

2009-02-28

Electrochemical Characteristics of Silicon-based Composites

Xin-xin XU

Jun YANG

Recommended Citation

Xin-xin XU, Jun YANG. Electrochemical Characteristics of Silicon-based Composites[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 47-51.

DOI: 10.61558/2993-074X.1953

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/12>

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(2009)01-0047-05

硅基复合材料的电化学特性

徐欣欣, 杨 军*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 将氧化亚硅、铝和石墨经过 2 步球磨盐酸刻蚀处理, 再包覆碳, 可制得纳米孔 Si/G/C 复合材料, 其比容量高达 600 mAh/g 电化学循环性能稳定, 但首次放电效率较低。氧化亚硅和铝球磨后再经高温热处理, 可以促使氧化亚硅完全还原。高温下 Al_2O_3 产物的晶型结构由 γ 相转为稳定难溶的 α 相, 硅 / Al_2O_3 复合材料难以刻蚀制孔, 而硅 / Al_2O_3 / G / C 复合材料则显示较高的首次放电效率但循环稳定性较差。

关键词: 多孔硅; 热处理; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

目前, 商业化锂离子电池负极材料主要采用石墨。石墨的理论容量很低, 而硅的理论容量高达 4200 mAh/g 而且嵌脱锂电位较低, 是很有希望的负极材料之一^[1-2]。在嵌脱锂过程中纯硅材料因其膨胀收缩比高 (膨胀率高达 300%), 导致结构粉碎, 活性材料与集流体接触变差, 初期循环后电极容量已大幅衰减^[3-4]。Niu 和 Lee^[5]应用球磨法虽能减小颗粒尺寸, 改善电接触, 但如形成 Fe-Si 合金, 其母体的结构和体积在充放电过程中仍发生较大变化, 不利于稳定循环寿命^[6-7]。虽然 SiO 等的容量比硅低, 但 Si-O 键的强度是 Si-Si 键的两倍, 由于 Li₂O 生成物有缓冲作用, 故其循环性能比硅优越^[8]。包覆碳可加强硅的电子和离子导电, 含有一定量的石墨缓冲剂, 可进一步提高循环性能^[9-10]。例如, 由包覆碳热蒸汽沉积法制备的材料比纯硅材料具有更好的循环稳定性^[11]。Wilson 等^[12]用碳包覆化学沉积法制得纳米级分散的硅, 电极比容量达到 500 mAh/g Wang 等^[13]在碳气凝胶中将纳米硅内嵌制得一种硅复合材料, 比容量能达到 1450 mAh/g 但循环稳定性差。Nae-Lih Wu^[14]课题组合成 NSi-Si 复合颗粒, 利用颗粒的纳米孔, 有效缓冲锂嵌脱过程的体积变化, 稳定电极的循环性能。本文以 Al 为还原剂, 将 SiO 还原制成

Si/ Al_2O_3 复合材料, 经刻蚀溶出 Al_2O_3 , 制成纳米多孔 Si 再将该硅基材料与碳复合, 以此制成电极, 研究热处理温度和不同硅结构对其电化学性能的影响。

1 实 验

1.1 材料制备

1) Si/ Al_2O_3 / G 复合材料

采用二步球磨法, 将氧化亚硅粉末 (Aldrich, 粒径小于 44 μm) 和铝粉 (74~149 μm) 按 1:1 (by mol) 在手套箱 (充满氩气) 中混合均匀, 置于 80 mL 不锈钢球磨容器, 内置 15 个不锈钢小球 (10 mm), 用 O 型圈和胶带密封。置于球磨机 (P-6, Fritsch, Germany) 以转速 400 r/min 球磨 30 min 间歇 5 min 重复操作 29 次。

将石墨 (Aldrich, 1~2 μm) 按 1.5 倍于硅的摩尔量, 加入上一步的球磨产物中, 密封, 再球磨, 转速 450 r/min 球磨时间 20 min 即得 Si/ Al_2O_3 / G 复合材料。

2) NP-Si/G 复合材料

将上述 Si/ Al_2O_3 / G 放入盐酸溶液 (5 mol/L) 中, 搅拌刻蚀 (2 h), 过滤, 去离子水清洗, 真空烘干 (120 $^{\circ}\text{C}$), 即得 NP-Si/G。

3)材料热处理

将氧化亚硅和金属铝球磨产物放入石英管高温炉,通入混合保护气氛(4%氢气、96%氩气),以5°C/min速率分别升温至1000、900、800、700和600°C,恒温(5 h),自然冷却.再石墨球磨2次、盐酸刻蚀、过滤、清洗和烘干,得产物 HT-Si/Al₂O₃/G.

