

核壳结构 Si/C 复合负极材料的制备与储锂性能研究

畅 波 李亚娥 康利涛 梁 伟* 赵兴国

(太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

摘 要 以酚醛树脂包覆纳米硅颗粒后通过碳化处理,制备了具有核壳结构的 Si/C 复合负极材料,并研究了碳化温度和电极中活性物质含量对储锂性能的影响。透射电子显微镜分析结果表明,该复合材料由厚度为 5~15nm 的无定型碳壳包覆的硅颗粒组成。电化学测试表明,750℃ 碳化所得复合材料在活性材料:粘结剂:乙炔黑=1:1:1(质量比)时,初始放电容量为 1836mAh/g(首次库仑效率 84.8%),循环 50 次后仍可保持 873mAh/g 的可逆容量。此外,具有核壳结构的 Si/C 复合负极比纯硅负极表现出更好的循环稳定性,这可能是因为碳壳的存在缓解了硅的体积膨胀、改善硅的导电性,在一定程度上保证了 Li^+ 嵌入和脱出过程的稳定进行。

关键词 核壳结构, Si/C 复合负极材料, 锂离子电池

Preparation and electrochemical property of core-shell Si/C composite cathode

Chang Bo Li Yae Kang Litao Liang Wei Zhao Xingguo

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Core-shell Si/C composites ($\text{Si}@\text{C}$) cathodes were prepared by coating resorcinol-formaldehyde resin on commercial Si nano-particles (nano-Si) followed by a carbonization process. Afterwards, the effects of carbonization temperature and composition ratio of cathode material on electrochemical performance of electrode were investigated systematically. The transmission electron microscope (TEM) analysis indicated that $\text{Si}@\text{C}$ consisted of nano-Si was coated by uniform amorphous carbon shell (thickness: 5~15nm). Electrochemical tests revealed that with an ratio of 1:1:1 (active material: carbon black: binder), $\text{Si}@\text{C}$ carbonized at 750℃ showed an initial discharge capacity of 1836 mAh/g (initial coulombic efficiency: 84.8%). They still delivered reversible capacity of 873mAh/g after 50 cycles. Besides, $\text{Si}@\text{C}$ showed improved cycling stability compared with the bare nano-Si, possibly because the uniform and conductive carbon shells facilitated the reaction kinetic of Li^+ intercalation/extraction to some extent by alleviating the volume expansion and enhancing the electrical conductivity of Si.

Key words core-shell structure, Si/C composite cathode, lithium ionic battery

在电化学储能系统中,锂离子电池具有能量密度高、环境友好、无记忆效应和循环性能好等优点,是手机、笔记本电脑等便携电子终端的主流电源^[1-2]。然而,目前锂离子电池采用的石墨类碳负极材料的实际容量已经非常接近其理论容量(372mAh/g)^[3],性能提升空间十分有限。因此,寻找具有更高比容量的负极材料是锂离子电池研究的一个重要方向。硅是极具发展前景的高比容量负极材料,其理论比容量达 3579mAh/g(或 2190mAh/cm³)^[4],且嵌脱锂电位低(<0.5V vs. Li/Li^+)^[4]。但是,硅在锂离子嵌入过程中形成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金,并伴随巨大的体积膨胀

(~280%)^[5]。反复的充放电过程会造成硅材料粉化而与集流体分离,最终造成电池容量的迅速衰减。此外,硅作为半导体材料,其本征电导率[(6.7×10⁻⁴)S/cm]^[6]比较低,锂离子迁移率也不高,所以倍率特性较差。这些缺点极大地限制了硅负极材料的大规模应用。

解决硅负极材料问题的主要途径是形貌调控(如纳米化)及制备复合材料^[7]。纳米级硅尺寸较小,锂离子向内部的迁移距离短,嵌锂膨胀造成的应力较小,结构稳定性和倍率特性会显著改善。然而,纯硅纳米颗粒的团聚现象比较严重,且比表面积大,

基金项目:国家自然科学基金(51502194);山西省科学技术基金会(2014021019-4);山西省科技关键创新研究团队(2012041011);高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放项目(SKL201511SIC)

