

# 锂离子电池三维网状结构硅薄膜负极材料的制备及其电化学性能

张倩<sup>①</sup>, 刘杰<sup>②</sup>, 李君涛<sup>①\*</sup>, 黄令<sup>②</sup>, 孙世刚<sup>①②\*</sup>

① 厦门大学能源学院, 厦门 361005;

② 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

\* 联系人, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn; jtli@xmu.edu.cn

2013-06-30 收稿, 2013-09-03 接受

国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(21021002)、国家高技术研究发展计划(2011AA11A254)和中央高校基本科研业务费(2012121035)资助

**摘要** 采用磁控溅射方法, 以泡沫镍为导电基底, 制备锂离子电池三维网状结构硅薄膜负极材料, 并研究其电化学性能. 结果显示, 当硅薄膜的厚度为 200 nm 时, 三维网状结构硅薄膜负极材料表现出良好的循环性能和倍率性能, 以 800 mA/g 的电流充放电时, 首次放电容量高达 4060 mAh/g, 循环 300 周后容量保持在 1704 mAh/g; 充放电电流为 4200 mA/g(1 C)时, 首次放电容量为 2940 mAh/g, 循环 300 周后容量为 1472 mAh/g; 当充放电电流增大到 21 A/g(5 C)时, 放电容量仍高达 1294 mAh/g. 增加硅薄膜的厚度到 600 nm, 虽然其循环性能有所下降, 但仍然保持优良的倍率性能. 与平板硅薄膜材料相比, 三维网状结构硅薄膜材料有效地缓解了硅在充放电过程中的体积变化, 从而具有优异的电化学性能.

## 关键词

硅薄膜材料  
锂离子电池  
负极  
磁控溅射法  
泡沫镍

锂离子电池硅负极材料在放电过程中与  $\text{Li}^+$  发生合金化反应生成  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ <sup>[1]</sup>, 在目前的负极材料中具有最高的质量比容量(4200 mAh/g), 约为商业碳负极材料(372 mAh/g)的 11 倍, 是最有希望取代碳材料的负极材料之一. 但硅基负极材料在充放电过程中会产生巨大的体积变化, 使材料粉化并从基体脱落, 从而导致材料的容量快速衰减<sup>[2~4]</sup>. 为了解决这一问题, 研究者们采用各种方法来提高硅基负极材料结构的稳定性<sup>[5~9]</sup>. 硅薄膜材料因其可以有效地缓解硅材料在充放电过程中的体积变化, 增强硅材料与基体间的结合力, 而成为近年来研究的热点. Bourderau 等人<sup>[10]</sup>首次利用化学气相沉积法制备了硅薄膜材料, 该薄膜材料的初始容量可达 1000 mAh/g 以上, 但随后迅速衰减. Tang 等人<sup>[11]</sup>运用磁控溅射法在电沉积的钴表面制备了一层纳米结构的硅薄膜, 电沉积的

钴具有粗糙的表面结构, 与硅薄膜材料具有较强的结合力, 但是其在 100 周充放电循环后仍出现明显的容量衰减. Chen 等人<sup>[12]</sup>运用磁控溅射的方法在铜的表面制备了一层 Si-Al 薄膜材料, 金属 Al 提高了 Si 薄膜材料的导电性, 从而在一定程度上改善了材料的循环性能.

硅薄膜材料的基底结构对硅材料的性能有较大影响, 不同的基底结构对于缓冲硅材料的体积变化、改变材料与基体的结合力可起到不同的作用<sup>[13~15]</sup>. 研究表明, 以平板镍作为集流体, 沉积后得到的硅薄膜材料具有较高的容量<sup>[6,8]</sup>, 但是, 随着充放电次数的增加, 材料的容量衰减明显. 采用三维多孔金属作为电极材料的集流体可大幅提高材料和电解液的接触面积, 减小极化, 达到提高材料电化学性能的目的<sup>[16~18]</sup>. Yu 等人<sup>[19]</sup>报道了以泡沫镍为基底制备的

**引用格式:** 张倩, 刘杰, 李君涛, 等. 锂离子电池三维网状结构硅薄膜负极材料的制备及其电化学性能. 科学通报, 2013, 58: 3220-3226

Zhang Q, Liu J, Li J T, et al. Preparation and electrochemical performance of 3D net structure silicon film anode in lithium-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3220-3226, doi: 10.1360/972013-782

CoO-Li<sub>2</sub>O 作为锂离子电池负极材料,可以显著提高电池的性能.

