

锂离子电池硅碳负极材料的制备及电化学性能研究

郑典模, 陈昕*, 郭红祥, 刘巍巍

(南昌大学资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031)

摘要:以稻壳为硅源,通过镁热还原法制备得到硅粉。以制备的硅粉为基础,通过分散、煅烧的方法制备了锂离子电池硅/石墨、硅/无定形碳、硅/石墨/无定形碳、硅/石墨/碳纳米管/无定形碳负极材料,并评价其电化学性能。实验制备的硅/石墨/碳纳米管/无定形碳负极材料具有较优异的电化学性能。该材料硅质量分数为 20%时 [$m(\text{石墨}):m(\text{无定形碳})=1:1$,碳纳米管质量分数为 1%], R_{ct} 值为 109Ω , 在 200 mA/g 电流密度下首次放电比容量为 785.5 mAh/g , 充放电 20 次后比容量为 645.4 mAh/g , 其容量保持率为 83.65%。

关键词:稻壳; 镁热还原; 锂离子电池; 硅碳负极材料

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0118-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.027

Preparation and electrochemical properties of silicon/carbon anode materials for lithium ion battery

ZHENG Dian-mo, CHEN Xin*, GUO Hong-xiang, LIU Wei-wei

(School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Silica fume is prepared through magnesium thermal reduction by using rice husk as silicon source. On the basis of the prepared silicon fume, the lithium ion battery anode materials based on silicon/graphite, silicon/amorphous carbon, silicon/graphite/amorphous carbon and silicon/graphite/carbon nanotubes/amorphous carbon respectively are prepared by the methods of dispersion, doping, calcinations. The electrochemical performances of prepared samples are evaluated. It is found that silicon/graphite/carbon nanotubes/amorphous carbon anode material has better electrochemical performance. The R_{ct} of the anode material in which silicon content is 20% ($m_{\text{graphite}}:m_{\text{amorphous carbon}}=1:1$ and the mass content of carbon nanotubes is 1%) is 109Ω . This material has an initial discharge specific capacity of $785.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ under the current density of $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Its discharge specific capacity is $645.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 20 times of charge and discharge, representing a capacity retention rate of 83.65%.

Key words: rice husk; magnesium thermal reduction; lithium ion battery; silicon carbon anode materials

随着电动车和高储能系统等领域快速发展,对高能量密度和高功率密度锂离子电池的需求日益迫切。与其他锂电池负极材料相比,硅基负极材料具有非常高的比容量^[1-4]。但硅在充放电时的高膨胀率限制了其在负极材料中的应用^[5],将硅和碳复合制备成的负极材料可在一定程度上克服该缺陷^[6-9]。

目前对于稻壳的处理大多是焚烧,对环境有一定的污染。随着科技的发展,稻壳的综合利用取得较大的进展,稻壳制备高纯二氧化硅技术就很成熟^[10]。笔者利用稻壳制备的二氧化硅所具有的特殊无定型结构,将其和各种碳材料复配,以期得到性能优良的锂离子电池硅/碳复合负极材料。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验材料:稻壳,丰城市国盛精制米厂生产;镁

粉(AR),上海鼓臣生物技术有限公司生产;蔗糖(AR)、无水乙醇,西陇化工股份有限公司生产;人造石墨粉(AR)、聚偏氟乙烯(PVDF, AR),天津市大茂化学试剂厂生产;导电碳黑(Super-P, AR),国药集团化学试剂有限公司生产;乙酸乙酯(AR),天津恒兴化学试剂制造有限公司生产;碳纳米管,自制;N-甲基吡咯烷酮(NMP, AR),国药集团化学试剂有限公司生产。

实验仪器:SK2-4-10 管式电阻炉;SFM-1 立式行星球磨机;PARSTAT 227 电化学工作站;MC-10-Compact 氩气手套箱。

1.2 硅/碳复合负极材料的制备

1.2.1 硅粉的制备

稻壳经酸洗、干燥、灼烧后成稻壳灰,稻壳灰与镁粉的质量比为 1:0.8,在持续通入氩气作为保护气的管式炉中 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 5 h,冷却后取出粉末在

