

2022-05-28

Study and Improvement on Expansion Property of Silicon Oxide

Wei-Chuan Qiao

Fang-Ru Li

Jin-Lin Xiao

Li-Juan Qu

Xiao Zhao

Meng Zhang

BTR New Material Group Co., Ltd., Shenzhen 518106, Guangdong, China; zhangmeng@btrchina.com

Chun-Lei Pang

See next page for additional authors

Recommended Citation

Wei-Chuan Qiao, Fang-Ru Li, Jin-Lin Xiao, Li-Juan Qu, Xiao Zhao, Meng Zhang, Chun-Lei Pang, Zi-Kun Li, Jian-Guo Ren, Xue-Qin He. Study and Improvement on Expansion Property of Silicon Oxide[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(5): 2108121.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210812

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss5/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Study and Improvement on Expansion Property of Silicon Oxide

Authors

Wei-Chuan Qiao, Fang-Ru Li, Jin-Lin Xiao, Li-Juan Qu, Xiao Zhao, Meng Zhang, Chun-Lei Pang, Zi-Kun Li, Jian-Guo Ren, and Xue-Qin He

Corresponding Author(s)

Meng Zhang(zhangmeng@btrchina.com);
Jian-Guo Ren(renjianguo@btrchina.com)

硅氧材料的膨胀性能研究和改善

譙渭川, 李芳儒, 肖瑾林, 屈丽娟, 赵 晓, 张 梦*,
庞春雷, 李子坤, 任建国*, 贺雪琴

(贝特瑞新材料集团股份有限公司, 深圳 518106)

摘要: 本文利用自行搭建的原位膨胀率测试装置, 系统研究了硅氧和石墨-硅氧混合材料的膨胀特点和机理。混合品的膨胀行为受石墨和硅氧两种材料共同影响, 通过充放电曲线对比方法, 我们计算出了混合品在各荷电态下石墨和硅氧组分的容量贡献比例, 发现首圈和第 2 圈脱锂/去锂化的前期, 石墨材料发挥的容量为主, 放电到 36% SOC 时硅氧材料开始去锂化发挥容量, 因此混合品放电至该 SOC 时膨胀率急剧减小; 第 2 圈嵌锂/锂化过程在 40%~50% SOC 区间, 硅氧材料几乎未发挥容量, 因此该区间混合品的膨胀率变化较小。硅氧材料循环过程中不可逆膨胀持续增长, 可逆膨胀率的降低幅度超过不可逆膨胀的增长, 因此其整体膨胀率在循环第 3 圈后呈现小幅度降低的特点。基于以上研究, 我们从表面包覆、预锂量和材料粒径等方面对硅氧材料进行工艺改善, 有效降低了材料的不可逆膨胀。

关键词: 锂离子电池; 硅氧材料; 石墨-硅氧混合材料; 膨胀性能; 膨胀改善

1 引 言

随着消费者对电动汽车以及电子产品的续航要求不断提高, 锂离子电池能量密度的提升迫在眉睫^[1,2]。正负极主材的能量密度直接决定了电池的能量密度, 在负极材料的选择上, 目前商业化应用的石墨材料容量发挥已经接近其理论克容量 ($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 难以进一步提升, 非石墨类的新型负极材料如硅基材料、锡基材料等引起研发人员的关注^[3-5]。在这些新型材料中, 硅基负极材料具有高的理论克容量 (硅材料形成 $\text{Li}_{22}\text{Si}_3$ 时克容量 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、储量丰富、环境友好等优点, 近几年已经小批量应用于锂离子电池中, 并被认为是具有潜力的下一代锂离子电池负极材料之一^[6-9]。硅基类材料包括硅、硅氧材料 ($\text{SiO}_x, 0 < x \leq 2$) 以及硅碳材料, 其中硅氧材料兼具相对石墨较高的容量和相对硅材料较低的体积变化特点, 在实际应用中受到较多关注^[10-13]。

与石墨相比, 硅氧材料充放电过程中的体积变化较大, 由此引发材料颗粒破碎、循环稳定性差等问题, 这是目前硅氧材料商业化应用的主要限制因素^[10-13]。纯硅氧材料导电性较差, 且在制备浆料过程中易出现异常, 当前实际研究和使用中, 往往是将石墨材料与硅氧材料混合制备电极。研究清楚硅氧材料和石墨-硅氧混合材料充放电过程中的膨胀特点和机理, 对改善其体积膨胀问题具有指导作用。前期研究人员对石墨材料的膨胀行为研究较多^[14-20], 发现石墨脱嵌锂过程中形成各阶插层化合物 ($\text{Li}_x\text{C}_6, 0 < x \leq 1$), 这些插层化合物的晶胞体积差异是石墨体积变化的主要原因, 另外充放电过程中的不可逆副反应是膨胀率变化的重要影响因素^[18-20]。但对于硅氧材料, 由于其结构、组分以及反应机理较石墨更为复杂, 而混合材料中石墨和硅氧材料共同影响着充放电和膨胀行为, 目前有关硅氧材料以及石墨-硅氧混合材料的膨胀

Cite as: Qiao W C, Li F R, Xiao J L, Qu L J, Zhao X, Zhang M, Pang C L, Li Z K, Ren J G, He X Q. Study and improvement on swelling property of silicon oxide. *J. Electrochem.*, 2022, 28(5): 2108121.

收稿日期: 2021-08-12, 修订日期: 2021-08-27. * 通讯作者, 张梦, Tel: (86)15880215325, E-mail: zhangmeng@btrchina.com; 任建国, Tel: (86-755)26514655, E-mail: renjianguo@btrchina.com

机理的系统研究报道不多^[21-24]。

本文使用自行搭建的原位膨胀率测试装置,对硅氧和石墨-硅氧混合材料的膨胀性能进行了系统研究,分析了其膨胀曲线的特点,并通过对混合品中石墨和硅氧材料各组分容量贡献占比的计算,阐明了混合品膨胀曲线变化的原因。进一步地,我们研究了材料循环过程的膨胀性能特点,在此基础上对硅氧材料进行了工艺改善,以降低材料的不可逆膨胀。

