

文章编号: 1000-324X(2008)05-0917-06

球磨工艺对炭气凝胶 (CA)-SiO₂ 复合材料结构和电化学性能的影响

巢亚军¹, 原鲜霞¹, 马紫峰¹, 邓晓燕², 于文利¹

(1. 上海交通大学 化学工程系, 上海 200240; 2. 青岛科技大学 材料与环境科学学院, 青岛 266042)

摘要: 单纯的炭气凝胶 (CA) 与 SiO₂ 球磨后可以制得性能优异的复合材料 CA-SiO₂, 实验研究了球磨时间和球磨转速等工艺条件对 CA-SiO₂ 的结构和电化学性能的影响. 结果表明, 无定形态的 SiO₂ 与 CA 球磨后, 逐渐有晶粒细小的 Si 晶体析出, Si 的晶粒随球磨时间的延长或球磨转速的提高先减小然后增大, Si 的结晶度随球磨时间的延长或球磨转速的提高而增强, 但过长的球磨时间或过快的球磨转速均会导致材料中的晶体 Si 向非晶态转变; 球磨使材料中 C 的晶粒有所增大, 但球磨时间和球磨转速对 C 的晶粒大小没有明显的影响; CA-SiO₂ 中 Si 的结晶度越高、晶粒越小, 材料的嵌脱锂容量越高、充放电循环稳定性越好, 非晶态 Si 的存在不仅不利于锂离子在 CA-SiO₂ 中的嵌入和脱出, 而且会导致材料的循环稳定性变差. 将 CA-SiO₂ 用作锂离子电池负极材料时, 其最佳的制备工艺为: 以 400r/min 的速度球磨 10h.

关键词: 球磨工艺; CA-SiO₂ 复合材料; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A

Effects of Ball-Milling on Structure and Electrochemical Property of CA-SiO₂ Composite

CHAO Ya-Jun¹, YUAN Xian-Xia¹, MA Zi-Feng¹, DENG Xiao-Yan², YU Wen-Li¹

(1. Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. School of Materials and Environment Sciences, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Carbon aerogel (CA)-SiO₂ with excellent lithium insertion-extraction property could be prepared through ball-milling of carbon aerogel (CA) with SiO₂. Effects of ball-milling process including ball-milling time and ball-milling speed on structure and electrochemical property of CA-SiO₂ composite were investigated. The results show that ball-milling of amorphous SiO₂ with CA can crystallize Si with small particle size, the crystal size of Si increases with the extension of ball-milling time and the increase of ball-milling speed, and then decreases. The crystallization of Si can be improved by the extension of ball-milling time and the increase of ball-milling speed. However, ball-milling for too long time or at too high speed will result in transformation of crystal Si to amorphous. Little influence of ball-milling time and ball-milling speed is found on crystal size of C in the prepared CA-SiO₂, though ball-milling leads to some increase of C crystal size. CA-SiO₂ has higher capacity and better cycling stability when the silicon within this material shows higher crystallization and smaller crystal size. In contrast, amorphous Si is disadvantageous for lithium insertion-extraction in CA-SiO₂ which will lead to poorer cycling stability. The ball-milling speed of 400r/min and the ball-milling time of 10h are the best preparation parameters for CA-SiO₂ used as anode material of lithium-ion battery.

Key words: ball-milling technique; CA-SiO₂ composite; anode material; lithium-ion battery

收稿日期: 2007-11-07, 收到修改稿日期: 2007-11-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2007CB209705); 国家自然科学基金 (20776085, 20476055, 20471037); 上海市科委项目 (06SN07115, 065211020)

作者简介: 巢亚军 (1974-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 原鲜霞. E-mail: yuanxx@sjtu.edu.cn

1 引言

锂离子电池自 1990 年开发成功以来, 由于具有电压高、质量轻、比能量高、寿命长、无记忆效应、低污染等优点, 被公认为最具发展潜力的二次电池之一. 目前商业化的锂离子电池大多使用各类经过改性的石墨、石油焦、碳纤维、裂解碳和无序碳等作为负极材料. 这些材料在安全性能、循环性能等方面虽然较金属锂有很大改进, 但仍存在不少缺点. 比如: 理论容量偏低, 仅 372mAh/g ; 锂离子在其中的扩散速度较慢; 因嵌锂电位与金属锂相近, 大电流充电时容易在材料表面形成枝晶, 存在安全隐患. 因此, 开发新型负极材料成为提高锂离子电池性能的关键.

