

基于射频磁控溅射技术 大容量硅负极薄膜材料可控制备研究

王春花¹, 罗启波¹, 陈亚岚², 白国梁¹, 刘娜¹, 卫巍¹, 董彦杰¹, 吴根华¹

(1. 安庆师范大学 化学化工学院, 安徽 安庆 246011; 2. 中检集团公信安全科技公司, 山东 枣庄 277000)

摘要: 硅基薄膜材料由于具有较高比容量、较好的循环寿命等优势而备受关注。本文采用射频磁控溅射方法在不同功率下制备了锂离子电池 Si 薄膜负极材料。采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)、EDS 等手段进行了物理表征, 并采用恒流充放电性能测试、循环伏安测试(CV)等手段研究了射频磁控溅射功率对硅负极薄膜材料的电化学性能影响。研究结果表明在溅射时间为 5 min 的条件下, 当溅射功率为 120 W 时, Si 薄膜的综合电化学性能是最优的, 其首周充电比容量达到 3595 mAh/g, 循环 150 周后容量仍然高达 2768 mAh/g, 显示出了良好的循环性能, 同时也表现出较好的倍率性能。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 硅; 射频磁控溅射; 溅射功率

中图分类号: O613.72; TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2020)01-0055-05

锂离子电池的成功商业化应用, 使得各种便携式电子产品设备和电动汽车进入了一个全新时期。商业化的石墨负极材料由于质量比容量较低(372 mAh/g), 且体积比能量也相对较低, 远远不能满足人们对电池高比能的需求^[1-3], 故而需要寻找其它高比能量的负极材料。金属锂虽然具有非常高的比能量, 但是, 以金属锂为负极的锂二次电池由于锂枝晶和死锂的生成, 而使得其存在较大的安全问题。为了摆脱锂枝晶带来的安全问题, 人们在不断的探索具有更高容量的其它锂离子电池负极材料。而硅(Si)具有非常高的理论质量比容量(4200 mAh/g), 同时具有较低的脱锂平台, 并且安全性能优于石墨负极, 因此 Si 材料受到了广泛的关注^[4-7]。然而, 硅材料在嵌脱锂的过程中, 体积变化率高达 300% 以上, 电池循环过程中会导致材料的结构崩塌和电极材料从集流体剥落现象, 使得 Si 电极材料的循环性能差^[8-10]。

为了抑制 Si 材料的体积变化, 人们积极探索了许多方法, 其中之一就是将 Si 材料进行纳米薄膜化^[11-13]。通常制备硅薄膜材料有物理和化学两大方法。其中, 物理方法主要有磁控溅射法^[14-15]、脉冲激光沉积法^[16]、电子束蒸发法^[17]; 化学方法

主要有静电喷雾沉积法^[18]、化学气相沉积法^[19]和电镀法^[20]等。其中, 采用磁控溅射法制备的薄膜材料, 不仅无需添加粘结剂和导电剂, 还具有厚度可控、成分均匀、内部电阻小、与集流体具有较好的附着力以及充放电性能好等优点^[2, 14-15], 这些优势使得磁控溅射法得到了人们的广泛关注。因此本文采用磁控溅射法制备了硅负极薄膜材料, 并研究了溅射功率大小对硅负极薄膜材料电化学性能的影响。

1 实验部分

本文通过射频磁控溅射的方法来获得纯硅薄膜负极材料。首先用无水乙醇清洗 Cu 箔, 然后用冲片机将 Cu 箔冲成直径为 14 mm 的圆片; 并放在样品托盘上, 放入 TRP-450 型超高真空磁控溅射系统内(沈阳科仪制造), 同时将硅靶(纯度为 99.99%, 规格为 $\Phi 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 北京有色金属研究总院靶材中心)安装在射频磁控溅射基座上; 将舱底真空抽至 $2.8 \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 然后通入高纯氩气至气压稳定; 打开靶挡板, 再打开射频电源, 调整功率到 160 W, 先预溅射 40 min, 再分别

收稿日期: 2019-11-02; 修回日期: 2019-12-22

基金项目: 安徽省自然科学基金项目(1908085QB61); 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2019A0546)

第一作者简介: 王春花(1986—), 女, 山东菏泽人, 讲师, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向为储能电化学。E-mail: springflowerwang@sina.com