2 实验

2.1 试剂与仪器

实验所用的六款负极材料均为贝特瑞公司研发制备的材料,分别为人造石墨 Gr、基础硅氧材料 SiO_x-1、膨胀改善硅氧材料 SiO_x-2 和 SiO_x-3,以及按照 Gr:SiO_x 质量比 87.6%:12.4%混合的 Gr/SiO_x-1 和 Gr/SiO_x-2 混合品,Gr、SiO_x-1、SiO_x-2、SiO_x-3 四款材料的首周放电克容量依次是 358.0 mAh·g⁻¹、1415.5 mAh·g⁻¹、1389.8 mAh·g⁻¹、1370.5 mAh·g⁻¹,Gr/SiO_x-1 和 Gr/SiO_x-2 混合品的首周放电克容量分别为 473.7 mAh·g⁻¹ 和 479.6 mAh·g⁻¹。正极材料是从天津巴莫公司购买的的钴酸锂材料(LCO,型号 910-H),正极配制浆料所用溶剂为濮阳市光明化工生产的 N-甲基吡咯烷酮(NMP,纯度 > 99.9%),正极粘结剂为苏威生产的聚偏氟乙烯(PVDF,型号 5130)。负极浆料分散剂为日本制纸生产的羧甲基纤维素(CMC,型号 MAC350HC);负极粘结剂为 JSR 生产的聚苯乙烯丁二烯共聚物(SBR,型号

TRD105A)和四川茵地乐生产的丙烯腈多元共聚物水性粘合剂(LA133),导电剂为英格瓷(IMERYS)生产的导电炭黑(SP)、英格瓷生产的导电石墨(SFG-6)和 OCSiAl 生产的单壁碳纳米管(SWCNT)。

扣式半电池充放电测试使用东扬测试柜(TOSCAT3100),膨胀率测试充放电柜为阿滨测试柜(SCT-S)。膨胀率测试装置由我们自行组装搭建,其示意图如图 1(A)所示,测试装置由比测台、电解池和传感器构成,电解池结构如图 1(B)所示,负极(Anode)极片发生膨胀后推动电极塞(electrodes stopper)向上移动,电解池外部的位移传感器(displacement sensor)可实时检测位移变化。

2.2 实验方法以及样品的制备和测试

将 6 款负极材料制备成极片,其中 Gr、Gr/SiO_x-1、Gr/SiO_x-2 浆料的质量比为主材:CMC:SP:SWCNT:SBR=94.6%:1.4%:1.98%:0.02%:2.0%,极片涂布的面密度为 70 g·m⁻²,辊压压实密度为 1.5 g·cm⁻³。纯硅氧材料由于加工性能差、导电性较差,因此浆料配方为 SiO_x:SP:SFG-6:LA133=75%:5%:10%:10%,极片面密度为 43 g·m⁻²,辊压压实密度为 1.3 g·cm⁻³。集流体均为铜箔,厚度 $d_{Cu\text{ foil}}$ 为 12 μm。

正极按照 LCO:PVDF:SP=97.5%:1.5%:1%的质量比制备浆料,在 16 μm 铝箔上涂布,极片面密度根据相对应的负极面密度计算,保证负极与正极的容量比为 1.03,正极极片辊压压实密度为 3.5 g·cm⁻³。

制备好的极片使用冲片机冲成直径为 16 mm

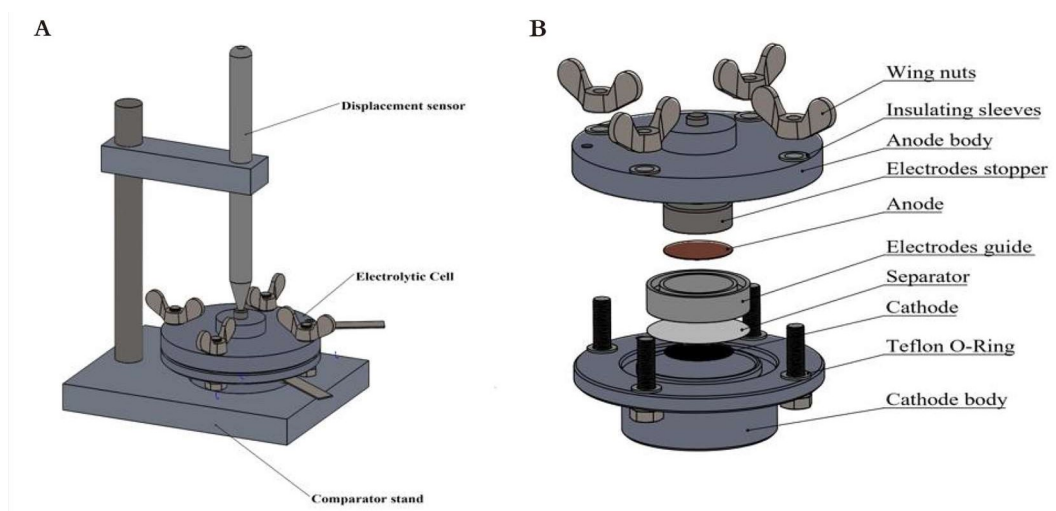


图 1 膨胀率测试装置(A)和电池结构(B)示意图。(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustrations showing the expansion ratio measurement set-up (A) and cell structure (B) (color on line)

的小圆片,记录小圆片的厚度为 d_0 ,然后将极片烘烤 8 小时,在手套箱中组装膨胀率电池,使用的电解液是由 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂(LiPF_6)作为溶质,溶剂是碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)按质量比 1:1:1 混合而成,添加剂为 10%(质量比)的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。组装后的电池在阿滨测试柜上进行充放电测试,同时原位记录极片的厚度变化值 Δd 。膨胀率的计算公式如下:

$$\text{Expansion ratio} = \frac{\Delta d}{d_0 - d_{\text{Cu foil}}} \quad (1)$$

膨胀率测试的充放电电压范围为 3.0 V ~ 4.2 V,首圈充电依次采用 0.02 C 恒流充电 30 分钟、0.05 C 恒流充电 30 分钟、0.1 C 充电至 4.2 V,首圈放电采用 0.1 C;第 2 圈以 0.2 C 充放电,随后以 0.25 C(纯硅氧材料)或者 0.5 C(石墨-硅氧混合材料)进行循环测试。所有充电过程最后均有恒压阶段,恒压至 0.005 C 截止。

