

锂离子电池 Si/C/石墨复合负极材料的电化学性能

彭 鹏, 刘 宇, 温兆银

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 采用热裂解方法, 热解分散于聚偏二氟乙烯溶液中的硅和石墨, 得到了具有稳定电化学循环性能的 Si/C/石墨复合负极材料。透射电子显微镜观察发现, 复合材料形貌为无定型碳包裹硅颗粒的核壳结构。通过系统研究不同 Si 粒径和石墨含量对电极电化学性能的影响, 发现 Si 颗粒粒径越小复合材料电化学循环稳定性越优越, 适当的降低石墨含量有利于电极材料剩余比容量的提高。当 Si 粒径为 50 nm, Si 与石墨质量比 1:1 时, 电极材料具有 1741.6 mAh/g 的首次放电比容量和 72.5% 的首次库仑效率, 60 次循环后, 可逆比容量保持在 820 mAh/g。热解有机物形成碳包覆的结构能有效地改善硅基类负极材料的电化学循环性能。

关 键 词: Si/C/石墨复合材料; 负极材料; 热解; 锂离子电池

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Electrochemical Performance of Silicon/Carbon/Graphite Composite Anode for Lithium Ion Batteries

PENG Peng, LIU Yu, WEN Zhao-Yin

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

Abstract: Silicon and graphite with polyvinylidene fluoride as the matrix was pyrolyzed to obtain the Si/C/graphite composite anode with the stable and excellent electrochemical performance. The morphology of the composite was characterized by transmission electron microscope (TEM). The result showed that the composite had core-shell structure in which silicon particles were wrapped by the amorphous carbon. The effects of the silicon particle size and the graphite content on the electrode electrochemical performance were investigated systematically. It reveals that the fine size of silicon particles is beneficial to obtain a stable electrochemical performance. The appropriate content ratio of graphite and silicon is necessary to increase the reversible capacity of the composite. When the mass ratio of silicon to graphite is 1:1 and the silicon particle size is 50 nm, the Si/C/graphite composite presents the first discharge specific capacity of about 1741.6 mAh/g and the first coulombic efficiency of 72.4%. The reversible specific capacity still remains 820 mAh/g after 60 cycles. It demonstrates that the carbon-coating structure can be obtained by pyrolyzing the organic matter which will improve the electrochemical performance of the silicon-based anodes effectively.

Key words: Si/C/graphite composite; anode material; pyrolysis; lithium ion batteries

锂离子电池具有比能量密度高、重量轻、环境友好等优点, 已成为移动电话、笔记本电脑、照相

机等众多电子器件的高效率电源。目前已商业化的锂离子电池石墨负极, 主要缺点在于比容量较低

收稿日期: 2013-03-06; 收到修改稿日期: 2013-04-24

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51072211) National Natural Science Foundation of China(51072211)

作者简介: 彭 鹏(1987-), 女, 博士研究生. E-mail: pengpeng@student.sic.ac.cn

通讯作者: 温兆银, 研究员. E-mail: zywen@mail.sic.ac.cn

(372 mAh/g)^[1], 寻找具有更高比容量的负极材料是目前锂离子电池研究的一个重要方向。Si 因可与锂形成 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 合金而具有非常高的比容量(4200 mAh/g)^[1-2], 该类材料还具有脱嵌锂电压低、与电解液反应活性低等优点, 是非常有发展前景的储锂负极材料。但是, 此类合金材料在电化学脱嵌锂过程中产生的机械应力会使电极活性物质破碎, 从而丧失与集流体的电接触, 造成电化学循环性能下降^[3], 另外, 硅是半导体材料, 本征电导率低, 仅有 $6.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ^[4]。这些缺点都极大地限制了硅做为锂离子电池负极材料的大规模实际应用。