按上述操作将 NP-Si/G升温至1000°C,可得 HT-NP-Si/G.

4)碳包覆

以聚氯乙烯(PVC)作热解碳的反应前驱物,按PVC:Si=1.2:1.0(by mass)取量,缓慢加入不断搅拌的四氢呋喃(THF,60 mL)溶液中,使PVC完全溶解,配成一定粘度的溶液.

将 NP-Si/G(1g)或 HT-Si/Al₂O₃/G(1g)复合材料缓慢地加入上述溶液,磁力搅拌(4 h)超声分散(15 m),使粉末与溶液混匀.而后,在不断搅拌下微热挥发溶剂,得到胶状混合物,移入高温炉,在混合气氛(4%氢气,96%氩气)加热升温至900°C(恒温,2 h),自然降温.即得碳包覆的复合材料,粉碎,备用.

1.2 材料表征

用 Philips 3100E 型 X 衍射电镜和 JEOL JEM 2100F 型透射电镜观测样品表面形貌,分析材料成分.

1.3 电池组装和电化学性能测试

正极:将复合材料、导电剂乙炔黑、粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯)按 80:10:10 (by mass)混合均匀,搅拌(2 h),将浆料铺在 Cu 箔上,用 150 μm 湿膜制备器涂膜.烘干(80°C,1h),冲制成圆极片(φ 1.25 cm),再压片(1~2 MPa).真空干燥(120°C,2 h),以金属 Li 片作负极.电解液为 1 mol/L LFP₆/EC:DMC(1:1, by volume),在手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池(半电池).

使用 Land 电池测试系统(武汉,量程 0~10 mA),测试电池充放电性能.充放电电流:0.2 mA/cm²,截止电压:0.01/1.4 V.

2 结果与讨论

2.1 材料结构分析

图 1 示出 Si/Al₂O₃、NP-Si、HT-NP-Si/G 和 HT-Si/Al₂O₃ 4 种材料的 XRD 谱图.如图, Si/Al₂O₃

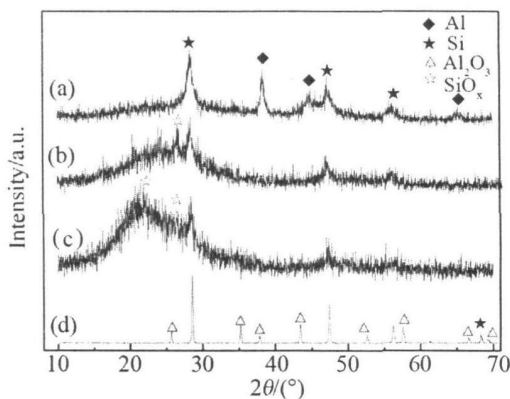


图 1 Si/Al₂O₃ 复合材料 (a) (1 步球磨), NP-Si (b), HT-NP-Si/G (c) 和 HT-Si/Al₂O₃ (d) 复合材料(热处理温度:1000°C) 4 种材料的 XRD 谱图

Fig 1 XRD patterns of the Si/Al₂O₃ composite(1st ball milling) (a), NP-Si (b), HT-NP-Si/G (c), HT-Si/Al₂O₃ composite (heated at 1000°C) (d)

除了出现单质硅的衍射峰外,还有比较尖锐的铝峰(a谱线),这是由于球磨过程加入过量铝(30%) (发生反应:SiO + Al → Si + Al₂O₃)造成的.而经盐酸刻蚀后的 NP-Si Al 和 Al₂O₃ 基本被溶去, Si 呈无定形,其 21°~27°处显示的不对称峰表明硅氧化物杂质的存在,如 SiO₂ 以及未完全反应的 SiO (SiO_x, x=1~2) (b谱线).鉴于 SiO 会引起首次循环不可逆容量损失,为了抑制 SiO 含量,可将 1

