

高性能锂离子电池 SiO/C/G 复合负极材料研究

石长川¹, 杨学林¹, 张露露¹, 周永涛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、蔗糖及天然石墨为原料, 通过高能球磨和热解工艺制备了电化学性能优异的 SiO/C/G 复合负极材料。采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的物相和形貌进行了表征。所制备的复合材料中, 纳米 SiO 颗粒(<50 nm)被无定形碳粘结并均匀分散在石墨鳞片上。电化学性能测试表明, 该复合材料 100 次循环后, 可逆容量高达 1108.9 mAh/g, 容量保持率为 103.8%。优异的电化学性能主要归因于纳米 SiO 颗粒在无定形碳基体中的均匀分布、无定形碳基体的缓冲作用和石墨相对复合材料导电性能的改善。

关键词: SiO/C/G; 天然石墨; 负极; 锂离子电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

High-performance SiO/C/G Composite Anode for Lithium Ion Batteries

SHI Chang-Chuan¹, YANG Xue-Lin¹, ZHANG Lu-Lu¹, ZHOU Yong-Tao¹, WEN Zhao-Yin²

(1. College of Mechanical and Material Engineering, Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Silicon monoxide/carbon/graphite (SiO/C/G) composite with high capacity and excellent cycling performance has been successfully synthesized via high-energy mechanical milling and followed pyrolysis of silicon monoxide/sucrose/natural graphite mixture. The phase composition and morphology of the samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Nano-sized (<50 nm) SiO particles were bonded by amorphous carbon and homogeneously dispersed on graphite flakes in the as-prepared composite. After 100 cycles, the composite electrode kept a reversible capacity of 1108.9 mAh/g with the capacity retention of 103.8%. Uniform distribution of SiO particles in the amorphous carbon matrix, better buffering effect of carbon matrix and enhanced electrical conductivity are responsible for the superior electrochemical performance.

Key words: SiO/C/G; natural graphite; anode; lithium ion battery

锂离子电池因其具有能量密度大、开路电压高、循环寿命长及无污染等优点, 已成为便携式电子产品中最广泛采用的二次电池^[1-2]。但是, 随着便携式电子产品小型化发展及锂离子电池在航空、军事及汽车产业中的需求日益旺盛, 电池的容量和能量密度均亟待大幅度提高。目前, 商品化锂离子电池主要采用具有优异循环性能的改性天然石墨和人造石

墨作为其负极材料, 但因其理论比容量较低(LiC₆ vs 372 mAh/g), 因此人们对于新型高比容量、长循环寿命负极材料寄予厚望^[3-4]。

SiO 负极材料因具有高的比容量(2400 mAh/g)及优异的循环性能而受到人们的广泛关注, 有望作为锂离子电池石墨化碳材料的替代产品^[5-7]。然而将 SiO 作为锂离子电池负极材料, 其可逆性能并不理

收稿日期: 2012-11-07; 收到修改稿日期: 2013-02-22

基金项目: 国家自然科学基金(50972075, 51272128); 湖北省杰出青年基金(2011CDA093)

National Natural Science Foundation of China(50972075, 51272128); Excellent Youth Foundation of Hubei Province (2011CDA093)

作者简介: 石长川(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: clbx0729@126.com

通讯作者: 杨学林, 副教授. E-mail: xlyang@ctgu.edu.cn

想,这是由于硅的本征电导率低以及硅基材料在锂离子嵌/脱的过程中体积变化巨大(80%~400%)两个因素所引起的^[8-10]。针对上述问题,近年来,研究人员对 SiO_x 基负极材料进行了广泛的研究^[3, 7, 11-18],包括利用聚乙烯醇、聚糠醇等为有机物前驱体制备 SiO_x/C 复合材料^[3, 11],高能球磨法制备 SiO_x/G 复合材料并研究了不同粘结剂对其电化学性能的影响^[12-13],机械化学法原位合成 SiO_x/M(M=Li、Sn 等)复合材料^[14-15]以及利用 SiO 高温歧化反应、溶胶-凝胶法等制备具有核壳结构的 Si/SiO_x 复合材料^[16-18]等,制备工艺较为简单,但所得复合材料的整体容量偏低(600~800 mAh/g),且长期循环稳定性仍有待提高。

