

文章编号: 1000-324X(2006)03-0599-06

# 锂离子电池 Si-Mn/C 负极材料的电化学性能

左朋建, 尹鹤平

(哈尔滨工业大学应用化学系哈尔滨 150001)

**摘要:** 利用机械球磨法得到 Si 和 Mn 原子比为 3: 5 的复合材料, 将此材料与 20 wt% 的石墨混合球磨得到 Si<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub>/C 复合材料. 利用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析材料的物相和电极的微观结构. 结果表明: 所得材料中没有 Si-Mn 二元新相的生成, 材料的颗粒尺寸为 0.5~2.0 μm. 碳的加入抑制了活性中心 Si 在循环过程中的较大结构变化, 且 Si-Mn 复合物颗粒均匀地分散在碳的网格中, 增加了复合材料的电接触. 合成样品的电化学测试表明, 石墨的添加提高了 Si-Mn 复合材料的可逆容量和循环性能. Si-Mn/C 复合物的首次可逆容量为 347 mAh·g<sup>-1</sup>, 充放电效率为 70%. 进而经 200°C 热处理的 Si-Mn/C 电极的首次可逆容量为 463 mAh·g<sup>-1</sup>, 充放电效率为 70%. 在 30 个循环后复合材料仍保持 426 mAh·g<sup>-1</sup> 的可逆容量, 充放电效率稳定在 97% 以上.

**关键词:** 锂离子电池; 负极材料; Si-Mn/C 复合材料; 机械球磨

**中图分类号:** O613, TM912 **文献标识码:** A

## 1 引言

为了进一步提高锂离子电池的能量密度和安全性能, 各国学者对替代碳负极的合金材料做了广泛的研究. 最早对于锂合金元素 (Sb、Bi、Sn、Cd、Zn、Pb、Ga、Si、Al) 的报道出现在 1971~1977 年间的熔盐电解质电池领域<sup>[1]</sup>, 并且锂合金的研究也没有局限于二元体系. A. Anani 和 R. A. Huggins<sup>[2]</sup> 认为, 第三种元素的添加可以引起电极材料热力学和动力学上的变化, 进而改善电极材料的性能.

将金属复合材料应用于锂离子电池负极材料, 目前研究较多的是锡基<sup>[3]</sup>、锑基<sup>[4]</sup>和硅基合金<sup>[5]</sup>, 但金属复合材料至今一直未实用, 其中主要的制约因素是材料在与锂的合金/去合金化过程伴随着较大的体积变化, 这一过程降低了材料的电接触, 甚至使活性材料从基体脱落导致失效<sup>[6]</sup>. 对于 Si 则还存在电阻率大、导电性不好的物理特性 (常温下 Si 的电阻率为 40 Ω·cm, 石墨在平行于层方向的电阻率为  $(0.4\sim 0.5)\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ <sup>[7]</sup>), 但由于 Si 可以和 Li 形成 Li<sub>4.4</sub>Si 合金, 对应的理论容量可达 4200 mAh·g<sup>-1</sup>, 因此 Si 基合金作为锂离子电池新型负极材料仍有很大的竞争力. 绝大多数金属可与硅生成具有金属外观的金属间化合物, 已知的二元金属硅化物以及硅金属间化合物已有 119 种之多. 在二十世纪五六十年代, 金属硅化物主要利用单质粉末合成的技术来制备<sup>[8]</sup>. 金属硅化物的熔点一般都比较低 (大都在 2000°C 以上), 但电阻率较硅有所提高, 其值一般在 30~100 μΩ·cm 之间. 在锂离子电池 Si

收稿日期: 2005-05-24, 收到修改稿日期: 2005-09-30

作者简介: 左朋建 (1980-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 尹鹤平. E-mail: yingphit@hit.edu.cn

