

碳热还原原位合成锂离子电池硅/碳复合负极材料研究

张鹏昌¹ 杨学林^{*1} 余德馨¹ 石长川¹ 温兆银²

(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: 以二氧化硅和蔗糖为原料, 通过高能球磨和后续热解原位制备硅/碳复合材料。采用 X 射线衍射仪(XRD)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对其进行了表征, 得到的纳米(小于 50 nm)硅颗粒均匀地分散于无定形碳基体中。复合材料电极电化学测试显示, 循环 50 次其可逆容量仍保持在 650 mAh·g⁻¹ 以上, 平均每次容量衰减率仅为 0.27%。优异的电化学性能主要归因于原位生成的纳米硅颗粒处于无定形碳基体中对其体积变化具有良好的缓冲作用及纳米硅颗粒周围的石墨相对于导电性的改善。

关键词: 硅; 蔗糖; 原位碳热还原; 锂离子电池

中图分类号: O613.72; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)05-0898-05

Synthesis of Silicon/Carbon Composite Anode Prepared by *in-situ* Carbothermal Reduction for Lithium Ion Batteries

ZHANG Peng-Chang¹ YANG Xue-Lin^{*1} YU De-Xin¹ SHI Chang-Chuan¹ WEN Zhao-Yin²

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

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

Abstract: Silicon/carbon composites have been successfully synthesized via high-energy mechanical milling and following pyrolysis of silicon monoxide/sucrose mixture. X-ray diffraction (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) are used to evaluate the composite, indicating that the obtained nano-sized (less to 50 nm) crystal silicon particles are homogenously dispersed in carbon matrix. The cycling performance of the composites is excellent, and reversible capacity is 650 mAh·g⁻¹ after 50 cycles with average capacity fading ratio of 0.27% per cycle. Small absolute volume changes of *in-situ* formed nano-silicon particles, better buffering effect of carbon matrix and enhanced electrical conductivity are responsible for the superior electrochemical performance.

Key words: silicon; sucrose; *in-situ* carbothermal reduction; lithium ion batteries

2009 年哥本哈根气候大会使人们更加意识到清洁能源的重要性。锂离子电池以其优越的性能已成为手机、笔记本电脑和数码相机等便携式电子产品的主导电源, 将逐步拓展为电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)用电源。目前锂离子电池负极材料是改性天然石墨和人造石墨, 其理论比容量只有 372 mAh·g⁻¹, 因此人们一直在寻找新型高比容量负极材料。单质硅因比容量高(4200 mAh·g⁻¹)、嵌脱锂

电位理想而成为研究热点, 但其在充放电过程中的体积变化会加速容量衰减。通过减小硅颗粒尺寸^[1]、制备硅基薄膜^[2-3]、将硅分散于一种活性/非活性基体中^[4-6]、碳包覆^[7-10]以及通过控制硅颗粒的形貌如纳米线^[11-12]、纳米管^[13]、巢形纳米球^[14]、多孔硅^[15]等均能改善其电化学性能。通过化学反应原位合成纳米硅并将其分散在缓冲基体中形成复合材料则能在抑制绝对体积变化的同时显著改善材料的循环稳定性^[16-18]。

收稿日期: 2010-11-22。收修改稿日期: 2010-12-24。

国家自然科学基金(No.50972075)、教育部科学技术研究重点(No.209083)和湖北省教育厅产学研合作重大(No.CXY2009A004)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xlyang@ctgu.edu.cn

本文采用碳热原位还原法制备纳米硅(小于 50 nm)并将其分散在碳基体中的方法得到硅/碳复合材料,分别用 X-射线衍射和高分辨透射电镜对材料的物相和形貌进行表征,并对不同硅含量复合材料的电化学性能进行了系统研究。

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)和蔗糖(分析纯)混合后与不锈钢钢球按照质量比 1:16 置于不锈钢球磨罐中,在充满氩气的手套箱(Super 1220/750,MIKROUNA)中密封后球磨 7 h。然后,在 N_2 气氛下,将球磨后物料分别在 200 $^{\circ}C$ 和 900 $^{\circ}C$ 下烧结 2 h 和 3 h,随炉冷却后置于玛瑙研钵中研磨、过筛。按照上述工艺制备的含硅质量分数为 20%、50%、60%和 80%的复合材料分别标记为 20Si/80C、50Si/50C、60Si/40C 和 80Si/20C。

