

力曲线用于硅负极材料表面膜的研究

郑杰允, 郑浩, 汪锐, 李泓*, 陈立泉

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘要: 利用原子力显微镜(AFM)力曲线模式来研究锂离子电池硅负极材料在含碳酸亚乙烯酯添加剂(VC)电解质首周循环时固态电解质相表面膜(SEI膜)的三维结构. 测试表明 SEI 膜具有多层结构,同时得到 SEI 膜厚度、杨氏模量以及覆盖度在首周循环过程中的变化,采用三维图呈现了硅材料表面膜的分布.

关键词: 薄膜硅负极;固态电解质相表面膜;原子力显微镜;力曲线;锂离子电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

有机液态电解液在锂离子电池领域得到广泛的应用^[1-3]. 为了满足人们对锂离子电池日益提高的要求,需要开发具有更高锂离子电导率,更高安全性,与电极材料有更好的兼容性的电解液体系^[4]. 目前商用的电解液(LiPF₆/EC:DMC)体系低电位下不稳定,容易被还原分解,其还原产物沉积在负极材料表面形成一层钝化膜,即固态电解质相表面膜(Solid Electrolyte Interphase, SEI膜)^[5-6]. SEI膜的生成会消耗锂离子,可导致电池产生首周不可逆容量. SEI膜对锂离子电池的长循环稳定性和安全性有至关重要的影响. 目前广泛接受的 SEI模型为多层膜结构:靠近电极表面的为 Li₂CO₃、LiF 和 Li₂O 的无机物层,紧接着为 LiCH₃、LiOCO₂CH₃ 和 LiOCH₃ 等含锂的有机物层^[7-8],这种结构也被分子动力学计算所验证^[9]. 目前的测试手段很难精确地得到 SEI 膜的平均厚度、覆盖度及力学行为等性质,而基于原子力显微镜的力曲线方法有望得到这些信息. 硅负极室温储锂比容量 3579 mAh·g⁻¹ (Li₁₅Si₄),有望替代锂离子电池碳负极材料. 然而,硅负极材料在充放电过程有超过 300%体积形变导致活性物质破裂、粉化,从集流体上脱落,严重影响了电极循环性能^[10-11]. 研究表明,硅纳米颗粒^[12]、硅纳米线^[13-14]和硅薄膜^[15]等纳米材料有助于提高电极循环性能. 再者,硅材料表面的 SEI 膜也不稳定,其结构受活性材料体积变化影响明显,甚至被破坏,导致新鲜的硅表面又一次暴露在电解液里,生

成 SEI 膜,消耗锂离子,降低循环库仑效率. 研究表明,电解液中含有碳酸亚乙烯酯(VC)添加剂可调控 SEI 膜性质,有效改善负极材料的循环性能^[16]. 这可能归因于 VC 的还原分解电位较主体电解液成分高,由其分解产物组成的 SEI 膜能有效地隔离电极材料和电解液接触,抑制主体电解液成分的分解. 原子力显微镜(AFM)有很高的空间分辨率,是研究界面问题的有力工具,其原位、非原位探测手段常被用来表征 SEI 膜形貌^[17-19]. 目前 SEI 膜的力学属性的研究涉及较少. Zhang 等利用 AFM 力曲线模式研究 MnO 薄膜负极在首周循环过程 SEI 膜的生长^[20]. 该方法记录 AFM 针尖与样品表面的相互作用过程施加于样品表面的力的大小以及样品的形变量,即力-样品形变量曲线(力曲线),通过分析力曲线可得到 SEI 膜的厚度、杨氏模量以及在电极表面的覆盖度等信息. 本文主要利用 AFM 力曲线的方法非原位研究硅薄膜表面的 SEI 膜在首周循环过程中的生长及厚度、覆盖度、杨氏模量等信息在循环过程的变化,且获得了 SEI 膜的空间三维信息,并绘制了 SEI 膜在硅薄膜表面的三维图.

1 实验

1.1 硅薄膜

磁控溅射制备硅薄膜分以下两步进行:用直流磁控溅射在抛光过的石英玻璃衬底先上沉积一层钛金属集流体(钛靶纯度 >99.99%);再用射频磁控溅射在室温沉积硅薄膜. 沉积过程腔体内通入高纯

氩(99.999%),气压为 0.5 Pa. 此种方法制备可得到非晶态硅薄膜^[21].

