

# Al 預鍍層與真空熱處理對 Al-Si 薄膜電極充放電特性影響之研究

吳昭漢<sup>1</sup>，洪飛義<sup>2,\*</sup>，呂傳盛<sup>1</sup>，陳立輝<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 國立成功大學 材料科學及工程學系

<sup>2</sup> 國立成功大學 奈米科技暨微系統工程研究所

\*Email: fyhung@mail.ncku.edu.tw

本研究採用射頻磁控濺鍍的方式製備 Al-Si 負極材料，並探討有無 Al 初鍍膜對充放電特性的影響。實驗結果顯示 Al 初鍍膜具降低鍍膜電阻率特性，且可避免鍍層與銅箔間發生剝離，進而提升材料之循環性。含 Al 初鍍膜試片經真空熱處理後該材料的 IOC 上升，Al 初鍍膜擴散層形成，除了提升介面鍵結性，並有助於高溫充放電效能以外，本實驗除了檢討 Al-Si 薄膜在銅箔上之充放電特性外，亦調查預鍍 Al 層與真空退火之影響，進而評估 55°C 高溫試驗之穩定性。

關鍵字: Al-Si、負極材料、充放電

## 1. 前言

鋰電池的負極石墨由於電容量低(372 mAhg<sup>-1</sup>)，使得多種負極合金(Sn-Cu[1-4]、Li-Sn[5]、Cu-Sb[6]、Mg-Si[7]、Li-Si[8])系統持續被研發，其中 Si (Li<sub>4.4</sub>Si:4200 mAh/g) 因具有較高的充放電電容量值，使得相關的研究成果持續被報導，此外，Al 被發現亦具有高電容量 (Li<sub>2.25</sub>Al:2235 mAh/g) 而始受矚目，與 Si 相比，Al 達最大嵌鋰量 (Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) 時，Al 與 Li 比例為 1:2.25，Al 所產生之體積膨脹較和緩，但若是僅以 Al 作為負極材料，則會因循環過程中電極於同一電位發生反應造成低循環性與高不可逆電容量，因此仍需添加第二元素以抑制上述情況。至今已有 Al-C[9]、Al-Fe[10]，以及 Al-Sn[11] 等系統被報導。

基於上述理由，本研究是以射頻磁控濺鍍方式在銅箔上沉積 Al 基二元鍍膜，從而獲得負極極片，第二元素則選擇 Si，理由是 Si 為現今所發現理論電容量最高的元素，但 Si 與 Sn 具同一缺點，即主要嵌里過程為產生  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  的 IMC，相較於 Al 於主要嵌里過程所產生的  $\text{LiAl}$ ，前者造成之體積變化效應遠較後者為大(4.4:1 vs 1:1)，故不適合作為基地材，而作為第二元素不但可對整體電容量有貢獻，且造成的體積效應未若作為基地材要大，所以此種 Al-Si 活性-活性組合的二元電極材料，不但可降低因體積膨脹所造成之低循環性，且兩種元素均對電容量有所貢獻，實具潛力。由文獻[12]得知當 Al-Cu 界面被施以熱處理，Al 可填滿界面間的微小縫隙，不但可增加界面的接合性，於充放電時亦可增加材料縱向的導電性。除此之外，也將靶材預鍍時間刻意拉長以降低鍍層內的氧含量。

## 2. 實驗步驟與方法

實驗以 Al-Si 靶材在 10  $\mu\text{m}$  厚之銅箔上施行濺鍍製程。試片之濺鍍表面品質維持初鍍狀態，不作任何處理。此外，Al-Si 鍍膜厚度為 400 nm，鋁初鍍膜厚度為 40nm，分別以代號 AISi 與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  表示。除此之外，加入鋁初鍍膜之試片又以真空熱處理爐施以恆溫 200°C-1hr，並以代號  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-H}$  表示，另外將預鍍時間由 3 分鐘延長至 1 小時的試片以  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P}$  表示，而  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-PH}$  則代表  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P}$  經同樣條件的真空熱處理。各鍍膜試料經剪切後直接使用鋰半電池檢討相關充放電特性，該電解液的成份為  $\text{LiPF}_6\text{+EC+DEC}$  (EC : DEC=1 : 1 vol.)。

各 Al-Si 鍍膜將以 SEM、FIB 進行顯微組織與界面特徵之觀察，並且以 thin-film X-Ray 針對熱處理前後之組成相與結晶度進行定量分析，X-Ray 之入射角為 1°，掃描速度為 4°/min，而掃描範圍從 20° 到 100°。對於  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-H}$  兩組，再以 ESCA 探討真空熱處理前後界面元素分佈變化。本實驗以固定的電流進行 50 次之充放電循環測試，電流大小設為理論電容量

的 0.1C，終止電壓分別為 0.01V 及 1.5V，高溫與常溫充放電循環測試溫度設定為 55°C 與 25°C。電阻率則會以四點探針量測。所有數據均為 3~5 數據之平均值。

### 3. 結果與討論

**圖 1** 為  $\text{AlSi}$  與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  薄膜試片橫截面利用 FIB 所觀察之 SEM 照片，可發現兩者均呈緻密堆積，(b)中可觀察得約 40 $\mu\text{m}$  之預鍍 Al 層，可能是由於膜厚較薄且相對結晶度(IOC)較低，故不甚明顯。**表 1** 為  $\text{AlSi}$  與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  試片薄膜表面經 EDS 分析結果，後者 Al 含量稍高是因加入 Al 預鍍層之結果。**表 2** 為各組試片的電阻率量測結果，發現加入 Al 預鍍層可使電阻率明顯下降，推測可能是因為 Si 為半導體，電阻率較高，所以當 Si 含量達 30 at.% 以上時，雖然膜厚遠較預鍍 Al 層厚，但 Al-Si 層電阻率仍較預鍍 Al 層高。由 **圖 2** 中  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  thin-film X-Ray 繞射圖可發現 Al 與銅箔的繞射峰，但 Si 之繞射峰則未出現，前人研究中也有此現象，有的說法是鍍層中的 Si 為奈米結構，晶粒小於 XRD 的同調長度(coherent length)而難以被偵測[13]，亦或認為是 Si 為非晶結構[14][15]所致。

25°C 下，第一、五與三十循環之充放電曲線如 **圖 3** 所示。根據文獻，Al 的嵌鋰與脫鋰電位分別為 0.2V 與 0.48V，Si 的反應電位為 0.05V 與 0.3V。圖中電位平台與 Al 的反應電位值較吻合，但 Si 的平台則未出現，因此推測鍍層中的 Si 在充放電過程中未與 Li 離子發生反應，僅扮演緩衝的角色。由 **圖 3(a)** 發現，首循環與其餘兩循環相比於較高電位出現反應平台，可能是發生形成 SEI 薄膜反應所導致。觀察 **圖 3(b)、(c)** 發現當充放電反應漸趨穩定、SEI 薄膜已形成之際，嵌鋰曲線於 0.2V 處出現電位平台，發現隨著循環數增加，兩者之平台寬度由  $\text{AlSi}_{\text{Al}} \sim \text{AlSi}$  轉變為  $\text{AlSi}_{\text{Al}} > \text{AlSi}$ ，由文獻[16][17]得知該電位反應為  $\text{Al} + \text{Li} \rightarrow \text{LiAl}$ ，且為 Al 嵌鋰的最主要反應，電位平台愈高表示於 0.2V 時形成 LiAl 的量為愈高，此階段產生的電容量也愈高。**圖 4** 為

