

机械化学法原位合成硅/锡二元储锂母体复合负极材料的研究

杨学林^{*1} 张露露¹ 游 敏¹ 温兆银² 汪 清¹

(¹ 三峡大学机械与材料学院, 宜昌 443002)

(² 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 以高活性、低熔点金属锂为还原剂, 在惰性气氛保护下分别将一氧化硅和氧化亚锡还原为单质硅和锡。通过调节球磨参数并加入适量助磨剂有效抑制因金属锂熔化导致的物料结块现象, 得到将纳米硅、锡颗粒均匀分散在含锂化合物基体中的二元储锂母体复合材料。通过该方法得到的复合材料中硅、锡颗粒粒径明显小于商品化的纳米硅和纳米锡, 不仅能最大限度降低硅、锡颗粒的体积效应, 避免纳米粉体的分散工序, 且能大大降低材料的制备成本。交流阻抗和充放电循环测试显示, 金属锡作为另一种储锂母体既能为复合材料提供部分可逆容量, 也能有效降低活性物质颗粒之间的电荷转移电阻, 改善材料的循环稳定性。复合材料经过 30 次循环后仍能释放出高达 550 mAh·g⁻¹ 的可逆容量, 容量保持率为 84%。

关键词: 硅; 锡; 复合材料; 负极; 锂离子电池

中图分类号: O613.72; O614.122; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1320-05

Synthesis of Si/Sn Binary Lithium-storage Host Composite Anode Materials by *in-situ* Mechanochemical Reaction

YANG Xue-Lin^{*1} ZHANG Lu-Lu¹ YOU Min¹ WEN Zhao-Yin² WANG Qing¹

(¹ College of Mechanical and Material Engineering, Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

(² Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract: A binary lithium-storage composite anode material containing nano-sized silicon and tin particles was synthesized by an *in-situ* mechanochemical reaction using silicon monoxide, tin monoxide as oxidants and lithium metal as reductant. Compared with other silicon-containing or tin-containing composites using commercial silicon and tin powders as active particles, the as-obtained composite could deliver a reversible capacity of 550 mAh·g⁻¹ for up to 30 cycles with capacity retention above 84%. The superior electrochemical properties were attributed to small absolute volume changes of nano-sized lithium-storage particles, narrow distribution of nano-sized particles and improvement of electric contact between active particles after addition of tin particles.

Key words: silicon; tin; composites; anode; lithium-ion battery

由于硅负极在充放电时存在巨大的体积效应使其无法得以实际应用, 减小硅颗粒尺寸以降低其在嵌/脱锂过程中产生的绝对体积变化是硅负极研究的一个重要方向^[1-4]。已有的研究表明, 如果将硅颗粒降低到微米或纳米级就能显著地改善其循环性能。目前在这方面的研究多以纳米(<100 nm)硅粉

为储锂母体, 将其均匀分散在另一种体积变化不明显的非活性相(如无定形碳)中以避免硅颗粒在反复充放电过程中重新团聚发生“电化学烧结”, 并产生新的体积效应^[5]。激光烧蚀法是制备纳米硅粉的常用方法^[6], 而复杂的制备工艺和较低的产率使得将这种高制备成本的纳米硅粉应用于锂电池的规模

收稿日期: 2008-04-22。收修改稿日期: 2008-06-12。

国家自然科学基金(No.50672114)、国家“863”计划(No.2006AA03Z232)和湖北省教育厅(No.D20081304)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xlyang@ctgu.edu.cn

第一作者: 杨学林, 男, 35 岁, 副教授, 研究方向: 能源材料。

化生产不具有现实意义;利用化学反应原位生成纳米硅颗粒的同时将其均匀分散在其他组分中将是一种便捷、有效的制备纳米硅复合材料的技术。该类研究目前在国际上开展的较少,将一氧化硅预先和石墨球磨混匀,之后加入到呋喃甲醇中进行炭化处理,再通过高温($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$)歧化分解,得到纳米硅、硅氧化物(SiO_x)和碳组成的复合材料,材料的可逆容量高达 $700\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[7];利用一氧化硅和金属铝球磨反应生成纳米硅和氧化铝,再与石墨混合后加入到煤焦油沥青中进行炭化处理,得到的复合材料循环性能也有所改善,性能的改善被归因于纳米硅的高度分散、石墨的添加和碳包覆等因素^[8];以高活性金属锂为还原剂,在惰性气氛保护下将一氧化硅还原为纳米($<10\text{ nm}$)硅颗粒并分散在 Li_4SiO_4 等含锂化合物基体中,得到的新型硅基复合材料可在不同充放电倍率下稳定地释放出 $400\sim 700\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量^[9];用氧化亚锡替代一氧化硅进行上述机械化学反应也能得到相应的锡基复合材料,然而材料的可逆容量和循环稳定性都不如硅基复合材料^[10]。