在本文中,我们采用磁控溅射(magnetron sputtering)法在泡沫镍的表面沉积硅薄膜材料(厚度为 200 和 600 nm),得到了三维网状结构的硅薄膜材料,研究了其作为锂离子电池负极材料的电化学性能,并运用电化学阻抗法分析了三维网状结构硅薄膜材料在首次放电过程中固态电解质膜(SEI 膜)的形成过程.结果表明,三维网状结构硅薄膜材料的电化学性能显著优于相同厚度的平板硅薄膜材料.

### 1 实验

采用磁控溅射的方法,分别以泡沫镍和平板镍为基底制备三维网状结构硅薄膜材料和平板硅薄膜材料.泡沫镍购于长沙力元公司(纯度≥95%,厚度为 1 mm,面密度为(350~670)±30 g/m<sup>2</sup>).磁控溅射前,泡沫镍和平板镍依次使用稀盐酸、蒸馏水和丙酮清洗以去除镍表面的氧化物和油污.硅薄膜的厚度由磁控溅射的时间进行控制,分别制备了厚度为 200 和 600 nm 的三维网状结构硅薄膜材料和平板硅薄膜材料.为了准确计量泡沫镍上沉积的硅材料的质量,分别在面积 S<sub>sample</sub> 为 2, 4, 8, 16 cm<sup>2</sup> 的泡沫镍上,沉积 200 nm 的硅薄膜,然后测量沉积前后极片质量的变化,得到极片上硅薄膜材料的质量 m<sub>Si</sub>.图 1 为 m<sub>Si</sub> 随 S<sub>sample</sub> 的变化曲线.由图 1 可以观察到极片硅薄膜材料的质量 m<sub>Si</sub> 与极片的面积 S<sub>sample</sub> 呈现良好的线性关系,说明通过磁控溅射法制备的硅薄膜在镍基底上分布均匀.因此,我们在面积为 10 cm<sup>2</sup> 的镍基底(泡沫镍、平板镍)上溅射沉积 200 nm 的硅薄膜,并测量沉积前后极片质量的变化 m<sub>Si</sub>,最后将其裁剪成面积

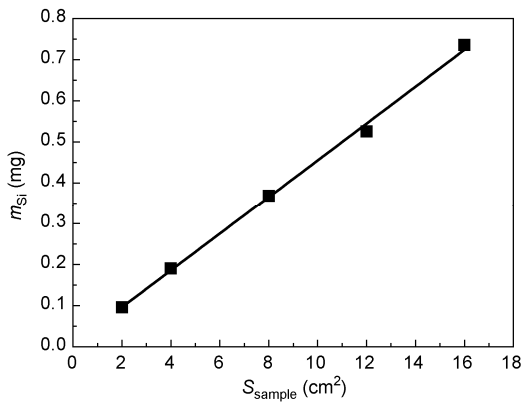


图 1 泡沫镍极片上硅薄膜材料的质量随样品面积的变化

为 2 cm<sup>2</sup> 的电极片(电极片上硅材料的质量为 m<sub>Si</sub>/5=0.1 mg).

三维网状结构硅薄膜材料的形貌和组成分别由扫描电子显微镜(HITACHI S-4800)和 X 射线光电子能谱分析仪(Quantum 2000)进行分析.

以三维网状结构硅薄膜材料为工作电极,锂片为对电极,在充满氩气的手套箱中组装成扣式半电池,进行电化学测试.其中电解液为含 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 和 2wt% VC 的 EC/DMC/EMC(1:1:1, 体积比)溶液(TINCI, 中国广州).恒电流充放电测试在蓝电测试系统(Land 2001, 5 V, 5 mA, 中国武汉)上进行,恒电流充放电的电压范围为 0.01~1.0 V.循环伏安测试在电化学工作站(CHI660 D, 中国上海辰华)上完成,扫描电压范围为 0.01~2.0 V,扫描速率为 0.1 mV/s.首次放电的电化学阻抗(EIS)分析在电化学工作站 PARSTAT 2263(Princeton Applied Research, 美国)上进行.本文中的所有电化学实验都在室温下进行,电压均相对于 Li/Li<sup>+</sup> 参比电极.