将 Gr、 SiO_x-1 、Gr/ SiO_x-1 三款样品的极片组装 CR2016 扣式半电池,其中对电极为锂片,使用东扬测试柜(TOSCAT3100)以 0.05 C 恒流充放电两圈,电压范围为 0.005 V ~ 1.5 V,获得充放电曲线,并对容量-电压曲线进行微分处理,得到 dQ/dV 曲线。

本文中所进行的膨胀率和扣电测试,每个样品均同时测试 2~3 个平行样,测试结果平行样的相对标准偏差 RSD 低于 5%,为使展示的数据更清晰,本文中均选择其中一个平行样的数据作为代表进行说明。另外,石墨、硅氧和混合品材料嵌

锂/锂化过程,在本文中统一描述为充电过程,放电过程对应脱锂/去锂化过程。由于钴酸锂在充放电过程中的体积变化较小^[25],且对比不同负极材料性能时,使用相同的正极材料,因此本文不再单独讨论正极体积变化导致的膨胀率变化。

3 结果与讨论

3.1 石墨、硅氧及混合品材料前两圈膨胀曲线分析

石墨 Gr、硅氧 SiO_x-1 和混合品 Gr/ SiO_x-1 材料前两圈充放电过程的膨胀率曲线如图 2,首圈充满电即荷电态(stage of charge, SOC)为 100%时,三组材料的总膨胀率依次为 14.3%、88.5%和 38.1%。材料充电过程发生的膨胀包括可逆膨胀和不可逆膨胀两部分,因嵌锂/锂化导致的体积膨胀,在脱锂/去锂化后可恢复,这部分膨胀为可逆膨胀;而因 SEI 膜生成和修复等副反应、材料结构的不可逆破坏、粘结剂失效等原因导致的体积变化在放电过程中不可恢复,这部分为不可逆膨胀。首圈放电结束时,三组材料的膨胀率依次降低了 9.8%、55.2%和 19.5%,即为可逆膨胀率,石墨材料满嵌锂状态下,理论晶格膨胀率为 10%^[19],我们的测试值 9.8%与理论值接近。总膨胀率减去可逆膨胀部分,计算出三组材料的不可逆膨胀分别为 4.5%、33.3%和 18.6%。三组材料第 2 圈的可逆膨胀与第 1 圈接近,而不可逆膨胀依次增加了 1.5%、5.8%和 2.6%,因此总膨胀率都有增加。

进一步分析材料充放电过程的膨胀率变化特点,前两圈充放电过程中,石墨在 30% SOC 到

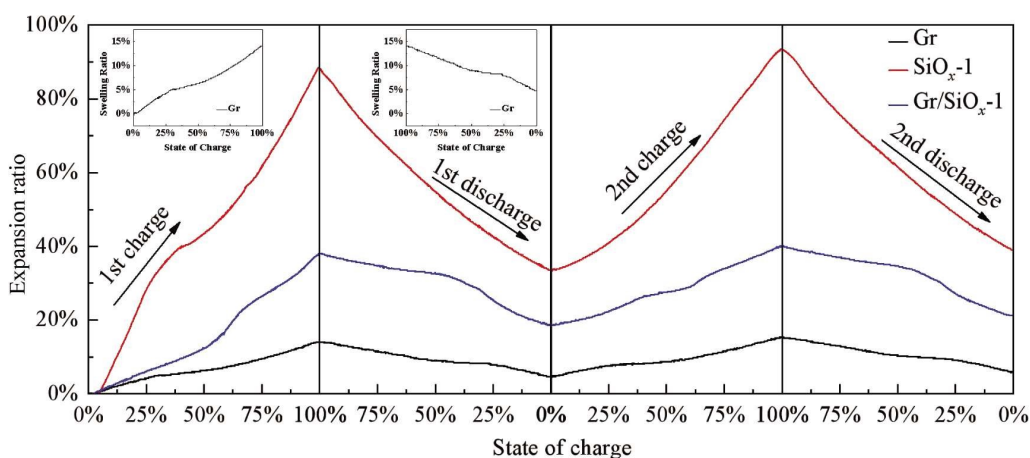


图 2 石墨、硅氧和混合品前两圈充放电过程的膨胀率曲线(放大图为石墨材料的膨胀率曲线)(网络版彩图)

Figure 2 The expansion ratio curves of Gr, SiO_x-1 and Gr/ SiO_x-1 in the first two cycles (the zoom-in images show the expansion ratio curve of Gr) (color on line)

50% SOC 之间膨胀率的变化较其它区间更小 (图 2 放大图), 这一规律与文献^[19,20]结果一致。石墨材料在嵌脱锂过程中形成各阶插层化合物, 其中 3L 阶与 2 阶插层化合物的层间距较为接近, 这两个阶层化合物相互转变时 (30% ~ 50% SOC 区间) 材料体积变化较小。硅氧材料首圈充电过程, 膨胀率曲线呈现出先快后慢再快的三个过程; 首圈放电以及第 2 周充放电过程的膨胀曲线则与首圈充电过程中不同, 放电时膨胀率持续下降, 充电时膨胀率持续增大。文献研究认为, 硅氧材料首次充电时与锂发生一系列反应, 除生成锂硅合金外, 还会不可逆地生成硅、硅酸盐、氧化锂^[12,13]; 另外, 我们合成的硅氧材料进行了预锂化处理, 材料成分较为复杂, 含有 SiO_x ($0 < x \leq 2$) 和一定量的 Si、硅酸盐等物质, 因此首次充电过程中不可逆反应更为复杂, 其膨胀率的变化受到这些因素共同影响。在后续充放电过程中, 硅氧材料与锂发生合金化反应, 因此除首周充电过程外, 其膨胀率曲线中没有

明显的台阶出现。与石墨和硅氧单个组分材料的膨胀率规律不同, 石墨与硅氧混合品首圈充电到 50% SOC 后, 膨胀率的变化率增大, 第 2 圈充电过程则在 40% ~ 50% SOC 区间出现膨胀率增长较为平缓的区间; 首圈与第 2 圈放电过程的膨胀率首先较为平缓地降低, 放电到 36% SOC 左右时急剧减小。

为了分析混合品中各个组分对整体膨胀率的贡献, 需要确定混合材料在各个荷电态下石墨和硅氧材料的容量贡献比例。对纯石墨和纯硅氧材料的充放电电压-SOC 曲线进行加权叠加, 可计算出混合材料的充放电曲线, 如果石墨和硅氧在混合材料中发生电化学反应的电位不受彼此影响, 则该计算的曲线与混合材料实测的曲线基本重合, 此时可以计算出混合品中各荷电态下石墨和硅氧材料各自容量贡献的比例。利用这一方法, 我们对三组材料前两圈充放电曲线进行了分析。