1.2 复合材料物相及形貌表征

用 X'Pert PRO X-射线衍射仪(荷兰, PANalytical B.V.)分析复合材料的物相组成, Cu 靶, $K\alpha_1$ 射线($\lambda=0.154\ 059\ 8\ nm$),扫描范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$,加速电压为 40 kV,管电流为 40 mA。

用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2010)分析复合材料的微观形貌并确认复合材料中的物相。

1.3 复合材料电极制备及电化学性能测试

将复合材料与乙炔黑(DENKA, 日本)混合后,加入含有聚偏二氟乙烯(PVdF, 法国 KYNAR-HSV900)的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 上海)溶液($0.02\ g\cdot mL^{-1}$),复合材料、乙炔黑和 PVdF 的质量比为 3:1:1。得到的浆料借助于自动涂膜器(AFA-II, 上海现代环境工程公司)涂布于铜箔($18\ \mu m$)上,经红外干燥后冲成直径为 14 mm 的电极片并压片(压力为 6 MPa),然后在 120 $^{\circ}C$ 下真空干燥 8 h。

将复合材料电极转移到充满氩气的手套箱(MIKROUNA, $<1\ mg\cdot L^{-1}\ H_2O$, $<1\ mg\cdot L^{-1}\ O_2$)中,然后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 $1\ mol\cdot L^{-1}\ LiPF_6/(EC+DMC)$ 溶液(LB-301, 张家港国泰华荣新材料有限公司)。充放电性能测试在电池测试系统(LAND CT2001A, 武汉金诺电子有限公司)上进行,充放电模式为:先将电池恒流(0.15 mA)放电至 0.02 V,静置 1 min 后再恒流(0.15 mA)充电至 1.5 V。放

电对应嵌锂过程,充电对应脱锂过程。

2 结果与讨论

2.1 材料的物相及形貌分析

图 1 为 SiO₂、20Si/80C、50Si/50C、60Si/40C 和 80Si/20C 的 XRD 图。从图中可以看出 4 种复合材料的 XRD 图中均有单质硅的衍射峰,说明 SiO₂ 已被蔗糖热解生成的碳成功还原,但与 SiO₂ XRD 图相比可知,复合材料在 $2\theta=10^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 范围内仍有一个宽峰,说明该还原反应进行不彻底, SiO₂ 仍有残余。此外,复合材料中出现的石墨相衍射峰说明蔗糖在高温热解过程中生成的无定形碳发生了部分石墨化。对比 4 种复合材料的 XRD 图可知,石墨相和单质硅的强度有所不同,这是由复合材料中硅碳比不同引起的。复合材料衍射图中其它杂质峰与球磨过程中含铁化合物的引入有关。

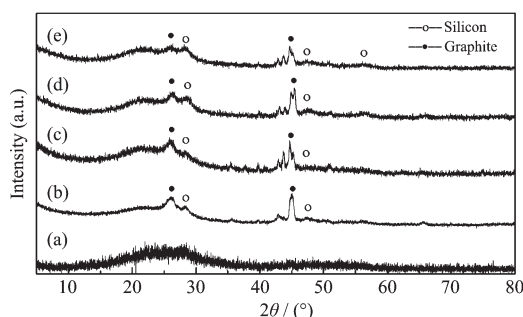


图 1 (a) SiO₂、(b) 20Si/80C、(c) 50Si/50C、(d) 60Si/40C 和 (e) 80Si/20C 复合材料样品的 X-射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of (a) SiO₂, (b) 20Si/80C, (c) 50Si/50C, (d) 60Si/40C and (e) 80Si/20C composite samples

图 2 为 20Si/80C 复合材料的 TEM 和 HRTEM 照片。从 TEM 照片中可看出,代表单质硅的黑色颗粒(小于 50 nm)均匀分散在灰色基体中。而从 HRTEM 照片中还可以看出,纳米硅颗粒表面紧密包覆有石墨层(厚度 1~2 nm)后分散在无定形相基体中。纳米硅颗粒可以最大限度降低反复嵌/脱锂过程中的绝对体积变化。石墨相的存在进一步证实无定形碳在高温热解过程中发生了石墨化,这与材料的 X-射线衍射图结果相符。石墨包覆层与硅颗粒间的接触效果较其它通过物理方法制备的硅/石墨复合材料更好,这使得硅颗粒在电化学嵌脱锂过程中产生的电荷能够借助于高电导性石墨层进行快速传递,克服了由于电阻过大引起的电极容量快速衰减等问题。