本研究以蔗糖、天然鳞片石墨为碳源,利用高能球磨法及高温热解工艺,制得了具有高容量且循环性能优异的 SiO/C/G 复合材料,分别用 X 射线衍射和扫描电镜对材料的物相和形貌进行表征,系统研究了不同质量硅、碳、石墨比例对复合材料电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

将一氧化硅(99.99%, Aladdin)、蔗糖(分析纯)和天然鳞片石墨(99%、~10 μm)混合后与不锈钢球按质量比 1: 20 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 5 h。然后,在氩气气氛下,将球磨后物料先后在 200℃ 和 900℃ 下烧结 2 h 和 3 h,随炉冷却后置于玛瑙研钵中研磨、过筛(~40 μm)。按照上述工艺,将 SiO、无定形碳和石墨质量分数之比为 x:y:z 的复合材料标记为 SCG-xyz。

1.2 材料的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)分析复合材料的物相组成(CuKα, λ=0.1540598 nm, 扫描范围为 10°~90°, 加速电压 40 kV, 管电流为 40 mA)。利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, JEOL)观察复合材料的微观形貌。

1.3 模拟电池制作

将复合材料与乙炔黑(DENKA, 日本)混合后,加入含有羧甲基纤维素钠(CMC, 分析纯、国药)的去离子水溶液中(质量分数 2.0%),复合材料、乙炔黑和 CMC 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)涂布于铜箔(18 μm)上,经红外干燥后冲成 φ 14 mm 的电极片并压片(压力为 10 MPa),然后在 120℃ 下真空干燥 12 h。

将复合材料电极片转移到充满氩气的手套箱(MIKROUNA, <1×10⁻⁶ H₂O, <1×10⁻⁶ O₂)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/L LiPF₆/(EC+DMC)溶液(LB-301, 张家港国泰华荣)。

样品的交流阻抗和循环伏安测试均在 CHI 614C 电化学分析仪(辰华, 上海)上进行:交流阻抗测试的频率范围为 0.01~100000 Hz;循环伏安测试扫描速率为 0.01 mV/s,扫描电压范围为 0~1.5 V。充放电性能测试在 CT2001A 电池测试系统(LAND, 武汉)上进行,测试条件为恒流充放电,测试电压范围为 0.02~1.5 V。

2 结果与讨论

2.1 材料的物相及形貌分析

图 1 为 SiO 原料和不同比例 SiO/C/G 复合材料的 XRD 图谱,从图中可以看出,所用的 SiO 原料中含有少量的晶态 SiO₂ 相;不同比例 SiO/C/G 复合材料中明显的石墨衍射峰也说明在球磨后天然石墨依然保持了良好的晶体结构,而且随着石墨含量的升高,其对应的衍射峰强度逐渐增大。另外,复合材料的 XRD 图谱中无单质硅的衍射峰,说明在 900℃ 的热解温度下, SiO 并未发生歧化反应,仍以无定形态存在。除了石墨的衍射峰外,复合材料衍射图谱中也出现了部分杂质衍射峰,这些衍射峰的出现主要与球磨过程中含铁化合物的引入有关。

图 2 为 SiO 原料、SCG-622 复合材料的 SEM 照片及其结构示意图。从图 2(a)、(b)中可看出, SiO 原料颗粒粒径较小(~100 nm),但易团聚成近球形大颗粒(10~20 μm)。由图 2(c)可知,球磨 5 h 后,石墨

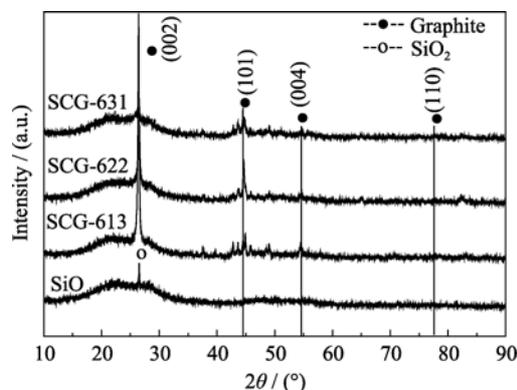


图 1 SiO 和不同比例 SiO/C/G 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of pure SiO and SiO/C/G composites with different ratios

