

# 具高庫倫效率的矽負極鋰離子電池—以氧化鋁披覆圖案化

## 非晶質矽

本篇文章由國立臺灣大學化學工程學系碩士生陳彥丞提供

矽負極一直以來都被認為是相當具有取代現行碳基負極潛力的下一代鋰離子電池負極材料，因為矽在高溫時所形成的  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  擁有高達  $4200 \text{ mAg}^{-1}$  的理論電容量，在室溫下形成的  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  理論電容量也有  $3579 \text{ mAg}^{-1}$ ，二者皆遠高於目前的碳基負極材料。然而，矽負極在充放電時，鋰離子的遷入和遷出會使矽負極非晶相化，造成劇烈的體積膨脹(>300%)和收縮，導致矽負極中的顆粒碎裂以及接觸不良，進而影響矽負極在鋰離子電池中的表現。對於這個問題，奈米材料(如：矽奈米顆粒、矽奈米線、矽奈米薄膜等等)的使用已被證明能使矽負極鋰離子電池的循環表現有顯著改善。但除此之外，因電化學團聚和表面副反應所形成之固體電解質界面膜(SEI)也會大大降低鋰離子電池的庫倫效率及性能，穩定的庫倫效率對於商業上使用的電池相當重要，過低的庫倫效率將會使電容量快速消退，致使電池失去儲存電能的能力，因此控制 SEI 的成長也是製作矽負極很重要的目標。

矽負極的改良常會從矽材料的改質下手。以 He *et al.* 在 2011 年發表的文獻為例：作者提出透過將矽負極圖案化和在矽表面披覆氧化鋁的製程，證明此方法可抑制矽負極在充放電過程中顆粒的碎裂和減少副反應的發生，進而提升矽負極鋰離子電池的表現。首先，透過光刻法(Photolithography)以及反應離子蝕刻法(reactive-ion etching, RIE)將矽薄膜蝕刻出直徑 5 微米的管柱，如圖 1 所示：圖 1-a 為未圖案化之矽薄膜；圖 1-b 為經過圖案化的矽薄膜，可見表面上有整齊排列的圓孔，即為蝕刻後產生之管柱；圖 1-c 為圖案化矽薄膜之截面圖。如前述所提，矽負極在充放電過程中會有劇烈的體積膨脹和收縮，使電極結構被破壞，但透過圖案化製程可有效抑制，如圖 1-d 為經過充放電之未圖案化矽薄膜，可見矽薄膜已碎裂成數塊；圖 1-e 為經過充放電之圖案化矽薄膜，可見矽薄膜並無明顯的碎裂。圖 1-f 則為兩者充

放電分析的比較，未圖案化矽薄膜和圖案化矽薄膜初始的電容值分別為  $3575 \text{ mAh g}^{-1}$  和  $3383 \text{ mAh g}^{-1}$ ，而後者在長時間的充放電具有較佳的表現，可維持較穩定的循環充放電之電容值，足見圖案化製程是有效的。