### 2 结果与讨论

图 2 为三维网状结构硅薄膜材料的 SEM 图.可

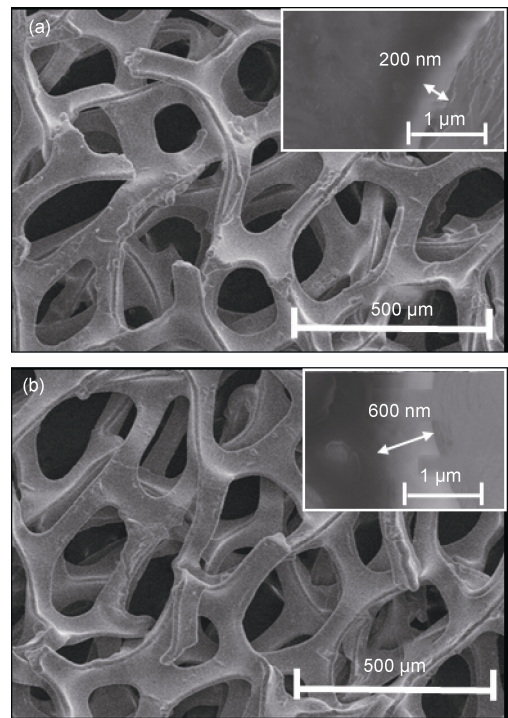


图 2 三维网状结构硅薄膜材料的 SEM 图

插图为样品的剖面图.(a) 硅薄膜厚度为 200 nm;(b) 硅薄膜厚度为 600 nm

以观察到在泡沫镍的表面上覆盖了一层厚度均匀的纳米硅材料. 从图 2(a)和(b)的插图中可测得硅薄膜的厚度分别为 200 和 600 nm. 泡沫镍疏松的多孔结构为纳米硅材料提供了良好的支架, 能够有效地缓解硅在充放电过程中的体积变化. 硅薄膜材料的组成由 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)分析得到. 图 3 为三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料刻蚀 10 nm 后的 XPS 图谱. 由 XPS 图谱的结果与标准卡片进行对照可知, 在 99.7, 100.5, 101.7 和 103.4 eV 处的峰分别代表  $\text{Si}_{3/2p}$ ,  $\text{Si}_{1/2p}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  四种价态的物质, 这与文献[20,21]中的结果相符合. 结果表明, 由磁控溅射法得到的纳米硅薄膜材料在空气中部分被氧化为硅的氧化物  $\text{SiO}_x$ , 这些硅的氧化物在电池的充放电过程中也可以与金属锂发生可逆反应, 这一点将在后面的 CV 分析中进行说明.

三维网状结构硅薄膜材料和平板硅薄膜材料的电化学循环性能比较如图 4 所示. 图 4(a)为厚度为 200 nm 的平板硅薄膜材料与三维网状结构硅薄膜材料的循环性能比较. 当电流密度为 800 mA/g 时, 平板硅薄膜材料、三维网状结构硅薄膜材料的首次放电容量分别为 3003 和 4060 mAh/g, 所对应的首次库仑效率分别为 60.3%和 44.0%. 平板硅薄膜材料的放电容量在充放电 178 周后开始快速衰减, 300 周后容量仅为 596 mAh/g, 与第 2 周(1864 mAh/g)相比容量保持率仅为 32.0%; 相比之下, 三维网状结构硅薄膜材料则表现出良好的循环性能, 充放电 300 周后容量仍保持在 1704 mAh/g, 与第 2 周相比容量保持率高达 84.8%. 当充放电电流密度为 4200 mA/g(1C)时, 三维网状结构硅薄膜材料的首次放电容量为 2940 mAh/g, 首次库仑效率为 57.1%, 充放电 300 周后, 放

