

学校编码: 10384

分类号__密级__

学 号: 32420111152142

UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

三维结构基底负载硅薄膜负极材料的制备 及性能研究

Preparation and electrochemical performances of 3D
structure-baesd Si film anode in lithium-ion batteries

张倩

指导教师姓名: 孙世刚 教 授

李君涛 副教授

专 业 名 称: 能 源 化 学

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: __

评 阅 人: __

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均使用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

目录

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 薄膜锂离子电池研究进展	3
1.3 锂离子电池正极材料	4
1.3.1 层状 LiMO_2 (M=Co,Ni)	4
1.3.2 锰系正极材料	6
1.3.3 橄榄石 LiMPO_4	6
1.4 锂离子电池负极材料的发展	7
1.4.1 碳负极材料	7
1.4.2 金属氧化物	9
1.4.3 锡基合金材料	9
1.4.4 Si 基负极材料	10
1.4.4.1 脱嵌锂时 Si 晶体结构及表/界面的研究	11
1.4.4.2 纳米 Si 颗粒材料	12
1.4.4.3 低维纳米 Si 材料	13
1.4.4.4 多孔 Si 纳米材料	14
1.4.4.5 Si/C 复合材料	15
1.4.4.6 Si 合金材料	17
1.4.4.7 Si 的氧化物材料	18
1.4.4.8 粘结剂和电解液	19
1.5 本论文的目的和研究计划	21
参考文献	22
第二章 仪器药品与试验方法	32
2.1 主要的化学试剂和材料	32

2.2 实验表征手段与仪器	33
2.2.1 磁控溅射技术.....	33
2.2.2 扫描电子显微镜.....	33
2.2.3 透射电子显微镜 (TEM)	34
2.2.4 X-射线粉末晶体衍射技术.....	34
2.2.5 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试.....	35
2.2.6 循环伏安技术.....	35
2.2.7 恒电流充放电测试.....	36
2.3 材料制备	36
2.3.1 材料合成的工艺及配方.....	36
2.3.2 电极片的制作流程.....	37
2.4 电池的组装	38
参考文献	39
第三章 泡沫镍基硅薄膜负极材料的制备及性能研究	40
3.1 引言	40
3.2 实验部分	40
3.3 结果与讨论	42
3.3.1 三维网状结构硅薄膜材料的形貌表征.....	42
3.3.2 三维网状结构硅薄膜材料的 XPS 表征.....	42
3.3.3 三维网状结构硅薄膜材料的电化学性能.....	43
3.3.4 三维网状结构硅薄膜材料充放电完成后极片的 SEM 表 征.....	46
3.3.5 三维网状结构硅薄膜材料充放电过程中的电化学阻抗.....	47
3.4 本章小结	48
参考文献	50
第四章 三维多孔基底负载 Si 薄膜材料的制备及性能研究	52
4.1 引言	52

4.2 实验部分	53
4.2.1 树叶状/针状 CuO 的制备	53
4.2.2 树叶状/针状多孔 Cu 的制备	53
4.2.3 树叶状/针状基底负载 Si 薄膜材料的制备	54
4.3 化学腐蚀制备三维多孔 CuO 的原理	54
4.4 树叶状多孔 Cu 制备的条件探索	55
4.5 结果和讨论	58
4.5.1 树叶状多孔基底负载 Si 薄膜材料的组成分析	58
4.5.2 树叶状多孔基底负载 Si 薄膜材料的电化学性能	59
4.5.3 针状多孔基底负载 Si 薄膜材料的性能研究	68
4.6 本章小结	71
参考文献	73
第五章 瓜尔豆胶作为 Si 基负极材料粘结剂的性能研究	76
5.1 前言	76
5.2 瓜尔豆胶的简介	76
5.2.1 瓜尔豆胶的性质	76
5.2.2 瓜尔豆胶的结构	77
5.3 电化学性能研究	77
5.3.1 粘结剂的质量分数为 29%	77
5.3.2 粘结剂的质量分数为 15%	80
5.5 本章小结	83
参考文献	85
第六章 结论和展望	87
作者攻读硕士期间发表的论文	89
致 谢	90

