

2004-11-28

The Investigation of BaFeSi/C Alloy Composite as Anode Materials for Li-ion Battery

Rui-xiang FENG

Hua DONG

Xin-ping AI

Han-xi YANG

Recommended Citation

Rui-xiang FENG, Hua DONG, Xin-ping AI, Han-xi YANG. The Investigation of BaFeSi/C Alloy Composite as Anode Materials for Li-ion Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(4): 391-396.

DOI: 10.61558/2993-074X.1591

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/4>

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.

文章编号: 1006-3471(2004)04-0391-06

BaFeSi/ C 复合物作为锂离子电池 负极材料的研究

冯瑞香,董华,艾新平*,杨汉西

(武汉大学化学学院,湖北 武汉 430072)

摘要: 采用机械球磨法制备 BaFeSi/ C 复合物,并考察了其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。结果表明,这种复合材料具有较高的初始放电容量、合适的充放电平台和良好的循环可逆性。XRD 和 XPS 研究证明:BaFeSi/ C 复合物循环性能的提高主要源于惰性导电组分 FeSi₂、BaSi₂ 和外层石墨骨架的协同作用,它们的存在不仅有效地缓冲了活性组分硅的体积变化,同时在很大程度上增强了复合材料的电子导电性和离子导电性。

关键词: BaFeSi/ C 复合物;机械球磨;负极材料;锂离子电池

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

为提高锂离子电池的能量密度及安全行为,最近的研究集中在寻找具有更高容量与更安全的材料以代替目前的碳负极材料^[1]。虽然许多锡氧化物^[4]、硫化物^[5]及磷酸盐^[6]表现出较好的电化学容量,但这些材料的初始不可逆容量损失仍是有待解决的问题。锂合金负极虽具有高嵌锂容量,然而其充放电循环过程易发生体积膨胀和收缩,从而造成容量的快速衰减。

人们试图通过使用纳米合金颗粒作为活性材料以减小锂合金负极材料的体积变化,但研究证明,减小活性颗粒尺寸并不能有效提高合金材料的循环能力,如纳米硅^[7]在充放电过程中会逐渐团聚失活。作者设想,如果采用双组分合金,其中惰性组分的体积较大而活性中心的体积较小,将有利于缓冲体积变化,改善材料的循环性。据此,本文采用 BaFeSi 合金作为锂嵌入负极材料来制备 BaFeSi/ C 复合电极,并研究这种复合电极材料的充放电行为,以及锂的嵌入-脱反应机理。

1 实验

1.1 BaFeSi/ C 复合物的制备

实验用 BaFeSi 合金为工业产品,纯度 98%,组成为 25%的 Ba、28.4%的 Fe 和 50.1%的

收稿日期:2004-01-23,修订日期:2004-04-05

* 通讯联系人: Tel: (86-27) 87873526, E-mail: ece@whu.edu.cn

国家“973”计划项目(2002CB211800)资助

Si. 石墨粉末为化学纯,含碳 99%. 以上两物按质量比 1:1 混合均匀,置于行星球磨机钢罐中球磨. 球料质量比为 12:1,转速 550 r/min,室温下球磨 7 h.

1.2 电化学测试

BaFeSi/C 复合物材料的循环伏安曲线测试用粉末微电极,仪器为 CHI660a 电化学工作站(上海辰华). 用模拟电池进行恒电流充放电实验. 复合物电极的组成为:80%的 BaFeSi/C 粉末,5%的乙炔黑和 15%的聚四氟乙烯. 电解液为 1mol/L $\text{LiPF}_6 + \text{EC}/\text{DMC}(1:1, \text{V}:\text{V})$.

1.3 结构表征

充放电前后 BaFeSi/C 复合物材料的结构变化用非现场 XRD 和 XPS 表征. 测试仪器分别为 Shimadzu Lab XRD(XRD)和 XSAM800(XPS).

2 结果与讨论

2.1 BaFeSi/C 复合物的结构表征

图 1 是 BaFeSi 合金的 X 射线衍射图谱. 从图中可知, BaFeSi 合金包含 3 种组成: BaSi_2 , FeSi_2 和 Si. 经与石墨球磨后, XRD 谱线并未出现明显变化,表明球磨过程无新相生成.