充放電電容量循環曲線 (25°C)，30 次循環期間 AISi 電容量持續衰退(983 → 235 mAh/g)，而 AISi<sub>Al</sub> 則是維持較佳的循環性(663 → 598 mAh/g)，此結果亦可與圖 3(b)、(c) 互相印證。

圖 5 為 AISi<sub>Al</sub>-H 試片橫截面之 SEM 照片，相較於圖 1(b) 之 AISi<sub>Al</sub> 發現預鍍 Al 層經熱處理後呈現較清晰之影像，顯示 IOC 有所提升，另一方面其膜厚也較熱處理之前略增，表示熱處理造成 Al 粒子向兩側擴散。比較圖 2 試片經熱處理前後之 thin-film XRD 分析結果則發現熱處理製程使得 Al 之繞射峰更加明顯，可確認此熱處理製程亦能提升鍍膜之結晶度。

根據文獻[18]，薄膜之結晶度與電阻率呈反比趨勢，表 2 與圖 2 可顯示 AISi<sub>Al</sub>-H 鍍膜具有較高之相對結晶度和較低之電阻率。為了釐清真空熱處理對充放電電容量特性之影響，所以進行比對 AISi<sub>Al</sub> 與 AISi<sub>Al</sub>-H 之常溫下 (25°C) 不同循環充放電曲線 (圖 6) 與充放電循環電容量曲線 (圖 7)。值得注意的是，兩組試片於常溫下的電性表現相當接近，為了進一步釐清試片經熱處理前後的差異，因此再將 AISi<sub>Al</sub> 與 AISi<sub>Al</sub>-H 置於 55°C 的環境下進行充放電測試，圖 8 與圖 9 分別為兩者第 10 循環充放電曲線與充放電循環曲線，由圖 8 可知當充放電反應趨穩定(第 10 循環)，AISi<sub>Al</sub>-H 不論於嵌鋰或脫鋰反應時，其反應電位平台均遠大於 AISi<sub>Al</sub>，表示前者於高溫環境下所產生之電容量遠高於後者，圖 9 中兩者循環性的差異顯示 AISi<sub>Al</sub>-H 相較於 AISi<sub>Al</sub> 更能提供優異且穩定的充放電效能。

為了觀察熱處理前後鍍層間的元素分布，故對兩組試片作 ESCA 之縱深分析(圖 10)，可知經真空熱處理後，預鍍 Al 層厚度增加而填補界面間之微縫隙，使其與 Al-Si 層、Cu 箔間之接合更穩固，於高溫(55°C)充放電時能承受更劇烈之反應，而大幅提升充放電效能。

圖 11 為三組試片經循環後的電容量綜合比較，其中常溫(25°C)環境下取至第三十循環，高溫(55°C)環境下取至第十循環，比較後發現不論於常溫或

高溫環境下均呈現較穩定且優異的充放電效能。

為了釐清降低膜內含氧量與其經真空熱處理後對充放電電容量特性之影響，所以進行比對  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$ ， $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P}$  與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-PH}$  之常溫下(25°C)不同循環充放電曲線 (圖 12)與充放電循環電容量曲線(圖 13)，經 30 次循環後，無論是在電容量(981→863 mAh/g vs. 834→701 mAh/g)或是循環性(88% vs. 84%)均呈現  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-PH} > \text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P} > \text{AlSi}_{\text{Al}}$  的結果，比較不同循環的 C-V 曲線可發現於 0.2V(嵌鋰)與 0.48V(脫鋰)之電位平台， $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-PH}$  之寬度均大於  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P}$  與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$ ，顯示前者於此二處之反應較後者嵌入/脫出更多  $\text{Li}^+$ ，直接造成兩者間電容量之差異。參考與電阻率數據(圖 14)推測可能是試片內氧含量降低與經熱處理後 IOC 有所提升，利於  $\text{Li}^+$  進出材料之故。

為了解  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P}$  鍍膜中氧元素縱深分佈，透過 ESCA 進行觀察，結果如圖 15(a)(b)所示，發現  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P}$  之 Al 預鍍層中 Al 與氧強度出現差異，前者之 Al 預鍍層中之 Al 強度低於後者，氧強度則高於後者，此結果不但符合  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  之 Al 預鍍層中含氧量高於  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P}$  之 EDS 分析結果 (表 1)，亦可推論鍍層中(尤其是接近表面處)所含的氧很可能對鋰離子的嵌脫有所阻礙。除此之外，由圖 15(b)(c)之 ESCA 分析結果可發現經真空熱處理後，預鍍 Al 層向兩側擴散，一方面可使其與 Al-Si 層、Cu 箔間之接合更穩固，於充放電時能承受更大之應力，另一方面提供更多嵌入空間使更多鋰離子能進出鍍層進行充放電，而增進充放電效能。

#### 4. 結論

藉由加入 Al 預鍍層，可加強 Al-Si 鍍層與銅箔間之接合，降低材料電阻率，使材料歷經 30 次循環依然能維持相當高之循環性。另外再對加入 Al 預鍍層的材料施以 200°C-1hr 真空熱處理，除了可提升鍍層之 IOC，亦能增加 Al 預鍍層厚度，進一步增進 Al-Si 鍍層與銅箔間之接合，在高溫環境下利於更多鋰離子能進出鍍層進行充放電反應，使材料在 55°C 下能提供更優異且更

穩定的充放電效能。藉由增加預鍍時間與施以 200°C-1hr 真空熱處理，可有效降低 Al-Si 鍍層之含氧量，並增加材料之 IOC，降低電阻率，增加 Al 預鍍層厚度，利於更多鋰離子能進出鍍層進行充放電反應，使材料歷經 30 次循環依然能維持相當高之充放電效能。

## **致謝**

本研究承蒙國立成功大學微奈米科技研究中心(邁向頂尖大學計畫推動總中心計畫: D99-2700)與國科會計畫(計畫編號: NSC99-2622-E-006-132)支持。

## 參考文獻:

1. W. Pu, X. He, J. Ren, C. Wan and C. Jiang, "Electrodeposition of Sn-Cu alloy anodes for lithium batteries", *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4140-4145.
2. N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino and I. Yonezu, "Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film electrodes", *J. Power Sources*, 107 (2002) 48-55.
3. K. D. Kepler, J. T. Vaughey and M. M. Thackeray, "Copper-tin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system", *Journal of Power Sources* 81-82(1999) 383-387.
4. G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. X. Dou and H. K. Liu, "Lithium storage properties of nanocrystalline  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> alloys prepared by ball-milling", *Journal of Alloys and Compounds* 299 (2000) L12-L15.
5. J. Chouvin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, O. Godiveau, "Sn Mossbauer study of Li<sub>x</sub>Sn alloys prepared electrochemically", *Chemical Physics Letters* 308 (1999) 413-420.
6. L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edstrom, J. O. Thomas and M. M. Thackeray, "Phase transitions in lithiated Cu<sub>2</sub>Sb anodes for lithium batteries: an in situ X-ray diffraction study", *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 317-323.
7. H. Sakaguchi, H. Honda, Y. Akasaka and T. Esaka, "Ce-Sn intermetallic compounds as new anode materials for rechargeable lithium batteries", *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 50-55.
8. M. Inaba, T. Uno and Akimasa, "Irreversible capacity of electrodeposited Sn thin film anode", *Journal of Power Sources* 146 (2005) 473-477.
9. Zhongxue Chen, Jiangfeng Qian, Xiping Ai, Yuliang Cao\*, Hanxi Yang, "Electrochemical performances of Al-based composites as anode materials for Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4118-4122
10. M.J. Lindsay\*, G.X. Wang, H.K. Liu, "Al-based anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003) 84-87
11. R.Z. Hu, L. Zhang, X. Liu, M.Q. Zeng, M. Zhu\*, "Investigation of immiscible alloy system of Al-Sn thin films as anodes for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1109-1112
12. Shangda Chen<sup>a,b,\*</sup>, Fujiu Ke<sup>a,b</sup>, Min Zhou<sup>c</sup>, Yilong Bai<sup>b</sup>, "Atomistic investigation