目前, 高容量负极材料的研究主要集中在 Si、Sn、Sb 等能与 Li 电化学合金化的金属及其氧化物, 该类材料可逆嵌脱 Li 的容量远大于常用的碳材料, 但由于其在嵌脱锂循环过程中要经历严重的体积膨胀和收缩, 从而造成材料的结构破坏、机械粉化和循环性能衰退, 因而导致该类材料无法在锂离子电池中真正实用. 用碳材料对该类材料进行表面包覆处理或与之混合后进行高能球磨, 通常可以大大改善其稳定性, 但离实际应用仍有很大距离.

炭气凝胶 (CA) 作为具有导电性的气凝胶, 具

有孔隙率高、孔隙尺寸小、比表面积大、电导率高、孔径大小及分布可控等特点^[1-3], 近年来逐渐受到锂离子电池研究者的广泛关注^[4-12]. 目前的研究结果表明, 纯的 CA 用作锂离子电池负极材料时综合性能不是很好^[8-11], 但当与 Si 或其他炭材料有效复合后可以在很大程度上改善其性能^[11,12]. SiO 作为目前锂离子电池负极材料研究的一个热点材料, 因具有超过 $1400\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论嵌脱锂容量, 常被用于改善容量较低但稳定性良好的负极材料的综合性能^[13-15], 但将之用于 CA 改性的研究目前尚未见报道. 本课题组的前期研究工作表明, 当将 CA 与 SiO 粉末按 1:1 的摩尔比高能球磨后可以获得具有良好的嵌脱锂综合性能的复合材料 CA-SiO. 在此基础上, 为了最优化 CA-SiO 的制备工艺, 本工作考察了制备 CA-SiO 的高能球磨过程中, 球磨时间和球磨转速对 CA-SiO 的结构和用作锂离子电池负极材料时电化学性能的影响.