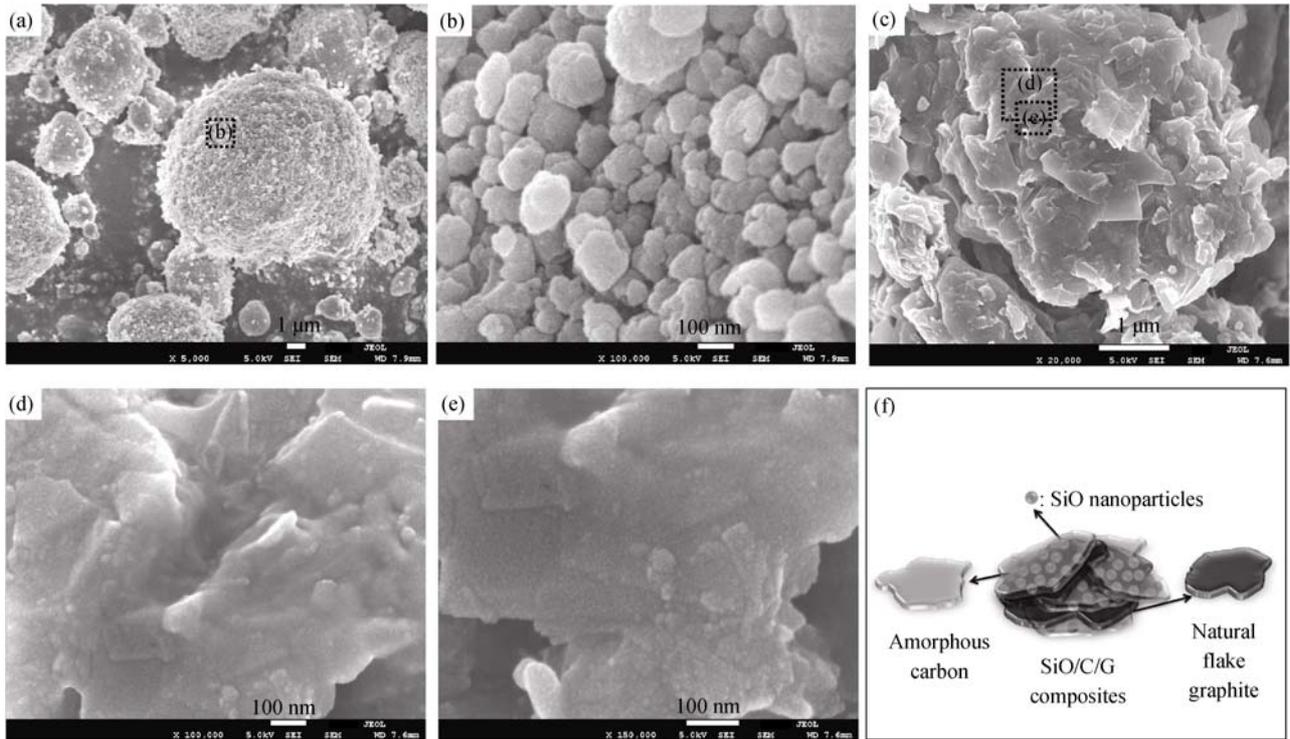


图 2 SiO 和 SCG-622 复合材料的扫描电镜照片及复合材料的结构示意图

Fig. 2 SEM images of (a)~(b) SiO, (b)~(e) SCG-622 composite, and (f) the structure schematic drawing of composite

的片层结构依然存在, 并未被完全破坏。高温热解后, 石墨鳞片被无定形碳粘结在一起。

由图 2(d)和(e)可知, 经过球磨和高温热解后, 纳米 SiO 颗粒粒径进一步减小($<50\text{ nm}$), 且被无定形碳粘结并均匀分散在石墨鳞片上。一方面, SiO 颗粒粒径的减小, 可以最大限度降低反复嵌/脱锂过程中的绝对体积变化; 另一方面, 纳米 SiO 颗粒与鳞片石墨、无定形碳所形成的均匀、稳固的片层相间结构(图 2(f)), 不但能有效缓冲 SiO 在嵌/脱锂过程中的体积变化, 还可以改善石墨层与 SiO 颗粒间的接触效果, 使得 SiO 颗粒在电化学嵌/脱锂过程中积累的电荷能够借助于石墨层进行快速传递, 因此, 由电荷转移电阻过大引起的电极容量快速衰减现象有望得到有效抑制。图 3 为图 2(c)中所对应区域的能谱图(EDX, Energy Dispersive X-ray), 从图中可看出, C、Si、O 元素在复合材料中分布均匀, 说明了纳米 SiO 在石墨鳞片上具有良好的分散度, 可较好地解决 SiO 纳米颗粒的团聚问题。