- of the effects of temperature and surface roughness on diffusion bonding between Cu and Al”, *Acta Materialia*, 55 (2007) 3169–3175
13. Hong Guo, Hailei Zhao<sup>\*</sup>, Chaoli Yin, Weihua Qiu, “A nanosized silicon thin film as high capacity anode material for Li-ion rechargeable batteries”, *Materials Science and Engineering B*, 131 (2006) 173–176
  14. Hyo-Jin Ahn<sup>a</sup>, Youn-Su Kim<sup>a</sup>, Won Bae Kim<sup>a,\*</sup>, Yung-Eun Sung<sup>b</sup>, Tae-Yeon Seong<sup>c</sup>, “Formation and characterization of Cu–Si nanocomposite electrodes for rechargeable Li batteries”, *Journal of Power Sources*, 163 (2006) 211–214
  15. L.B. Chen<sup>a,\*</sup>, J.Y. Xie<sup>b</sup>, H.C. Yu<sup>a</sup>, T.H. Wang<sup>a</sup>, “Si-Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 8149–8153
  16. M.J. Lindsay<sup>\*</sup>, G.X. Wang, H.K. Liu, “Al-based anode materials for Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 119–121 (2003) 84–87
  17. Y. Hamon<sup>a</sup>, Y. Brousse<sup>a</sup>, F. Jousse<sup>b</sup>, P. Topart<sup>b</sup>, P. Buvar<sup>b</sup>, D.M. Schleich<sup>a,\*</sup>, “Aluminum negative electrode in lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 185-187
  18. Chao-Han Wu<sup>a</sup>, Fei-Yi Hung<sup>b,\*</sup>, Truan-Sheng Lui<sup>a,\*</sup> and Li-Hui Chen<sup>a</sup>, “Microstructural Characteristics and the Charge-Discharge Characteristics of Sn-Cu Thin Film Materials”, *Materials Transactions*, 50 (2009) 381-387

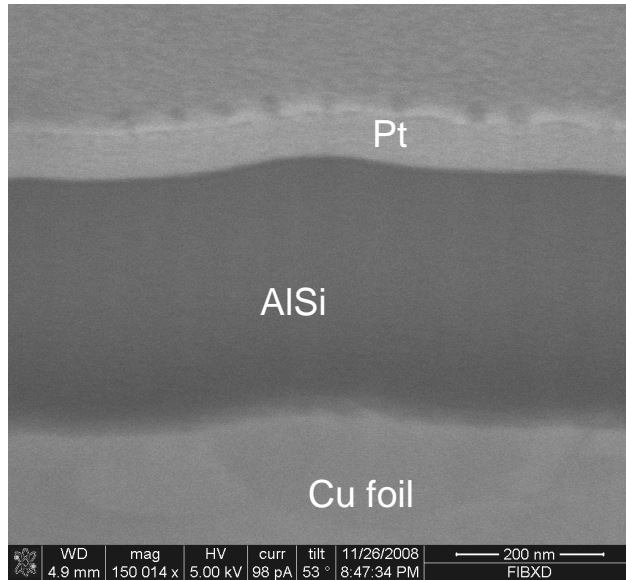


表 1 Al-Si 薄膜 EDS 分析結果

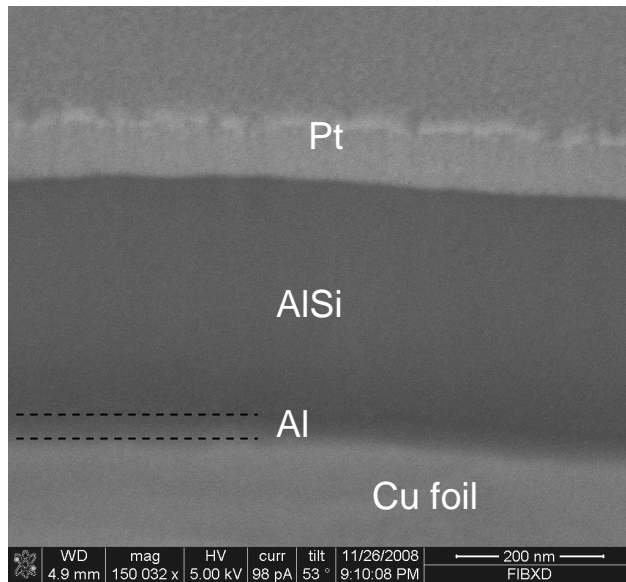
	Al at. %	Si at. %	O at. %
AlSi	45.39	36.76	17.86
AlSi <sub>Al</sub>	52.85	29.69	17.47
AlSi <sub>Al</sub> -H	52.53	30.16	17.31
AlSi <sub>Al</sub> -P	60.76	30.32	8.93

表 2 Al-Si 薄膜電阻率量測結果

Thin film	AlSi	AlSi <sub>Al</sub>	AlSi <sub>Al</sub> -H	AlSi <sub>Al</sub> -P	AlSi <sub>Al</sub> -PH
$\rho$ ( $\Omega$ -cm)	$4.1 \times 10^{-2}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-5}$



(a)



(b)

