

锂离子电池碳包硅/石墨复合材料的制备及其电化学性能研究

李媛媛 满意 林荣英* 洪若瑜

(福州大学石油化工学院,福州 350100)

摘 要 采用简单的机械球磨法和高温热解法将热解碳包覆在纳米硅表面,再通过二次球磨制备出碳包硅/石墨复合材料。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)对复合材料的微观结构和表面形貌进行表征,并将该复合材料制成扣式电池,对其进行恒流充放电循环性能测试和交流阻抗测试。研究发现,碳包硅/石墨复合材料首次可逆比容量为 1026mAh/g,经过 50 次循环后,比容量仍然保持在 875.4mAh/g,容量保持率为 82.27%。循环稳定性远高于单一的碳包硅材料,极大地提高了硅基材料作为锂离子电池负极材料的电化学性能。

关键词 锂离子电池碳包硅/石墨复合材料,锂离子电池,机械球磨法,循环稳定性

Preparation and electrochemical property of carbon-coated silicon/graphite composite for lithium ion battery

Li Yuanyuan Man Yi Lin Rongying Hong Ruoyu

(Institute of Petrochemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350100)

Abstract The carbon-coated silicon material was prepared by simple mechanical ball milling and high-temperature pyrolysis method to coat the pyrolytic carbon on the surface of the nano silicon, and the carbon-coated silicon/graphite composite material was prepared by secondary ball milling. The microstructure and surface morphology of the composite were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The composite was made into a button battery, and subjected to electrochemical charge and discharge test and AC impedance test. The study found that the first reversible specific capacity of the composite was 1026mAh/g. After 50 cycles, the specific capacity remained at 875.4mAh/g and the capacity retention rate was 82.27%. The cycle stability was much higher than that of single carbon-coated silicon material, which greatly improved the electrochemical performance of silicon-based materials as cathode materials for lithium ion batteries.

Key words carbon-coated silicon/graphite composite, lithium ion battery, mechanical ball milling, cycle stability

在大力倡导使用清洁能源的今天,锂离子电池所具有的高容量、无记忆效应、快速可逆充放电和高库伦效率等优点受到了研究者的青睐^[1]。目前锂离子电池早已走出了在手机、笔记本电脑、电动自行车、电动小设备等小型设备上的应用,开始在电动汽车、大型供电系统甚至航空航天领域中崭露头角。这就促使科研工作者们更加积极迫切地开发研究出具有更高容量、高安全性能的锂离子电池。

硅是地壳中除了氧之外含量最高的元素,储量非常丰富,被认为是最有潜力的新一代高容量锂离子电池负极材料。与传统的石墨负极材料相比,硅

虽然导电性较差,但是具有极高的质量比容量(4200mAh/g),是天然石墨(350mAh/g左右)的十多倍。同时,硅的电压平台略高于石墨,在充电时避免了表面的析锂现象,安全性能优于石墨负极材料。但是硅负极在锂脱嵌过程会伴随有大的体积变化($\sim 300\%$)^[2],严重降低了其循环性能。解决硅基材料在充放电过程中的体积膨胀问题是提高其循环性能的最主要途径,目前最常用的改进方法主要是硅的纳米化和硅碳复合材料的研究,在增大硅表面积的同时提高其导电性,并以复合的手段控制硅的体积效应,较大程度地提高锂离子电池硅碳负极材料

基金项目:中央引导地方科技专项(83017078)

作者简介:李媛媛(1994-),女,硕士,主要从事锂离子电池负极材料研究。

联系人:林荣英(1972-),女,博士,副教授。

的电化学性能。

目前,硅碳复合材料的制备方法有机械球磨法^[3]、化学气相沉积法^[4]、静电纺丝法^[5]和喷雾干燥法^[6]等,其中机械球磨法具有分散均匀、操作简单、无化学反应发生等诸多优点。Tang等^[7]采用低成本的商业小麦粉作为碳的前驱体包覆,通过球磨法将其和纳米硅混合,并进行二次碳包覆,最终得到双碳涂层的硅碳复合材料。该复合材料中的硅在0.05C恒电流下充放电循环至90圈时,仍保持1500mAh/g的比容量(相当于复合材料保持700mAh/g的比容量)。石墨本身就是理想的负极材料,由于其具备良好的循环稳定性、导电性,且层状结构具有充足的储锂空间而被广泛应用于锂电池中。Holzapfel等^[8]采用化学气相沉积法将纳米硅颗粒沉积在石墨中,当硅含量为7.1%时,制得的电极材料可逆比容量为520mAh/g。但化学气相沉积法对实际操作要求较高,且单纯的石墨包覆无法达到继续提高硅含量得到高容量锂电池的要求。