2 实验

2.1 样品制备

CA 的制备过程示意于图 1, 具体为: 将间苯二酚、甲醛、无水 Na_2CO_3 和去离子水按一定比例配成溶液, 混合均匀后分装于安瓶中封口, 依次置于

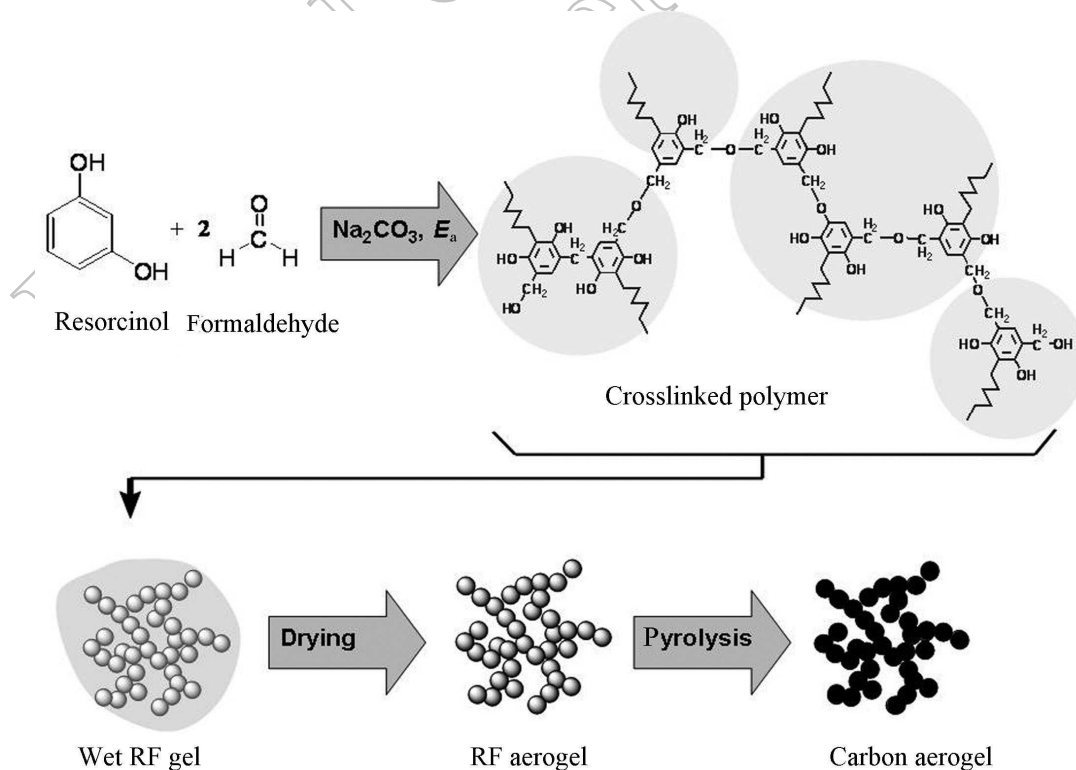


图 1 CA 制备过程示意图

Fig. 1 A schematic diagram of CA synthesis

室温 1d、50°C 水浴 1d 和 90°C 水浴 5d 进行溶胶-凝胶缩聚反应, 之后经 1% 的三氟乙酸老化、丙酮置换、超临界 CO₂ 干燥等过程制得有机气凝胶. 最后将有机气凝胶在 800 mL·min⁻¹ 流量的 N₂ 保护下, 以 1.5°C·min⁻¹ 的速率升温至 950°C 恒温炭化 3h, 冷却至室温得 CA. 所有药品和试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司. 将摩尔比为 1:1 的 SiO₂ (过 325 目筛的暗红色粉末, 购自 Aldrich 化学公司) 和 CA, 用德国 Fritsch 公司的 Planetary Mono Mill P-6 型球磨机球磨制得复合材料 CA-SiO₂.

2.2 晶体结构表征

材料的晶体结构通过 XRD 进行表征, 测试采用日本岛津公司 (Shimadzu) 的 6000 型 X 射线衍射仪, 具体条件为: Cu K α 辐射源、40kV 工作电压、30mA 工作电流、20°~80° 之间以 6°·min⁻¹ 的速度连续扫描.

2.3 电化学性能测试

按质量比 92:8 称取活性物质 CA-SiO₂ 和溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF), 混合后在超声条件下搅拌 4h 制成均匀的浆料, 并涂覆于预处理过的铜箔上, 80°C 烘干 1h 后 120°C 真空干燥 5h 制得负极片. 然后在氩气保护的手套箱 (M.Braun) 中, 以金属锂片为对电极、1mol/L LiPF₆/EC-DMC(1:1) 为电解液、Celgard @-2700 为隔膜, 组装成 2025 型钮扣式电池.

实验电池的恒电流充放电性能测试采用武汉 Land CT-2001A 型多通道锂离子电池测试仪, 充放电电流密度为 100 mA·g⁻¹, 充放电截止电压为 0~1.8V.

3 结果和讨论

3.1 球磨时间的影响

为了确定合适的球磨时间, 在固定其他工艺条件不变的情况下, 考察了球磨转速为 400r/min 时球磨时间对复合材料 CA-SiO₂ 结构和电化学性能的影响.

图 2 为不同球磨时间制得 CA-SiO₂ 的 XRD 图谱, 可以看出, 无定形态的 SiO₂ 与 CA 球磨后, 逐渐有晶粒细小的 Si 晶体析出. 在球磨过程的前 10h 范围内, Si 的结晶度随球磨时间的延长而增大, 但当球磨时间延长至 20h 时, 晶态的 Si 会向非晶态转变. 由图 2 中的数据求得的各样品中 Si 和 C 的晶粒尺寸列于表 1. 可以看出, 球磨使样品中 C 的晶粒有所增大, 但球磨时间对 C 晶粒的大小影

响不大; CA-SiO₂ 中因球磨析出的 Si 的晶粒随球磨时间的延长先减小后增大, 在球磨时间为 10h 时达到最小; 球磨 5h 和 20h 的 CA-SiO₂ 中虽然晶态 Si 的晶粒尺寸相当, 但从图 2 可以看出, 后者含有较多的非晶态 Si.