本文将在我们已有研究工作的基础上,通过调节球磨参数和添加助磨剂控制球磨过程中硅、锡颗粒的产生及生长,得到将纳米硅、锡颗粒均匀分散在含锂化合物基体相中的硅/锡二元储锂母体复合材料,并借助于不同的研究手段,对复合材料的组成、结构及电化学性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 复合材料的制备

将一氧化硅颗粒(99.99%,国药集团化学试剂有限公司)与金属锂箔(99.9%,昆明永年锂业)按照 5:7 的物质的量之比混合后,加入 3wt% 的助磨剂(石墨粉),再与不锈钢球($\varphi\ 12\text{ mm}$ 、 $\varphi\ 8\text{ mm}$ 各半数)按照 1:16 的质量比一起置于不锈钢球磨罐中,在充满氩气的手套箱(MK-100,MIKROUNA)中密封后取出,进行间歇球磨($475\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,GN-2,沈阳科源),球磨周期为 0.5 h。球磨过程持续 10 h 后,按照硅、锡物质的量之比 10:1 的比例混入氧化亚锡,继续进行间歇球磨。球磨总时间达到 30 h 后,将物料从球磨罐中取出并置于红外灯下烘烤 24 h,得到硅/锡二元储锂母体复合材料。

1.2 复合材料物相及相貌表征

用 RINT-2000 粉末 X-射线粉末衍射仪(日本,Rigaku)分析复合材料的物相组成。铜靶, $K\alpha_1$ 射线

($\lambda=0.15406\text{ nm}$),扫描速度为 $10^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,加速电压 40 kV,电流强度 100 mA。

采用透射电子显微镜(日本,日立 H-7500)观察样品的形貌及颗粒的分布情况。

1.3 复合材料电极制备及电化学性能测试

将复合材料、导电剂乙炔黑(AB)和聚偏四氟乙烯(PVdF)按照 85:10:5 的质量比在溶剂(NMP)中混合,其中 PVdF 是以 $0.02\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 NMP 溶液形式加入。得到的浆料借助于自动涂膜器(AFA-II,上海现代环境公司)涂布于铜箔($18\text{ }\mu\text{m}$)上,经红外干燥后制成直径为 14 mm 的电极片并压片(压力为 6 MPa),然后在 120°C 下真空干燥 8 h。

将电极片转移至手套箱中组装电池。以金属锂为对电极和参考电极,Celgard 2400 为隔膜组装成 2025 型扣式电池,电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 (EC+DMC)(LB-301,张家港国泰华荣公司)。采用恒流充放电模式,电流密度为 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,终止电压范围为 $0.02\sim 1.5\text{ V}$ 。交流阻抗测试在 CHI 614 电化学工作站上进行,频率扫描范围:0.001~100 000 Hz,交流振幅 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 材料的物相及形貌分析

图 1 为球磨不同时间段物料的 X-射线衍射图。从中可以看出,一氧化硅、金属锂及石墨球磨 10 h 后,在 2θ 角 28.36° 、 47.36° 、 56.10° 、 69.18° 和 76.30° 处的衍射峰与单质硅标准图谱(PDF 89-2749)中的 (111)、(220)、(311)、(400) 和 (331) 晶面对应,其他衍射峰则对应于单斜 Li_4SiO_4 相,没有出现二氧化硅相的衍射峰说明球磨过程中一氧化硅与金属锂之间发生了反应(1),而没有发生硅的歧化反应^[9];加入氧化亚锡后球磨 10 h,硅和 Li_4SiO_4 相衍射峰强度减弱,说明机械碰撞使得颗粒细化或出现了部分无定形相。此时,在 2θ 角 30.63° 、 32.01° 和 44.89° 处的衍射峰对应于金属锡标准图谱(PDF 89-2958)中的 (200)、(101) 和 (211) 晶面,证实氧化亚锡已被金属锂还原。氧化亚锡与金属锂之间的机械化学反应结果显示,二者之间发生了简单的氧化-还原反应(2);为了提高机械化学反应中单质硅和金属锡的产率,继续将物料球磨 10 h,此时,单质硅和金属锡的衍射峰强度都显著减弱。根据谢乐公式估算,单质硅和金属锡颗粒在 (111) 和 (211) 晶面方向的晶粒尺寸分别为 10 nm 和 18 nm,远低于其他复合材料中广泛使用