图 2 为 BaFeSi 合金和 BaFeSi/C 复合物的 XPS 图谱. 图中曲线 a 出现 98.2 eV 和 102.3 eV 两个特征峰,说明球磨前合金表面硅元素有两种不同的电子状态. 对照硅化物的标准 XPS 数据可知, 98.2 eV 的电子结合能乃表征以 BaSi_2 形式存在的硅, 而 102.3 eV 结合能则为表面硅氧化物. 球磨后, BaFeSi/C 复合物只有一个较宽的重叠峰(曲线 b), 其位置非常接近 SiC (101.0 eV) 和 SiO_x ($x < 2$) (103.3 eV) 的结合能, 故可认为在机械球磨过程中形成了碳硅化合物或硅氧化物.

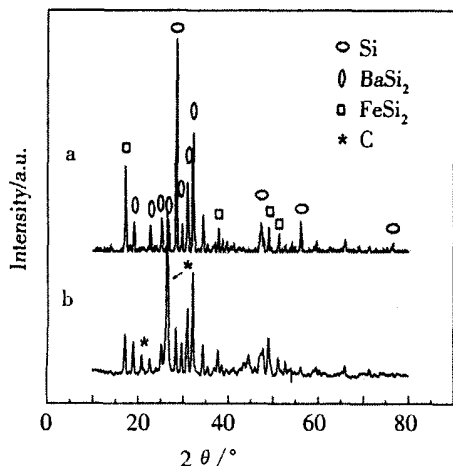


图 1 BaFeSi 合金 (a) 与 BaFeSi/C 复合物 (b) 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the BaFeSi alloy powders (a) and the BaFeSi/C composite (b)

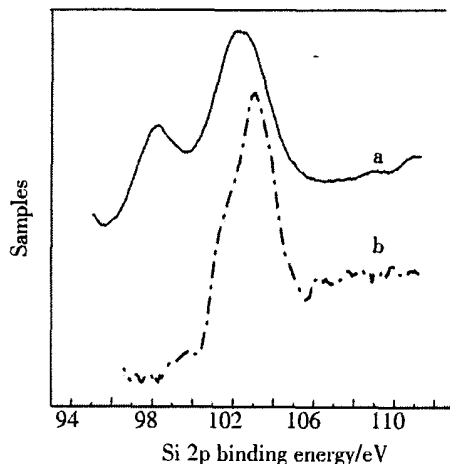


图 2 BaFeSi/C 复合物球磨前后的 XPS 图

Fig. 2 XPS spectra of the BaFeSi/C composite before (a) and after ball milling for 7h (b)

2.2 BaFeSi/C 复合物的锂嵌入反应

图 3 为 BaFeSi/C 复合物的循环伏安曲线. 如图, 第 1 周阴极扫描出现 3 个还原电流峰, 峰电势分别处在 0.6、0.25 和 0.05 V. 其中, 0.6 V 处的还原峰只在第 1 周扫描出现, 其峰电势及循环伏安特性与电解液的不可还原峰^[8]非常相似, 因此, 可指认这一还原峰乃系复合物电极表面电解液还原所致. 其他的两个还原峰与 0.15 和 0.45 V 的氧化峰分别对应, 表示该复合物电极发生了石墨^[8]和硅^[9]两种锂嵌入-脱出反应.

由以下 XRD 和 XPS 数据可证实上述分析: 图 4a 示出 BaFeSi/C 复合物电极于第 1 周充放电前后的 XRD 谱线. 由图可见, 锂嵌入时(充电过程), 石墨的 XRD 峰(d002)从 26.22° 移到 24.94°. 锂脱出时(放电过程) XRD 峰完全恢复到初始位置(26.22°). 这一可逆变化表明石墨中锂的可逆嵌脱行为. 相比之下, 硅相中的锂嵌入反应就相对复杂些. 随着锂嵌入量的增加, 硅的 XRD 特征峰逐渐降低直至消失, 并在随后循环中不再出现. 最近, 有关锂合金的研究将这一现象归因于硅从晶态到非晶态的不可逆转^[10, 11]. 本文认同此一观点. 再者, 充放电过程中 BaSi₂ 和 FeSi₂ 的衍射峰强度和位置均无变化, 表明 BaSi₂ 和 FeSi₂ 被作为惰

