

锂离子电池用多孔硅/石墨/碳复合负极材料的研究

郑 颖 杨 军* 陶 亮 努丽燕娜 王久林

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 在两步高能球磨和酸蚀条件下制得了多孔硅/石墨复合材料, 并对其进行碳包覆制成多孔硅/石墨/碳复合材料。通过 TEM, SEM 等测试手段研究了多孔硅材料的结构。作为锂离子电池负极材料, 电化学测试结果表明多孔硅/石墨/碳复合材料相比纳米硅/石墨/碳复合材料有更好的循环稳定性。同时, 改变复合配比、热解碳前驱物、粘结剂种类和用量也会对材料的电化学性能产生较大的影响。其中使用质量分数为 10% 的 LA132 粘结剂的电极 200 次循环以后充电容量保持在 $649.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 几乎没有衰减。良好的电化学性能主要归因于主活性体-多孔硅颗粒中的纳米孔隙很好地抑制了嵌锂过程中自身的体积膨胀, 而且亚微米石墨颗粒和碳的复合也减轻了电极材料的体积效应并改善了其导电性。

关键词: 多孔硅; 负极材料; 锂离子电池; 高能球磨

中图分类号: TM911; O613.71; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1882-05

Study of Nano-porous Si/Graphite/C Composite Anode Materials for Li-ion Batteries

ZHENG Ying YANG Jun* TAO Liang NULI Yan-Na WANG Jiu-Lin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: The nano-porous Si/graphite composite was prepared via two-step ball-milling followed by etching process. Then carbon coating was introduced to obtain nano-porous Si/graphite/C. The microstructure of the nano-porous silicon material was characterized by SEM and TEM. The results from electrochemical test reveal that nano-porous Si/graphite/C composite exhibits much better cycle performance than nanosized Si/graphite/C composite. On the other hand, it is found that influence of composition, carbon precursor, binder type and content on the electrode performance is remarkable. The nano-porous Si/graphite/C composite electrode containing LA132 binder (10wt%) exhibits a reversible capacity of $649.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 200 cycles, with almost no capacity loss. The superior electrochemical characteristics are attributed to suppression of the volume expansion for lithium insertion via nanosized pores in Si particles, and the volume-buffering action as well as excellent electronic and ionic conductivity of carbon materials.

Key words: nano-porous Si; anode material; lithium ion battery; high-energy ball-milling

目前商品化锂离子电池负极采用石墨化碳 (如中间相碳微球 MCMB 和 CMS) 材料, 这类材料嵌脱锂过程中的体积膨胀基本在 9% 以下, 表现出较高的库仑效率和优良的循环稳定性能。但是石墨电极本身较低的理论储锂容量使其很难再取得突破性进

展, 因此研究人员一直在探索一种新型高比容量的电极材料来替代石墨化碳材料。负极材料研究中发现 Si、Sn、Al 等与 Li 形成的合金类材料, 其可逆储锂容量远远高于石墨类负极。而其中硅又由于具有最高的理论储锂容量 ($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、嵌脱锂电位

收稿日期: 2007-06-28。收修改稿日期: 2007-08-13。

国家 863 计划(项目编号 2006AA03Z232)。

*通讯联系人。E-mail: yangj723@sjtu.edu.cn; Tel: +86-21-5474-7667

第一作者: 郑 颖, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 化学电源、电极材料等。

低、价格低廉等优点而成为研究热点。但是纯硅材料在高度嵌锂过程中均存在非常显著的体积膨胀 (体积膨胀率 $>300\%$)^[1-4],由此产生的机械应力使电极材料在循环过程中逐渐粉化,合金结构被破坏,活性物质与集流体之间电接触丧失,从而导致循环性能下降。如何改善硅基材料的循环稳定性,使之趋于实用化成为该类材料的研究重点。

为了解决锂合金嵌脱锂时结构不稳定的缺点,改善硅基材料的循环性能,研究人员采取了多种措施。减小活性体的颗粒尺寸是提高合金稳定性的途径之一^[5-8]。纳米材料具有比表面积大、离子扩散路径短、蠕动性强以及塑性高等特点,能够一定程度上缓解合金类材料的体积效应,并且提高其电化学性能。另一个有效的方法就是制备成含硅的复合材料,利用复合材料各组元间的协同效应,达到优势互补的目的。譬如,通过高能球磨方法将活性物质 Si 均匀分散在 TiN、TiC、SiC 等惰性基体中^[9-12],通过高温热解制备高度分散的的硅/碳复合材料^[13-15]。