本研究以纳米硅、蔗糖和人造石墨作为原料,通过一次球磨将蔗糖与纳米硅均匀混合,高温热解后形成碳包硅(Si@C),再将其与人造石墨进行二次球磨,得到碳包硅/石墨(Si@C/G)复合材料。该复合材料大大增强了纳米硅的导电性和分散度,减少了团聚的可能性,并利用石墨的层间结构作为缓冲基体,进一步抑制了硅的体积膨胀。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

纳米硅(粒径50nm左右),北京德科岛金科技有限公司;蔗糖(分析纯),国药化学试剂有限公司;人造石墨,湖州创压动力电池材料有限公司;乙炔黑(分析纯),Apollon Scientific;海藻酸钠(分析纯),国药化学试剂有限公司;电解液(LBC30451),杉杉电池材料有限公司。

X射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO型),荷兰PANalytical;场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8020型),日本日立株式会社;手套箱[Super(1220/750/90)],米开罗那(中国)有限公司;电池测试系统(LAND-2001A),武汉市蓝电电子股份有限公司;电化学工作站(CHI660E),上海辰华仪器有限公司。

1.2 复合材料的制备

以纳米硅、蔗糖和人造石墨为原料,将纳米硅和蔗糖以1:2.375(质量比)的比例投放至球磨罐中;

以水为溶剂,球料比为50:1(体积比),球磨机设定100r/min,球磨10h后得到前驱物;然后置于通有保护气体高纯氩气的管式炉内进行煅烧,以5℃/min的速度升至700℃,并保温2h,得到以蔗糖为碳源的碳包硅材料;再将该材料与人造石墨按照1:1的比例投放至球磨罐中进行二次球磨,以水为溶剂,球料比为50:1,球磨机设定100r/min,球磨10h后得到碳包硅/石墨复合材料。

1.3 材料的物理性能表征

采用X射线衍射仪对碳包硅材料和碳包硅/石墨复合材料的晶体结构进行分析(钴靶, $\lambda = 0.178897$),扫描速度8°/min,扫描范围5~90°;使用场发射扫描电子显微镜(工作电压为2kV)对碳包硅材料和碳包硅/石墨复合材料进行微观形貌分析。

1.4 电池组装及电化学性能表征

实验组装的模拟电池为体系为两电极体系,其中,正极为自制的活性物质(Si@C、Si@C/G)电极,负极为金属锂片。正极的制备过程如下:首先,按质量比7.5:1:1.5称取活性物质、乙炔黑和海藻酸钠,并混合均匀,加入适量去离子水制成浆料,研磨混合3h;然后,将该浆料均匀地涂覆在金属铜箔上,放入真空干燥箱中在70℃下真空干燥12h,再用压片机以6MPa压力压实,制得极片;最后在充满氩气的手套箱中装配成CR2025扣式电池。扣式电池的电解液采用LBC30451,隔膜选用celgard2325聚丙烯多孔隙膜。

将组装好的扣式电池在LAND-2001A电池测试系统中进行充放电循环测试,充放电过程保持恒温25℃,循环性能测试在0.1C下恒电流充放电测试,电压范围为0.01~2V。采用CHI660E电化学工作站进行电化学阻抗谱测试,测量范围为10mHz~1MHz,交流电位信号振幅为5mV。

