

粘结剂对锂离子电池 Si/C 复合材料性能的影响

苏明如, 王志兴, 郭华军, 李新海, 黄思林, 甘 雷

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以纳米硅粉(Si)、鳞片石墨(FG)和柠檬酸为原料, 通过液相固化-高温热解法制备硅碳(Si/C)复合材料, 采用 XRD 和 SEM 表征复合材料的结构和形貌; 采用不同的黏结剂-聚四氟乙烯(PVDF)和褐藻酸盐(SA)分别对材料的电化学性能进行表征。结果表明: 采用 PVDF 和 SA 作为粘结剂时, 材料首次可逆比容量分别为 528.7 和 538.5 mA·h/g, 首次库仑效率分别为 69.57%和 63.38%, 但是采用 SA 作为粘结剂时材料呈现出良好的循环性能, 20 次循环后容量保持在 90%以上。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; Si/C 复合材料; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Effect of binders on performances of Si/C composites for Li-ion batteries

SU Ming-ru, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, LI Xin-hai, HUANG Si-lin, GAN Lei

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Si/C composite was prepared by pyrolyzing the citric acid mixed with nano-silicon and flake graphite powders. X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the structure and morphology of the composite. The electrochemical performance of the composites was investigated by using two different binders polytetrafluoroethene (PVDF) and sodium alginate (SA), respectively. The results shows the initial capacities of the composite using different binders are 528.7 and 538.5 mA·h/g, respectively, and the initial efficiencies are 69.57% and 63.38%, respectively. However, the composite exhibits a better cycling performance when using the SA binder, and the capacity retention is more than 90% after 20 cycles.

Key words: Li-ion batteries; anode; Si/C composites; electrochemical performance

目前, 商业化的锂离子二次电池普遍采用各种碳材料作为负极, 主要是石墨化碳和无定形碳, 如天然石墨、改性石墨、石墨化中间相碳微球、软碳(如焦炭)和一些硬碳等^[1]。这类材料嵌脱锂过程中的体积膨胀在 9%以下, 表现出较高的库仑效率和优良的循环稳定性能, 但却存在比容量低(如石墨理论容量 372 mA·h/g)、易发生有机溶剂共嵌入等缺点^[2-3], 不能满足高能量密度电池的需求。因此, 近年来开发替代碳

材料的新型负极备受瞩目。

高容量负极材料的研究主要集中在 Si、Sn、Sb、Al 和 Pb 等能与锂电化学合金化的金属, 其中硅因为具有最高理论比容量(4 200 mA·h/g)、低嵌脱锂电位(0.02~0.6 V (vs Li⁺/Li))和丰富的资源而受到广泛的关注^[4-5]。但是纯硅材料在高度嵌锂过程中存在非常显著的体积膨胀(>300%), 电极材料会逐渐粉化, 合金结构被破坏, 硅粒子与导电网络之间发生分离, 引起材

料严重的形态变化, 电极内阻增大, 容量下降, 循环性能变差, 从而限制了硅基材料的大规模实用化^[4]。

当前, 针对高容量硅基材料的研究主要集中在抑制膨胀、改善循环性能方面。具体途径如下: 1) 减小颗粒尺寸, 如纳米化等^[6]。纳米材料具有比表面积大、离子扩散路径短、蠕动性强以及塑性高等特点, 在充放电过程中电极体积变化小, 能够在一定程度上缓解合金类材料的体积效应, 并且提高其电化学性能; 2) 制备硅基复合材料, 利用复合材料各组分间的协同效应, 达到优势互补的目的^[7-8]; 3) 制备硅薄膜, 硅基薄膜电极比容量较高, 循环寿命也较长^[9-11]; 4) 采用新型粘结剂^[12-14], 如羧甲基纤维素钠(CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)以及褐藻酸钠(SA)等。但是, 纳米硅在循环过程中的剧烈团聚和电解液的持续分解使其实际应用受到限制, 硅基薄膜的高制备成本和低总容量使它很难被广泛应用, 而硅碳复合材料有更好的商业化前景。