通信作者简介: 白国梁(1985—), 男, 山东泰安人, 讲师, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向为储能电化学。E-mail: glbai_aqnu@163.com

依次采用 100, 120, 140 W 的功率溅射, 溅射时间均为 5 min, 制备纯硅薄膜负极材料。

采用 XRD-600 型 X 射线衍射仪 (SHIMADZU 公司) 对样品进行物相分析, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$, 扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 4° min^{-1} , 为排除测试时铜箔基底可能产生的影响, 测试均将铜箔基底换为玻璃片; 同时, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 对 Si 薄膜材料的表面形貌进行观察分析, 并使用能谱仪 (EDS) 对 Si 负极片进行元素分布定性定量分析。

以金属锂片作为对电极, 在充满氩气的手套箱 (型号为 Lab2000, 水、氧含量均低于 0.1 ppm) 中组装成 CR2016 型纽扣电池, 电解液为 LiBOB (张家港市国泰华荣化工新材料有限公司), 隔膜 (Celgard 2320), 室温下在深圳新威电池测试系统上进行恒流充放电测试, 电势范围为 0.01 ~ 2 V, 电流密度为 0.2 C, $1 \text{ C} = 4200 \text{ mAh/g}$; 将组装好的纽扣电池在 CHI-660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器) 进行循环伏安测试, 扫描速率为 0.1 mV/s, 电势范围为 0.01 ~ 2 V。

2 实验结果和讨论

图 1 为不同溅射功率下 Si 薄膜材料的 XRD

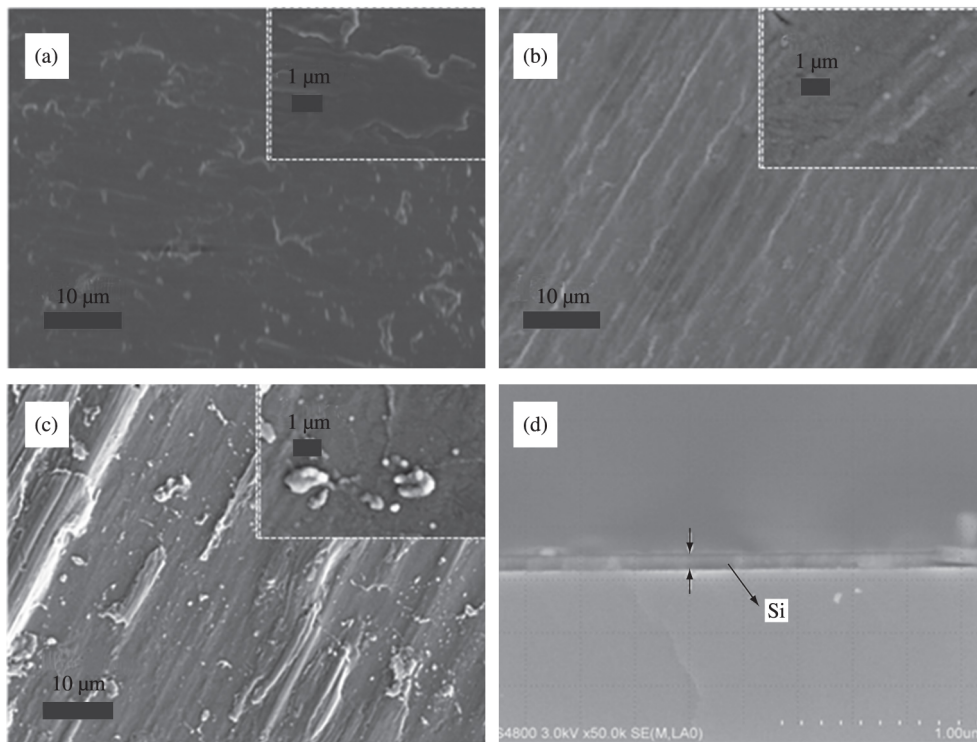


图 2 不同溅射功率下 Si 薄膜材料 SEM 图 (a) Si-100 W; (b) Si-120 W; (c) Si-140 W; (d) Si-120 W 截面图

Fig.2 SEM images of Si thin film with different sputtering power: (a) Si-100 W; (b) Si-120 W;