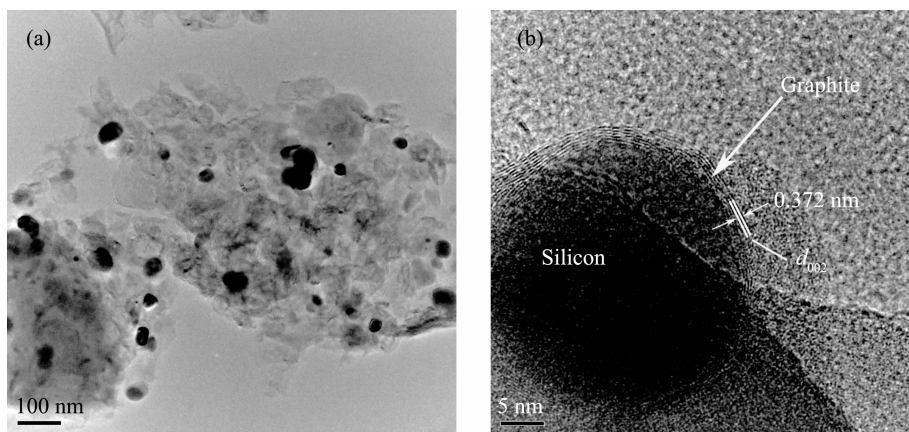


图 2 20Si/80C 复合材料的(a)透射电镜和(b)高分辨透射电镜照片

Fig.2 (a) TEM and (b) HRTEM images of 20Si/80C composite

2.2 复合材料的电化学性能分析

图 3 为不同组分复合材料的充放电曲线。材料首次放电时在 1.5~0.1 V 电压范围内的斜坡曲线对应的是锂离子嵌入无定形碳的反应、活性物质表面 SEI(Solid Electrolyte Interface)膜的形成以及锂与残余 SiO 的还原反应,0.1 V 以下的嵌锂平台则对应硅与锂的合金化反应^[19]。除首次放电曲线外,随后的

放电曲线基本重合,表明首次放电形成的 SEI 膜较稳定,没有因 SEI 膜破裂产生新的不可逆容量。从图中还可以看出,首次放电不可逆容量随着硅含量增加而减少,而充电曲线随着硅含量的增加变得更平、更长,说明降低复合材料中的碳含量有助于提高循环效率和材料的可逆容量。