首先观察首圈充电 (锂化) 过程中的电压曲线

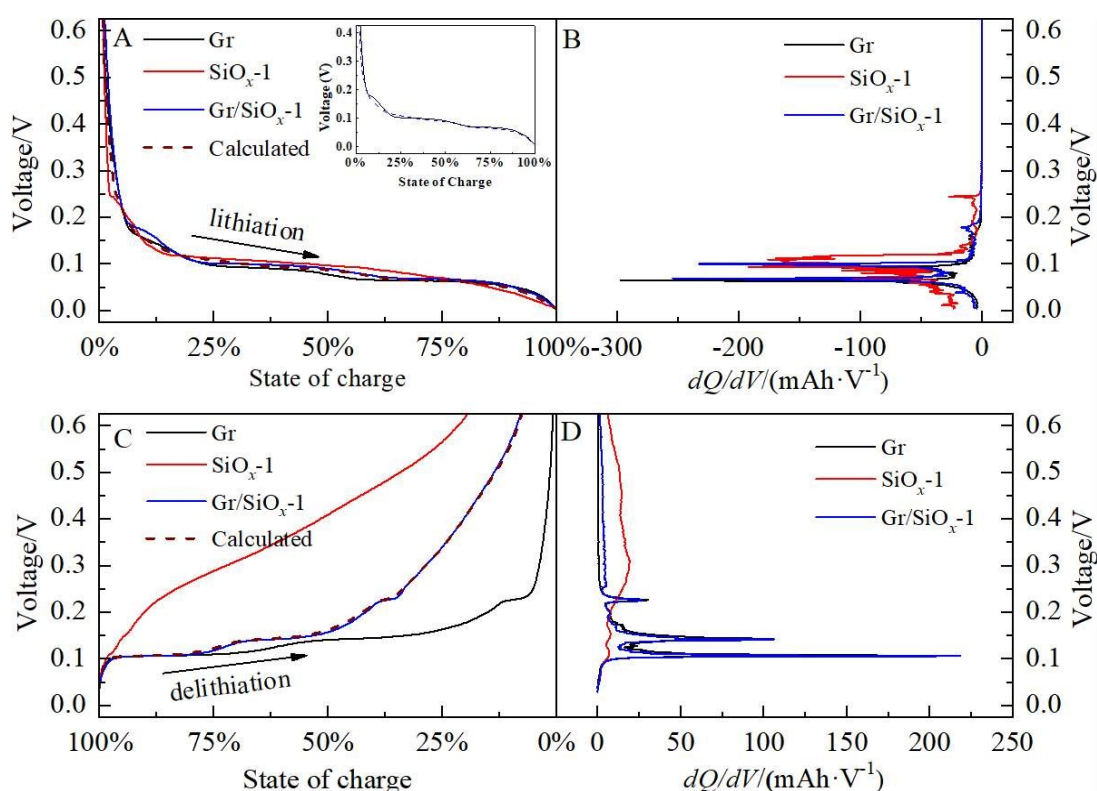


图 3 石墨、硅氧和混合品首圈充放电的电压(A,C)和 dQ/dV (B,D) 曲线, 图 A 和 C 中的虚线为计算的混合品电压曲线, 图 A 内插图为混合品实测和计算的电压曲线放大图。(网络版彩图)

Figure 3 The voltage (A, C) and dQ/dV (B, D) curves of Gr, SiO_x -1 and Gr/ SiO_x -1 in the first charge and discharge. The dashed lines in (A) and (C) are the calculated voltage curves of the composite. The zoom-in image in (A) compares the measured and calculated curves of the composite. (color on line)

(图 3A)和 dQ/dV 曲线(图 3(B)),石墨的充电曲线上可以看到 0.16 V、0.09 V、0.06 V 三个电压平台,相对应地在 dQ/dV 曲线上可以看到 3 个尖峰,对应着石墨嵌锂过程中的两个嵌锂阶化合物物相共存状态。硅氧材料的电压曲线上无明显的电压平台, dQ/dV 曲线中也无尖锐的峰,硅氧材料与锂发生合金化反应,无明显的两相平衡区间,因此出现与石墨不同的电压曲线特点。混合品曲线受石墨和硅氧材料共同影响,从图 3(A)的放大图可以看到,计算的电压曲线与实测曲线的重合度较差,这说明混合样品中石墨和硅氧两个组分在首次充电过程中相互影响,混合品中石墨和硅氧组分的容量贡献比例无法根据上述方法来准确计算。我们知道无论石墨还是硅氧材料,在首次充电过程中,会发生 SEI 膜生成的复杂反应,且硅氧材料本身有较多的不可逆反应在首次锂化过程中发生,推测这些因素导致混合品首周充电的计算曲线和实测曲线差异较大。首圈放电(去锂化)过程中,石墨材料在 0.11 V、0.14 V、0.23 V 有 3 个电压平台(图 3(C)),对应的 dQ/dV 曲线上出现 3 个

峰(图 3(D)),与充电过程相同,这 3 个电压平台和 dQ/dV 峰对应石墨脱锂过程中的两个嵌锂阶化合物物相共存状态。硅氧材料放电曲线则无明显的电压平台,其 dQ/dV 曲线在 0.15 V 到 0.6 V 区间出现一些较平缓的包。混合品放电的实测曲线与计算曲线几乎完全重合,说明石墨、硅氧在混合材料中的电化学反应不受彼此影响,对比混合品和石墨、硅氧材料的 dQ/dV 曲线可以看到,放电前期,混合品中主要是石墨材料发生脱锂,表现出石墨的 dQ/dV 尖峰,后期则是硅氧材料去锂化的 dQ/dV 特征。

用同样的方法分析三组材料第 2 圈充放电曲线(如图 4),与第 1 圈放电过程类似,第 3 圈充电和放电过程,混合品的实测电压曲线与计算曲线重合度高(图 4(A)和(C)),说明在混合品中石墨组分和硅氧组分在第 2 圈充放电过程中相互不受影响,从 dQ/dV 曲线中也能初步分析单个组分反应的先后顺序。