(c) Si-140 W; (d) cross-sectional image of Si-120 W

图.由图 1 可以清晰地发现采用 100, 120, 140 W 三个不同溅射功率得到的 Si 薄膜材料均在 28° 左右存在一个明显的谷包现象, 但均没有出现任何晶体 Si 的衍射特征峰, 表明不同溅射功率沉积得到的 Si 薄膜材料均是非晶态的。

为了进一步验证溅射沉积的 Si 薄膜负极材料是非晶态的, 对不同溅射功率下沉积得到的 Si 薄膜负极材料进行了 SEM 测试, 测试结果如图 2 所示。

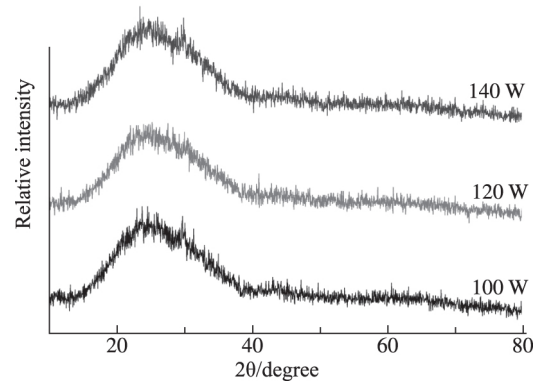


图 1 不同溅射功率下 Si 薄膜材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Si thin films with different sputtering power

从图 2 可以看出,三种功率制备的 Si 薄膜负极材料均没有出现晶粒,这进一步证明了 XRD 的结论是正确的.此外,还可以观察到溅射功率对 Si 薄膜负极材料的表面形貌有较大影响,其中溅射功率为 120 W 时,硅负极薄膜表面未发现粒子团聚现象,且 Si 原子排列很紧密,薄膜致密性很好而且厚度均匀,没有孔隙.图 2(d) 为溅射功率为 120 W 时 Si 薄膜负极材料的截面图,由该图可以得到 Si 薄膜负极材料的厚度大约为 80 nm,层面比较均匀致密,且与基底结合紧密,这将有利于提高硅负极材料与集流体之间的附着力.图 3(见封 3) 是 Si-120 W 负极薄膜材料的 EDS 图,从图 3 可以清晰的看到 Cu 箔上是存在 Si 成分的,并且分布比较均匀.

图 4 是不同溅射功率 Si 薄膜负极材料的首周充放电曲线图.如图 4 所示,100,120 和 140 W Si 薄膜负极材料的首周充电比容量都很高,分别是 3320,3595 和 3241 mAh/g,这表明溅射功率对薄膜材料的首周充放电比容量有较大影响,随着溅射功率的增大,首周充电比容量呈现先增后减的现象.这是因为在相同溅射时间条件下,功率的大小不仅仅改变薄膜的厚度,也影响着薄膜的致密度,进而影响到材料的电化学性能,溅射功率过大反而不利于锂离子的嵌入和脱出.

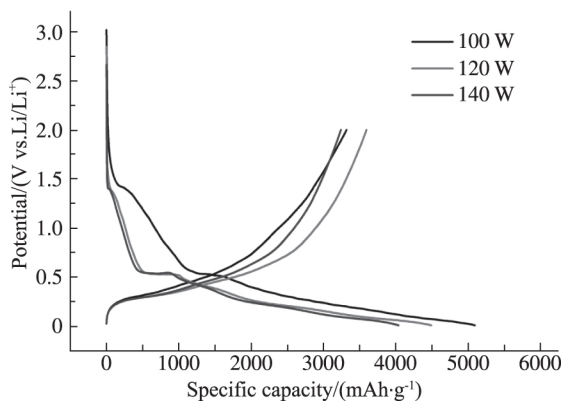


图 4 不同溅射功率下 Si 薄膜负极材料的首周充放电曲线
Fig.4 First cycle charge-discharge curves of Si thin film anode materials with different sputtering powers

图 5 是 Si 不同溅射功率的 Si 薄膜负极材料在 0.2 C 电流密度下的循环性能曲线图.由图 5 可以看出,循环 50 周后容量保持率分别约为 81%、86%、81%.其中,当溅射功率为 120 W 时, Si 薄膜负极材料的充电比容量最高、循环稳定性也最优,其首周充电比容量达到 3595 mAh/g,而

循环 150 周后容量仍然高达 2768 mAh/g.其原因为:众所周知,随着溅射功率的增加,溅射沉积的薄膜材料的致密均匀性是呈现先增加后降低的趋势的.故而,溅射功率为 120 W 时,溅射沉积的 Si 薄膜负极材料结构致密均匀最优,即更有利于锂离子的脱嵌,故而电化学性能最佳.

