文章编号:1007 - 4252(2022)03 - 0003 - 272 DOI:10.20027/j.gncq.2022.0028

硅碳复合薄膜的制备及其作为锂离子电池负极的电化学性能研究

闫共芹*,徐天齐
(广西科技大学 机械与汽车工程学院,柳州 545616)

摘要: 利用磁控溅射法在铜箔上沉积了不同硅、碳含量的硅碳(Si/C)复合薄膜并将其用作锂离子电池负极,探究了硅碳含量比例分别为 1.26、0.72、0.52、0.45 和 0.39 的电化学性能,结果表明,当硅含量较高而碳含量较低(硅碳比为 1.26)时,其首圈放电比容量最高(3 089.50 mAh·g^{-1}),然而其多次循环后的容量保持率最低(46.83%),当碳含量较高而硅含量较低(硅碳比 0.39)时,其放电比容量较为稳定,但其放电比容量最低。当硅碳含量比例接近 0.5(硅碳比 0.52)时,其倍率性能最佳,多次循环后的容量保持率最高(61.73%),且三圈循环的伏安(CV)曲线几乎一致,表明其具有较好的循环稳定性,同时具有较低的内阻(5.98 Ω)。

关键词: 硅碳复合薄膜; 锂离子电池负极; 磁控溅射法; 电化学性能
中图分类号: O469, TB34 **文献标志码:** A

Preparation and Electrochemical Property of Silicon-carbon Composite Films used as Anode for Lithium-ion Batteries

YAN Gong-qin*, XU Tian-qi
(School of Mechanical and Automotive Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545616, China)

Abstract: Silicon carbon composite (Si/C) films with different silicon and carbon contents were deposited on copper foil by magnetron sputtering and used as cathode materials for lithium-ion batteries. The electrochemical properties of silicon carbon content ratios of 1.26, 0.72, 0.52, 0.45 and 0.39 were explored. The experimental results show that when the silicon content is high and the carbon content is low (Si/C=1.26), the first discharge specific capacity is the highest (3 089.50 mAh·g^{-1}), but the capacity retention rate after multiple cycles is the lowest (46.83%). When the carbon content is high and the silicon content is low (Si/C=0.39), its discharge specific capacity is relatively stable, but its discharge specific capacity is the lowest. When the silicon carbon content ratio is close to 0.5 (Si/C=0.52), its rate capability is the best and the capacity retention rate after multiple cycles is the highest (61.73%). In addition, the three cycles of CV curves of this sample are almost consistent, indicating that it has good cyclic stability, at the same time, it has a low internal resistance (5.98 Ω).

收稿日期: 2022-03-31; **修订日期:** 2022-04-26
基金项目: 广西自然科学基金(2020GXNSFAA159024);柳州市科技计划项目(2018DH10507).
作者简介: 闫共芹(1982-),男,博士,副教授,主要研究方向为新能源材料与器件(E-mail: ygq@gxust.edu.cn)

Key words: Silicon carbon composite films; Anode for Lithium－ion batteries; Magnetron sputtering; Electrochemical properties

0　引言

锂离子电池具有电压高、比容量高、无记忆效应、对环境污染小、自放电率低等优点[1]，从而被认为是具有广泛应用前景的新能源之一。目前商业化锂离子电池负极材料主要是碳基材料[2]，其比容量只有 372 mAh·g^{-1}，已无法满足未来高比容量和高能量密度的锂离子电池的发展需要[3-4]。近年来，人们发现硅的比容量可以达到 3 590 mAh·g^{-1}[5]，且其放电电位较低[6]，被认为是未来高容量锂离子电池最具有应用前景的负极材料之一。但是硅材料在充放电过程中存在着巨大的体积效应，循环过程会有较大的体积膨胀[7-8]，且其导电性方面也有所欠缺。研究发现，将硅材料制备成薄膜材料不仅可以改善循环性能，同时还保留了其高比容量，例如，Cao 等人[9]采用磁控溅射的方法在铜箔衬底上制备了硅薄膜，纳米化的硅薄膜能够减少嵌脱锂过程中的绝对体积变化，提高硅材料的循环寿命。Maranchi 等人[10]以纯度为 99.99% 的商用硅靶、厚铜箔为衬底进行磁控溅射，成功制备出厚度为 1 μm 和 250 nm 的硅薄膜，研究表明，薄膜的厚度对其性能有一定的影响。此外，人们研究发现，将硅和碳复合制成复合薄膜，与单一的硅薄膜相比，可以显著提高导电性，改善其充放电性能，如 Datta 等人[11]采用射频溅射制备硅碳(Si/C)复合薄膜，与纯硅薄膜相比，由于存在碳缓冲层使复合薄膜在长时间充放电循环过程中结构保持稳定，故其在经过 50 次充放电循环后容量衰减率仅为 0.03%。为了研究碳含量的影响，Zhang 等人[12]采用磁控溅射法在硅薄膜上沉积不同厚度的碳层，研究了碳含量对 Si/C 复合薄膜电化学性能的影响，发现随着碳层厚度的增加，首次充放电容量减小，但薄膜的循环性能得到明显改善。