基合金负极材料研究领域, 合金的主要制备方法有高温固相合成法<sup>[9]</sup>、化学沉积法<sup>[10]</sup>、机械合金法<sup>[11]</sup>以及制备合金薄膜用到的电子束蒸镀<sup>[12]</sup>等方法. Robert G A<sup>[13]</sup>等人利用机械合金法并在 600°C 条件下短时间处理得到 Mg<sub>2</sub>Si, 首次放电(与锂形成合金)容量可达到 830mAh·g<sup>-1</sup>, 但可逆容量和循环性能较差. 本课题组通过对机械球磨法制备的 Si<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 材料的电化学性能研究, 也发现金属复合材料的循环寿命以及首次不可逆容量损失是亟需解决的难题. 考虑到石墨具有良好的导电性, 且在锂的嵌入/脱出过程中体积变化较小, 循环性能稳定, Si-Mn/石墨复合材料应该具有较高的可逆容量和良好的循环稳定性. 本文在 Si<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 材料的研究基础上, 通过机械球磨法制得 Si-Mn/C 复合材料, 以改善 Si-Mn 材料的微观结构, 减少其在充放电过程中的体积变化, 提高材料的循环稳定性.

## 2 实验

### 2.1 材料的制备与表征

称取 Si 粉(分析纯, 320 目)和 Mn 粉(分析纯, 球磨后 320 目过筛)共 7g, 其中硅锰原子比为 3:5, 二者混合后装入真空不锈钢球磨罐中, 加入 15mL 正己烷作为分散剂, 在氩气气氛中以 150r/min 的转速进行 30h 的球磨, 即得 Si-Mn 球磨材料, 320 目筛分后备用. 取出部分材料与 20wt% 的石墨(99.9%,  $D_{50} = 18\mu\text{m}$ )混合后再按上述工艺进行 20h 球磨, 所得材料 320 目筛分后备用. 材料的 XRD 测试在日本 Rigaku D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行, 辐射源为 Cu 靶, 电压为 50kV, 工作电流为 40mA, 扫描角度范围为 20°~90°. 制备好的电极利用扫描电镜(Hitachi S-4700)进行形貌观察.

### 2.2 实验电池组装与测试

将活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(溶于 N-甲基吡咯烷酮)按质量比 85:5:10 混合均匀后涂到水平放置的铜箔上, 放到真空烘箱中在 120°C 下烘干 12h, 取出后在粉末压片机上压制, 然后裁剪得直径为 14mm 的电极片, 放入真空烘箱中在 60°C 下烘干 6h. 电极片的热处理在管式电阻炉中进行. 将制备好的电极片放入管式炉的石英管中, 在氩气保护下快速升温至预定温度, 并恒温 2h 制得样品. 以金属锂为对电极, Celgard2400 为隔膜材料, 1mol/L LiPF<sub>6</sub> 溶于 EC:DEC:EMC=1:1:1(体积比)为电解液, 在手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池, 并进行电化学性能测试. 恒流充放电循环测试采用新威电池测试系统, 电位范围为 0.02~1.50V (*vs* Li<sup>+</sup>/Li), 恒流充放电测试的电流密度为 0.2mA·cm<sup>-2</sup>. 循环伏安实验采用 CHI-630A 电化学工作站测试系统, 电位扫描范围为 0~1.5V (*vs* Li<sup>+</sup>/Li), 扫描速率为 0.5mV·s<sup>-1</sup>.

## 3 结果和讨论

### 3.1 样品的结构表征

图 1 为球磨法制备的 Si-Mn 以及 Si-Mn/C 复合材料的 XRD 图谱. 球磨 30h 得到的 Si-Mn 材料以及与石墨混合球磨 20h 后的 Si-Mn/C 材料都没有出现二元新相的衍射峰. 由 XRD 半高宽化法(HFMW), 根据 Scherrer 公式:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta$$

式中  $K=0.9$ ,  $\lambda=0.15405\text{nm}$ ,  $\beta$  为半高宽,  $\theta$  为布拉格角,  $D$  为晶粒平均粒径(nm), 估算复合材料的平均粒径为 30nm. 图 2 为 Si-Mn/C 复合材料制作的电极扫描电镜照片, 图中的片状

发暗区域为石墨, Si-Mn 复合颗粒均匀地分散在乙炔黑、粘结剂以及石墨组成的网格中. 从图 2 可以看出, 颗粒的平均粒径在  $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$  左右, 说明球磨后所得的纳米颗粒发生了团聚.