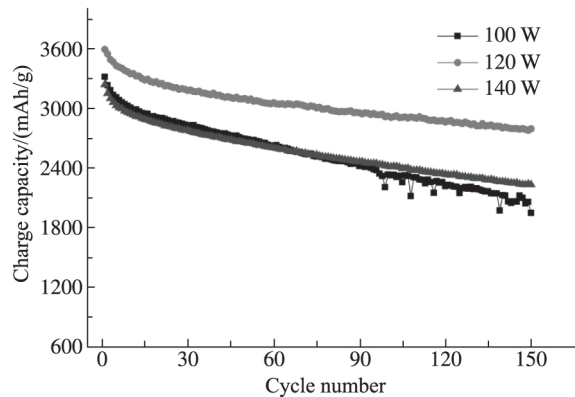


图 5 不同溅射功率下 Si 负极薄膜材料的循环性能曲线
Fig.5 Cyclic performances of Si thin film anode materials with different sputtering powers

此外,我们还对不同溅射功率 Si 薄膜负极材料的倍率性能进行了测试,如图 6 所示.由图 6 可以看出,随着电流密度增加, Si 薄膜负极材料的充电比容量均在降低,这是因为充放电电流越大,材料极化现象越严重,这会使电池充放电不可逆循环变得越加严重,所以电池的容量会急剧衰减.但是在相同充放电电流密度条件下,溅射功率为 120 W 的 Si 薄膜负极材料的充电比容量均最高.而当电流密度逐渐减小时, Si 薄膜负极材料的充电比容量均在逐渐增加,说明材料具有较好的倍率性能.

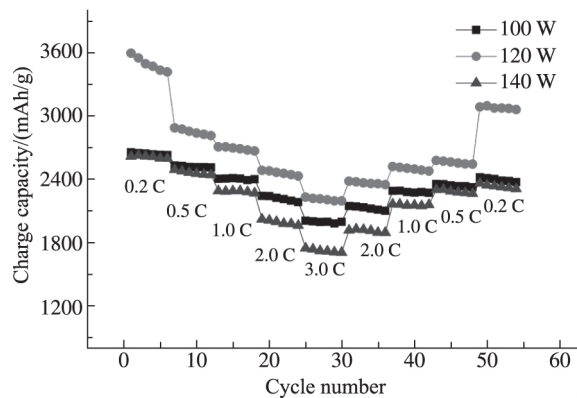


图 6 不同溅射功率下 Si 薄膜材料的倍率性能曲线
Fig.6 Rate performance of Si thin film anode materials with different sputtering powers

图7是溅射功率为120 W时Si薄膜负极材料的前三周循环伏安曲线图.由图7可以观察到,首周负向扫描时在1.382 V出现了第一个还原峰,对应首周充放电曲线中1.38 V左右的平台,而且在后面两周并未出现这个还原峰,因此可以判断这个不可逆的还原峰对应于硅电极材料与电解液反应形成SEI膜过程.此外,在Si薄膜负极材

料的循环伏安曲线还出现了两对氧化/还原峰,其位置是0.187 V/0.053 V和0.308 V/0.454 V,它们分别代表着锂离子在Si薄膜负极材料结构中的可逆脱嵌过程.随着循环伏安周数的增加,这两对氧化/还原峰的位置及峰电流均保持稳定,这表明了制备的Si薄膜负极材料具有良好的循环稳定性.