收稿日期:2017-09-12

作者简介:郑典模(1953-),男,本科,教授,主要从事纳米、超细、功能材料的制备应用等方面的研究, zhengdianmo@126.com;陈昕(1994-),女,在读研究生,主要从事材料研究,通讯联系人, 342487521@qq.com。

盐酸中水浴 1.5 h, 然后进行抽滤、洗涤, 得到的固体粉末干燥后制得硅粉。

1.2.2 硅碳负极复合材料的制备

将定量的硅/石墨、硅/无定型碳(无定型碳由蔗糖产生)、硅/石墨/无定型碳及硅/石墨/无定型碳/碳纳米管分别进行预处理(分散或球磨), 然后将其均匀混合超声分散, 之后在真空干燥箱中 60℃ 条件下干燥 12 h, 干燥的固体研磨后置于管式反应炉中, 在氩气的保护下 900℃ 灼烧 2 h, 冷却至室温后停止通入氩气然后称重。

1.2.3 检测表征

电化学性能分析: 称取一定量的硅/石墨、硅/无定型碳、硅/石墨/无定型碳及硅/石墨/无定型碳/碳纳米管负极材料活性物质, 然后按照 8:1:1 的质量比加入导电剂(Super-P)和粘结剂(PVDF), 向其中滴加适量的溶剂(NMP), 经球磨机球磨后得到涂布浆料, 用铜箔均匀涂布。将涂好的铜箔在真空干燥箱中干燥除去溶剂和微量的水分。采用冲片机将其切成小圆片($d=16\text{ mm}$), 称重并计算活性物质的质量。

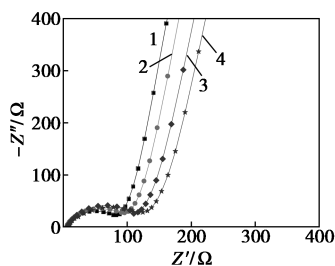
在氩气保护的手套箱内完成扣式电池的组装, 然后测试组装好的纽扣电池的电化学性能。

2 结果与讨论

以稻壳制成的硅粉为原料, 向其中掺杂人造石墨、无定型碳(蔗糖)、碳纳米管等碳基材料制备锂离子电池负极材料, 考察不同碳基材料及不同硅质量分数制备的负极材料的电化学性能。

2.1 硅/石墨负极材料电化学性能

以硅占硅/石墨复合材料 10%、20%、30%、40% 制备负极材料, 其电化学性能如图 1 所示。



1— $w(\text{Si})=10\%$; 2— $w(\text{Si})=20\%$; 3— $w(\text{Si})=30\%$;
4— $w(\text{Si})=40\%$

图 1 硅/石墨负极材料的交流阻抗图

由图 1 可以看出, 负极材料硅质量分数为 10% 时, R_{ct} 值为 83 Ω , 随着硅质量分数的增加, 其阻值 R_{ct} 逐渐变大, 硅质量分数为 40% 时, R_{ct} 值为 124 Ω , 表明石墨导电性能优于硅。

硅质量分数分别为 10%、20%、30%、40% 的硅/石墨负极材料循环 20 次得到的循环充放电数据(电压范围为 0.02~1.50 V, 电流密度为 200 mA/g) 如表 1 所示。

表 1 硅/石墨负极材料循环性能表

循环次数	1	2	5	10	20
比容量(Si 10%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	377.6	330.9	304.7	283.5	271.1
充电	344.4	318.6	295.5	277.4	265.8
比容量(Si 20%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	720.8	591.0	513.3	352.4	273.7
充电	629.9	550.8	501.2	337.6	262.6
比容量(Si 30%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	895.9	692.3	437.1	328.4	246.6
充电	768.4	637.2	416.2	303.6	235.5
比容量(Si 40%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	1204.2	824.6	517.4	319.5	182.8
充电	991.2	795.9	492.0	306.1	179.3