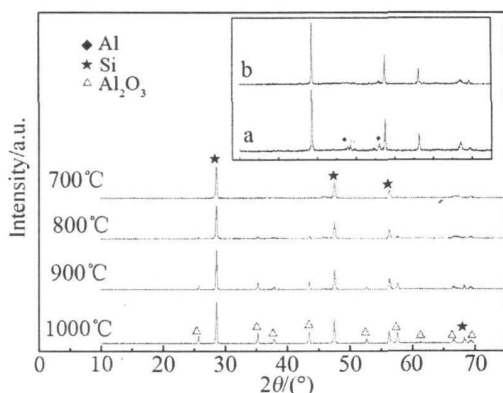


图 2 热处理、盐酸刻蚀制备的 HT-Si/Al₂O₃ 的 XRD 谱图(插图为 700°C 热处理样品刻蚀前(a)后(b)的谱图)

Fig 2 XRD patterns of heated and etched HT-Si/Al₂O₃, heat-treatment temperatures 700°C, 800°C, 900°C and 1000°C, the insert shows XRD patterns of the sample heated at 700°C before (a) and after (b) etching

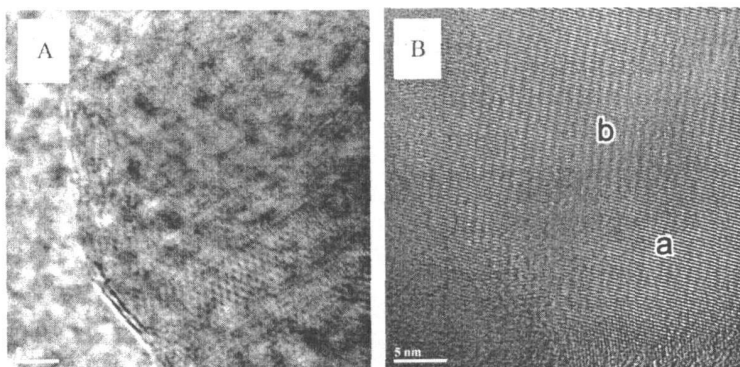


图 3 NP-Si (A) and HT-Si/Al₂O₃ (B) (a Al₂O₃, b Si)的 TEM 照片

Fig 3 TEM images of NP-Si(A) and HT-Si/Al₂O₃ (B) (a Al₂O₃, b Si)

步球磨合成的样品经高温热处理,如此未反应的 SD 在高温下可进一步被 Al 还原. 另外, SD 在 1000 °C 下还会发生歧化反应生成 Si 和 SiO₂^[15], 热处理过的 Si/Al₂O₃ 样品, 经过盐酸处理, 可除掉多余的 Al 即如该样品谱线 (d) 所示, SiO_x 峰也同时消失; 但仍存在有部分 Al₂O₃ (d 谱线) 残余峰, 这是由于 Al₂O₃ 在高温下由 γ 相转为稳定难溶的 α 相, 因老化难溶于酸所致; 值得注意 NP-Si 经热处理后, 硅氧化物杂质更明显 (c 谱线). 可能高温下残余无定形硅氧化物结晶化.

图 2 示出 Si/Al₂O₃ (1 步球磨) 热处理, 盐酸刻蚀制得 HT-Si/Al₂O₃ 材料的 XRD 图. 从图看出, 热处理 Al₂O₃ 发生了相变和老化, Al₂O₃ 不能完全被除去. 温度越高, Al₂O₃ 的峰越明显, 酸刻蚀除去也越难. 700 °C 热处理, 经盐酸溶液可除去部分残留铝 (内插图).

图 3 示出 NP-Si 和 HT-Si/Al₂O₃ 的透射电镜照片. 如图可见多孔硅颗粒, 孔径均处于纳米级范围 (A). 纳米孔可能由 Al₂O₃ 和过量铝在原位被盐酸刻蚀而成. HT-Si/Al₂O₃ 结构致密, 无空隙 (B). 图 4 是图 3B a 区和 b 区的 EDX 分析图谱. 由图可知 Si (region b) 和 Al₂O₃ (region a) 均以纳米尺度有秩序地分布.

2.2 电化学测试

1) 热处理

表 1 给出 CR2016 型扣式半电池热处理复合材料首次放电效率. 一般, 多孔硅复合材料的首次放电效率只在 60% 左右 (如表), 经热处理后, HT-Si/Al₂O₃ 复合材料的首次放电效率即有明显提高, 且热处理温度越高, 首次放电效率也越高. 如