从以上分析可知,除首次嵌锂/锂化过程外,后续充放电时,混合品中石墨和硅氧材料的电化学

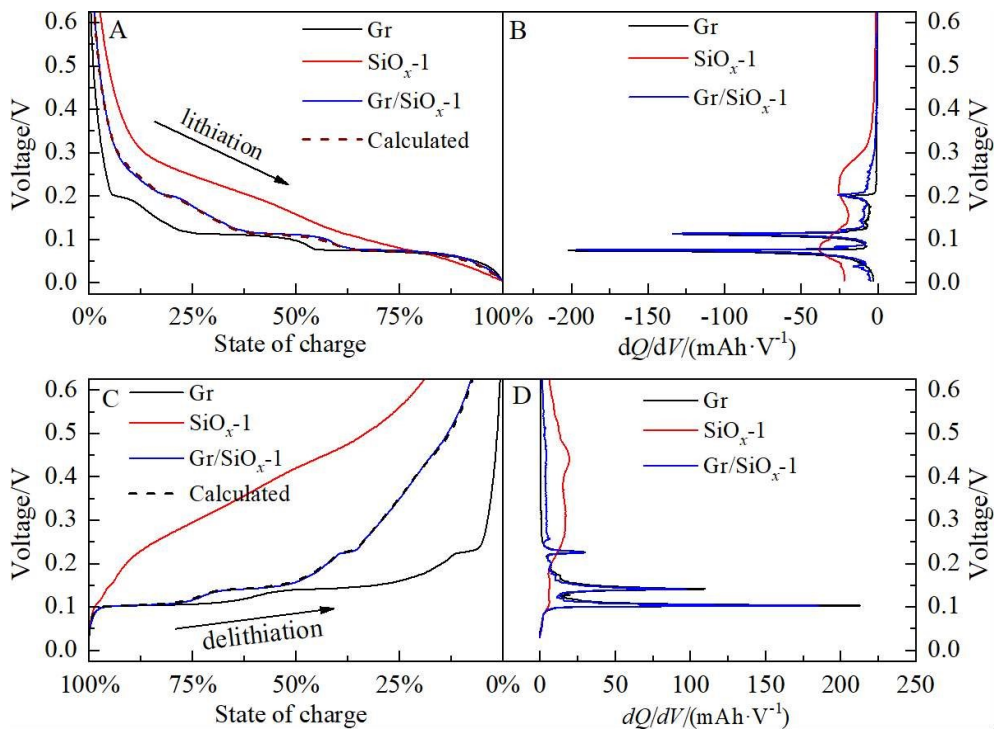


图 4 石墨、硅氧和混合品第 2 圈充放电的电压(A,C)和 dQ/dV (B,D)曲线,图(A)和(C)中的虚线为计算的混合品电压曲线。(网络版彩图)

Figure 4 The voltage (A, C) and dQ/dV (B, D) curves of Gr, SiO_x-1 and Gr/ SiO_x-1 in the second charge and discharge. The dashed lines in (A) and (C) are the calculated voltage curves of the composite. (color on line)

过程相互影响较小,因此我们根据石墨和硅氧材料单独的容量发挥,计算出混合品中各荷电态下石墨和硅氧材料各自容量贡献的比例,结果如图5所示,首圈和第2圈脱锂/去锂化的前期,混合品中主要是石墨材料发挥容量,硅氧材料在放电过程容量占比数值的变化很小,说明该区间硅氧材料发挥的容量少,放电到36% SOC时,硅氧材料开始去锂化发挥容量,而石墨发挥的容量非常少。由于硅基材料锂化和去锂化产生的体积变化较石墨大很多,因此可以看到混合品放电至36%SOC时膨胀率急剧减小(图2)。第2圈嵌锂/锂化过程,在前20% SOC区间石墨容量发挥较少,主要是硅氧材料发挥容量,随后石墨发挥的容量比例逐渐增高。在40%~50% SOC区间,硅氧材料发挥容量少,因此该区间混合品的膨胀率的增长率变小。我们计算出的混合品中各组分的容量占比结果与膨胀率变化规律相吻合,也说明该计算方法可靠,后续可用该计算方法分析其它硅基材料与石墨的混合品。

3.2 石墨、硅氧及混合品材料的循环膨胀

为了考察材料循环过程中的膨胀性能,我们进行了循环20圈的原位膨胀率测试,石墨循环后的容量保持率为97.6%,硅氧材料循环容量衰减较快,容量保持率为46.2%,混合品循环性能介于二者之间,容量保持率为85.3%(图S1)。三组材料循环膨胀率曲线如图6(A)所示,石墨和混合品的总膨胀率随循环进行而持续增加(图6(B)),循环20圈的总体膨胀率分别为18.1%和42.2%,纯硅氧的膨胀率随循环进行先增长后逐渐小幅度降低,最

终总体膨胀率为89.9%。

分析材料循环过程中的可逆膨胀(图6(C))和不可逆膨胀(图6(D)),石墨、硅氧和混合品三组材料的不可逆膨胀率都随着循环的进行而增大,循环20圈后不可逆膨胀率分别为8.7%、69.9%和27.3%,循环后的不可逆膨胀率相比于首圈的增长幅度分别为4.3%、36.6%和8.7%。石墨的不可逆膨胀过程主要发生在前三圈充放电中,之后不可逆膨胀的增幅较小,我们推测这是由于石墨材料在前几圈充放电中完成了主要的不可逆变化过程,在后续循环过程中SEI膜以及材料结构较稳定。硅氧材料在整个循环过程中,持续发生材料结构的不可逆破坏、SEI膜修复以及粘结剂粘性变差等过程,材料的不可逆膨胀持续大幅增长,同时循环性能快速衰减。三组材料的可逆膨胀都随着循环的进行而减小,这是因为循环过程材料实际脱/嵌锂(或锂化/去锂化)的容量降低。硅氧材料可逆膨胀率的降低幅度超过其不可逆膨胀的增长幅度,因此其总膨胀率在循环第3圈后呈现小幅度降低的特点。