本文采用磁控溅射法制备了不同硅、碳含量比例的 Si/C 复合薄膜，研究了不同硅碳含量比例的 Si/C 复合薄膜在嵌锂初期的动力学现象、不同电流密度下的倍率性能以及 1 A·g^{-1}的电流密度下循环 150 圈后的容量保持率。结果表明，当硅碳含量比例为 0.52 时，Si/C 复合薄膜能充分发挥两者优势的协同作用，具有较高的循环稳定性、优异的倍率性能和较高的导电性。

1　实验部分

1.1　Si/C 复合薄膜的制备

采用纯度为 99.99% 的单晶硅靶材和纯度为 99.99% 的石墨靶材，在 VTC－300 高真空磁控溅射镀膜机的真空室内进行镀膜。经乙醇和去离子水清洗并真空烘干后的铜箔放置于镀膜室样品台上，抽真空至镀膜室的基压为 3.0×10^{-4} Pa 后，以 30 sccm 的流速通入高纯氩气至镀膜室的压力达到 2.1 Pa，然后打开射频电源，溅射硅靶；溅射硅靶至指定时间后，调整氩气流速至 70 sccm，当镀膜室的工作压力为 4.5 Pa 时，打开直流溅射电源，溅射碳靶。在溅射过程中，基片以 5 rpm 的转速旋转并对溅射器进行水冷，确保薄膜厚度的均匀和镀膜过程的恒温。通过改变硅靶的溅射时间改变复合薄膜中硅的含量，溅射时间分别取 15 min、20 min 和 25 min；通过改变碳靶的溅射功率来改变复合薄膜中碳的含量，溅射功率分别取 40 W、80 W 和 100 W。通过正交试验设计，最终制备了五个不同硅靶溅射时间和碳靶溅射功率的样品，如表 1 所示，分别记为 Sample 1～5。

表 1　复合薄膜样品的溅射参数

Table1 Sputtering parameters of composite film samples

样品编号	硅靶溅射时间/min	碳靶溅射功率/W
Sample1	25	40
Sample2	25	80
Sample3	15	100
Sample4	20	100
Sample5	25	100

1.2　复合薄膜的表征及电化学性能测试

采用场发射扫描电子显微镜(蔡司 SIGMA，扫描电压 10 kV)对复合薄膜的表面和断面形貌进行表征，并用附加的能量色散 X 射线谱仪(EDS)分析薄膜的元素组成；采用 X 射线衍射分析仪(丹东浩元仪器，采用 Cu 靶 Kα 射线，测试电压 40 kV，电流 40 mA，扫描角度 10°～90°)和多功能拉曼及成像光

谱仪(HORIBA XploRA INV,测试波长 532 nm,测试范围 150 ~ 3 000 cm^{-1})对薄膜的结构进行表征。

以镀膜的铜箔为负极,锂片作为正极,浓度为 1 mol·L^{-1}的 $LiPF_6$的碳酸乙酯-碳酸二甲酯(体积比 1∶1)溶液作为电解液,在手套箱中组装成 CR2016 纽扣电池并搁置 24 h。室温下,通过高精度电池性能测试系统(武汉蓝电 CT2001/3001A)在不同电流密度和电压范围下对所组装的纽扣电池进行恒流充放电测试,电池从初始开路电压放电到 0.01 V,第一次放电后在 0.05 ~ 3.0 V 之间进行充放电循环;通过电化学工作站(万通 Metrohm Autolab 204)对所组装的纽扣电池进行循环伏安(CV)和电化学阻抗(EIS)测试,CV 测试的扫描速率为 0.5 mV·s^{-1},电压范围为 0.01 ~ 3 V;EIS 测试的电压幅度为 0.1 mV,频率范围为 0.01 ~ 1E+05 Hz。

