

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

矽負極全固態薄膜電池之開發與特性研究

Study on Si thin film anodes for all-solid-state lithium ion batteries

計畫編號：1022001INER013

受委託機關(構)：逢甲大學

計畫主持人：邱國峰

聯絡電話：04-24517250 Ext.5336

E-mail address：kfchiu@fcu.edu.tw

核研所聯絡人員：詹德均

報告日期： 102 年 11 月 28 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	4
一、研發背景.....	4
二、目的、重要性及國內外研究情況.....	5
(一) 矽負極.....	6
(二) 固態電解質.....	7
(三) 正極材料.....	9
貳、研究方法與過程.....	9
一、 研究方法及重要步驟.....	9
參、主要發現與結論.....	13
一、Si 薄膜電極：.....	13
二、Si/Cu 薄膜電極：.....	14
三、Si/Sn 薄膜電極：.....	15

四、全固態電池研究：.....	16
五、結論.....	17
六、研究成果與計畫指標.....	18
肆、參考文獻.....	24

中文摘要

薄膜鋰離子電池具備可設計成為各種微小電子元件電源之優點，但是，這也使其電容量遭到限制，在此，將透過矽(Si)負極的使用來改善電容量不足的缺點。Si 具有極高的理論電容量(4200 mAh/g)，即使薄膜化尚可儲存大量的電容量，是良好的薄膜鋰電池負極材料。Si 負極最大缺點是鋰矽在合金化與去合金化的過程中體積膨脹收縮變化很大，而鋰矽合金又屬於脆性材料，數次充放電後，應力的累積會造成電極結構的破壞，針對此問題，本研究提出以物理氣相沉積法(PVD)製備奈米非晶矽薄膜，藉由縮小 Si 負極體積來減少電極充放電時所產生的應力，希冀能達到增進電極循環性之成效。而後，實驗將進一步地研發奈米銅及錫金屬鍍層披覆技術，應用於修飾 Si 負極表面，以期減少矽界面常發生的不可逆電化學反應與降低 Si 基地的體積膨脹問題，同樣能提升電池循環壽命。同時使用上述兩種方法，在適當的製程參數匹配下，還可調整與增加 Si 薄膜的厚度達最佳值，藉此提升全電池的電容量。本研究將以射頻磁控濺鍍製備全固態鋰離子薄膜型電池，再將低溫熱處理、臨場負偏壓、奈米銅披覆與電漿表面處理等技術，應用於降低電解質與電極介面電阻並增進全電池之循環壽命。

研究將著重於薄膜介面阻抗之分析與改善、全元件各組成的比例設計之研究與全元件電化學特性分析。

關鍵字：薄膜鋰離子電池、矽負極、磁控濺鍍

Abstract

Thin-film lithium ion batteries have the advantages of being micro power supplies for a variety of micro-electronic systems. However, the small volumes of them also restrict the capacity. In view of this drawback, Si is a good candidate for the negative electrode to improve the insufficient capacity. With a high theoretical capacity of 4200 mAh/g, it provides sufficient electric capacity even a small amount of active materials is applied. Nevertheless, Si anodes show poor cycling stability similar to other alloy-type anode. It is attributed to the large volume expansion during the alloying and de-alloying process of lithium and Si, which accumulates stress. Lithium-Si alloy is a brittle material and is not able to endure the stress. Therefore the Si electrodes generally exhibit significant capacity fading after several charge/ discharge cycles.

This study proposes a solution to address the problem using nano amorphous Si films prepared by physical vapor deposition (PVD). The nano size amorphous Si thin film anode could reduce the stress induced by the charge/ discharge process, and is expected to improve the cycling performances effectively. Furthermore, the development of nano Cu and Sn metal coating technologies will be applied to modify Si anodes surface to suppress the irreversible electrochemical reactions and decrease the volume expansion. In order enhance the electrical capacity, the thickness between Si thin films and modification coatings will be optimized.

The purpose of this project is to fabricate all solid state thin film battery devices by using RF magnetron sputtering. Techniques of in-situ bias, low temperature heat treatment of and nano Cu and Sn metal coatings will be developed and applied to reduce the

electrode/electrolyte resistances and improve the cycling performances. The research will focus on analysis and improvement of the interface resistances between thin films, characterization of electrochemical devices, and component designs of the thin film batteries.

Keywords: Thin-film lithium ion batteries, Si anodes, magnetron sputtering

壹、計畫緣起與目的

一、研發背景

近年來於電能的發展越來越迅速，各種型式的高能量密度二次電池已廣泛的應用於儲能元件中，其中鋰離子二次電池擁有本質上高電位及重量輕的優勢，已廣泛的應用於可攜式電子產品。目前為止，鋰離子二次電池尚未微小化，因其材料製程及電池外包裝等均限制，如鈕扣型電池，已達到微小化的極限。而二次薄膜電池適合微小化設計，是次一世代電池的最佳選擇。開發二次薄膜電池之基本需求與傳統電池相同，即朝向更高能量密度、更佳循環性方向前進。而薄膜電池本質上有幾項特色優於傳統電池[1,2]，例如薄膜電池大小形狀極有彈性，可依不同需求製成從數百毫米至數米的尺寸；無需使用黏著劑，使用之材料均為電化活性區；全固態薄膜電池使用中無氣體產生，在短路時，也只會發熱，安全性較高；外層保護層可全部封住電池材料，無傳統電池死體積(dead volume)的情況。由於薄膜電池之製程與目前之電子元件製程有高度相容性，因為厚度為微米級之薄膜電池，有機會與微機電製程搭配設計。因此，薄膜電池可作為各種微小元件電源儲存及其供應已成為廣受注意的應用如：IC 智慧卡、植入式醫療元件、微機電系統、記憶體備用電源等。

目前為止，薄膜電池的研究主要是以現有鋰離子二次電池的基礎，將其薄膜化。電池研發的方向大致朝向高操作電壓；高能量密度；平穩操作電壓及優良循環性進行。

申請人於薄膜電池方面之研究已有多年經驗，對固態正負極材料及電解質均有涉略，近數年來持續發表相關成果[3-16]。因此針對薄膜電池技術發展所需，我們選定以高理論電容量之 Si 負極為主