目前, 解决硅基负极材料问题的主要途径是减小活性物质粒径(如纳米化)和复合化^[5]。复合化是将活性粒子分散复合于具有一定柔韧性的导电介质中或者将合金材料与其它材料形成多相/单相合金体, 从而分散减弱体积效应, 并且利用其它材料的电性能增强硅的导电性。Si/C/石墨复合材料兼具了石墨长循环寿命和硅高比容量的优点, 非活性的碳包覆在硅颗粒表面可防止其团聚生长, 同时石墨还可做为电极颗粒间的导电剂和集流体, 发挥结构支撑体的作用。Xue 等^[6]以苯、 SiCl_4 和 $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}_2$ 为原料, 采用 CVD 法合成了可逆比容量 300~500 mAh/g 的 Si/C 复合材料。Xing 等^[7]通过石油沥青和聚硅烷高温固相反应获得了可逆比容量 600 mAh/g 的 Si/C 复合负极材料。Yang 等^[8]以 PVC 为碳源, 采用热解方式获得 Si/C 复合材料, 有效缓解了体积效应。本实验室曾采用低温碳化技术成功制备了 Si/C/石墨复合材料, 循环 30 次后保持 616 mAh/g 的可逆比容量^[9]。前期研究发现当用做碳源的有机前驱物中含有 Cl、F 元素时, 有利于获得稳定的硅碳界面, 对应材料的电化学性能更优越^[10]。本研究通过热解聚偏二氟乙烯(PVDF)做为 Si 颗粒的分散导电相, 形成了碳包覆硅的核壳结构, 有效地提高了硅基负极材料的电化学性能。

1 实验

1.1 Si/C/石墨复合材料的制备

硅粉(Alfa Aesar)和石墨粉(1 μm , Aladdin)预先超声分散在丙酮中, 然后将该悬浮液加入到预溶于四氢呋喃的 PVDF 溶液中, 搅拌至蒸干, 再 Ar 气氛中 700℃ 热处理 2 h, 最后将粉体研磨过筛。选取 50 nm、1~5 μm 、200 目(~75 μm)三种粒径硅粉为硅源, $n(\text{Si}): n(\text{石墨}): n(\text{PVDF})=1:2:4$, 研究硅粉粒径大小对复合材料性能的影响。对应所得复合材料分别简记为 SGP-0.05、SGP-5、SGP-75。

1.2 Si/C/石墨复合材料的表征

复合材料的形貌通过 JSM-6700 型扫描电子显微镜和 JEM-2010 型透射电子显微镜进行表征; 材料中相关组分的含量通过热重分析仪来测定(德国 NET25CH, 测试条件为空气气氛, 温度范围为 50~900℃, 加热速度为 5 °C/min); 复合材料的结构由 X 射线衍射仪表征(日本理学电机公司, D/max 2550VB3+PC 型, Cu 靶, $\text{K}\alpha_1$ 射线, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$, 扫描电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 5°~90°, 扫描速度为 6°/min)。

1.3 复合材料电极的制备及测试

将复合材料粉体、导电剂乙炔黑和预先溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中的聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂按 6:2:2 的质量比混合后, 在行星式球磨机上球磨混料至形成均匀粘稠的浆料后, 将浆料涂布在铜箔上, 100℃ 真空烘干, 制得电极片。在充满 Ar 气, 氧含量和水分含量低于 1.0×10^{-6} 的手套箱中装配电池。以金属锂为对电极和参比电极, Celgard 2325 为隔膜, 电解质为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6 + \text{EC}:\text{DMC}(1:1)+2\% \text{ vinylene carbonate}(\text{VC})$ 溶液, 组成 2025 扣式电池。

用 Autolab PGSTAT302 型电位-恒电流电化学工作站分析电化学交流阻抗, 测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 电压扫描范围为 0~1.5 V, 交流振幅在 5 mV; LAND CT2001A 充放电仪恒流模式充放电, 电流密度为 $45 \mu\text{A/cm}^2$, 电压范围为 0.02~1.5 V。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物相分析和形貌表征

图 1 是以不同粒径硅粉为硅源所得复合材料的 XRD 图谱, 石墨、PVDF 为对比样。三种复合材料

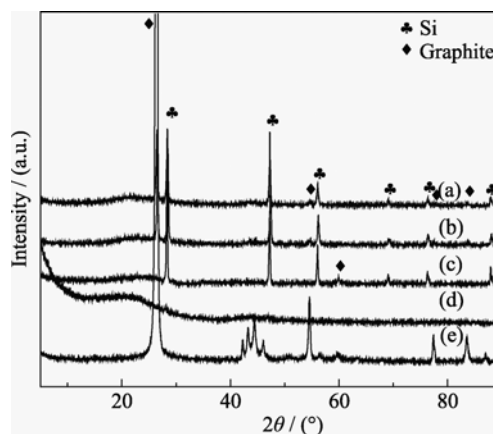


图 1 以不同粒径硅粉为硅源所得复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the composites made from silicon powders with different sizes
(a) SGP-0.05; (b) SGP-5; (c) SGP-75; (d) PVDF; (e) Graphite

