

锂离子电池硅/石墨/碳负极材料性能

王宏宇, 尹鸽平, 徐宇虹, 左朋建, 程新群

(哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001, why_hit@163.com)

摘要: 为提高锂离子电池硅基材料的循环性能, 用高温固相热解法合成硅/石墨/碳复合材料. 采用 XRD、循环伏安和充放电技术表征其结构和电化学性能. 考察不同的粘结剂体系和极片热处理对材料电化学循环性能的影响. 结果表明: 采用水性粘结剂可以提高材料的电化学性能; 对极片进行热处理也可以很好地提高电极的循环稳定性. 首次脱锂比容量为 970.5 mAh/g, 40 次循环后, 脱锂比容量仍高达 822.1 mAh/g.

关键词: 锂离子电池; 负极; 硅/石墨/碳复合材料; 粘结剂; 热处理

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)12-1916-05

Properties of silicon/graphite/carbon anode for Li-ion battery

WANG Hong-yu, YIN Ge-ping, XU Yu-hong, ZUO Peng-jian, CHENG Xin-qun

(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, China, why_hit@163.com)

Abstract: Silicon/graphite/carbon composite was prepared by high temperature pyrolysis and used as the anode of Li-ion battery. The structure and electrochemical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry (CV) and constant current charge-discharge methods. Also, the effects of heating treatment and different binder on electrochemical cycleability were studied, and the results showed that both of the aqueous binder and heating treatment could improve the electrochemical properties and the cycle stability. The optimized anode delivered initial reversible capacity of 970.5 mAh/g and remained 822.1 mAh/g after 40 cycles, which demonstrated high cycle stability.

Key words: Lithium-ion battery; negative; silicon/graphite/carbon composite material; binder; heat treatment

锂离子电池以其工作电压高、能量密度大、环境污染小等优点, 成为目前新能源领域的研究热点. 当前商业化锂离子电池的负极材料普遍是碳材料, 具有低且平稳的工作电位和良好的循环性能^[1-2]. 但是碳材料的比容量偏低 (例如, 石墨理论比容量为 372 mAh/g), 这限制了其作为高能量密度电源的应用. 硅由于具有较大的理论比容量 (4 200 mAh/g) 和较低的嵌锂电位而引起广泛关注. 但硅材料在高程度脱/嵌锂下, 存在着严重的体积

效应, 容易导致材料的结构崩塌和活性物质的脱落, 使得循环稳定性大大下降^[3-5]. 因此, 在保证硅材料高比容量的同时, 提高其循环性能是研究的重点. 目前, 主要通过以下几个方面来改善硅材料的循环性能: ①降低颗粒尺寸^[6]; ②制备硅薄膜^[7-8]; ③制备硅基复合材料. 利用复合材料各组分的协同效应缓冲或限制硅的体积变化, 达到材料性能的优化. 高温固相法^[9]、高能球磨法^[10]、气相沉积法^[11]是研究者常用的方法; ④制备特殊结构的纳米材料. 通过制备特殊结构纳米材料, 如硅纳米线材料^[12]、核壳式材料^[13]、球形硅/石墨复合材料^[14]、巢式纳米材料^[15]等, 使得材料的形貌在循环过程中得以保持, 从而提高电极的循环性能; ⑤其他方式. 此外还有研究者报道了粘结剂种类^[16-17]、集流

收稿日期: 2009-02-13.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20673032); 黑龙江省科技攻关重点项目 (GB06A309); 哈尔滨市学术带头人科技创新基金项目 (2007RFXG012).

作者简介: 王宏宇 (1984—), 男; 硕士研究生;
尹鸽平 (1957—), 女, 教授, 博士生导师.

