,只出现了 Cu 的衍射峰,并没有发现硅的衍射峰,这说明沉积在铜箔上的硅薄膜为非晶态的硅.这是因为铜箔衬底的温度  $T_s$  比较低(室温),远小于硅的熔点  $T_m$  (1420 $^\circ\text{C}$ ),所以  $T_s/T_m < 0.1$ .在该温度条件下,吸附在衬底表面的沉积原子迁移率极低,沉积

原子自然沿着沉积原子通量的方向生长,形成非晶态的薄膜<sup>[23]</sup>.又由于薄膜比较薄,X 射线能够穿透硅薄膜,达到铜箔衬底,所以 XRD 图谱上出现了 Cu 的衍射峰.

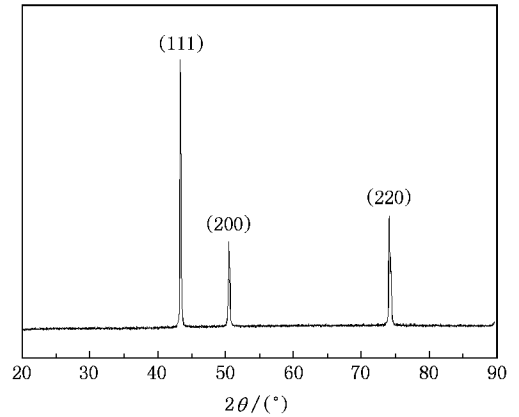


图 1 硅薄膜的 XRD 图谱

拉曼散射是研究材料微结构的又一有力的方法,快捷方便且不损伤样品,对于小尺寸晶粒或者非晶材料具有很高的灵敏度,所以我们采用拉曼光谱检测硅的结构特征.硅薄膜的拉曼光谱如图 2 所示.在硅薄膜的拉曼光谱上只在 470  $\text{cm}^{-1}$  处出现了对应于非晶硅的散射谱,而在 520  $\text{cm}^{-1}$  处没有出现晶体硅的散射谱<sup>[24]</sup>,说明硅薄膜是非晶态的结构,这与 XRD 的结果一致.

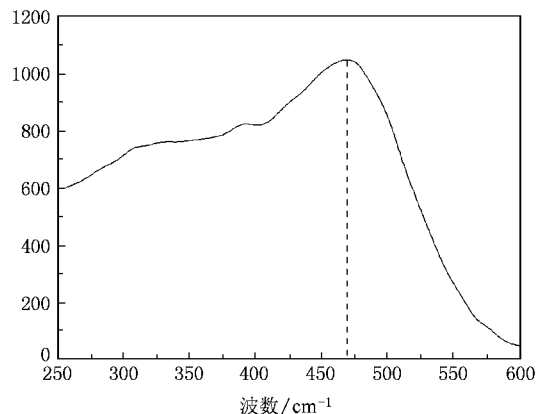


图 2 硅薄膜的拉曼光谱

图 3 是硅薄膜的高分辨透射电镜照片.在单晶硅基底区域可以清晰看到硅的晶格条纹,而在硅薄膜区域,看不到任何晶格条纹,完全是杂乱无章的,既无质量衬度亦无衍射衬度,而呈现均匀衬度形貌,这种形貌称为无结构特征形貌<sup>[25]</sup>.硅薄膜的选区电

子衍射花样中只出现了一个漫散环,这说明硅薄膜完全是非晶态的结构.这也进一步验证了 XRD 和拉曼光谱的测试结果.

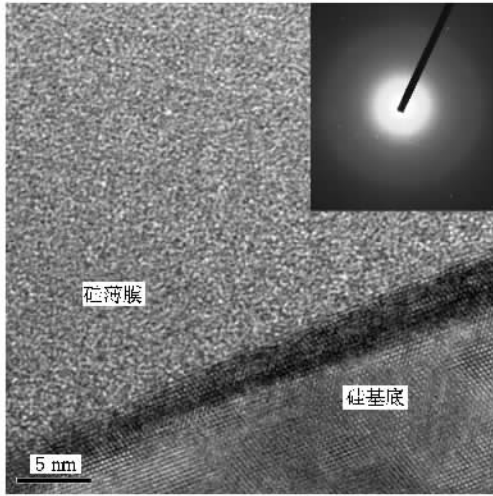


图 3 硅薄膜的高分辨透射电镜照片(HRTEM)