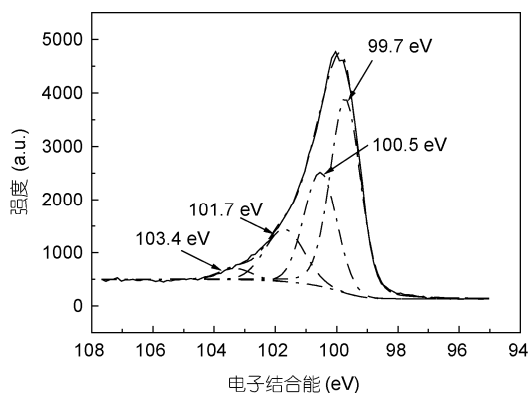


图 3 三维网状结构硅(200 nm)薄膜 XPS 图

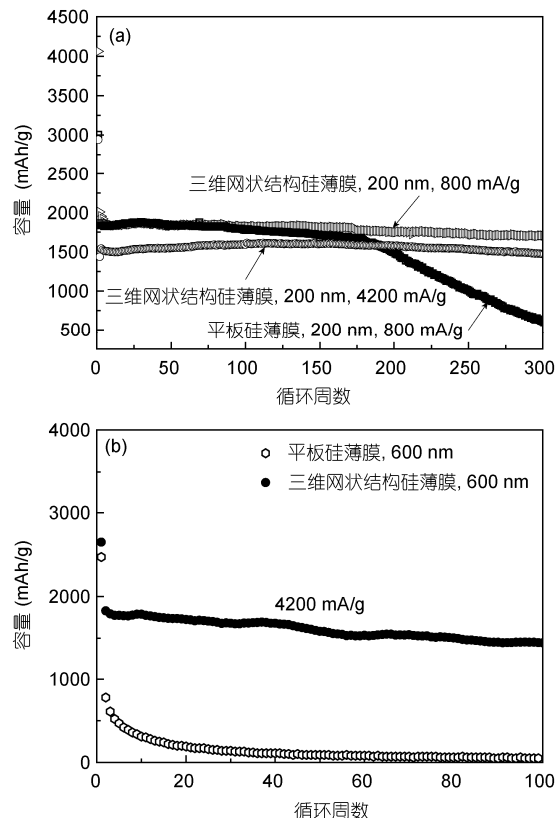


图 4 硅薄膜材料的循环性能比较

电容量保持在 1472 mAh/g. 上述结果表明, 三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料的结构稳定性明显优于相同厚度的平板硅薄膜材料, 即使在大电流密度下仍然具有较高的容量和良好的循环性能. 这一优良的性能可以归结于泡沫镍的三维网状结构有利于缓冲硅材料的体积变化, 使硅薄膜更不易从集流体上脱落.

为了分析薄膜厚度对三维网状结构硅薄膜材料性能的影响, 我们测试并比较了厚度为 600 nm 的三维网状结构硅薄膜材料与平板硅薄膜材料的循环性能(图 4(b)). 当电流密度为 4200 mA/g(1 C)时, 三维网状结构硅薄膜材料的首次放电容量为 2648 mAh/g, 100 周后放电容量为 1450 mAh/g; 而平板硅薄膜材料的容量则急剧衰减, 100 周后放电容量接近于 0 mAh/g. 当硅薄膜的厚度增加时, 由于充放电过程中硅材料巨大的体积变化使平板硅薄膜材料粉化从集流体脱落, 导致容量迅速衰减; 而泡沫镍的三维网状结构可以有效地缓解硅材料的体积变化, 增强硅材料与集流体的结合力, 因此, 三维网状结构硅薄膜材料具有更好的循环性能.

不同厚度三维网状结构硅薄膜材料的倍率性能

如图 5 所示. 当三维网状结构硅薄膜的厚度为 200 nm 时(图 5(a)), 材料表现出很好的倍率性能; 当电流密度增加到 21 A/g(5 C) 时, 放电容量仍为 1294 mAh/g, 且当电流密度恢复到 200 mA/g 时, 容量也可以完全恢复. 这说明三维网状结构硅薄膜材料具有极其稳定的结构. 当硅薄膜的厚度增加到 600 nm 时(图 5(b)), 材料也具有优异的倍率性能, 当电流密度为 21 A/g 时, 放电容量为 1060 mAh/g. 研究表明, 当硅薄膜的厚度不大于 600 nm 时, 三维网状结构硅薄膜材料均具有优异的倍率性能.