的商品化纳米硅粉和纳米锡粉。以这种原位生成的纳米颗粒作为储锂母体,不仅可以使活性颗粒在反复嵌/脱循环中产生的绝对体积变化最大限度降低,且球磨过程中同时产生的其他含锂化合物作为基体相也能有效抑制纳米颗粒重新团聚,避免发生“电化学烧结”,使得复合材料能够稳定地释放出可逆容量。

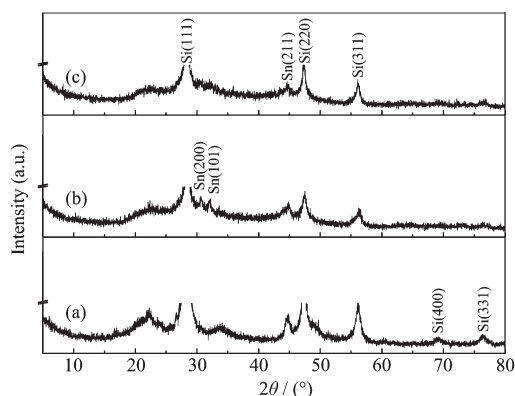


图 1 SiO、SnO 与金属锂混合球磨不同时间所得物料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of composite milled for different time (a) (SiO+Li) 10 h, (b) (SiO+Li+SnO) 20 h and (c) (SiO+Li+SnO) 30 h

图 2 为硅/锡二元储锂母体复合材料的透射电镜照片。从中可以看出,经过球磨、烘烤后硅、锡分散在含锂化合物中形成了粒径小于 10 μm 的球形颗粒。这种粉体符合负极材料制备电极时的球形度及粒度要求,有望得到理想的电化学性能。

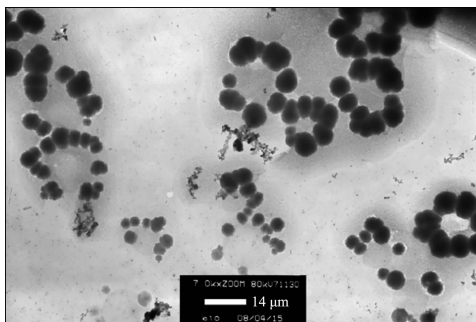


图 2 硅/锡二元储锂母体复合材料的透射电镜照片

Fig.2 TEM image of Si/Sn binary lithium-storage host composite

2.2 球磨过程的热力学分析

高能球磨是一种适用于大规模合成纳米材料和复合材料的有效手段,它能够引发一些在高温下

才能进行的化学反应,因此也被称为“机械化学反应”^[10]。球磨球及球磨球和球磨罐之间的高速碰撞将能量传递给物料,从而引发相变或化学反应。原位生成的纳米颗粒继续生长受到机械干扰,最终只能均匀分散在其他产物相中,因此,机械化学法是一种制备锂离子电池复合负极材料的理想方法。

将反应(1)和反应(2)中各种物质的热力学数据^[11]代入吉布斯-亥姆霍兹公式^[12]可计算出上述反应的摩尔吉布斯自由能变与温度的关系为:

$$\begin{aligned} \Delta G_{m(1)}^{\ominus} &= 1.86T - 0.13T \ln T + 8.76 \times 10^{-5} T^2 + 4.51 \times 10^3 T^{-1} - \\ &\quad 1.88 \times 10^{-9} T^3 - 2719.0 \quad (298 \sim 454 \text{ K}) \\ &= 1.52T - 6.70 \times 10^{-2} T \ln T + 1.08 \times 10^{-6} T^2 + 7.09 \times \\ &\quad 10^3 T^{-1} - 4.18 \times 10^{-11} T^3 - 2725.9 \quad (454 \sim 1200 \text{ K}) \\ \Delta G_{m(2)}^{\ominus} &= 0.178T - 0.0233T \ln T + 2.37 \times 10^{-5} T^2 + 950.95 T^{-1} - \\ &\quad 365.7 \quad (298 \sim 454 \text{ K}) \\ &= 0.064T - 0.00226T \ln T + 5.18 \times 10^{-6} T^2 + \\ &\quad 1812.03 T^{-1} - 6.41 \times 10^{-10} T^3 - 367.79 \quad (454 \sim 504 \text{ K}) \\ &= -0.0999T - 0.00869T \ln T + 3.887 \times 10^{-6} T^2 + \\ &\quad 1661.55 T^{-1} - 6.41 \times 10^{-10} T^3 - 367.9 \quad (505 \sim 700 \text{ K}) \\ &= 0.106T - 0.00932T \ln T + 3.887 \times 10^{-6} T^2 + \\ &\quad 1812.03 T^{-1} - 6.41 \times 10^{-10} T^3 - 369.1 \quad (700 \sim 1200 \text{ K}) \end{aligned}$$