图 4 为 20Si/80C 复合材料的容量微分曲线。在

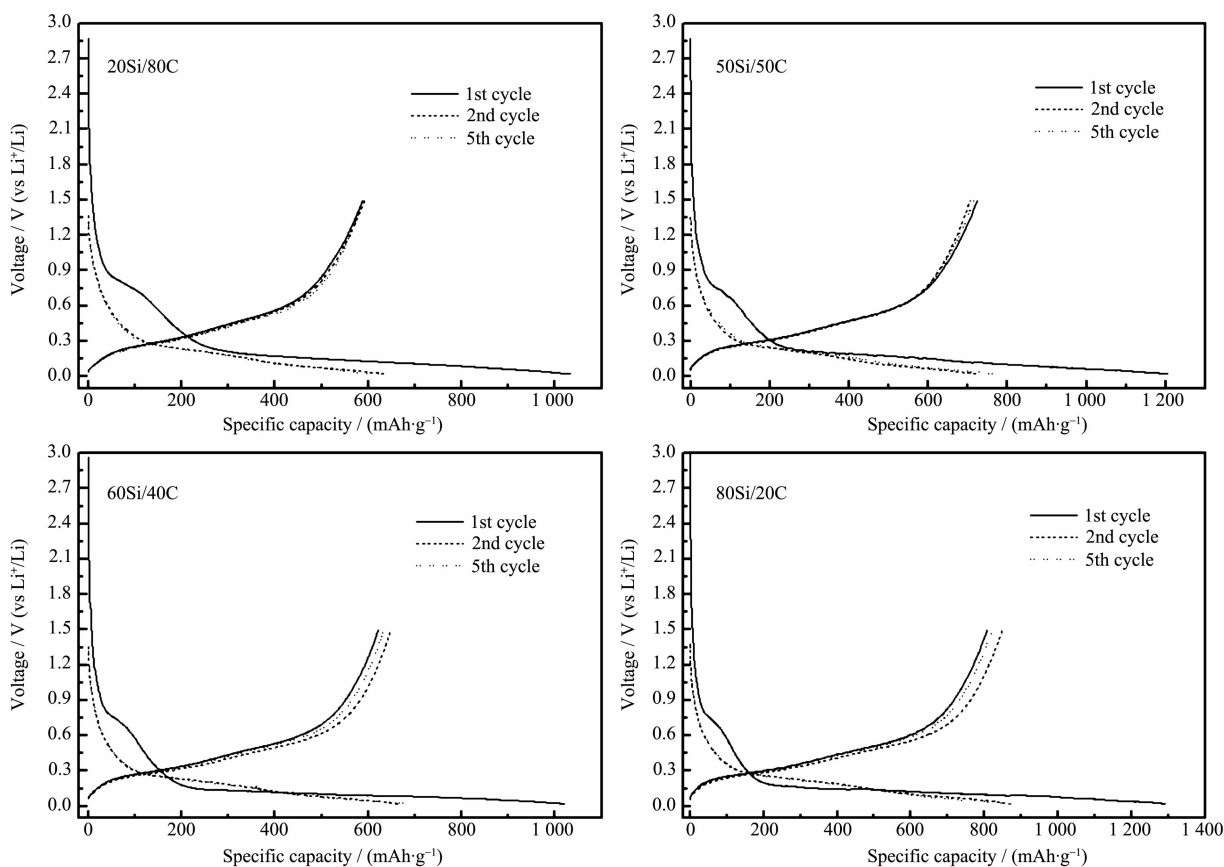


图 3 不同组成硅/碳复合材料的充放电曲线

Fig.3 Discharge/charge curves of silicon/carbon composite electrodes with different silicon/carbon ratios

首次循环过程中,在0.6~0.9 V的范围内有一个宽的还原峰,在0.1 V附近有一个尖锐的还原峰。前者在后续还原扫描过程中消失,对应的是电极表面SEI膜的形成^[19],后者对应的是硅从晶态到无定形态的转变^[20]。与首次循环相比,从第二次循环开始,在0.24和0.09 V处各出现一个还原峰,这与无定形 Li_xSi 相之间的相转变过程有关^[21];在所有充电过程中,0.27和0.48 V处均有一个氧化峰,对应于 Li_xSi 相的去合金化过程。经过100次循环后,虽然氧化还原峰强度略有下降,但峰位无明显移动,说明材料经历长期循环后仍保持了良好的结构稳定性。

图5比较了不同硅含量复合材料的循环性能。

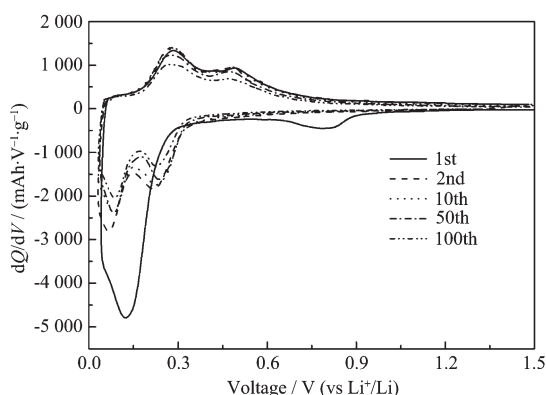


图4 20Si/80C复合材料的容量微分曲线

Fig.4 Differential capacity curves of 20Si/80C composite electrode at different cycles

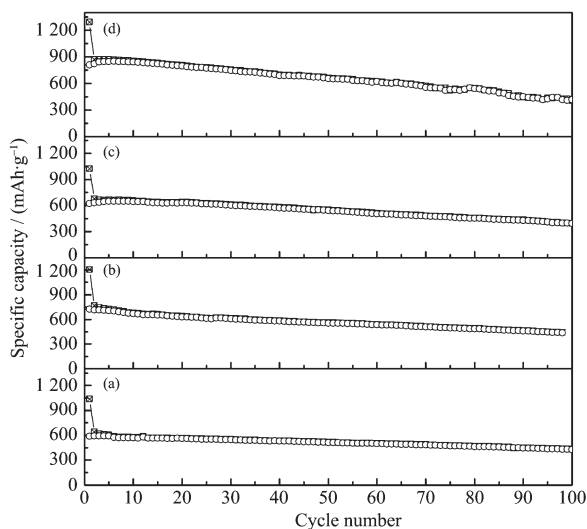


图5 硅/碳复合材料的循环性能比较(a) 20Si/80C、(b) 50Si/50C、(c) 60Si/40C和(d) 80Si/20C

Fig.5 Cyclic performances of (a) 20Si/80C, (b) 50Si/50C, (c) 60Si/40C and (d) 80Si/20C composite electrodes