2.2 材料的电化学性能分析

图 4 为 SiO 原料及 SCG-622 复合材料的循环伏安曲线。与 SiO 负极材料类似, 在首次嵌锂过程中, SCG-622 复合材料在 $0.6\sim 0.9\text{ V}$ 的范围内有一个宽的还原峰, 在 0 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

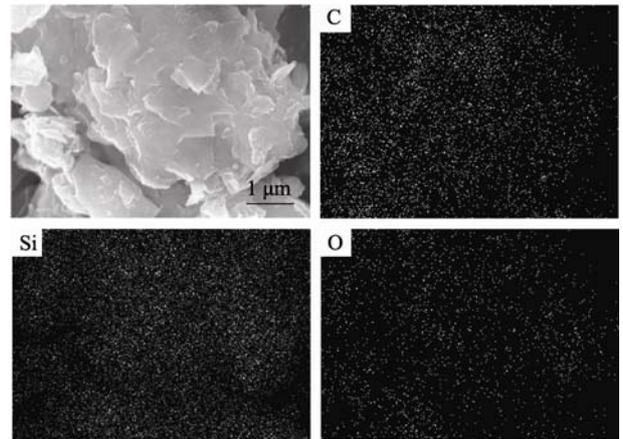


图 3 SCG-622 复合材料的能谱图

Fig. 3 EDX mapping images of SCG-622 composite

电极表面 SEI 膜的形成^[19], 后者对应的是硅大量嵌锂过程^[20]。后续循环过程中, 在 0.2 V 处出现一个新的还原峰, 且其峰值逐渐增大, 这与活性物质的活化过程有关, 对应于其比容量在循环过程中先增加的趋势。在反向阴极扫描过程中, SCG-622 复合材料在 0.34 和 0.52 V 处的氧化峰对应于 Li_xSi 相的去合金化过程, 其强度在后续循环过程中有所增加, 但峰位无明显移动, 说明材料在嵌/脱锂过程中保持了良好的结构稳定性。相较而言, SiO 负极材料只在 0.52 V 处出现了明显的氧

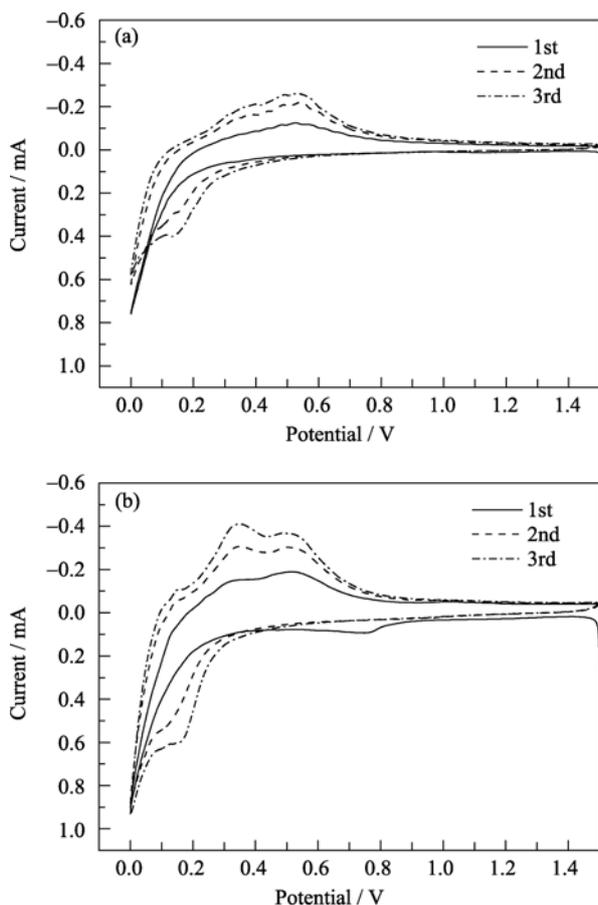


图 4 SiO 及 SCG-622 复合材料循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of (a) SiO and (b) SCG-622 composite electrode on the 1st, 2nd and 3rd cycles