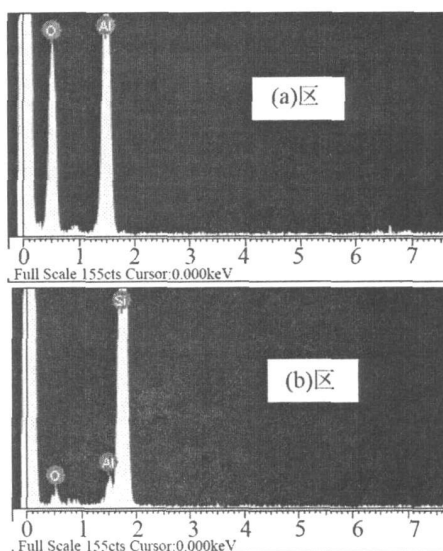


图 4 图 3B 区域 a 和 b 的 EDX 分析图谱

Fig 4 EDX analysis of the zones a and b in Fig 3B

600 °C 时首次放电效率为 70% 左右; 而 1000 °C 下, 达到 77% 左右. 但是当热处理温度升至 700 °C 之后, 继续升高温度, 电极首次充放电效率的提高已不再明显, 且 Al₂O₃ 越难除去, 这对材料的循环稳定性不利.

图 5 示出 NP-Si/G, HT-Si/Al₂O₃/G (1000 °C 热处理) 和 HT-NP-Si/G (1000 °C 热处理) 经碳包覆后的循环性能. 电极存在 Al₂O₃ 使硅丧失多孔性, 当硅体积剧烈膨胀, 不能被材料自由空间所吸收, 活性颗粒体积显著变化, 易与集流体失去电接触. Al₂O₃ 导电性差, 还堵塞锂嵌脱的通道, 硅导电稳定性进一步恶化, 20 次循环后容量开始衰减 (曲线 2). 若盐酸刻蚀后再对多孔硅热处理, 保持材料多孔结构, 由于缺乏铝还原剂, 高温使硅氧化物杂

质变多,球磨条件下没有完全还原的 SiO_2 可通过歧化转化为 SiO_2 和 Si 这种材料有较好的循环性能,但首次材料放电效率仍较低,放电容量也明显降低(曲线 3与曲线 1相比).

表 1 CR2016型扣式半电池热处理复合材料首次放电效率

Tab 1 The initial cycle efficiency of heat-treated composite of CR2016 coin-type half cell

Sample	The 1st cycle efficiency/%
NP-Si/graphite/C	60
HT-Si/Al ₂ O ₃ /graphite/C (600 °C)	70.5
HT-Si/Al ₂ O ₃ /graphite/C (700 °C)	76
HT-Si/Al ₂ O ₃ /graphite/C (800 °C)	76.7
HT-Si/Al ₂ O ₃ /graphite/C (1000 °C)	77.3

2)球磨时间

图 6 示出以 1 步球磨的时间分别为 15 h 和 5 h 制得的 HT-Si/Al₂O₃/graphite/C 复合材料的首次充放电曲线比较. 如图,球磨 5 h 的样品首次放电效率略高,但循环稳定性较快恶化. 加长球磨时间(15 h),材料颗粒变小,比表面积增大,因 SEM 膜的形成也增加材料不可逆容量,虽使首次放电效率较低,但却提高了材料均匀分散性,从而改善材料的循环稳定性.

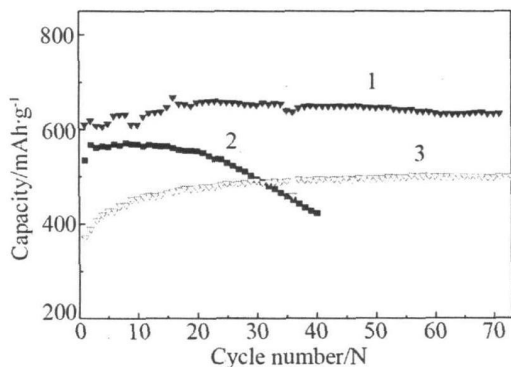


图 5 NP-Si/G/C(1), HT-Si/Al₂O₃/G/C(2)和 HT-NP-Si/G/C(3)循环性能比较

Fig 5 Comparations of cyclabilities of for the NP-Si/G/C (1), HT-Si/Al₂O₃/G/C (2), and HT-NP-Si/G/C (3)