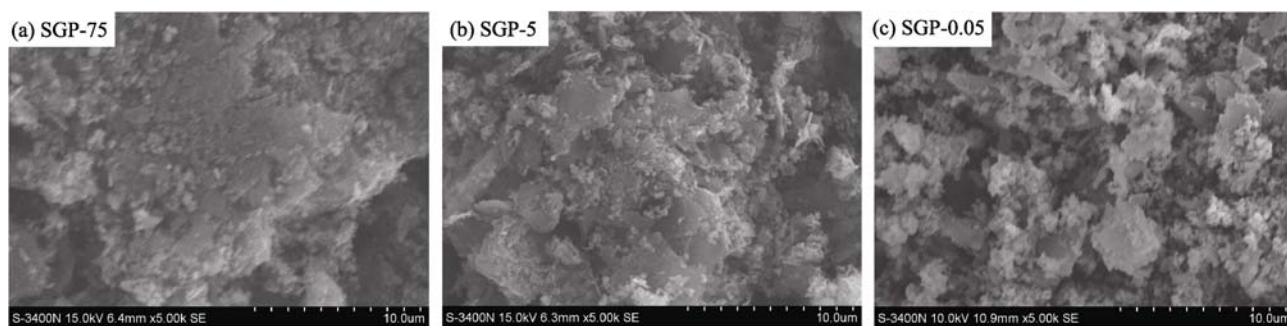


图 2 以不同粒径硅粉为硅源所得复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the composites made from silicon powders with different sizes

都在 20° 左右出现一段宽峰, 其中 SGP-0.05 最明显, 说明 PVDF 经热处理转变成无定型碳。石墨和硅的特征衍射峰都显现在 XRD 图谱中, 说明硅在复合材料中仍然以活性状态存在, SGP-0.05 和 SGP-5 中硅的特征衍射峰强度略有差别, 这与硅粉的颗粒粒径大小有关。

图 2 显示三种材料的形貌相似, 硅粉粒径越大, 复合材料颗粒越大, 团聚度增大, 分散均匀性降低。图 3 为 SGP-0.05 的高分辨透射电镜显微结构图, Si 颗粒被由 PVDF 热解的无定型碳包裹形成核壳结构后再附着在石墨片上。硅粉和石墨粉均匀分散于 PVDF 溶液中, 当材料经受高温热处理时, 游离在硅周围的 PVDF 发生碳化在颗粒表面生成无定型碳层。碳层直接包覆在硅颗粒表面很大程度上降低了电解液在电极表面的反应, 并提供了连续导电层。引入石墨进一步加强了导电性, 发挥了结构支撑体的作用, 可以全面提高复合负极材料的电化学性能。

2.2 复合材料的组分分析

复合材料的成分分析时, 忽略了合成过程中产生的微量 Si 和石墨的损失。在空气气氛中对含碳和石墨的复合材料进行热处理时, 一般情况下, 无定型碳和石墨 200°C 开始转变为 CO_2 , 从而产生失重^[11]。Si 在空气中发生氧化转变为 SiO_2 则一般从 800°C 开始^[12]。图 4 中 TG 曲线显示 Si/C/石墨复合材料大致都从 400°C 开始失重, 800°C 失重结束, 说明 800°C 以下, Si 没有发生氧化, 无定型碳和石墨都已经基本转变为 CO_2 , 所以复合材料在热重曲线上失去的

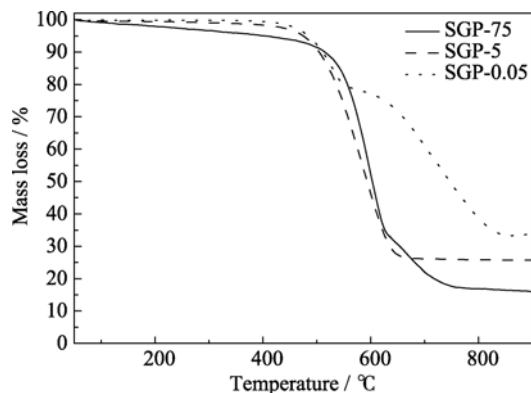


图 4 以不同粒径硅粉为硅源所得复合材料的热重曲线

Fig. 4 TG curves of the composites made from silicon powders with different sizes

质量分数可直接表示为复合材料中无定型碳和石墨的质量分数, 则剩余的质量分数即为 Si 的含量。根据图 4 的结果计算得复合材料 SGP-0.05、SGP-5、SGP-75 中 Si 含量分别为 18.46%、28.26%、31.66%, Si 含量随硅粉粒径增大而减小。这主要受复合材料核壳结构的影响, 硅粉颗粒粒径越小, 越容易形成碳包覆, 因而对应活性硅含量也越高, 高含量的活性物质预示着更优越的电化学性能。