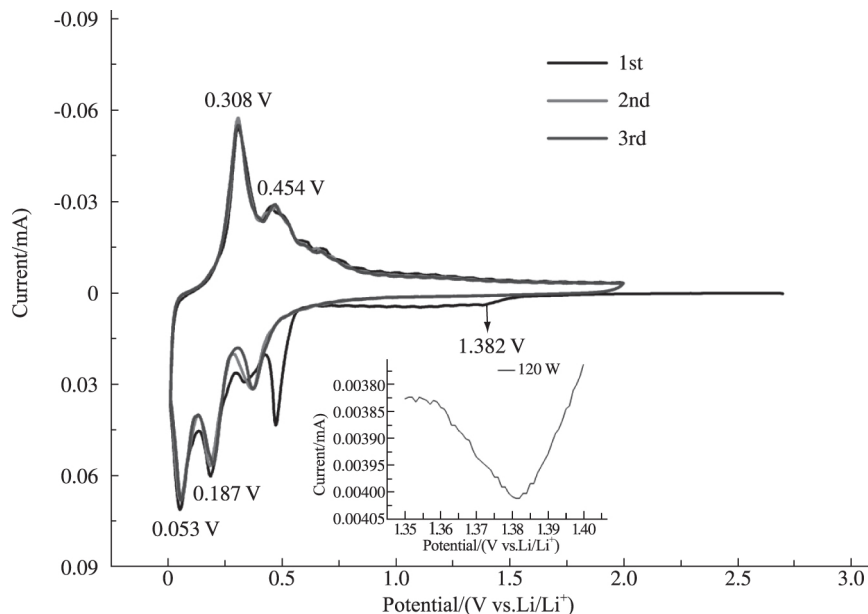


图7 Si-120 W 负极薄膜材料的循环伏安曲线
Fig.7 CV curves of Si-120 W anode film material

3 结论

本文采用射频磁控溅射法制备了高比容量的Si薄膜负极材料,并探索了硅靶溅射功率对材料形貌和电化学性能的影响.研究发现,当硅靶的溅射功率为120 W时, Si薄膜负极材料不仅具有优异的致密均匀性,同时也表现出了较好的循环稳定性和较高的可逆比容量.在0.2 C电流密度下,其首周充电比容量为3595 mAh/g,150次循环后其充电比容量仍高达2768 mAh/g.此外,120 W溅射功率下制备的高容量Si薄膜负极材料还具有良好的倍率性能.

参考文献:

[1] CASIMIR A ,ZHANG H ,OGOKE O ,et al.Silicon based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation [J]. Nano Energy ,

2016 27: 359-76.

- [2] 罗明.基于磁控溅射技术 Sn 基薄膜负极材料可控制备及电化学性能研究 [D]. 安庆: 安庆师范大学 2019.
- [3] GU M ,HE Y ,ZHENG J ,et al.Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals , promises , and challenges [J]. Nano Energy ,2015 ,17 (3) : 66-83.
- [4] JEONG M G ,ISLAM M ,DU H L ,et al.Nitrogen doped carbon coated porous silicon as high performance anode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta ,2016 ,209: 299-307.
- [5] JIN Y ,ZHU B ,LU Z ,et al.Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery [J]. Advanced Energy Materials ,2017 ,7 (23) : 1-17.
- [6] LI X ,YAN C ,WAN G J ,et al.Stable silicon anodes for lithium-ion batteries using mesoporous metallurgical silicon [J]. Advanced Energy Materials ,2015 5 (4) : 1-6.
- [7] LIN J ,HE J ,CHEN Y ,et al.Pomegranate-like silicon/

- nitrogen-doped grapheme microspheres as superior-capacity anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta* 2016 215: 667-673.
- [8] OBROVAC M N. Si-alloy negative electrodes for Li-ion batteries [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018 9: 8-17.
- [9] WANG X, SUN L, HU X, et al. Ni-Si nanosheet network as high performance anode for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* 2015 280: 393-396.
- [10] XU Q, LI J Y, SUN J K, et al. Watermelon-inspired Si/C microspheres with hierarchical buffer structures for densely compacted lithium-ion battery anodes [J]. *Advanced Energy Materials* 2017 7(3): 1-6.
- [11] DEMIRKAN M T, TRAHEY L, KARABACAK T, et al. Cycling performance of density modulated multilayer silicon thin film anodes in Li-ion batteries. [J]. *Journal of Power Sources* 2015 273: 52-61.
- [12] DEMIRKAN M T, TRAHEY L, KARABACAK T. Low-density silicon thin films for lithium-ion battery anodes [J]. *Thin Solid Films* 2016 600: 126-130.
- [13] REYES JIMENEZ A, KLOPSCH R, WAGNER R, et al. A Step toward high-energy silicon-based thin film lithium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 4731-4744.
- [14] WU Q, SHI B, BARENO J, et al. Investigations of Si thin films as anode of lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 3487-3494.
- [15] 王旭. $Y_2O_3/SiO_2/4H-SiC$ 堆栈栅介质 MOS 电容特性研究 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2017.
- [16] GATTU B, EPUR R, SHANTI P, et al. Pulsed current electrodeposition of silicon thin films anodes for lithium-ion battery applications [J]. *Inorganics* 2017 5(2): 1-14.
- [17] KIM J B, JUN B S, LEE S M. Improvement of capacity and cyclability of Fe/Si multilayer thin film anodes for lithium rechargeable batteries [J]. *Electrochimica Acta* 2005 50(16): 3390-3394.
- [18] WU J, QIN X, ZHANG H, et al. Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode [J]. *Carbon*, 2015, 84: 434-443.
- [19] CHEN H, XIAO Y, WANG L, et al. Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6657-6662.
- [20] WENG W, XIAO W. Electrodeposited silicon nanowires from silica dissolved in molten salts as a binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials* 2018 2(1): 804-813.