本研究通过两步高能球磨和酸蚀处理制备了多孔硅/石墨复合材料,再对其进行碳包覆制成多孔硅/石墨/碳复合材料,通过 TEM、SEM 等测试手段研究多孔硅材料的结构,并通过电化学性能测试研究多孔硅/石墨/碳复合材料作为负极材料的性能。

1 实验部分

1.1 材料制备

在充满氩气的手套箱中将 1 g 的氧化亚硅粉末 (Aldrich, 粒径小于 $44\ \mu\text{m}$)、0.6 g 铝粉 (中国国药集团化学试剂有限公司, $74\sim 149\ \mu\text{m}$) 混合均匀,置于 80 mL 不锈钢球磨容器中,容器内置有 15 个 10 mm 的不锈钢小球,用 O 型圈密封,然后移出手套操作箱,置于球磨仪上 (P-6, Fritsch, Germany)。调整球磨转速为 $400\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,每球磨 30 min 间歇 5 min,球磨时间为 15 h。将球磨产物和小颗粒人造石墨 (Aldrich, $1\sim 2\ \mu\text{m}$) 在手套箱中密封,然后以 $450\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 球磨 20 min。将二次球磨的产物加入 $2.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过量 20% 的盐酸溶液中,搅拌 2 h 后,过滤,去离子水清洗,真空下 $120\ ^\circ\text{C}$ 烘干,制得多孔硅/石墨复合材料。

采用聚氯乙烯 (PVC) 为热解碳的反应前驱物时,将 PVC 缓慢地加入不断搅拌的四氢呋喃 (THF) 中,使 PVC 完全溶解,形成一定粘度的溶液。采用聚丙烯腈 (PAN) 时选用丙酮为溶剂。

将多孔硅/石墨复合材料缓慢地加入上述溶液中,同时搅拌并配合使用超声分散装置使粉末与溶液混合均匀。5 h 后,在不断搅拌的同时稍微加热挥发溶剂。将挥发溶剂后得到的混合物移入石英管反应装置中,该装置内有惰性气氛作保护,保护性气氛为不参与反应的氩气,或混合气 (5% 氢气,其余氩气)。将石英反应装置转移到高温炉中,根据实际情况以 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率进行升温,使有机前驱热解碳化。采用 PVC 的样品预定温度为 $900\ ^\circ\text{C}$,采用 PAN 的样品为 $800\ ^\circ\text{C}$,反应时间 2 h,反应结束后,反应体系自然降温。整个反应过程在惰性气氛中进行。反应结束即得复合材料,将复合材料在玛瑙研钵中粉碎,通过筛分得到所需粒径的复合材料粉末 ($50\sim 74\ \mu\text{m}$),备用。

1.2 仪器分析

采用 JEOL JEM 2100F 型透射电镜和 Hitachi S 2150 型扫描电镜对材料进行定性分析。

1.3 电化学性能测试

将复合材料、导电剂乙炔黑、粘结剂 PVDF (聚偏氟乙烯) 或 LA132 型水性负极粘结剂 (有效成分为聚丙烯酸类三元共聚物胶乳) 按照 80:10:10 (或 78:10:12、82:10:8) 的质量比混合均匀,搅拌制成浆料。将浆料倒于水平放置的 Cu 箔上 (Cu 箔紧贴在玻璃板上),用 $150\ \mu\text{m}$ 的湿膜制备器进行涂膜。涂好的极片放入烘箱中, $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干 1 h,烘干后取出成型、压片,压力为 1 MPa。极片放入真空烘箱中干燥,温度为 $120\ ^\circ\text{C}$,时间 4 h 以上。

实验电池装配是在充满氩气的手套箱中进行。制备的复合材料作测试半电池的正极,以金属 Li 片作测试半电池的负极, $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (体积比 1:1) 为电解液,组装成 CR2016 型扣式电池。实验电池的恒电流充放电性能测试采用武汉 Land 电池测试系统 (量程为 $0\sim 10\ \text{mA}$),充放电电流密度为 $0.2\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,充放电截止电压为 0.01/1.4 V。