体种类以及导电基体刻蚀^[18]和极片热处理^[19]等方式对电极性能的影响和改善。

综上所述最有希望实现工业化应用的是硅/石墨/碳复合材料. 从现有的文献资料看,大多数报道的复合材料循环几十周后,比容量降至 450 mAh/g 以下,不能充分体现硅基材料高容量的特点. 本试验通过高温固相热解法制备硅/石墨/碳复合材料,并通过改变粘结剂种类(使用 CMC + SBR/H₂O 粘结剂代替 PVDF/NMP 粘结剂)和对极片进行热处理来进一步提高电极的循环性能。

1 实 验

1.1 材料的制备

在磁力搅拌下,将沥青溶解在四氢呋喃中,然后,向溶液中加入适量在氩气条件下经过球磨 60 h 处理的硅粉(济南福莱硅粉有限公司,纯度 99.3%,粒径 0.5 ~ 1.0 μm)和石墨(日立化成 MAG, D₅₀ = 18.99 μm). 在室温下,待溶剂完全挥发后得到固化后的前驱体. 在氩气氛下,将前驱体在 900 ℃ 下高温热解 3 h,反应结束后自然降温至室温即得复合材料. 将产物在玛瑙研钵中研磨,过 300 目筛,备用. 复合材料中各物质的比为 m(硅):m(石墨):m(热解碳) = 25 : 45 : 30 (SGC254530)、25: 55: 20 (SGC255520)、25: 65: 10 (SGC256510)。

材料的 XRD 分析在日本产 D/max - r B 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行,辐射源为 Cu Kα 靶,电压为 45 kV,工作电流为 50 mA,扫描速度为 5° · min⁻¹,扫描角度范围为 20° ~ 90°。材料的 SEM 表征在日本产 Hitachi S - 4700 测试仪上进行。

1.2 电极制备和电化学性能测试

将复合材料、导电剂乙炔黑、粘结剂的混合物按照质量比 80: 10: 10 的比例混合均匀,将混合后的浆料均匀涂布在 Cu 箔上,将涂好的极片在 120 ℃ 下真空干燥 10 h,取出后冲成一定大小极片,压片. 电化学性能采用 CR2025 扣式电池进行测试,以金属锂片作为对电极,Celgard 2400 为隔膜材料,1 mol/L V(LiPF₆/EC): V(DEC): V(EMC) = 1: 1: 1 为电解液,电池组装在充满 Ar 气的手套箱中进行。

恒流充放电循环测试采用新威电池测试系统,电位范围为 0. 01 ~ 1. 50 V(vs. Li/Li⁺),电流为 50 mA/g. 循环伏安实验在 CHI604 电化学工作站上进行,电位扫描范围为 0. 01 ~ 1. 50 V(vs.

Li/Li⁺),扫描速率为 0. 2 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 表征

图 1 是 3 种不同比例复合材料的 XRD 图,图中标注的衍射峰分别是硅和石墨的衍射峰,说明其晶体结构在热解后并未发生改变. 其余的为沥青热解碳对应的微弱衍射峰,不同比例复合材料衍射峰的位置基本一致。

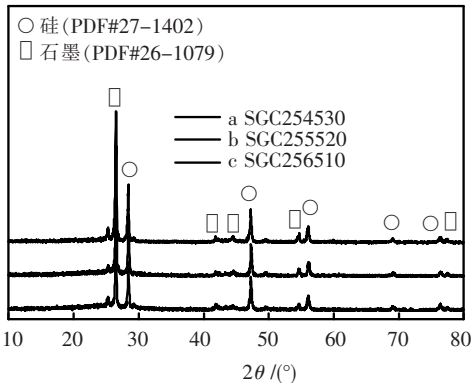
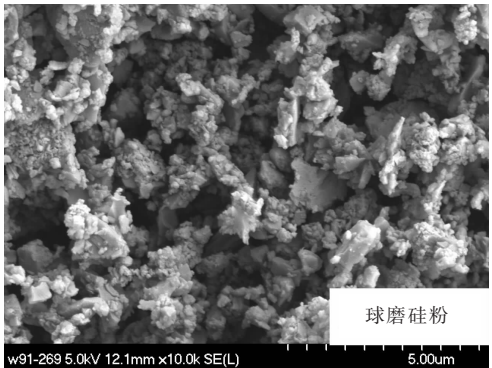
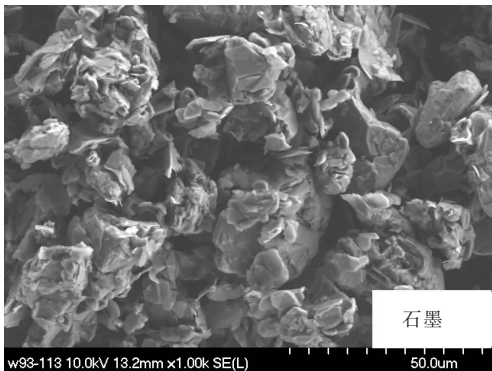