### 3.2. 硅薄膜的表面形貌

为了提高硅薄膜和集流体之间的接触面积,我们选用的铜箔是表面粗糙度为  $0.4 \mu\text{m}$  的电解铜箔.表面形貌如图 4(a)所示.沉积硅后的硅薄膜负极的表面形貌如图 4(b)所示.硅薄膜的表面形貌与铜箔的表面非常相似,也是由一些“山峰”状的凸起物组成.这表明铜箔表面覆盖了一层厚度均匀的硅薄膜.虽然铜箔表面高低不平,但由于离子溅射工艺中,原子的绕射能力很强,所以铜箔表面各个位置沉积的硅厚度是一样的,不受基底表面粗糙度的影响,所以我们可以把沉积在铜箔上的硅薄膜看作均匀厚度的薄膜.

### 3.3. 硅薄膜的电化学性能

硅薄膜负极的前五次循环伏安曲线如图 5 所

示.从图上可以看出,首次还原曲线上出现了四个还原峰,它们分别在  $0.61 \text{ V}$ ,  $0.41 \text{ V}$ ,  $0.16 \text{ V}$  和  $0.03 \text{ V}$ .其中  $0.61 \text{ V}$  的还原峰从第二次循环开始就消失了,这说明在首次放电过程中,在硅薄膜负极表面电解液发生了电化学分解,形成了固体电解质界面膜(SEI).这与石墨负极表面形成 SEI 膜的现象一致.硅薄膜负极表面薄而致密的 SEI 膜,可以防止电解液直接和硅薄膜电极接触,阻止电解液的进一步分解.这对于提高硅薄膜电极的循环性能起到重要的作用.在  $0.41 \text{ V}$ ,  $0.16 \text{ V}$  和  $0.03 \text{ V}$  出现的还原峰在随后的循环中保持稳定,它们对应着锂离子嵌入硅薄膜负极的电化学反应.在氧化曲线上出现两个氧化峰,分别位于  $0.34 \text{ V}$  和  $0.49 \text{ V}$ ,并且在循环过程中保持稳定.这两个氧化峰对应于锂离子脱出硅薄膜负极的反应.由于  $0.41 \text{ V}$  的氧化峰峰值电流很小,所以硅薄膜负极的嵌脱锂反应,主要发生在  $0.03 \text{ V}$  与  $0.34 \text{ V}$  和  $0.16$  与  $0.49 \text{ V}$  两个氧化还原对之间,它们对应着锂与硅形成  $\text{Li}_x\text{Si}$  合金的不同阶段的反应.