作者简介:畅波(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池硅/碳复合负极材料。

联系人:梁伟(1964-),教授,博士研究生导师。

副反应多,依然不能够满足锂离子电池对负极材料的综合要求。制备复合材料是指将硅材料与具有一定柔韧性的导电介质复合,从而减弱体积膨胀的影响,并且增强材料的导电性。硅基复合电极材料中,以 Si/C 复合材料最常见。该体系中,碳材料可以防止硅粒子团聚长大,同时还可作为电极材料中的导电剂和体积膨胀缓冲体,从而有效提高硅基负极的整体性能。Wu 等^[8]通过静电纺丝技术合成了具有多级核壳结构的 Si/C 复合纤维材料,获得了高达 900~1200mAh/g 的可逆比容量。Zhou 等^[9]以纳米 Si、片状石墨、球状石墨和柠檬酸为原料,采用液相凝固和热解的方法制备了可逆比容量为 400~600mAh/g 的多碳相 Si/C 复合材料。本研究通过液相法在硅纳米粒子表面包覆酚醛树脂,然后通过碳化处理制备核壳结构的 Si/C 复合材料,有效提高了硅基负极材料的电化学性能。此外,还研究了碳化温度,以及电极中活性物质含量对电极性能的影响。

1 实验部分

1.1 核壳结构 Si/C 复合材料的制备

首先,通过 30min 搅拌和超声处理将 200mg 硅粉(纳米 Si,约 30nm)预先分散到 40mL 去离子水和乙醇(纯度>95%)的混合溶液中(体积比为 1:1),随后向其中加入 50 μ L 氨水,再超声 10min;然后,将 200mg 间苯二酚($\geq 99.5\%$)和 200 μ L 甲醛顺次加入上述溶液中,继续超声 30min。将所得溶液转移至水热釜中,于 80 $^{\circ}$ C 保温 24h,待水热釜冷却到室温后,取出混合物并离心、水洗、醇洗和干燥,得到粉末状样品;最后,将粉末在 N₂ 气氛中 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 550 $^{\circ}$ C/750 $^{\circ}$ C 保温 4h 得到 Si/C 复合材料。实验中样品命名为 Si@X-T,其中 X 表示包覆层材质(RF 为酚醛树脂,C 为酚醛树脂热处理获得的碳),T 表示热处理温度。如 550 $^{\circ}$ C 处理获得的碳材料可表示为 Si@C-550 $^{\circ}$ C,热处理前的酚醛树脂包覆硅材料可表示为 Si@RF。

1.2 核壳结构 Si/C 复合材料的表征

核壳结构 Si/C 复合材料的相组成由 X 射线衍射仪表征(XRD,DX-2700 型,SSC 型,Cu 靶,K1 射线);树脂与碳含量通过热重分析仪来测定(TG,SETARAM SETSYS EVOLUTION 16/18 型,法国,测试条件为空气和氩气气氛,温度范围为 100~1000 $^{\circ}$ C,加热速度为 5 $^{\circ}$ C/min);材料形貌通过扫描电子显微镜(SEM,Tescan MIRA3 型)和透射电子显微镜(TEM,JEM-2100F 型)进行表征。

1.3 复合材料电极的制备及测试

将复合材料、乙炔黑和粘结剂(羧甲基纤维素钠:丁苯橡胶=1:1)按 1:1:1、3:1:1 和 8:1:1 的质量比在去离子水中混合,形成均匀黏稠的浆料,其后将浆料涂布在铜箔上,80 $^{\circ}$ C 真空干燥 12h 制得电极片,分别记电极片-111、电极片-311 和电极片-811。在氧含量和水分含量低于 1.0×10^{-6} 的氩气气氛手套箱(MBRAUN LABstar 型)中装配扣式电池(2025 型)。电池以金属锂为对电极和参比电极,聚丙烯微孔膜为隔膜,1mol/L LiPF₆+碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯/碳酸二甲酯(EC:EMC:DMC=1:1:1,体积比)的溶液为电解质。采用电池测试仪(LAND CT2001A 型)测试电池的电化学性能,电流密度为 300mA/g(前 5 圈以 100mA/g 充放电以活化电极),电压范围为 0.001~3V。采用电化学工作站(CHI660E 型)分析电池的循环伏安(CV)曲线,电压范围为 0~3.0V,扫描速率为 0.1mV/s;分析电化学交流阻抗图谱(EIS),测试频率范围为 $10^2 \sim 10^5$ Hz,交流振幅为 5mV。