20Si/80C、50Si/50C、60Si/40C和80Si/20C首次放电比容量分别为1035.2、1207、1021.7和1291.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库仑效率均低于70%。较高的不可逆容量主要归因于SEI膜形成及残余 SiO 还原带来的锂消耗。从图5可看出,20Si/80C复合材料的循环稳定性比其它材料更好,平均每次容量衰减率仅为0.27%。由于该复合材料中的硅颗粒远小于其它工艺制备的硅基复合材料中的硅颗粒且分布更均匀,这样更有利于抑制硅的体积效应,且硅颗粒表面的石墨包覆层自身优异的导电性能能够确保颗粒间良好的电接触,正因为该复合材料同时针对硅负极体积效应大和导电性差两方面进行改性才为材料可逆容量稳定释放营造了良好的微观结构,有望应用于新型高容量锂离子电池中。

3 结 论

通过原位碳热还原制备了一系列硅/碳复合材料。复合材料中硅颗粒(小于50 nm)均匀地分散于无定形碳基体中。20Si/80C复合材料循环100次以后仍然有较高的可逆比容量,平均每次容量衰减率仅为0.27%。复合材料中硅含量不宜太高,过高的硅含量不利于硅颗粒的均匀分布。材料循环性能的提高主要归因于原位生成的纳米硅均匀分散于碳基体中对体积效应的有效缓冲及石墨相对材料导电性的改善作用。

参考文献:

- [1] Gao B, Sinha S, Fleming L, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**(11): 816-819
- [2] Bourderau S, Brousse T, Schleich D M. *J. Power Sources*, **1999**,**81-82**:233-236
- [3] FU Ping-Ping(伏萍萍), SONG Ying-Jie(宋英杰), ZHANG Hong-Fang(张宏芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(10):1823-1827
- [4] Wilson A M, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**,**142**(2): 326-332
- [5] Saint J, Morcrette M, Larcher D, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**(11):1765-1774
- [6] CHEN Xiao-Hong(陈晓红), SONG Huai-He(宋怀河), YANG Shu-Bin(杨树斌). *New Carbon Mater. (Xinxing Tan Cailiao)*, **2007**,**22**(3):235-241
- [7] Yoshio M, Wang H Y, Fukuda K J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(12):A1598-A1603

- [8] Ng S H, Wang J Z, Wexler D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(41):6896-6899
- [9] CHEN Li-Bao(陈立宝), XIE Xiao-Hua(谢晓华), WANG Ke(王可), et al. *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2007**, **31**(1):34-37
- [10] ZHENG Ying(郑颖), YANG Jun(杨军), TAO Liang(陶亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1882-1886
- [11] Chan C K, Peng H L, Liu G, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, **3**(1):31-35
- [12] FU Yan-Peng(傅焰鹏), CHEN Hui-Xin(陈慧鑫), YANG Yong(杨勇). *Electrochemistry(Dianhuaxue)*, **2009**,**15**(1):56-61
- [13] Park M H, Kim M G, Joo J, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**(11):3844-3847
- [14] Ma H, Cheng F Y, Chen J, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**(22):4067-4070
- [15] Bao Z H, Weatherspoon M R, Shian S, et al. *Nature*, **2007**, **446**(7132):172-175
- [16] Lee H Y, Lee S M. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**(5):465-469
- [17] YANG Xue-Lin(杨学林), ZHANG Lu-Lu(张露露), YOU Min(游敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(8):1320-1324
- [18] Yang X L, Wen Z Y, Xu X X, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**164**(2):880-884
- [19] Liu Y, Hanai K, Yang J, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**,**7**(10):A369-A372
- [20] Li H, Huang X J, Chen L Q, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**(1/2/3/4):181-191
- [21] Chou S L, Wang J Z, Choucair M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**(2):303-306