軸，製備 Si 薄膜電極，並導入 Cu 與 Sn 之披覆技術，改善 Si 電極於多次充放電循環後電容量損失之缺點。

二、目的、重要性及國內外研究情況

一個鋰薄膜電池由三層薄膜，薄膜正極/固態電解質/薄膜負極，所組成。放電時，負極釋出鋰離子及電子。因濃度梯度的關係，電子及鋰離子分別經由外部線路及電解質到達正極。當正極材料之結構無法容納更多鋰離子時，放電停止。充電時，則以反向運作。以薄膜鋰離子電池為構想，正、負極材料之結構必須能夠承受鋰離子的嵌入嵌出，此電池方有可充放電性。電池之最高電壓，在正、負極材料選擇時即已確定。因此，電池之設計須考慮：(1)尋找高效能嵌入嵌出機制之電極材料；(2)尋找安定性佳的電極材料。藉此才能有效掌握整個元件特性。薄膜電池的正極及負極均可薄於數微米 (μm)，甚至小於 1 微米，其有效活化區佔總體積之比例因此比傳統電池高出許多。但在應用方面因薄膜電池之活性物質較少，故重量比電容量或體積比電容量的大小是薄膜電池一大考量。近年來日本 Hitachi 公司、法國 CNRS 及美國 Oak Ridge 實驗室均投入薄膜電池之研發。

以負極材料而言，早期發展的鋰離子電池為以鋰金屬作為負極之二次電池，因為鋰金屬具有高工作電位及高能量密度之優點。但以鋰金屬作為負極材料之二次電池，在充放電過程中，鋰離子會在鋰金屬表面反覆沉積，在沉積的過程不均勻會使鋰金屬產生樹枝狀結晶(Dendrite)，進而可能造成刺穿隔離膜引發電池內部短路，進而放出大量反應熱往往會使電池的溫度高於鋰陽極的熔點(108°C)，而產生劇烈反應，導致電池失效甚至引發爆炸，使鋰電池有安全上的

疑慮[17]。另外鋰金屬為反應性較高之材料，有機會與電解液反應，可能使電池之循環壽命下降。因此許多研究單位都在尋找鋰金屬負極的替代材料，最常見的例如有碳材料，以石墨而言，其具有良好之層狀結構，充放電以鋰離子嵌入及嵌出的方式進行，此種機制能有效預防樹枝狀結晶(Dendrite)的產生。石墨材料於鋰離子嵌入時形成 Li_xC_6 的化合物，理論電容量為 372 mAh/g[18]。但石墨在第一次充電過程過會有較大的不可逆反應產生，此反應主要為電解液分解以及電解質共嵌入所造成，會在碳負極形成鈍化膜，多數鈍化膜對電池的電化學特性有負面之影響，且以負極材料而言其理論電容量偏低。以矽作為負極材料，擁有 4200 mAh/g 的高理論電容量[19]，剛好可以補償以碳作為負極材料電容量偏低之缺點。

(一) 矽負極

若在足夠的負電位下，於室溫時，鋰離子可與許多金屬被還原成介金屬相(intermetallic phase)或鋰合金(lithium alloy)。Al, Si, Sn 即為很好的例子[17, 20~22]，表 2-1 為各種鋰合金及鋰化碳的理論電容量比較表，由表中可見，此種鋰金屬間化合物的理論電容量均大於鋰化碳(LiC_6)。不過鋰合金的操作電壓大多高於鋰金屬或碳，此會導致工作條件限制，但由於與鋰金屬有一大段的電位差，因此不易發生鋰金屬沉積所造成的安全問題。此外，鋰合金的另一優點是不會有溶劑共嵌入的問題。但此負極材料在充放電過程中的體積變化量均較大[23]，且機械性質弱，造成活性物質與基材剝落，喪失電化學活性，故此種材料有以下幾種缺點導致其暫時無法商業化，(1)不可逆電容量太高、(2)電位平台過高或是無明顯之電位平台、(3)循環壽命不佳。

表 2-1、各種鋰合金與鋰化碳的電容量比較

Material	Range of y	Specific Capacity (mAh/g)
Li _y Sn	0.0~4.4	980
Li _y Al	0.0~1.0	993
Li _y Cd	1.0~3.0	477
Li _y Pb	0.0~4.4	550
Li _y Si	0.0~4.4	4200
Li _y C	0.0~0.167	372

本篇所研究的為充放電過程中可與鋰產生合金去合金化的矽，矽的含量豐富且價格便宜，使其在未來若要商業化有很大的優勢。在充電時矽與鋰形成 Li_{4.4}Si，其理論電容量高達 4200 mAh/g，剛好可以取代碳負極理論電容量過低的缺點。但不可逆電容量過大與快速劣化的循環壽命為目前以矽作為負極材料所面臨的問題，造成此現象的原因為在充放電過程中，鋰與矽藉由合金去合金現象儲存電能，但此過程中體積膨脹收縮的變化量高達 300%[23]，而鋰矽合金為脆性材料，此過程會有內應力累積造成電極的損壞，導致材料內部之連續性遭到破壞[24]，使其失去原有之電化學活性。

為了克服不可逆電容量與快速劣化的循環壽命缺點，漸漸地發展出矽複合材料，所添加的元素中包含有電化學活性與非電化學活性的材料，這些添加物的主要目的是為了要製造出更適合鋰的嵌入與嵌出，藉此來改善矽的缺點[25~27]。製備出矽複合材料的種類相當廣泛，包含縮小晶粒尺寸、多相複合材料、介金屬化合物等等[26~30]。矽複合材料循環壽命的提昇，主要是複合材料能緩衝體積膨脹所產生的內應力與避免矽與電解質間產生反應。

(二) 固態電解質

電解質的主要功用是提供離子在正負極間傳導的介質，必須是

具有高離子導電度、低電子導電度，也就是僅導離子的電絕緣體，且不會和電極反應，故在日常生活中常見的電池的電解質皆為液態，溶液內的傳導離子具有較高的擴散係數，使得電池可提供較高的電流密度，但在全固態薄膜電池內，所使用的電解質為一固態形式薄膜，其典型特徵是僅具有導電離子，而其它組成離子必須維持其晶格結構，此外，其傳輸離子在主體結構內之擴散活化能小，甚至於適當溫度下，離子傳輸性質與液態電解質相當，往往稱此種材料為超離子導體(Superionic conductor)或快速離子導體(Fast ionic conductor) [31]。

常見之固態電解質之選用，須要顧慮及(1)離子與電子的電荷傳導特性；(2)其化學穩定性；與(3)其尺寸穩定性等性質方能有效地進行反應，而為了達到這些目標，建立起『組成-結構-性質』其相關之關聯特性，是材料設計時之首要目標。