3.3 硅氧材料膨胀性能改善

从以上对材料膨胀性能的研究结果可知,对材料膨胀的改善关键在于降低不可逆膨胀。对于硅氧材料,首次充放电过程发生的结构破坏和副反应是不可逆膨胀的主要原因之一,随后充放电过程中持续发生的材料结构破坏、SEI修复、粘结剂失效等过程,使循环过程中的不可逆膨胀持续增加。根据上述思路,我们从以下三个方面对硅氧材料进行了改善:第一,改善材料表面包覆工艺,

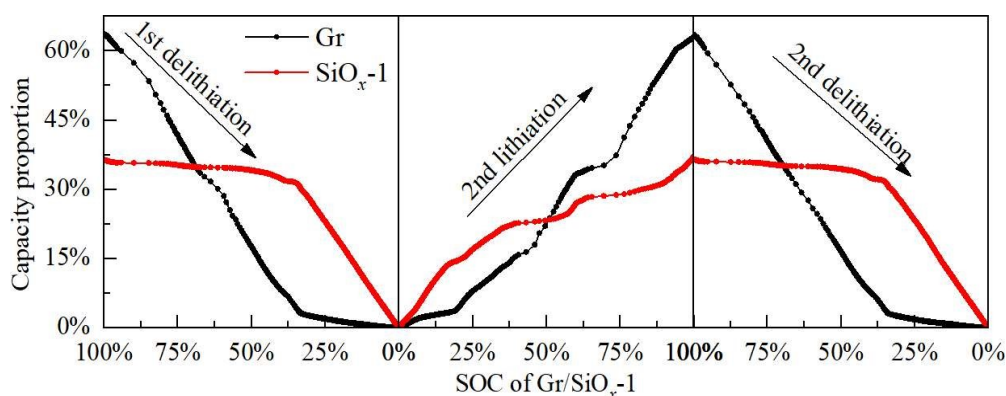


图5 混合品在首圈放电和第2圈充放电过程中各组分的容量发挥比例。(网络版彩图)

Figure 5 The capacity contribution proportion of both Gr and SiO_x-1 components during the first discharge and the second cycle of charge and discharge. (color on line)

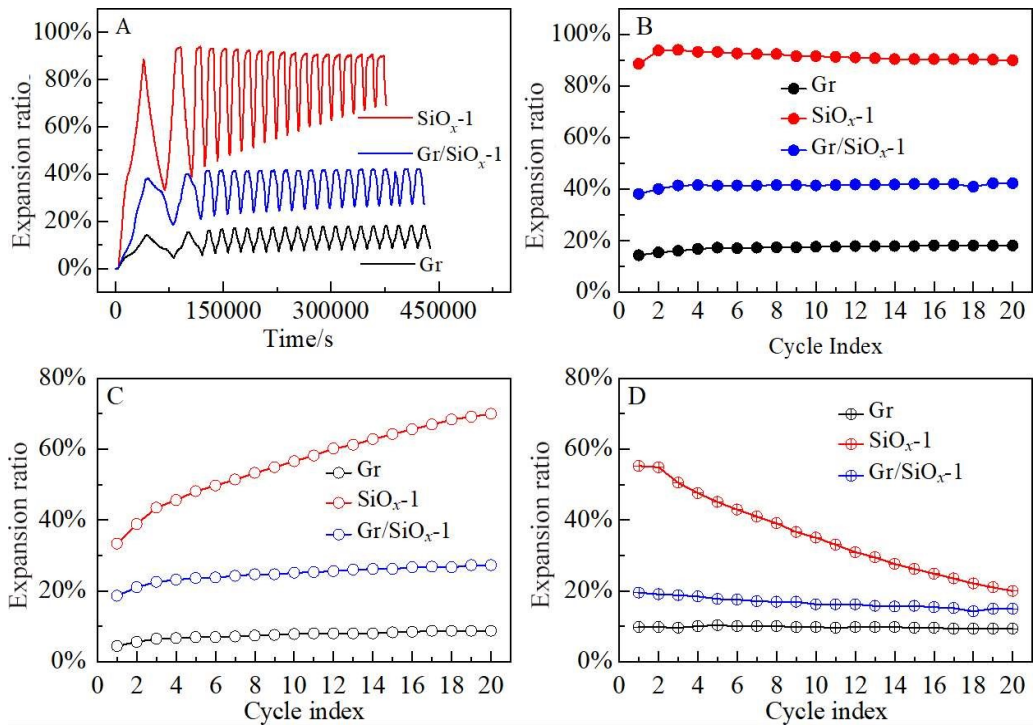


图 6 Gr、SiO_x-1、Gr/SiO_x-1 材料循环 20 圈的膨胀率测试结果: (A) 膨胀率曲线; (B) 总体膨胀率; (C) 不可逆膨胀率; (D) 可逆膨胀率。(网络版彩图)

Figure 6 The expansion ratio measurements of Gr, SiO_x-1 and Gr/SiO_x-1 for 20 cycles: (A) expansion ratio curves, (B) total, (C) irreversible, and (D) reversible expansion ratio curves. (color on line)

使包覆层更加完整且均匀, 颗粒表面形成的 SEI 膜更均匀致密, 从而降低 SEI 膜不规则生长以及修复带来的不可逆膨胀; 第二, 对硅氧材料进行预锂化处理时, 调节预锂的含量, 提高材料首效, 减少首圈充电过程的副反应, 以降低不可逆膨胀; 第三, 调整硅氧颗粒的粒径, 使其与石墨颗粒的大小更加匹配, 在混合品极片中分散更为均匀, 从而改

善由于极片中材料分布不均匀导致的不可逆膨胀。

改善后的硅氧材料 SiO_x-2 与石墨的混合品膨胀率测试结果如图 7, Gr/SiO_x-2 混合品的整体膨胀和不可逆膨胀均要低于混合品 Gr/SiO_x-1, 其改善主要体现在第 1 圈不可逆膨胀上, Gr/SiO_x-2 第 1 圈不可逆膨胀率为 14.5%, 较 Gr/SiO_x-1 降低 4 个百