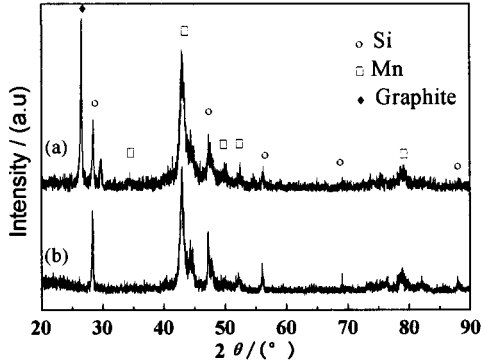


图 1 (a) Si-Mn/C 复合材料、(b) Si-Mn 合金粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (a) Si-Mn/C composite and (b) Si-Mn alloy powders

### 3.2 材料的电化学性能

图 3 为球磨 Si-Mn/C 复合材料的循环伏安曲线, 图中给出了第 1、2 次循环的结果. 可以看出首次放电过程在  $0.7\text{V}$  左右开始出现一个较大的不可还原峰, 这对应于电解质的分解及在 Si-Mn 复合材料和石墨表面 SEI(solid electrolyte interface) 膜的形成反应<sup>[14]</sup>. 第二次

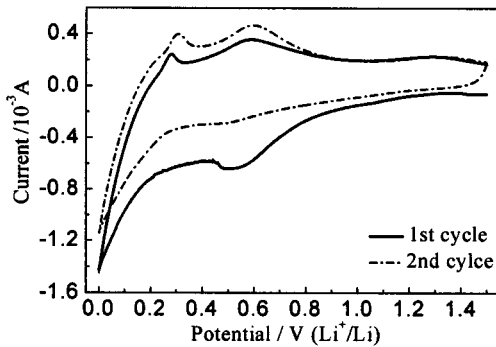


图 3 Si-Mn/C 复合材料/ 电解液锂片电池的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram curves of the Si-Mn/C composite/electrolyte/Li cell

放电过程此还原峰并没有完全消失, 这一点不同于石墨类材料, 这主要是由于在循环过程中 Si 材料发生膨胀 / 收缩现象, 使得又有部分材料的新鲜表面暴露而重新发生 SEI 成膜反应的结果. 在  $0\sim 0.25\text{V}$  出现锂与石墨的嵌入反应以及锂硅的电化学合金化反应. 在  $0.3\text{V}$  左右的氧化峰为锂从石墨中的脱出反应, 锂从硅锂合金中的脱出反应发生在  $0.3\text{V}$ (此峰与石墨脱锂反应电位重合) 和  $0.6\text{V}$  两个电位峰附近<sup>[15]</sup>. 图 4 为样品的充放电曲线. 由此曲线可以看出复合材料的首次放电过程中  $0.7\text{V}$  左右的电位平台对应于 SEI 膜形成反应, 这与 CV 曲线

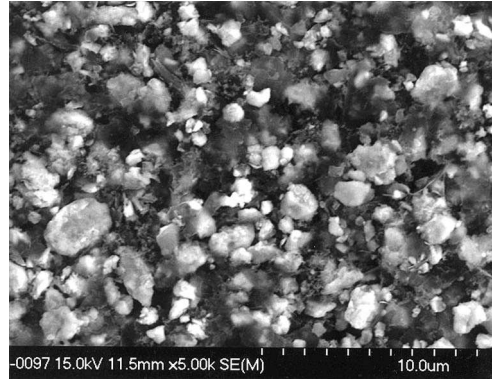


图 2 Si-Mn/C 复合电极的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM of Si-Mn/C composite electrode