图 1 3 种不同比例复合材料的 XRD 图

图 2 是硅、石墨和 SGC255520 复合材料的 SEM 图. 可以看出,经过球磨的硅颗粒的尺寸在 0. 5 ~ 1. 0 μm 左右. 同时发现经过沥青包覆的硅和石墨材料的形貌发生了较大变化. 细小的硅颗粒被较好地分散在石墨和热解碳的体系中,而石墨本来的光滑鳞片状表面也被热解碳所覆盖。



(a)球磨硅粉



(b)石墨

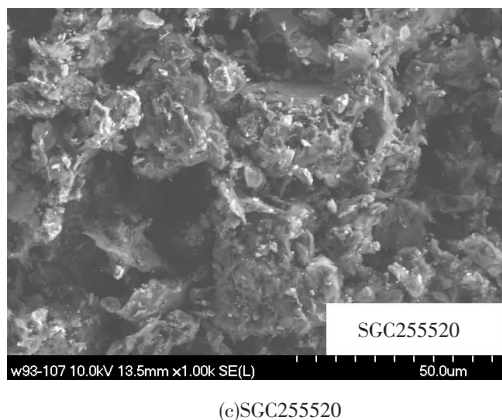


图 2 硅、石墨和 SGC255520 复合材料的 SEM 图

2.2 电化学测试结果及分析

图 3 是 3 种材料的循环性能比较,可以看出,在 3 种复合材料中,SGC255520 的性能最好,首次脱锂比容量为 772.5 mAh/g,并且 40 次循环后,脱锂比容量仍维持在 496.5 mAh/g,容量保持率为 64.3%。而 SGC254530 和 SGC256510 的首次脱锂比容量分别为 674.6 和 747.5 mAh/g,40 次循环后,脱锂比容量分别为 434.0 和 401.1 mAh/g,容量保持率为 64.3% 和 53.7%。石墨具有质软的特点,对于硅的体积膨胀可以起到一定的缓冲作用,从而提高材料的稳定性,同时石墨的良好导电性可以改善硅半导体导电性较差的缺点;沥青热解所形成的硬碳可以较好地将硅和石墨包覆起来,缓冲硅体积变化引起的应力。这几方面的积极作用可以很好地抑制硅充放电过程中的性能恶化,提高复合材料的循环性能。从图 3 中还可以看出,在 3 种不同比例的复合材料中,SGC255520 的性能最佳,故在此材料的基础上进一步考察并优化其性能。

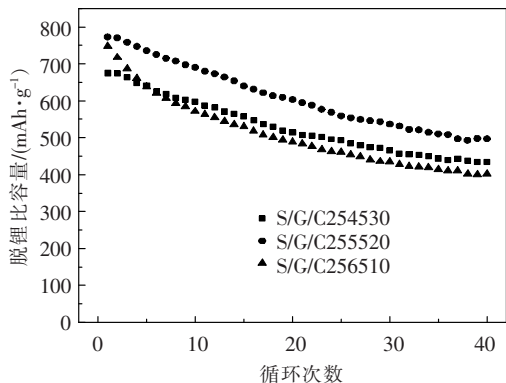


图 3 不同比例的复合材料的循环性能曲线

图 4 是 SGC255520 的循环伏安曲线和前两次充放电曲线(PVDF/NMP 粘结剂体系)。从图 4(a)中可以看出,在首次嵌锂过程中,0.7 V 附近出现了一个不可逆还原峰,它与电解质的还原分解和