2 结果与讨论

2.1 表 征

采用扫描电镜观察粉末的颗粒状况。从图 1(a) 可以看出,多孔硅颗粒分布在 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 。采用透射电镜考察颗粒的微观结构。图 1(b) 中,白色点代表多孔硅颗粒表面的纳米孔,孔径处于纳米级。依据氮气吸附的静态容量法测定了多孔硅的孔径分布。如图 2 所示,孔径基本都在 40 nm 以下,而以 $1\sim 4\ \text{nm}$ 居多。

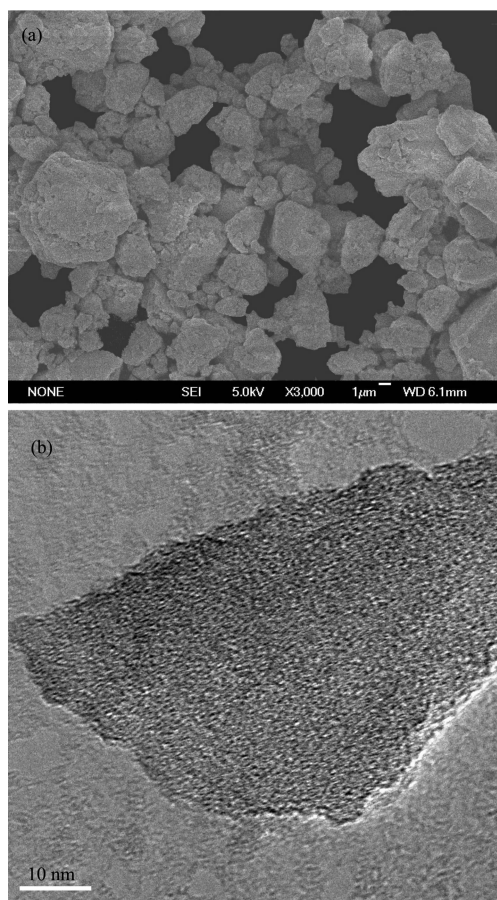


图 1 (a)多孔硅扫描电镜照片(b)多孔硅透射电镜照片

Fig.1 (a) SEM image of nano-porous silicon,
(b) TEM image of nano-porous silicon

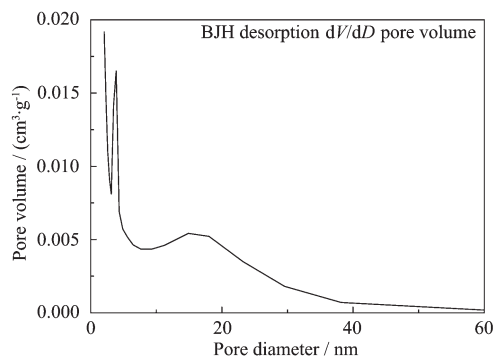


图 2 多孔硅孔径分布图

Fig.2 BJH pore size distribution for NP-Si

2.2 电化学测试结果及分析

图 3 是硅质量分数均为 23% 左右,而硅的种类和复合物组成不同的复合材料的循环性能比较。所有的样品都是采用相同的合成方法。可以看出硅、石墨和 PVC 热解碳的比例为 2:3:4 时,采用多孔硅的样品的循环性能明显优于采用纳米硅颗粒的样品。主要的原因是,多孔硅颗粒中充满了纳米大小的孔,

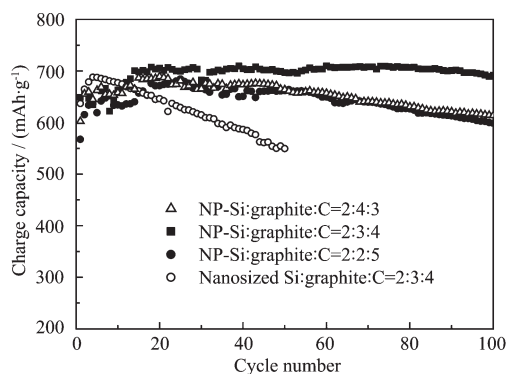


图 3 不同种类的硅和不同多孔硅/石墨/PVC 热解碳配比对电极的循环性能影响(10%PVDF 粘结剂)

Fig.3 Influence of silicon type and composition on the cycle performance of the nano-porous composite with 10% PVDF binder