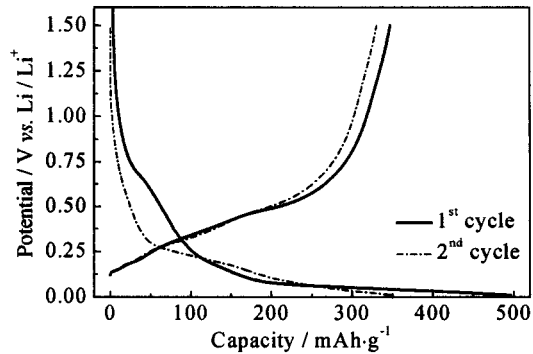


图 4 Si-Mn/C 复合材料的充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves for Si-Mn/C composites

中 0.7V 左右的不可还原峰相对应. 此后在 0.25~0.1V 和 0.1~0V 之间还有两个较明显的放电平台, 前一个平台对应锂硅的合金化反应, 而后一个平台则主要对应石墨的嵌锂反应<sup>[16]</sup>. 另外, 由图还可看出, Si-Mn/C 材料的首次嵌锂容量达到  $496\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 充放电效率为 70%.

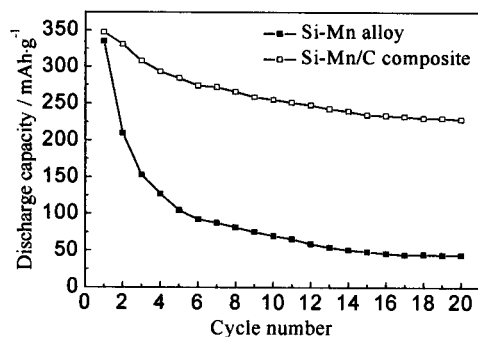


图 5 不同材料的循环容量曲线

Fig. 5 Capacity vs cycle number of Si-Mn alloy and Si-Mn/C composite

### 3.3 热处理对材料性能的影响

将 Si-Mn/C 复合电极片在  $200^\circ\text{C}$ 、流动氩气条件下热处理 2h, 处理后样品的循环性能有了较大程度的提高. 图 7 为复合材料在循环过程中的可逆容量和库仑效率曲线. 由图可以

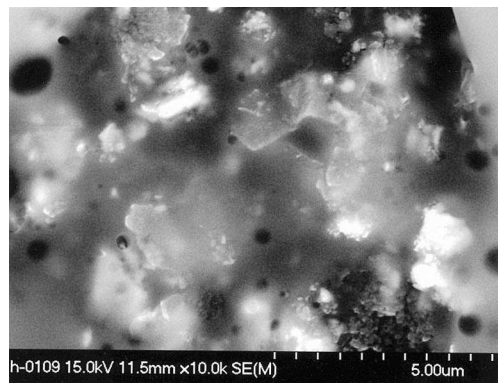


图 6 材料在 20 个循环后脱锂态的扫描电镜照片  
Fig. 6 SEM of Si-Mn/C composite electrode after 20 cycles

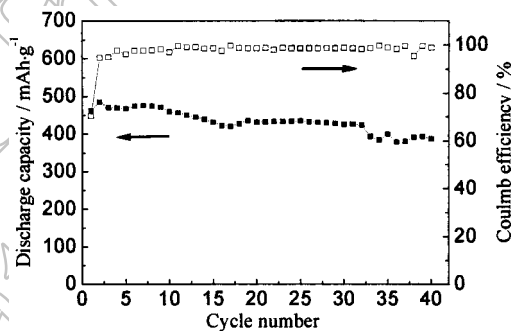


图 7 复合材料电极经热处理后的循环容量及库仑效率曲线

Fig. 7 Coulombic efficiency and cyclic capacity vs cycle number for composite electrode