Controllable Preparation Study of High Capacity Silicon Negative Film Based on RF Magnetron Sputtering Technology

WANG Chunhua¹, LUO Qibo¹, CHEN Yalan², BAI Guoliang¹,
WEI Wei¹, LIU Na¹, DONG Yanjie¹, WU Genhua¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, China;
2. China Inspection Group Gongxin Security Technology Co., Ltd Zaozhuang 277000, China)

Abstract: Silicon-based thin films have attracted much attention due to their high specific capacity and good cycle life. In this paper, Si thin film anode materials for Li-ion batteries were prepared by RF magnetron sputtering at different sputtering powers. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and EDS were used to characterize the films. The effects of RF sputtering power on the electrochemical properties of the film were studied by means of constant current charge discharge performance test and cyclic voltammetry (CV) test. The results show that the comprehensive electrochemical performance of Si film is the best at the sputtering time of 5 min, when the sputtering power is 120 W. The first cycle charge specific capacity is 3595 mAh/g, and the capacity is still as high as 2768 mAh/g after 150 cycles. It also shows good cycle performance and good rate performance.

Keywords: lithium-ion batteries; anode materials; Si; RF magnetron sputtering; sputtering power

(责任编辑 刘军深)

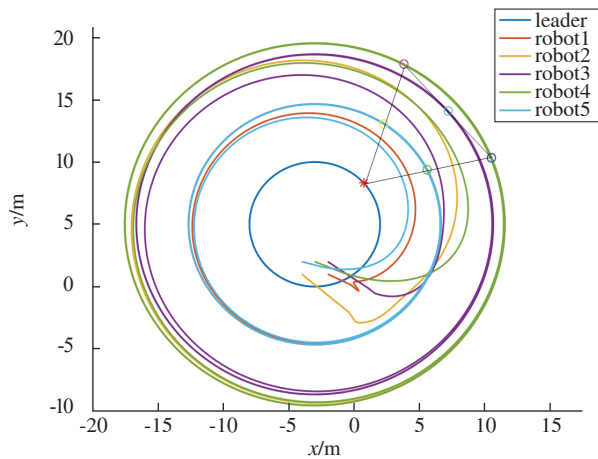


图4 三角形编队的运动轨迹

Fig.4 Trajectory diagram of triangular formation

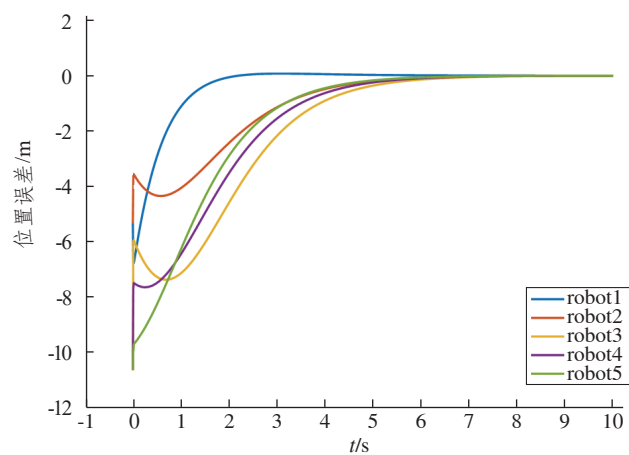


图5 位置误差与时间的关系($k_x=1$)

