



锂离子电池硅-锰复合材料的电化学性能

任 宁 尹鸽平* 左朋建 仝钰进 程新群 史鹏飞

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

关键词: 锂离子电池; 硅锰复合材料; 电化学性能

中图分类号: O613.7; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)11-1677-05

Electrochemical Performance of Si-Mn Composites in Li-ion Battery

REN Ning YIN Ge-Ping* ZUO Peng-Jian TONG Yu-Jin CHENG Xin-Qun SHI Peng-Fei

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

Abstract: The Si-Mn composites were synthesized by ball-milling mixtures of four different atomic ratios of Si/Mn. The phases of composites were analyzed with X-ray diffraction. Their charge-discharge performance as negative electrodes in Li-ion batteries were tested and the formation of SEI film was studied by differential capacity plots. The results show that materials prepared by ball-milling technology are composites consisting of Si and Mn. The insertion of lithium ions leads to the formation of amorphous Li-Si alloy. The initial reversible capacity and efficiency of Si-Mn composites are increased and the cycle life is enhanced obviously, especially after their heat treatment. The composite of Si:Mn=4:6 exhibits a reversible capacity of $546.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and a charge-discharge efficiency of 70%. The reversible capacity maintains at $374.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 40 cycles.

Key words: Li-ion battery; Si-Mn composite; electrochemical performance

碳素类材料因其低且平稳的工作电压, 良好的循环性能和高的安全性, 而成为目前商业化锂离子电池中最常用的负极材料。然而石墨类碳材料的比容量局限于 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为了满足锂离子电池高比能量、高比功率的要求, 需要探索新型的负极材料。碳负极材料的修饰与改性是一种较易想到的方法且已为各国学者所研究^[1]。1996 年 4 月 Fuji Photo Film Co. 成功开发玻璃态的锡复合氧化物(TCO)作为锂离子电池的负极材料^[2], 关于非碳类新型负极材料渐成热点。锡基氧化物以及各种锡基合金材料得到广泛的研究^[3]。锡基材料理论比容量较碳材料高, 但循环过程中往往由于较大的体积变化引起材

料失效。硅基材料作为另外一种重要的非碳类负极材料也为各国学者所重视。这类材料理论比容量极高 (Si 可与 Li 形成合金 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, 比容量达到 $4000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[4,5]), 但循环性能很差。

为了改善材料的微结构以缓解材料的剧烈体积变化, 各国学者研究了各种硅薄膜材料^[5-7]以及硅的二元及多元复合材料。其中薄膜材料的比容量和循环性能都达到了较高的水平, 但由于制备方法以及薄膜厚度的限制而难以得到实际应用^[8]。因此比容量较高的硅基复合材料应予以更多的注意。Wang 等^[9]利用高能机械球磨法得到纳米尺寸的 NiSi、FeSi 合金粉末, 其中 NiSi 合金的首次充放电效率约为

收稿日期: 2004-12-13。收修改稿日期: 2005-04-29。

*通讯联系人。E-mail: yingphit@hit.edu.cn

第一作者: 任 宁, 男, 29 岁, 硕士研究生; 研究方向: 化学电源。

80%, 在 25 个循环后容量为 $780 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; FeSi 合金循环过程中容量下降较快, 25 个循环后为 $360 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Lee 等^[10]还尝试将石墨和球磨得到的 $\text{Fe}_{20}\text{Si}_{80}$ 混合再进行球磨获得石墨- $\text{Fe}_{20}\text{Si}_{80}$, 材料在 25 个循环后可逆容量达到 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Robert 等^[11]利用机械合金法并在 600°C 条件下短时间处理得到 Mg_2Si , 其 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量可保持 25 个循环。Hwang 等^[12]利用机械合金法制得 SiAg 粉末, 起初的 50 个循环容量下降较小, 可逆容量为 $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些研究从一定程度上缓解了硅材料在循环过程中的巨大体积变化, 循环寿命也有一定程度提高, 但离实用化要求仍有很大差距。因此, 有必要就此类材料作进一步深入研究。

Mn 是在自然界丰度较大的一种元素, 最近有学者开始研究 Mn 对 Si 基合金负极的影响。Fleischauer^[13]等利用真空溅射沉积的方法得到 Si-Al-Mn 薄膜, 研究发现 Mn 的含量对容量和循环性有重要的影响: 随着 Mn 含量的增加无定形合金材料的循环性能大体成上升趋势。本文利用机械合金法得到 Si-Mn 复合材料, 并对其结构和电化学性能进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 材料制备

