第12卷 第3期

2018年9月

文章编号:1673-9981(2018)03-0161-06

锂离子电池硅碳复合负极材料的研究*

王 英¹,孙 文^{1,2},唐仁衡¹,肖方明¹,黄 玲¹

广东省稀有金属研究所,广东省稀土开发及应用重点实验室,广东 广州 510650;
 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院,广东 广州 510641

摘 要:以商品化纳米硅粉和沥青为原料,采用喷雾干燥热解法制得 Si@C 复合物.将 Si@C 复合物和人造 石墨混合,制得 Si@C/G 硅碳复合材料作为锂离子电池的负极材料.借助 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜(TEM)和电化学测试等方法,对 Si@C 复合物和 Si@C/G 复合材料的结构、形貌和电化 学性能进行表征.结果表明,当硅碳复合材料中 Si@C 复合物和石墨的质量比为 15:85 时,在 100 mA/g 的恒电流下,首次放电比容量为 695.4 mAh/g,首次库仑效率为 86.1%,循环 80 周后容量仍有 596.6 mAh/g.

为了不断提升新能源汽车的续航里程,近年来 对锂离子电池的能量密度要求越来越高.到 2020 年,我国对锂离子电池电芯能量密度的期望值将达 到 350 Wh/kg.由于现有的商用负极材料石墨难以 满足上述要求,因此,开发新型高容量负极材料成为 研究热点.硅的理论嵌锂容量高达 4200 mAh/g,且 具有脱锂电位低、资源丰富、成本低和环境友好等优 势,成为综合性能最具发展潜力的新型负极材 料^[1-5].硅材料虽然储锂容量较大,但锂离子在嵌入 硅过程中会引起体积膨胀(300%),易造成材料结构 的崩塌和活性物质的脱落,使循环稳定性大大下降. 同时,这种体积效应也使电极表面难以形成稳定的 固体电解质界面膜(SEI 膜),导致不断有硅裸露到 电解液中.

针对硅负极材料循环稳定性的问题,近年来,研 究人员将硅进行纳米化处理,即硅单质材料体系的 改性.通过制备各种纳米硅材料来缓解硅嵌锂产生 的体积膨胀.研究表明^[6-7],当硅颗粒尺寸小于单个 硅纳米颗粒嵌锂过程中的破碎临界值,纳米硅颗粒 在参与电化学反应过程所产生的应力能不足以使得 电极表面生成裂纹,从而避免颗粒的破碎粉化.但 是,纳米硅的高活性表面则会使电极发生较多的副 反应,造成较高的不可逆容量损失.因此,除了硅纳 米化改性技术外,还应通过硅与碳材料的二元或多 元复合来制备复合材料,即建立硅复合材料体 系[8-12]. 基本原理是利用第二相的机械性能和导电 性来抑制硅的体积效应和增强硅的导电性,减少电 极副反应的发生,并防止嵌脱锂过程中纳米颗粒的 团聚.李纯莉^[13]先采用酸浸蚀方法从铝硅合金得到 纳米硅,然后将纳米硅与石墨烯进行复合制得石墨 烯/多孔硅复合负极材料.复合结构中的石墨烯片或 均匀分散在多孔纳米硅颗粒间,或包裹着小尺寸的 纳米硅颗粒,有效改善了纳米硅的导电性和减缓多 孔硅结构的衰变. 用复合材料制成的电极在循环 120 周后,其放电比容量仍可达 1843 mAh/g. Julien^[14]利用激光化学沉积热解法(LCVP)制备出 包覆 1 nm 厚度碳层的纳米非晶硅复合材料, 经充 放电循环后,极片厚度从循环前的 12.6 μm 到嵌脱

收稿日期:2018-08-02

^{*} 基金项目:广东省自然科学基金(2014A030308015);广东省省级科技计划项目(2015B010116002,2017A070701022);广东省科学院实 施创新驱动发展能力建设专项(2017GDASCX-0110,2018GDASCX-0110)

作者简介:王英(1971-),女,山西太原人,教授级高工,硕士.

锂 300 周后的 14.9 μm,体积膨胀率仅 18%,表现出 良好的循环性能,所设计的核壳结构保持了材料结 构和电极的稳定性. Zhuang^[15]以纳米氧化镁为造孔 剂,将纳米硅嵌入多孔碳中,制备的复合材料在循环 40 周后仍有 1172 mAh/g 的可逆容量,主要归功于 多孔碳支架为纳米硅提供充足的空间以缓冲硅的体 积变化. 综上所述,采用硅纳米化和复合化相结合的 方法制备电化学性能优异的硅碳复合材料是切实可 行的.