1.2 性能测试

将硅薄膜做工作电极, 锂金属箔片做对电极, 与含 2%(by mass) VC 添加剂的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ (EC:DMC = 1:1, 国泰华荣, 张家港)体系. 之后在高纯氩气气氛的手套箱中组装 Swagelok 型模拟电池, 用 Arbin(BT2000)电池测试仪测试电池, 电位区间设为 $2 \text{ V} \sim 0.005 \text{ V}$, 倍率 0.05C. 电池在循环至预先设定的截止电位时停止测试, 将电池转移于手套箱里拆卸, 用 DMC 清洗极片, 将残留的电解质清洗干净, 真空抽干 DMC 溶剂. 将样品转移至氩气气氛保护的 AFM(MultiMode 8, 布鲁克, 美国)测试体系, 首周选取 3 个电位截止点. 样品标示: S_1 放电至 0.2 V ; S_2 放电至 5 mV , 恒电位 5 mV 放电 48 h , 55°C ; S_3 放电至 5 mV , 恒电位 5 mV 放电 48 h , 55°C , 室温充电至 2 V .

2 结果与讨论

2.1 SEI 膜的多层结构

图 1 显示的是未循环硅薄膜的表面形貌, 粗糙度(Roughness, $R_q = \sqrt{\sum (Z_i)^2 / N}$)为 15.4 nm , 该平整度适合 AFM 测试, 且薄膜电极不含有导电添加剂和粘接剂.

图 2 给出不同样品的首周充放电曲线, S_1 为室温放电至 0.2 V ; S_2 为室温放电至 0.005 V , 55°C 保持在 0.005 V 恒电位放电 48 h ; S_3 在 S_2 的放电基础上, 室温充电至 2 V . 每个样品上选取 1 个 45

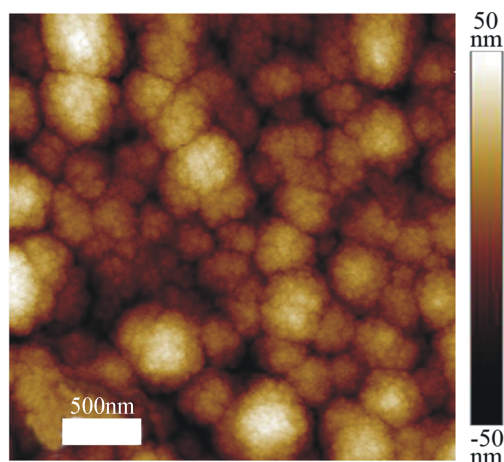


图 1 未循环硅薄膜电极 AFM 形貌

Fig. 1 AFM topographic image of as-deposited Si thin film

$\mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$ 区域, 该区域上进行 225 条力曲线(力曲线均匀分布, 每两条力曲线间隔 $3 \mu\text{m}$), 分析每一条力曲线, 作为后续 SEI 膜力学属性分析的基础. 文献^[20]详述了力曲线测试原理.

图 3 给出几种典型的 SEI 膜多层结构力曲线. 图 A 是单层 SEI 膜结构, ($\delta < 0$, δ 为样品形变量) 针尖距样品表面有一定距离, 没有接触样品表面, 针尖处于自然状态故力 $\text{Force} = 0$; 当针尖接触到样品时($\delta = 0$), 此时针尖继续往样品方向移动, 扎入样品内部, ($0 < \delta < 9.9 \text{ nm}$) 为弹性区域(Elastic Region); ($9.9 \text{ nm} < \delta < 18.64 \text{ nm}$) 为屈服区(Yield Region), 当针尖扎穿屈服区时, 开始进入下一层; 而 18.64 nm 即为该条力曲线测到的 SEI 膜厚度. 从图 3 中可以看出, 力曲线 $\delta > 18.64 \text{ nm}$ 部分的斜率较前一段明显增大, 表明此过程中随着作用力增大样品几乎没有形变, 由此判断为针尖已经接触底端的 Li-Si 合金. 图 3A' 是图 3A 中单层结构的示意图. 图 3B 是双层模型的 SEI 膜结构, 外层($0 < \delta < 21.07 \text{ nm}$)和内层($21.07 \text{ nm} < \delta < 41.47 \text{ nm}$)分别均存于图 3A 中观察到的弹性区和屈服区. 图 3B' 是可能的双层结构模型. 图 3C 显示力曲线表面 SEI 膜存在三层膜结构, 厚度依次为 11.86 、 18.78 和 27.37 nm , 其结构示意图如图 3C' 所示.