看出, 材料首次可逆容量达到  $463\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 较热处理前的电极其容量提高了 33.4%, 充放电效率 (70%) 没有明显的增加. 首次充放电效率低是金属类合金负极材料普遍存在的问题. 对于硅基材料而言, 不可逆容量损失较的原因除了电解液分解产生 SEI 膜外还有几个方面, 一个与合金化机理有关, 在首次  $\text{Li}^+$  嵌入过程形成高锂含量的硅锂合金时, 材料会发生较大的体积变化, 晶体硅材料通常会向无定形材料转变, 这一不可逆的还原过程会导致材料的不可逆容量损失的产生. 另一个原因与材料的制备方法有关, 球磨法制备的微粉材料不可避免的会有少量金属的氧化物存在, 这类物质的还原也会导致首次充放电效率的降低. 另外, 在嵌入过程发生纳米颗粒的团聚等现象也是不可逆容量的来源. 由图 7 还可以看出,

热处理大大改善了复合材料的循环稳定性, 材料在第 30 个循环仍保持  $426\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量, 充放电效率维持在 97% 以上; 40 个循环后其可逆容量为  $387.5\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 仍大于石墨的理论容量. 从图 7 还可看到一个现象, 即第二个循环的可逆容量大于首次循环过程, 这主要是由于第一次循环中有少量的活性物质没有充分利用, 随着充放电的进行, 锂的扩散通道被打开, 这部分活性物质得以活化, 使得材料的可逆容量有所升高<sup>[17]</sup>.

对电极片的热处理可以提高材料的循环性能, 通常认为热处理过程改善了材料的微观结构, 提高了材料之间以及与基体的结合力, 材料的机械性能也随之提高, 从而提高了循环稳定性, 为了进一步研究热处理对材料微观结构的影响, 对热处理前后的电极片做了扫描电镜, 如图 8 所示.  $200^\circ\text{C}$  左右的热处理后, Si-Mn 复合材料的颗粒发生了一定的烧结现象, 粒径在  $1\mu\text{m}$  左右的颗粒增多, 且均匀致密的分布在片状石墨的稳定结构中, 这被认为是热处理提高电极循环稳定性的一个原因.

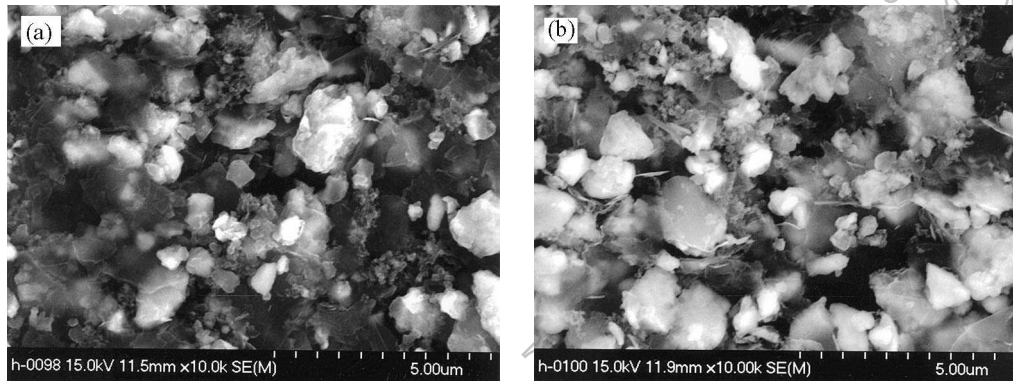


图 8 Si-Mn/C 复合电极热处理前 (a) 后 (b) 的扫描电镜照片

Fig. 8 SEM photographs of Si-Mn/C composite electrode; (a) before heat treatment, (b) after heat treatment at  $200^\circ\text{C}$

## 4 结论

利用机械球磨法得到了 Si-Mn/C 复合材料, 具有良好循环稳定性和较小的体积变化的石墨的加入, 大大提高了 Si-Mn 材料的可逆容量和循环稳定性. 热处理改善了电极的微观结构, 使得 Si-Mn 微颗粒均一、稳定地分布在片状石墨的网络结构中, 抑制了活性材料在充放电过程中的体积变化, 提高了复合材料的循环稳定性. Si-Mn/C 在  $200^\circ\text{C}$  热处理后的首次可逆容量达到  $463\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 30 个循环后容量仍可保持在  $426\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Si-Mn/C 复合材料是一种很有前景的锂离子电池替代负极材料.