2 结果与分析

2.1 XRD分析

图1为碳包硅/石墨复合材料和碳包硅材料的XRD谱图。从图中可以看出,碳包硅/石墨复合材料和碳包硅材料均有一系列属于硅的特征衍射峰,其中,分别位于 $2\theta = 28.4^\circ$ 、 47.3° 、 56.1° 、 69.1° 、 76.4° 和 88.1° 的衍射峰对应于金属硅的(111)、(220)、(311)、(400)、(331)和(420)晶面。碳包硅/石墨复合材料的XRD谱图在 $2\theta = 26.5^\circ$ 的位置上出现了石墨(002)的衍射峰,峰型较为尖锐。此外,两

组谱图中均出现 SiO_2 和 SiC 对应的衍射峰,说明在球磨过程中纳米材料未发生氧化,并且球磨仅为物理过程,中间未发生化学反应,硅、石墨与蔗糖热解碳是以物理结合的方式形成复合材料。值得关注的是,两组谱图中都没有出现明显的无定形碳衍射峰,这可能是因为添加的蔗糖热解碳较少,且其结构为无定形的缘故。

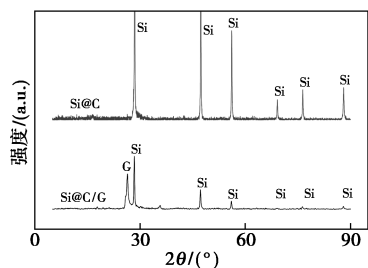


图 1 碳包硅/石墨复合材料与碳包硅材料的 XRD 谱图

2.2 SEM 形貌分析

图 2 为碳包硅/石墨复合材料的 SEM 图。如图 2(a)、2(b)所示,碳包硅/石墨复合材料由无数纳米颗粒和纳米片组成,它们相互包裹缠绕,形成分散的错落有致的疏松结构。由高倍率扫描电镜图 2(c)、2(d)可以看出,大量直径在几十到几百纳米的颗粒均匀分散在石墨的片层间或表面上,这些颗粒应该是由热解碳包覆过的纳米硅颗粒。说明通过机械球磨和高温热解后,纳米硅颗粒和热解碳相互包裹结合,形成大小在几十至几百纳米左右的颗粒。可以看到,因为有碳的存在,纳米硅通常存在的团聚现象有所缓解,并且球磨过程提高了纳米硅与热解碳分散的均匀度。除此之外,纳米硅周围包覆的一层碳壳还能够提高材料的导电性,同时一定程度上避免了硅直接与电解液接触,减小充放电过程中

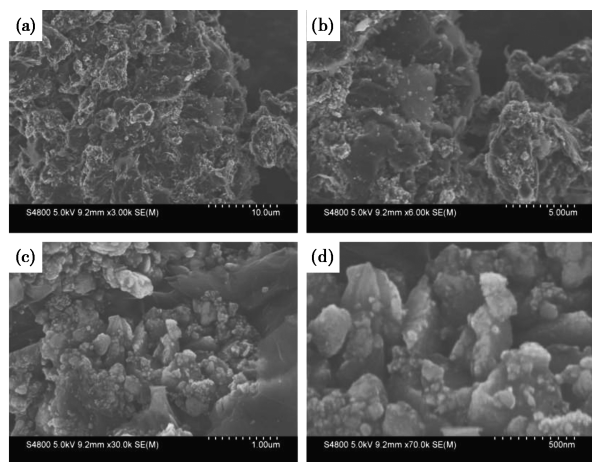


图 2 碳包硅/石墨复合材料的 SEM 图

[(a) $\times 3000$; (b) $\times 6000$; (c) $\times 30000$; (d) $\times 70000$]

不断形成新的固体电解质界面(SEI)膜的可能。而石墨片层作为缓冲材料为包裹了热解碳的硅材料提供了更加强有力的支撑,能够大大缓解循环过程中硅材料的“体积效应”,为硅能够较长时间地保持原状提供保障。

基于上述分析,可以得出如下结论:球磨法与高温热解法结合能够得到由纳米硅、热解碳、石墨三者组成的复合材料,其中,热解碳能够加强纳米硅分散的均匀度,并提高导电性;石墨能够减轻纳米硅的膨胀变形,并增强稳定性。