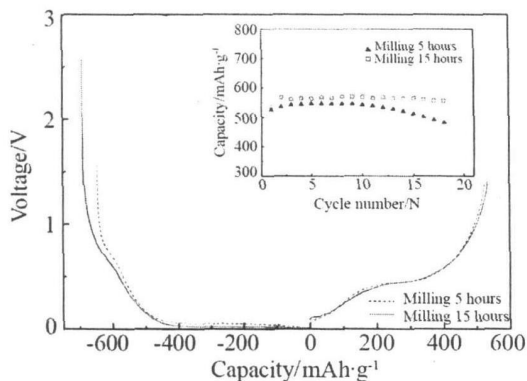


图 6 球磨制得的 HT-Si/Al₂O₃/graphite/C 复合材料之首次放电曲线 第 1 次球磨时间: 5h 和 15h

Fig 6 The initial charge-discharge curves of HT-Si/Al₂O₃/graphite/C composites the period of the first milling step: 5h and 15h the insert is a relationship between capacity and cycle

3 结 论

以 1 步球磨法, 盐酸刻蚀制备的硅基复合材料, 具有纳米多孔硅结构, 从而可大幅度提高其循环稳定性. 球磨难使 SiO_2 彻底还原, 该电极材料的首次放电效率较低. 1 步球磨产物进行热处理, 多余铝可将残余的氧化亚硅进一步还原, 同时三氧化铝发生相转变和老化, 使材料的比表面降低, 可提高材料的首次放电效率(从 60% 升至 80%), 但降低材料循环稳定性. NP-Si 热处理后, 材料循环容量下降. 球磨时间增长有利长期循环稳定性, 但增加了不可逆容量.

参考文献 (References):

[1] Netz A, Huggins R A. Amorphous silicon formed in situ as negative electrode reactant in lithium cells [J]. Solid State Ionics 2004, 175 (1~4): 215-219.

[2] Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Advanced Materials 1998, 10 (10): 725-763.

[3] Yang J, Takeda Y, Inanishi N, et al. Ultrafine Sn and SnSb_{0.14} powders for lithium storage matrices in lithium-ion batteries [J]. J Electrochem Soc 1999, 146 (11): 4009-4013.

[4] Kim I S, Blomgren G E, Kumta P N. Nanostructured Si/TB₂ composite anodes for Li-ion batteries [J]. Electrochem Solid State Lett 2003, 6 (8): A157-A161.

[5] Niu J J, Lee J Y. Improvement of usable capacity and

- cyclability of silicon-based anode materials for lithium batteries by sol-gel graphite matrix [J]. *Electrochem Solid-State Lett* 2002, 5 (6): A107-A110.
- [6] 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.
- [7] Lee H Y, Lee S M. Graphite-FeSi alloy composites as anode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *J Power Sources* 2002, 112 (2): 649-654.
- [8] Miyachi M, Yamamoto H, Kawai H, et al Analysis of SiO anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc* 2005, 152 (10): A2089-A2091.
- [9] Lee H Y, Lee S M. Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochem Commun* 2004, 6 (5): 465-469.
- [10] Wen Z S, Yang J, Wang B F, et al High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochem Commun* 2003, 5 (2): 165-168.
- [11] Dimov N, Kugino S, Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: Advantages and limitations [J]. *Electrochem Acta* 2003, 48 (11): 1579-1587.
- [12] Wilson A M, Dahn J R. Lithium insertion in carbons containing nanodispersed silicon [J]. *J Electrochem Soc* 1995, 142 (2): 326-332.
- [13] Wang G X, Ahn J H, J Yao, et al Nanostuctured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Commun* 2004, 6 (7): 689-692.
- [14] Liu W R, Wu N L, Shieh D T, et al Synthesis and characterization of nanoporous N/Si-C composite anode for lithium-ion batteries [J]. *J Electrochem Soc* 2007, 154 (2): A97-A102.
- [15] Morita T, Takami N. Nano Si cluster/SiO_x-C composite material as high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc* 2006, 153 (2): A425-A430.

Electrochemical Characteristics of Silicon-based Composites

XU Xin-xin, YANG Jun*

(School of Chemistry of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The nanoporous Si/G/C composite was obtained by two-step ballmilling with SiO₂, Al¹ and graphite along with HCl acid etching followed by carbon incorporation. This composite demonstrated the reversible capacity of 600 mAh/g with excellent cycling stability, but low initial cycle efficiency is low. A high-temperature treatment after ballmilling of SiO₂ and Al¹ could promote the complete reduction of SiO₂. However, the crystalline structure of Al₂O₃ product changed from γ -phase to α -phase, which it can no longer be etched by HCl. The Si/Al₂O₃/G/C composite exhibited higher efficiency at the first cycle but relatively poorer cyclability.

Key words: nanoporous Si, heat treatment, anode material, lithium ion battery