



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113097449 B

(45) 授权公告日 2022.09.16

(21) 申请号 202110359473.0

H01M 4/62 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.02

H01M 4/38 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525 (2010.01)

申请公布号 CN 113097449 A

H01M 4/1395 (2010.01)

(43) 申请公布日 2021.07.09

(56) 对比文件

(73) 专利权人 温州大学

CA 2310374 A1,2000.03.30

地址 325006 浙江省温州市瓯海区瓯海经济开发区东方南路38号温州市国家大学科技园孵化器

JP 2014096598 A,2014.05.22

审查员 李祥

(72) 发明人 廖宁波 许轲

(74) 专利代理机构 杭州万合知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 33294

专利代理师 余冬 万珠明

(51) Int. Cl.

H01M 4/134 (2010.01)

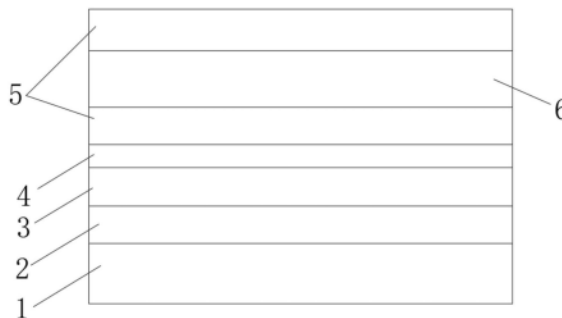
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种三明治结构硅基薄膜电极体系及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三明治结构硅基薄膜电极体系及其制备方法,包括硅基板,硅基板上覆盖有一层SiCN阻挡层, SiCN阻挡层上覆盖有一层Al薄膜层, Al薄膜层上覆盖有一层SiAlCO过渡层, SiAlCO过渡层上设有负极材料层;所述的负极材料层由两层硅膜层和一层位于硅膜层中间的SiAlCO层组成。本发明可以大大缓解硅薄膜在充放电时的产生体积变化,从而解决了薄膜电极循环稳定性差和倍率性能差的不足的问题。



1. 一种三明治结构硅基薄膜电极体系,其特征在于:包括硅基板(1),硅基板(1)上覆盖有一层SiCN阻挡层(2),SiCN阻挡层(2)上覆盖有一层Al薄膜层(3),Al薄膜层(3)上覆盖有一层SiAlCO过渡层(4),SiAlCO过渡层(4)上设有负极材料层;所述的负极材料层由两层硅膜层(5)和一层位于硅膜层中间的SiAlCO层(6)组成;所述SiCN阻挡层(2)的厚度为200nm;所述Al薄膜层(3)的厚度为300m;所述SiAlCO过渡层(4)的厚度为100nm;所述硅膜层(5)的厚度为400nm;所述SiAlCO层(6)的厚度为800nm。

2. 根据权利要求1所述的三明治结构硅基薄膜电极体系的制备方法,其特征在于:按以下步骤进行:

S1、对硅基板进行预清洗,先用丙酮超声清洗3-8分钟,然后分别用去离子水和酒精超声波清洗3-8分钟,重复上述过程2-5遍后烘干;

S2、在高真空条件下对硅基板进行离子束溅射清洗;

S3、在氩气作为工作气体的环境下,采用非平衡磁控溅射的方法将不同的溅射靶材溅射到硅基板表面形成不同的衬体,得到硅基薄膜电极体系;其中,所述溅射靶材是石墨和氮化硅,对应形成的衬体是SiCN阻挡层;所述溅射靶材是铝,对应形成的衬体是Al薄膜层;所述溅射靶材是硅、石墨和铝,同时通入氧气作为反应气体,对应形成的衬体是SiAlCO过渡层;所述溅射靶材是硅,对应的衬体为硅膜层;所述溅射靶材是二氧化硅、石墨和铝,对应的衬体为SiAlCO层。