2.3 电化学性能分析

图 3 显示了在 $0.01 \sim 2\text{V}$ (相对于 Li/Li^+) 内电流密度为 0.1C 时碳包硅/石墨复合材料的典型恒电流充放电曲线。由图可见,样品的初始放电容量接近 1240mAh/g ,初始库仑效率为 82.7% ,不可逆容量为 215mAh/g ,这是由于 SEI 膜形成的缘故^[9]。在首次充放电过程中,放电曲线在 1.25V 处出现一个小平台,对应了 SEI 膜的形成和无定形碳的嵌锂过程;在 $0.2 \sim 0.01\text{V}$ 有明显且很长的一段平台,可归因于锂在碳包硅/石墨复合材料中的插入过程,意味着 Li_xSi 合金的形成。同时,充电曲线中的 $0.4 \sim 0.5\text{V}$ 平台对应 Li_xSi 合金脱锂形成非晶硅的过程^[10]。从图中也可看出,碳包硅/石墨复合材料的首次充、放电比容量分别为 1240mAh/g 和 1025mAh/g ,表示该材料具有较高的可逆容量,可以解释为由于硅、石墨、无定形碳三者形成的特殊结构有助于保证硅在嵌脱锂过程中虽然由于体积效应脱离集流体并且粉碎,但是仍具有一定导电性,从而有效防止 Li^+ 无法脱出的情况,因此不可逆容量较少。并且第 2 次、第 20 次乃至第 50 次循环的放电曲线都趋于一致,表示该复合结构在第一次循环过程中就已经形成了稳定的 SEI 膜,避免了后期不断形成新 SEI 膜的状况发生,同时也说明热解碳和石墨基体的双重保护以及形成的缓冲空间成功适应了体积效应产生的内应力。

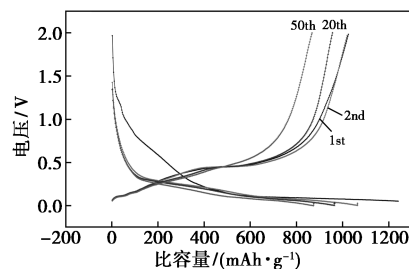


图 3 碳包硅/石墨复合材料第 1、第 2、第 20、第 50 次的充放电曲线

图4比较了碳包硅/石墨复合材料和碳包硅材料在0.1C电流密度和0.001~2V电位范围下的循环特性。由图可见,碳包硅/石墨复合材料具有1026mAh/g的初始可逆比容量,库伦效率达到82.7%,与第二次循环相比,比容量保持率为82.27%;即使在50次循环后,可逆比容量仍为875.4mAh/g。在相同条件下,碳包硅材料虽然初始可逆比容量很高,为1488mAh/g,但是其库伦效率仅为79.1%,且在第20次循环后比容量就降至939.8mAh/g,第50次循环后降至508.14mAh/g,比容量保持率仅为34.15%。这种明显的容量衰减表示硅电极在多次电化学循环后发生了体积膨胀和粉碎,说明仅仅一层碳壳构成的保护壳对硅的体积效应的抑制并不明显。碳包硅材料初始可逆比容量高的原因主要是因为相较于碳包硅/石墨复合材料,碳包硅材料的硅含量较高。而在碳包硅/石墨复合材料中,有了石墨基质的支撑后,可以看到硅的体积效应大大缓解,说明在石墨和无定形碳的双重保护下,硅电极的循环性能得到了很大提高,从而改善了电池性能。

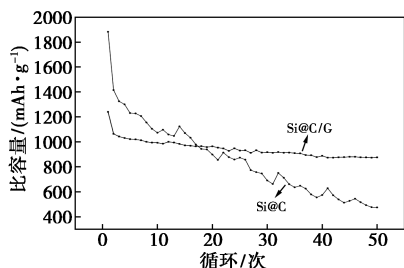


图4 碳包硅/石墨复合材料和碳包硅材料的循环性能曲线

图5为碳包硅/石墨复合材料和碳包硅材料的库伦效率曲线,由图可以看出,碳包硅/石墨复合材料在首次充放电效率达到82.7%后,第二圈就达到95%以上,随后一直维持在98%以上。相对来说,碳包硅材料的库伦效率较为不稳定,虽从第二圈开始维持在96%以上,但是后期一直在96%~99%左