Table of contents

Abstract in Chinese.....I

Abstract in English.....II

Chapter 1 Introduction.....1

1.1 Preface.....1

1.2 The development of thin film lithium ion batteries.....3

1.3 Cathode materials of lithium ion batteries.....4

 1.3.1 Lamellar LiMO_2 (M=Co,Ni)4

 1.3.2 Manganides cathode materials.....6

 1.3.3 Olivine LiMPO_46

1.4 The development of the anode materials of lithium ion batteries.....7

 1.4.1 Carbon anode materials.....7

 1.4.2 Metallic oxides.....9

 1.4.3 Sn-based alloy materials.....9

 1.4.4 Si-based anode materials.....10

 1.4.4.1 The study of Si crystal structure and interface during insertion and extraction.....11

 1.4.4.2 Nano Si particles materials.....12

 1.4.4.3 Low dimensional nano Si materials.....12

 1.4.4.4 Porous nano Si materials.....14

 1.4.4.5 Si/C composite materials.....15

 1.4.4.6 Si alloy materials.....17

 1.4.4.7 SiO_x materials.....18

 1.4.4.8 Binders and electrolytes.....19

1.5 The objectives and plans of this thesis.....21

References.....	22
Chapter 2 Instruments and experimental methods.....	32
2.1 Main reagents and materials.....	32
2.2 Experimental methods and instruments.....	33
2.2.1 Magnetron sputtering method.....	33
2.2.2 Scanning electron microscope.....	33
2.2.3 Transmission electron microscope.....	34
2.2.4 X-ray powder crystal diffraction technology.....	35
2.2.5 X-ray photoelectron spectrum.....	35
2.2.6 Cyclic voltammetry.....	35
2.2.7 Galvanostatic charge-discharge test.....	36
2.3 Production of materials.....	36
2.3.1 Process and formula for producing materials.....	36
2.3.2 Preparation of electrodes.....	37
2.4 Resemblment of cells.....	38
References.....	39
Chapter 3 Preparation and electrochemical performance of 3D net structure Si film anode in lithium-ion batteries.....	40
3.1 Preface.....	40
3.2 Experimental.....	40
3.3 Results and discussions.....	42
3.3.1 Morphology of 3D net structure Si film.....	42
3.3.2 X-ray photoelectron spectrum of 3D net structure Si film.....	42
3.3.3 Electrochemical performances of 3D net structure Si film.....	43
3.3.4 Morphology of 3D net structure Si film after charging-discharging.....	46
3.3.5 Electrochemical impedance spectroscopy of 3D net structure Si film during charging-discharging.....	47
3.4 Summary.....	48
References.....	49

Chapter 4 Preparation and electrochemical performances of 3D porous structure-based Si film anode materials.....	52
4.1 Preface.....	52
4.2 Experimental.....	53
4.2.1 Preparation of leaf/ needle-like CuO.....	53
4.2.2 Preparation of leaf/ needle-like porous Cu.....	53
4.2.3 Preparation of leaf/ needle-like structure-based Si films.....	53
4.3 The principle for preparing 3D porous CuO using chemical etching method.....	54
4.4 The study of the conditions for preparing leaf-like porous Cu.....	55
4.5 Results and discussions.....	58
4.5.1 X-ray photoelectron spectrum of leaf-like structure-based Si film.....	58
4.5.2 Electrochemical performances of leaf-like structure-based Si film.....	59
4.5.3 Electrochemical performances of needle-like structure-based Si film.....	68
4.6 Summary.....	71
References.....	73
Chapter 5 The performances of guar gum using as the binder of Si anode materials.....	76
5.1 Preface.....	76
5.2 The introduction of guar gum.....	76
5.2.1 properties of guar gum.....	76
5.2.2 The structure of guar gum.....	77
5.3 The study of electrochemical performances.....	79
5.3.1 The content of binders is 29%.....	77
5.3.2 The content of binders is 15%.....	80
5.5 Summary.....	83
References.....	85

Chapter 6 Conclusions and next plans.....	87
Publications list during M.S. study.....	89
Acknowledgements.....	90

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

硅材料因具有高质量比容量、较低的电压平台、价格低廉、原料来源丰富等优点成为最有潜力的锂离子电池负极材料之一。但硅负极材料在充放电的过程中发生严重的体积变化。并且硅材料的导电性差，导致其循环性能和倍率性能差。针对上述问题，本论文尝试通过采用不同形貌的三维硅薄膜材料和使用新型硅基负极材料粘结剂这两条途径来提高硅基材料的电化学性能。