本文以纳米硅粉和沥青为原料,通过喷雾干燥 热解法在纳米硅颗粒表面包覆一层无定形碳层制得 Si@C复合物,将Si@C复合物和人造石墨颗粒混 合可制得用于锂离子动力电池的Si@C/G复合负 极材料.

1 试验部分

1.1 硅碳材料的制备

以平均粒径 80 nm 硅粉、沥青为原料,按硅粉 和沥青质量比为1:1混合均匀,然后依次加入无水 乙醇和去离子水搅拌,搅拌均匀后得到浆料,再经喷 雾干燥制得 Si@C 前驱物(喷雾干燥设备进口温度 180 ℃,出口温度 110 ℃).将前驱物放入充有高纯 氢气保护的管式炉内在 1050 ℃保温 3 h,然后冷却 至室温,再研磨筛分,获得 Si@C 复合物.将 Si@C 复合物和人造石墨分别按质量比 10:90,15:85, 20:80 混合,制得硅碳复合负极材料 Si@C/G,分 别标记为样品 a、样品 b 和样品 c.

1.2 硅碳材料的性能表征

将活性物质(Si@C 或 Si@C/G)、导电乙炔黑 和粘结剂(羧甲基纤维素钠 CMC 和丁苯橡胶 SBR 混合物,质量比 3:5)按质量比 8:1:1 混合,以去 离子水为溶剂混合成浆料,然后将浆料均匀涂敷于 铜箔基体上,充分干燥后制成正极.以金属锂片为负 极,Celgard 2500 型聚丙烯多孔膜为隔膜,1 mol/L 的 LiPF。溶于碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲基乙基酯 (EMC)和碳酸二甲酯(DMC)(体积比 1:1:1)为 电解液,在真空手套箱中组装成 2032 型扣式电池. 采用蓝电 CT2001A 二次电池性能检测装置对电池 进行充放电性能测试,测试电流密度为 100 mA/g, 电压范围为 0.01~1.5 V.

采用荷兰 Philips X'pert MPD diffractometer XRD 衍射仪(20 kV,40 mA,Cu Ka)分析样品结构,

扫描角度为 10°~90°,步长为 0.02°/s;用德国蔡司 公司 Zeiss supra 40 扫描电镜(SEM)和日本精工 JOEL JSM-2100F 透射电镜(TEM)观察复合材料 的微观形貌.

2 试验结果与讨论

2.1 Si@C 复合物的性能

图 1 为纳米硅和 Si@C 复合物的 XRD 谱图.由 图 1 可知, Si 和 Si@C 均在位于 2θ 为 28.43°, 47.29°,56.13°,69.13°,76.45°,88.07°左右处出现 Si峰,分别对应硅的晶面(111),(220),(311), (400),(331),(422).包覆碳前后硅特征峰的位置基 本一致.图谱中 2θ 为 25°左右处有一个宽化的弥散 峰,没有观察到其他明显的特征峰,表明沥青热解生 成的碳为无定形态.



图 1 材料的 XRD 图 Fig. 1 XRD patterns of the materials

图 2 为 Si@C 复合物的 SEM 和 TEM 及 Si 材 料 SEM 图. 由图 2(a~e)给出的 Si@C 复合物的 SEM 和 TEM 图可以清晰地看出,纳米硅颗粒表面 包覆着一层稳定致密的碳层,硅颗粒通过包覆碳层 连接成的导电性骨架形成良好的电接触. 多个这样 的一次小颗粒组成较大的二次颗粒,如图 2(b)、2 (c)和 2(e)所示. Si@C 二次颗粒尺寸大小均匀,分 散性较好. 图 2(f)为纳米硅的 SEM 图,与图 2(c)相 比,发现通过喷雾干燥热解可以有效地在纳米硅表 面包覆碳膜.