圖 1 (a) AlSi and (b) AlSi<sub>Al</sub> 之橫截面影像

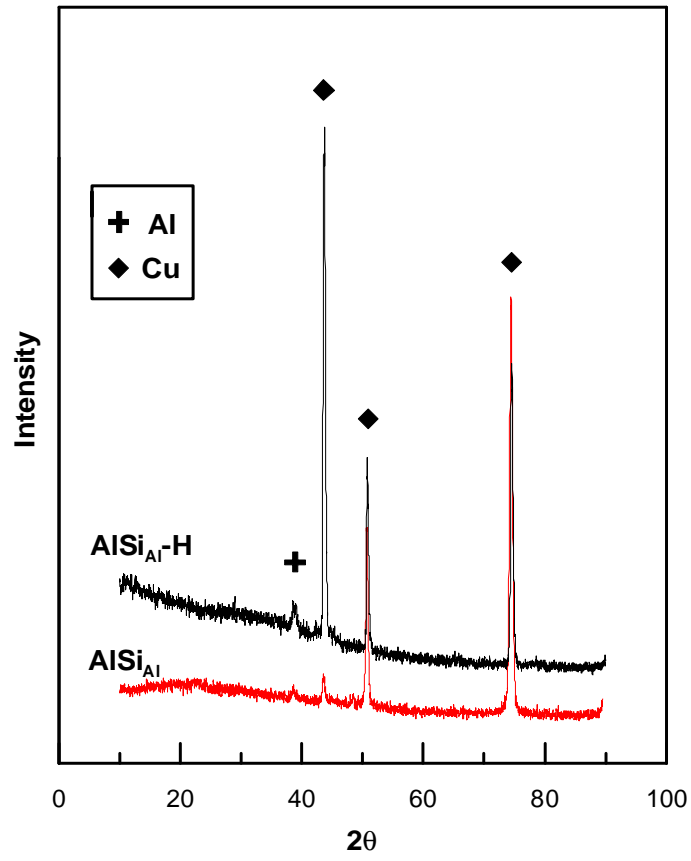
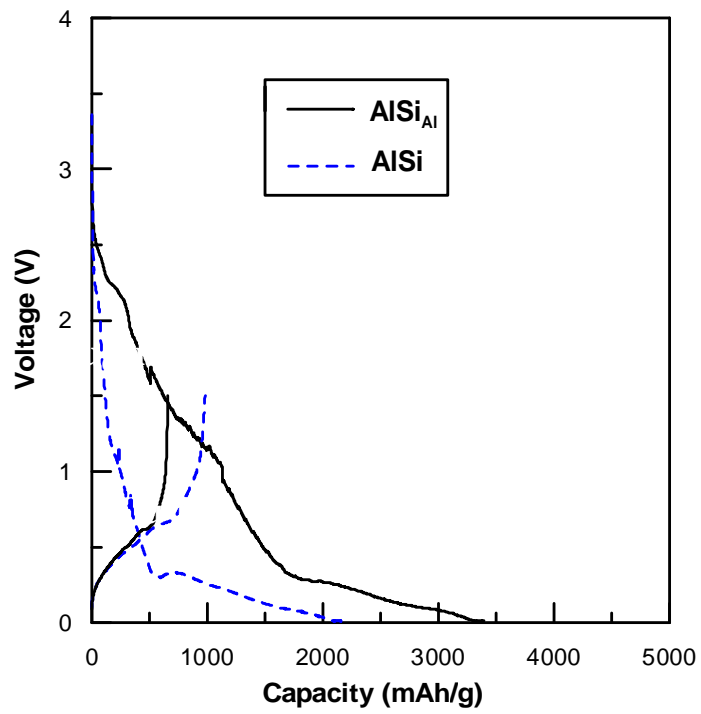
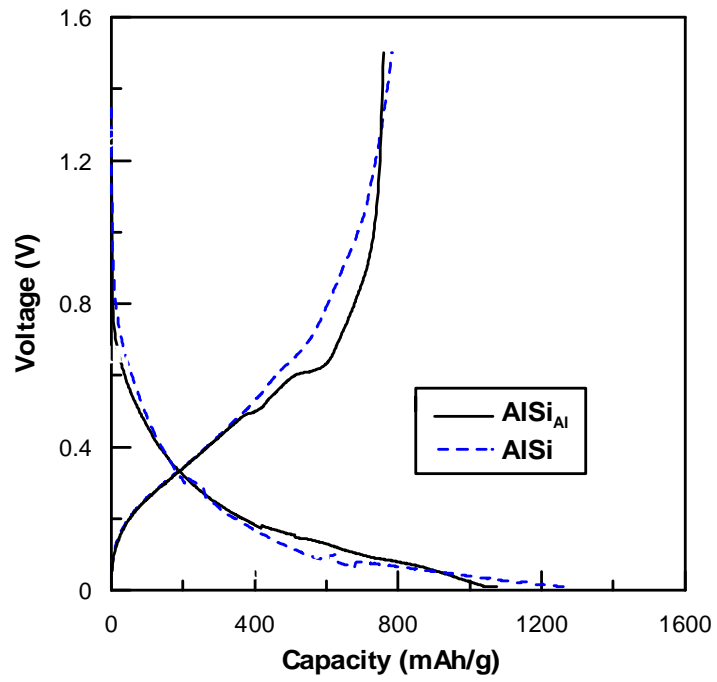


Fig. 2 AlSi<sub>Al</sub> 與 AlSi<sub>Al</sub>-H 之 Thin-film XRD 分析結果



(a)



(b)