首先采用磁控溅射的方法在泡沫镍的表面制备了三维网状结构的硅薄膜材料。当厚度为 200 nm 时，在 4.2 A/g 的电流密度下充放电 300 周后，容量高达 1472 mAh/g。基于上述三维结构薄膜能提高硅材料电化学性能的实验，我们制备不同三维结构的基底，通过磁控溅射制得一批性能优异的硅薄膜材料：(1) 通过化学腐蚀和电化学还原的方法，在铜片的表面制备树叶状三维多孔结构，再沉积厚度分别为 0.2、0.4、0.6 和 1 μm 的硅薄膜。厚度为 0.2 μm 的硅薄膜材料具有优异的循环性能和倍率性能，在 0.8 A/g 的电流密度下充放电 200 周后容量为 1461 mAh/g；当硅薄膜的厚度增加至 1 μm (硅薄膜中间夹入两层厚度为 10 nm 的金属 Al 薄膜)，前 120 周保持着优异的循环性能，且极片保持了良好的完整性。(2) 采用化学腐蚀和电化学还原的法，在泡沫铜的表面制备针状三维多孔结构，再沉积得到厚度为 0.6 和 1 μm 的硅薄膜材料。当厚度为 0.6 μm 时，以 0.8 A/g 的电流密度充放电 500 周后，容量保持在 1132 mAh/g，循环性能优异；当厚度为 1 μm 时，以 2.1 A/g 的电流密度充放电 100 周后，容量为 1208 mAh/g。

本文还研究了一种新型硅基材料粘结剂-瓜尔豆胶。使用瓜尔豆胶作为粘结剂时，硅基材料的性能明显优于使用 CMC、海藻酸钠等作为粘结剂时的性能。当电流密度为 3.43 A/g 时，以瓜尔豆胶作为粘结剂的 Si/C 负极材料充放电 100 周后容量为 1283 mAh/g，而以海藻酸钠作为粘结剂的 Si/C 负极材料充放电 100 周后，容量为 991 mAh/g。

综上所述，本论文研究表明三维结构是提高硅负极材料电化学性能的一种有效方法。同时还首次提出采用瓜尔豆胶作为锂离子电池硅基材料的粘结剂，研究表明该粘结剂能大幅提高硅基材料的电化学性能。

关键词：锂离子电池；Si 薄膜材料；瓜尔豆胶

Abstract

Si is one of the most potential anode materials, due to the high theoretical specific capacity, low voltage platform, low cost and abundant in nature. However, severe volume change during Li insertion and extraction processes and poor electrical conductivity of Si anodes lead to poor cycle performance and rate performance. In the thesis, different 3D structured collectors and a novel binder are applied to improve the electrochemical performance of Si based anode.

First, the 3D net structure Si film anode is prepared by magnetron sputtering method on a foam Ni collector. When the thickness of the Si film is 200 nm, the 3D net structure Si film anode can cycle 300 cycles with a capacity of 1472 mAh/g at 4.2 A/g. We also prepared different 3D porous structured collectors and high-performance Si films by magnetron sputtering method: (1) The 3D leaf-like porous structure is prepared on panel Cu by chemical etching and electrochemical reduction method, following magnetron sputtering method to obtain Si films with thickness of 0.2, 0.4, 0.6 and 1 μm , respectively. The Si film with thickness of 0.2 μm shows excellent cycle performance and rate performance with a capacity of 1461 mAh/g after 200 cycles at 0.8 A/g. Even when the thickness of Si film increases to 1 μm (two Al films with thickness of 10 nm are added in the middle of the Si film), the Si film also exhibits wonderful cycle performance in the first 120 cycles with integrated structure. (2) Another 3D needle-like porous structure based Si film is prepared on foam Cu by the same methods with thickness of 0.6 and 1 μm , respectively. The electrochemical performance of the 3D needle-like porous structure based Si film with the thickness of 0.6 μm is excellent with a capacity of 1132 mAh/g after 500 cycles at 0.8 A/g. The Si film anode could also cycle 100 cycles with a capacity of 1208 mAh/g even when the thickness of the Si film increases to 1 μm .