由表 1 可以看出, 硅质量分数为 10% 的材料的首次放电比容量比石墨略有增加(310~350 mAh/g), 随着硅质量分数的增加, 首次放电比容量明显增大, 硅的高比容量优点显现。经过 20 次循环后, 材料的放电比容量与第 1 次放电比容量相比, 硅质量分数为 10% 的材料保持率是 71.80%, 充放电过程中没有出现硅的充放电平台, 体现的是石墨作为负极材料的基本性能。硅质量分数为 20% 的材料保持率为 37.97%, 硅质量分数为 30% 的材料保持率为 27.53%, 硅质量分数为 40% 的材料保持率为 15.18%, 其在充放电过程中, 充放电曲线在 0.3~0.5 V 之间出现一个平台, 表明锂发生可逆反应从材料中脱出。但硅质量分数为 30%、40% 的材料经过 20 次循环后硅的充放电平台基本消失。

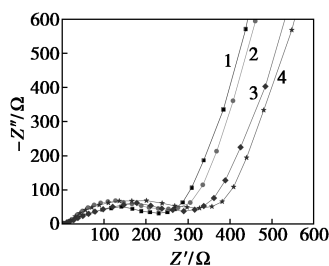
硅/石墨复合材料不能有效缓解充放电过程中由于硅的巨大的体积变化所导致的负极材料的结构坍塌, 多次循环后, 硅完全失去活性, 负极材料仅保留石墨的性能。

2.2 硅/无定型碳负极材料电化学性能

以硅占硅/无定型碳复合材料 10%、20%、30%、40% 制备负极材料, 所得电化学性能如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 负极材料硅质量分数为 10% 时, 图中的 R_{ct} 值为 230 Ω , 随着硅质量分数的增加, 其阻值逐渐变大, 硅质量分数为 40% 时, R_{ct} 值为 327 Ω 。相比于硅/石墨负极材料, 硅质量分数对应

的 R_{ct} 值均大幅增加,说明无定形碳的导电性远不如石墨的导电性能。



1— $w(\text{Si}) = 10\%$; 2— $w(\text{Si}) = 20\%$; 3— $w(\text{Si}) = 30\%$;
4— $w(\text{Si}) = 40\%$

图 2 硅/无定形碳负极材料的交流阻抗图

硅质量分数为 10%、20%、30%、40% 的硅/石墨负极材料循环 20 次得到的循环充放电数据(电压范围为 0.02~1.50 V,电流密度为 200 mA/g)如表 2 所示。

表 2 硅/无定形碳负极材料循环性能表

循环次数	1	2	5	10	20
比容量(Si 10%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	354.3	307.5	291.2	273.1	261.3
充电	304.0	297.9	286.8	269.4	257.8
比容量(Si 20%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	802.4	599.6	546.2	509.4	506.3
充电	599.5	545.9	539.8	507.7	494.9
比容量(Si 30%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	1024.1	598.6	563.3	512.7	470.7
充电	636.8	545.9	549.2	504.3	447.1
比容量(Si 40%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	1402.9	819.6	692.5	479.0	314.0
充电	942.1	754.4	673.2	473.6	302.9

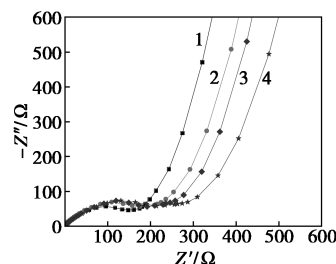
由表 2 可以看出,经过 20 次循环后,材料的放电比容量与第 1 次放电比容量相比,硅质量分数为 10% 的材料保持率是 73.75%,充放电过程中没有出现硅的充放电平台。硅质量分数为 20% 的材料保持率为 63.10%;硅质量分数为 30% 的材料保持率为 45.98%;硅质量分数为 40% 的材料保持率为 22.38%,其在充电过程中,充放电曲线在 0.3~0.5 V 之间出现一个平台。相比于硅/石墨负极材料,对应的容量保持率有所提升。