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的形貌和成分

为了研究复合薄膜的形貌、成分和结构,通过扫描电子显微镜、X 射线能谱仪、X 射线衍射仪和拉曼光谱仪对上述复合薄膜进行表征,结果如图 1、图 2 所示。图 1 为在硅靶溅射时间 25 min 和碳靶溅射功率 100 W 的溅射条件下得到的 Si/C 复合薄膜的扫描电镜图片,其中图 1(a)为复合薄膜的表面形貌图,可以发现复合薄膜整体上较为平整。图 2(b)为 Si/C 复合薄膜的截面图,可以发现复合薄膜厚度均匀,沉积致密,其厚度约为 486 nm,且并未出现明显硅、碳分层,这说明在溅射过程中后沉积的碳原子完全扩散至先沉积的硅层中。通过 EDS 面扫描对 Si/C 复合薄膜的元素分布进行了表征,如图 1(c)所示,可以发现复合薄膜中硅和碳元素分布均匀,说明沉积在铜箔表面的薄膜质量是均匀的。图 2(a)为 Si/C 复合薄膜的 X 射线衍射图谱,图中仅出现了位于 43.29°、50.43°、74.13°和 89.93°的 Cu 衍射峰(PDF#04-0836),而在 28.44°处并没有发现对应于晶态硅(111)面的衍射峰,同时也没有出现晶态石墨的衍射峰,说明薄膜中的硅和碳都是以非晶态的形式存在[9]。图 2(b)为 Si/C 复合薄膜的拉曼谱图,在 480 cm^{-1}处出现了非晶硅的典型特征峰,对应拉曼散射的横向波振动模式,在 500 ~ 1 200 cm^{-1}出现了特征峰,对应于 Si-C 键的拉曼峰,说明在制备的 Si/C 复合薄膜中形成了硅和碳的化合物。在 1 200 ~ 2 000 cm^{-1}由于杂峰过多而没有检测到明显的碳振动峰。

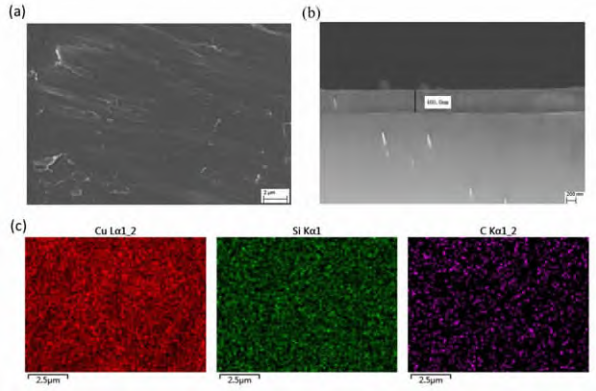


图 1 Si/C 复合薄膜的表面(a)、断面(b)扫描电镜图和 EDS 面扫描图(c)

Fig. 1 The surface (a), cross section SEM images (b) and EDS spectrum (c) of the silicon-carbon composite film

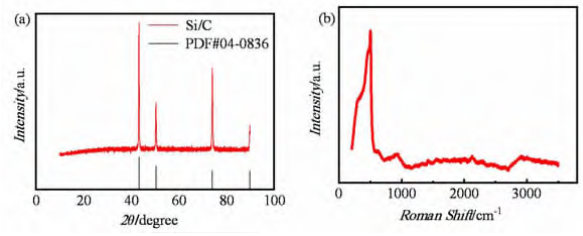
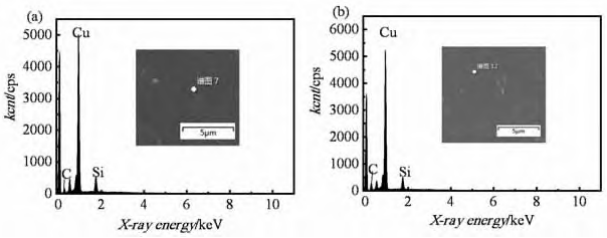


图 2 Si/C 复合薄膜 X 射线衍射(a)和拉曼光谱(b)图谱

Fig. 2 XRD pattern (a) and Raman spectrum (b) of the silicon-carbon composite films

为了进一步确定五个样品中硅和碳的含量,对复合薄膜进行点分析,并得到相应的 EDS 能谱,结果如图 3 和表 2 所示。由 EDS 定量分析数据可知,在不同的溅射条件下获得的复合薄膜中硅、碳含量比例在 0.39 ~ 1.26 之间,复合薄膜中硅、碳的含量随着硅靶溅射时间和碳靶溅射功率的提高而增加,且碳含量的变化幅度高于硅含量的变化幅度,说明在上述镀膜条件下石墨靶的沉积速率要高于硅靶。



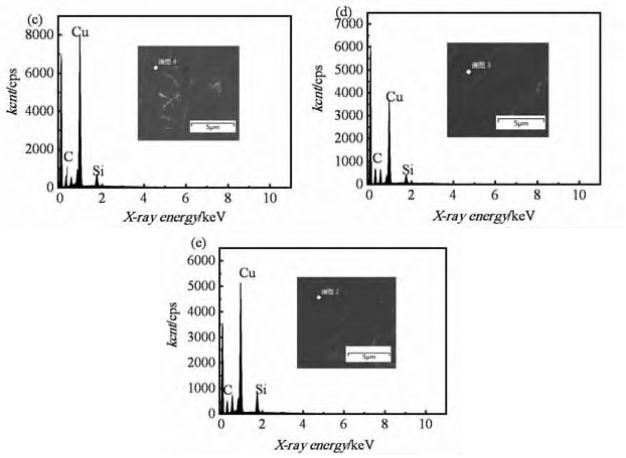


图 3　不同溅射条件得到复合薄膜的 EDS **图谱**(a) Sample1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