在硅碳复合材料中, 碳是离子与电子的混合导体, 不仅在充放电过程中体积变化小, 而且具有良好延展性和弹性, 有利于改善硅电极的导电性和缓冲硅的体积变化。此外, 碳材料与硅的嵌锂电位相近, 其复合对材料容量损失相对较小。DATTA 等^[15-16]将硅、石墨和聚丙烯腈分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中进行湿法球磨, 然后热解制备了硅、石墨和无定形碳的复合物, 其可逆容量稳定在 660 mA·h/g。他们认为硅分散在石墨网格中, 被无定形碳均匀地包覆, 是材料稳定循环的重要原因。LEE 等^[17]利用球磨将硅、石墨和沥青粉末混合, 然后通过高温热解沥青粉末得到球状混合物, 其可逆容量经 50 次循环后稳定在 700 mA·h/g 左右。其实验结论表明: 球状结构可有效缓解硅在循环过程体积膨胀对材料结构的破坏。粘结剂也是硅基负极材料的研究热点之一。KOVALENKO 等^[14]研究了 SA 作为粘结剂时硅基材料的性能, 材料的容量维持在 2 000 mA·h/g 左右, 循环性能优异。

关于碳硅复合材料的研究很多, 但制备材料的前驱体和制备方法明显影响着硅/碳复合材料的电化学性能^[18], 且不同的粘结剂对硅基材料在充放电过程中的膨胀有不同的抑制和缓解作用, 对于硅基材料的循环性能有较大的影响。鉴于鳞片石墨具有形似鱼鳞状的层状结构, 能够很好地嵌入纳米硅颗粒, 且具有良好的导电性能, 将它与硅复合, 在一定程度上能改善硅的循环性能。基于以上考虑, 本文作者以纳米硅粉(Nano-Si)、鳞片石墨(FG)和柠檬酸为原料, 采用高温

热解法制备 Si/C 复合材料, 并采用两种不同的粘结剂 PVDF 和 SA 系统研究了复合材料的电化学性能。

1 实验

1.1 材料的制备

将柠檬酸(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产)溶于适量无水乙醇中, 在磁力搅拌下完全溶解后, 向溶液中缓慢加入适当配比的纳米硅(纯度 > 99.9%, 平均粒径约为 30 nm, 上海水田材料科技有限公司生产)和鳞片石墨(纯度 > 99%, 平均粒径约为 0.5 μm , 青岛市天合石墨有限公司生产), 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下强力搅拌 2 h, 然后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下固化, 待溶剂完全挥发后, 得块状前驱体。将所得前驱体于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下鼓风干燥 12 h 后, 置于程序控温管式炉中, 在高纯氩(99.999%)的保护下于 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h, 其中升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 随炉冷却得到硅/鳞片石墨/热解碳复合材料, 各组分的质量分数分别为硅 30%, 石墨 60%, 柠檬酸热解碳 10%, 样品标识为 Si/C。

1.2 材料的表征

采用日本 Rigaku D/max2550VB⁺18KW 转靶 X 射线衍射仪进行物相分析, 分析条件如下: Cu K α 辐射, 40 kV, 300 mA, 步宽 0.02 $^{\circ}$ 。采用 JEOL 公司的 JSM6380 扫描电镜观察样品的表面形貌, 电子加速电压为 20 kV。

1.3 电池的组装与测试

将合成的负极材料、导电炭黑(Super P)和粘结剂(PVDF 或 SA)按 8:1:1(质量比)均匀混合, 加入 NMP 调制成浆后, 均匀涂覆在铜箔上, 于 120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥, 制备成 $d=14$ mm 的负极片。以 $d=14$ mm 的金属锂片为对电极, 电解液为 1 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)+碳酸甲乙酯(EMC)(1:1:1, 体积比)溶液, 隔膜为 Celgard2400, 在氩气保护的手套箱内装配成 CR2025 型扣式电池。充放电测试在深圳新威尔公司生产的充放电测试仪上完成, 测试温度为常温, 充放电电流密度为 50 mA/g, 充放电截止电压为 0.001~2.0 V。循环伏安及交流阻抗测试均在电化学工作站(上海辰华 CHI660A)上完成。循环伏安的扫描速率为 0.1 mV/s, 电压为 0~2.0 V; 交流阻抗测试的(正弦波)振幅为 5 mV, 频率为 0.01~10⁵ kHz。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌

图1所示为纳米硅、鳞片石墨、柠檬酸热解碳以及高温热解法制备 Si/C 复合材料的 XRD 谱。从图1可以看出,在本研究中,采用的原料纳米硅和鳞片石墨具有良好的晶体结构。而复合材料中含有明显的纳