我们进一步对三维网状结构硅薄膜材料的电化学过程进行分析. 图 6(a)为三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料和平板硅(200 nm)薄膜材料在 800 mA/g 电流密度下的第 1 周与第 2 周充放电曲线. 三维网状结构硅薄膜材料的首次放电容量(4060 mAh/g)与平板硅薄膜材料的首次放电容量(3003 mAh/g)相差较大, 但是两者的可逆容量却相差不大(三维网状结构硅薄膜材料为 2000 mAh/g, 平板硅薄膜材料为 1894

mAh/g). 这是因为泡沫镍具有较大的比表面积, 与电解液的接触面积大, 所以更多的电解液被分解产生不可逆容量, 从而使首次的放电容量增大<sup>[13]</sup>. 另外, 由 XPS 的分析结果得知, 通过磁控溅射法制备的硅薄膜中有氧化物的生成, 由于三维网状结构硅薄膜的比表面积比较大, 与氧的接触面积较大, 易形成更多的氧化物, 这部分氧化物也会可逆地嵌脱锂. 因此, 三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料的可逆容量稍大于平板硅(200 nm)薄膜材料的可逆容量. 首周放电曲线在 0.55 V 处有一个明显的平台, 这一平台与循环伏安曲线中 0.55 V 处的峰相对应, 为固体电解质膜(SEI 膜)形成的平台, 这一结论将在后面的原位阻抗研究中得到证实.

图 6(b)为三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料的循环伏安曲线. 在首次的负向扫描过程中, 在 0.1 和 0.2 V 处分别出现还原峰, 由文献[21]可知, 这两个峰对应于形成硅的富锂相(Li<sub>x</sub>Si)的过程. 在 0.55 V 处的