不同球磨时间制得 CA-SiO₂ 的首次充放电曲线见图 3, 其中各样品的首次充、放电容量和不可逆容量损失列于表 2. 可以看出, 球磨 10h 所得复合材料 CA-SiO₂ 的首次嵌锂容量和脱锂容量均最高、不可逆容量损失最小, 其次是球磨 5h 所得材料, 球磨 20h 所得复合材料 CA-SiO₂ 的首次嵌锂容量和脱锂容量均最低、不可逆容量损失最大. 因此, 可以认为复合材料 CA-SiO₂ 中 Si 的结晶度和晶粒尺

表 1 不同球磨时间制得 CA-SiO₂ 中 C 和 Si 的晶粒尺寸
Table 1 Crystal sizes of C and Si in CA-SiO₂ synthesized with various ball-milling times

Ball-milling time/h	5	10	20	CA	SiO ₂
Crystal size/nm	C 13.67	13.69	13.73	11.01	—
	Si 11.11	8.97	11.09	—	—

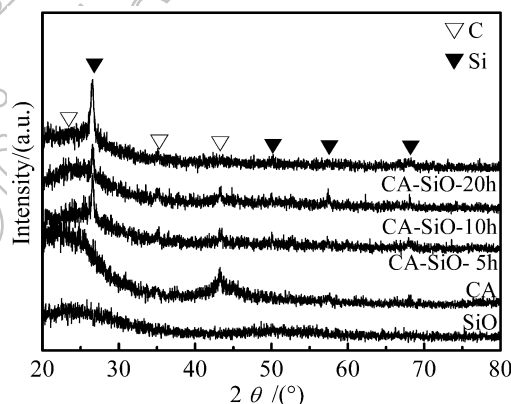


图 2 不同球磨时间制得 CA-SiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of CA-SiO₂ synthesized with various ball-milling times

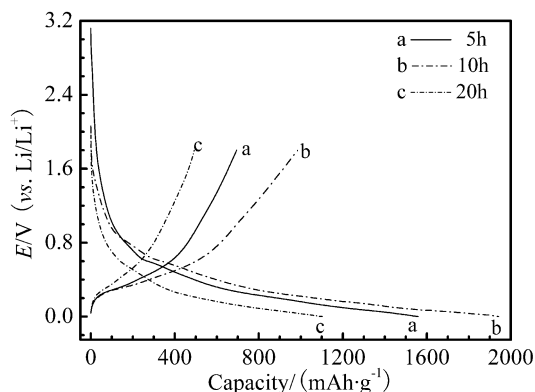


图 3 不同球磨时间制得 CA-SiO₂ 的首次充放电曲线

Fig. 3 The first cycle charge-discharge curves of CA-SiO₂ synthesized with various ball-milling times

表 2 不同球磨时间制得 CA-SiO 的首次充、放电容量和不可逆容量损失

Table 2 The first cycle charge-discharge capacity and irreversible capacity loss of CA-SiO synthesized with various ball-milling times

Ball-milling time/h	First charge capacity /mAh·g ⁻¹	First discharge capacity /mAh·g ⁻¹	Irreversible capacity loss in the first cycle/%
5	1558.5	694.1	55.5
10	1942	984.6	49.3
20	1102.5	481.1	56.4

寸对材料的电化学充放电性能有重要影响, 结晶完好的 Si 晶体的存在有利于 CA-SiO 中锂离子的嵌入和脱出, 从而有利于提高其锂离子充放电容量. 相反, 非晶态 Si 的存在却有不利的作用. 同时, CA-SiO 中 Si 的晶粒越小越有利于提高锂离子在 CA-SiO 中的充放电容量.