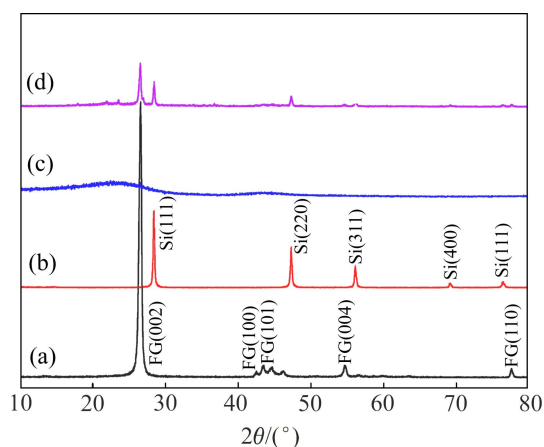


图1 鳞片石墨、纳米硅、柠檬酸热解碳和 Si/C 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of flake graphite, nano-Si, citrate-pyrolyzed carbon and Si/C composite: (a) Flake graphite; (b) Nano-Si; (c) Citrate-pyrolyzed carbon; (d) Si/C composite

米硅粉(衍射峰位于 28.4° 、 47.3° 、 56.1° 、 69.1° 和 76.4° , PDF#75—0590)和鳞片石墨(衍射峰位于 26.6° 、 42.5° 、 43.5° 、 54.7° 和 77.6° , PDF#26—1080)^[19]的特征峰。由于柠檬酸热解碳为非晶态,所以在图中并没有明显的衍射峰,只在 $2\theta=23^\circ$ 处有一个较小的峰,表明复合材料中有残余的碳。且复合材料中没有 SiC 和 SiO_2 相的衍射峰,表明在该合成条件下,硅与碳之间没有发生化学反应,而是以硅、鳞片石墨和热解碳混合物的形式存在于复合材料中^[13]。

图2所示为纳米硅、鳞片石墨和 Si/C 复合材料的 SEM 像。由图2可知,实验采用的纳米硅粒度均匀,但是存在一定的团聚现象,鳞片石墨形似鱼鳞状,尺寸为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。所制备复合材料颗粒尺寸不一,单体颗粒尺寸大多在 $5\ \mu\text{m}$ 以下,填充在大颗粒的空隙中。在材料制备过程中,由于溶剂挥发后,柠檬酸会发生固化,硅和石墨会嵌入块状前驱体的空隙中,包覆在固体颗粒的周围。前驱体经烧结后,柠檬酸会热解碳化,脱去其中的小分子物质(H_2O 、 CO_2),收缩形成疏松脆性的复合材料,研磨后为不规则颗粒,反应形成的碳均匀地分布在复合材料的内部或者表面,提供了良好的导电网络。