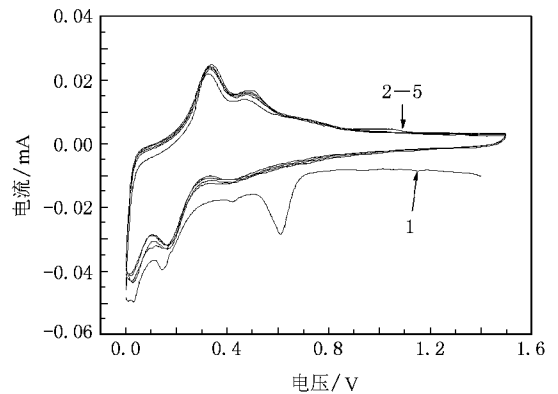


图 5 硅薄膜的前五次循环伏安曲线

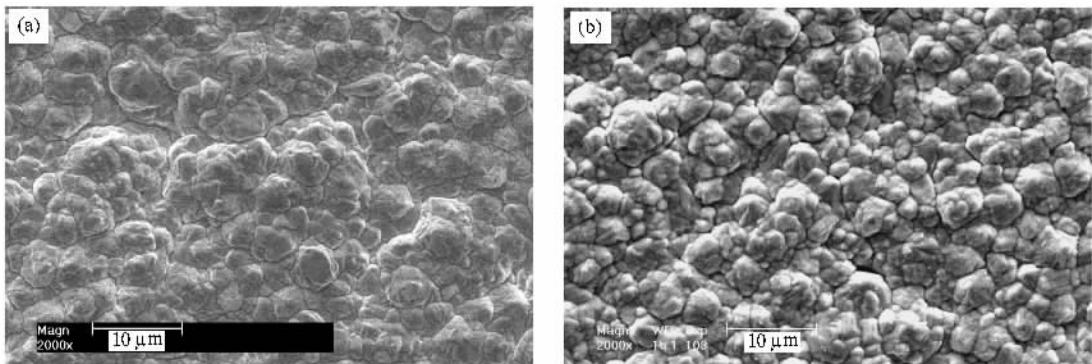


图 4 铜箔基底(a)和硅薄膜负极(b)的表面 SEM 照片

为尽量准确的考察硅薄膜的充放电容量和电压平台,我们采用小电流充放电方式,研究了硅薄膜的充放电容量和充放电电压平台.图6为硅薄膜在1C/40倍率的充放电曲线.我们用晶体硅的理论密度 $2.33\text{ g/cm}^3$ 与硅薄膜电极的面积和厚度的乘积,估算硅薄膜电极的质量,然后根据硅薄膜的容量计算出硅薄膜的质量比容量.硅薄膜的首次放电比容量为 $3598.4\text{ mAh/g}$ ,首次库仑效率为 $87.1\%$ ,其可逆比容量为 $3134.4\text{ mAh/g}$ ,是石墨类负极材料比容量( $330\text{ mAh/g}$ )的9.5倍.硅薄膜的首次不可逆容量为 $464.0\text{ mAh/g}$ ,其形成的主要原因是第一次放电过程中,电解液首先在硅薄膜表面发生还原反应,形成SEI膜,消耗了一定的锂离子,造成了大部分的不可逆容量. SEI膜是电解液在负极表面发生还原反应,生成的一层离子导电、电子不导电的固态物质,可以阻止电解液与负极直接接触,防止电解液在负极表面进一步的反应,起到保护负极的作用.硅薄膜的第二次循环效率达到了 $99.3\%$ ,说明第一次循环过程中硅薄膜表面形成了稳定的SEI膜.

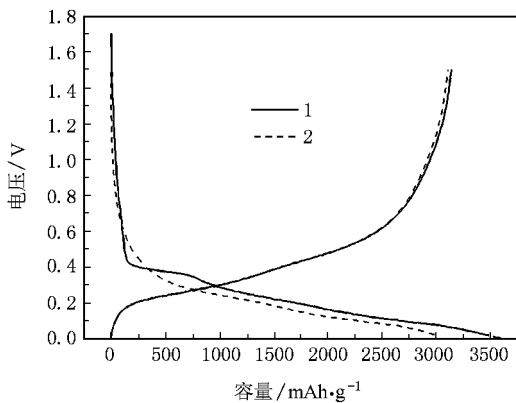


图6 硅薄膜负极的小电流充放电曲线

硅薄膜在 $0.5\text{C}$ 倍率下充放电的循环性能和库仑效率如图7所示.硅薄膜在 $0.5\text{C}$ 倍率的首次放电比容量为 $2777.2\text{ mAh/g}$ ,其首次可逆比容量为 $2013.5\text{ mAh/g}$ .随着循环的进行,硅薄膜负极的容量逐渐发生衰减,200次循环后,硅薄膜放电比容量还保持在 $1857.1\text{ mAh/g}$ ,容量保持率为 $92.2\%$ .硅薄膜的库仑效率也非常高,第十次循环以后,库仑效率达到了 $99.2\%$ 以上,并在随后的循环中保持稳定,硅薄膜具有优异的循环性能.

图8是硅薄膜第5次和第200次循环后的表面形貌.从图8(a)中可以看出,5次循环后硅薄膜表面保持完整,与没有测试的硅薄膜相比(图4(b)),只是表面上覆盖了一层SEI膜.但是,200次循环后,硅

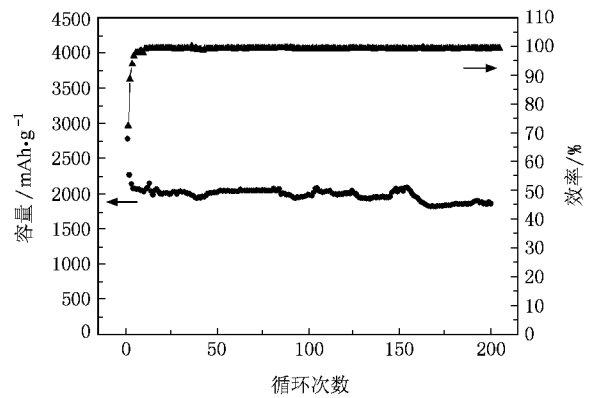


图7 硅薄膜在 $0.5\text{C}$ 倍率下充放电的循环性能和库仑效率

薄膜的表面上出现了很多裂纹,形成了一些大小不一的“岛”,如图8(b)所示.这些裂纹是由于在反复的嵌脱锂过程中,硅薄膜反复膨胀/收缩造成的.在首次嵌锂时,硅薄膜发生膨胀,薄膜内部产生压应力.但是脱锂时,硅薄膜收缩,薄膜内部是拉应力.在初始的循环时,硅薄膜还能够承受膨胀/收缩引起的内应力,但是在多次循环后,硅薄膜反复膨胀/收缩产生了疲劳裂纹<sup>[26]</sup>.虽然硅薄膜表面产生了裂纹,但是由于离子束辅助沉积的硅薄膜与基底之间具有很强的界面结合力,薄膜与集流体之间的界面结合