硅粉(分析纯)使用前过 320 目筛。由片状锰(分析纯)球磨 24 h 后过 320 目筛得锰粉。以原子比为 Si:Mn=8:2、7:3、4:6、3:7 的比例分别称取相应质量的硅粉与锰粉混合, 再以不锈钢球:混合材料=14:1 的比例装入球磨罐中。球磨罐进行排空并充入氩气后进行 44 h 的球磨。所得材料备用。

1.2 试验电池制备

以复合材料:乙炔黑:聚偏氟乙烯(溶于 N-甲基吡咯烷酮)=85:5:10 制得浆料, 涂布于铜箔集流体上, 经过烘干、压制、裁剪后制成面积为 1.5 cm^2 的电极片, 放入真空烘箱中在 120°C 下烘干。热处理在管式电阻炉中进行, 即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 300°C , 并恒温 3 h 制得样品。以金属锂为对电极, Celgard2400 为隔膜材料, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 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。

1.3 材料的 XRD 测试

材料的 XRD 分析在日本产 D/max-rB 旋转阳极

X射线衍射仪上进行, 辐射源为 Cu 靶, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 电压为 45 kV , 工作电流为 50 mA , 扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$ 。

1.4 电化学性能测试

采用新威电池测试系统对材料进行恒流充放电循环性能测试, 充放电电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电压范围为 $0.02 \sim 1.5 \text{ V}$ (vs Li^+/Li)。

采用 CHI-614 电化学工作站对材料进行循环伏安测试, 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电压范围为 $0 \sim 1.5 \text{ V}$ (vs Li^+/Li)。

2 结果与讨论

2.1 材料的 XRD 测试

图 1 为硅粉、锰粉以及混合组分为 Si:Mn=4:6 的原料经 44 h 球磨后得到的复合物的 XRD 图(另外几种材料的 XRD 图无明显区别, 在此不再给出)。从图中可以看出球磨后复合材料的衍射峰主要为 Si 和 Mn 的叠加, 而衍射峰的宽化则说明了材料晶粒粒径变小。复合材料在 $2\theta=44.58^\circ$ 处出现了一条新的衍射峰, 图中以符号“*”标出。新衍射峰出现的原因可能是由于球磨时引入了 Fe 的污染^[14], 也可能是球磨后出现了少量的硅锰新相。更具体的分析有待进一步研究。但可以确定的是球磨后得到主要为 Si 和 Mn 的两相复合材料。

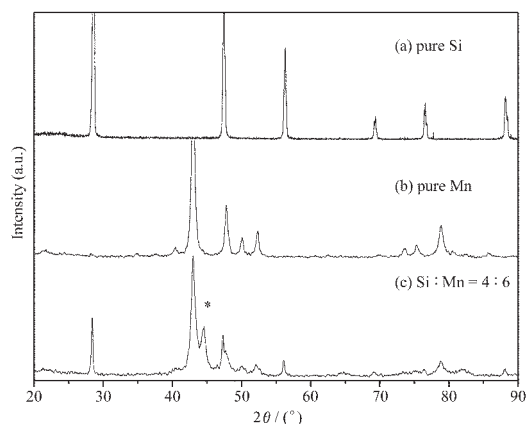


图 1 Si、Mn 和 Si-Mn 复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for Si, Mn and Si-Mn composite

2.2 充放电性能测试

图 2、图 3 分别为硅和 4 种 Si-Mn 合金的充放电曲线。由图可以看出, 与纯硅相比, 加入单质锰的复合材料的嵌入容量都有所降低, 但脱嵌容量明显提高, 同时第 1 次的充放电效率较纯硅有所提高。从第 2 次循环开始, 纯硅材料基本已失效, 但大部分

(除 Si:Mn=7:3 外)Si-Mn 复合材料还能够继续进行锂的嵌入/脱出。从第 1 次锂的嵌入/脱出效率来看,球磨后所得到的复合材料均比纯硅高,复合材料 Si:Mn=4:6、3:7 的效率更是比纯硅高出 10 多倍。这说明在对硅锰进行复合以后硅的可逆性得到提高。从图中还可以看出,与纯硅的循环性能相比,加入单质锰使循环性能得到改善。尽管在 Si:Mn=8:2、7:3 时,循环性能的改善情况不是很明显,但随着锰原子份额的提高,循环性能也随着提高,在 Si:Mn=4:6 时,改善尤为显著。