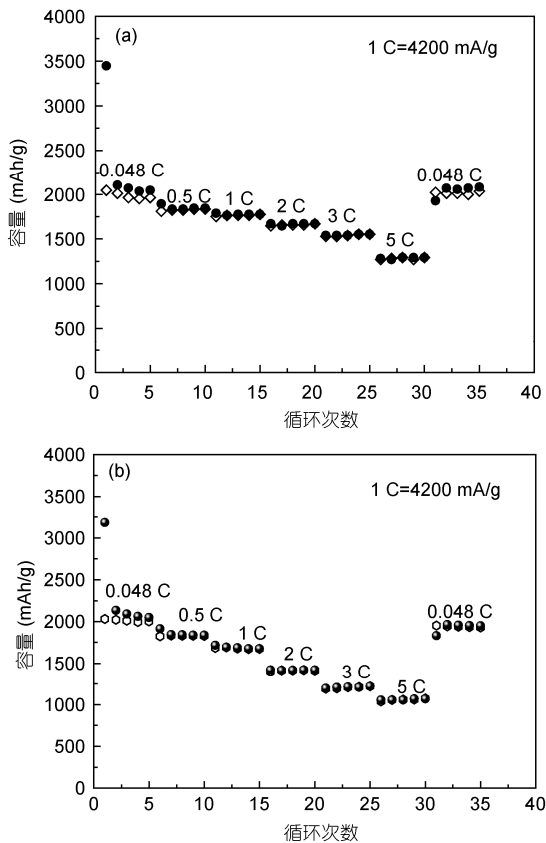


图 5 三维网状结构硅薄膜材料的倍率性能  
硅薄膜厚度为(a) 200 nm; (b) 600 nm

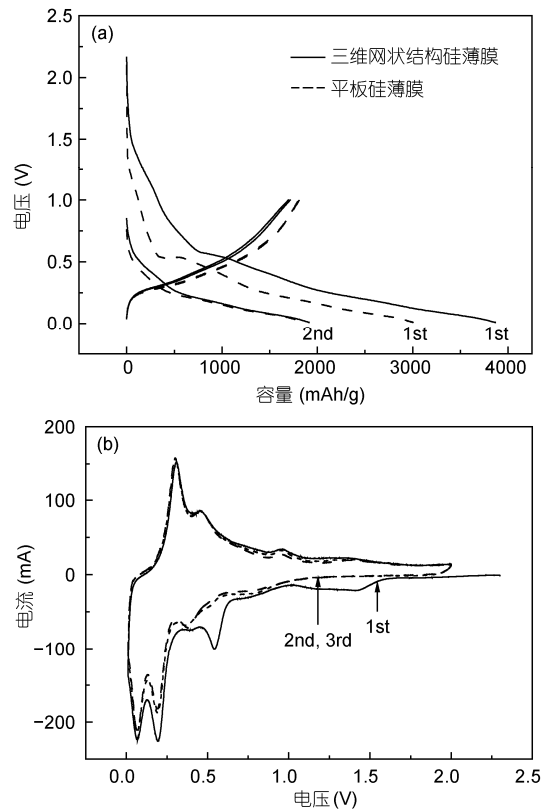


图 6 三维网状结构硅薄膜材料与平板硅薄膜材料的充放电曲线和循环伏安图

(a) 三维网状结构硅薄膜材料(实线)与平板硅薄膜材料(虚线)的前 2 周充放电曲线图; (b) 三维网状结构硅薄膜材料的前 3 周循环伏安曲线; 硅薄膜厚度为 200 nm



负向峰对应于电解液的还原和固体电解质膜(SEI膜)的生成过程<sup>[22]</sup>,这个峰从第2周开始便消失了.另外,在0.4 V处有一个还原峰,由前面的XPS分析得知,纳米硅薄膜中含有硅的氧化物,因此,此峰可能为硅的氧化物与金属锂反应的峰<sup>[20]</sup>.在循环伏安曲线的第2周和第3周中,0.4 V处的峰仍存在,说明该硅的氧化物与金属锂的反应是一个可逆的过程.正向扫描过程中在0.39, 0.53和0.90 V处分别有一个氧化峰出现,它们分别对应了反应的去合金化过程<sup>[23]</sup>.

图7为电流密度为800 mA/g时循环300周后平板硅(200 nm)薄膜材料和三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料的SEM图.由图7(a)可以看出,300周后平板镍表面的硅材料出现明显的断裂且部分材料脱落,这是由于平板镍无法缓冲硅材料在充放电过程中巨大的体积变化;而图7(b)中的三维网状结构硅薄膜材料的结构保持完整,没有脱落现象.通过对比,可以说明泡沫镍的三维网状结构有效地缓解了硅薄膜材料在充放电过程中的体积变化,从而提高了三维网状硅薄膜材料的电化学性能.

为了探讨首次放电过程中SEI膜的生成过程,我们以三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料为工作电极,

锂片为对电极和参比电极组装三电极体系的电解池,并对其首次放电过程进行了原位阻抗的测试,结果如图8所示.

从图8可以观察到,从OCP(开路电位)到0.8 V间,三维网状结构硅薄膜电极的阻抗图是由中高频区的一个半圆和低频区的一条倾斜的直线组成.其中,中高频区的半圆代表电荷传递电阻;低频区的直线代表锂离子的扩散阻抗<sup>[24,25]</sup>.但是,从电压为0.65 V处阻抗图开始发生明显的变化,即出现两个半圆和一条倾斜的直线,这一变化一直持续到电压降低到0.2 V.高频区的半圆代表SEI膜的阻抗<sup>[24,25]</sup>,这表明三维网状结构硅薄膜电极在0.65 V左右开始形成SEI膜.从0.65到0.2 V的过程中SEI膜的阻抗逐渐减小,这是由随着放电反应的进行,硅薄膜体积膨胀,使所形成的SEI膜逐渐破裂所致.中高频区的电荷传递阻抗也随电极电位的降低而变小,这是由于硅材料嵌入锂以后导电性提高的原因.在0.2~0.01 V电位区间,阻抗图又由中高频区的一个半圆和低频区的倾斜直线组成.本文只对三维网状结构硅薄膜材料放电过程中SEI膜的生成过程进行了初步的研究,若要更透彻地理解这一过程,还需进一步的研究.