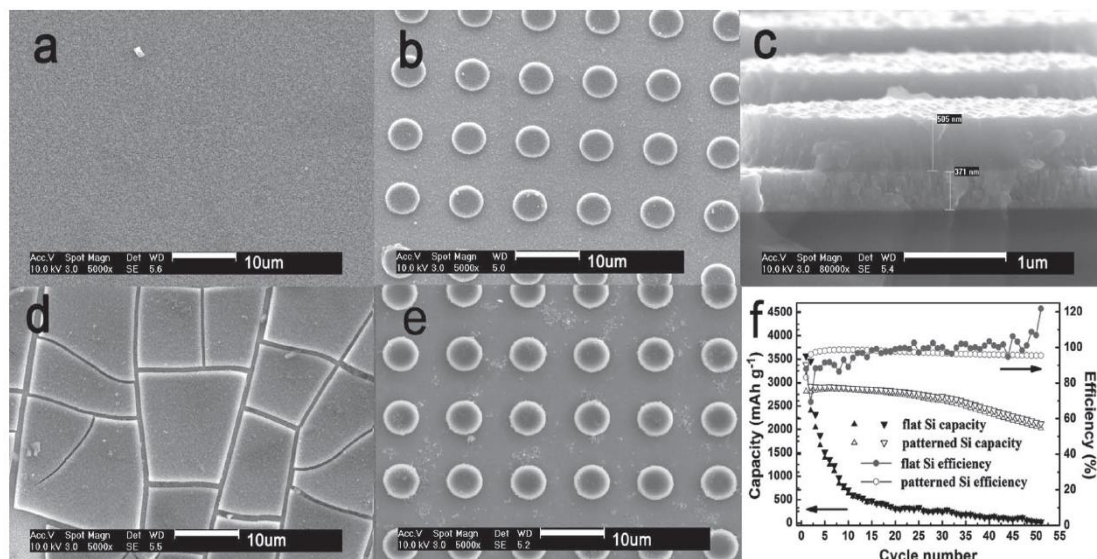


圖 1、圖案化和未圖案化矽負極之 SEM 圖、截面圖和充放電圖

為了控制矽負極鋰離子電池充放電過程中 SEI 的形成，作者接著以原子層沉積法(Atomic Layer Deposition, ALD)來對矽薄膜表面進行改質，以三甲基鋁和水作為反應前驅物，將氧化鋁披覆在矽薄膜表面。ALD 的沉積能形成高深寬比的層狀結構，因此可根據 ALD 循環進行的次數，精確控制所需沉積的層厚度。圖 2 為無氧化鋁披覆的矽負極和表面有 2 奈米氧化鋁披覆的矽負極在不同充放電電壓範圍下的性能比較；圖 2-a 和圖 2-c 是電容量隨充放電圈數的變化，圖 2-b 和圖 2-d 則是庫倫效率隨充放電圈數的變化。根據圖 2 可明顯看出有氧化鋁沉積的矽負極，不管是在電容量的維持和庫倫效率方面皆有顯著的提升。根據論文作者的推測，氧化鋁沉積層可以降低電極對電解質的反應活性，因此能夠抑制副反應的發生以及 SEI 的成長，得以改善矽負極的電性表現。