2.2 电化学性能

图3所示为分别使用不同粘结剂(PVDF 和 SA)时复合材料的首次充放电曲线。硅基负极材料首次嵌锂

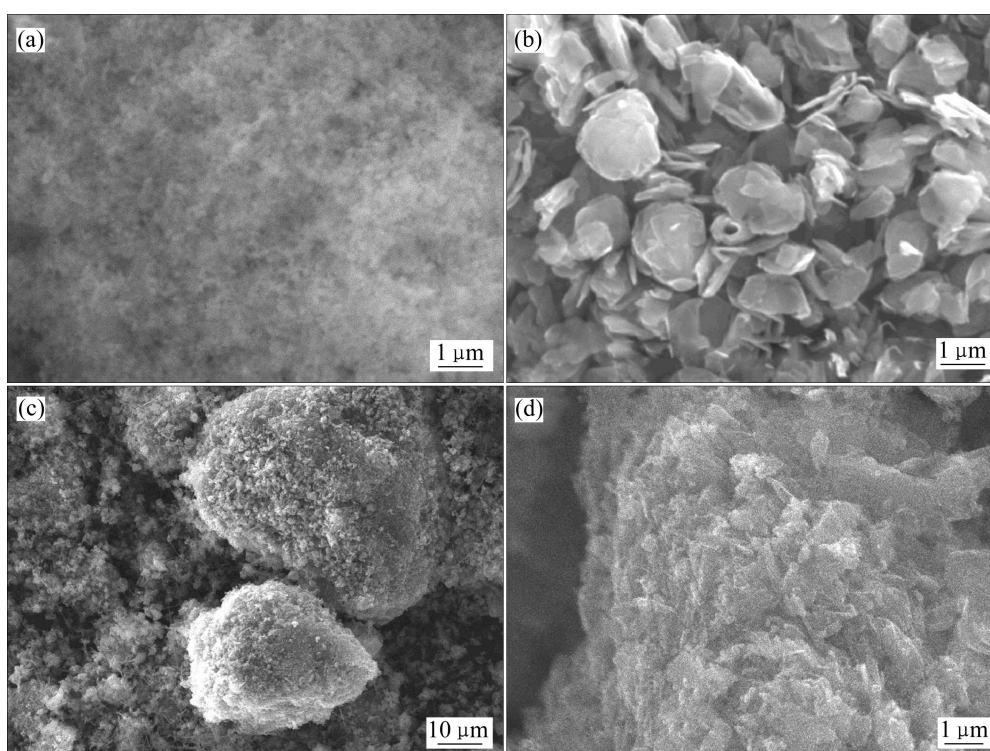


图2 纳米硅、鳞片石墨和 Si/C 复合材料的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of nano-Si(a), flake graphite(b) and Si/C composite((c), (d))

过程在 0.2 V 以下有很长的倾斜电压平台, 对应复合材料的合金化过程, 图中首次放电曲线有明显的电解液分解斜坡和晶体硅的嵌锂平台^[20], 对应于 SEI 膜的形成以及材料所消耗的不可逆容量。采用 PVDF 粘结剂时复合材料的首次充电容量为 528.7 mA·h/g, 放电容量为 759.9 mA·h/g, 首次库仑效率为 69.57%; 采用 SA 粘结剂时复合材料的首次充电容量为 538.5 mA·h/g, 放电容量为 849.6 mA·h/g, 首次库仑效率为 63.38%。比较得知, 采用 PVDF 粘结剂时, 材料的首次库仑效率略高于采用 SA 粘结剂时的, 这是因为 SA 粘结剂是水性粘结剂, 难以渗透和吸收电解液, 故复合材料在该粘结剂中相对难于活化, 首次库仑效率较低。

电压滞后现象是高容量非碳类负极材料普遍存在的问题, 对于硅这种高容量、半导体性质的负极材料, 其电压滞后现象尤为严重, 如图 3(a)所示。比较可知, 采用 PVDF 和 SA 粘结剂的材料在首次充放电过程中均存在电压滞后现象, 且二者电压滞后程度相差不多。这是由于电池放电初期, 电极反应产生的 Li^+ 受到 SEI

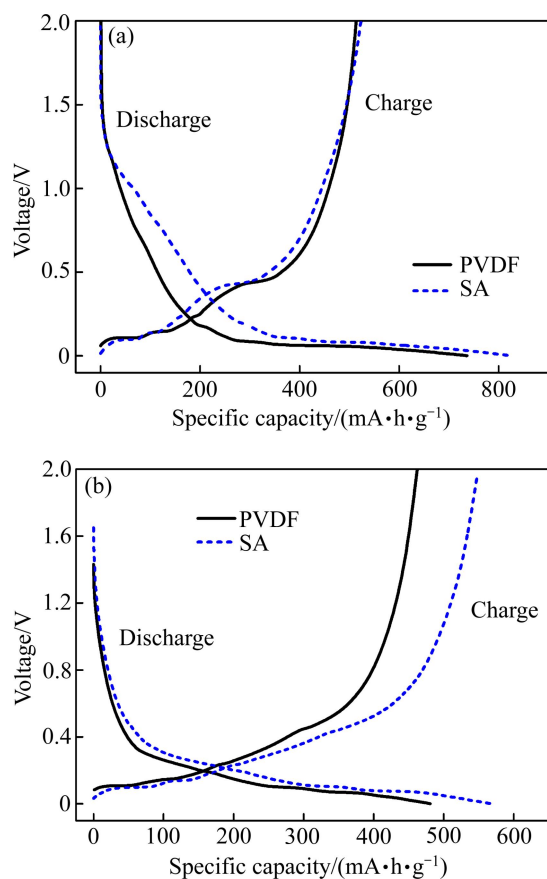


图 3 采用不同粘结剂时 Si/C 复合材料的首次充放电曲线和第五次充放电曲线

Fig. 3 Initial(a) and fifth(b) charge/discharge curves using different binders

膜的阻碍, 使电压滞后。然而经过几次循环后, 如图 3(b)所示, 比较可知, 采用 SA 粘结剂的充电电压平台略高于采用 PVDF 粘结剂时的, 表明其电压滞后状况相对于 PVDF 略微减轻。