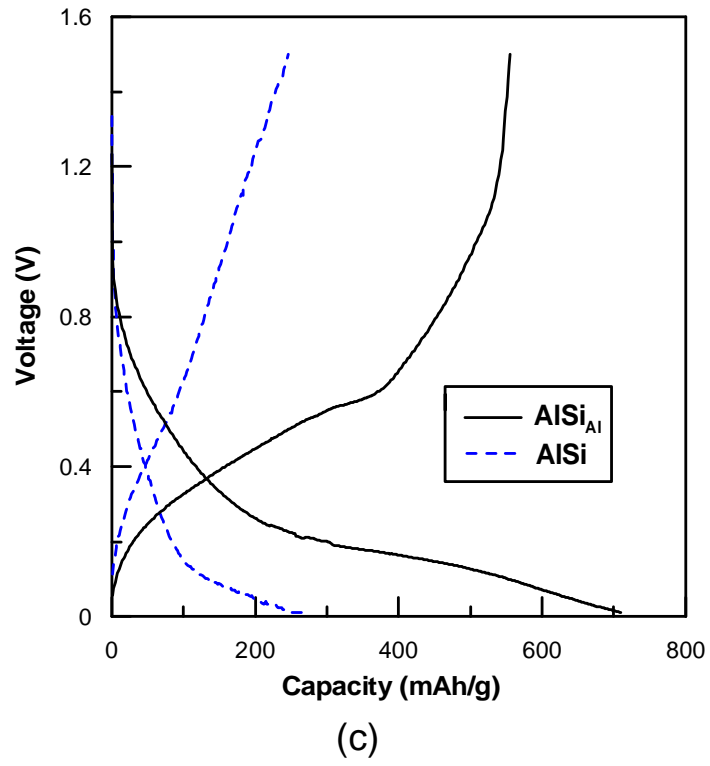


圖 3 AISi 與 AISi<sub>Al</sub> 於第(a) 1、(b) 5 與 (c) 30 循環之嵌/脫鋰曲線

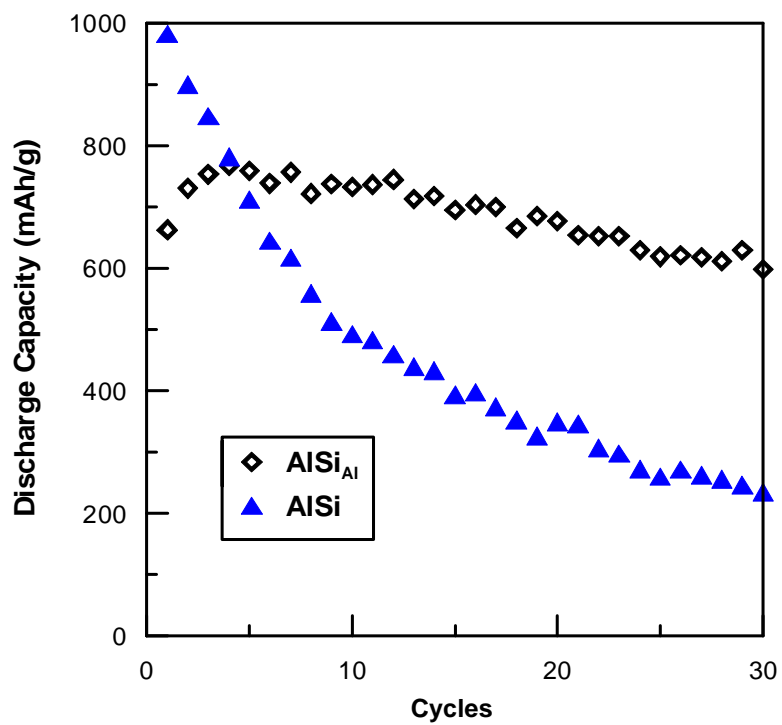


圖 4 AISi and AISi<sub>Al</sub> 之放電電容量循環曲線

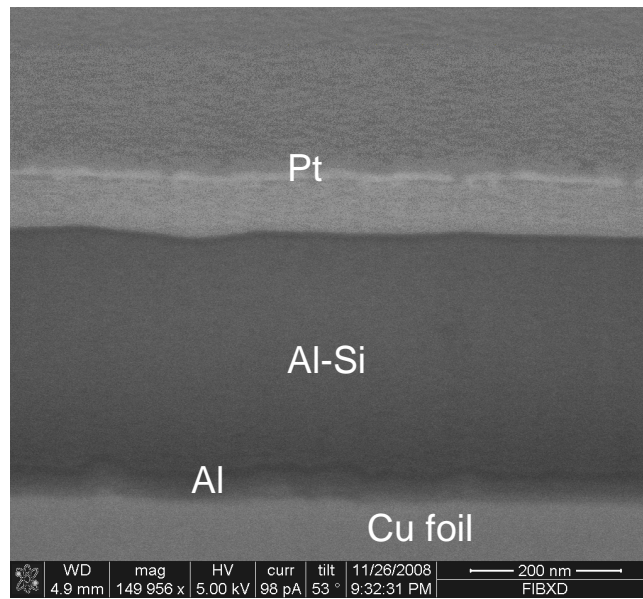
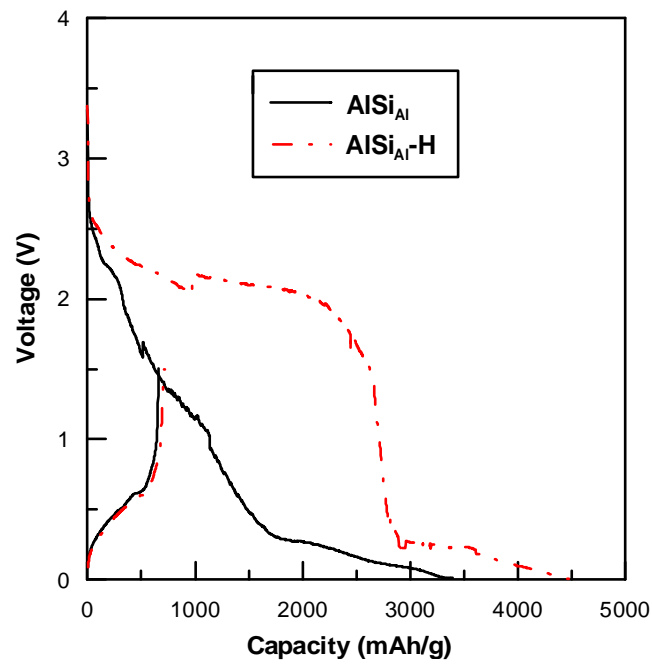
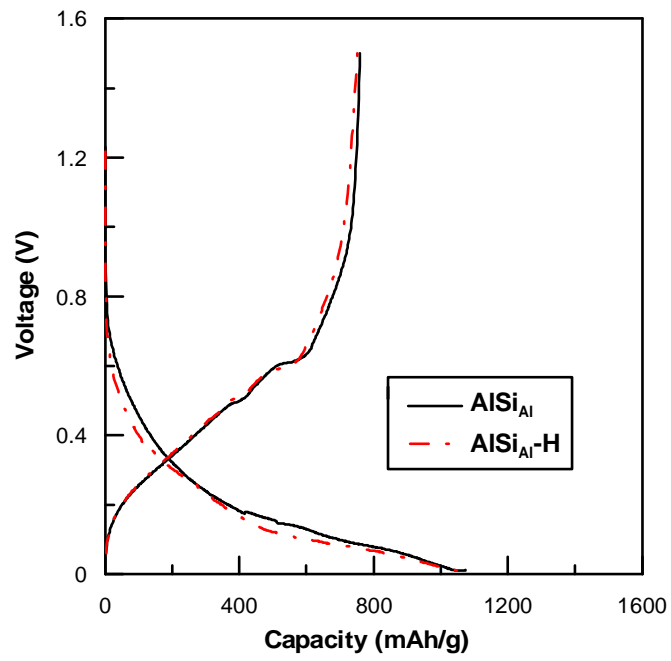


圖 5 AlSi<sub>Al</sub>-H 之橫截面影像



(a)



(b)



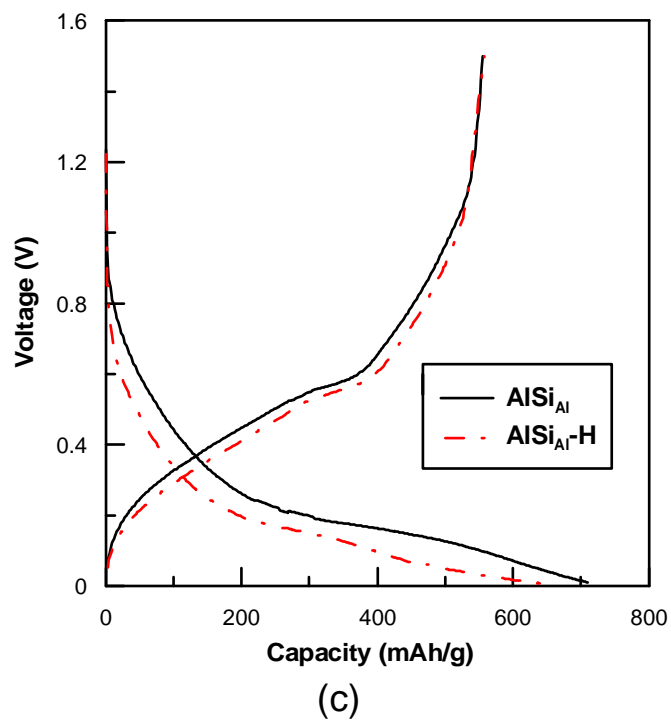


圖 6  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  與  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-H}$  於第(a) 1、(b) 5 與 (c) 30 循環之嵌/脫鋰曲線