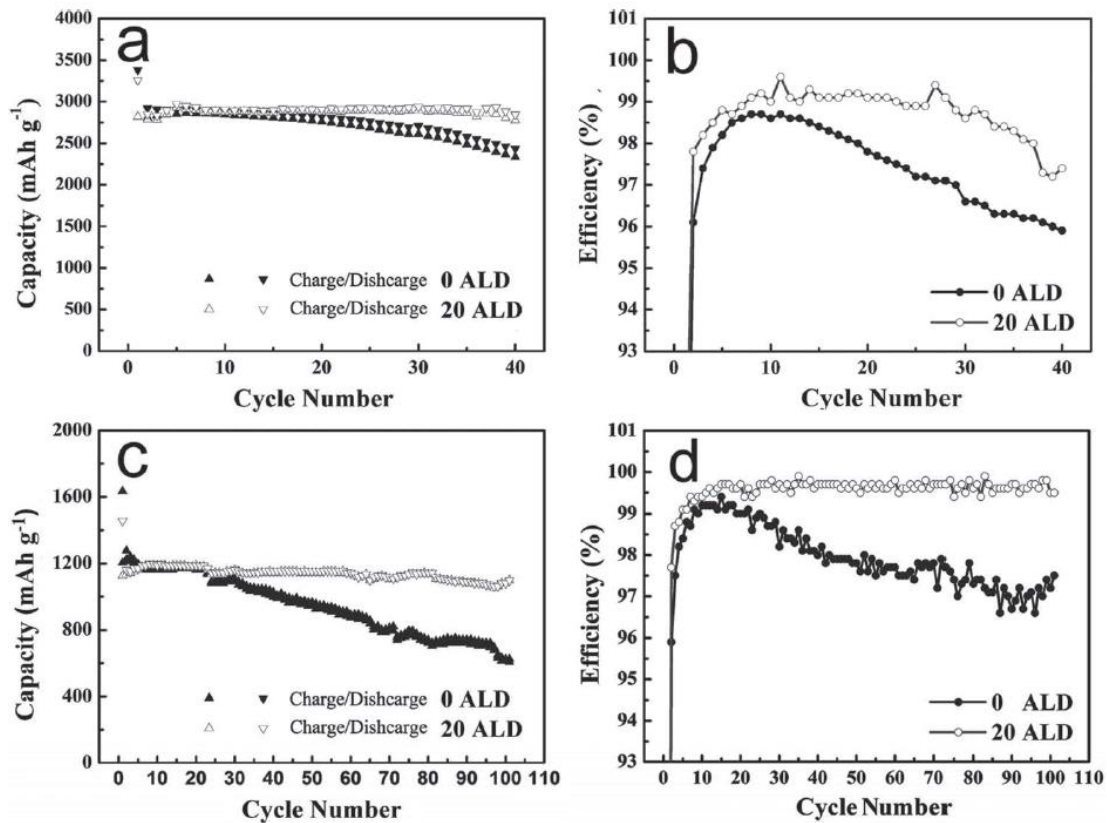


圖 2、不同氧化鋁披覆厚度矽負極之充放電圖

圖 3 為不同氧化鋁披覆厚度之矽負極在長圈數充放電後的 SEM 圖像。圖 3-a 和圖 3-b 是分別在不同充放電電壓範圍下的無氧化鋁沉積的矽負極，顯示經過長時間的充放電循環後，矽管柱皆出現明顯裂痕；圖 3-c 和圖 3-d 則是分別在不同充放電電壓範圍下之 20 奈米厚氧化鋁沉積的矽負極，相較於未披覆氧化鋁的矽負極樣品，兩者在表面皆沒有觀察到顯著的裂痕。矽負極裂痕的形成不僅會破壞電極的結構，也會產生新的電解質接觸面，使其對電解質的反應活性進一步提高，對充放電循環造成不可逆的負面影響，這也說明了為何無氧化鋁披覆的矽負極之庫倫效率會持續下降。透過 SEM 觀察矽負極的表面在長圈數充放電後的形貌變化，又再一次證明了氧化鋁披覆法的成效和可行性。

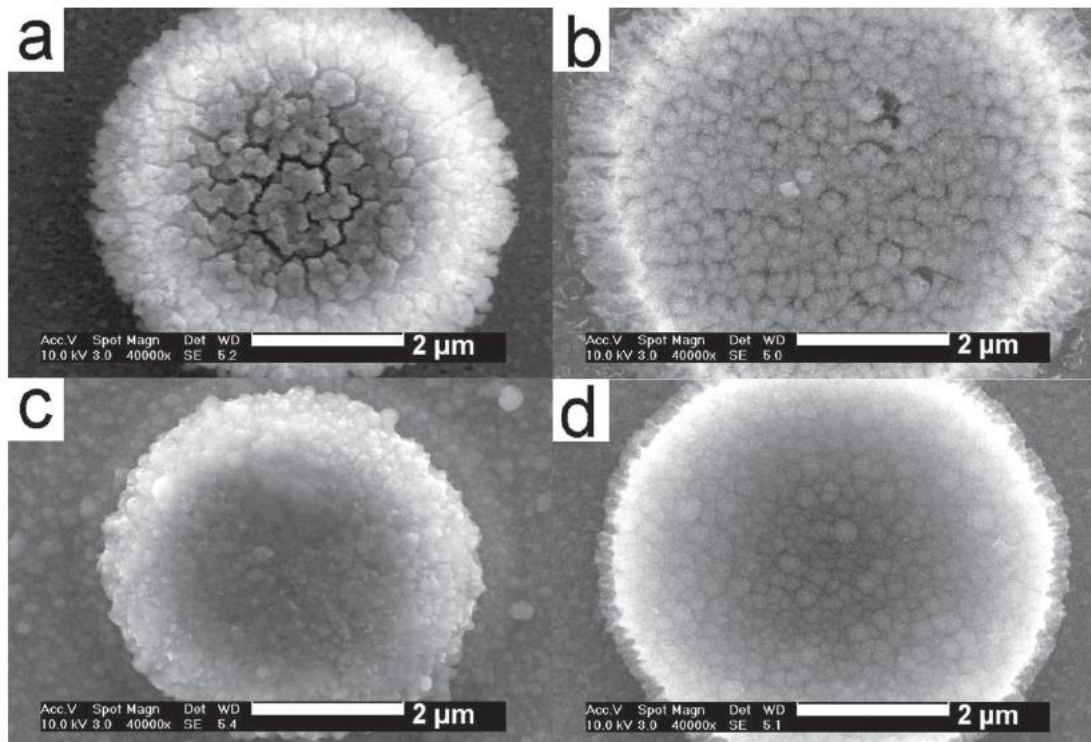


圖 3、不同氧化鋁披覆厚度矽負極之 SEM 圖

目前針對矽負極材料研究仍不脫以表面改質提升材料性能的大方向，雖然本篇論文已有近十年之久，但其提出的研究方法對於現今的矽負極研究仍有許多值得借鏡之處。如本篇作者所結合的矽薄膜表面圖案化和氧化鋁披覆兩種改質方法，不僅能透過表面圖案化法有效抑制矽負極的膨脹破裂，而用於披覆之氧化鋁是路易士酸式無機氧化物，更有助於吸收充放電過程中產生的自由基以減少不可逆之副反應發生，兩者皆可大幅提升充放電的效率和循環穩定性，為矽負極材料長久以來面臨的問題提出一個不錯的解答。

資料來源：

- Yu He, Xiqian Yu, Yanhong Wang, Hong Li, and Xuejie Huang. Alumina-Coated Patterned Amorphous Silicon as the Anode for a Lithium-Ion Battery with High Coulombic Efficiency. *Advanced Materials*, 2011, 23: 4938-4941