可知藉由上述的考量，限制了電解質材料的選擇，尤其是在晶質材料層面上限制更為嚴苛。目前只有非晶態(Glassy)的電解質可以滿足這些嚴苛要求。而使用非晶質電解質的優點包括：(1)比起晶質材料的組成上有更多的變異性；(2)非晶質材料之晶體結構與特性是等向性的，因而其離子擴散路徑亦是等向性的。因此，對於跨越晶界的擴散上，其於不同擴散路徑彼此間的關係，非晶質材料比晶質材料更容易產生關聯[32]。另一些使用非晶質材料的優點是，它在晶界上的阻抗較小；並且對於沈積的薄膜不需要額外的退火步驟[33]。近年來美國的 Oak Ridge 國家實驗室所開發出的 Li/Li₃PO₄N_x/LiCoO₂ 或 Li/Li₃PO₄N_x/LiMn₂O₄ 單元薄膜電池[34,35]，皆是以 Li₃PO₄ 摻雜氮作為電解質，10μm 厚的電池其能量密度可達 0.1mAh/cm²，約為傳

統電池的 2~3 倍。因此本計畫將利用磁控濺鍍法製作磷酸鹽系列之薄膜固態電解質材料。

(三) 正極材料

鋰薄膜電池正極材料的選擇上有以下幾個原則：(1)有良好鋰離子嵌入/嵌出性質，可提供大量鋰離子進出；(2)嵌入/嵌出過程中，正極材料仍能維持良好之晶格結構；(3)同時為離子、電子之導體；(4)相對於鋰離子有較低的化學位能；(5)成本低廉。申請人已於前一年度計畫中研究以鋰錳氧化物作為正極材料之全固態薄膜電池，本年度將以此為基礎發展出與矽負極適當搭配全固態薄膜電池元件正極材料。

貳、研究方法與過程

本計畫將以磁控濺鍍法製備 Si/Cu 和 Si/Sn 薄膜電極，改善 Si 薄膜電極於多次循環後電容量維持率不佳之缺點。後續使用 Si/Sn 薄膜電極搭配 LiMn_2O_4 正極材料製作 Si/Sn//LiPON// LiMn_2O_4 全固態電池。

一、 研究方法及重要步驟

本計畫將以磁控濺鍍系統，進行物理性沉積 Si 薄膜電極，並將 Cu 及 Sn 鍍層沉積於 Si 薄膜電極表面，並研究不同製程參數之影響，及進一步了解其電化學現象。而整體實驗之流程圖如圖 2-1。

主要目標在於了解 Cu 及 Sn 鍍層對 Si 薄膜電極循環壽命之影響，建立電漿參數及後處理對薄膜性質之相對關係，並研究其電性質等材料特性。改質後電極薄膜，將製作成半電池與全電池元件，對其性質影響電池性能之機制，進行分析評估。

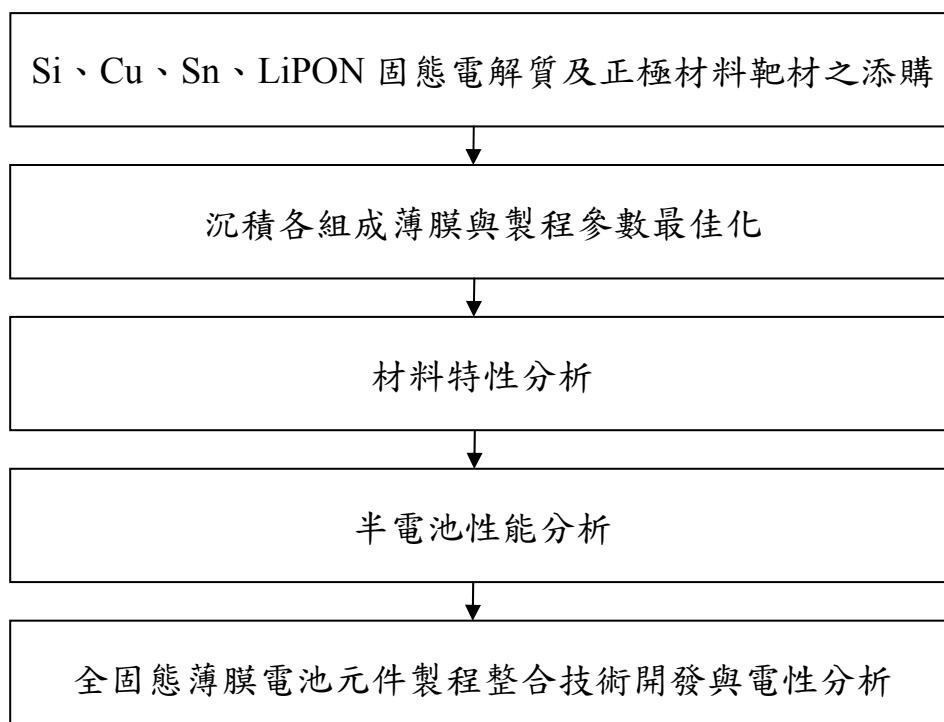


圖 2-1、本計畫研究流程圖

我們將使用訂購之 Si、Cu、Sn 及 Li_3PO_4 靶材進行物理沉積薄膜，並選用(100)矽晶圓、不鏽鋼片當基材來進行初始之研究。以下為提升負極材料效能之方法：

(A) 矽薄膜厚度最佳化

為了提升薄膜在元件中所提供的電容量，足量的薄膜厚度有其必要性存在，但是文獻中提到，矽薄膜的厚度會影響到電池效能及循環壽命[36]，由於在矽在充放電過程中，體積變化劇烈，經過幾次循環後，其內部累積的內應力相當大，而內應力會造成電極的破壞及劣化，所以隨著薄膜的厚度增加，電池循環壽命會下降，當矽薄膜到達一定厚度時，可說是幾乎沒有循環壽命可言，所以藉由薄膜

沈積時調整控制矽薄膜厚度為基礎，找尋可提供較佳電化學性能之參數。

(B) 奈米銅及錫金屬鍍層披覆技術

由於矽本身在充放電過程中之體積變化大，造成循環壽命下降，且與電解液反應造成較大的不可逆電容量。為了克服這些缺點，本研究發展矽複合材料製備，添加的元素中包含具電化學活性之錫金屬與非電化學活性之銅金屬。以錫金屬而言，在濺鍍過程中基座上電流較大，離子與電子逸散的情況較少，電漿能量大，使薄膜有較大能量可提供成核成長，發生團聚形成較大顆粒的粒子(clusters)，為增加金屬披覆之平整性，可於濺鍍過程中利用陽極遮罩(如圖2-2)改變電漿環境[9]。在有陽極遮罩之電漿環境下，離子與電子會逸失於陽極遮罩，所以離子流量較低，電漿能量亦較小，所以錫薄膜趨近於奈米晶之結晶型態。銅金屬同樣利用以陽極遮罩來改變環境，避免薄膜有較多的能量成核成長而團聚形成較大顆粒的粒子。

(C) 熱處理

因元件為多層結構，須經由退火來達到消除應力之效果，但銅與矽之間擴散速率快，故經過退火後，電極的表面形貌以及矽銅複合薄膜之結構可能會有些許的改變。經由調整退火時間，可控制銅