## 参考文献

- [1] Huggins R A. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 13-19.
- [2] Anani A, Huggins R A. *J. Power Sources*, 1992, **38**: 351-362.
- [3] Chouvin J, Branci C, Sarradin J, et al. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 277-281.
- [4] Pralong V, Leriche J B, Beaudoin B, et al. *Solid State Ionics*, 2004, **166**: 295-305.
- [5] 孙杨正, 廖小珍, 马紫峰. 电池, 2004, **34(3)**: 194-195.
- [6] Hatchard T D, Topple J M, Fleischauer M D, et al. *Electrochem Solid State Lett.*, 2003, **6(7)**: A129-A132.

- [7] 郝润蓉, 方锡义, 纽少冲. 无机化学丛书. 北京: 科学出版社, 1998.
- [8] 马剑华, 谷云乐, 钱逸泰. 无机化学学报, 2004, **20(9)**: 1009–1012.
- [9] Alcántara R, Charbonnel M T, Spina L, *et al.* *Electrochimica Acta*, 2002, **47**: 1115–1120.
- [10] WU Xiao-dong, WANG Zhao-xiang. *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**: 935–939.
- [11] Janot R, Guérard D. *Progress in Materials Science*, 2005, **50**: 1–92.
- [12] Kim Y L, Lee H Y, Jang S W, *et al.* *Electrochimica Acta*, 2003, **48**: 2593–2597.
- [13] Robert G A, Cairns E J, Reimer J A. *J. Power Sources*, 2002, **110**: 424–429.
- [14] Winte M, Novák, P, Monnier A. *J. Electrochem Soc.*, 1998, **145**: 428–436.
- [15] Kim J B, Lee H Y, Lee K S, *et al.* *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**: 544–548.
- [16] Dong H, Ai X P, Yang H X. *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**: 952–957.
- [17] 王保峰, 杨 军, 解晶莹, 等. 化学学报, 2003, **61(10)**: 1572–1576.

## Electrochemical Properties of Si-Mn/C as Anode Materials for Lithium Ion Batteries

ZUO Peng-Jian, YIN Ge-Ping

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Si-Mn/C composite was obtained by sequentially ball-milling the mixture of the silicon and manganese powders (atomic ratio of 3:5), followed by the addition of 20wt% graphite. The phase structure and morphology of the composite were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results of XRD showed that there was no new alloy phase in the composite obtained by ball milling. SEM micrographs confirmed that particle size was about 0.5~2.0 $\mu\text{m}$  and the addition of the carbon restrained the morphological change of active center (Si) during cycling. The Si-Mn particles were dispersed among the carbon matrix homogeneously, which ensured a good electric contact. Electrochemical tests showed that the material obtained by adding carbon achieved better reversible capacity and cycleability. The Si-Mn/C composite had a reversible capacity of 347mAh $\cdot\text{g}^{-1}$  and a coulombic efficiency of 70%, and the Si-Mn/C composite electrode annealed at 200 $^{\circ}\text{C}$  revealed a reversible capacity of 463mAh $\cdot\text{g}^{-1}$  and a charge-discharge efficiency of 70%. Moreover, the reversible capacity retained 426mAh $\cdot\text{g}^{-1}$  after 30 cycles with a charge-discharge efficiency of over 97%.

**Key words** lithium ion battery; anode material; Si-Mn/C composite; mechanical ball milling