很好地抑制了充放电过程中硅的体积变化,从而明显改善电极的稳定性。

石墨添加量过高和过低的复合材料循环稳定性都较差,硅、石墨和热解碳质量比为 2:3:4 的复合材料循环稳定性最佳。按照我们对复合材料的设计,热解碳相当于粘接剂,将硅与石墨包覆粘结在一起。当石墨含量较少时,由于缺乏富有弹性的石墨的缓冲,复合材料的稳定性相对较差。当石墨比例高而热解碳含量少时,起包覆粘结作用的热解碳不足,使热解碳区域在嵌锂过程中承受硅很大的体积变化,容易导致局部机械粉碎并可能与石墨颗粒脱开,最终表现为循环性能的衰退。

根据图 3,硅含量为 23% 的复合材料中石墨添加量以 33% 为宜。石墨含量为 33% 的多孔硅/石墨/碳复合材料首次充放电效率一般在 63%~69% 之间,不含石墨的多孔硅/碳复合材料首次充电效率一般在 55%~60% 之间,也就是说加入 33% 的石墨可以减少复合材料的首次不可逆容量,提高首次充放电效率。

以上我们主要分析了复合材料中石墨的作用,它能缓冲硅的体积变化,有利于硅在碳中均匀分散,从而提高复合材料的循环稳定性,并在一定程度上减少复合材料的首次不可逆容量,提高首次充放电效率。同时,我们认识到,PVC 热解碳在复合材料构造中也是不可缺少的。首先,结构紧密牢固的 PVC 热解碳作为粘结剂,将硅与石墨包覆并粘结在一起,形成大的颗粒,减少了比表面积。此外,热解碳为硅提供了一个连续的立体网状结构,能有效缓冲硅的体积变化产生的应力,保持电极的稳定,并为硅和石

墨提供良好的锂离子和电子通道。

近年来人们对有机物的热解碳材料进行了广泛的研究^[16-18],不同有机前驱物热解所得的碳材料的结构和性质有较大的差别。按照我们设计的复合材料,其容量主要由硅提供,复合材料中的石墨及热解碳主要是缓冲硅的体积变化,维持电极材料结构的稳定。因此,复合材料中的热解碳载体应该结构比较紧密、牢固,不应存在过多裂纹和孔隙,并且有较高的充放电效率。在制备硅碳复合材料时有机物热解温度不能超过硅的熔点(1 410 ℃),有机物在该温度以下炭化得到的碳是无定形态的。而且在我们的制备条件下,硅和碳在 1 000 ℃就会形成 SiC,导致容量损失。为此,我们选择了最具可行性的两种有机物热解碳进行研究,以便从中选择适合的有机物作为复合材料中热解碳的碳源。

在惰性气氛下,以 5 ℃·min⁻¹ 的升温速度,以 PVC 为碳源的样品升温到 900 ℃,以 PAN 为碳源的样品升温到 800 ℃,并分别在相应的温度下保温 2 h 后自然冷却至室温,研磨粉碎后收集 50~74 μm 标准筛的材料测试其电化学性能与比表面积。从图 4 可以看出,以 PVC 和 PAN 为碳源的 2 种样品有相似的循环性能和容量。在颗粒度相同的情况下,比表面积越小,说明热解碳的孔隙率越低,其结构也越致密、牢固,另外,比表面积较小,首次嵌锂时由于生成 SEI 膜而产生的不可逆容量也较小。以 PVC 为碳源的样品具有较小的比表面积 19.6 m²·g⁻¹,较高的首次库仑效率 64%,而以 PAN 为碳源的样品比表面积达到 116.7 m²·g⁻¹,它的首次库仑效率较低,只有 48%。因此,PVC 是制备复合材料较为合适的反应前

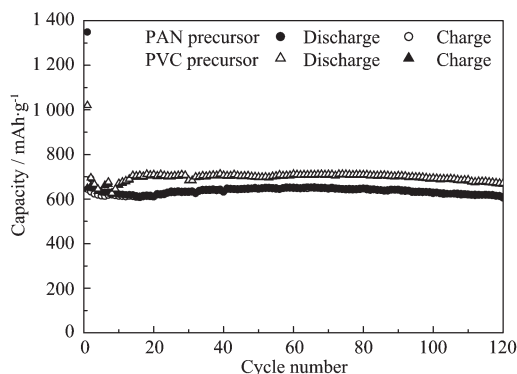


图 4 不同热解碳源对复合材料电极的循环性能影响(10% PVDF 粘结剂)