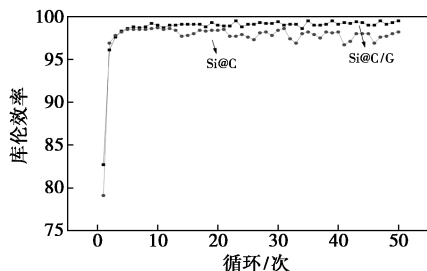


图5 碳包硅/石墨复合材料和碳包硅材料的库伦效率曲线

右摇摆。这说明单纯的碳包硅脱嵌锂过程并不稳定,而通过进一步的与石墨相结合的包覆方式使得该材料的结构更加稳定,减少了由于脱嵌锂过程中硅的粉碎导致的硅表面的不断裸露,进而引起SEI膜的不断生成消耗大量电解液和 Li^+ 的情况。

图6为碳包硅材料和碳包硅/石墨复合材料作为电极材料制成扣式电池后循环一圈后测试的交流阻抗谱图以及相应的等效电路图。交流阻抗谱图由高频半圆和低频直线组成,半圆和直线分别对应于电极表面形成SEI膜和直接充放电的极化阻抗(R_p)^[11]。等效电路图[图6(b)]中, W_o 表示锂离子在电极中扩散的韦伯阻抗,CPE表示电极材料和电解质之间的双层电容电抗。表1列出了相应的 R_e 和 R_p 阻抗值,其中 R_e 表示与电解质中的电子和离子传输有关的欧姆电阻^[12]。根据表1,可以看出碳包硅/石墨复合材料与碳包硅材料的 R_e 值差别不大,这与实际电解液无差别相符,并且隔膜保持畅通。但是,碳包硅/石墨复合材料的 R_p 值为25.81 Ω ,远远小于碳包硅材料具有的 R_p 值97.31 Ω ,表示碳包硅/石墨复合材料在其作为电极表面形成SEI膜的阻抗小于碳包硅材料形成SEI膜的阻抗。说明石墨的加入在进一步提高材料的导电性以外,能够有效降低硅材料易粉碎、易从集流体表面脱落的可能性,增强了活性材料与集流体之间的连接。

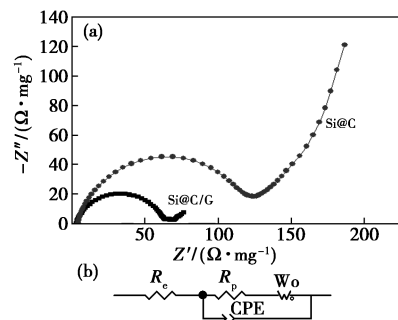


图6 碳包硅/石墨复合材料与碳包硅材料的交流阻抗谱图(a)及相应的等效电路图(b)

表1 碳包硅/石墨复合材料和碳包硅材料的 R_e 和 R_p 值

样品	R_e/Ω	R_p/Ω
Si@C/G	3.663	25.81
Si@C	4.531	97.31

3 结论

(1)采用机械球磨法和高温热解法相结合的简

单方法可以使纳米硅、热解碳和石墨三者混合形成硅碳复合物,其中纳米硅与热解碳事先以核壳包裹的形式结合在一起,再利用二次球磨实现碳包硅粒度的均匀性及在石墨层间的分散度。热解碳和石墨的双重支撑与保护大大加强了硅材料作为锂电池负极的导电性和循环稳定性。实验表明,由单一的热解碳包覆纳米硅形成的碳包硅材料的首次可逆比容量为 1488mAh/g,库伦效率大于由热解碳包覆纳米硅镶嵌于石墨层间的碳包硅/石墨复合材料的首次可逆比容量(1026mAh/g),但是其库伦效率为 79.1%,小于碳包硅/石墨复合材料的 82.1%。同时,经过 50 圈循环以后,碳包硅材料的比容量降至 508.14mAh/g,而碳包硅/石墨复合材料的比容量仍保持在 875.4mAh/g,且整体下降趋势不大。