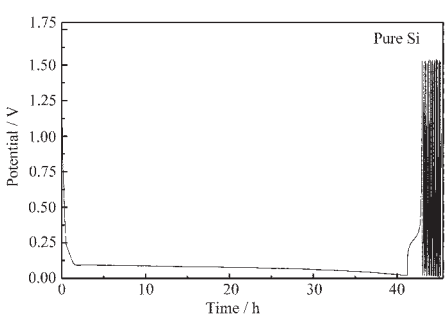


图 2 纯硅的 20 个循环充放电曲线

Fig.2 Charge-discharge curve of pure Si within 20 cycles

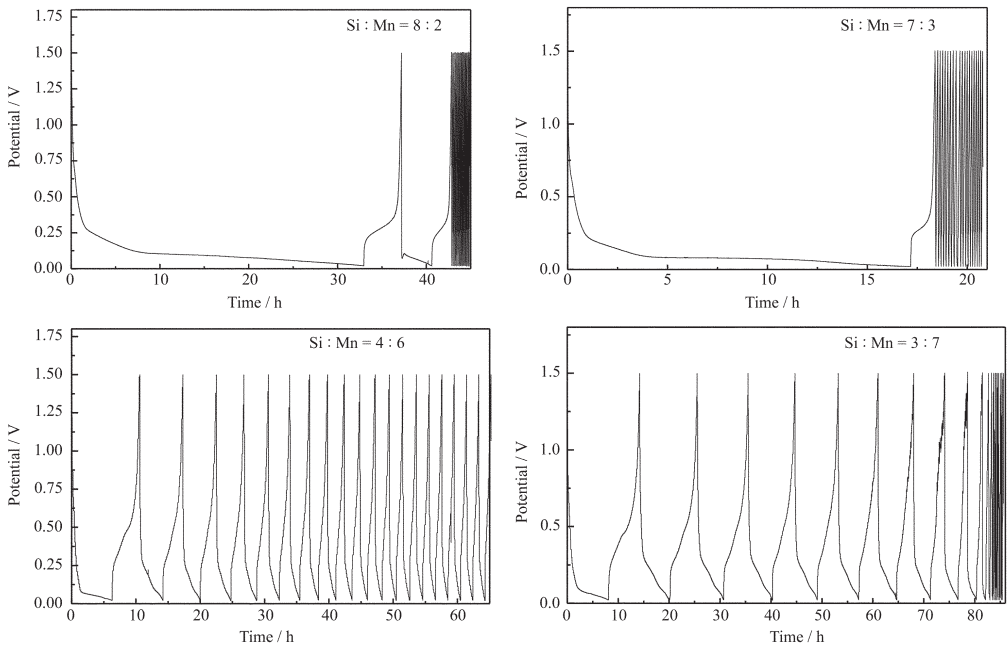


图 3 Si-Mn 复合材料的充放电曲线

Fig.3 Charge-discharge curves of Si-Mn composites

表 1 为硅和硅锰复合材料的嵌入/脱出锂容量及充放电效率。由表可知,几种不同比例硅-锰复合材料中, Si:Mn=4:6 时循环性能最优,首次可逆容量为 $331.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,第 20 次可逆容量可保持 $71.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 Si:Mn=3:7 时可逆及循环性能虽次之,但在制备的几种复合材料中 Si:Mn=3:7 的首次充放电效率最高,达到 75%。 Si:Mn=8:2 的首次可逆容量较纯

Si 有所提高,但循环性能无改善。实验中可以发现一个较异常的现象,各材料在脱出容量很小的情况下,即材料基本上失效以后,材料的脱出容量大于嵌入容量。这一现象可能是由于材料失效以后,材料首次嵌入的过量的锂在这一阶段有部分脱出,以至于效率大于 1。

表 1 硅、硅锰复合材料的充放电容量及效率

Table 1 Discharge/charge capacity and efficiency for Si and Si-Mn composites

	Si-Mn composite	Si	8:2	7:3	4:6	3:7
1 st cycele	Discharge/charge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	2 894.1/104.2	1 434.9/183.7	823.9/61.4	496.5/331.1	398.0/299.0
	Columbic efficiency	0.04	0.13	0.07	0.67	0.75
20 th cycle	Discharge/charge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	2.5/2.8	0.6/1.6	2.0/4.4	72.2/71.1	5.1/5.5
	Columbic efficiency	1.12	2.67	2.20	0.99	1.10

可以看到,硅锰合金材料的循环性能与纯 Si 相比得到了不同程度的提高。尽管硅的理论容量较大,但由于离子的固相扩散速率较小,当锂嵌入硅的速度较快时,就会在硅材料中发生锂的累积,在锂的脱出过程由于材料的巨大体积变化而是材料粉化,减低了颗粒之间以及与基体的电接触,进而使材料失效。由 XRD 图可以看出球磨后 Si 与 Mn 没有形成二元合金,且锰不与锂形成合金^[15,16],所以在 Li 与复合材料的电化学合金化过程 Mn 不参加反应,只是作为一种非活性材料存在于整个充放电过程。Mn