3. 根据权利要求2所述的三明治结构硅基薄膜电极体系的制备方法,其特征在于:所述溅射靶材置于硅基板的距离为8cm。

4. 根据权利要求2所述的三明治结构硅基薄膜电极体系的制备方法,其特征在于:所述SiCN阻挡层的溅射形成过程中,溅射压强为0.3Pa,石墨的溅射功率为150w,氮化硅的溅射功率为200w,衬底温度为300℃,溅射时间为100min,氩气流量为25sccm;所述Al薄膜层的溅射形成过程中,溅射压强为0.6Pa,溅射功率为200w,衬底温度为200℃,溅射时间为150min,氩气流量为30sccm;所述SiAlCO过渡层的溅射形成过程中,溅射压强为0.3Pa,硅的溅射功率为100w,石墨的溅射功率为100w,铝的溅射功率为50w,衬底温度为200℃,氧气和氩气流量比为0.2:0.8,溅射时间为100min,氩气流量为30sccm;所述硅膜层的溅射形成过程中,溅射压强为0.8Pa,溅射功率为100w,衬底温度为200℃,溅射时间为120min,氩气流量为30sccm;所述SiAlCO层的溅射形成过程中,溅射压强为0.8Pa,二氧化硅的溅射功率为50w,石墨的溅射功率为100w,铝的溅射功率为30w,衬底温度为100℃,溅射时间为200min,氩气流量为30sccm。

## 一种三明治结构硅基薄膜电极体系及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及多层薄膜电极技术领域,特别涉及一种三明治结构硅基薄膜电极体系及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 可充电锂离子电池的能量密度在所有已知能量储存技术中居于首位,同时它还具有循环稳定性好、工作温度适当、自放电效应弱、无记忆效应和绿色环保等优点,锂离子电池正广泛地为消费电子产品提供动力。在当前众多的高比容量锂离子电池负极材料中,硅材料具有最高的理论比容量(可达4200mAh/g),是商业化应用石墨负极理论比容量的近10倍,同时具有较低的放电平台(0.4V),且安全无毒储量丰富,因此被广泛被认为是一种极具应用前景的电极材料。然而,硅电极在嵌锂过程中会产生严重的体积膨胀和容量损失,研究各种硅基纳米材料和复合材料,解决其体积膨胀的问题,成为当前硅基材料研究的关键。根据硅在复合材料中不同的分布位置可分为包覆型、嵌入型等,尽管目前的方法能一定程度抑制硅在嵌锂过程的体积变化,但是改进后的硅材料在倍率性能与容量保持率上仍有不足。

[0003] 碳材料具有脱/嵌锂电位低、价格低廉、稳定性高、温度范围广等优点,尤其碳材料能有效抑制体积膨胀而引发的可逆容量较低、倍率性能和循环性能差等问题。但是碳材料的比容量仅为372mAh g<sup>-1</sup>,难以满足锂电池对高容量的实际需求。另外,许多碳材料的纯度相对较低,作为锂离子电池电极反应时伴随的副反应较多。硅碳氧(SiCO)陶瓷材料具有优良的化学耐久性、高温稳定性、高蠕变性和其它特殊力学性能而被用于或拟用于气体分离、热防护、辐射防护。作为锂电池负极材料,具有可靠的循环稳定性和较大的锂容量(800mAhg<sup>-1</sup>)。其中,SiCO中含有无定形碳网络,可以展现出跟碳类似的优异循环性能,SiC<sub>x</sub>O<sub>4-x</sub>单元被认为是SiCO锂容量的潜在来源,而在SiCO中掺杂Al能改善其充放电滞后现象。此外,薄膜结构因其制造成本低廉,制备工艺简单而被广泛应用,基于薄膜电极的可充电锂离子电池在全固态和便携式储能器件中有着广泛的应用前景。通过磁控溅射制备的薄膜通常为玻璃态非晶相结构,具有晶界小、离子电导率高、表面能低以及各向同性等优点,特别适合SiCO基非晶陶瓷薄膜的制备。但是目前的薄膜电极中硅薄膜在充放电时会产生体积变化,导致电极循环稳定性差和倍率性能差的不足的问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于,提供一种三明治结构硅基薄膜电极体系及其制备方法。本发明可以大大缓解硅薄膜在充放电时的产生体积变化,从而解决了薄膜电极循环稳定性差和倍率性能差的不足的问题。