图 3 为根据上述关系绘制的摩尔吉布斯自由能变-温度曲线。从中可以看出,2 个反应在室温下均能自发进行,且反应(1)的自由能变比反应(2)更负,即单质硅应该较金属锡更容易生成,但在实际球磨过程中由于一氧化硅结块会阻碍反应进行,金属锡反而更容易得到。由于金属锡的理论容量(992 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)远小于单质硅的理论容量(4200 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),锡的引入必然会对复合材料的可逆容量带来损失,因此,为了尽可能提高单质硅的产率,在球磨过程

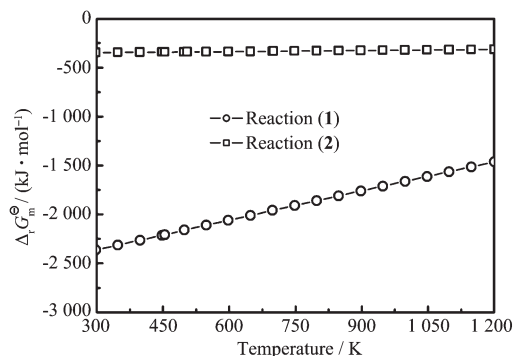


图 3 球磨过程中反应(1)和反应(2)的摩尔吉布斯自由能变随温度变化曲线

Fig.3 Dependence of free energy changes on temperature for reaction (1) and (2) during milling process

中使反应(1)优先进行,金属锡则借助于物料中残留金属锂和氧化亚锡间的反应得到。从图 3 中还可以看出,反应(1)的摩尔吉布斯自由能随温度升高而增大,说明对物料进行后续热处理不利于单质硅产率的提高,只能改善复合材料中各组分间的结合状态;虽然提高温度对反应(2)的摩尔吉布斯自由能变影响不大,但由于金属锡的熔点较低(505 K),热处理过程中纳米锡颗粒极易熔化后汇聚成大颗粒,对材料的循环性能不利。

2.3 复合材料的交流阻抗分析

图 4 比较了采用机械化学法制备的硅基复合材料和硅/锡二元储锂母体复合材料电极与金属锂组成的半电池在开路状态下的交流阻抗图谱。在开路状态下,两种材料对应电池的阻抗图谱均由一个高频区域的半圆和一段低频区域的斜线构成。半圆与活性物质颗粒之间电荷转移阻抗单元对应,斜线则对应于锂离子在材料体相中的扩散阻抗^[13]。硅/锡二元储锂母体复合材料颗粒间的电荷转移电阻($R=140\ \Omega$)仅为硅基复合材料颗粒间电荷转移电阻($R=270\ \Omega$)一半左右,这说明少量金属锡颗粒的存在能弥补硅基复合材料电极在嵌锂初期电子电导不高的不足。更为重要的是,在锂离子脱嵌过程的后期,随着锂-硅合金向单质硅的转变,活性物质颗粒体积收缩会影响电极导电网络的完整性,金属锡颗粒的存在则可为电子电导提供补偿,最终促进锂离子从锂-硅合金完全脱出,提高循环效率^[14,15]。

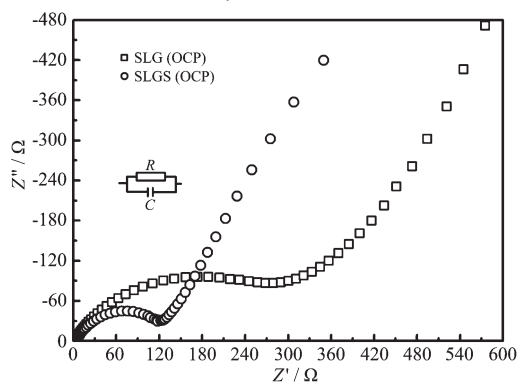


图 4 硅基复合材料和硅/锡二元储锂母体复合材料电池开路状态下交流阻抗图谱

Fig.4 Ac profile of Li/electrolyte/anode unit cells using Si-based composite (SLG) and Si/Sn binary lithium-storage host composite (SLGS) as active materials