(2)碳包硅/石墨复合材料优异的电化学性能得益于碳包覆与石墨基体的支撑相结合的结果。热解碳可增强硅材料的导电性,并且能够帮助其在石墨层间和表面均匀分散,从而使首次可逆比容量得到提高。因此,石墨作为缓冲基体较大程度上抑制了硅材料的“体积膨胀”效应,改善了锂电池的电化学循环性能。

参考文献

- [1] 牛津,张苏,牛越,等.硅基锂离子电池负极材料[J].化学进展,2015,27(9):1275-1290.
- [2] Boukamp B A, Lesh G C, Huggins R A. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix[J]. J Electrochem Soc, 1981, 128(4): 725-729.
- [3] Tang X F, Wen G W, Song Y. Novel scalable synthesis of porous silicon/carbon composite as anode material for superior lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2018, 739: 510-517.
- [4] Li X L, Yan P F, Bruce W, et al. A stable nanoporous silicon anode prepared by modified magnesiothermic reactions[J]. Nano Energy, 2016, 20: 68-75.
- [5] Chen Y L, Hu Y, Shen Z, et al. Hollow core-shell structured silicon@carbon nanoparticles embed in carbon nanofibers as binder-free anodes for lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2017, 342: 467-475.
- [6] Li M, Hou X H, Sha Y J, et al. Facile spray-drying/pyrolysis synthesis of core-shell structure graphite/silicon-porous carbon composite as a superior anode for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2014, 248: 721-728.
- [7] Tang J L, Dysart A D, Dong H, et al. Fabrication of carbon/silicon composite as lithium-ion anode with enhanced cycling stability[J]. Electrochimica Acta, 2017, 247: 626-633.
- [8] Holzapfel M, Buqa H, HAardwick L, et al. Nano silicon for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(3): 973-978.
- [9] Kostecki R, McLarnon F. Microprobe study of the effect of Li intercalation on the structure of graphite[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 550-554.
- [10] Guo P, Song L, Chen X. Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochem Commun, 2009, 11: 1320-1324.
- [11] Appetecchi G, Croce F, Persi L, et al. Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 1481-1490.
- [12] Acevedo-Pena P, Haro M, Rincon M, et al. Facile kinetics of Li-ion intake causes superior rate capability in multiwalled carbon nanotube@TiO₂ nanocomposite battery anodes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 268: 397-403.
- [13] 冯贺,过渡金属碳化物/B、N 掺杂纳米碳的制备及其电催化性能[D].哈尔滨:黑龙江大学,2017.
- [14] Chen S, Bi J, Zhao Y, et al. Nitrogen-doped carbon nanocages as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2012, 24(41): 5593-5597.
- [15] Mai L, Tian X, Xu X, et al. Nanowire electrodes for electrochemical energy storage devices[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11828-11862.
- [16] Qie L, Chen W M, Wang Z H. Nitrogen-doped porous carbon-nanofiber webs as anodes for lithium ion batteries with a superhigh capacity and rate capability[J]. Advanced Materials, 2012, 24(15): 2047-2050.
- [17] 李香. 钼基纳米复合材料的储锂/钠性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [18] 徐逸婷, 陈龙, 陈卓. 石墨碳纳米材料光学性质在生化传感领域的应用[J]. 物理化学学报, 2017, 33(1): 28-39.
- [19] Cui C, Li X, Hu Z, et al. Growth of MoS₂@C nanobowls as a lithium-ion battery anode material[J]. RSC Advances, 2015, 5(112): 92506-92514.
- [20] Chen Y Y, Zhang Y, Jiang W J, et al. Pomegranate-like N, P-doped Mo₂C@C nanospheres as highly active electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution[J]. ACS Nano, 2016, 10(9): 8851-8860.
- [21] 张彩萍, 姜久春, 张维戈. 梯次利用锂离子电池电化学阻抗模型及特性参数分析[J]. 电力系统自动化, 2013, 37(1): 54-58.
- [22] Wayne Reitz. A review of: "impedance spectroscopy, theory, experiment, and applications" [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2006, 21(4): 425.

收稿日期: 2018-12-25

收稿日期: 2019-01-19

修稿日期: 2020-02-17