矽複合薄膜中銅與矽的擴散情形，藉此調整製作出最佳退火時間之薄膜負極材料。

薄膜特性分析－將透過掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM) 觀察電極及全固態電池橫截面，已得知其厚度及界面現象。材料鑑定則是利用 X 光繞射分析其結晶結構。

電池特性分析－將 Si, Si/Cu 與 Si/Sn 薄膜電極沉積於不銹鋼片上，並且與鋰金屬箔封裝成鈕扣型半電池，本研究所使用之電解液為 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-EMC}(1:2)$ ，整體封裝過程皆在充滿 Ar 氣氛環境下之手套箱完成。封裝完成後之鈕扣型電池進行量測 Si, Si/Cu 與 Si/Sn 負極材料的電容量。在取得最佳電性的負極材料後，將 LiPON 沉積於負極之上，並搭配 LiMn_2O_4 進行全固態電池之研究。本計畫將著重於改善 Si 薄膜在充放電過程中體積膨脹造成循環壽命降低之問題，並對薄膜改善以及全元件電化學特性分析與全元件各組成的比例設計之研究。

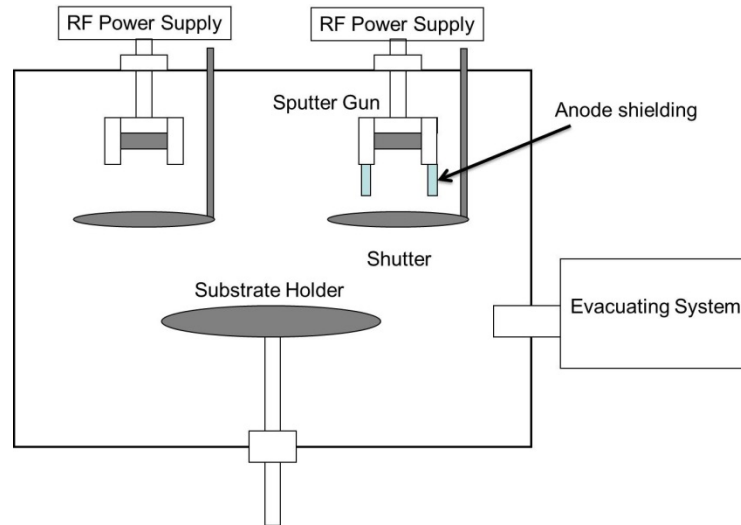


圖2-2、於磁控濺鍍系統中加入陽極遮罩示意圖。

參、主要發現與結論

計畫執行初期，製備 Si 薄膜電極，並封裝成半電池(這裡半電池定義為以鋰金屬箔片同時作為輔助電極與參考電極，在鋰離子來源充足的情況，針對工作電極活性物本身的特性作研究探討)。，以利做電化學分析研究，後續分別使用 Cu 鍍層及 Sn 鍍層披覆，製作 Si/Cu 和 Si/Sn 薄膜電極，最後再選用 Si/Sn 電極搭配 LiMn_2O_4 製作全固態電池。

一、Si 薄膜電極：

Si 薄膜電極製作，以射頻磁控濺鍍法將 Si 薄膜沉積在不鏽鋼基板上(濺鍍參數：工作壓力： 1.0×10^{-2} torr，Ar 流量：15 sccm，RF power：150 W)。圖 3-1 為 Si 薄膜之 X 光繞射圖，除了不鏽鋼的繞射峰除外，無明顯的結晶矽繞射峰，原因為 Si 的結晶溫度為 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ，而本實驗所使用之真空磁控濺鍍製程為低溫製程，溫度未達 Si 之結晶溫度，故本研究製作之 Si 為非晶矽。橫截面如圖 3-2 所示，此橫截面是將 Si 薄膜沉積於有鈦鍍層的矽晶圓上，以利

於區隔 Si 薄膜與矽晶圓，圖中可見薄膜厚度為 1.08 μm 。將其沉積於不鏽鋼基材上，封裝為半電池並做充放電測試，先以定電流 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 充電至 0 V，再以定電流 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 放電至 1.2 V(全電池於充電時，鋰離子與 Si 產生合金反應，以此現象定義為充電，反之則為放電)。其充放電曲線如圖 3-3，結果可得初始放電電容量為 2470 mAh/g。

二、Si/Cu 薄膜電極：

Si/Cu 薄膜電池製作，利用射頻磁控濺鍍法將銅沉積於 Si 薄膜電極上(濺鍍參數：工作壓力： 1.0×10^{-2} torr，Ar 流量：15 sccm，RF power：50 W)。首先，以後度相同 1 μm 之 Si 薄膜為基礎，披覆 5 nm 厚之 Cu 薄膜，形成 Si/Cu 薄膜，後續進行 200°C 退火 5 小時，並測試分析其熱處理結果，經過 50 次充放電循環壽命圖顯示於圖 3-4。本預期熱處理可以降低兩薄膜間之應力，而得到較好的電化學品質，但分析結果發現，熱處理對其循環穩定並無明顯的改善，推測 5 nm 的 Cu 薄膜無法完整的披覆於 Si 薄膜表面，導致無法有效改善 Si 薄膜電極循環穩定較差之缺點。由於披覆情形不佳，因此藉由增加 Cu 薄膜厚度來達到披覆完整之效果，故分別製作 10 nm 及 20 nm 之 Cu 薄膜披覆，其循環穩定性圖比較表示於圖 3-5，圖中可見 Cu 薄膜厚度為 10 nm 之 Si/Cu 薄膜電極，因厚度的增加提升了表面保護包覆的效果，有效的緩和 Si 薄膜於充放電過程中的體積膨脹收縮所造成的應力，故大幅的提升的電池的循環穩定性。但 Cu 薄膜厚度為 20 nm 之 Si 薄膜電極卻無改善之效果，反正降低其循環穩定性，原因為 Cu 在此系統中為無電化學活性之材料，太厚之 Cu 薄膜會影響其電化學反應，故適當的 Cu 薄膜披覆