A new binder (guar gum) for Si-based anodes is also studied in the thesis. The electrochemical performances of Si-based electrode with guar gum binder are much better than that of CMC binder and Na alginate binder. When the guar gum is applied

as a binder, the Si/C anode could cycle 100 cycles with a capacity as high as 1283 mAh/g, which is much higher than that of Na alginate binder (991 mAh/g).

In brief, forming a 3D structure is an effective way to improve the electrochemical performance of Si-based anode. And the guar gum is applied as a binder for Si-based anode for the first time to improve the electrochemical performances.

Key words: Lithium-ion battery; Si film material; Guar gum.

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

近年来，能源问题越来越受到政府乃至全社会的关注，能源的利用和安全问题严重制约了中国的可持续发展。1990 年以来，国内能源的急剧消耗主要是由中国的经济持续高速地发展造成的。自 1993 年起，中国能源需求的对外依赖程度迅速增大，中国不得不依靠进口来填补国内巨大的能源空缺。中国的矿物能源资源尤其是石油存在大的缺口，石油需求量的不断增加与开采量的不足所形成的矛盾日益成为中国能源所面临的重大难题。因而，一些新兴的能源(如：太阳能、风能、海洋能、生物能、核能和地热能等)逐渐受到重视。这些新兴能源本身所具有的清洁、经济、高效、可再生、安全等多种优势必然使它们的重要性在未来能源的利用中日益突显出来^[1]。然而，这些可再生的能源由于受自身时间和空间上的限制，必须要有相应的能量储存和转化装置才能实现其在生活和生产中的实际应用。

化学电源是用来储存新兴能源的重要装置，具有能量密度大、能量转换效率高、无噪音污染、移动方便等优点。自从电池的发明，化学电源经历了多年的发展，已经形成了一个完整的科学体系、科技和产业。目前，人们对化学电源的性能提出了越来越高的要求以适应科学技术的发展和人类物质文化生活水平的提高。特别是随着航天技术的发展和军事装备的需求的快速发展，信息和微电子工业推动了便携式电子产品的问世，电动汽车也被成功的研制和开发出来。人们越来越注重对环境的保护，只有质量小，空间占用少，能量密度高，危险小，环境友好，可反复充电使用的化学电源才能满足人类生活的迫切需求。锂离子电池就是能够满足以上要求的一类新型高能二次电池。

分别用两种能可逆地嵌入与脱出锂离子的单质或者化合物作为正负极材料构成的二次电池即称为锂离子电池。锂离子电池中的锂离子通过在正、负极之间迁移来完成电池的充电和放电。锂离子电池工作原理如图 1.1 所示 (以钴酸锂为正极，石墨为负极为例)，在电池的充电过程中， Co^{3+} 被氧化为 Co^{4+} 的同时锂离子从正极 LiCoO_2 中脱出， Li^+ 经过隔膜和电解液迁移到石墨表面， Li^+ 插入到石墨

结构中的同时电子通过外电路对石墨结构进行电荷补偿，形成锂-碳层间化合物 Li_xC_6 。此时负极处于富锂状态，正极处于贫锂状态。放电时反之^[2-5]，式 1-3 为锂离子电池充放电过程的反应方程式。锂离子电池的正极材料一般选择能够嵌锂且在空气中不发生物理或化学变化的过渡金属氧化物，如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等；负极材料则选择如各种碳材料、金属氧化物、锡合金、硅复合材料等；电解质通常采用 LiPF_6 的丙烯碳酸酯 (PC)、乙烯碳酸酯 (EC) 和低粘度二乙烯碳酸酯 (DEC) 等烷基碳酸酯搭配的混合溶剂体系；隔膜采用 PE、PP 等聚丙烯多孔膜或它们的复合膜；外壳则多采用盖体组件具有防爆断电功能的钢材料。