作为惰性组分缓冲了活性中心 Si 在充放电过程中的体积变化,进而提高 Si 材料的可逆容量,改善了循环性能。

2.3 热处理对材料循环性能的影响

为了进一步考察合金材料的微结构对循环寿命的影响,在 300 °C 对材料进行了热处理。图 4 是经过热处理的 4 种电极片的容量-循环个数曲线,其中复合材料 Si:Mn=8:2 和 7:3 是前 20 次循环的充放电曲线, Si:Mn=4:6 和 3:7 是前 40 次循环的充放电曲线。

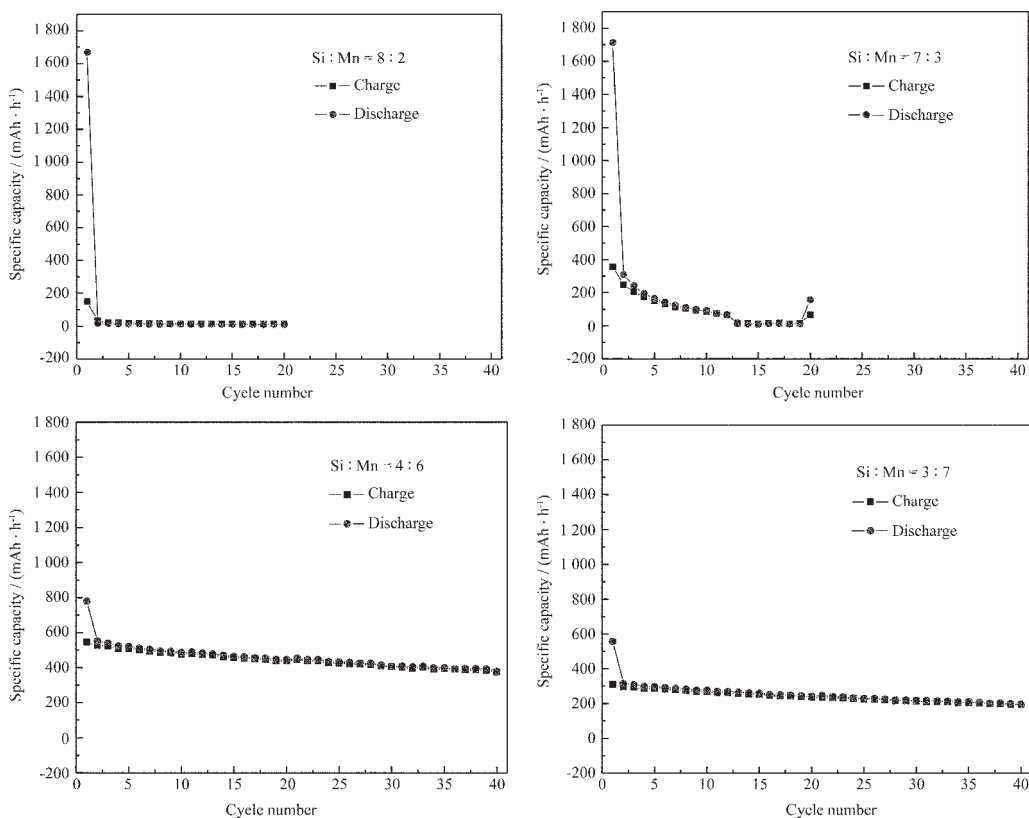


图 4 四种硅-锰复合材料热处理后的循环寿命曲线

Fig.4 Capacity-cycle number curves of composites after heat treatment

从图 4 中可以看出复合材料 Si:Mn=8:2 在热处理前后充放电性能变化不大,只是热处理后的首次嵌入容量略有增大。而其他 3 种复合材料的充放电性能都有显著提高。Si:Mn=7:3 在热处理后首次的嵌入容量、脱出容量及效率都有所增大,并且第 12 周充放电循环时可逆容量可保持 $119.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Si:Mn=4:6 及 Si:Mn=3:7 材料的充放电性能表现更优。其中 Si:Mn=4:6 首次可逆容量为 $546.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,效率为 70%,第 40 次循环时的可逆容量达到 $374.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