才可有效的提升 Si 薄膜電極之循環穩定性。圖 3-6 為將此最佳參數與 Si 薄膜電極相比，圖中可見 Si 薄膜電極封裝的半電池初始電容量為 2594 mAh/g，經過 50 次充放電循環後電容量為 115 mAh/g，其電容量損失率高達 95%，因為 Si 薄膜電極在充放電時會與電解液反應並在電極表面產生鈍化層及副產物且在充放電過程中體積膨脹收縮會造成電極破壞，使活性材料脫離界面並同時使電極內部間失去電性的連接而失去儲存能量的功能，所以會造成很大的電容量損失。由 Si/Cu 薄膜電極封裝成的半電池其初始電容量為 1715 mAh/g，較 Si 薄膜電極製作之電池的低，原因為在 Si/Cu 薄膜之間為一界面，在充放電時會造成能量的損失，並同時抑制鋰金屬往 Si 薄膜的擴散，故能提供的電容量會較低，但經過 50 次充放電循環後其電容量仍維持有 871 mAh/g，電容量損失率減少為 49%，推測原因為銅鍍層能有效的減少電極與電解液反應產生之鈍化層及副產物，且由於充放電過程中鋰離子嵌入嵌出的量相對較低，減少了體積膨脹所造成的損壞，故銅鍍層披覆可有效的降低電池 46%的電容量損失率。

三、Si/Sn 薄膜電極：

Si/Cu 薄膜電池製作，利用射頻磁控濺鍍法將銅沉積於 Si 薄膜電極上(濺鍍參數：工作壓力： 1.0×10^{-2} torr，Ar 流量：15 sccm，RF power：40 W)。Si 原始電極的部分為厚度約 1 μm 之非晶 Si 薄膜，而 Sn 披覆層的厚度為 20 nm。圖 3-7 為 Si/Sn 複合薄膜之 X 光繞射圖譜，其中前節提到在此使用之 Si 薄膜為非晶矽，故無 Si 之結晶繞射峰。而 Sn 鍍層的部分，因為在有陽極遮罩的環境下進行濺鍍沉積，離子與電子逸失於陽極遮罩，所以電漿能量較小，

Sn 薄膜則呈現趨近於奈米晶之結晶型態。將此電極封裝為半電池並做電化學分析，以循環壽命測試與 Si 薄膜電極所封裝之半電池相比。分析結果發現，Si/Sn 電極的初始電容量為 1083 mAh/g，較純 Si 電極提供之電容量低，雖然 Sn 為鋰離子電池的負極材料，且可與鋰形成 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 的合金，提供 994 mAh/g 的比電容量，但由於其披覆於 Si 表面，且理論電容量較純 Si 低，故得到之初始電容量低於純 Si 電極之初始電容量。

Si 與 Si/Sn 電極之循環壽命顯示於圖 3-8，經過 50 次充放電測試後，Si/Sn 之電容量明顯高於 Si 電極之電容量，換算電容量損失率後，Si/Sn 電極之循環電容量損失率較 Si 電極減少了 37%。故此 Sn 鍍層披覆有效的增加電池的循環壽命。

四、全固態電池研究：

全固態電池製作，先將 LiMn_2O_4 作為正極材料(以遮罩控制正極面積為 1.33 cm^2)沉積於基材上，再將 LiPON 固態電解質沉積於 LiMn_2O_4 上作為固態電解質，而負極材料則是使用以 Sn 鍍層披覆技術改質之矽薄膜電極(同樣以遮罩固定負極面積為 1.33 cm^2)，即構成此全電池系統 SS/ LiMn_2O_4 /LiPON/Sn/Si。圖 3-9 為全電池之截面圖(LiMn₂O₄/LiPON/Sn/Si)，另外，由於全固態電池之薄膜需經多層堆疊，故平整性會影響整體薄膜披覆之品質，所以在濺鍍製程中於基座處導入臨場負偏壓(-10 V)增加薄膜之平整度，最後在矽表層鍍上一層 Au 作為集電極即完成此薄膜電池濺鍍製程。由截面圖可清楚觀察到多層膜各層間之界面清楚。由於全固態薄膜電池之電極及電解質各層之阻抗較高，故 Si 薄膜與 Sn 鍍層之厚度參數與前段所述不同，Si 之厚度為 100 nm，而 Sn 之厚度為 200 nm。圖 3-10

為此全固態薄膜電池之放電曲線，由於製程中除了 LiPON 之外，各層皆以遮罩控制電極面積，而遮罩在濺鍍過程中，會有遮蔽之缺點，導致電極邊緣之薄膜實際沉積率低，計算得有效沉積面積約 70%，經換算後最大放電電容量可達 $10.1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 。

五、結論

本研究至期末為止，已成功地利用 Cu 及 Sn 鍍層改善 Si 薄膜電極循環穩定性較差之缺點，並以此研究為基礎，搭配 LiMn_2O_4 薄膜正極製作全固態薄膜電池，其研究成果均已達成計畫指標。其中 Cu 及 Sn 鍍層披覆雖然都有降低 Si 薄膜電極初始電容量的現象，但經過長時效循環後，Cu 鍍層披覆 Si 薄膜電極，在半電池分析中有效的降低 46% 的電容量損失率，而 Sn 鍍層披覆 Si 薄膜電極也減少了 37% 的電容量損失率，兩者皆大幅的提升 Si 薄膜電極的循環壽命。於全固態電池的部分，於薄膜橫截面 SEM 圖的部份可發現，在多層材料界面處清楚，平整度佳。經電化學分析後，得到 $10.1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 之放電電容量。

六、研究成果與計畫指標

1. Si 薄膜負極電容量：2470 mAh/g (符合預定指標 1000 mAh/g)。
2. Si/Cu 薄膜負極 50 循環電容量損失率較純 Si 減少 46% (符合預定指標)。
3. Si/Sn 薄膜負極 50 循環電容量損失率較純矽減少 37% (符合預期指標)。
4. 濺鍍全固態薄膜電池並使用封裝製具，量測其全電池電容量，電容量達 $10.1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (符合預期指標)。