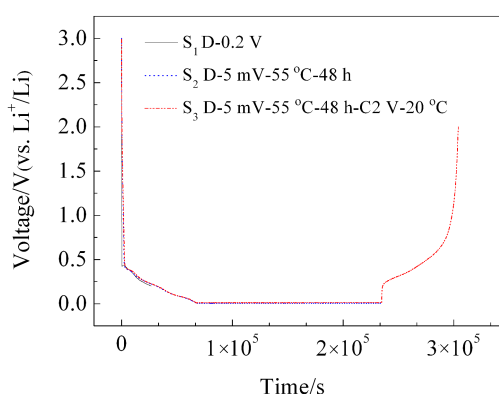


图 2 硅薄膜电极的电化学充放电曲线

S_1 . 放电至 0.2 V ; S_2 . 放电至 5 mV , 恒电位 5 mV 放电 48 h , 55°C ; S_3 . 放电至 5 mV , 恒压 5 mV 放电 48 h , 55°C , 20°C 充电至 2 V

Fig. 2 Voltage profiles for Si thin film electrodes

S_1 . discharge to 0.2 V ; S_2 . discharge to 5 mV and kept at 5 mV at 55°C for 48 h ; S_3 . discharge to 5 mV , kept at 5 mV at 55°C for 48 h , and charge to 2 V at 20°C

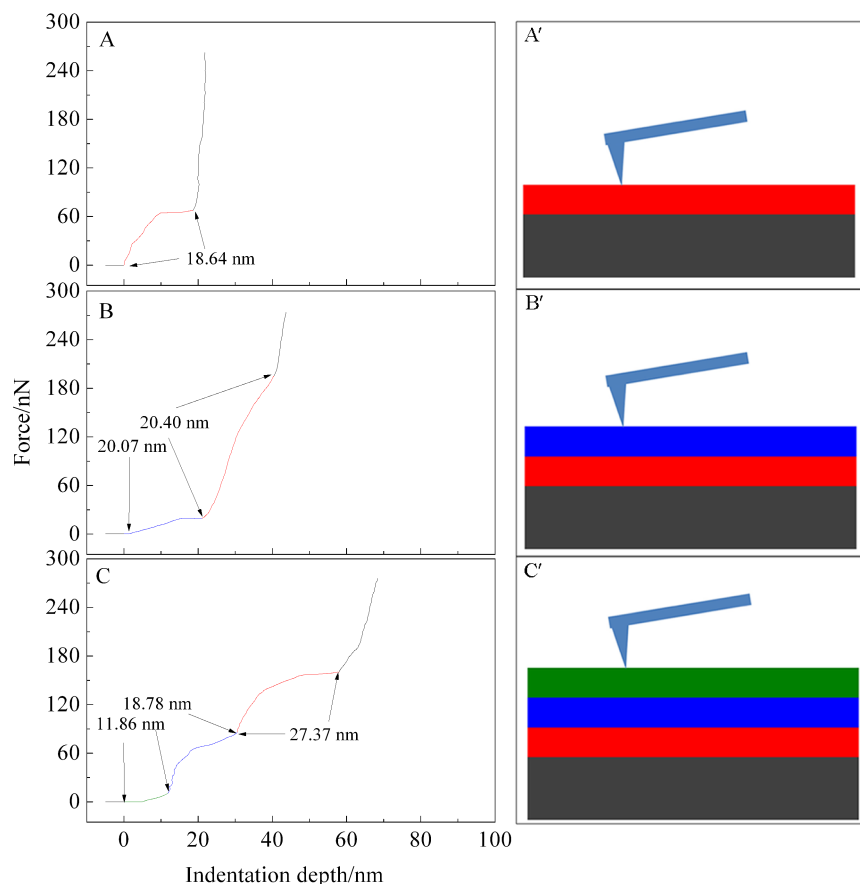


图 3 SEI 膜分层结构的力曲线

Fig. 3 Force curves for the layered-structure of SEI

2.2 SEI 膜的厚度分布

图 4 显示 S_1 (A)、 S_2 (B) 和 S_3 (C) 的 SEI 膜厚度统计分布图,从图 4A 可以看出当硅薄膜电极首周放电至 0.2 V 时,SEI 膜厚度分布于 0 ~ 40 nm,主要集中于 0 ~ 20 nm. 随着放电进行,SEI 膜继续生长,厚度显著增加,图 B 中 SEI 膜的最大总厚度达 89 nm,而厚 SEI 膜所占比例略小. 充电至 2 V 时,SEI 膜厚度减小,这说明此过程 SEI 膜开始分解,与 MnO 负极材料观察到的现象一致^[20].