Fig. 3 EDS spectra of composite films obtained under different sputtering conditions (a) Sample1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

表 2　　复合薄膜的硅、碳含量

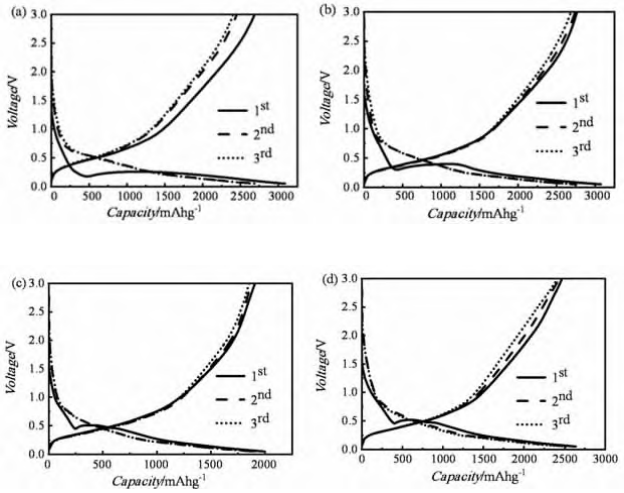
Table2 The silicon and carbon content of composite films

样品编号	硅含量/wt%	碳含量/wt	硅碳含量比例
Sample1	6.69	5.32	1.26
Sample2	6.53	9.04	0.72
Sample3	4.99	12.65	0.39
Sample4	5.72	12.59	0.45
Sample5	6.82	13.07	0.52

2.2　复合薄膜的电化学性能

为了研究复合薄膜中硅、碳含量对其电化学性能的影响,将上述五个样品组装成半电池后在 0.2 A·g^{-1}的电流密度和 0.05 ~ 3 V 的电位下进行充放电循环,结果如图 4 和表 3 所示。其中图 4 为复合薄膜前三圈充放电循环曲线,表 3 为其首圈充放电比容量和库伦效率。对在相同硅靶溅射时间和不同碳靶溅射功率下得到的不同碳含量样品的充放电曲线进行了比较(图 4(a, b, e)) 。Sample1、2、5 的首圈库伦效率分别为 87.00%、89.94% 和 91.74%,随着复合薄膜中碳含量的增加,其首圈充放电库伦效率不断增加。这是由于随着复合薄膜中碳含量的增加,电极的导电性增强,首圈充放电过程中消耗的锂离子数量降低,电极的可逆性增强,从而使得库伦效率有所增加。对比相同碳靶溅射功率和不同硅靶溅射时间下得到的具有不同硅含量薄膜的充放电曲线(图 4(c, d, e)) 可以发现,随着复合薄膜中硅含量的增加,首圈库伦效率不断降低,Sample 3、4、5 的首圈库伦效率分别为 96.17%、93.61% 和 91.74%。这归因于随着复合薄膜中硅含量的增加,充放电循环中锂离子与硅发生反应的数量增多,从而使产物中稳定的 Li-Si 合金占比增加,因此导致不可逆容量增大。另外,更多的锂离子与硅反应,也会加剧硅的体积膨胀效应,而使得电极的可逆性降低。

通过图 4 还可以发现,样品在第 1 圈放电过程中,当电压值从 2.5 V 降至 1.8 V 左右时,放电容量并未出现增大,当电压值从 1.8 V 降至 0.5 V 左右时,放电容量出现增加。根据沈丁等人[13] 的计算,$Li_{12}Si_7$的嵌锂电压为 0.9 V,$Li_{12}Si_7$的理论比容量为 954.30 mAh·g^{-1}。然而实验中首次放电至 0.9 V 时,容量均小于 954.30 mAh·g^{-1},所以,该电位下锂离子与硅反应形成的 Li-Si 合金介于 Si 和 $Li_{12}Si_7$ 之间。当进一步放电至 0.5 V 以下时,放电比容量进一步出现了增加,其原因在于此电压范围内锂离子与硅反应形成了 Li_2Si、$Li_{17}Si_4$和 $Li_{22}Si_5$等具有较高理论比容量的 Li-Si 合金并且与碳形成 Li-C 化合物。五个样品在首圈放电循环中出现了放电平台,在第 2 圈及第 3 圈放电曲线中,并未出现明显的平台,但容量还是有所增加,表明在平台电位处存在不可逆反应。