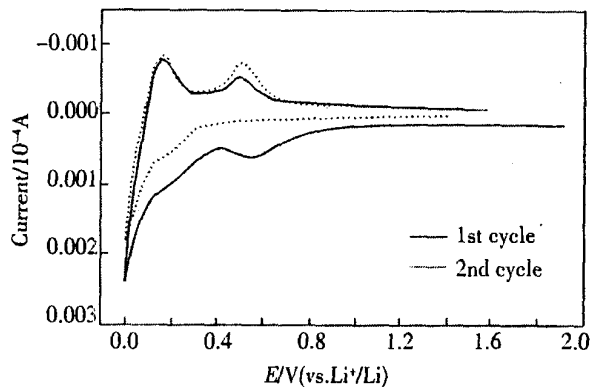


图 3 BaFeSi/C 复合物的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms (CV) of the BaFeSi/C composite (5050 by weight) in 1 mol/L LiPF₆ + EC/DMC scanning rate: 1 mV/s

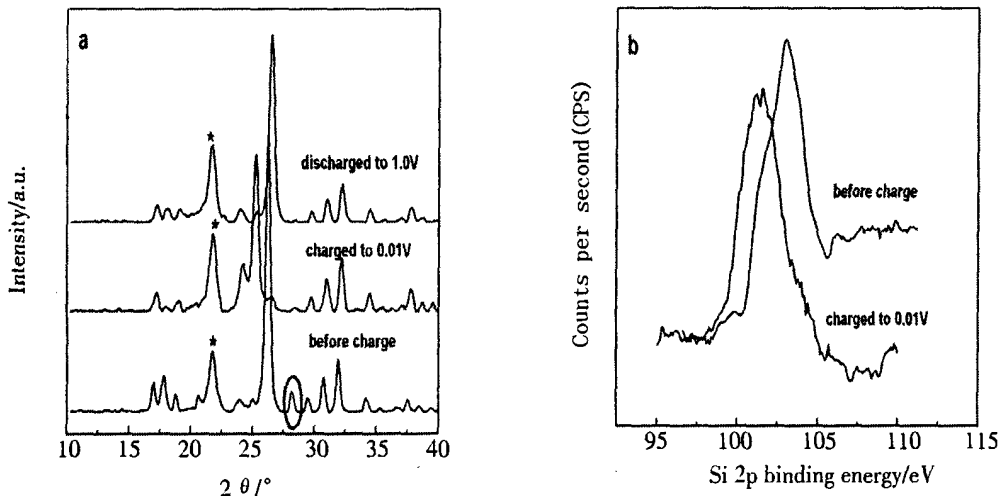


图 4 BaFeSi/C 复合物第一周充放电前后的 XRD(a) 和 XPS (b) 图

Fig. 4 Variations in the XRD patterns (a) and XPS spectra (Si 2p binding energy) (b) of the BaFeSi/C composite electrode during the first charge - discharge cycle (* denotes the diffraction)

性物质具有缓冲硅体积膨胀及提高硅颗粒间导电性的作用. 图 4 - b 示出充放电前后 BaFeSi/C 复合物电极中硅的 2P 结合能(XPS)变化. 如图,当复合物电极嵌入锂后,硅的 2P 结合能从 103.1 eV 变为 100.8 eV. 结合能的降低意味着电子向硅上转移,对此,唯一的可能性是锂嵌入形成了 Li-Si 合金.

2.3 BaFeSi/C 复合物的充放电行为

图 5 是 BaFeSi/C 复合物电极前 3 周的充放电曲线. 其第 1 周充电曲线在 0.7、0.15 和 0.05 V 处出现了 3 个平台, 分别对应于循环伏安曲线中的 3 个还原峰, 依次是电解液的不可逆还原、锂嵌入硅和锂嵌入碳的反应. 与其它嵌锂合金类似^[11,12], 第 1 周不可逆容量损失较大. 从第 2 周开始,不可逆容量迅速下降,充放电效率相应提高到 90% 以上,且可逆容量为 500mAh/g. BaFeSi/C 复合物的主要优点是充放电电压置于 0.05 ~ 0.5 V 区间,这不仅可有效防止锂在电极表面沉积,也可避免电压损失.