2.3 SEI 膜的杨氏模量分布

SEI 膜的力学属性,如杨氏模量,也可以从力曲线上得到. 采用 AFM 探针锥形针尖,锥顶半径 2 nm (Tip Radius = 2 nm, Probes and Accessories, Bruker, 2011). 当针尖扎入 SEI 膜层,针尖所受力 (F) 与 SEI 膜的杨氏模量之间关系可由 Sneddon 模型^[20]描述 $F = (2/\pi)(E/(1-\nu^2))\delta^2 \tan(\alpha)$, 式中, E 为杨氏模量, ν 为 Poisson 系数 (这里设为 0.5), α 为锥形针尖顶角的一半 ($\alpha = 20^\circ$, Probes and Accessories,

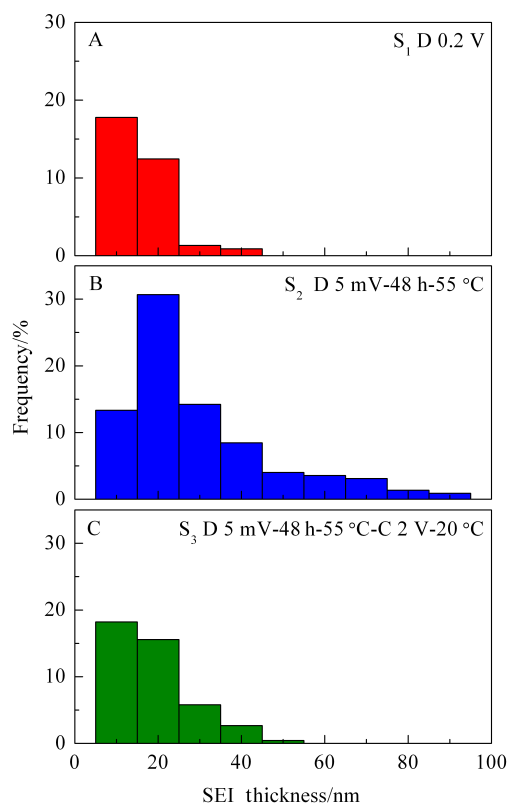


图 4 不同状态下 SEI 膜的厚度分布图

Fig. 4 Thickness statistics of SEI at different cycle states

Bruker, 2011), δ 为 SEI 膜层弹性区域的厚度, 可从力曲线上直接读取. 因此, 通过计算可以得到不同层 SEI 膜的杨氏模量信息.

图 5 显示 S_1 (A)、 S_2 (B) 和 S_3 (C) 中 SEI 膜不同层厚度和杨氏模量分布图, 从图 5A 可以看出当首周放电至 0.2 V 时, 呈现少量的 SEI 膜双层结构, 此时 SEI 膜的杨氏模量集中于大于 100 MPa 区域. 而图 5B 随着放电延续, SEI 膜变多, 多层结构增加, 杨氏模量分布更广, 部分 SEI 膜的杨氏模量处于小于 100 MPa 的区域, 此时生成的 SEI 膜相对较柔软. 又充电至 2 V 时, SEI 膜减少, 且杨氏模量小于 100 MPa 部分首先消失(图 5C), 说明在充电过程杨氏模量小的部分先开始分解. 此外, 多层结构的 SEI 膜也显著减少.

2.4 SEI 膜三维成像及覆盖度分布

利用三维作图构建硅薄膜循环后表面 SEI 膜

的形貌分布图; S_1 、 S_2 和 S_3 上选取 $45 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$ 区域, 每隔 $3 \mu\text{m}$ 作 1 条力曲线(总共 225 条, 均匀分布), 从每条力曲线可以得到 SEI 膜的厚度, 作为 SEI 膜的三维空间信息; 从力曲线也可得到 SEI 膜的杨氏模量(见图 6).