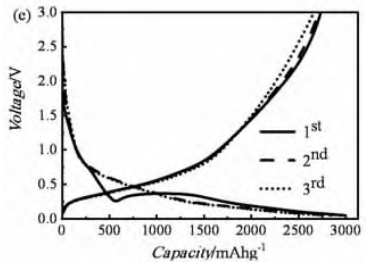


图 4 Si/C 复合薄膜的充放电曲线(a) Sample1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

Fig. 4 Charge and discharge curves of Si/C composite films (a) Sample1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

表 3 复合薄膜的首圈充放电容量和库伦效率

Table3 First charge and discharge capacity and coulomb efficiency of Si/C films

样品编号	首圈放电比容量/mAh·g^{-1}	首圈充电比容量/mAh·g^{-1}	库伦效率/%
Sample1	3 089.50	2 687.60	87.00
Sample2	3 073.50	2 764.40	89.94
Sample3	1 983.10	1 907.20	96.17
Sample4	2 637.80	2 469.20	93.61
Sample5	2 981.20	2 734.90	91.74

为了研究复合薄膜的储能机理，在 0.01 ~ 3 V 的电压范围和 0.5 mV·s^{-1}的扫描速率下，通过循环伏安法测试了五个样品的 CV 曲线(测试前半电池已在小电流密度下充放电循环激活)，结果如图 5 所示。CV 曲线的下半部分存在还原峰，上半部分存在氧化峰，还原峰表示锂离子嵌入负极中，氧化峰则表明锂离子从负极脱出过程。图 5(a) 所示 Sample 1 的 CV 曲线中出现了两个较明显的反应峰，其中在嵌锂进行至 0.37 V 时出现了还原峰，脱锂至 0.54 V 时出现了氧化峰，而由于此样品中碳含量较低，所以 CV 曲线中并未出现形成 Li_XC_6 化合物的峰。图 5(b ~ e) 所示 Sample 2 ~ 5 的 CV 曲线均出现了四个明显的反应峰，由于此时样品中碳含量高于硅含量，故 CV 曲线出现了 Li-C 反应的峰。其中图 5(b) 中嵌锂至 0.17 V 和 0.38 V 时出现了两个还原峰，分别对应锂离子与石墨反应形成石墨插层化合物 Li_XC_6 [14] (石墨的嵌锂电压主要在 0.0 ~ 0.2 V 之间[15]) 和锂离子与硅发生合金化反应(硅的嵌锂电压在 0.1 ~ 0.5 V[16] 左右)；同时脱锂至 0.33 V 和 0.56 V 时出现了两个氧化峰，分别对应于 Li_XC_6 和 Li_7Si_3 合金的脱锂反应。图 5(c ~ e) 中氧化还原峰对应的电位与图 5(b) 相比有所偏差，但发生的氧化还原反应是一样的。此外，由图 5(e) 可以发现，Sample 5 三次循环的 CV 曲线几乎重叠在一起，说明其作为锂离子电池负极材料具有良好的循环稳定性。

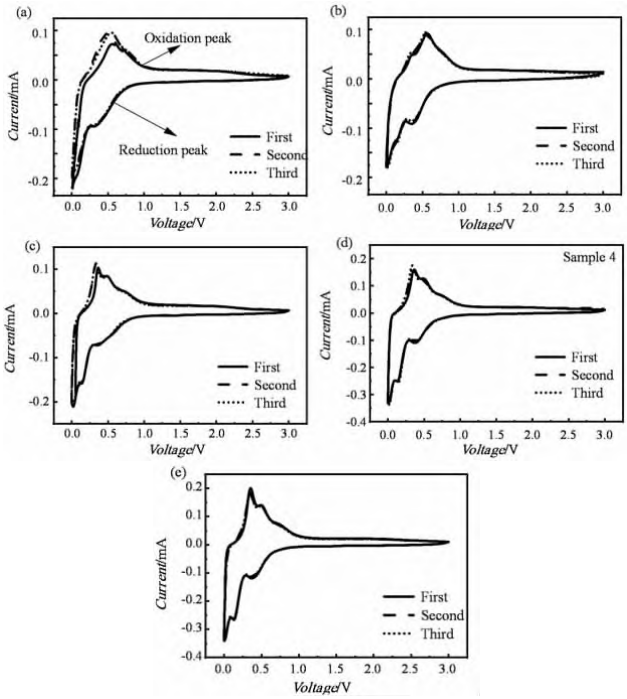


图 5 Si/C 复合薄膜的循环伏安曲线(a) Sample1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

Fig. 5 CV curves of Si/C composite films (a) Sample1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