[0005] 本发明的技术方案:一种三明治结构硅基薄膜电极体系,包括硅基板,硅基板上覆盖有一层SiCN阻挡层,SiCN阻挡层上覆盖有一层Al薄膜层,Al薄膜层上覆盖有一层SiAlCO过渡层,SiAlCO过渡层上设有负极材料层;所述的负极材料层由两层硅膜层和一层位于硅

膜层中间的SiAlCO层组成。

[0006] 上述的三明治结构硅基薄膜电极体系,所述SiCN阻挡层的厚度为200nm。

[0007] 前述的三明治结构硅基薄膜电极体系,所述Al薄膜层的厚度为300nm。

[0008] 前述的三明治结构硅基薄膜电极体系,所述SiAlCO过渡层的厚度为100nm。

[0009] 前述的三明治结构硅基薄膜电极体系,所述硅膜层的厚度为400nm。

[0010] 前述的三明治结构硅基薄膜电极体系,所述SiAlCO层的厚度为800nm。

[0011] 前述的三明治结构硅基薄膜电极体系的制备方法,按以下步骤进行:

[0012] S1、对硅基板进行预清洗,先用丙酮超声清洗3-8分钟,然后分别用去离子水和酒精超声波清洗3-8分钟,重复上述过程2-5遍后烘干;

[0013] S2、在高真空条件下对硅基板进行离子束溅射清洗;

[0014] S3、在氩气作为工作气体的环境下,采用非平衡磁控溅射的方法将不同的溅射靶材溅射到不锈钢基板表面形成不同的衬体,得到硅基薄膜电极体系;其中,所述溅射靶材是石墨和氮化硅,对应形成的衬体是SiCN阻挡层;所述溅射靶材是铝,对应形成的衬体是Al薄膜层;所述溅射靶材是硅、石墨和铝,同时通入氧气作为反应气体,对应形成的衬体是SiAlCO过渡层;所述溅射靶材是硅,对应的衬体为硅膜层;所述溅射靶材是二氧化硅、石墨和铝,对应的衬体为SiAlCO层。

[0015] 前述的三明治结构硅基薄膜电极体系的制备方法,所述溅射靶材置于硅基板的距离为8cm。

[0016] 前述的三明治结构硅基薄膜电极体系的制备方法,所述SiCN阻挡层的溅射形成过程中,溅射压强为0.3Pa,石墨的溅射功率为150w,氮化硅的溅射功率为200w,衬底温度为300℃,溅射时间为100min,氩气流量为25sccm;所述Al薄膜层的溅射形成过程中,溅射压强为0.6Pa,溅射功率为200w,衬底温度为200℃,溅射时间为150min,氩气流量为30sccm;所述SiAlCO过渡层的溅射形成过程中,溅射压强为0.3Pa,硅的溅射功率为100w,石墨的溅射功率为100w,铝的溅射功率为50w,衬底温度为200℃,氧气和氩气流量比为0.2:0.8,溅射时间为100min,氩气流量为30sccm;所述硅膜层的溅射形成过程中,溅射压强为0.8Pa,溅射功率为100w,衬底温度为200℃,溅射时间为120min,氩气流量为30sccm;所述SiAlCO层的溅射形成过程中,溅射压强为0.8Pa,二氧化硅的溅射功率为50w,石墨的溅射功率为100w,铝的溅射功率为30w,衬底温度为100℃,溅射时间为200min,氩气流量为30sccm。