化峰, 在 0.34 V 处的氧化峰并不明显, 说明其脱锂性能较差。

图 5 为 SiO 以及 SCG-622 复合材料在不同循环次数下的容量电压曲线。对于 SiO 原料, 其首次可逆容量为 920.2 mAh/g、首次库伦效率为 59.4%, 100 次循环后, 其可逆容量为 532.5 mAh/g, 容量保持率为 57.88%。其较低的首次库伦效率主要与 SiO 在首次循环时发生不可逆反应消耗 Li^+ 生成电化学惰性相 Li_2O 和 Li_4SiO_4 以及 SEI 膜形成有关 ($5\text{Si} + 6\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{SiO}_4 + 4\text{Si}$)。在第二次充电过程中, 电极材料发生活化现象, 其可逆容量有所增加。由于纳米 SiO 颗粒本征电导率低、易团聚且 Si 颗粒体积效应大, 在后续嵌/脱锂的过程中 Si 颗粒易粉化失效, 使 Si 颗粒间电化学接触丧失, 因此容量衰减明显。

对 SiO 原料进行包覆改性后, 其首次充电比容量提升到 1068.7 mAh/g, 100 次循环后, 其可逆容量仍维持在 1108.9 mAh/g, 容量无明显衰减。其优异的电化学性能主要与纳米 SiO 因球磨而细化且高度分散、无定形碳基体对 Si 体积变化的缓冲作用以及

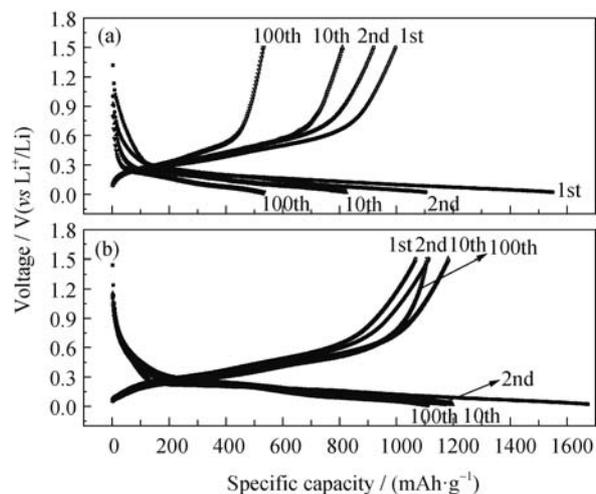


图 5 SiO 和 SCG-622 复合材料不同循环次数下的充放电电压曲线

Fig. 5 The galvanostatic discharge-charge curves of SiO (a) and SCG-622 (b) composite

石墨对复合材料导电性的改善相关。此外, 碳包覆后, 纳米 SiO 颗粒避免了与电解液的直接接触, Li^+ 在无定形碳表面达到一定浓度后, 才会渗透进入与 SiO 反应, 因此复合材料首次嵌锂平台有所降低 (0.1 V 左右)。在后续循环过程中, 嵌锂平台略有升高, 这与由晶体硅到无定形态 Si 的不可逆相变有关。其中由于体积变化导致的颗粒破裂会产生部分 Si 颗粒的“孤岛”, 嵌锂性能会有所下降, 从而体现为嵌锂平台的相对正移。而脱锂平台逐渐降低, 这与部分 Li^+ 在无定形碳及石墨中残留有关。

图 6 比较了在开路状态下 SiO 原料以及不同比例 SiO/C/G 复合材料电极电化学阻抗谱(EIS)。在图 6 中, Nyquist 图由高频区半圆弧和低频区近似垂直于实轴的弧线组成, 表现为阻塞电池特征。由图 4 可知, 复合材料的 SEI 膜形成电位在 0.6~0.9 V, 因

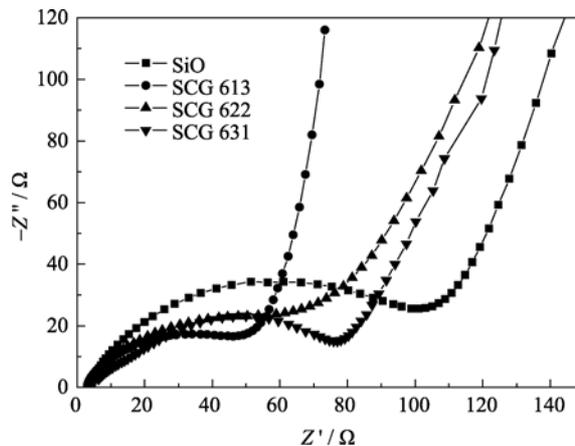


图 6 SiO 及 SiO/C/G 复合材料电极交流阻抗谱

Fig. 6 EIS spectra of pure SiO and SiO/C/G composite electrodes at open circuit voltage