为了研究复合薄膜的电化学性能，对五个样品进行了循环性能及倍率性能测试，结果如图 6 所示。图 6(a) 为五个样品在 0.2 A·g^{-1}的电流密度和 0.05 ~ 3 V 的电位下循环 50 圈的放电比容量曲线。低电流密度下，电池可以充分激活而不会被击穿，同时可以探究电极材料在嵌脱锂初期的动力学现象。研究发现，五个样品的放电比容量均有一段较为明显的起伏波动，五个复合薄膜样品在充放电初期存在着动力学不稳定现象。当复合薄膜中硅碳含量比例较低时(Sample 3)，曲线起伏程度最低，而当复合薄膜中硅碳含量比例较高时(Sample 1)，其循环曲

线中前 40 圈放电比容量逐渐降低,40 圈后出现增加。由以上分析可知,不同硅碳含量比例的 Si/C 复合薄膜在嵌锂初期的动力学现象不尽相同,通过降低硅含量、增加碳含量可以改善复合薄膜动力学不稳定现象,但复合薄膜中硅含量过低或碳含量过高会降低复合薄膜的比容量。所以,后面的研究中选择合适的硅碳比对于获得具有高比容量和高稳定性的负极材料至关重要。

图 6(b) 为五个样品在不同电流密度下的倍率性能。当电流密度为 0.2 A·g^{-1}时,在第 2 ~ 10 圈循环下具有相同硅含量的 Sample 1、2、5 的放电比容量相差不大; 而硅含量越低,放电比容量越小(Sample 4、Sample 3)。当电流密度增大至 1 A·g^{-1}时,所有样品的放电比容量均降低,其中具有最高硅含量和碳含量的 Sample 5 降低幅度较小,具有最高的放电比容量(约 2 462.27 mAh·g^{-1}),而具有高硅含量和最低碳含量的 Sample 1 的放电比容量急剧降低,使其在五个样品中放电比容量最低(约1 014.12 mAh·g^{-1})。当电流密度继续增加至2 A·g^{-1}时,所有样品的放电比容量继续降低,同样 Sample 5 具有最高的放电比容量,Sample 1 具有最低的放电比容量,这说明在高电流密度下如果复合薄膜中仅含有较高的硅含量,而没有足够的碳含量时,电极的导电性降低,导致嵌锂数量降低,从而使其容量大幅度降低。经过 1 A·g^{-1}和 2 A·g^{-1}放电后,当电流密度降低至 0.5 A·g^{-1}时,五个样品的放电比容量均增加,其中在大电流放电时具有最低放电比容量的 Sample 1 的放电比容量增加幅度最大; 当电流密度继续降低至 0.2 A·g^{-1}时,所有样品的放电比容量继续增加,其中 Sample 1 仍具有最高的增幅度,其放电比容量超过了 Sample 3 和 Sample 4,而 Sample 5 的放电比容量已经恢复至接近最初 0.2 A·g^{-1}时的容量。由此可知,当复合薄膜中碳含量较低时,电极材料导电性较差,因此在较高的电流密度下其放电比容量降低; 而当复合薄膜中硅含量较低时,在较高的电流密度下,锂离子与电极材料反应的时间加快,此时如果复合薄膜中碳含量较高,则锂离子大多与碳反应,从而导致样品的放电比容量衰减过快; 当电流密度降低时,锂离子与负极材料接触、发生电荷转移以及向材料内部扩散的时间增加,可以保证锂离子与样品中的硅充分发生反应,使得放电比容量升高。当复合薄膜中硅含量和碳含量都较高时(Sample 5),可以保证电极材料在大电流密度下有足够的嵌锂数量以及充分的嵌锂反应时间,从而使其在不同的电流密度下都具有最高的放电比容量,而表现出优异的倍率性能。

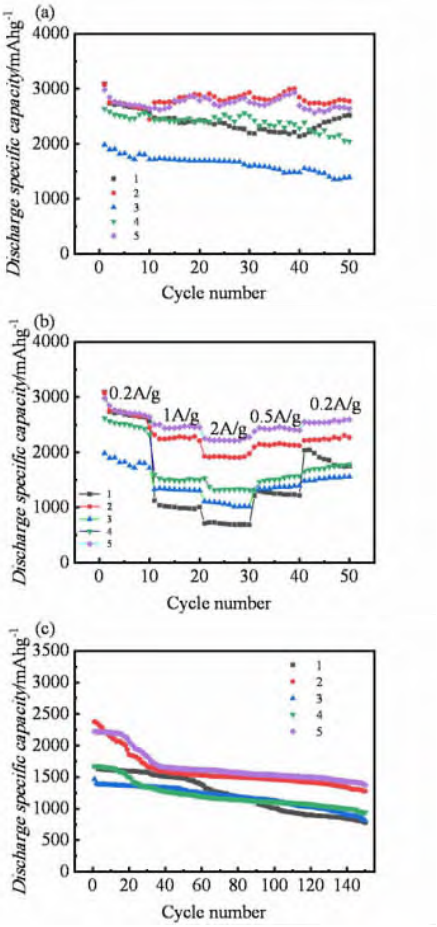


图 6　Si/C 复合薄膜的循环性能及倍率性能: (a) 0.2 A·g^{-1}电流密度下循环 50 圈的放电比容量曲线; (b) 倍率性能; (c) 1 A·g^{-1}的电流密度下循环 150 圈的放电比容量曲线