2.3 复合材料的电化学性能研究

图 5(a)循环寿命曲线显示 SGP-0.05、SGP-5、SGP-75 的首次嵌锂比容量分别为 1173.8、926.4、1539.5 mAh/g, 图 5(b)首次充放电曲线显示首次库仑效率分别为 55.7%、43.4%、48.8%。SGP-75 尽管首次嵌锂比容量是最高的, 但是随后循环的可逆比容量迅速下降, 60 次循环后比容量仅剩余 190 mAh/g。SGP-0.05 仅在前两次放电比容量低于 SGP-75, 之后就保持着很好的电化学循环稳定性, 60 次循环后比容量剩余 664.3 mAh/g, SGP-5 的电化学性能次之, 60 次循环后比容量剩余 374.4 mAh/g。复合材料电极放电比容量以及循环寿命稳定性随硅粉粒径减小而更优越, 这也与复合材料的核壳结构有关, 表面包覆的碳层能有效地缓解硅颗粒在脱嵌锂过程中的体积效应, 硅粉粒径小, 形成碳包覆结构的硅颗粒多, 体积

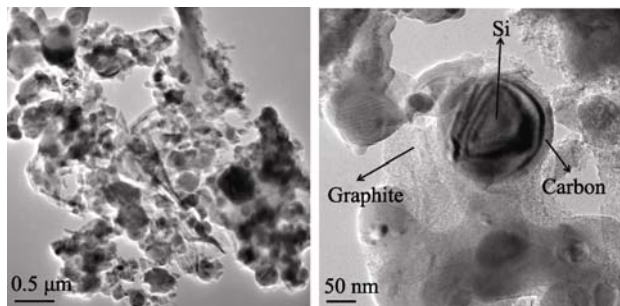


图 3 复合材料 SGP-0.05 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of SGP-0.05 composites

效应的影响就越小, 电化学性能就越好。图 5(b)中首次放电曲线都在 0.1 V 以下有一段平台, 即是发生嵌锂反应产生比容量的主要活性区域, 对应的首次充电曲线在 0.5 V 附近也都出现一段平台, 其对应平台越长, 可逆比容量越高, 库伦效率也越高。

将各复合材料电极装成电池静置 12 h 后, 其交流阻抗结果如图 6(a)所示, 高频区半圆表示复合材料电极的本征电子电阻和接触电阻以及金属锂对电极的表面钝化膜电阻^[13-15]。随着硅粉颗粒粒径减小, 高频区半圆直径变小, 即对应复合材料电极阻抗减小, 根据电导率与阻抗成反比, 可知复合材料电导率增大, 电化学性能提高, 印证了图 5(a)电极循环寿命的结果。低频区斜率 45°的斜线表示 Warburg 阻抗^[13-16], 可能与单质硅颗粒表面氧化层的存在有关, 颗粒尺寸也可能是其中的影响因素。图 6(b)为 SGP-0.05 不同次数充放电循环的交流阻抗谱图。在经历一次充放电之后, 高频区阻抗明显下降, 说明电极材料经嵌锂过程被活化, 电导率提高。高频区阻抗随着循环次数的增加而衰减, 5 次循环后基本达到平衡状态, 说明充放电过程在电极表面形成的

SEI 膜能够稳定存在, 可以有效地抑制活性物质颗粒与电解液之间的副反应, 维持了电极材料循环的稳定性。

2.4 石墨含量的影响

根据上述结论, 硅粉颗粒粒径越小, 得到的复合材料的电化学循环稳定性能越优越, 选电化学性能最优越的 SGP-0.05 做为进一步研究的对象, 减少石墨的含量, $n(\text{Si}): n(\text{石墨}): n(\text{PVDF})$ 由上述的 1:2:4 调整为 1:1:4, 所得复合材料简记为 SGP-0.05[1:1:4]。热重测试结果显示 SGP-0.05[1:1:4]中 Si 含量为 36.53%与 SGP-0.05 中硅含量 31.66%仅相差 4.87%, 因此石墨含量成为了影响电化学性能的主要因素。复合材料的循环寿命曲线如图 7(a)所示, SGP-0.05-1[1:1:4]首次放电比容量 1741.6 mAh/g, 60 次循环后, 稳定在 820 mAh/g 左右, 首次放电比容量和循环稳定性都比 SGP-0.05 有明显提高, 图 7(b)显示 SGP-0.05[1:1:4] 首次库伦效率为 72.5%, 比 SGP-0.05 的 55.7%也高出很多。这些都说明一定范围内降低石墨含量, 稍微提高硅含量, 可以有效地改善材料的电化学性能。