### 3 结论

本文致力于解决锂离子电池硅负极材料在充放

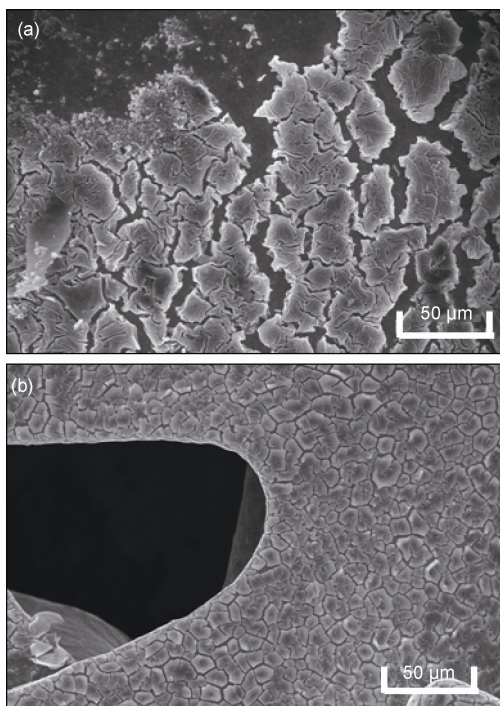


图7 循环300周后硅薄膜材料的SEM比较

(a) 平板硅(200 nm)薄膜材料; (b) 三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料; 电流密度为800 mA/g

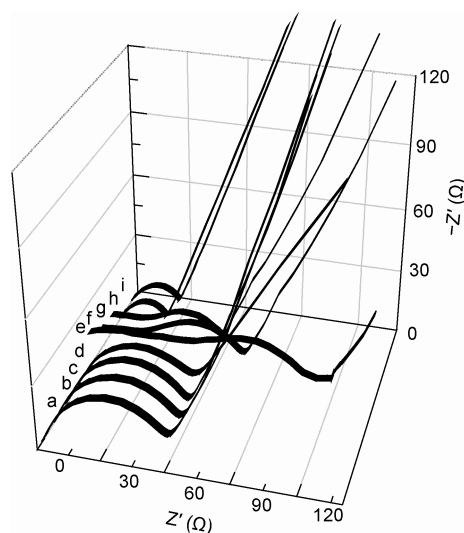


图8 三维网状结构硅(200 nm)薄膜材料的首次放电原位阻抗图

a, OCP; b, 1.50 V; c, 1.20 V; d, 0.80 V; e, 0.65 V; f, 0.55 V; g, 0.45 V; h, 0.20 V; i, 0.01 V

电过程中巨大的体积变化. 以泡沫镍为基底, 运用磁控溅射的方法制备了三维网状结构的硅薄膜材料. 电化学充放电研究结果指出, 相对于平板硅薄膜材料, 厚度为 200 nm 的三维网状结构硅薄膜材料表现出良好的循环性能和倍率性能; 当硅薄膜的厚度增加到 600 nm 时, 三维网状结构硅薄膜材料的循环性

能有所下降, 但仍然显著优于相同厚度下的平板硅薄膜材料. 这些良好的电化学性能归因于硅薄膜的三维网状结构有效地缓解了硅材料在充放电过程中的体积变化. 通过对三维网状结构硅薄膜材料的原位电化学阻抗分析得出, 首次放电过程在 0.65 V 左右时有固体电解质膜(SEI膜)的生成.