2 结果与讨论

2.1 核壳结构 Si/C 复合材料的物相分析

图 1 是样品 Si@C-750 $^{\circ}$ C、纳米 Si 和酚醛树脂碳化形成的碳材料(RF-C)的 XRD 谱图。由图可知,Si@C-750 $^{\circ}$ C 和纳米 Si 均在 $2\theta = 28.4^{\circ}$ 、 47.3° 、 56.1° 、 69.1° 和 76.4° 处检测到特征峰,对应于 Si 的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面的衍射(JCPDS 号 27—1402)^[10],表明碳化处理不会影响纳米 Si 的结晶性。由图 1 插图可知,由于样品中存在有酚醛树脂碳化形成的无定形碳,因此曲线在此处出现 1 个宽化峰(对应于 RF-C)。Si@C-750 $^{\circ}$ C 的 XRD 谱图中没有其他特征峰出现,表明无其他结晶态杂相存在。

2.2 核壳结构 Si/C 复合材料的成分分析

对试样进行 TG 分析,结果如图 2 所示。由图可知,在 483~1000 $^{\circ}$ C 之间,纳米 Si 由于在空气中氧

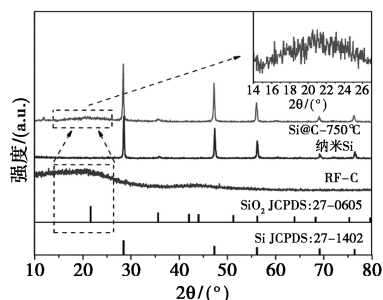


图 1 Si@C-750 $^{\circ}$ C、纳米 Si 和酚醛树脂碳化形成的碳材料(RF-C)的 XRD 谱图

(插图为 Si@C-750 $^{\circ}$ C 在 14~27 $^{\circ}$ 的局部放大图)

化,质量显著增加约 19.3%,而在 483℃ 以下无明显增重,说明 483℃ 以下 Si 的氧化增重可以忽略不计。在 100~483℃ 之间, Si@RF 中的有机物在空气条件下分解,质量减少约 22.3%,而在 478~1000℃ 之间,其增重过程与纳米 Si 非常相似,即剩余物质全部为 Si。从而可知,在 Si@RF 中 Si 的含量为 77.7%。由 Si@RF-氩气 TG 曲线可知,由于酚醛树脂分解碳化,复合材料质量减小。在 550℃ 时,部分有机物分解转化为碳,质量剩余 92.9%(即部分未分解的有机物、碳和 Si 在原始 Si@RF 中的总含量);750℃ 之后,曲线基本保持不变,说明复合材料中有机物全部转化为碳,此时质量剩余 89.4%(即酚醛树脂完全碳化后的硅碳总含量)。因此,酚醛树脂完全碳化后的复合物中,碳的含量约为 13%,且 Si@RF 在 750℃ 碳化后的碳含量大于 550℃ 碳化后的碳含量。

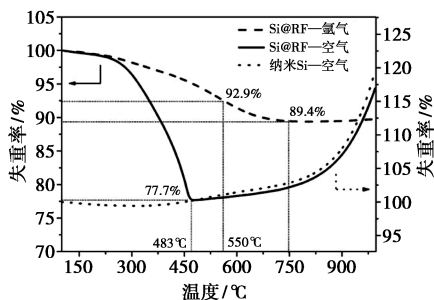


图2 纳米 Si 和 Si@RF 在不同气氛下的 TG 曲线图

2.3 核壳结构 Si/C 复合材料的形貌分析

图 3 为纳米 Si 和 Si@C-750℃ 的 SEM 和 TEM 图。由图可知,纳米 Si 包含大量纳米 Si 粒子团聚而成的近球形团聚体,直径 80~200nm [图 3(a)]。经过碳包覆之后, Si@C-750℃ [图 3(b)] 的整体

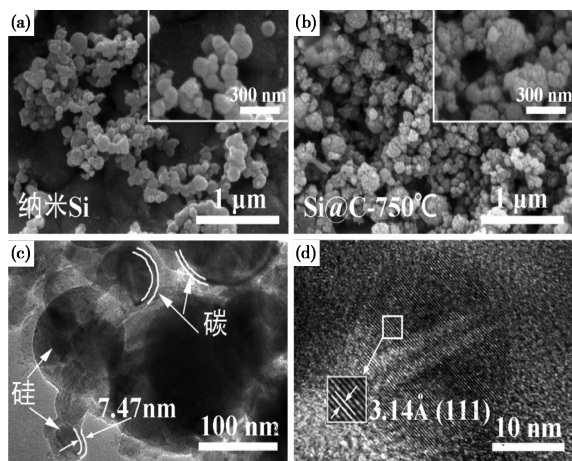


图3 试样的 SEM 图和 TEM 图

[(a) 纳米 Si 的 SEM 图; (b) Si@C-750℃ 的 SEM 图;
(c—d) 不同分辨率下 Si@C-750℃ 的 TEM 图]