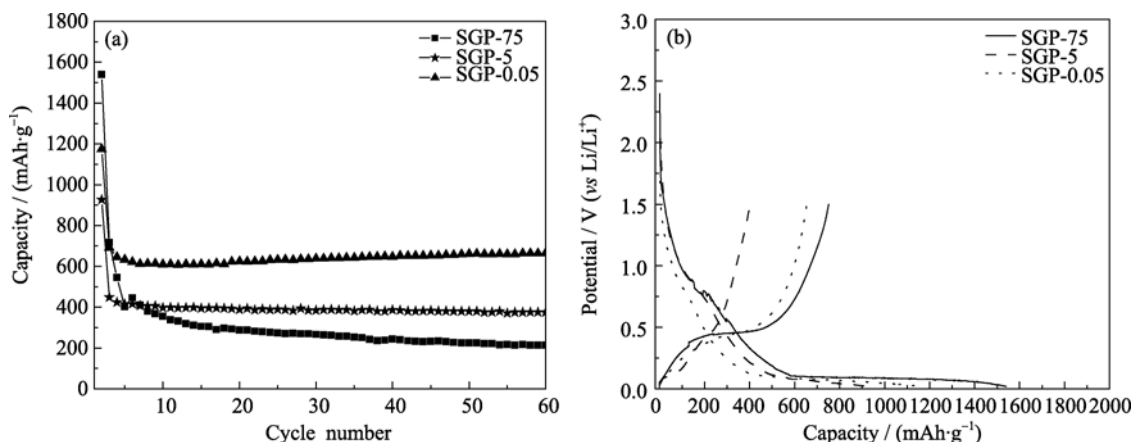


图 5 复合材料的循环寿命曲线(a)和首次充放电曲线(b)

Fig. 5 Cycling performance (a) and first charge-discharge curves (b) of the composites

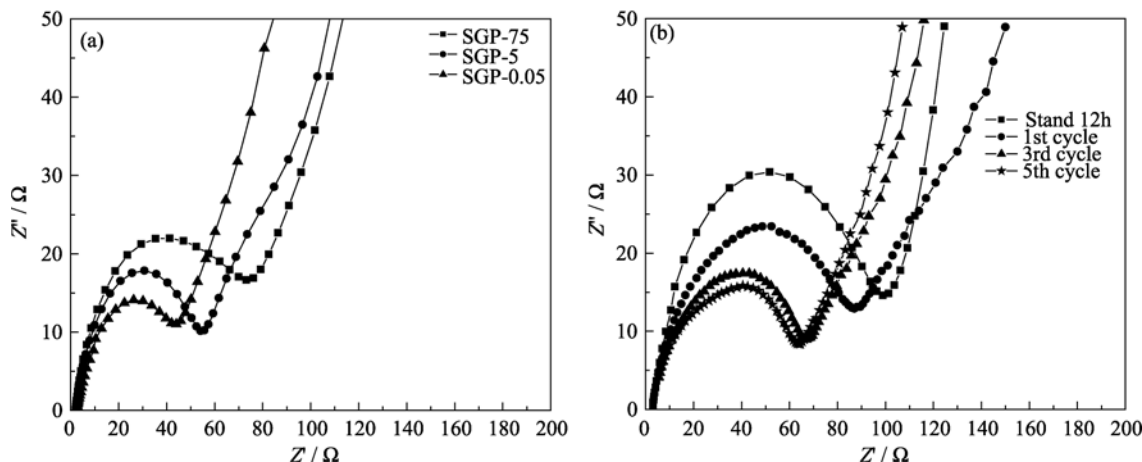


图 6 复合材料静置 12 h 的交流阻抗图谱(a)和 SGP-0.05 不同次数充放电循环的交流阻抗图谱(b)

Fig. 6 EIS spectra of the composites for standing 12 h (a) and SGP-0.05 with different charge-discharge cycles (b)