[0017] 与现有技术相比,本发明的最底层的硅基板为整个薄膜电极体系的基板,其上覆盖一层SiCN阻挡层,然后再在SiCN阻挡层上覆上一层Al薄膜层,作为负极材料的集电极,利用SiCN阻挡层来阻挡锂离子从集电极扩散,再在Al薄膜层上制备一层SiAlCO过渡层,用于增强负极材料层与集电极的结合强度,同时形成良好的膨胀梯度,保证了各层薄膜在充放电过程中能紧密结合。负极材料的主体由SiAlCO层和两层厚度的硅薄膜组成,硅薄膜是电极锂容量的主要来源,而SiAlCO层的主要作用是抑制其两边的硅层在充放电过程中产生的体积变化,因此可以最高效地利用SiAlCO层的功能特性,尽可能提升硅层在薄膜体系的所占比例,从而获得极高的比容量,而且在SiCO中掺杂Al能改善其充放电滞后现象,同时SiAlCO层其自身也具有较大的锂容量,使得该硅基薄膜电极体系具有优异的储能密度。此外,本发明可以有效的缩短锂离子在脱嵌过程中的扩散路径,从而改善电极在高倍率充放电时的电化学性能。

## 附图说明

[0018] 图1为本发明的结构示意图；

[0019] 图2是硅基薄膜电极体系的循环特性示意图；

[0020] 图3是硅基薄膜电极体系的倍率性能示意图。

[0021] 附图标记:1、硅基板;2、SiCN阻挡层;3、Al薄膜层;4、SiAlCO过渡层;5、硅膜层;6、SiAlCO层。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的说明,但并不作为对本发明限制的依据。

[0023] 实施例:一种三明治结构硅基薄膜电极体系,包括硅基板1,硅基板1上覆盖有一层厚度为200nm的SiCN阻挡层2,其主要作用是阻挡锂离子从集电极扩散, SiCN阻挡层2上覆盖有一层厚度为300nm的Al薄膜层3,作为负极材料的集电极, Al薄膜层3上覆盖有一层厚度为100nm的SiAlCO过渡层4,其主要作用是增强负极材料层与集电极的结合强度,同时形成良好的膨胀梯度,保证了各层薄膜在充放电过程中能紧密结合;所述CO过渡层4上设有负极材料层;所述的负极材料层由两层厚度均为400nm的硅膜层5和一层位于硅膜层中间、厚度为800nm的SiAlCO层6组成。硅膜层5是电极锂容量的主要来源。而SiAlCO层的主要作用是抑制其两边的硅膜层5在充放电过程中产生的体积变化,同时其自身也具有较大的锂容量,而在SiCO中掺杂Al能改善其充放电滞后现象。申请人根据大量实验研究发现,当硅膜层5与SiAlCO层总厚度比为1:1左右时,具有最优的比容量和循环性能。

[0024] 该三明治结构硅基薄膜电极体系的制备方法,按以下步骤进行:

[0025] S1、对硅基板进行预清洗,先用丙酮超声清洗5分钟,然后分别用去离子水和酒精超声波清洗5分钟,重复上述过程2-5遍后在真空干燥箱中烘干;

[0026] S2、在高真空条件下对硅基板进行离子束溅射清洗,其作用是去掉衬底表面的杂质粒子,增强薄膜对衬底的附着强度;

[0027] S3、在纯度为99.99%的氩气作为工作气体的环境下,采用非平衡磁控溅射的方法将不同的溅射靶材溅射到不锈钢基板表面形成不同的衬体,得到溅射样品;所述溅射靶材置于不锈钢基板的距离为8cm;所述溅射靶材的纯度均为99.99%或以上,其中,所述溅射靶材是石墨和氮化硅,对应形成的衬体是SiCN阻挡层;所述溅射靶材是铝,对应形成的衬体是Al薄膜层;所述溅射靶材是硅、石墨和铝,同时通入纯度为99.99%氧气作为反应气体,对应形成的衬体是SiAlCO过渡层;所述溅射靶材是硅,对应的衬体为硅膜层;所述溅射靶材是二氧化硅、石墨和铝,对应的衬体为SiAlCO层。各层薄膜的主要制备参数如表1所示:

材料	靶材	溅射压强 Pa	功率 W	衬底 温度 ℃	氧/氩 比	溅射 时间 min	氩气流量 sccm
SiCN	石墨, 氮化 硅	0.3	150, 200	100	-----	100	25
Al	铝	0.6	200	200	-----	150	30
SiAlCO 过渡层	硅, 石墨, 铝	0.3	100, 100, 50	200	0.2: 0.8	100	30
硅(层 1/2)	硅	0.8	100	200	-----	120	30
SiAlCO	二氧化硅, 石墨, 铝	0.8	50, 100, 30	100	-----	200	30

[0028] 表1

[0030] 在表1中,所述SiCN阻挡层的溅射形成过程中,溅射压强为0.3Pa,石墨的溅射功率为150w,氮化硅的溅射功率为200w,衬底温度为300℃,溅射时间为100min,氩气流量为25sccm;所述Al薄膜层的溅射形成过程中,溅射压强为0.6Pa,溅射功率为200w,衬底温度为200℃,溅射时间为150min,氩气流量为30sccm;所述SiAlCO过渡层的溅射形成过程中,溅射压强为0.3Pa,硅的溅射功率为100w,石墨的溅射功率为100w,铝的溅射功率为50w,衬底温度为200℃,氧气和氩气流量比为0.2:0.8,溅射时间为100min,氩气流量为30sccm;所述硅膜层的溅射形成过程中,溅射压强为0.8Pa,溅射功率为100w,衬底温度为200℃,溅射时间为120min,氩气流量为30sccm;所述SiAlCO层的溅射形成过程中,溅射压强为0.8Pa,二氧化硅的溅射功率为50w,石墨的溅射功率为100w,铝的溅射功率为30w,衬底温度为100℃,溅射时间为200min,氩气流量为30sccm。

[0031] 申请人对本发明的硅基薄膜电极体系的性能进行验证,具体如下:以高纯度金属锂作为对电极,在充满氩气的手套箱中装配成扣式电池。电解液由溶质为1mol/L的LiPF<sub>6</sub>,溶剂为ethylene carbonate+dimethyl carbonate+ethyl methyl carbonate(质量比1:1:1)的溶液配制而成,隔膜为微孔聚丙烯膜Celgard-2300。在装配之前,用酒精/丙酮将扣式电池壳清洗干净,并干燥3小时,以除去表面油污及水分。然后本发明制备的硅基薄膜电极体系,以及电池壳、隔膜、密封膜等送入手套箱中装配,并立即用电动冲压机将电池加压密封。将组装好的电池在手套箱中静置6小时后取出,在多通道电化学系统上进行循环伏安测试,在电池测试系统上进行恒流充放电测试。

[0032] 图2是本发明制备的硅基薄膜电极体系随循环次数的变化曲线。由图可知,本发明制备的硅基薄膜电极体系首次循环比容量高达2115mAhg<sup>-1</sup>,随着循环次数增加,经过100次循环后,比容量虽有略微减小的趋势,比容量仍具有1946mAhg<sup>-1</sup>,远高于目前常用的石墨负极材料(372mAhg<sup>-1</sup>),且经过100次循环后其容量损失仅为8%。

[0033] 图3是本发明制备的硅基薄膜电极体系的倍率性能。由图可知,该电极体系在0.1C、1C、2C、3C下第20次放电容量分别为2061、1921、1813、1675mAh g<sup>-1</sup>,且高倍率循环后再回到初始倍率下充放电容量保持率仍具有94.7%,体现出良好的倍率性能。