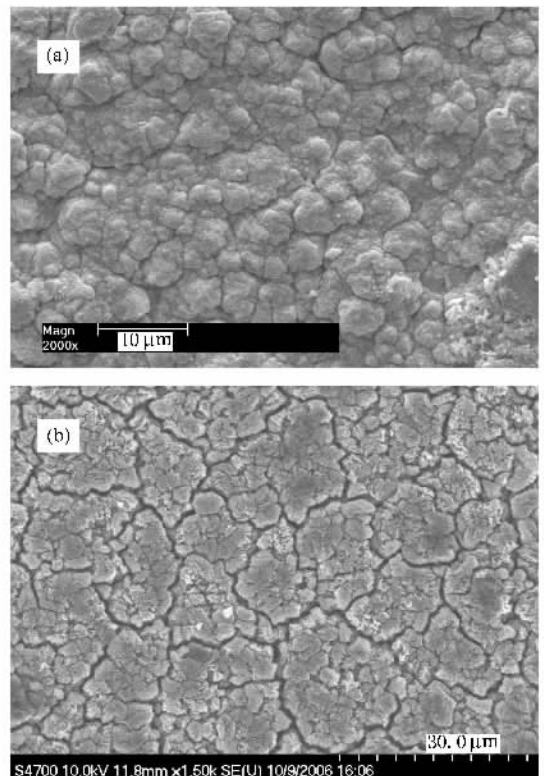


图8 硅薄膜循环后的表面形貌 (a)第5次 (b)第200次

并没有被破坏,它们之间还保持着良好的电接触,硅薄膜还可以进行正常的充放电.另外,硅“岛”的边缘也与集流体之间保持良好的界面结合,没有出现文献[27]中所观察到的硅“岛”翘边的现象.因此,硅薄膜可以保持稳定的循环性能.

## 4. 结 论

离子束辅助沉积法可制备具有较强表面结合力

的薄膜材料,本文采用此法制备了锂离子电池硅薄膜负极材料.硅薄膜循环伏安曲线上在 0.03 与 0.34 V 和 0.16 与 0.49 V 出现两个氧化还原对.硅薄膜在小电流充放电情况下,首次可逆比容量为 3134.4 mAh/g,是石墨类负极材料比容量(330 mAh/g)的 9.5 倍,首次库仑效率为 87.1%,具有很高的比容量.硅薄膜在 0.5C 倍率下充放电,200 次循环的容量保持率为 92.2%,具有优异的循环性能.