Fig. 6 Cycle and rate performance of Si/C composite films: (a) Discharge specific capacity curves with 50 cycles at 0.2 A·g^{-1}; (b) Rate performance; (c) Discharge specific capacity curves with 150 cycles at 1 A·g^{-1}

为了进一步研究复合薄膜在高电流下的充放电循环性能,对五种复合薄膜在 1 A·g^{-1}的电流密度下继续进行 150 次循环(已进行 50 圈循环),结果如图 6(c) 和表 4 所示。由循环曲线可以发现,五种样品的放电比容量在循环过程中比较稳定,未出现明显的波动现象。同时可以发现,碳含量最低的 Sample 1 容量保持率最低,虽然初次放电比容量与

图 6(c) 中 1 A·g^{-1}下循环 10 圈的放电比容量相比多了 545.50 mAh·g^{-1},但循环 60 圈后放电比容量下降趋势明显,说明随着循环的进行,其循环稳定性遭到破坏。而随着碳含量的增加样品的放电容量保持率在逐渐增加,说明碳含量的增加可以改善电极材料的循环稳定性。当硅碳含量比例小于 0.5 时,样品具有较高的首圈库伦效率以及较高的长循环稳定性;当硅碳含量比例大于 0.5 时,样品具有较高的首圈放电比容量,当硅碳含量比例接近 0.5 时,样品具有优异的循环性能和倍率性能。

表 4 复合薄膜在经过 0.2 A·g^{-1}电流密度下循环 50 圈后继续在 1 A·g^{-1}的电流密度下循环 150 圈的放电比容量

Table4 The discharge specific capacitance of 150 cycles at a current density of 1 A·g^{-1} after 50 cycles at a current density of 0.2 A·g^{-1}

样品编号	首圈放电比容量/mAh·g^{-1}	150 圈放电比容量/mAh·g^{-1}	容量保持率/%
Sample1	1 669.50	781.80	46.83
Sample2	2 376.90	1 276.70	53.71
Sample3	1 464.80	808.10	55.17
Sample4	1 678.80	936.50	55.78
Sample5	2 225.30	1 373.70	61.73

电化学阻抗谱在电化学研究中有着广泛的应用[17],如材料的嵌脱锂行为、电池材料的性能表征等。为了研究锂离子在复合薄膜中的嵌入反应,测量得到了五个样品的 EIS 曲线,如图 7 所示,其等效拟合电路如图 7 插图所示。图 7 所示拟合后的 Nyquist 曲线由一个半圆弧和一条直线组成。图 7 中最初始的点与电池的内阻 R_S(包括隔膜、电极及集流体等欧姆阻抗)有关,半圆弧表示电极和电解液之间的电荷交换用一个电容 C_d和电阻 R_{ct}表示,R_{ct}表示锂离子在电极材料表面的电荷转移阻抗,最后的直线是由于锂离子在活性材料内部的扩散而引起的阻抗,用 Z_W表示。整个 EIS 的等效电路为 $R(CR)W$。五个样品的 R_S值(在 Nova 软件中测试完阻抗后通过拟合获得)如表 5 所示,对比样品的 R_S值,可以发现,随着碳含量的增加,内阻逐渐降低,主要是由于碳含量的增加使电极材料的导电性得到提高。样品的 R_{ct}值(半圆弧的直径)随着硅含量的增加而升高,但随着碳含量的增加而降低,说明硅含量的增加不利于锂离子在电极和电解质溶液两相界面[18]的转移过程,主要表现在锂离子接触到复合薄膜表面时得到电子转变为价态的过程受阻,而碳含量的增加会促进锂离子与电极材料的接触,有利于电荷转移过程。

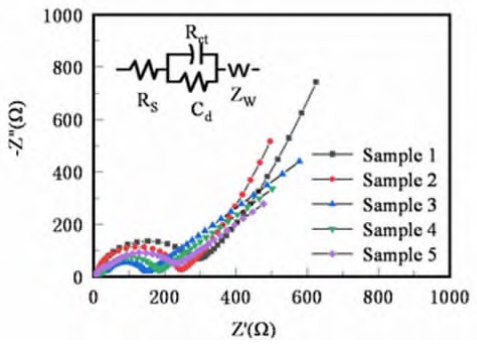


图 7 五个样品的 EIS 图谱

Fig. 7 EIS spectra of five samples

表 5 复合薄膜的内阻和电荷转移阻抗值

Table5 The value of the internal resistance and charge transfer impedance of Si/C films