无定形碳包裹无定型硅给硅一层相对软的外壳,且两者能一定程度的相互交缠,能够较有效地支撑硅充放电过程中巨大的体积变化,但其多次循环之后材料结构仍然坍塌。当硅质量分数为 20% 时,

硅/无定形碳具有较高的比容量,同时具有一定的循环稳定性。

2.3 硅/石墨/无定形碳负极材料电化学性能

以硅占硅/石墨/无定型碳复合材料 10%、20%、30%、40% 制备负极材料[$m(\text{石墨}) : m(\text{无定形碳}) = 1 : 1$],所得电化学性能如图 3 所示。



1— $w(\text{Si}) = 10\%$; 2— $w(\text{Si}) = 20\%$; 3— $w(\text{Si}) = 30\%$;
4— $w(\text{Si}) = 40\%$

图 3 硅/石墨/无定形碳负极材料的交流阻抗图

由图 3 可以看出,负极材料硅质量分数为 10% 时,图中的 R_{ct} 值为 147 Ω,随着硅质量分数的增加,其阻值逐渐变大,硅质量分数为 40% 时, R_{ct} 值为 213 Ω。其导电性介于硅/石墨材料和硅/无定形碳之间,石墨的加入能够有效地改善负极材料的导电性能。

硅质量分数为 10%、20%、30%、40% 的硅/石墨/无定型碳负极材料循环 20 次得到的循环充放电数据(电压范围为 0.02~1.50 V,电流密度为 200 mA/g)如表 3 所示。

表 3 硅/石墨/无定形碳负极材料循环性能表

循环次数	1	2	5	10	20
比容量(Si 10%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	379.8	340.3	323.4	312.8	304.9
充电	332.6	317.5	318.9	307.0	296.4
比容量(Si 20%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	785.5	718.4	675.9	661.7	639.2
充电	713.3	694.6	668.1	649.0	626.4
比容量(Si 30%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	967.9	857.5	731.6	695.0	603.4
充电	867.2	820.5	711.9	688.7	583.6
比容量(Si 40%)/(mAh·g ⁻¹)					
放电	1411.7	1077.6	793.6	613.5	340.8
充电	1109.9	1016.6	772.2	602.0	315.7

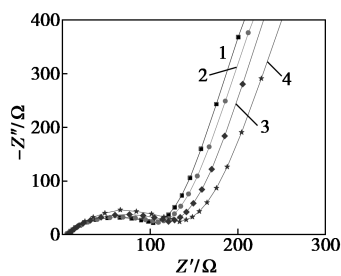
由表 3 可以看出,经过 20 次循环后,材料的放电比容量与第 1 次放电比容量相比,硅质量分数为

10%的材料保持率是71.80%,充放电过程中没有出现硅的充放电平台。硅质量分数为20%的材料保持率为81.37%;硅质量分数为30%的材料保持率为62.34%;硅质量分数为40%的材料保持率为24.14%,其在充电过程中,充放电曲线在0.3~0.5 V之间出现一个平台。相比于硅/石墨负极材料、硅/无定形碳负极材料,对应的容量保持率有较大提升。

石墨和无定形碳的加入使负极材料结构更稳定,石墨和无定形碳刚柔结合能够有效地支撑硅充放电过程中巨大的体积变化,但硅质量分数过大,其多次循环之后材料结构仍然部分坍塌。当硅质量分数为20%时,硅/无定形碳具有较高的比容量,同时具有较好的循环稳定性。

2.4 硅/石墨/碳纳米管/无定形碳负极材料电化学性能

以硅占硅/石墨/碳纳米管/无定型碳复合材料10%、20%、30%、40%制备负极材料[$m(\text{石墨}) : m(\text{无定形碳}) = 1 : 1$,碳纳米管质量分数为1%],所得电化学性能如图4所示。



1— $w(\text{Si}) = 10\%$; 2— $w(\text{Si}) = 20\%$; 3— $w(\text{Si}) = 30\%$;
4— $w(\text{Si}) = 40\%$