此, 此时圆弧不是由电极表面 SEI 膜产生的, 而主要是由接触电阻 R_0 引起的^[21], 低频区弧线说明此时电荷传递电阻 R_{ct} 接近无穷大。其中, SiO 负极材料的 R_0 值约为 110 Ω , 但 SiO/C/G 复合材料接触电阻 R_0 明显减小; 而对于 SiO/C/G 复合材料, 当石墨含量升高时, R_0 值逐渐降低。由于纳米 SiO 颗粒易团聚且本征电导率较低, 而天然鳞片石墨具有良好的导电性, 且无定形碳的存在也可有效充当了纳米 SiO 及石墨鳞片的“连接介质”, 有利于充放电过程中电荷的传输, 因此, 包覆改性后复合材料的电阻明显减小。

图 7 对比了 SiO 以及不同比例 SiO/C/G 复合材料的循环性能。从中可以看出, 相较于 SiO 原料, 复合材料的电化学性能得到了明显的提高。当硅含量一定时, 复合材料的循环性能随着石墨含量的降低而下降。其中, 当复合材料中硅/碳/石墨质量比为 6: 2: 2 时, 复合材料具有最佳的电化学性能。100 次循环后, 其可逆容量可维持在 1108.9 mAh/g, 容量保持率为 103.8%。

图 8 为不同比例 SiO/C/G 复合材料在不同充放电倍率下的电化学性能。从中可知, SCG-613、SCG-622 和 SCG-631 复合材料首次可逆容量分别为 676.6、1060.8 和 947.7 mAh/g, 但首次库伦效率均低于 70%。较高的不可逆容量主要归因于 SEI 膜形成以及 SiO 还原引起的锂消耗。相较而言, SCG-622 复合材料在不同倍率下的比容量及循环稳定性比其它材料更好。在 0.15C(0.25 mA/mg)、0.3C 及 2C 倍率下, 其可逆容量分别约为 1043.4、1003.9 和 816.6 mAh/g, 循环 10 次基本无容量衰减; 在 4C 倍率下, 其容量有所衰减, 但较其它复合材料已有明显改善。合适的 Si/C/G 比例、纳米 SiO 在无定形碳中的均匀分散以及天然鳞片石墨的优异导电性能, 为材料在

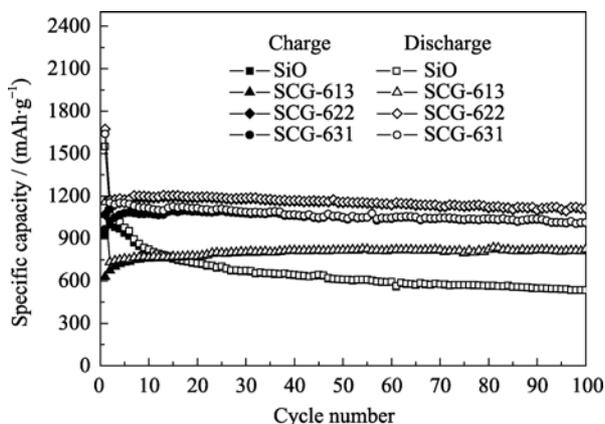


图 7 SiO 及 SiO/C/G 复合材料充放电循环性能曲线
Fig. 7 Cycling performances of SiO and SiO/C/G composites

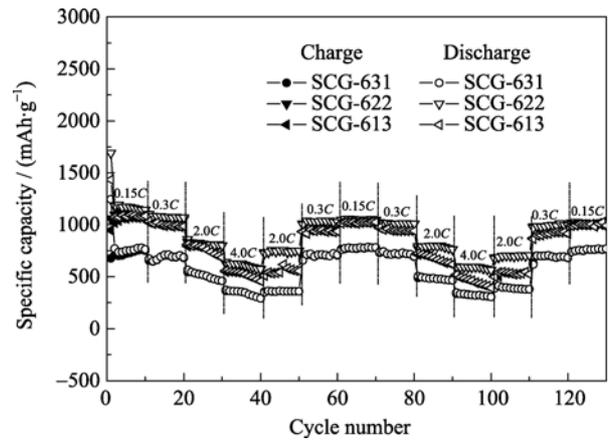


图 8 SiO/C/G 复合材料在不同充放电倍率下的电化学性能
Fig. 8 C-rate performances of SiO/C/G composite materials