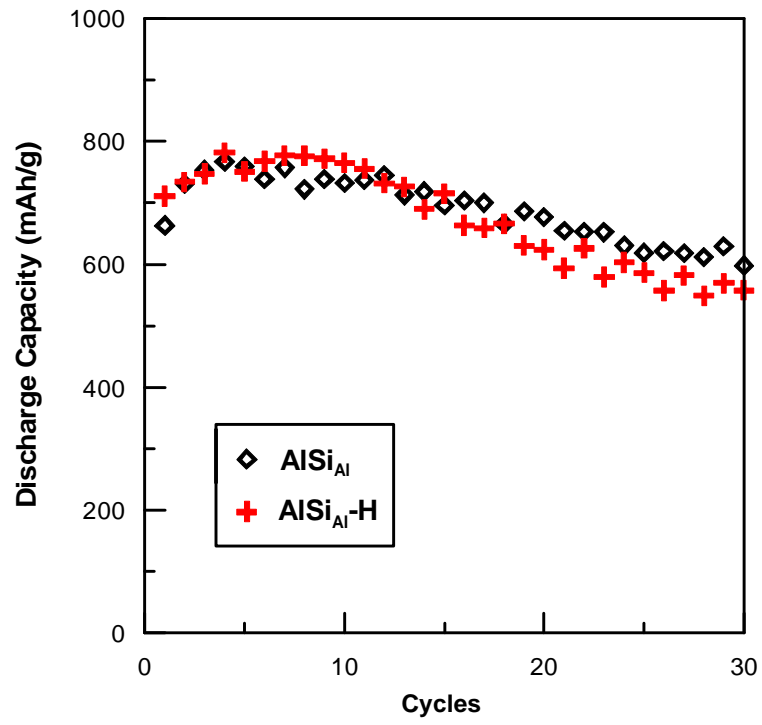


圖 7 AlSi<sub>Al</sub> and AlSi<sub>Al</sub>-H 於 25°C 之放電電容量循環曲線

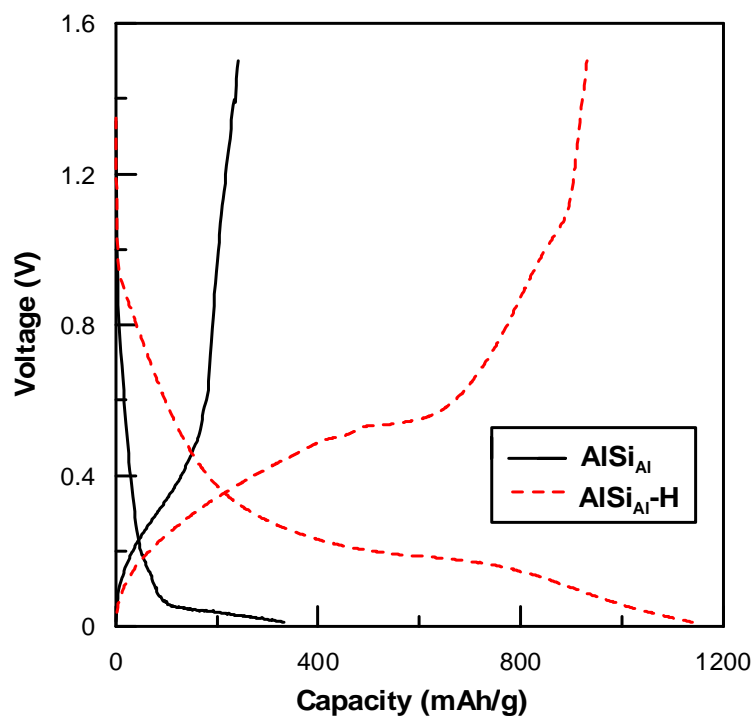


圖 8 AISi<sub>Al</sub> 與 AISi<sub>Al</sub>-H 於 55°C 下第 10 循環嵌/脫鋰曲線

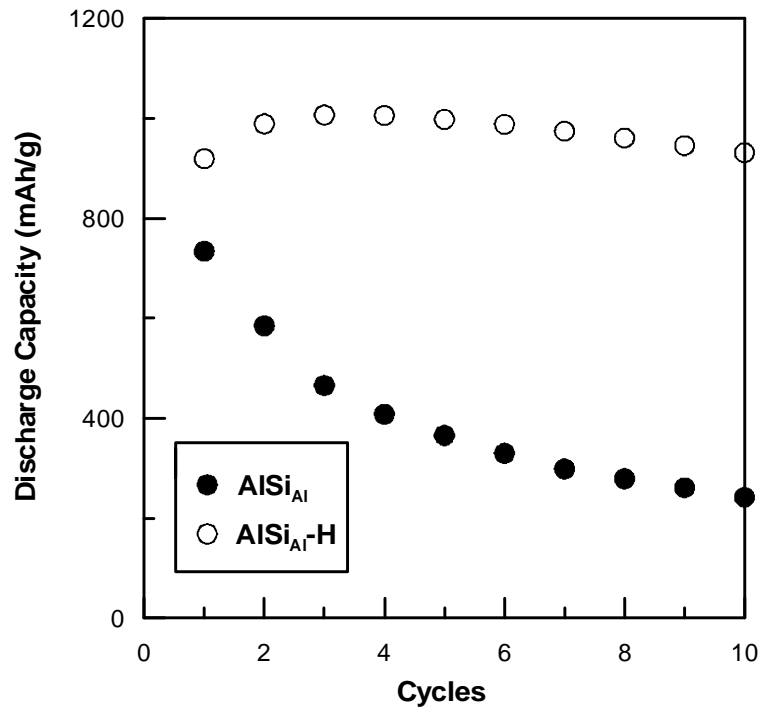
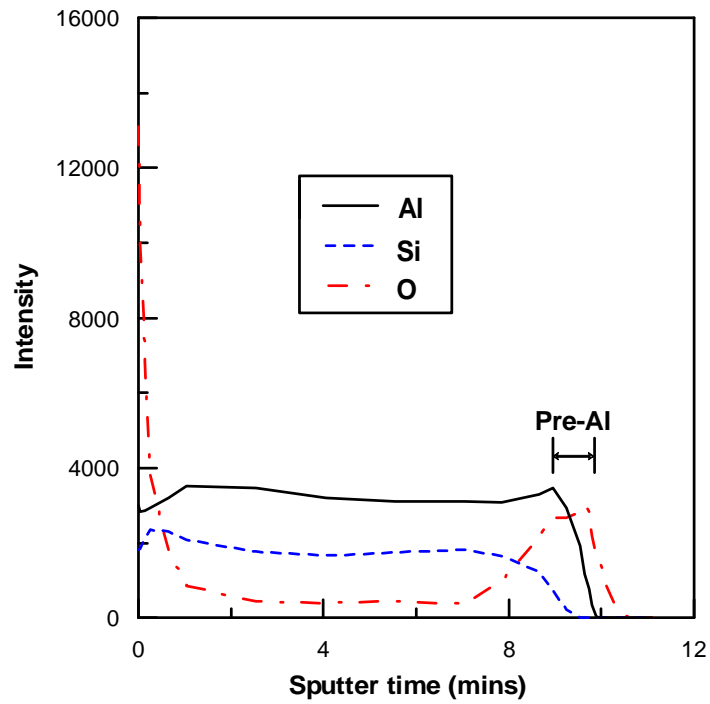
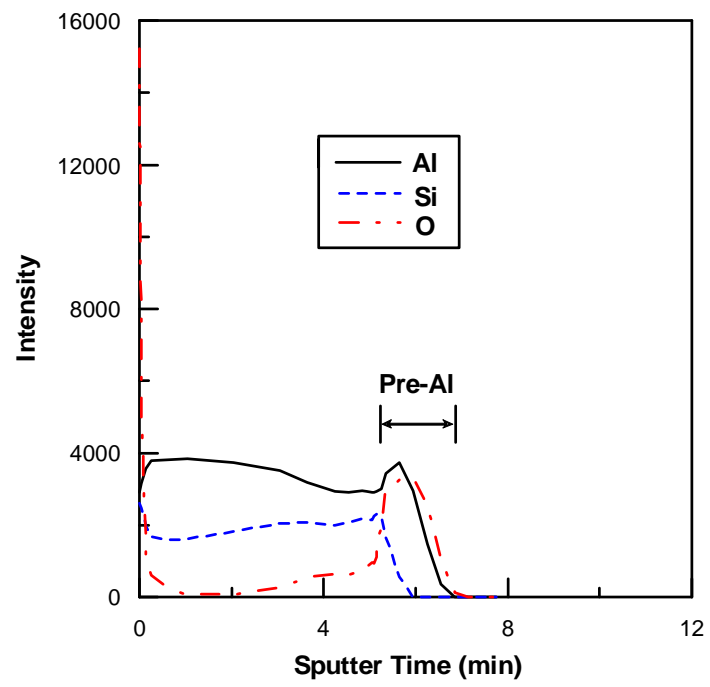