Fig.5 Relationship between position error and time($k_x=1$)

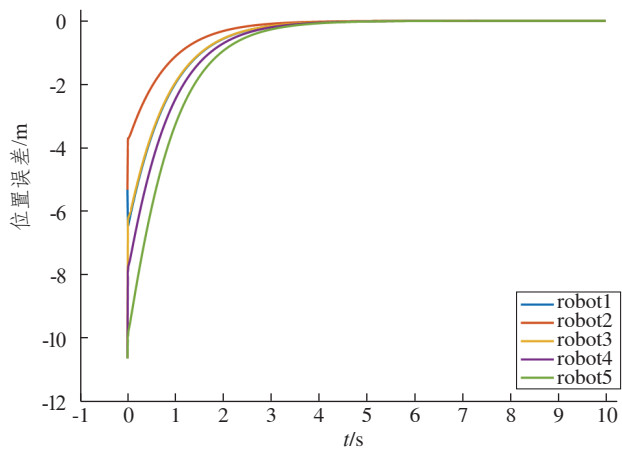


图6 位置误差与时间的关系($k_x=50$)

Fig.6 Relationship between position error and time($k_x=50$)

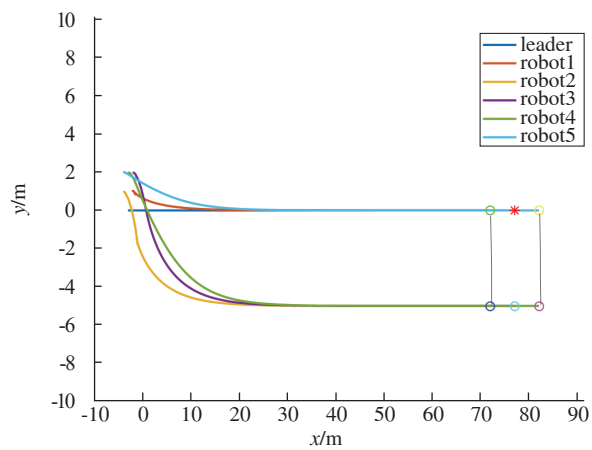


图7 矩形编队的运动轨迹

Fig.7 Trajectory diagram of rectangular formation

(以上彩图4~7正文见第38页; 以下彩图3正文见第57页)

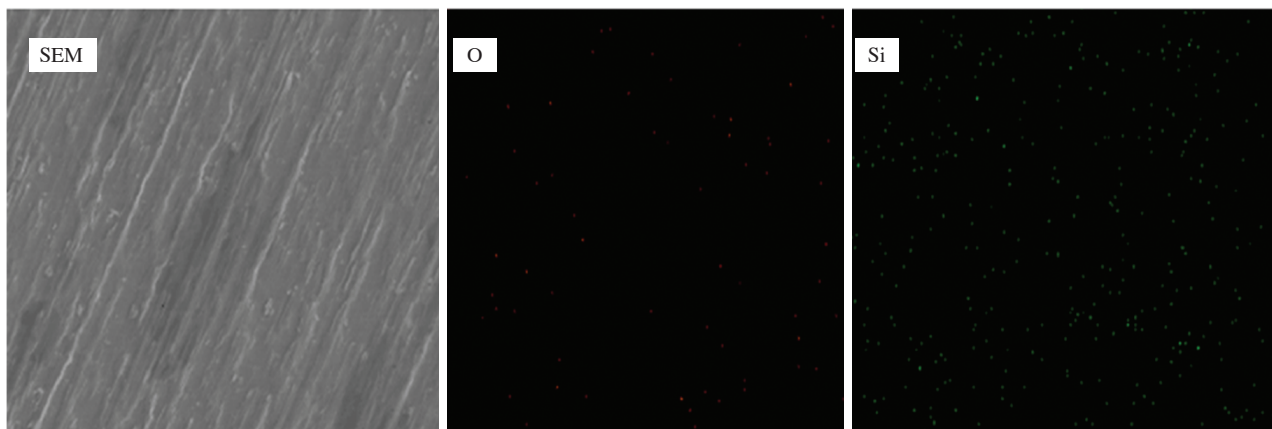


图3 Si-120 W薄膜负极材料的EDS图

Fig.3 EDS image of Si-120 W thin film anode material