Fig.4 Influence of polymer precursor on the cycle performance of the composite with 10% PVDF binder ($m_{\text{NP-Si}}:m_{\text{graphite}}:m_{\text{C}}=2:3:4$)

驱物。

图 5 比较了 2 种粘结剂 PVDF 和 LA132 对复合材料循环性能的影响。在使用 PVDF 为粘结剂时,其容量衰减较快,200 次循环后为 548.5 mAh·g⁻¹,为首次容量的 85%;而使用同浓度和用量的水溶性 LA132 粘结剂,电极循环稳定性却得到较大的提高,200 次循环后的容量保持为 649.9 mAh·g⁻¹,几乎没有衰减。可见 LA132 水性粘结剂有更好的粘结效果,可以更有效地忍受合金复合材料的体积效应而保持住活性体的导电性。事实上,PVDF 在有机电解质溶液中的溶胀效应较大,同时溶胀后的粘结效果也会降低,适合用于体积效应较小的石墨基负极材料。而对于体积膨胀显著的硅基复合材料,粘结剂和活性材料的双重膨胀以及降低的粘结力容易使活性颗粒丧失电接触,导致容量衰减较快。与此不同,LA132 水性粘结剂的溶胀效应相对较小,且粘结力较强。我们的实验结果显示 LA132 水性粘结剂对镍板的剥离强度是 PVDF 的 5 倍,并且溶胀效应较小。所以,更适合用于体积变化较大的负极中。

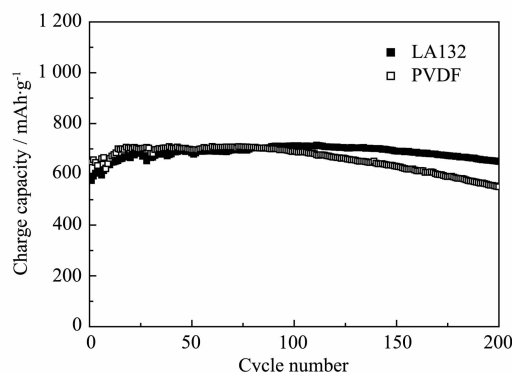


图 5 粘结剂种类对复合材料电极循环稳定性的影响(粘结剂含量 10wt%)

Fig.5 Influence of binder (10wt%) type on the cycle performance of the NP-Si/graphite/PVC-derived C composite(2:3:4)

图 6 是使用 2 种不同粘结剂 PVDF 和 LA132 的电极充放电特性比较图。首次嵌锂过程在 0.3 V 以下有很长的倾斜电压平台,其对应复合材料的嵌锂反应。而在 0.3~1.5 V 之间的倾斜台阶,在后续的循环中消失了,这部分容量对应的是 SEI 膜的形成以及材料中残余氧化物所消耗的不可逆容量。从图中可以看出,用 LA132 粘结剂时,材料的首次可逆容量与最大可逆容量相差比较大。用 PVDF 粘结剂时,首次可逆容量与最大可逆容量比较接近。主要原因是水性粘结剂难以渗透和吸收电解液,硅在该粘

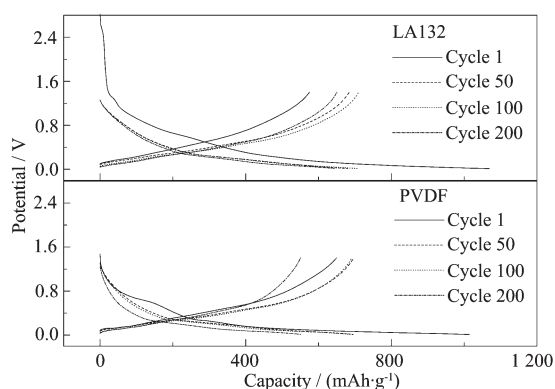


图 6 粘结剂种类对复合材料电极充放电特性的影响(粘结剂含量 10wt%)

Fig.6 Charge and discharge profiles for NP-Si/graphite/PVC-derived C composite with different binders (10wt%)