圖 9 AISi<sub>Al</sub>與 AISi<sub>Al</sub>-H 於 55°C 下之放電電容量循環曲線



(a)



(b)

圖 10 (a)  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$  與 (b)  $\text{AlSi}_{\text{Al-H}}$  之 ESCA 縱深分析結果

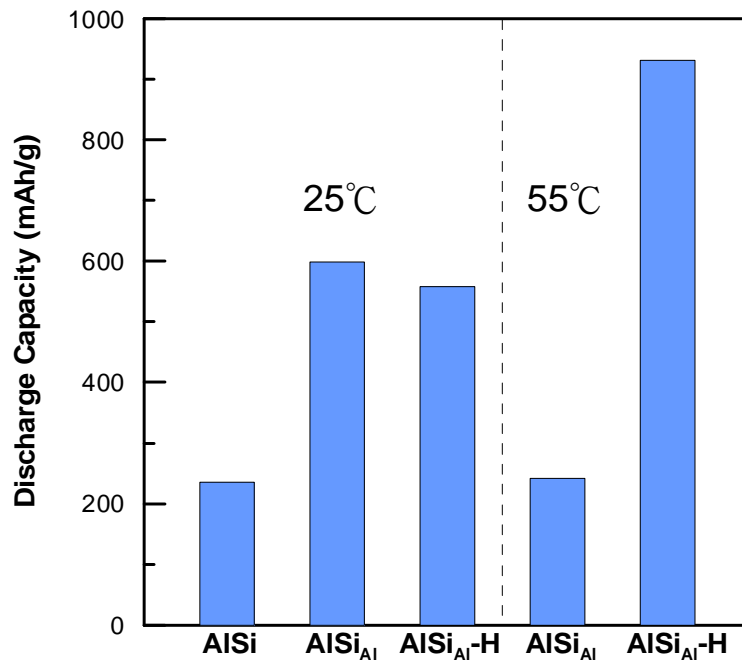
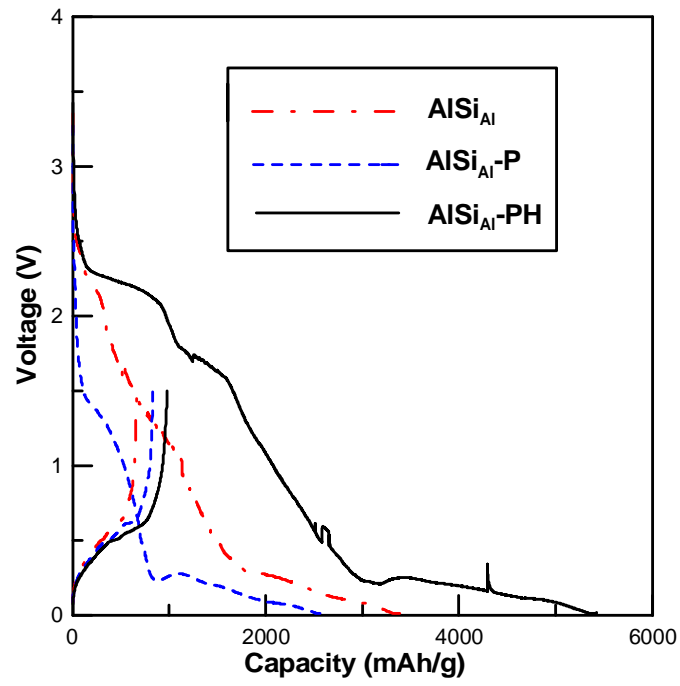
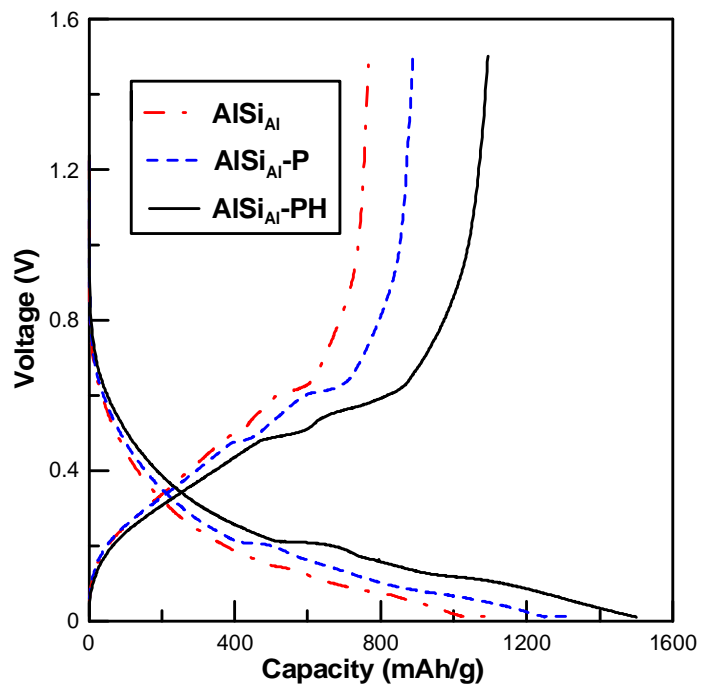


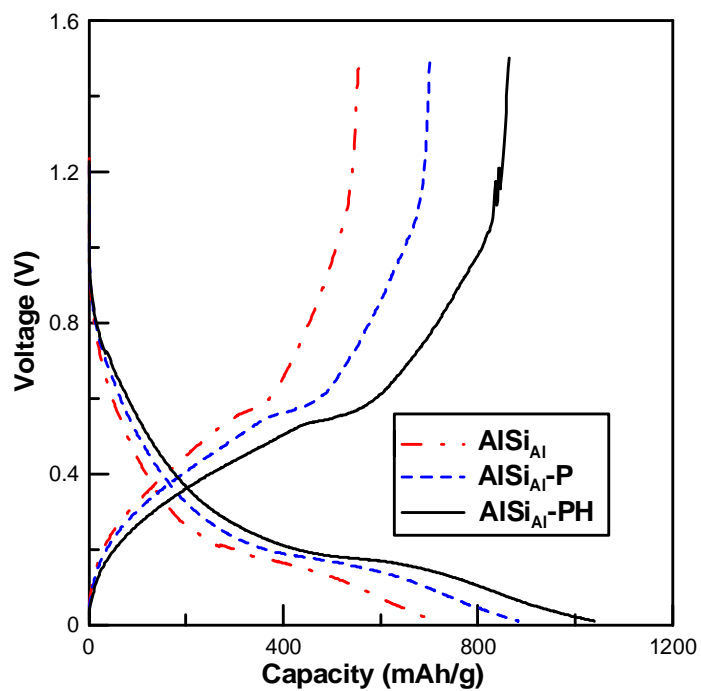
圖 11 各組試片經循環後於不同溫度下之放電電容量比較



(a)



(b)



(c)