热处理对电极充放电性能的改善主要是由于高温下硅与锰之间发生了程度较深的固相扩散,使二者的结合更加紧密。当锰的含量较少时,固相扩散只发生在硅周围有锰的硅锰界面上,这种局部固相扩散的结果对锂的嵌入所起的缓冲作用有限;而当锰的含量较多时,固相扩散存在于整个材料内,从而使锰对锂的嵌入产生了更广泛的缓冲作用,表现为充放电性能得到显著改善。

2.4 硅-锰材料的循环伏安行为

图 5 为 Si:Mn=4:6 的复合材料的循环伏安曲

线。首循环 0.6 V 左右出现的扁平还原峰对应的是电解液的分解和 SEI 膜的形成反应。第 1 循环只是有 1 个接近 0 V 的还原峰,对应的是锂与晶态硅发生的反应。第 2 循环开始在 0.16 V 附近出现了 1 个新的还原峰,这主要是由于复合材料在首次合金化过程出现了非晶态的 $\text{Si}^{[7]}$,发生了非晶态的 Si 与 Li 的合金化反应。由氧化峰可以得知,锂的去合金化过程发生在 0.6~0.8 V。从此曲线也可看出材料在具有良好的循环性能。

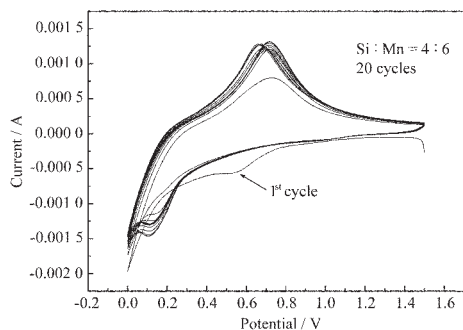


图 5 复合材料/电解液/锂片电池的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curve of composite/electrolyte/lithium cell

3 结 论

(1) 硅锰合金材料的循环性能较 Si 有了很大程度的提高,其中比例为 Si:Mn=4:6 的复合材料的嵌锂性能最为突出,首次可逆容量为 $331.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充放电效率为 67%,20 个循环后可逆容量仍可保持在 $71.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 热处理可以使硅-锰复合材料的嵌锂性能进一步得到改善。当以 300 °C 在氩气氛下处理后, Si:Mn=4:6 的首次可逆容量提高到 $546.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充放电效率为 70%,40 次循环时的可逆容量可保持在 $374.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 微结构的变化是硅合金负极材料循环性能提高的主要因素之一,有必要进一步改变实验条件得到更多结构复合材料,并对合金材料的微观结构及过程相变作深入、全面的研究,这些工作对于准确

解释锂在硅材料中的嵌/脱机理至关重要。

参考文献:

- [1] Wu Y P, Dahm E, Holze R. *Journal of Power Sources*, **2003**, **114**:228~236
- [2] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. *Science*, **1997**,**276**: 1395~1397
- [3] Winter M, Besenhard J O. *Electrochimica Acta*, **1999**,**45**:31~50
- [4] Wu X, Wang Z, Chen L Q, Huang X J. *Electrochemistry Communications*, **2003**,**5**:935~939
- [5] Bourderau S, Brousse T, Schleich D M. *Journal of Power Sources*, **1999**,**81~82**:233~236
- [6] Jung H, Park M, Yoon Y, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**,**115**:346~351
- [7] Jung H, Park M, Hee S, et al. *Solid State Communications*, **2003**,**125**:387~390
- [8] Takamura T, Ohara S i, Uehara M, et al. *Journal of Power Sources*, **2004**,**129**:96~100
- [9] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. *Journal of Power Sources*, **2000**,**88**:278~281
- [10] Lee H Y, Lee S M. *Journal of Power Sources*, **2002**,**112**:649~654
- [11] Robert G A, Cairns E J, Reimer J A. *Journal of Power Sources*, **2002**,**110**:424~429
- [12] Hwang S M, Lee H Y, Jang S W, et al. *Solid-State Lett.*, **2001**, **4**:A97~A100
- [13] Fleischauer M D, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151** (8):A1216~A1221
- [14] Niu X, Lu L. *Adv. Perform. Mater.*, **1997**,**3**:275~283
- [15] XIE Gao-Yang(谢高阳), YU Lian-Min(俞练民), LIU Ben-Yao(刘本耀). *Inorganic Chemistry Series, Vol.9(无机化学丛书(第九卷))*. Beijing: Science Press, **1996**.
- [16] LIU Yi-Lun(刘翊纶), REN De-Hou(任德厚). *Inorganic Chemistry Series, Vol.1(无机化学丛书(第一卷))*, Beijing: Science Press, **1998**.
- [17] Limthongkul P, Jang Y, Dudney N J, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**,**119~121**:604~609