图 6 中, 黑色基底代表锂硅合金, 颜色条(0 ~ 4 GPa)代表杨氏模量, 即可直观地观察到 SEI 膜在首周循环过程中的生长分解过程. 图 7 表示图 6 中 S_1 、 S_2 和 S_3 的二维投影图, 参见图 8 的覆盖度统计信息图, 这表明硅薄膜表面的 SEI 膜在循环过程中不均匀地生长及分解, 硅薄膜首周放电到 0.2 V 覆盖度约 30%, 即使放电至 0.005 V 并且恒电位放电 48 h 后, SEI 膜依然不能全部覆盖于硅薄膜的表面(约 80%), 充电过程中覆盖度减小, 说明 SEI 膜开始分解.

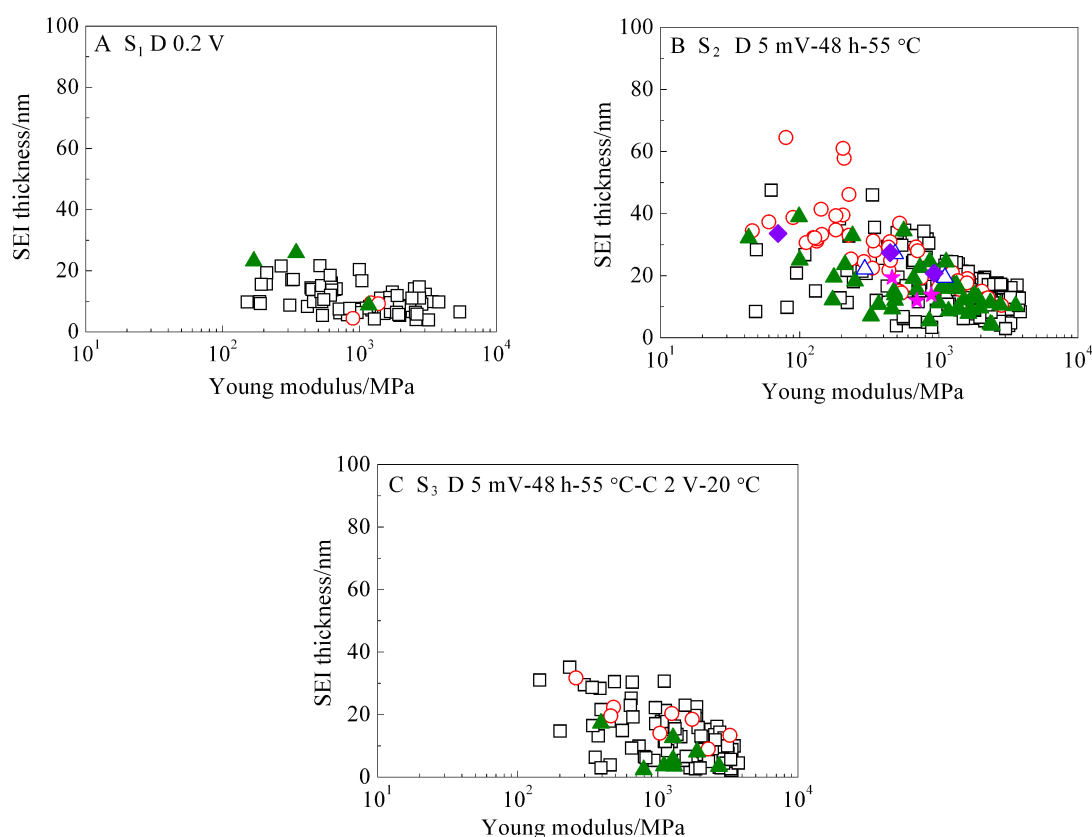
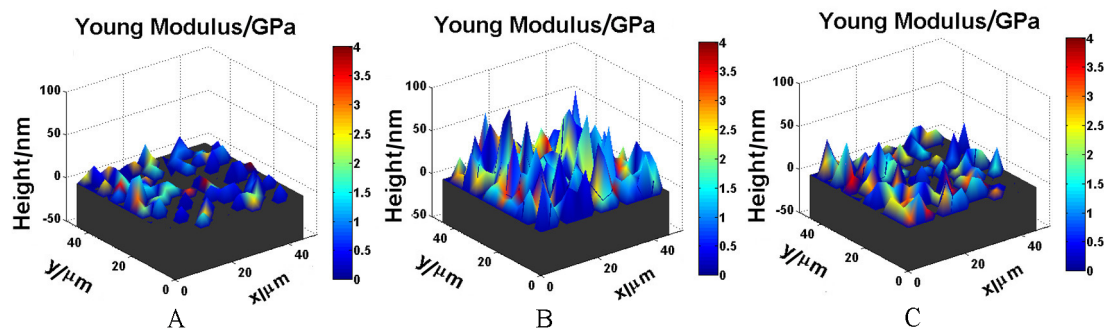
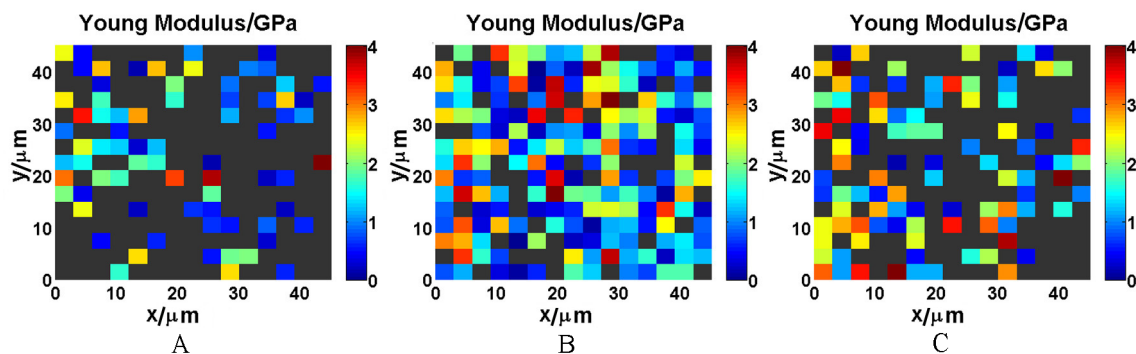
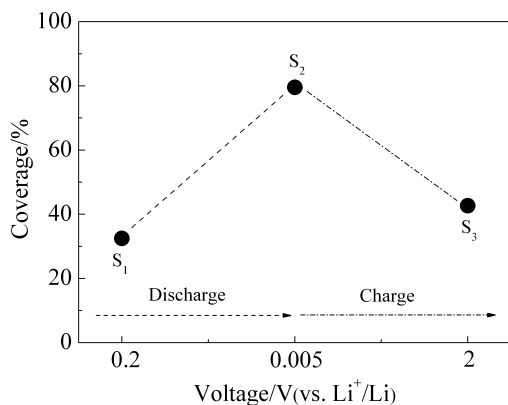