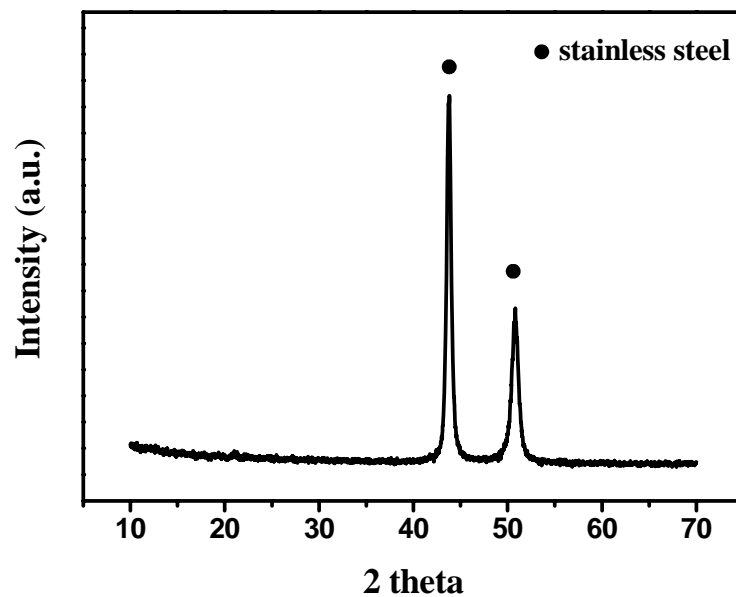


圖 3-1、Si 薄膜之 X 光繞射圖

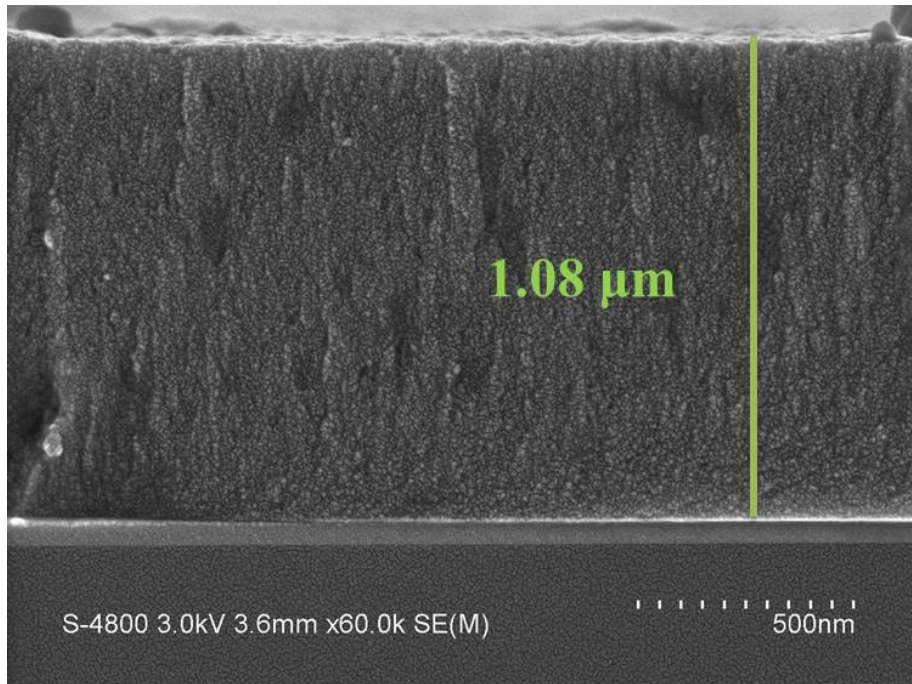


圖 3-2、Si 薄膜之 SEM 橫截面影像

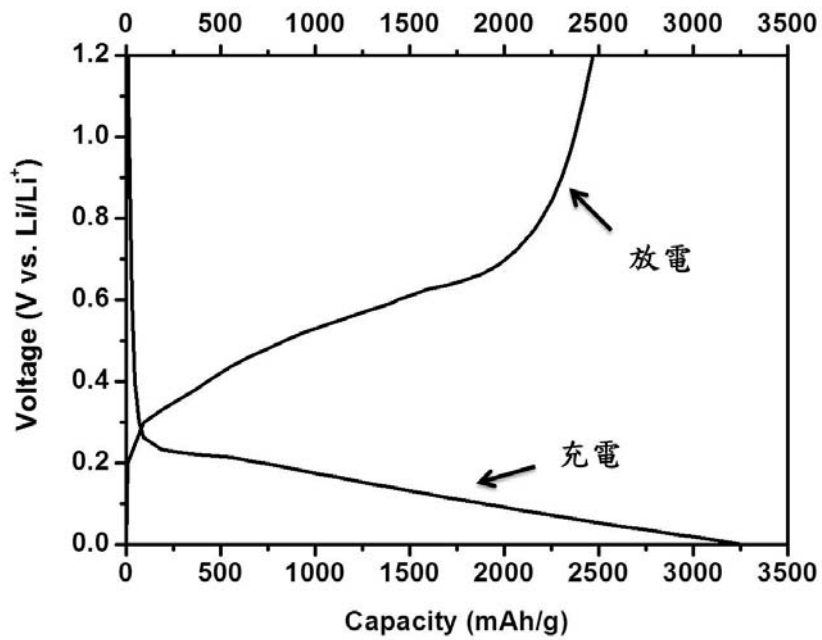


圖 3-3、Si 薄膜之電極充放電曲線

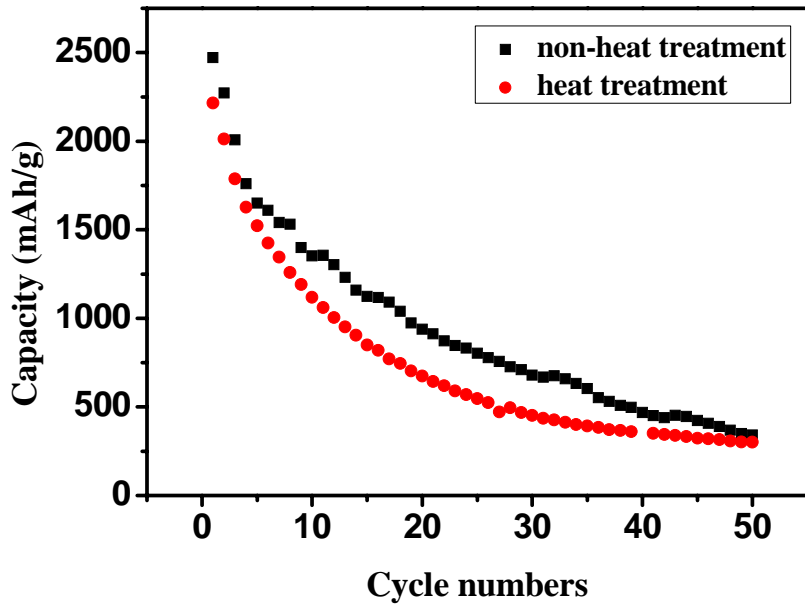


圖 3-4、矽 1000 nm 銅 5 nm 複合薄膜未經退火處理及 200 度退火 5 小時之循環壽命圖

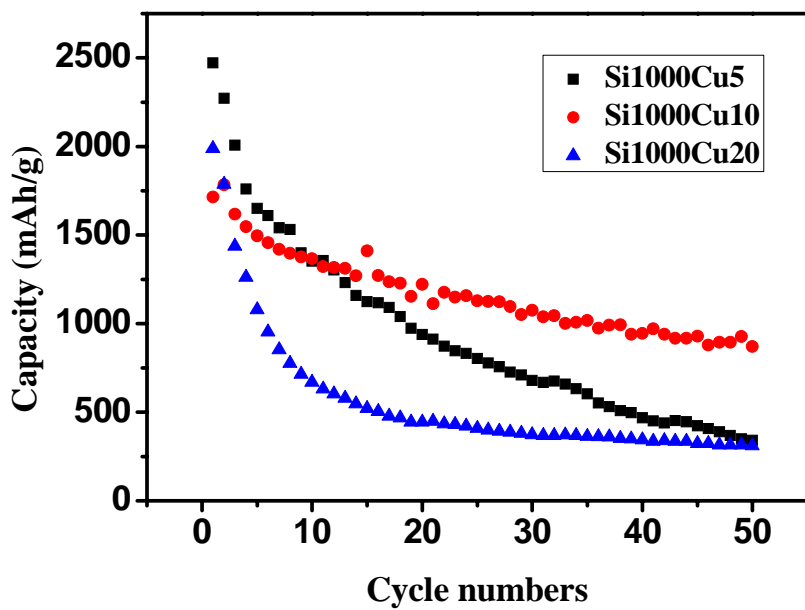


圖 3-5、矽 1000 nm 披覆不同銅厚度之複合薄膜循環壽命圖

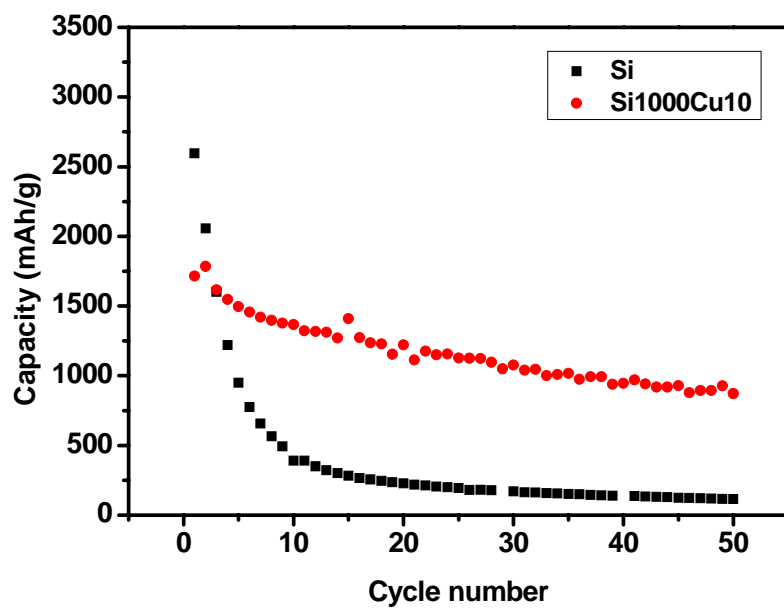


圖 3-6、Si 及 Si/Cu 薄膜電極之循環壽命圖

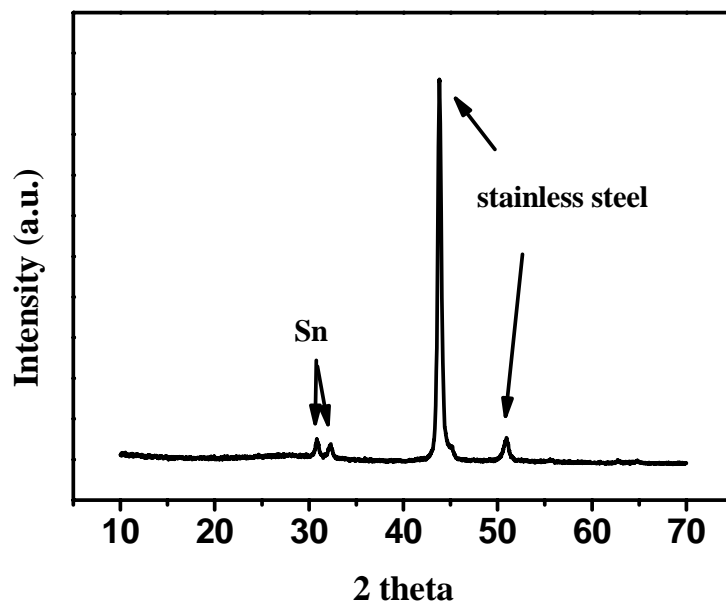


圖 3-7、Si/Sn 複合薄膜 X 光繞射圖譜

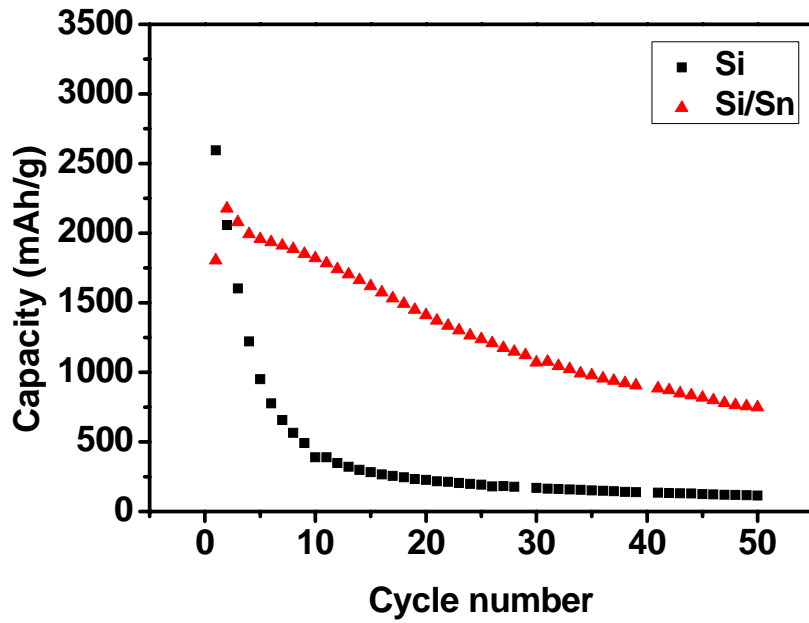


圖 3-8、Si 及 Si/Sn 薄膜電極之循環壽命圖

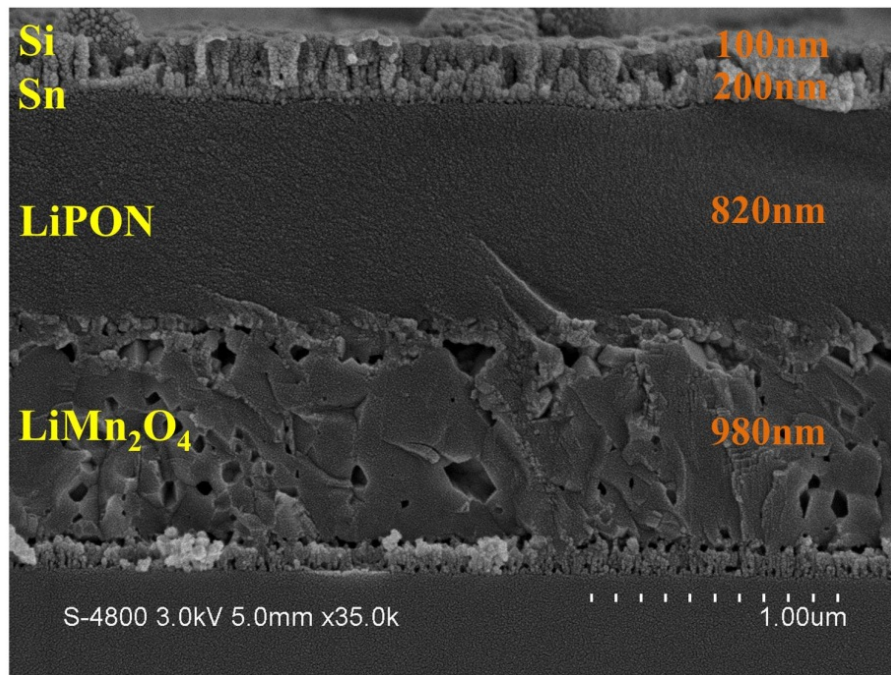


圖 3-9、全固態電池之 SEM 截面圖

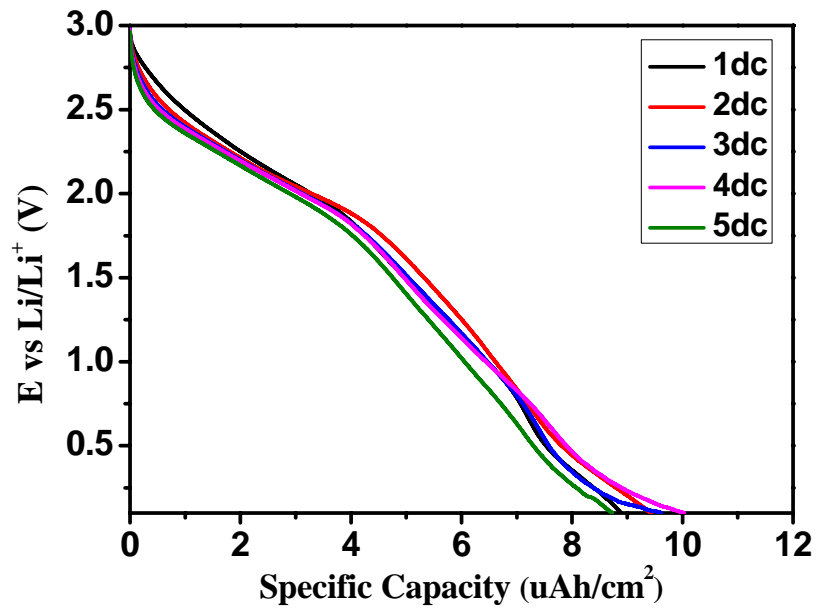


圖 3-10、全電池之放電曲線

肆、參考文獻

1. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dundney, C. F. Luck, X.-H. Yu, *Solid State Technol.*, 59 (1993).
2. J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, Xiaohua Yu, R. A. Zuhr, *J. Power Sources*, 54, 58 (1995).
3. K.-F. Chiu, F. C. Hsu, G. S. Chen, M. K. Wu, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A503 (2003).
4. K.-F. Chiu, H. H. Hsiao, G. S. Chen, H. L. Liu, J. L. Her, H. C. Lin, *Journal of the Electrochemical Society*, 151, 3, (2004).
5. K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin and C. H. Tsai, *Journal of the Electrochemical Society*, 152(10), A2058 (2005).
6. K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, C. C. Chen, *Journal of the Electrochemical Society*, 153(10), A1992 (2006).