图 4 所示为使用 PVDF 和 SA 粘结剂 Si/C 复合材料的循环性能曲线。由图 4 可知, 采用不同粘结剂时材料的库仑效率差异不大, 但是使用 PVDF 作粘结剂时 20 次循环后材料的容量为 297.2 mA·h/g, 保持率仅为 56.21%。这表明使用 PVDF 粘结剂对活性物质的缓冲效果较差, 导致其逐步粉化, 活性材料从集流体脱落, 部分电极材料失去了电活性, 电极的循环稳定性逐步下降。而使用 SA 粘结剂的极片, 比容量先减小后增加, 然后逐渐达到稳定(如图 4 左下角图所示)。这是由于在最初的几个循环中, 部分活性物质没有被充分利用, 随着充放电过程的进行, 锂离子的扩散通道被打开, 使剩余部分活性物质被活化, 从而比容量有所提高。采用水性粘结剂 SA 的极片, 其循环性能明显比使用 PVDF 的极片更好, 经过 20 次循环后, 比容量为 490.7 mA·h/g, 保持率为 91.12%。这是由于 PVDF 是热塑性材料, 且 PVDF 在有机电解质溶液中的溶胀效应较大, 同时溶胀后的粘结效果也会降低。而水性粘结剂 SA 是弹性材料^[14], 粘力较强, 具有很好的延展性, 可以承受活性材料较大的体积变化, 在充放电时, 承受了活性材料的反复膨胀和收缩, 更适合作硅基复合材料的粘结剂。

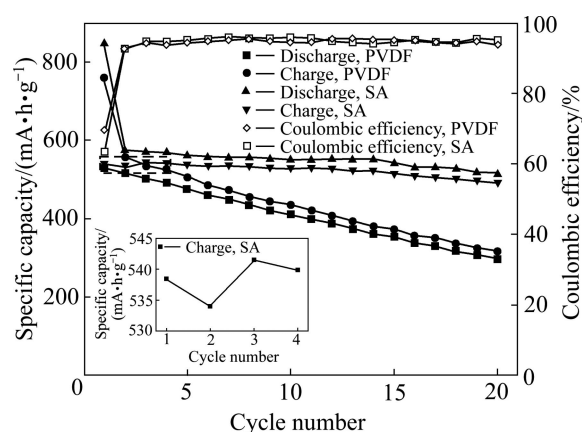


图 4 采用不同粘结剂时材料的循环性能和库仑效率比较曲线

Fig. 4 Comparison of cycle performance and coulombic efficiency using different binders

2.3 电极动力学

本文作者对采用不同粘结剂时材料的电极动力学进行了研究。图 5 所示为采用 PVDF 和 SA 作为电极

粘结剂时材料的循环伏安曲线。由图 5 可知,二者的循环伏安曲线保持一致,说明采用不同的粘结剂,并未改变材料的电极动力学。第一次循环在 0.7 V 附近有一扁平的还原峰,在第二次循环时消失。这是电解液的分解和材料表面形成固体电解质膜(SEI)造成的。比较得知,采用 SA 粘结剂时材料的循环伏安曲线较一致,说明采用该粘结剂时材料的循环稳定性优于采用 PVDF 粘结剂。在图 5(b)中,硅有两对氧化还原峰,分别对应于充电(0.28 V、0.45 V)和放电过程(0.23 V、0.08 V)。0.1、0.2 和 0.25 V 出现的氧化峰对应于石墨和无定形碳的脱锂(去合金化)过程,0~0.1 V 的还原峰对应于其嵌锂(合金化)过程。循环的氧化峰和还原峰几乎保持一致,说明 SA 粘结剂对锂离子电池体系是稳定的。随着循环的进行,相应特征峰更加尖锐,说明需要一个活化的过程,材料的电极动力学才能达到最佳状态,这也与材料的循环性能曲线相吻合。