2.4 复合材料的充放电性能

图 5 为硅基复合材料和硅/锡二元储锂母体复合材料电极第 1、2 次循环电压曲线。硅基复合材料

首次嵌、脱锂容量分别为 951 和 $770.4\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率为 81% 。首次嵌锂时,从 $1.2\ \text{V}$ 到 $0.1\ \text{V}$ 间倾斜的电压“平台”与活性物质颗粒表面 SEI 膜的形成及残留氧化物的不可逆还原过程有关,锂与硅的合金化反应对应于 $0.1\ \text{V}$ 以下的电压平台^[16]。第 2 次嵌锂电压曲线较首次明显正移,这与首次嵌锂时晶态硅的无定形化转变有关。加入金属锡后,复合材料首次嵌、脱锂容量下降到 831.6 和 $623.1\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率为 74.9% ,容量降低是因为金属锡的原子量远大于单质硅,而其理论储锂容量则低于单质硅。与硅基复合材料首次嵌锂电压曲线相比,硅/锡二元储锂母体复合材料首次嵌锂在 $1.2\sim 0.1\ \text{V}$ 间的不可逆容量更小,说明用于形成 SEI 膜的锂离子消耗量有所降低。在硅/锡二元储锂母体复合材料的制备过程中没有对物料进行真空热处理,球磨后残留的金属锂对材料制浆过程中的粘度调节不利。将球磨好的复合材料暴露在空气中用红外灯烘烤,残留的金属锂将逐步转化为 Li_2CO_3 ,并与球磨过程中生成的其他含锂化合物一起构成单质硅和金属锡颗粒的缓冲基体。图 6 为硅/锡二元储锂母体复合材料前 2 次循环的容量微分-电压曲线。从中可以看出,首次嵌锂在 $1.2\sim 0.1\ \text{V}$ 之间没有象其他硅基复合材料那样的宽峰,说明作为 SEI 膜形成过程中电解液在电极表面分解的产物之一,由物料中残留的金属锂生成的 Li_2CO_3 能够抵消部分不可逆锂消耗。第 2 次脱锂的容量微分-电压曲线与首次几乎重合,显示该材料电极在经历首次循环后锂离子脱嵌环境未发生显著改变,可逆性能优异。

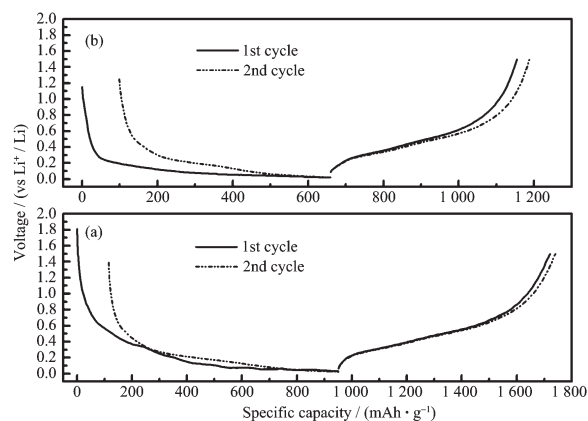


图 5 硅基复合材料(a)和硅/锡二元储锂母体复合材料(b)电极前两次循环电压曲线比较

Fig.5 Discharge and charge profiles of (a) Si-based composite and (b) Si/Sn binary lithium-storage host composite electrodes at different cycles

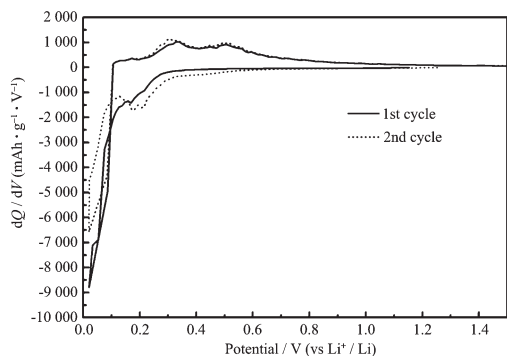


图 6 硅/锡二元储锂母体复合材料电极第 1、2 次循环的容量微分-电压曲线

Fig.6 Differential capacity vs cell potential curves of Si/Sn binary lithium-storage host composite electrodes on the 1st and 2nd cycles