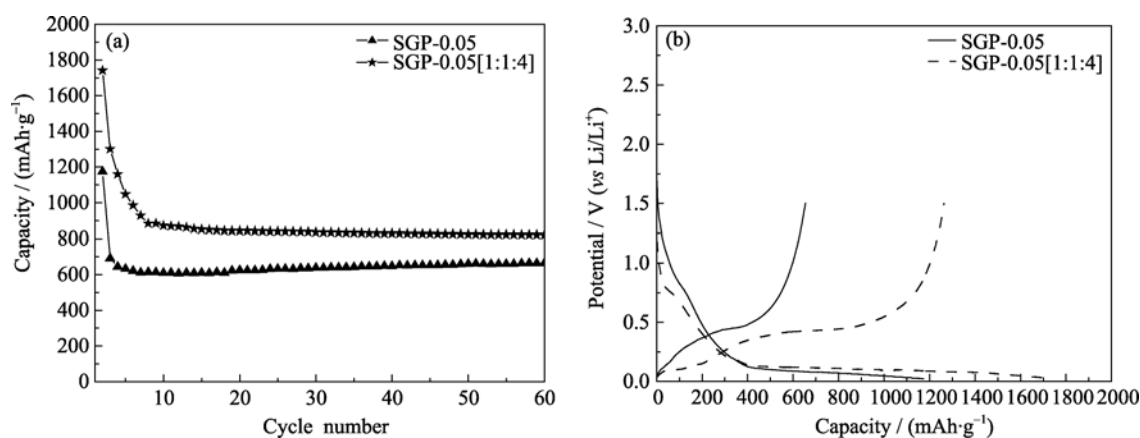


图 7 复合材料 SGP-0.05 的循环寿命曲线(a)和首次充放电曲线(b)

Fig. 7 Cycling performance(a) and first charge-discharge curves of SGP-0.05 composite

3 结论

通过热解 PVDF, 形成了由无定型碳包覆硅颗粒的核壳结构, 该核壳结构附着在石墨片上得到 Si/C/石墨复合材料。硅粉颗粒粒径越小, 越有利于分散, 对应的电化学性能越稳定, 得到具有 1741.6 mAh/g 首次放电比容量和 72.5% 首次库仑效率的复合电极材料, 60 次循环后, 比容量仍保持 820 mAh/g。硅颗粒被碳包覆的核壳结构能够有效地提高硅基负极材料的电化学性能。

参考文献:

- [1] Ng See-How, Wang Jiazhao, Wexler David, *et al.* Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**(41): 6896-6899.
- [2] Simon Gerard K, Goswami Tarun. Improving anodes for lithium ion batteries. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, **42A**: 231-238.
- [3] Kim Hyunjung, Han Byunghee, Choo Jaebum, *et al.* Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(52): 10151-10154.
- [4] Ryu J H, Kim J W, Sung Y E, *et al.* Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, **7** (10): A306-A309.
- [5] Liu Y, Hanai K, Yang J, *et al.* Morphology-stable silicon-based composite for Li-intercalation. *Solid State Ionics*, 2004, **168**: 61-68.
- [6] Xue J S, Myrtle K, Dahn J R. An epoxy-silicane approach to prepare anode materials for rechargeable lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**(9): 2927-2935.
- [7] Xing W, Wilson A M, Eguchi K, *et al.* Pyrolyzed polysiloxanes for use as anode materials in lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(7): 2410-2416.
- [8] Yang J, Wang B F, Wang K, *et al.* Si/C composites for high capacity lithium storage materials. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2003, **6**(8): A154-A156.
- [9] Yang Xuelin, Wen Zhaoyin, Xu Xiaoxiong, *et al.* High performance silicon/carbon/graphite composites as anode materials for lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **157**(7): A1341-A1344.
- [10] Liu Y, Wen Z Y, Wang X Y, *et al.* Electrochemical behaviors of Si/C composite synthesized from F-containing precursors. *J. Power Sources*, 2009, **189**: 733-737.
- [11] Jo Yong Nam, Kim Yeri, Kim Jeom Soo, *et al.* Si-graphite composites as anode materials for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195**: 6031-6036.
- [12] Jung Y S, Lee K T, Oh S M. Si-carbon core-shell composite anode in lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**: 7061.
- [13] Song J Y, Lee H H, Wang Y Y, *et al.* Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2002, **111**: 255-267.
- [14] Zhang Y, Zhang X G, Zhang H L, *et al.* Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2006, **51**: 4994-5000.
- [15] Jiang T, Zhang S, Qiu X, *et al.* Preparation and characterization of silicon-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery. *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**(5): 930-934.
- [16] Dimov N, Kugino S, Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations. *Electrochim. Acta*, 2003, **48**(11): 1579-1587.