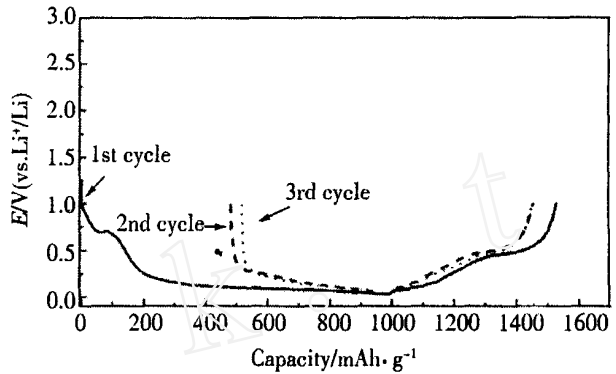


图 5 BaFeSi/C 复合物充放电曲线图

Fig. 5 The charge - discharge profiles of the BaFeSi/C composite electrode (50:50 by weight) at constant current rate of 100 mA/g

图 6 比较了在相同条件下,纯硅、BaFeSi 合金、BaFeSi/C 复合物的循环性能. 可以看到,纯硅第 1 周可逆容量最高,达到 1 295 mAh/g,但仅循环 15 周之后容量

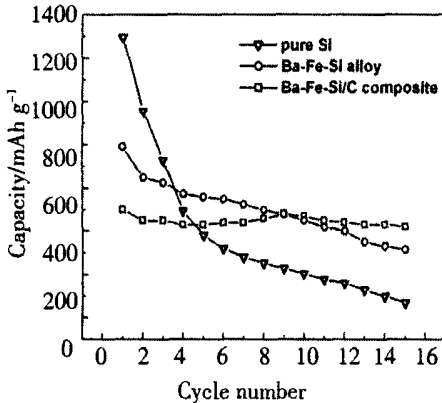


图 6 纯硅、BaFeSi 合金与 BaFeSi/C 复合物的充放电曲线图

Fig. 6 A comparison of the cycling performance of pure Si, BaFeSi alloy and the BaFeSi/C composite electrode at constant current of 100mA/g

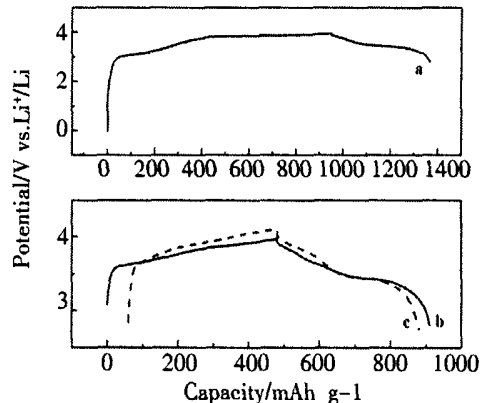


图 7 LiCoO₂/(BaFeSi/C) 电池的充放电曲线图

Fig. 7 The charge-discharge curves of LiCoO₂/(BaFeSi/C) composite cells at C/5 rate : a) the first cycle , b) the second cycle , c) the 25th cycle

就急剧下降,甚至几乎为零。BaFeSi 合金初始容量不高(约为 790 mAh/g),然容量衰减速率较纯硅缓慢得多。这些事实证明了 BaSi₂、FeSi₂作为惰性组分的缓冲作用,从而提高了硅的循环性能。尽管 BaFeSi/C 复合物电极初始容量仅为 450mAh/g,但它却表现出良好的循环性能,15 周后容量仍保持在 420 mAh/g。按近期报道,石墨对 Si/C 复合物循环性能的改善作用,主要是因为石墨增强了活性粒子间的导电性^[13]。本文认为复合物电极中石墨最主要的作用是形成稳定的表面层,它不仅起着降低液相极化的作用,还可提供锂离子迁移的通道,才使得 BaFeSi/C 复合物具有良好的导电性。