图 4 为不同球磨时间制得 CA-SiO 的循环性能曲线. 由图可知, 经 10h 球磨制得的 CA-SiO 不仅具有最高的可逆嵌脱锂容量, 而且具有最好的循环稳定性, 其 30 次充放电的容量保持率为 76.2%; 经 20h 球磨制得的 CA-SiO 的可逆嵌脱锂容量仅为球磨 10h 所得材料的大约 50%, 而且循环稳定性较差, 30 次充放电的容量保持率只有 60.9%; 经 5h 球磨制得的 CA-SiO 虽然首次可逆容量高达近 700mAh·g⁻¹, 但循环稳定性很差, 仅 10 次充放电循环后容量只剩下 30%. 分析其主要原因, 可能是因为 5h 的球磨时间不足以使 CA 和 SiO 充分混合均匀, 而且两者之间的结合不很紧密稳定, 因而在充放电循环的初期, 其较高的可逆嵌脱锂容量主要得益于 SiO 及材料中少量 Si 的高容量特性, 但随着循环次数的增加, SiO 和 Si 显著的体积效应很难得到缓冲而发挥了主要作用, 因而导致材料 CA-SiO 的容量急剧下降, 稳定性变差; 10h 球磨和 20h 球磨所得材料之所以具有较 5h 球磨材料更稳定的循环性能, 主要是因为经过 10h 甚至更长时间的充分球磨后, CA-SiO 中的碳材料 CA 和 SiO 及球磨过程中生成的 Si 之间达到了充分的均匀混合和紧密结合, 因而在锂离子充放电循环过程中能够有效地抑制或缓减材料中 SiO 和 Si 的体积效应, 使 CA 稳定的锂离子可逆嵌脱循环性能发挥主要作用; 10h 球磨和 20h 球磨所得材料容量和循环稳定性的差别主要来源于后者中非晶 Si 的存在, 其不仅不利于材料中锂的嵌入和脱出, 而且可能

具有相对于晶体 Si 更大的体积效应, 因而导致材料的稳定性较差. 同时, 过长的球磨时间可能会导致材料中部分组分的偏析, 也是 20h 球磨材料循环稳定性较差的一个可能原因.

3.2 球磨转速的影响

为了确定合适的球磨转速, 在固定其他工艺条件不变的情况下, 考察了球磨时间为 10h 时, 球磨转速对复合材料 CA-SiO 结构和电化学充放电性能的影响.

图 5 为不同球磨转速制得 CA-SiO 的 XRD 图谱, 可见, 当球磨转速 ≤400r/min 时, 无定形态的 SiO 与 CA 球磨后均有晶粒细小的 Si 晶体析出, Si

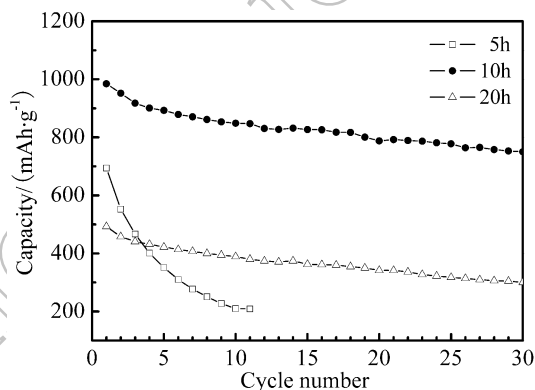


图 4 不同球磨时间制得 CA-SiO 的循环性能

Fig. 4 Cycling performance of CA-SiO synthesized with various ball-milling times

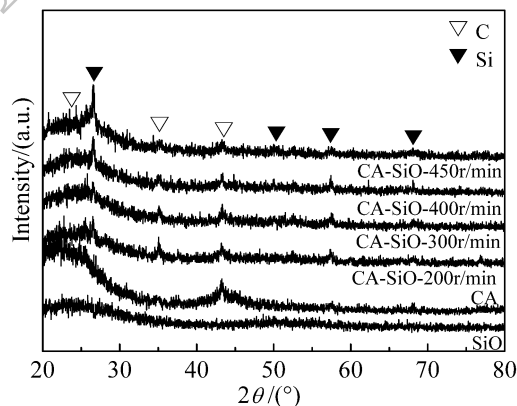


图 5 不同球磨转速制得 CA-SiO 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of CA-SiO synthesized at various ball-milling speeds

表 3 不同球磨转速制得 CA-SiO 中 C 和 Si 的晶粒尺寸

Table 3 Crystal sizes of C and Si in CA-SiO synthesized at various ball-milling speeds

Ball-milling speed/r·min ⁻¹	200	300	400	450	CA	SiO
Crystal size/nm	C 13.67	13.54	13.69	13.71	11.01	—
	Si 14.89	8.99	8.97	11.12	—	—