图 5 S_1 (A)、 S_2 (B) 和 S_3 (C) 的 SEI 膜厚度、杨氏模量分布图 “□” 单层 SEI 结构; “○” 双层 SEI 结构的外层; “▲” 双层 SEI 结构的内层; “△” 三层 SEI 结构的最外层; “◆” 三层 SEI 结构的中间层; “★” 三层 SEI 结构的最里层

Fig. 5 Thickness and Yong's modulus for SEI films (S_1 (A), S_2 (B), S_3 (C)) Black squares “□” are for single-layered SEI films; red circles “○” are for outer layer; olive triangles “▲” are for inner layer of double-layered SEI films; blue triangles “△” are for outer layer; violet diamonds “◆” are for middle layer; magenta stars “★” are for inner layer of triple-layered SEI films

图 6 S_1 (A)、 S_2 (B)和 S_3 (C)的 SEI 膜的三维模型Fig. 6 The 3-D plots for SEI films of S_1 (A), S_2 (B) and S_3 (C)图 7 S_1 (A)、 S_2 (B)和 S_3 (C)三维模型(图 6)的二维投影图Fig. 7 The 2-D projection from the 3-D plots in Fig. 6 for S_1 (A), S_2 (B) and S_3 (C)图 8 S_1 、 S_2 和 S_3 的 SEI 膜覆盖度统计图Fig. 8 Coverage of SEI films at different cycle states for S_1 , S_2 and S_3

3 结 论

利用原子力显微镜力曲线模式研究硅薄膜在含 VC 添加剂的电解液体系中首周循环过程 3 个不同状态 S_1 、 S_2 和 S_3 的 SEI 膜的结构、厚度、杨氏模量以及覆盖度. 在首周放电至 0.2 V 时, 观察到 SEI 膜的生长, 初始生长的 SEI 膜以单层结构为