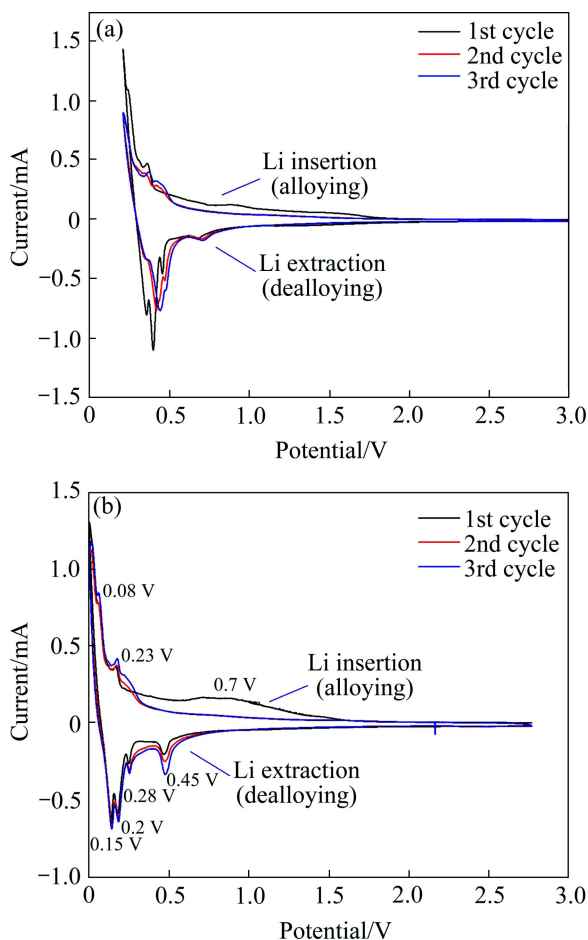


图 5 采用不同粘结剂时 Si/C 复合材料的循环伏安曲线
Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of Si/C composite using different binders (Sweep rate: 0.1 mV/s; Sweep voltage: 0~2.0 V): (a) PVDF; (b) SA

为更好地了解 Si/C 复合材料电化学性能改善的原因,本文作者采用 EIS 分析了不同粘结剂时 Si/C 电极的交流阻抗(EIS)谱,如图 6(a)所示。由图可知,各图谱均由一个半圆和一条直线组成,半圆在高频区与实轴的截距代表溶液阻抗(R_s),半圆的直径代表电解质/复合材料界面的电荷转移阻抗(R_{ct}),斜线代表锂离子在电极材料中扩散所引起的 Warburg 阻抗(Z_w)。采用 SA 粘结剂的 R_{ct} (32 Ω)小于采用 PVDF 粘结剂的 R_{ct} (38 Ω),说明 SA 粘结剂能在一定程度上提高电解质/复合材料界面的电荷转移速率,也使在低频区的斜率增大,即 Z_w 减小,有利于 Li^+ 在电极材料中的扩散。较小的 R_{ct} 和 Z_w 有利于克服放电过程中的动力学限制,使得 Li^+ 在 Si/C 复合材料中的脱/嵌锂深度得到提高,降低 Li^+ 在颗粒内部和表面的浓度差,从而有助于材料比容量的提高和循环性能的改善,这也与上述结果保持一致。

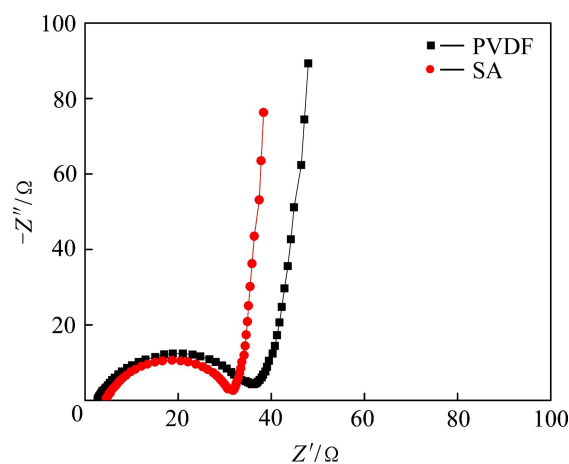


图 6 采用 SA 和 PVDF 粘结剂时 Si/C 复合材料的交流阻抗曲线

Fig. 6 EIS curves of Si/C composite using different binders (Testing conditions: 0.01 Hz~100 kHz; amplitude: 5 mV)