形貌与纳米 Si 仍然很相近。两者的区别在于, Si@C-750℃ 团聚体表面粗糙,而纳米 Si 团聚体表面相对光滑。这一细节表明,碳壳应该包覆在了每个初级纳米 Si 颗粒上,而不仅仅是团聚后团聚体的外表面。

由图 3(c)—(d) 可知, Si@C-750℃ 中的 Si 颗粒被厚度为 5~15nm 的连续碳壳包覆,形成了核壳复合结构。对于锂离子电池负极材料而言,碳层缓冲硅材料在充放电中发生体积变化,并同时提高了复合材料的导电率。在图 3(d) 中, Si(111) 晶面的晶格条纹(晶面间距 3.14Å)清晰可见,说明复合材料中的 Si 为晶体态。

2.4 核壳结构 Si/C 复合材料的电化学性能分析

Si@C-550℃ 和 Si@C-750℃ 电极的循环寿命曲线由图 4(a) 所示。由图可知, Si@RF 的首次放电比容量为 1864mAh/g, 其后随循环次数的增加而迅速衰减, 到第 50 圈时, 比容量仅剩 251mAh/g, 表明单纯的酚醛树脂包覆对提升硅材料循环稳定性的作用有限。 Si@C-550℃ 的首次放电比容量提高到 3508mAh/g, 但比容量值随循环次数的增加同样下降迅速, 这可能由于树脂包覆层未完成碳化有关。而 Si@C-750℃ 表现出明显优于前两者的循环稳定性(首次放电比容量为 1836mAh/g, 首次充电比容量为 1556mAh/g, 库伦效率为 84.8%, 50 次循环后比容量剩余 873mAh/g)。在该样品中树脂包覆层已经全部转变为碳材料。

以 Si@C-750℃ 为活性材料, 分别采用电极片-111、电极片-311 和电极片-811 涂布所得电极材料的比容量-循环次数关系曲线如图 4(b) 所示。依据 Beattie 等^[11]提出的硅球紧密排列模型, 较低的硅含量和较高的粘结剂含量有助于避免循环过程中因硅体积变化而引起的结构失稳, 从而提升电极的循环稳定性。由图可知, 电极片-111 所制样品的电化学循环稳定性最好, 这个结果与上述文献结果一致。

图 4(c) 对比了 Si@C-750℃、纳米 Si 和 RF-C 的循环稳定性。由图可知, RF-C 的循环稳定性最好, 但是其比容量仅为 262mAh/g; 而纳米 Si 的首次比容量很高(3687mAh/g), 但它的容量衰减迅速。 Si@C-750℃ 电极的性能介于前两者之间, 比容量和循环稳定性均比较好。这可能是由于碳包覆层缓解了硅颗粒因体积改变造成的结构失稳过程, 同时提高了其导电性。

图 4(d) 进一步显示了 Si@C-750℃ 的恒电流充放电曲线。由图可知, Si@C-750℃ 的放电曲线在

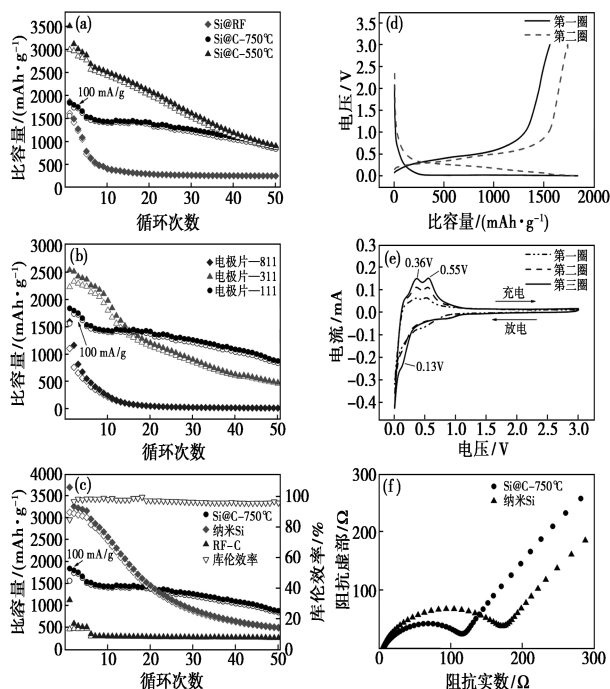


图 4 试样的电化学性能变化图

[(a) Si@C-550°C 和 Si@C-750°C 电极的循环寿命曲线;