图4 硅/石墨/碳纳米管/无定形碳负极材料的交流阻抗图

由图4可以看出,负极材料硅质量分数为10%时, R_{ct} 值为103 Ω ,随着硅质量分数的增加,其阻值变化不大,硅质量分数为40%时, R_{ct} 值为133 Ω 。说明碳纳米管的加入能够有效地改善负极材料的导电性能。

硅质量分数为10%、20%、30%、40%的硅/石墨/碳纳米管/无定型碳负极材料循环20次得到的循环充放电数据(电压范围为0.02~1.50 V,电流密度为200 mA/g)如表4所示。

由表4可以看出,经过20次循环后,材料的放电比容量与第1次放电比容量相比,硅质量分数为10%的材料保持率是81.54%,充放电过程中没有出现硅的充放电平台。硅质量分数为20%的材料保

持率为83.65%;硅质量分数为30%的材料保持率为53.52%;硅质量分数为40%的材料保持率为26.66%,其在充电过程中,充放电曲线在0.3~0.5 V之间出现一个平台。相比于硅/石墨负极材料、硅/无定形碳负极材料,对应的容量保持率大幅提升,相比于硅/石墨/无定形碳负极材料,其比容量有所上升。

表4 硅/石墨/碳纳米管/无定形碳负极材料循环性能表

循环次数	1	2	5	10	20
比容量($\text{Si } 10\%$)/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)					
放电	343.0	293.4	285.7	281.8	279.7
充电	307.8	282.6	283.6	281.0	276.4
比容量($\text{Si } 20\%$)/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)					
放电	787.5	736.6	719.0	691.3	658.8
充电	725.7	732.0	703.5	688.2	645.4
比容量($\text{Si } 30\%$)/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)					
放电	1139.3	850.8	711.4	662.9	609.8
充电	951.9	821.2	703.6	657.1	590.7
比容量($\text{Si } 40\%$)/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)					
放电	1353.2	965.6	628.5	493.4	360.8
充电	1034.9	913.2	613.1	468.0	343.7

碳纳米管的加入使负极材料结构更稳定,碳纳米管在材料中起到类似钢筋的作用,与石墨和无定形碳结合支撑硅充放电过程中巨大的体积变化,但硅质量分数过大,其多次循环之后材料结构仍然部分坍塌。当硅质量分数为20%时,硅/石墨/碳纳米管/无定型碳负极材料具有较高的比容量,同时具有最好的循环稳定性。

3 结论

(1)硅/石墨/无定形碳负极材料相比于硅/无定型碳负极材料和硅/石墨负极材料,具有良好的导电性能,且硅质量分数为20%的硅/石墨/无定形碳负极材料经过200 mA/g电流密度下20次循环后,放电比容量为639.2 mAh/g,其容量保持率为81.37%,有较好的循环稳定性。石墨和无定形碳刚柔并济的结构能够很好地缓解硅在充放电循环过程中巨大的体积变化效应。

(2)碳纳米管具有优良的导电、导热性能,掺入能够有效地改善负极材料的导电性能,同时对于其充放电循环稳定性也有一定的提升,碳纳米管优良的

(下转第123页)

前景。目前,MoS₂已成为新一代高性能纳米光电化学和光催化研究的热点材料之一,其作为主体催化剂或助催化剂被广泛的研究^[7-8]。

目前 MoS₂ 的制备方法主要有水热法、前驱体法、模板法、插层法、高温硫化法等,其中水热法具有反应条件相对比较温和、污染小、成本低等优点。目前已有利用水热法制备 MoS₂ 粉体材料的报道,但还没有直接利用水热法在导电玻璃上原位生长 MoS₂ 薄膜的相关报道,并很少有关纯 MoS₂ 光电化学和电化学性能研究报道。因此,笔者利用一步水热法在导电玻璃上原位制备 MoS₂ 薄膜样品,考查了水热时间对样品的晶型、电化学和光电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