图 7 为硅/锡二元储锂母体复合材料容量、库仑效率与循环次数之间的关系曲线。首次循环后,材料的嵌锂容量下降,脱锂容量上升,库仑效率提高到 93.9%。材料在前几次循环时容量上升通常被认为是电极经历了一个“活化”过程,该过程与电解液在活性物质颗粒中的逐渐渗透有关^[7]。此后,随着循环次数增加,嵌、脱锂容量先保持相对稳定,再进入缓慢衰减阶段,但库仑效率始终保持在 96%以上。经历 30 次循环后,材料仍能释稳定地放出高达 551 mAh·g⁻¹ 的可逆容量,容量保持率为 88.4%。与纯硅粉负极经过 5 次循环就损失 90% 以上的可逆容量相比,硅/锡二元储锂母体复合材料虽然首次循环可逆容量较低,但材料的循环稳定性却得到了大幅提高,有望作为新型锂离子电池负极材料使用。

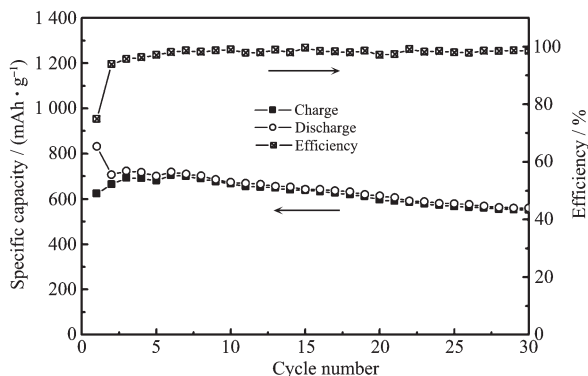


图 7 硅/锡二元储锂母体复合材料容量和库仑效率随循环次数变化曲线

Fig.7 Relationship between specific capacity, coulombic efficiency and cycle number for Si/Sn binary lithium-storage host composite electrode

3 结 论

采用机械化学法原位合成了可将单质硅(10

nm)和金属锡颗粒(18 nm)分散在含锂化合物基体中的硅/锡二元储锂母体复合材料。复合材料在 0.02~1.5 V 间进行恒流充放电,首次脱锂容量为 623.1 mAh·g⁻¹,循环 30 次后的可逆容量为 551 mAh·g⁻¹。材料循环性能的改善是由于纳米储锂母体颗粒微弱的绝对体积变化及金属锡对活性物质颗粒之间电子电导的贡献。

参考文献:

- [1] Li H, Huang X, Chen L, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**,2(11):547~549
- [2] Li H, Huang X, Chen L, et al. *Solid State Ionics*, **2000**,**135**: 181~191
- [3] Ryu J H, Kim J W, Sung Y E, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**,7(10):A306-A309
- [4] Weydanz W J, Wohlfahrt-Mehrens M, Huggins R A. *J. Power Sources*, **1999**,**81~82**:237~242
- [5] Vaughney J T, Keplar K D, Vissers D R, et al. *Proceedings of the Abstracts of the Ninth International Meeting on Lithium Batteries*, Poster 1, Tues 82, Edinburgh, Scotland, July, **1998**.
- [6] Werwa E, Seraphin A A, Chiu L A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**,**64**:1821~1823
- [7] Moritaz T, Takami N. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(2):A425~A430
- [8] Lee H Y, Le S Man. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**:465~469
- [9] Yang X, Wen Z, Xu X, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**164**: 880~884
- [10] Patel P, Roy S, Kim I L. *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**,**111**:237~241
- [11] YE Da-Lun(叶大伦). *Handbook of Thermodynamic Data for Applied Inorganic Material*(实用无机物热力学数据手册). Beijing: Metallurgic Industry Press, **1981**.
- [12] FU Xian-Cai(傅献彩), SHEN Wen-Xia(沈文霞), YAO Tian-Yang(姚天扬). *Physical Chemistry*(物理化学(第四版)). Beijing: Higher Education Press, **1993**.
- [13] Wang C, Appleby A J, Little F E. *Electrochim. Acta*, **2001**, **46**(12):1793~1813.
- [14] YANG Xue-Lin(杨学林), WEN Zhao-Yin(温兆银), ZHANG Lu-Lu(张露露), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(Wuji Cailiao Xuebao), **2007**,**23**(12):2054~2058.
- [15] PU Wei-Hua(蒲薇华), REN Jian-Guo(任建国), WAN Chun-Rong(万春荣), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(Wuji Cailiao Xuebao), **2004**,**19**(1):86~92
- [16] Liu Y, Hanaia K, Yang J, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **168**:61~68
- [17] Shin H, Corno J A, Gole J L, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **139**:314~320