剂中相对难于活化。硅在首次循环中没有足够活化,随着充放电的进行,复合材料中锂离子扩散通道被打开,活性体的利用率提高。

鉴于使用 LA132 粘结剂复合材料循环性能有明显改善,为进一步优化电极的电化学性能,对 LA132 粘结剂的用量进行了选择,图 7 比较了 8wt%, 10wt% 和 12wt% 粘结剂含量对循环性能的影响。粘结剂含量过高影响电极的循环性能,但粘结剂的量不足也会导致活性物质与集流体的脱离,循环性能变差。粘结剂含量为 10wt% 的电极具有最好的循环性能,此电极 200 次循环容量几乎没有衰减。

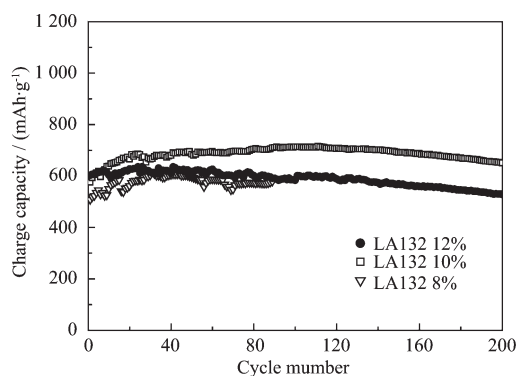


图 7 不同 LA132 含量的复合材料电极的循环性能比较

Fig.7 Influence of binder content on the cycle performance of the NP-Si/graphite/PVC-derived C composite ($m_{\text{NP-Si}}:m_{\text{graphite}}:m_{\text{PVC-C}}=2:3:4$)

3 结 论

采用两步高能球磨、酸蚀处理和碳包覆制成多孔硅/石墨/碳复合材料。电化学测试结果表明,多孔

硅/石墨/碳复合材料相比纳米硅/石墨/碳复合材料有更好的循环稳定性,可能的原因是多孔硅颗粒中的纳米孔结构在很大程度上缓解了硅在充放电过程中的体积变化。同时,复合体组成配比、热解碳前驱物、粘结剂种类和用量也会对材料的电化学性能产生较大的影响。其中以使用 10wt% 的 LA132 粘结剂的电极 200 次循环以后充电容量保持在 $649.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 几乎没有衰减。良好的电化学性能表明多孔硅/石墨/碳复合材料有望成为新一代锂离子电池负极材料。从应用的角度看,这种材料的首次充放电效率有待进一步提高。

参考文献:

- [1] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. *J. Power Sources*, **2000**, **88**(2):278~281
- [2] Piao T H, Park S M, Doh C H. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**:2794~2798
- [3] Chang Y C, Sohn H J. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**:50~58
- [4] Wang G X, Yao J, Liu H K. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2004**, **7**(8):A250~A253
- [5] Dimov N, Kugino S, Yoshio M. *Electrochim. Acta*, **2003**, **48**:1579~1587
- [6] Kim B C, Uono H, Sato T, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **172**:33~37
- [7] HUANG Ke-Long(黄可龙), ZHANG Ge(张戈), LIU Su-Qin(刘素琴), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(11):2075~2079
- [8] HE Ze-Qiang(何则强), XIONG Li-Zhi(熊利芝), XIAO Zhuo-Bing(肖卓炳), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(2):254~257
- [9] Patel P, Kim I S, Kumta P N. *Mater. Sci. Eng. B*, **2005**, **116**:347~352
- [10] Kim J H, Kim H, Soh H J. *Electrochem. Commun.*, **2005**, **7**:557~561
- [11] Zhang Y, Fu Z W, Qin Q Z. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:484~491
- [12] WANG Zhong(王忠), TIAN Wen-Huai(田文怀), LIU Xiao-He(刘小鹤), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(4):661~665
- [13] Yang J, Wang B F, Wang K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **6**(8):A154~A156
- [14] Hasegawa T, Mukai S R, Shirato Y, et al. *Carbon*, **2004**, **42**:2573~2579
- [15] QI Zhi(齐智), WU Feng(吴锋), *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(2):257~260
- [16] Moni K D, Prashant N K. *J. Power Sources*, **2006**, **158**(11):557~563
- [17] Heon Y L, Sung M L. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:465~469
- [18] Wen Z S, Yang J, Wang B F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2003**, **5**:165~168