## 参考文献

- 1 Wen C J, Huggins R A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. *J Solid State Chem*, 1981, 37: 271-278
- 2 Elazari R, Salitra G, Gershinshy G, et al. Rechargeable lithiated silicon-sulfur (SLS) battery prototypes. *Electrochem Commun*, 2012, 14: 21-24
- 3 Munao D, Valvo M, Erven J V, et al. Silicon-based nanocomposite for advanced thin film anodes in lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1556-1561
- 4 Kim I S, Kumta P N. High capacity Si/C nanocomposite anodes for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2004, 136: 145-149
- 5 Chco G B, Song M G, Bae S H, et al. Surface-modified Si thin film electrode for Li ion batteries (LiFePO<sub>4</sub>/Si) by cluster-structured Ni under layer. *J Power Sources*, 2009, 189: 738-742
- 6 Ohara S, Suzuki J, Sekine K, et al. A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life. *J Power Sources*, 2004, 136: 303-306
- 7 Lee K L, Jung J Y, Lee S W, et al. Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries. *J Power Sources*, 2004, 129: 270-274
- 8 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. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 3390-3394
- 9 Park M S, Wang G X, Liu H K, et al. Electrochemical properties of Si thin film prepared by pulsed laser deposition for lithium ion micro-batteries. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 5246-5249
- 10 Bourderau S, Brousse T, Schleich D M. Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 1999, 233: 81-82
- 11 Tang Y Y, Xia H X, Yu Y X, et al. Cobalt nanomountain array supported silicon film anode for high-performance lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 664-670
- 12 Chen L B, Xie J Y, Yu H C, et al. Si-Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 8149-8153
- 13 Zhang Y Q, Xia X H, Wang X L, et al. Three-dimensional porous nano-Ni supported silicon composite film for high-performance lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 213: 106-111
- 14 Chen W, Jiang N, Fan Z L, et al. Facile synthesis of silicon films by photosintering as anode materials for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 214: 21-27
- 15 Wang Y H, He Y, Xiao R J, et al. Investigation of crack patterns and cyclic performance of Ti-Si nano-composite thin film anodes for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 202: 236-245
- 16 樊小勇, 庄全超, 魏国祯, 等. 以多孔铜为集流体制备 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金负极及其性能. *物理化学学报*, 2009, 25: 611-616
- 17 Campbell R, Bakker M G, Treiner C, et al. Electrodeposition of mesoporous nickel onto foamed metal using surfactant and polymer templates. *J Porous Mater*, 2004, 11: 63-69
- 18 Yao M, Okuno K, Iwaki T, et al. Nickel substrate having three-dimensional micro net work structure for high-power nickel/metal-hydride battery. *Electrochem Solid-State Lett*, 2007, 10: A56-A59
- 19 Yu Y, Chen C H, Shui J L, et al. Nickel-foam-supported reticular CoO-Li<sub>2</sub>O composite anode materials for lithium ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7085-7089
- 20 Abel P R, Lin Y M, Celio H, et al. Improving the stability of nanostructured silicon thin film lithium-ion battery anodes through their controlled oxidation. *Nano Lett*, 2012, 6: 2506-2516
- 21 Chen H X, Xiao Y, Wang L, et al. Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 6657-6662

- 22 Wu J J, Bennett W R. Fundamental investigation of silicon anode in Lithium-ion cells. NASA/TM-2012-217739
- 23 Chang W S, Park C M, Kim J H, et al. Quartz (SiO<sub>2</sub>): A new energy storage anode material for Li-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6895–6899
- 24 Kang Y M, Park M-S, Song M S, et al. A relation between enhanced Li ion transfer and the improvement in electrochemical performance of a Si-Cu-carbon composite. *J Power Sources*, 2006, 162: 1336–1340
- 25 Zuo P J, Yin J P, Hao X F. Synthesis and electrochemical performance of Si/C and Si/Cu/graphite composite anode. *Mater Chem Phys*, 2007, 104: 444–447

## Preparation and electrochemical performance of 3D net structure silicon film anode in lithium-ion batteries

ZHANG Qian<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>2</sup>, LI JunTao<sup>1</sup>, HUANG Ling<sup>2</sup> & SUN ShiGang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China;*

<sup>2</sup>*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces; College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*

The 3D net structure silicon film anodes were prepared by magnetron sputtering method on a foam nickel substrate. Excellent electrochemical performances of these 3D net structure silicon film anodes are demonstrated. When the thickness of silicon film is 200 nm, the discharge capacity is 4060 mAh/g in the first cycle, and it retains 1704 mAh/g after 300 cycles at a charge/discharge current of 800 mA/g. Even the current is increased to 4200 mA/g(1 C), the discharge capacity is still as high as 2940 mAh/g in the first cycle, and retains 1472 mAh/g after 300 cycles. When the thickness of silicon film is increased from 200 to 600 nm, the cycle performances of this 3D net structure silicon film anode decline in a certain degree, while it still maintains a better cycleability and rate capability than the panel silicon film with the same thickness. The improved electrochemical performances are attributed to that the 3D net structure can obviously restrain the volume change of silicon material during the insertion/extraction processes of lithium ion.

**silicon thin film material, lithium-ion battery, anode, magnetron sputtering, foam nickel**

doi: 10.1360/972013-782