的结晶度随球磨转速的增加而增大. 但当球磨转速增加至 450r/min 时, CA-SiO₂ 中 Si 的结晶度变差, 向非晶态转变. 由图 5 中的数据求得的各样品中 Si 和 C 的晶粒尺寸列于表 3. 可以看出, 球磨使样品中 C 的晶粒有所增大, 但球磨转速对 C 晶粒的大小影响不大, 不同转速制得的 CA-SiO₂ 中 C 的晶粒大小相当; CA-SiO₂ 中因球磨析出的 Si 的晶粒随球磨转速的增加先减小后增大, 在球磨转速为 400r/min 时达到最小.

不同球磨转速制得 CA-SiO₂ 的首次充放电曲线见图 6, 其中各样品的首次充、放电容量和不可逆容量损失列于表 4. 可以看出, 当球磨转速 ≤ 400 r/min 时, 所得 CA-SiO₂ 的首次嵌、脱锂容量随球磨转速的增大而增加, 首次不可逆容量损失随球磨转速的增大而减小, 当球磨转速继续增加至 450r/min 时, 所得 CA-SiO₂ 的首次嵌、脱锂容量均明显减小, 首次不可逆容量也有所增加. 同样说明了复合材料 CA-SiO₂ 中 Si 的结晶度越高、晶粒越小越有利于锂离子在其中的嵌入和脱出, 从而有利于提高其锂

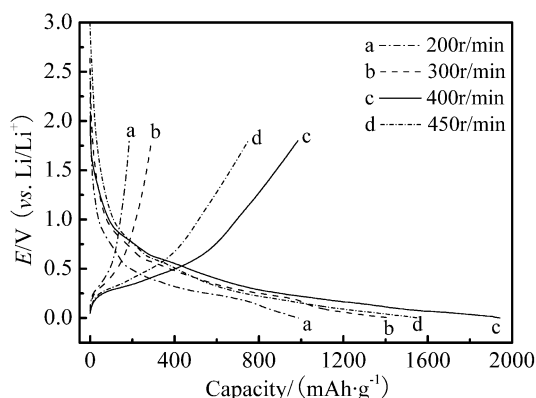


图 6 不同球磨转速制得 CA-SiO₂ 的首次充放电曲线
Fig. 6 The first cycle charge-discharge curves of CA-SiO₂ synthesized at various ball-milling speeds

表 4 不同球磨转速制得 CA-SiO₂ 的首次充、放电容量和不可逆容量损失

Table 4 The first cycle charge-discharge capacity and irreversible capacity loss of CA-SiO₂ synthesized at various ball-milling speeds

Ball-milling speed /r·min ⁻¹	First charge capacity /mAh·g ⁻¹	First discharge capacity /mAh·g ⁻¹	Irreversible capacity loss in the first cycle/%
200	987.1	185.0	81.3
300	1421.5	290.6	79.6
400	1942.0	984.6	49.3
450	1553.4	749.3	51.8

离子充放电容量.

图 7 为不同球磨转速制得复合材料 CA-SiO₂ 的循环性能曲线. 由图可知, 以 200r/min 和 300r/min 的球磨转速制备的 CA-SiO₂ 不仅首次嵌脱锂容量较低, 而且循环稳定性极差, 仅 3~4 次充放电循环后容量即降至 100mAh·g⁻¹ 以下; 以 400r/min 和 450r/min 的球磨转速制备的 CA-SiO₂ 虽然 30 次循环的容量保持率非常接近 (分别为 76.2% 和 76.9%), 但 400r/min 制备的材料具有较高的可逆嵌脱锂容量, 前 30 次充放电循环均高出 150mAh·g⁻¹ 以上. 分析其原因, 可能是因为较低的球磨转速 (200r/min 和 300r/min) 不足以提供将 CA 和 SiO₂ 均匀、紧密、稳定复合所需要的能量, 因而导致材料混合不充分, 不能有效缓减材料中的 Si 和 SiO₂ 在充放电过程中所经历的体积效应; 相反, 较高的球磨速度 (400r/min 和 450r/min) 可以提供足够的能量将 CA 和 SiO₂ 充分均匀地混合, 并形成稳定的相互包覆或均匀分散的复合结构, 因而有利于抑制或缓减复合材料 CA-SiO₂ 在充放电过程中的体积效应, 从而达到改善其循环稳定性的目的.