样品编号	内阻(R_S)/Ω	电荷转移阻抗(R_{ct})/Ω
Sample1	13.04	295.40
Sample2	9.50	240.08
Sample3	8.96	142.92
Sample4	6.84	189.87
Sample5	5.98	227.67

3 结论

本文制备不同碳含量和硅含量的 Si/C 复合薄膜,并对其电化学性能进行了研究。研究发现,复合薄膜中硅含量决定了复合薄膜的容量,硅含量越高,其首圈放电比容量高;而碳含量决定了复合薄膜的嵌脱锂稳定性,碳含量越高,则首圈库伦效率越高。循环性能与倍率性能测试发现,硅碳含量比例大于 1 时,其倍率性能和多次循环性能最低,碳含量越高其循环稳定性越高,相对的比容量有所下降。当硅碳比例接近 0.5 时,其循环性能和倍率都表现优异。电化学阻抗谱分析发现,本文制备的 Si/C 复合薄膜形成的固体电解质界面(solid electrolyte interface,

SEI) 膜较少,当硅碳含量比例最高时,内阻和电荷转移阻抗最高,当硅碳含量比例接近 0.5 时,其内阻最低。电极材料的内阻与集流体有关,选择合适的集流体(如 CA 铜箔、多孔铜箔) 有利于改善电极材料的电化学性能。电极材料的内阻还与活性材料的性质有关,选择合适的金属元素(如 Ti) 与 Si/C 复合薄膜进行复合,既可以降低薄膜材料的内阻也可以提高薄膜的循环稳定性。

参考文献:

[1] Obrovac M N, Chevrier V L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11444-11502.

[2] Sun A T, Zhong H, Zhou X Y, et al. Scalable synthesis of carbon-encapsulated nano-Si on graphite anode material with high cyclic stability for lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2019, 470(15): 454-461.

[3] Feng L J, Song J M, Sun C, et al. Improving the Performance of SiO_x/Carbon Materials for High Energy Density Commercial Lithium-Ion Batteries Based on Montmorillonite [J]. ChemElectroChem, 2020, 7(2): 445-451.

[4] 肖　思, 谢旭佳, 谢雍基, 等. 锂离子电池硅/石墨烯负极材料的电化学性能 [J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(09): 1327-1334.

[5] Liang B, Liu Y, Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 267(12): 469-490.

[6] Jiménez A R, Klöpsch R, Wagner R, et al. A Step towards High Energy Silicon-Based Thin Film Lithium Ion Batteries [J]. Acs Nano, 2017, 11(5): 4731-4744.

[7] Salah, Murphy P, Hall C, et al. Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review [J]. Journal of Power Sources, 2019, 414(28): 48-67.

[8] Pan K, Zou F, Canova M, et al. Systematic electrochemical characterizations of Si andSiO anodes for high-capacity Li-Ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2019, 413(15): 20-28.

[9] 曹祖涞. 磁控溅射技术制备锂离子电池硅基薄膜负极材料及其改性研究 [D]. 福建: 厦门大学, 2019.

[10] Maranchi J P, Kumta P N, Hepp A F. Amorphous Silicon Thin Film Anodes for Lithium-Ion Batteries [M]. John Wiley & Sons, Inc. 2012.

[11] Datta M K, Maranchi J, Chung S J, et al. Amorphous silicon-carbon based nano-scale thin film anode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(13): 4717-4723.

[12] Zhang Z, Liao N, Zhou H, et al. Insight into silicon-carbon multilayer films as anode materials for lithium-ion batteries: A combined experimental and first principles study [J]. Acta Materialia, 2019, 178: 173-178.

[13] 沈　丁, 杨绍斌, 孙　闻, 等. Si-Li 合金嵌锂性能和弹性性能的第一性原理计算 [J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34(01): 149-154.

[14] Qian X, Gu X, Dresselhaus M S, et al. Anisotropic Tuning of Graphite Thermal Conductivity by Lithium Intercalation [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(22): 4744-4750.

[15] Dahn J R. Phase diagram of Li_xC_6 [J]. Physical review B, Condensed matter, 1991, 44(17): 9170-9177.

[16] Manthiram A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(5): 176-184.

[17] 王　芸, 汤　滢, 谢长生, 等. 电化学阻抗谱在材料研究中的应用 [J]. 材料导报, 2011, 25(13): 5-9.

[18] Usui H, Narita M, Fujita Y, et al. Silicon-Based Anodes and Optimized Interface between Electrodes and Electrolytes for Next Generation Lithium-Ion Battery [J]. Journal of the Surface Science Society of Japan, 2015, 36(7): 334-338.