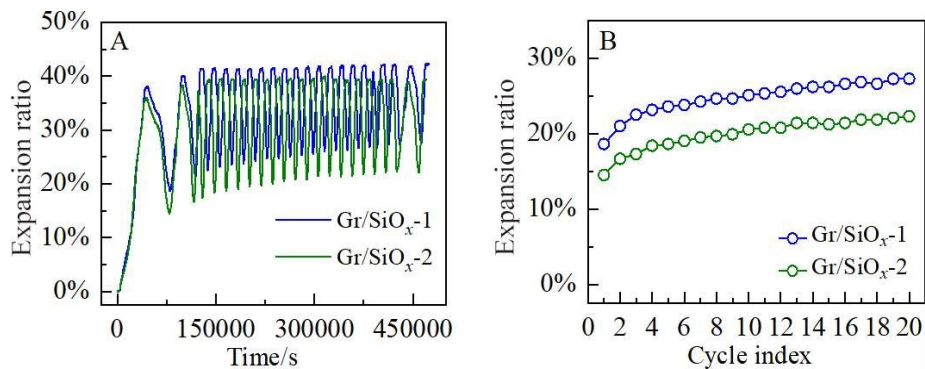


图 7 Gr/SiO_x-1 和 Gr/SiO_x-2 材料循环 20 圈的膨胀率测试结果: (A) 膨胀率曲线; (B) 不可逆膨胀率。(网络版彩图)

Figure 7 The expansion ratio measurements of Gr/SiO_x-1 and Gr/SiO_x-2 for 20 cycles: (A) expansion ratio curves, (B) irreversible expansion ratio (color on line)

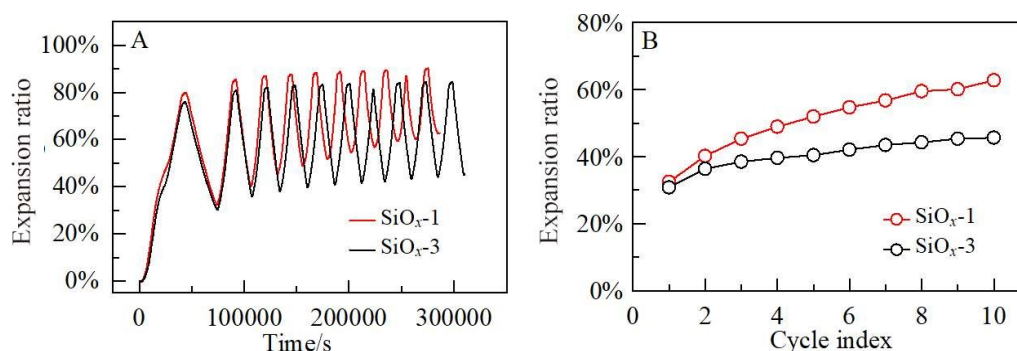


图 8 SiO_x-1 和 Gr/SiO_x-3 材料循环 10 圈的膨胀率测试结果:(A) 膨胀率曲线;(B) 不可逆膨胀率。(网络版彩图)

Figure 8 The expansion ratio measurements of SiO_x-1 and SiO_x-3 for 10 cycles: (A) expansion ratio curves, (B) irreversible expansion ratio. (color on line)

分点。循环 20 圈 Gr/SiO_x-2 的不可逆膨胀相比第 1 圈增加了 7.8%,Gr/SiO_x-1 的不可逆膨胀增加了 8.7%。改善品 SiO_x-2 材料的扣电首次充放电效率为 91.9%,而 SiO_x-1 首效为 87.2%(图 S2 和表 S1),这也说明了改善品首次充电的副反应更少,因此首圈不可逆膨胀更低。

另一组改善品 SiO_x-3 与原硅氧材料 SiO_x-1 的膨胀率测试结果对比如图 8,SiO_x-3 的整体膨胀率和不可逆膨胀率较 SiO_x-1 更低,膨胀改善主要体现在循环过程中的不可逆膨胀明显降低,循环 10 周后 SiO_x-3 的不可逆膨胀率较 SiO_x-1 低 17.1%。可以看到两款材料首周不可逆膨胀差别不大,而材料的首周充放电效率接近(图 S2 和表 S1),说明了两组首次充电发生副反应导致的不可逆膨胀相当。

4 结论

硅氧材料充放电过程中的体积效应是限制其商业化应用的主要因素之一,材料膨胀特点和机理的系统研究对改善膨胀性能具有指导意义。本文研究了硅氧以及石墨-硅氧混合品材料的膨胀性能特点,并对硅氧材料进行了膨胀性能改善。

石墨充放电过程中,在 30% SOC 到 50% SOC 区间膨胀率变化较小,这是由于该区间插层化合物间的层间距变化较小导致的。硅氧材料除首周锂化过程外,膨胀率曲线未出现明显的台阶。混合品膨胀率的变化与其中各个组分的充放电过程有关,我们对混合品中各荷电态下石墨和硅氧材料组分的容量贡献比例进行了计算,发现在首圈和第 2 圈脱锂/去锂化的初期,主要是石墨材料发挥容量,硅氧材料容量占比变化较小,放电到 36% SOC 时硅氧材料开始去锂化发挥容量,石墨的容

量较少,由于硅氧材料锂化和去锂化产生的体积变化较石墨大很多,因此放电至 36% SOC 时膨胀率急剧减小。第 2 圈嵌锂/锂化过程在前 20% SOC 区间石墨容量发挥较少,主要是硅氧材料发挥容量,随后石墨发挥的容量比例逐渐增高,在 40%~50% SOC 区间,硅氧材料几乎未发挥容量,因此该区间混合品的膨胀率的增长率变小。

分析三组材料循环过程中的膨胀,石墨的不可逆膨胀过程主要发生在前 3 圈充电中,之后不可逆膨胀的增长较小,硅氧材料在整个循环过程中不可逆膨胀持续较大幅度地增长。随着循环的进行,材料实际脱/嵌锂(或者锂化/去锂化)的容量降低,三组材料的可逆膨胀都逐渐减小,其中硅氧材料的可逆膨胀率在循环过程中的降低幅度超过其不可逆膨胀的增长幅度,因此硅氧材料的整体膨胀率在循环第 3 圈后呈现小幅度降低的特点。最后,对基础硅氧材料从表面包覆、预锂量和材料粒径等方面进行工艺改善,有效降低了材料的不可逆膨胀。

参考文献(References):

- [1] Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1(4): 16013.
- [2] Li M, Lu J, Chen Z, Chen Z W, Amine K. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(33): 1800561.
- [3] Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2011, 196(1): 13-24.
- [4] Zhang W J. Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2011,