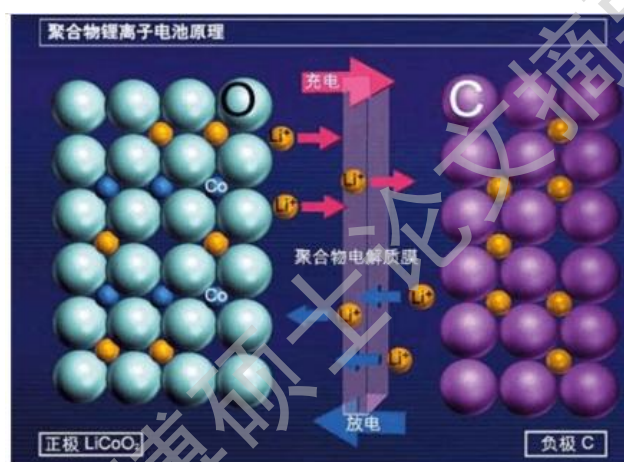
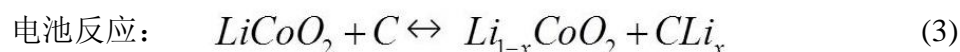
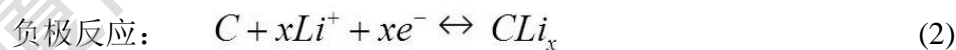


图1.1 锂离子电池的工作原理图^[2]



上世纪七十年代末，以 Ti_2S 为正极，金属锂为负极的锂金属二次电池问世^[6]，它是由 Exxon 公司推出的。然而，它存在着严重的安全问题，这主要是由电池的短路造成的。研究表明：锂金属二次电池中的锂在充放电过程中会形成枝晶（锂在电极表面不均匀沉积造成的），电池中的隔膜被枝晶刺穿，电池的正、负极直

接接触产生了短路。随后，正极材料氧化钴锂 (LiCoO_2)和负极材料碳相继被发现。接着，第二年锂离子电池的雏形就被设计了出来，而 Li/MoS_2 充电电池也开始了工业化生产。二十世纪九十年代，日本索尼公司研制出了采用 LiCoO_2 为正极材料、石墨结构的碳材料作为负极材料的锂离子电池^[7]。电池中的负极被碳材料所取代，消除了锂枝晶的隐患，使电池在使用的过程中更安全。并且锂在石墨层状结构中嵌入和脱出过程能够多次反复地进行，所组成的二次电池具有非常优良的循环性能，循环寿命可长达 1200 次，每月的自放电仅为 2-3%。除此之外，碳材料还无毒、无害并且价格便宜。因此，一经问世便引起了极大的关注，几年内便实现了大规模的工业化生产。锂离子电池商业化的成功极大地促进了移动电子产业的发展。

1.2 薄膜锂离子电池研究进展

薄膜二次锂离子电池与普通锂离子电池的区别在于其厚度可达到几个微米甚至几百纳米^[8]，它是锂离子电池领域的新起之秀。它除了质量小、单位质量所具备的容量高、机械性能稳定、耐储存、可长时间使用外，还有以下优点：(1) 可根据产品的要求自由设计形状；(2) 组装时可广泛地选择基底材料；(3) 电池的制备可采用各种沉积方法和条件；(4) 不存在固液接触界面，可避免因此而产生的电阻；(5) 电池工作时电极反应的产物中没有气体，更加安全。上述优点使它广泛应用于微电子器件。

薄膜锂离子电池阴极材料的锂离子的嵌入和脱出过程必须是可逆的。目前主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiNiVO_4 等正极材料应用于薄膜锂离子电池中。Jang 等^[9]通过射频磁控溅射制备得到了 LiCoO_2 薄膜，研究得出薄膜电压的循环稳定性随着颗粒的变大而降低，容量和能量密度随着颗粒的变大逐渐降低。Lee 等^[10]采用与 Jang 等相同的方法制备出 LiMn_2O_4 薄膜材料，以无定形 Si 薄膜作为阳极，制备得到的 LiMn_2O_4 薄膜作为阴极，1mol/L LiPF_6 的 PC 溶液作为锂离子传输的介质，测试电压范围为 3.2-4.0 V 时，首次放电容量为 $24 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ ，充放电 100 次后容量剩余 $16 \mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$ ，具有良好的循环性能。 LiNiVO_4 薄膜由于其结晶度的多样性，既可以用作阳极材料又可以用作阴极材料。Reddy 等^[11]研究了 LiNiVO_4 的电化学性能与它的化学组成和结晶度的关系，同时

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库