将 Si 和 Si@C 复合物分别组装模拟电池进行 充放电循环测试,其电化学性能如图 3 所示.图 3 (a)为电池的首次充放电曲线.由图 3(a)可知,两种



图 2 Si@C 复合物的 SEM 和 TEM 图及 Si 材料 SEM 图 (a),(b),(c)Si@C 复合物的 SEM;(d),(e) Si@C 复合物的 TEM;(f) Si 材料的 SEM Fig. 2 SEM(a,b,c),TEM(d,e) images of Si@C composites and image of SEM(f) of Si



(a) 首次充放电曲线;(b)循环性能曲线 Fig. 3 The electrochemical performance of Si@C composites and Si

(a) the first charge/discharge curves; (b) the cycling performance curves

硅材料在首次放电曲线 0.9 V 左右处均出现倾斜下降的一个小平台,对应电解液浸润活性物质时,在活性物质颗粒表面形成 SEI 膜的过程.包覆 Si@C 复合物的平台电压略低于未包覆 Si 材料,说明包碳可以促进电极表面 SEI 膜的生成.首次放电曲线上较长的电压平台是典型的晶体硅嵌锂电压平台.与 Si 材料的嵌锂平台电压相比,Si@C 复合物的嵌锂平

台低,主要原因是碳包覆层增强了 Si@C 复合物的表面电性,降低了电极表面极化.

图 3(b)为电池的循环曲线.由图 3(b)可知,Si @C的首次循环放电比容量为 1706.4 mAh/g,首次 库仑效率为 86.5%.循环 80 周后,容量仍有 731.2 mAh/g,容量保持率达到 42.9%;纳米硅的首次放 电比容量为 2915.8 mAh/g,首次库伦效率为

163

79.4%. 经 80 周循环后,放电比容量仅有 66.6 mAh/g. 与纯硅材料相比,Si@C复合物的库仑效率 和循环性能明显提高. 将硅颗粒均匀分散于碳基体 获得具有包覆型的 Si@C 复合物,热解碳在硅颗粒 表面形成的一层无定形碳膜具有缓冲硅体积效应和 增强复合材料电子导电率的作用,可避免内部硅颗 粒与电解液直接接触,形成完整的 SEI 膜,在一定程 度上改善了复合材料电极的充放电性能.

2.2 Si@C/G复合材料的性能

将 Si@C 复合物直接应用于锂离子动力电池, 循环稳定性仍然难以达到使用要求. 基于石墨的高 导电性,在牺牲一定放电容量的前提下,将 Si@C 复 合物和石墨混合后制得 Si@C/G 复合材料,可进一 步提升负极材料的充放电性能.图 4(a)为 Si@C/G 复合材料样品 a,b,c 的首次充放电曲线.由图 4(a) 可知,首次放电曲线在 0~0.2 V 之间的一个明显的 放电平台与锂离子嵌入活性物质硅和石墨的过程相 对应,由于两种物质的嵌锂电位较相近,曲线上仅显 示出一个平台.首次充电曲线上位于 0.15 V,0.45V 左右的两个电压平台则分别对应着锂离子从石墨、 硅中脱出的过程.随着样品 a,b,c 中 Si@C 复合物 含量的增加,充电平台延长,复合材料的比容量增大.





图 4(b)为 Si@C/G 复合材料 a,b,c 三种样品 的循环性能曲线.由图 4(b)可知,三种复合材料首 次放电比容量分别为 559.5 mAh/g,695.4 mAh/g 和 779 mAh/g,首次库仑效率分别为 86.8%, 86.1%,86.2%.循环 80 周后,放电比容量分别为 497 mAh/g,596.6 mAh/g 和 627.1 mAh/g,容量 保持率分别为 88.8%,85.8%和 80.5%,平均每周 容量衰减率分别仅为 0.14%,0.18%和 0.24%.三 种复合材料表现出良好的循环稳定性,主要是由于 纳米硅颗粒的表面包覆碳层和石墨有效缓解了硅 材料在锂化过程中的体积膨胀.特别是石墨基体在 硅颗粒膨胀时能够承受较大的弹性形变,使嵌锂过 程中的残余应力较小.同时,石墨的良好导电性和 容量特性也显著改善了 Si@C 复合物的综合电化 学性能.从平衡放电容量、首次库仑效率和循环稳 定性的角度来看,Si@C复合物和石墨的质量比为 15:85(样品 b)的硅碳复合材料的电化学性能稍 优.该复合材料的 XRD 图如图 5 所示.



从图 5 可以看出,在 2θ 为 26.56°,44.39°和 54.54°处出现石墨特征峰.复合材料的 Si@C 复合 物颗粒均匀地附着在石墨表面,分散性较好,见图 6.