7. F. Xu, Y. C. Liao, M. J. Wang, C. T. Wu, K.-F. Chiu, and M. K. Wu, *Journal of Low Temperature Physics*, 131,3/4, 569 (2003).
8. K.-F. Chiu, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (11), A1869, (2004).
9. K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, T. Y. Lin, D. T. Shieh, *Journal of the Electrochemical Society*, 153(5), A920, (2006).
10. K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, T. Y. Lin, D. T. Shieh, *Journal of the Electrochemical Society*, 153(6), A1038 (2006).
11. K.-F. Chiu, C. Y. Chang, C. M. Lin, *Journal of the Electrochemical Society*, 152(6), A1188 (2005).
12. K.-F. Chiu, *Thin Solid Films*, 515, 4614 (2007).
13. K.-F. Chiu, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2), 129 (2007).
14. K.-F. Chiu, H.-Y. Tang, B.-S. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 154(4), 364 (2007).
15. K.-F. Chiu M. Y. Hsieh, *Journal of fuel cell science and technology*, 3,

- 322 (2006).
- 16.K.-F. Chiu K.W. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 1231 (2007).
 - 17.M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochimica Acta*, 45, 31 (1999).
 - 18.Peng Chen, Lei Guo, Yong Wang, *J. Power Sources*, 222, 526 (2013).
 - 19.T. D. Hatchard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc*, 151 (6) A838 (2004).
 - 20.J. Wang, I. D. Raistrick, and R. A Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 457 (1986).