圖 12 AISi<sub>Al</sub>、AISi<sub>Al</sub>-P 與 AISi<sub>Al</sub>-PH 於第(a) 1、(b) 4 與  
(c) 30 循環嵌/脫鋰曲線



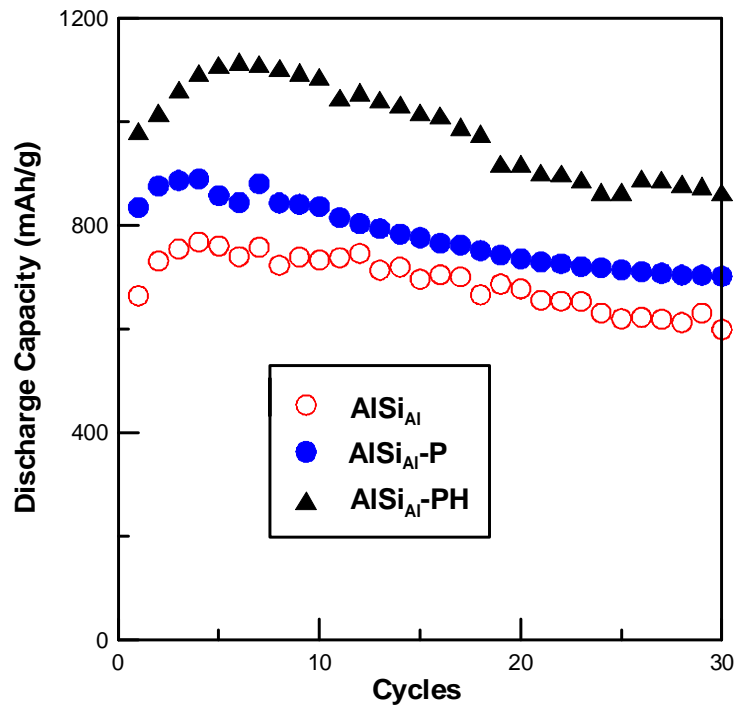
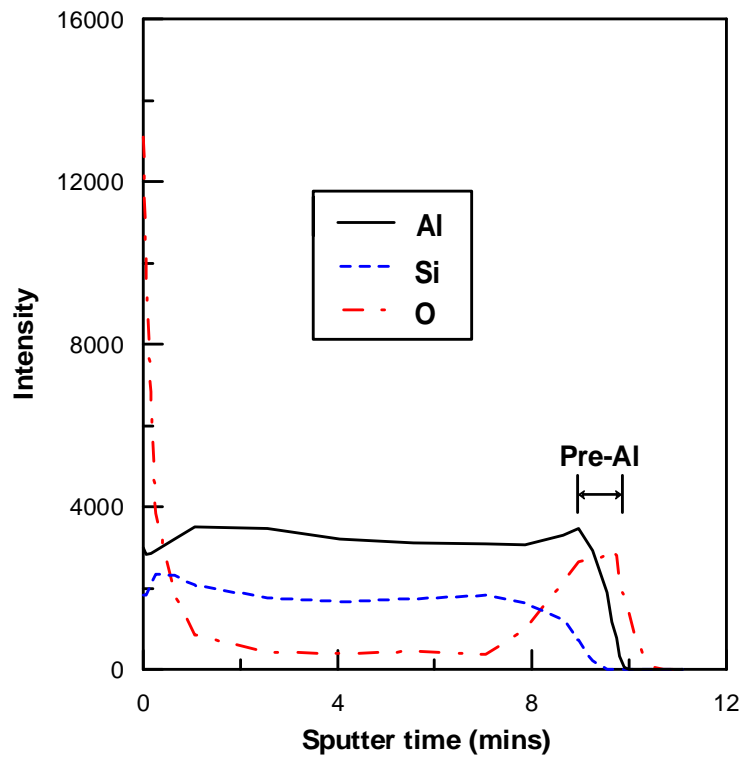
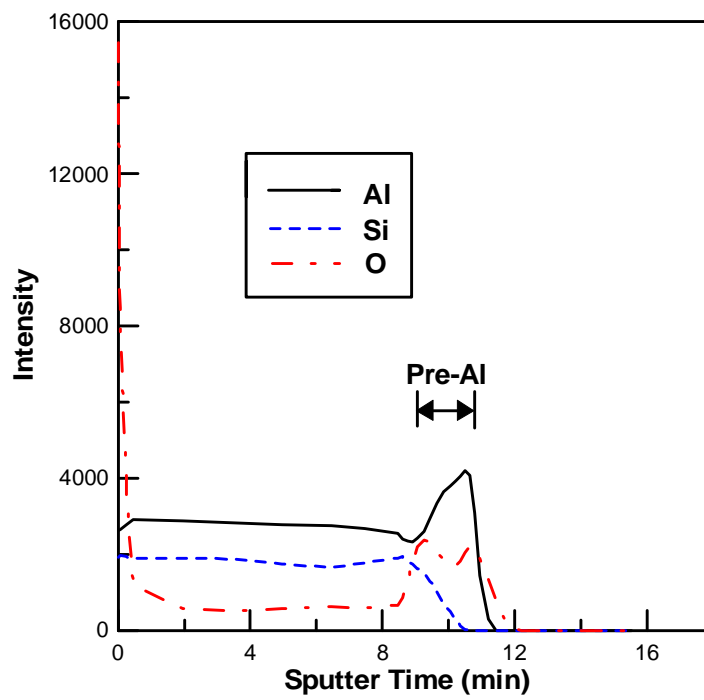


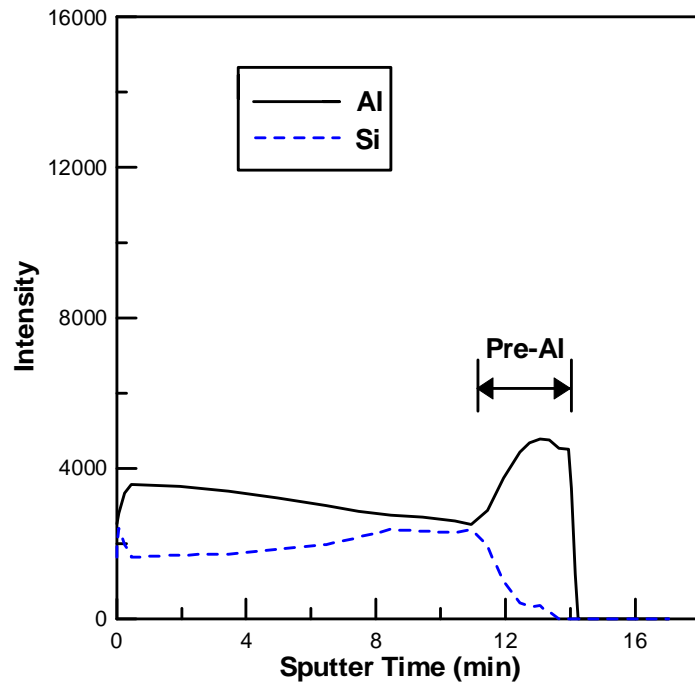
圖 13 AlSi<sub>Al</sub>、AlSi<sub>Al</sub>-P 與 AlSi<sub>Al</sub>-PH 於 25°C 下之放電電容量循環曲線



(a)



(b)



(c)

圖 14 (a)  $\text{AlSi}_{\text{Al}}$ 、(b)  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-P}$  與 (c)  $\text{AlSi}_{\text{Al}}\text{-PH}$  薄膜之 ESCA

縱深分析結果