- [ 1 ] Lee H Y , Lee S M 2002 *J. Power Sources* **112** 649
- [ 2 ] Li H , Huang X , Chen L , Wu Z , Liang Y 1999 *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** 547
- [ 3 ] Hou X H , Hu S J , Li W S , Zhao L Z , Yu H W , Tan C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2374 ( in Chinese ) [ 侯贤华、胡社军、李伟善、赵灵芝、余洪文、谭春林 2008 物理学报 **57** 2374 ]
- [ 4 ] Hou Z F , Liu H Y , Zhu Z Z , Huang M C , Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 952 ( in Chinese ) [ 侯柱锋、刘慧英、朱梓忠、黄美纯、杨 勇 2003 物理学报 **52** 952 ]
- [ 5 ] Hmon Y , Brousse T , Jousse F , Topart P , Buvat P , Schleich D M 2001 *J. Power Sources* **97-98** 185
- [ 6 ] Lee H Y , Lee S M 2004 *Electrochem. Commun.* **6** 465
- [ 7 ] Jung H , Park M , Yoon Y G , Kim G B , Joo S K 2003 *J. Power Sources* **115** 346
- [ 8 ] Wang G X , Yao J , Liu H K 2004 *Electrochem. Solid-state Lett.* **7** A250
- [ 9 ] Dlimov N , Kugino S , Yoshio M 2004 *J. Power Sources* **136** 108
- [ 10 ] Hwang S M , Lee H Y , Jang S W , Lee S M , Lee S J , Baik H K , Lee J Y 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** A97
- [ 11 ] Patel P , Kim S , Kumta P N 2005 *Mat. Sci. Eng. B* **116** 347
- [ 12 ] Kim S , Blomgren G E , Kumta P N 2003 *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** A157
- [ 13 ] Kim S , Kumta P N , Blomgren G E 2000 *Electrochem. Solid-State Lett.* **3** 493
- [ 14 ] Bourderau S , Brousse T , Schleich D M 1999 *J. Power Sources* **81-82** 233
- [ 15 ] Jung H , Park M , Han S H , Lim H , Joo S K 2003 *Solid State Commun.* **125** 387
- [ 16 ] Lee K L , Jung J Y , Lee S W , Moon H S , Park J W 2004 *J. Power Sources* **129** 270
- [ 17 ] Xia H , Tang S , Lu L 2007 *Mat. Res. Bull.* **42** 1301
- [ 18 ] Ohara S , Suzuki J , Sekine K , Takamura T 2004 *J. Power Sources* **136** 303
- [ 19 ] Takamura T , Ohara S , Uehara M , Suzuki J , Sekine K 2004 *J. Power Sources* **129** 96
- [ 20 ] Tan J , Zhang P , Cai Z H , Wang X Q , Tang Y 2003 *Nuclear Techniques* **26** 349 ( in Chinese ) [ 谭 俊、张 平、蔡志海、王晓晴、唐 云 2003 核技术 **26** 349 ]
- [ 21 ] Li L , Zhao J , Li D J , Gu H Q 2004 *Functional Materials* **4** 520 ( in Chinese ) [ 李 立、赵 杰、李德军、顾汉卿 2004 功能材料 **4** 520 ]
- [ 22 ] Zhao L , Fu Y H , Liu D Y , Zhu C D , He J W 2005 *Journal of Inorganic Materials* **20** 181 ( in Chinese ) [ 赵 蕾、付永辉、刘登益、朱晓东、何家文 2005 无机材料学报 **20** 181 ]
- [ 23 ] Liu J S 2002 *Ion Beam Deposition Film Technology and Application* ( Beijing : National Defence Industry Press ) p155 [ 刘金声 2002 离子束沉积薄膜技术及应用 ( 北京 : 国防工业出版社 ) 第 155 页 ]
- [ 24 ] Liu X Y , Huang C J , Liu K X , Yu Y P , Yu C Y , Huang R 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1558 ( in Chinese ) [ 林璇英、黄创君、林揆训、余运鹏、余楚迎、黄 锐 2004 物理学报 **53** 1558 ]
- [ 25 ] Huang S T 1987 *Amorphous Materials Structure and Structure Analysis* ( Beijing : Science Press ) p181 [ 黄胜涛 1987 非晶态材料的结构和结构分析 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 181 页 ]
- [ 26 ] Zhang B , Sun K H , Liu Y D , Zhang G P 2006 *Acta Metallurgica Sinica* **42** 3 ( in Chinese ) [ 张 滨、孙恺红、刘永东、张广平 2006 金属学报 **42** 3 ]
- [ 27 ] Beaulieu L Y , Eberkman K W , Turner R L , Krause L J , Dahn J R 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** A137

# Investigation of Si film anode prepared by ion beam assisted deposition \*

Chen Li-Bao<sup>†</sup> Yu Hong-Chun Xu Chun-Mei Wang Tai-Hong

( *Micro-Nano Technologies Research Center, Hunan University, Changsha 410082, China* )

( Received 3 November 2008 ; revised manuscript received 15 November 2008 )

## Abstract

Si film anode was prepared by ion beam assisted deposition for Li ion batteries. The crystal structure, morphology and electrochemical performance of Si film were investigated in detail. The results show that the Si film is amorphous. The intercalation/deintercalation voltages of the Si film were at 0.03V and 0.16 V as well as 0.34 V and 0.49 V. The Si film exhibits high specific capacity and efficiency, which are 3134.4 mAh/g and 87.1% in the first cycle, respectively. Furthermore, the Si film shows superior cycle performance. The capacity retention is 92.2% after 200 cycles at 0.5C rate.

**Keywords** : Si film, ion beam assisted deposition, Li ion battery, anode

**PACC** : 8115C, 8640H

\* Project supported by the National Basic Research Program of China ( Grant No. 2007CB310500 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 90606009 ).

<sup>†</sup> E-mail : libaochen@gmail.com