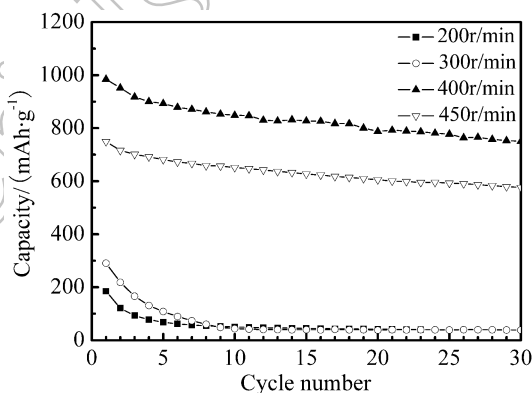


图 7 不同球磨转速制得 CA-SiO₂ 的循环性能
Fig. 7 Cycling performance of CA-SiO₂ synthesized at various ball-milling speeds

4 结论

无定形态的 SiO₂ 与 CA 球磨后, 逐渐有晶粒细小的 Si 晶体析出, Si 的晶粒随球磨时间的延长或球磨转速的提高先减小后增大, Si 的结晶度随球磨时间的延长或球磨转速的提高而增大, 但球磨时间过长或球磨转速过高会导致材料中晶态的 Si 向非晶态转变; 球磨使材料中 C 的晶粒有所增大, 但球磨时间和球磨转速对 C 的晶粒大小没有明显的影响. 在本研究所考察的球磨时间和球磨转速范围内, 当固定球磨转速为 400r/min 时, 球磨 10h 的

CA-SiO 中 Si 的结晶度最高、晶粒最小, 当固定球磨时间为 10h 时, 以 400r/min 的转速制得的 CA-SiO 中 Si 的结晶度最高、晶粒最小; 球磨使 CA-SiO 中 C 的晶粒从 11.01nm 增大到 13.54~13.73nm.

CA-SiO 中 Si 的结晶度和晶粒大小对材料的嵌脱锂性能有重要影响. Si 的结晶度越高、晶粒越小, CA-SiO 的嵌脱锂容量越高、充放电循环稳定性越好. 然而, 非晶态 Si 的存在不仅不利于锂离子在 CA-SiO 中的嵌入和脱出, 而且会导致材料的循环稳定性变差.

在本实验的研究范围内, 以 400r/min 的速度球磨 10h 制得的 CA-SiO 具有最佳的锂离子充放电性能.

参考文献

- [1] Pekala R W. Low density resorcinol-formaldehyde aerogels. US Patent, 4873218, 1989.
- [2] Pekala R W. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24** (9): 3221-3227.
- [3] Pekala R W, Farmer J C, Alviso C T, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **225** (1): 74-80.
- [4] Yuan X, Chao Y J, Ma Z F, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2007, **9** (10): 2591-2595.
- [5] Lee K T, Lytle J C, Ergang N S, *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15** (4): 547-556.
- [6] Jung Y S, Lee K T, Ryu J H, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152** (7): A1452-A1457.
- [7] Wang G X, Yang L, Bewlay S L, *et al.* *J. Power Sources*, 2005, **146** (1-2): 521-524.
- [8] Chao Y J, Yuan X, Ma Z F. *Electrochimica Acta.*, 2008, **53** (9): 3468-3473.
- [9] 解德滨, 沈 军, 秦仁喜, 等. 材料导报, 2005, **19** (5): 271-273.
- [10] 夏三字, 陈晓红, 宋怀河. 北京化工大学学报, 2006, **33** (2): 46-49.
- [11] Hasegawa T, Mukai S R, Shirato Y, *et al.* *Carbon*, 2004, **42**: 2573-2579.
- [12] Wang G X, Ahn J H, Yao Jane, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2004, **6** (7): 689-692.
- [13] Kima J H, Sohna H J, Kimb H, *et al.* *J. Power Sources*, 2007, **170** (2): 456-459.
- [14] Moritaz T, Takami N. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (2): A425-A430.
- [15] Zhang T, Gao J, Zhang H P, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**: 886-889.