[0034] 表2为纳米压痕和划痕测试得到的薄膜体系的杨氏模量,硬度和界面强度。

[0035]		杨氏模量 (GPa)	硬度 (GPa)	界面强度 (N)
	首次循环	158	9.6	65
	100次循环后	145	9.1	59

[0036] 表2

[0037] 从表2中可以看出,本发明制备的硅基薄膜电极体系在充放电循环前后均具有较高的杨氏模量和硬度,体现出具有优良的力学性能。本发明制备的硅基薄膜电极体系的界面结合强度达到65N,100次循环后界面强度变化小于9%,体现出良好的界面结合性能。综上所述,本发明的最底层的硅基板为整个薄膜电极体系的基板,其上覆盖一层SiCN阻挡层,然后再在SiCN阻挡层上覆上一层Al薄膜层,作为负极材料的集电极,利用SiCN阻挡层来阻挡锂离子从集电极扩散,再在Al薄膜层上制备一层SiAlCO过渡层,用于增强负极材料层与集电极的结合强度,同时形成良好的膨胀梯度,保证了各层薄膜在充放电过程中能紧密结合。负极材料的主体由SiAlCO层和两层厚度的硅薄膜组成,硅薄膜是电极锂容量的主要来源,而SiAlCO层的主要作用是抑制其两边的硅层在充放电过程中产生的体积变化,因此可以最高效地利用SiAlCO层的功能特性,尽可能提升硅层在薄膜体系的所占比例,从而获得极高的比容量,而且在SiCO中掺杂Al能改善其充放电滞后现象,同时SiAlCO层其自身也具有较大的锂容量,使得该硅基薄膜电极体系具有优异的储能密度。此外,本发明可以有效的缩短锂离子在脱嵌过程中的扩散路径,从而改善电极在高倍率充放电时的电化学性能。