(b) Si@C-750°C 电极在不同电极片上的循环寿命曲线;

(c) Si@C-750°C、纳米 Si 和 RF-C 电极的循环寿命对比曲线;

(d—e) Si@C-750°C 电极的充放电曲线和 CV 曲线;

(f) Si@C-750°C 和纳米 Si 的 EIS 谱图]

0.001~0.2 V 之间,充电曲线在 0.3~0.6 V 之间出现电压平台,分别对应于硅的嵌锂和脱锂过程^[12]。而且,首次放电与第二次放电相比,曲线在 0.25~0.25 V 区域差别很大,反映了在活性物质表面形成固态电解质界面膜(SEI)的过程^[12]。这个过程会消耗大量的锂离子,造成较大的不可逆容量。曲线中第二圈充电容量大于第一圈可能是因为电极材料的小电流活化过程所致。与硅材料放充电曲线的放、充电电压平台对应, Si@C-750°C 的 CV 曲线[图 4(e)]在 0.13(放电)、0.36(充电)和 0.55 V(充电)处存在明显的尖峰,对应于硅材料的嵌锂和脱锂过程;这些峰的面积在 1—3 次循环时逐渐扩大,可能是由电极材料不断被电解液浸润活化所致。

图 4(f)是纳米 Si 和 Si@C-750°C 的 EIS 谱图。图中高频区的半圆表示电极的电荷转移电阻,低频区斜率 45°的斜线表示 Warburg 阻抗^[13]。由图可知,经过对纳米 Si 进行碳层包覆,高频区半圆直径变小,即复合电极材料阻抗减小,表明碳包覆层确实提升了电极材料的电导率。

3 结论

通过在硅表面包覆酚醛树脂并进行碳化处理制备了核壳结构的 Si/C 复合材料,探究了碳化温度以

及电极材料中三种功能组分质量比对电化学储锂性能的影响。结果表明, Si@C-750°C 复合材料在电极成分组成比例为 1:1:1(活性材料:乙炔黑:粘结剂)时具有较高的比容量及良好的电化学稳定性。因此,核壳结构的 Si/C 复合材料能够有效地提高硅基负极材料的电化学性能。

参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] Wu H, Yu G, Pan L, et al. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles[J]. Nat Commun, 2013, 4(3): 1943.
- [4] Lin N, Han Y, Wang L, et al. Preparation of nanocrystalline silicon from SiCl₄ at 200 degrees C in molten salt for high-performance anodes for lithium ion batteries[J]. Angewandte Chemie, 2015, 54(12): 3822-3825.
- [5] Obrovac M N, Krause L J. Reversible cycling of crystalline silicon powder[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(2): A103.
- [6] Ji H, Kim J W, Sung Y E, et al. Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(10): A306-A309.
- [7] Liu Y, Hanai K, Yang J, et al. Morphology-stable silicon-based composite for Li-intercalation[J]. Solid State Ionics, 2004, 168(1-2): 61-68.
- [8] Wu J, Qin X, Miao C, et al. A honeycomb-cobweb inspired hierarchical core-shell structure design for electrospun silicon/carbon fibers as lithium-ion battery anodes[J]. Carbon, 2016, 98(4): 582-591.
- [9] Zhou R, Fan R, Tian Z, et al. Preparation and characterization of core-shell structure Si/C composite with multiple carbon phases as anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 91-97.
- [10] Lin N, Han Y, Zhou J, et al. A low temperature molten salt process for aluminothermic reduction of silicon oxides to crystalline Si for Li-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2015, 8(11): 3187-3191.
- [11] Beattie S D, Larcher D, Morcrette M, et al. Si Electrodes for Li-ion batteries-a new way to look at an old problem[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2008, 155(2): A158.
- [12] Zhang Y, Jiang Y, Li Y, et al. Preparation of nanographite sheets supported Si nanoparticles by in situ reduction of fumed SiO₂ with magnesium for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2015, 281: 425-431.
- [13] Zhou Z W, Liu Y T, Xie X M, et al. Constructing novel Si@SnO₂ core-shell heterostructures by facile self-assembly of SnO₂ nanowires on silicon hollow nanospheres for large, reversible lithium storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(11): 7092.