钼酸(H₂MoO₄)、硫氰酸铵(NH₄SCN),均为分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司生产,使用前没有经过任何处理。FTO 导电玻璃(NSG 公司生产,光透过率>90%)。

称取 H₂MoO₄(0.002 mol) 和 NH₄SCN(0.006 mol) 置于烧杯中,并加入 70 mL 去离子水,搅拌 30 min 后,转移至 100 mL 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中。将切割好的导电玻璃(长 1.5 cm,宽 1 cm)垂直悬挂在水热反应釜中,密封,在 220℃ 下分别保温

12、24 h 和 36 h。冷却至室温后,将负载了二硫化钼的导电玻璃取出,用去离子水和无水乙醇反复冲洗,最后在 80℃ 下干燥,即可得到三组不同水热时间制备的薄膜。

1.2 样品的表征

样品的 XRD 通过荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 多功能 X 射线粉晶衍射仪(Cu 靶,40 kV,40 mA)进行测试分析。利用扫描电子显微镜(SEM,JEOL JSM-7000F 型,日本)观察样品的形貌。样品的元素组成利用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA 系统的 X 射线光电子能谱(XPS,Mg 靶,高压 14.0 kV,功率 250 W,通能为 93.9 eV)测试表征。样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)由日本岛津公司的紫外-可见漫散射仪(UV-3600)来测量(200~800 nm)。

1.3 光电化学性能测试

利用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660E 电化学工作站(Electrochemical workstation),以 CHF-XM-500 W 氙灯(配有 420 nm 滤光片)为光源,采用三电极体系(MoS₂ 薄膜为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极)和 0.05 mol/L 的电解质溶液对二硫化钼薄膜电极进行光电化学性能测试。

交流阻抗(EIS)和 Mott-schottky 曲线采用普林斯顿 4000 电化学工作站测试,在暗态下采用三电极

(上接第 121 页)

导热性使负极较易散热,使其中硅膨胀率有所降低不易破裂粉化。硅质量分数为 20% 的硅/石墨/碳纳米管/无定形碳负极材料在 200 mA/g 电流密度下充放电 20 次后比容量为 645.4 mAh/g,其容量保持率是 83.65%。

实验表明,随着硅质量分数的增加,其首次放电比容量增加,但是多次充放电后,其容量保持率降低,循环性能变差,体现了硅具有大的充放电比容量和体积变化大易粉化破碎的特性。硅质量分数为 20% 时,负极材料具有较好的综合性能,说明此比例材料中硅的分散包裹最好。

参考文献

- [1] Song T, Xia J, Lee J H, *et al.* Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2010, 10(5): 1710-1716.
- [2] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, *et al.* Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 2949-2954.
- [3] Lee B S, Son S B, Park K M, *et al.* Fabrication of Si core/C shell nanofibers and their electrochemical performances as a lithium-ion battery anode[J]. Journal of Power Sources, 2012, 206(2): 267-273.
- [4] 陈素怡, 余林, 孙明, 等. 锂离子电池硅基薄膜负极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2016, (11): 2260-2262.
- [5] Xiao L, Guo Y, Qu D, *et al.* Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel LiMn₂O₄ cathode materials[J]. J. Power Sources, 2013, 225: 286-292.
- [6] 杨绍斌, 刘远鹏. 锂离子电池硅基负极材料研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 140-143.
- [7] 时志强, 郭春雨, 易炜, 等. 催化石墨化 MCMB 用作锂离子电池负极材料[J]. 电源技术, 2009, (12): 1061-1063.
- [8] 张拯, 崔芒伟, 蒋海炜, 等. 锂离子电池复合负极材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, (7): 18-20.
- [9] 张培新, 汪静伟, 黄亮, 等. 锂离子电池硅基负极材料研究现状与发展趋势[J]. 深圳大学学报(理工版), 2014, (5): 441-451.
- [10] An D M, Guo Y P, Zou B, *et al.* A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash[J]. Biomass & Bioenergy, 2011, 35(3): 1227-1234. ■