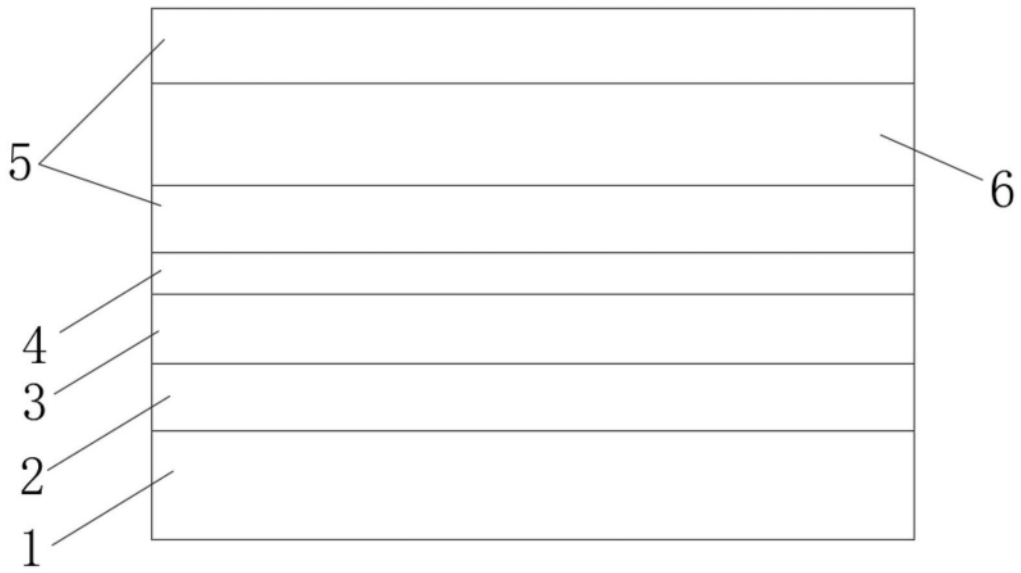


图1

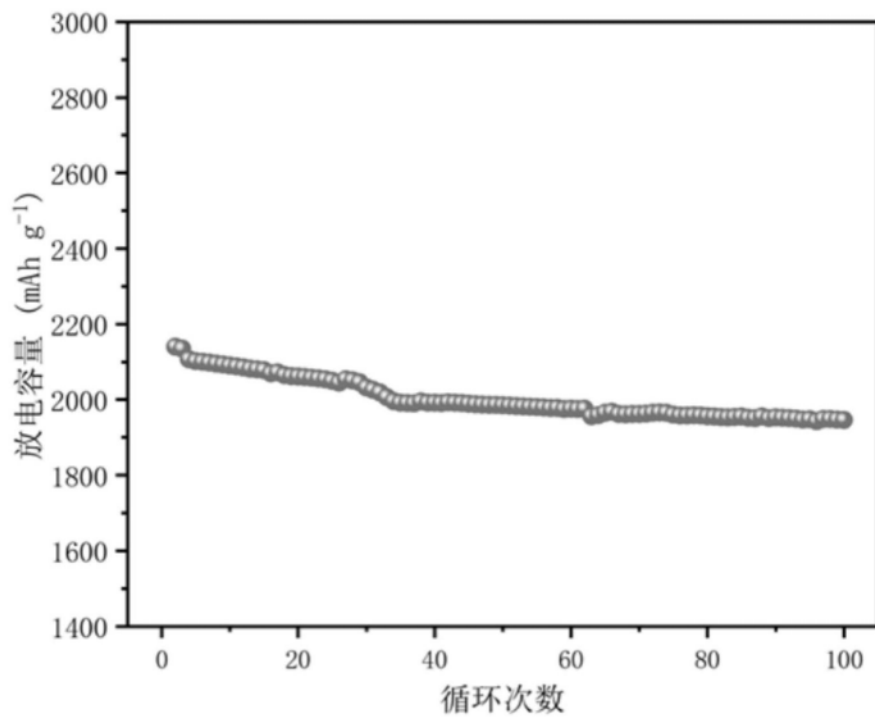


图2



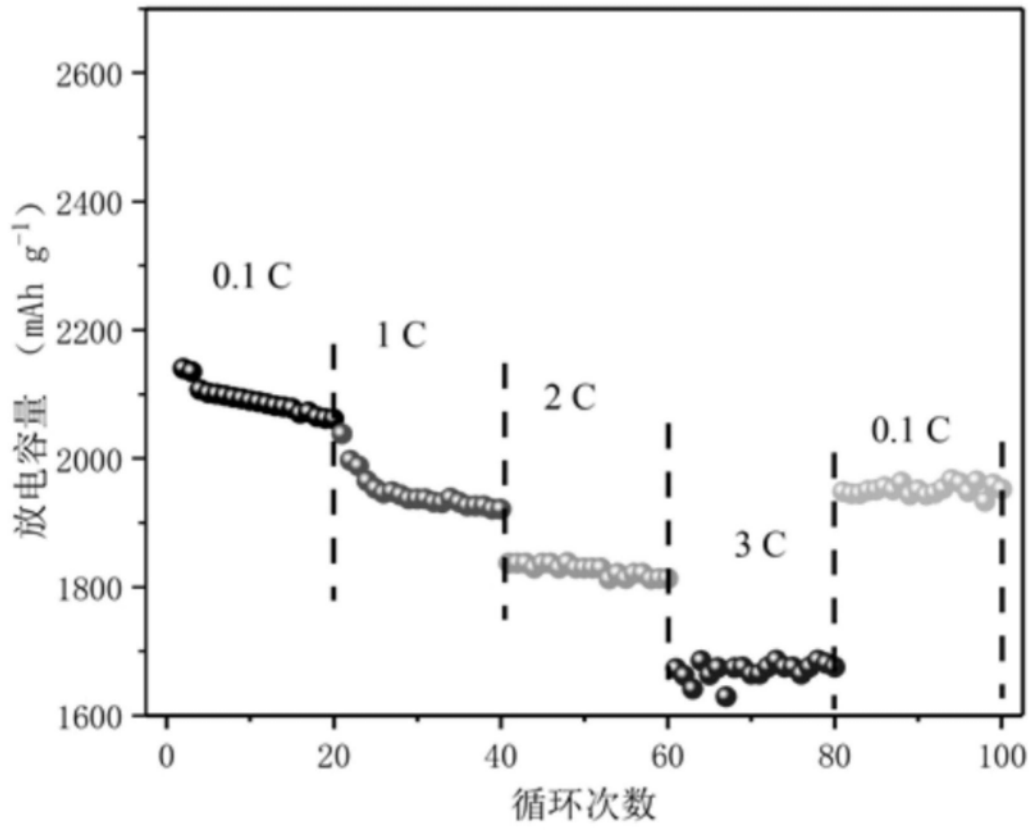


图3