3 结论

1) 采用高温热解法制备了性能良好的 Si/C 复合材料,在一定程度上减小了硅基材料的体积膨胀对电化学性能产生的不利影响。

2) 在 Si/C 复合材料中,硅和石墨嵌入块状前驱体的空隙中,高温热解后以弥散的形式存在于无定形碳中,无定形碳为复合材料提供了良好的导电网络。

3) 相比于采用 PVDF 粘结剂,使用 SA 作为粘结剂时复合材料的电压滞后现象得到了一定程度的改善,且电极材料呈现出良好的循环性能,20 次循环后,

比容量保持率在 90%以上。

REFERENCES

- [1] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 130.
- HUANG Ke-long, WANG Zhao-xiang, LIU Su-qin. The principle and key technology of lithium ion battery[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 130.
- [2] MA Hua, CHENG Fang-yi, CHEN Jun, ZHAO Jian-zhi, LI Chun-sheng, TAO Zhan-liang, LIANG Jing. Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(22): 4067–4070.
- [3] KIM H, HAN B, CHOO J, CHO J. Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 120(52): 10305–10308.
- [4] XIAO Jie, XU Wu, WANG De-yu, CHOI D, WANG Wei, LI Xiao-lin, GORDON L, GRAFF, LIU Jun, ZHANG Ji-guang. Stabilization of silicon anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(10): A1047–A1051.
- [5] TAO Hua-chao, FAN Li-zhen, QU Xuan-hui. Facile synthesis of ordered porous Si@C nanorods as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 71(1): 194–200.
- [6] WU H, CHAN G, CHOI J W, RYU I, YAO Y, MCDOWELL M T, LEE S W, JACKSON A, YANG Y, HU L B, CUI Y. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 35: 1–6.
- [7] LEE J H, KIN W J, LIM S H. Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2008, 176(1): 353–358.
- [8] ZUO Peng-jian, YIN Ge-ping, YANG Zhan-lin, WANG Zhen-bo, CHENG Xin-qun, JIA De-chang, DU Chun-yu. Improvement of cycle performance for silicon/carbon composite used as anode for lithium ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(2): 757–760.
- [9] DATTA M K, MARANCHI J, CHUNG S J, EPUR R, KADAKIA K, JAMPANI P, KUMTA P N. Amorphous silicon-carbon based nano-scale thin film anode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(13): 4717–4723.
- [10] BOURDERRAU S, BROUSE T, SCHLEICH D M. Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81/82: 233–236.
- [11] ZHANG Y Q, XIA X H, WANG X L, MAI Y J, SHI S J, TANG Y Y, GU C G, TU J P. Three-dimensional porous nano-Ni supported silicon composite film for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 213(1): 106–111.
- [12] MAGASINSKI A, ZDYRKO B, KOVALENKO I, HERTZBERG B, BURTOVYY R, HUEBNER C F, FULLER T F, LUZINOV I, YUSHIN G. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: Polyacrylic acid[J]. *Applied Material and Interfaces*, 2010, 2(11): 3004–3010.
- [13] 陈立宝, 谢晓华, 解晶莹, 杨 军. 粘结剂对锂离子电池硅/碳复合负极材料循环性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(1): 131–134.
- CHEN Li-bao, XIE Xiao-hua, XIE Jing-ying, YANG Jun. Effect of binder on cycling performance of Si/C anode for lithium ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(1): 131–134.
- [14] KOVALENKO I, ZDYRKO B, MAGASINSKI A, HERTZBERG B, MILICEY Z, BURTOVYY R, LUZINOV I, YUSHIN G. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J]. *Science*, 2011, 334: 75–79.
- [15] DATTA M K, KUMTA P N. Silicon and carbon based composite anodes for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 557–563.
- [16] DATTA M K, KUMTA P N. Silicon, graphite and resin based hard carbon nanocomposite anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(1): 368–378.
- [17] LEE J H, KIN W J, KIN J Y, LIM S H. Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 353–358.
- [18] LI Ming-qi, WANG Cheng-yang, LIU Xiu-jun, ZHENG Jia-ming, WANG Hui. Influence of flake graphite on the microtexture of mesocarbon microbeads[J]. *New Carbon Materials*, 2002, 17(4): 1–6.
- [19] 李明齐. 锂离子电池硅/石墨/蔗糖碳复合负极材料的制备和电化学性能[J]. *西华师范大学学报: 自然科学版*, 2010, 31(1): 42–46.
- [20] LI Ming-qi. Silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of China West Normal University: Natural Science*, 2010, 31(1): 42–46.

(编辑 龙怀中)