主, 杨氏模量较大; 放电深度增加, SEI 膜结构变复杂, SEI 膜的杨氏模量较小; 充电时, SEI 膜开始分解. SEI 膜存在单层, 双层及多层结构, SEI 膜厚度从几纳米至几十纳米不等, 在硅薄膜表面呈不均匀分布, 覆盖度随放电变大, 而充电过程覆盖度减小. 结合 SEI 膜多层结构及杨氏模量信息, 得到了硅薄膜表面膜在首周循环过程中的三维图像.

参考文献(References):

- [1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] Tollefson J. Charging up the future[J]. Nature, 2008, 456(7221): 436-440.
- [3] Li H, Wang Z, Chen L, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2009, 21(45): 4593-4607.
- [4] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4303-4418.
- [5] Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid

- electrolyte interphase model[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, 126(12): 2047-2051.
- [6] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [7] Peled E, Golodnitsky D, Ardel G. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(8): L208-L210.
- [8] Aurbach D, Markovsky B, Levi M, et al. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 95-111.
- [9] Kim S P, Duin A C T, Shenoy V B. Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(20): 8590-8597.
- [10] He Y, Yu X Q, Li G, et al. Shape evolution of patterned amorphous and polycrystalline silicon microarray thin film electrode caused by lithium insertion and extraction [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 131-138.
- [11] Wang J W, He Y, Fan F, et al. Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 709-715.
- [12] Li H, Huang X, Chen L, et al. A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries[J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 1999, 2 (11): 547-549.
- [13] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(1): 31-5.
- [14] Fu Y P(傅焰鹏), Chen H X(陈慧鑫), Yang Y(杨勇). Silicon nanowires as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2009, 15(1): 56-61.
- [15] Takamura T, Ohara S, Uehara M, et al. A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 129(1): 96-100.
- [16] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, et al. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(9): 1423-1439.
- [17] Allia D, R Kötz, P Novák, et al. Electrochemical SPM investigation of the solid electrolyte interphase film formed on HOPG electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2000, 2(6): 436-440.
- [18] Jeong S K, Inaba M, Iriyama Y, et al. AFM study of surface film formation on a composite graphite electrode in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121: 555-560.
- [19] Lucas I T, Pollak E, Kostecki R. *In situ* AFM studies of SEI formation at a Sn electrode [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(11): 2157-2160.
- [20] Zhang J, Wang R, Yang X, et al. Direct observation of inhomogeneous solid electrolyte interphase on MnO anode with atomic force microscopy and spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 2153-2157.
- [21] Wang Y, He Y, Xiao R, et al. Investigation of crack patterns and cyclic performance of Ti-Si nanocomposite thin film anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 236-245.
- [22] Andersson A M, Abraham D P, Haasch R, et al. Surface characterization of electrodes from high power lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(10): A1358-A1369.

An Investigation on the Solid Electrolyte Interphase of Silicon Anode for Li-Ion Batteries through Force Curve Method

ZHENG Jie-yun, ZHENG Hao, WANG Rui, LI Hong*, CHEN Li-quan

(Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Non-aqueous electrolyte has been widely used in commercial Li-ion batteries. Optimized choices are proceeding among the various types of salts and solvents, in an effort to achieve higher performance of electrolyte. However, the electrolyte will be reduced in low potential and the reductive product will be deposited on the surface of anode to form a passivating layer, solid electrolyte interphase (SEI). Herein an atomic force microscopy (AFM) based method was introduced to study the structure and mechanical property of SEI on silicon thin film anode during the first cycle. Silicon has been known as the most potential candidate anode for next generation of Li-ion batteries. However, large volume change and unstable SEI formation during cycling are needed to be solved before practical application. In this study, the electrolyte was $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ (EC:DMC = 1:1) containing 2% vinylene carbonate. Layered-structure such as single layer, double layers and triple layers of SEI were detected, and the Young's Modulus of the SEI was extracted from the force curves. Coverage of SEI was also obtained. A 3-D plot was introduced to real space mapping the formation of SEI on silicon anode at different cycle states.

Key words: silicon anode; solid electrolyte interphase; atomic force microscopy; force curve; Li-ion batteries