SEI 膜的形成有关,0 ~ 0.25 V 之间的还原峰则对应锂离子嵌入到硅和碳材料中的反应。0.15 ~ 0.30 V 之间的氧化峰是锂离子从碳材料中脱出的反应。0.5 V 左右的氧化峰则对应硅材料的脱锂反应。在图 4(b)的充放电曲线上,0.25 ~ 0 V 的平台对应锂硅的合金化反应和锂离子嵌入到石墨中的反应。在充电曲线上,0.15 ~ 0.30 V 出现的平台则是锂离子从碳材料中的脱嵌反应,而 0.5 V 左右的平台为锂硅去合金化反应。

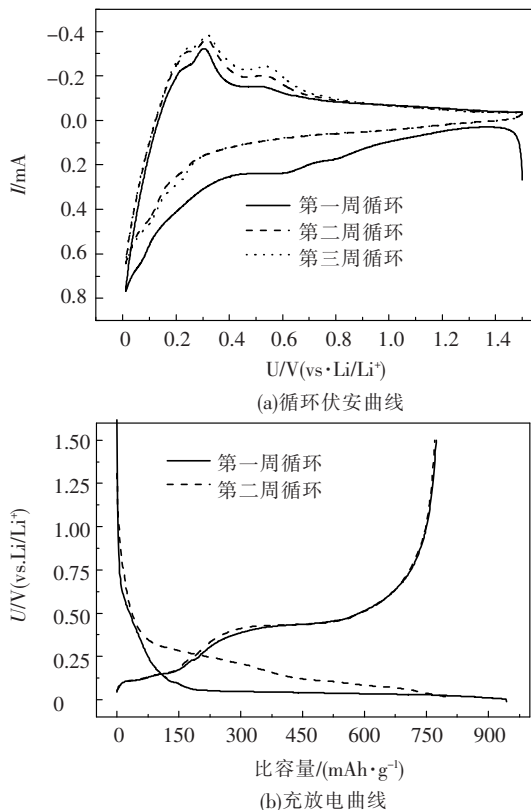


图 4 SGC255520 的循环伏安曲线和充放电曲线

目前锂离子电池中所用的粘结剂大多是 PVDF/NMP,但 PVDF 具有热塑性,而且延展性差,在嵌锂时可能使得物质间失去电接触,造成活性物质失效。而 CMC + SBR/H₂O 水性粘结剂相比 PVDF/NMP 粘结剂具有价格低、无毒无污染、延展性好等优点^[16-17],越来越受到关注。故为了进一步提高电极的循环性能,使用水性粘结剂(CMC + SBR/H₂O)代替 PVDF/NMP。图 5 对比了 SGC255520 复合材料在两种粘结剂体系下的循环性能。可以看出,采用水性粘结剂可以明显提高电极的循环性能。不仅材料的首次脱锂比容量有所提高(821.5 mAh/g),而且首次库伦效率也明显提高(86.4%)。40 次循环后,脱锂比容量仍为 620.8 mAh/g,容量保持率为 75.6%。电极整体性能提高的原因可能是相比于 PVDF/NMP 粘结剂而言,水性粘结剂具有更强的粘结作用,可以加强

复合材料颗粒之间以及复合材料与导电集流体之间的结合力,使得硅材料在充放电循环过程中发生的体积效应控制在一定范围内,极大地缓冲硅材料的体积效应对电极的破坏,进而提高电极的循环性能.

研究还发现,对极片进行热处理(230 ℃下,在高纯氩气保护下保温 10 h)可以提高电极的循环性能.测试结果发现(图 5),水性粘结剂体系下的极片经过热处理,首次脱锂比容量得到了大幅度提高,为 970.5 mAh/g,但是首次库伦效率有所下降(75.6%).同时,电极的循环性能也得到进一步提高,40 次循环后,材料的脱锂比容量仍高达 822.1 mAh/g,容量保持率为 84.7%.分析电极性能提高的原因可能是极片在热处理过程中,粘结剂发生了热溶解,粘稠状的粘结剂进入材料颗粒间结合不紧密的位置,待极片冷却后,颗粒之间的空隙被粘结剂填充,从而提高了颗粒之间的结合力.同理,材料与集流体之间的结合力也得到了提高,进而提高了材料的整体机械性能,使得热处理后的极片表现出较好的循环性能.