不同充放电倍率下可逆容量稳定释放提供了有利的条件。

3 结论

以 SiO、蔗糖、天然石墨为原料, 通过机械球磨法及裂解反应制备了一系列不同比例的 SiO/C/G 复合材料。复合材料中 SiO 颗粒(<50 nm)被无定形碳粘结并均匀地分散于天然石墨鳞片上。在 900℃ 裂解后, 所生成的无定形碳不仅能缓冲 SiO 的体积变化, 还能有效充当了纳米 SiO 颗粒及鳞片石墨的“连接介质”。因此, 复合材料的导电性能以及循环性能都得到了有效改善。在 0.1C 的充放电倍率下, 复合材料循环 100 次后可逆比容量为 1108.9 mAh/g, 容量无明显衰减。在 4C 的充放电倍率下, 其可逆容量仍可维持在 560 mAh/g 以上。简单、环保的制备工艺, 以及高的比容量和优异的循环性能, 使得该复合材料有望作为新型负极材料应用于高性能锂离子电池中。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**: 359-367.
- [2] Li H, Wang Z X, Chen L Q, *et al.* Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2009, **219(45)**: 4593-4607.
- [3] Kim J H, Sohn H J, Kim H, *et al.* Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, **170(2)**: 456-459.
- [4] ZHANG Peng-Chang, YANG Xue-Lin, YU De-Xin, *et al.* Synthesis of silicon/carbon composite anode prepared by *in-situ* carbothermal reduction for lithium ion batteries. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2011, **27(5)**: 898-902.
- [5] Kim J H, Park C M, Kim H, *et al.* Electrochemical behavior of SiO anode for Li secondary batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **661(1)**: 245-249.

- [6] Miyachi M, Yamamoto H, Kawai H, *et al.* Analysis of SiO anodes for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152(10)**: A2089-A2091.
- [7] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, *et al.* SiO_x-based anodes for secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2002, **152-153(12)**: 125-129.
- [8] Beaulieu L Y, Eberman K W, Turner R L, *et al.* Colossal reversible volume changes in lithium alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, **4(9)**: 137-140.
- [9] Guo Z P, Wang J Z, Liu H K, *et al.* Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2005, **146(1/2)**: 448-451.
- [10] Kim B C, Uono H, Satou T, *et al.* Cyclic properties of Si-Cu/carbon nanocomposite anodes for Li-ion secondary batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152(3)**: A523-A526.
- [11] Morita T, Takami N. Nano Si cluster-SiO_x-C composite material as high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153(2)**: A425-A430.
- [12] Doh C H, Park C W, Shin H M, *et al.* A new SiO/C anode composition for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2008, **179(1)**: 367-370.
- [13] Guerfi A, Charest P, Dontigny M, *et al.* SiO_x-graphite as negative for high energy Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, **196(13)**: 5667-5673.
- [14] Yang X L, Wen Z Y, Xu X X, *et al.* Nanosized silicon-based composite derived by *in situ* mechanochemical reduction for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, **164(2)**: 880-884.
- [15] YANG Xue-Lin, ZHANG Lu-Lu, YOU Min, *et al.* Synthesis of Si/Sn binary lithium-storage host composite anode materials by *in-situ* mechanochemical reaction. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2008, **24(8)**: 1320-1324.
- [16] Zhang T, Gao J, Zhang H P, *et al.* Preparation and electrochemical properties of core-shell Si/SiO nanocomposite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2007, **9(5)**: 886-890.
- [17] Hu Y S, Demir-Cakan R, Titirici M M, *et al.* Superior Storage performance of a Si@SiO_x/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47(9)**: 1645-1649.
- [18] Lee J I, Lee K T, Cho J, *et al.* Chemical-assisted thermal disproportionation of porous silicon monoxide into silicon-based multi-component systems. *Angew. Chem.*, 2012, **124(11)**: 2821-2825.
- [19] Liu Y, Hanai K, Yang J, *et al.* Silicon/carbon composites as anode materials for Li-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7(10)**: A369-A372.
- [20] Limthongkul P, Jang Y I, Dudney N J, *et al.* Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage. *Acta Mater.*, 2003, **51(4)**: 1103-1113.
- [21] Martinet A, Gorrec B L, Montella C, *et al.* Three-electrode button cell for EIS investigation of graphite electrode. *J. Power Sources*, 2001, **97-98(7)**: 83-86.