 - 21.A. M. Wilson, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 326,(1995).
 - 22.I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2045 (1997).
 - 23.L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, and J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (11) A1457 (2003).
 - 24.N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, and M. Kamino, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A679 (2003).
 - 25.H. Kim, B. Park, H.J. Sohn, T. Kang, *J. Power Sources* 90, 59 (2000).
 - 26.G.A. Roberts, E.J. Carins, J.A. Reimer, *J. Power Sources* 110, 424–429 (2002).
 - 27.H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid State Lett.* 2, 547 (1999).
 - 28.Z.S. Wen, J. Yang, B.F. Wang, K. Wang, Y. Liu, *Electrochem. Commun.* 5, 165 (2003).
 - 29.Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 168, 61 (2004).
 - 30.J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *Solid State Ionics* 90, 281 (1996)
 - 31.P. P. Kumar, S. Yashonath, *J. Chem. Sci.*, 118, 1, 135 (2006).
 - 32.M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performace.*, Wiley-Vch (1998).
 - 33.R. A. Huggins, *Electrochim. Acta*, 22, 773 (1977).
 - 34.J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, C. F. Luck, *J. Power Sources*, 43-44, 103 (1993).

35.N. J. Dudley, *J. Power Sources*, 89, 176 (2000).

36.M. Uehara, J. Suzuki, K. Tamura, K. Sekine, T. Takamura, *J. Power Sources*, 146, 441, (2005).