图 6 复合材料样品 b 不同放大倍数的 SEM 图 Fig. 6 SEM images of sample b

3 结 论

通过喷雾干燥热解的方法制备核壳型 Si@C 复 合物,将 Si@C 复合物和石墨混合制得 Si@C/G 复 合材料,可作为锂离子动力电池的负极材料. 当 Si@ C/G 复合材料中 Si@C 复合物和石墨的质量比为 15:85 时,在 100 mA/g 的恒电流下,首次放电比 容量为 695.4 mAh/g,首次库仑效率为 86.1%. 循 环 80 周后容量仍有 596.6 mAh/g,容量保持率达到 85.8%.

参考文献:

- [1] 王静,陈志柠,郭玉忠,等. 有序介孔硅/碳复合结构负 极材料的制备与电化学性能研究[J]. 无机材料学报, 2018,33(3):313-319.
- [2] 罗金华,倪伟. 三维纳米硅/多孔碳的储锂性能[J]. 电 池,2017,47(6):328-331.
- [3] 白雪君,刘婵,侯敏,等. 锂离子电池硅/碳纳米管/石墨
 烯自支撑负极材料研究[J]. 无机材料学报,2017,32
 (7):705-712.
- [4] PAIREAU C, JOUANNEAU S, AMMAR M R, et al. Si/C composites prepared by spary drying from crosslinked polyvinyl alcohol as Li-ion batteries anodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174:361-368
- [5] LAI Jun, GUO Hua-jun, LI Xiang-qun, et al. Silicon/ flake graphite/carbon anode materials prepared with different dispersants by spray-drying method for lithium ion batteries[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2013, 23:1413-1420.

- [6] LIU Xiaohua, LI Zhong, SHAN Huang, et al. Sizedependent fracture of silicon nanoparticle during lithiation [J]. ACS Nano, 2012, 6(2):1522-1531.
- [7] LI Hong, HUANG Xuejie, CHEN Liquan, et al. A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries[J]. Electrochemical and solid-state letters, 1999, 2(11): 547-549.
- [8] ZHOU Yu,GUO Huajun, WANG Zhixing, et al. Improved electrochemical performance of Si/C material based on the interface stability [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 725:1304-1312.
- [9] CHEN Hedong, WANG Zhoulu, HOU Xianhua, et al. Mass-producible method for preparation of a carboncoated graphite@plasma nano-silicon@carbon composite with enhanced performance as lithium ion battery anode [J]. Electrochimica Acta, 2017, 249:113-121.
- [10] LI Xiaotian, YANG Dandan, HOU Xiaocun, et al. Scalable preparation of mesoporous silicon @ C/ graphite hybrid as stable anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 728:1-9.
- [11] YUN Qinbai, QIN Xianying, HE Yanbing, et al. Micron-sized spherical Si/C hybrids assembled via Water/Oil system for high-performance lithium ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2016, 211:982-988.
- [12]杨昱霖,高铭,梁静爽,等.硅纳米粒子聚苯胺包覆改 性及其嵌/脱锂电化学性能[J].无机化学学报,2017, 33(12):2262-2270.
- [13] 李纯莉,杨广,张平,等.石墨烯/多孔纳米硅负极的电 化学性能[J].电化学,2015,21(6):572-576.
- [14] SOURIC J, BORDE A, BOULINEAU A, et al. Core-

shell amorphous silicon-carbon nanoparticles for high performance anodes in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 328:527-535. al. Scalable synthesis of nano-Si embedded in porous C and its enhanced performance as anode of Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2017, 249, 166-172.

[15] ZHUANG Xiangyang, ZHANG Yao, HE Lingxiao, et

Investigation of silicon/carbon composite anode material for lithium ion batteries

WANG Ying¹, SUN Wen^{1,2}, TANG Renheng¹, XIAO Fangming¹, HUANG Ling¹

1. Guangdong Research Institute of Rare Metals, Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Guangzhou 510650, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

Abstract: Si@C composite was synthesized by spray drying and pyrolysis process using commercial nanosilicon powders and asphalt as raw materials. Si@C and artificial graphite were mixed to make silicon/ carbon composite materials as anode for lithium ion battery. The structure, morphology and electrochemical property of the as-prepared Si@C and Si@C/G composite materials were investigated by Xray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical testing. At a weight ratio of 15 : 85 between Si@C composite and graphite, the electrode achieves an initial discharge capacity of 695. 4mAh/g with coulombic efficiency of 86. 1% as well as a reversible high capacity of 596. 6 mAh/g after 80 cycles at 100 mA/g.

Key words: lithium ion battery; silicon/carbon composite anode material; nano-silicon; artificial graphite; carbon-coated