为了检验 BaFeSi/C 复合物电池的充放电效率,这里,再以 LiCoO₂/(BaFeSi/C 复合物) 电池进行循环充放电测试,结果如图 7 所示。由图可见,第 1 周可逆容量为 420 mAh/g,第 2 周上升到 450 mAh/g,25 周后,可逆容量仍维持在 410 mAh/g。虽然第一周充放电效率仅为 50%,但第 2 周则迅速上升至 90%,而后均维持在 96%。

需要指出的是,BaFeSi/C 复合物电极的不可逆容量约为 500 mAh/g(图 5),其中容量的 40%被用于充电过程中电解液还原形成 SEI 膜,其余部分则消耗于形成非晶态 Li-Si 合金。解决石墨电极的不可逆容量损失可采用电解液添加剂^[14]或电极表面修饰^[8],这些办法原则上也可用于复合物电极的同样问题。

3 结 论

应用球磨法合成的 BaFeSi/C 复合物,以其作为锂离子电池负极,不仅具有高可逆容量(420mAh/g),而且也具有很稳定的容量保持率,可望成为实用化的替碳负极材料。

The Investigation of BaFeSi/C Alloy Composite as Anode Materials for Li-ion Battery

FENG Rui-xiang, DONG Hua, AI Xin-ping*, YANG Han-xi

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A novel BaFeSi/C composite was prepared by mechanical ball milling, and lithium insertion reactions on the composite electrode were investigated by cyclic voltammetry, charge-discharge measurements, XRD and XPS spectroscopy. It is demonstrated that the capacity retention with indiscernible capacity decas during charge-discharge cycling. The improved cycling ability of the composite is suggested from a cooperative action by inactive FeSi₂ and BaSi₂ matrix and outer graphite shell, which both buffer the volumetric changes of the active Si phase and provide a good connection for electronic and ionic conduction during lithium insertion and extraction processes.

Key words: BaFeSi/C composite, Mechanical ball milling, Anode materials, Li-ion battery

References :

- [1] Tirado J L. Mater. Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of the art and future prospects[J]. Sci. Eng. R, 2003, 40:103.
- [2] Huggins R A. Alternative materials for negative electrodes in lithium systems[J]. Solid State Ionics, 2002, 152 ~ 153:61.
- [3] Benedek R, Thackeray M M. Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes[J]. J. Power Sour., 2002, 110:406.
- [4] Wachtler M, Besemhard J O, Winter M. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium ion cells[J]. J. Power Sour., 2001, 94:189.
- [5] Cochez M A, Jumas J C, Lavela P, et al. New tin-containing spinel sulfide electrodes for ambient temperature rocking chair cells[J]. J. Power Sour., 1996, 62:101.
- [6] Elidrissi M L, Corredor J I, Tirado J L, et al. SnHPO₄: a promising precursor for active material as negative electrode in Li-ion cells[J]. Electrochim. Acta, 2001, 47:489.
- [7] Li H, Huang X J, Chen L Q, et al. A High capacity Nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries, [J]. Electrochem. Solid State Lett., 1999, (2):547.
- [8] Cao Y L, Xiao L F, Ai X P, et al. The mechanism of oxygen reduction on MnO₂-catalyzed air cathode in alkaline solution[J]. Electrochem. Solid State Lett., 2003, (6):A 30.
- [9] Bourderau S, Brousse I, Schleich D M. Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries [J]. Power Sour., 1999, 81 ~ 82:233.
- [10] Dimov N, Kugno S, Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations[J]. Electrochim. Acta, 2003, 48:1 579.
- [11] Dimov N, Fukuda K, Umeno T, et al. Characterization of carbon-coated silicon: structural evolution and possible limitations[J]. J. Power Sour., 2003, 114:88.
- [12] Kim I S, Blomgren G E, Kumta P N. Nanostructured Si/ TiB₂ composite anodes for Li-ion batteries[J]. Electrochem. Solid State Lett., 2003, (6):A 153.
- [13] Yang J, Wang B F, Wang K, et al. Si/C composite for high capacity lithium storage materials[J]. Electrochem. Solid State Lett., 2003, (6):A154.
- [14] Ein-Eli Y, Thomas S R, Koch V R. New electrolyte system for Li-ion battery [J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143:L 195.