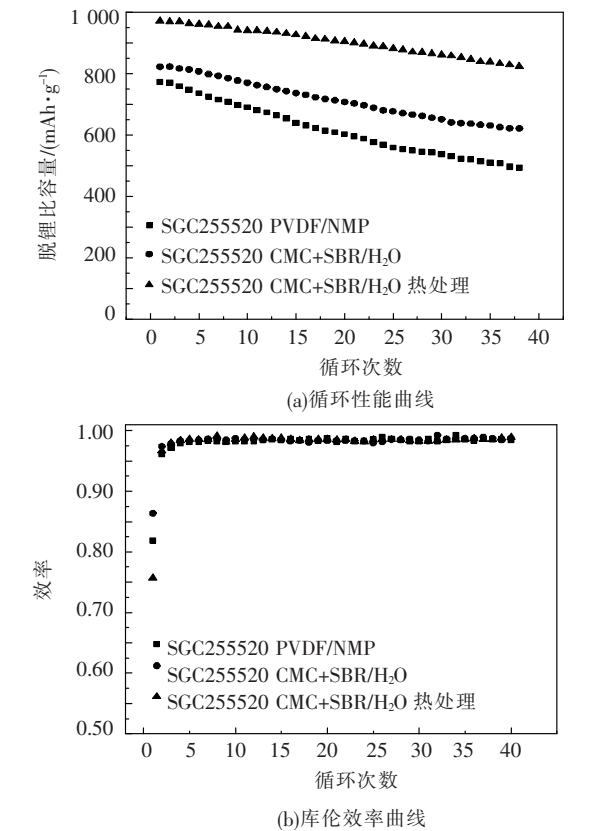


图 5 3 种体系下的 SGC255520 的循环性能曲线和库伦效率曲线

图 6 是 SGC255520 复合材料在水性粘结剂体系下经过热处理的循环伏安和充放电曲线.从 CV 曲线发现,经过热处理的电极在首次循环过程中,在 1.1 ~ 1.2 V 存在一个不可逆还原峰,此峰

在后续的循环中不再出现,这会导致首次放电过程中锂离子的损失.并且在充放电曲线中也可以发现在 1.1 ~ 1.2 V 存在一个电位平台,这与 CV 曲线的结果一致.这也证明了热处理后极片的首次库伦效率略有下降.此峰的形成机理有待进一步的研究.

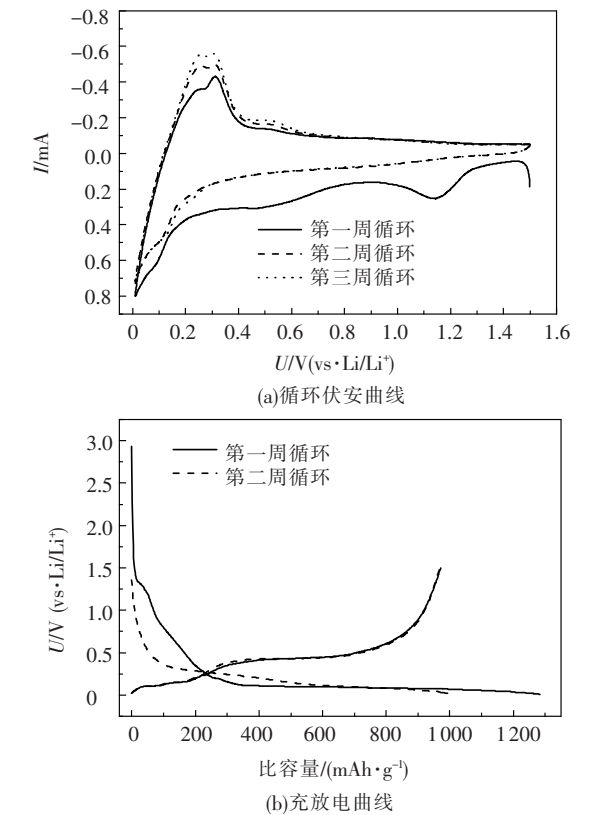


图 6 经过热处理的水性粘结剂体系的 SGC255520 循环伏安曲线和充放电曲线

3 结 论

1)当复合材料组成为 m (硅): m (石墨): m (碳) = 25:55:20 时,复合材料的循环性能较佳,首次脱锂比容量可达 772.5 mAh/g,40 次循环后,脱锂比容量仍维持在 496.5 mAh/g.