- 196(3): 877-885.
- [5] Obrovac M N, Chevrier V L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries[J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(23): 11444-11502.
- [6] Kasavajjula U, Wang C S, Appleby A J. Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells[J]. *J. Power Sources*, 2007, 163(2): 1003-1039.
- [7] McDowell M T, Lee S W, Nix W D, Cui Y. 25th anniversary article: understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(36): 4966-4984.
- [8] Liang B, Liu Y P, Xu Y H. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries [J]. *J. Power Sources*, 2014, 267: 469-490.
- [9] Obrovac M N. Si-alloy negative electrodes for Li-ion batteries[J]. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, 9: 8-17.
- [10] Chen T, Wu J, Zhang Q L, Su X. Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2017, 363: 126-144.
- [11] Wu Y K(吴永康), Fu R S(傅儒生), Liu Z P(刘兆平), Xia Y G(夏永高), Shao G J(邵光杰). Development of silicon suboxide anodes for lithium-ion batteries[J]. *J. Chin. Ceram. SOC.(硅酸盐学报)*, 2018, 46(11):1645-1652.
- [12] Liu Z H, Yu Q, Zhao Y L, He R H, Xu M, Feng S H, Li S D, Zhou L, Mai L Q. Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(1): 285-309.
- [13] Jiao M L, Wang Y F, Ye C L, Wang C Y, Zhang W K, Liang C. High-capacity SiO_x (0 ≤ x ≤ 2) as promising anode materials for next-generation lithium-ion batteries[J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 842: 155774.
- [14] Ohzuku T, Matoba N, Sawai K. Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry[J]. *J. Power Sources*, 2001, 97-98: 73-77.
- [15] Hahn M, Buqa H, Ruch P W, Goers D, Spahr M E, Ufheil J, Novák P, Kötter R. A dilatometric study of lithium intercalation into powder-type graphite electrodes[J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, 11(9): A151-A154.
- [16] Rieger B, Schlueter S, Erhard S V, Schmalz J, Reinhart G, Jossen A. Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery[J]. *J. Energy Storage*, 2016, 6: 213-221.
- [17] Rieger B, Erhard S V, Rumpf K, Jossen A. A new method to model the thickness change of a commercial pouch cell during discharge[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163(8): A1566-A1575.
- [18] Jones E M C, Çapraz ÖÖ, White S R, Sottos N R. Reversible and irreversible deformation mechanisms of composite graphite electrodes in lithium-ion batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163(9): A1965-A1974.
- [19] Bauer M, Wachtler M, Stöwe H, Persson J V, Danzer M A. Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells[J]. *J. Power Sources*, 2016, 317: 93-102.
- [20] Sauerteig D, Ivanov S, Reinshagen H, Bund A. Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by *in-situ* dilatometry[J]. *J. Power Sources*, 2017, 342: 939-946.
- [21] Kim T, Park S, Oh S M. Solid-state NMR and electrochemical dilatometry study on Li⁺ uptake/extraction mechanism in SiO electrode[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(12): A1112-A1117.
- [22] Louli A J, Li J, Trussler S, Fell C R, Dahn J R. Volume, pressure and thickness evolution of Li-ion pouch cells with silicon-composite negative electrodes[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164(12): A2689-A2696.
- [23] Louli A J, Ellis L D, Dahn J R. Operando pressure measurements reveal solid electrolyte interphase growth to rank Li-ion cell performance[J]. *Joule*, 2019, 3(3): 745-761.
- [24] Zhang X Y, He J, Zhou J, Chen H S, Song W L, Fang D N. Thickness evolution of commercial Li-ion pouch cells with silicon-based composite anodes and NCA cathodes [J]. *Sci. China Technol. Sci.*, 2021, 64(1): 83-90.
- [25] Reimers J N, Dahn J R. Electrochemical and *in situ* X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_{1-x}CoO₂[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(8): 2091-2097.

Study and Improvement on Expansion Property of Silicon Oxide

Wei-Chuan Qiao, Fang-Ru Li, Jin-Lin Xiao, Li-Juan Qu, Xiao Zhao, Meng Zhang*,
Chun-Lei Pang, Zi-Kun Li, Jian-Guo Ren*, Xue-Qin He
(*BTR New Material Group Co., Ltd., Shenzhen 518106, Guangdong, China*)

Abstract: The silicon-based anode materials have the potential to meet the ever-increasing demand for energy density in lithium-ion batteries market owing to their high theoretical specific capacity. Unfortunately, their commercialization was hindered by the continuous volume expansion. Herein, the expansion characteristics and corresponding mechanism of the silicon oxide and graphite-silicon oxide composites were investigated by *in-situ* displacement detection systematically. The results showed that the expansion property was improved by material process modifications. During the de/lithiation processes of graphite, the expansion ratio in 30% ~ 50% SOC changed little because of the small interlayer spacing variation of the intercalated graphite. Unlike the graphite anode, there was no obvious platform in the expansion ratio curve of silicon oxide except for the first lithiation process. As for the graphite-silicon oxide composite, the expansion ratio was influenced by two-component materials. In order to figure out how the expansion ratio of the composite changed, the capacity contributions of graphite and silicon oxide at various states of charge were calculated. It was found that the graphite dominated the initial stage of the first and second delithiation processes, while delithiation of silicon oxide started from 36% SOC, leading to the steep decline of the expansion ratio curves. During the second lithiation process, the capacity of the first 20% SOC mainly came from silicon oxide, after which the capacity proportion of graphite increased gradually. In 40% ~ 50% SOC region, the capacity contribution of silicon oxide was negligible, resulting in the reduction of expansion increase rate. The calculated capacity contribution of the component materials corresponded to the evaluation of expansion ratio, indicating the reliability of the calculation method, which could be applied in other graphite-silicon oxide composites with different proportions. The irreversible expansion of graphite mainly occurred at the first three charges processes, while the irreversible expansion of silicon oxide increased significantly over all cycling processes. The reversible expansion of silicon oxide decreased gradually as the capacity fading. And the total expansion of silicon oxide tended to be decreased from the third cycle because the decrement of reversible expansion surpassed the increment of irreversible expansion. Finally, the expansion ratio especially the irreversible expansion of silicon oxide was effectively reduced by optimizing the surface coating, prelithiation and particle size. These results could provide favorable guidance for developing high-performance silicon-based anode materials with stable structure and low expansion ratio.

Key words: Li-ion battery; silicon oxide material; graphite-silicon oxide composite; expansion property; expansion improvement