2)采用水性粘结剂后,该复合材料表现出良好的循环稳定性,首次脱锂比容量为 821.5 mAh/g,40 次循环后,比容量仍为 620.8 mAh/g.

3)进一步对该复合材料的极片进行热处理,发现其循环性能有明显改善,首次脱锂比容量为 970.5 mAh/g,40 次循环后,比容量仍高达 822.1 mAh/g,但是热处理后极片的首次库伦效率有所降低,其机理有待进一步研究.

参考文献:

[1] 米常焕,曹高邵,赵新兵. 锂离子蓄电池负极材料

- 最新研究进展[J]. 电源技术, 2004, 28(4): 180 – 183.
- [2] 张汉平, 付丽君. 锂离子电池负极材料的研究进展[J]. 电池, 2005, 35(4): 274 – 275.
- [3] 左朋建, 尹鸽平. 锂离子蓄电池硅基负极材料的研究[J]. 电源技术, 2006, 30(4): 334 – 337.
- [4] ZUO Pengjian, YIN Geping, MA Yulin. Electrochemical stability of silicon/carbon composite anode for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 4878 – 4883.
- [5] 孙杨正, 廖小珍, 马紫峰. 锂离子电池硅基负极材料研究进展[J]. 电池, 2004, 34(3): 194 – 195.
- [6] LIU Weiren, GUO Zhengzao, YOUNG Wenshiue, *et al.* Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li – ion batteries: Si particle size and conductive additive[J]. *J Power Sources*, 2005, 140: 139 – 144.
- [7] MARANCHI J P, HEPP A F, KUMTA P N. High capacity reversible silicon thin film anode for lithium batteries[J]. *Electrochemical and Solid – State Letter*, 2003, 6: A198 – A201.
- [8] TAKAMURA T, OHARA S, UEHARA M, *et al.* A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mah/g with a long cycle life[J]. *J Power Sources*, 2004, 129: 96 – 100.
- [9] WEN Zhongsheng, YANG Jun. High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(2): 165 – 168.
- [10] YANG Xuelin, WEN Zhaoyin, XU Xiaoxiong, *et al.* Nanosized silicon – based composite derived by in situ mechanochemical reduction for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2007, 164(2): 880 – 884.
- [11] HOLZAPFEL M, BUQAA H, HARDWICK L J, *et al.* Nano silicon for lithium – ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52: 973 – 978.
- [12] CUI Lifeng, RUFFO R, CHAN C K, *et al.* Crystal-line-amorphous core#shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(1): 489 – 495.
- [13] ZHANG T, GAO J, ZHANG H P, *et al.* Preparation and electrochemical properties of core – shell Si/SiO₂ nanocomposite as anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9: 886 – 890.
- [14] ZHANG T, GAO J, FU L J, *et al.* Natural graphite coated by Si nanoparticles as anode materials for lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17: 1321 – 1325.
- [15] MA Hua, CHENG Fangyi, CHEN Jun, *et al.* Nest-like silicon nanospheres for high – capacity lithium storage[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 4067 – 4070.
- [16] LIU Weiren, YANG Mohua, WU Hungchun, *et al.* Enhanced cycle life of Si anode for Li – ion batteries by using modified elastomeric binder[J]. *Electrochem Solid – State Lett*, 2005, 8(2): A100 – A103.
- [17] LESTRIEZ B, BAHRI S, SANDU I, *et al.* On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li – ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9: 2801 – 2806.
- [18] UEHARA M, SUZUKI J, TAMURA K, *et al.* Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li – ion battery[J]. *J Power Sources*, 2005, 146: 441 – 444.
- [19] 左朋建, 尹鸽平. 锂离子电池 Si – Mn/C 负极材料的电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2006, 21(3): 599 – 604.

(编辑 刘 彤)