

SiO/CNTs: 新型锂离子电池负极材料

任玉荣^{①②③*}, 瞿美臻^①, 于作龙^{①*}

① 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041;

② 吉林师范大学化学学院, 四平 136000;

③ 中国科学院研究生院, 北京 100039

* 通讯作者, E-mail: ryrchem@163.com

收稿日期: 2009-05-17; 接受日期: 2009-08-05

摘要 通过化学气相沉积方法原位制备了氧化硅/碳纳米管(SiO/CNTs)负极材料. 扫描电镜(SEM)测试结果表明, 碳纳米管沉积在氧化硅表面, 形成笼状结构, 将氧化硅粒子紧密包裹. SiO/CNTs 负极材料的初始充放电容量分别为 1171 和 789 mAh/g, 经过 80 次充放电循环后, 可逆容量为 500 mAh/g. 在循环过程中, 碳纳米管和氧化硅之间的紧密接触使得 SiO/CNTs 复合材料保持了稳定的导电网络, 循环性能得以提高.

关键词

SiO/CNTs
化学气相沉积
复合材料
负极
锂离子电池

1 引言

SiO 具有比商业用碳材料高的比容量(2043 mAh/g)和较好优异的循环性能, 能够大量吸收并存储锂, 是锂离子电池碳负极材料很有希望的替代物^[1~3]. 但其商业化应用还存在一些难以解决的问题. 首先, 在充放电过程中, 脱嵌锂反应使硅基材料体积变化很大, 导致电极材料的开裂和导电网络的破坏, 循环性能差. 此外, 电导率低是限制其商业化应用的另一重要因素^[4~6]. 为了解决上述问题, 近年来, 研究人员对SiO_x基负极材料进行了深入研究^[7~12]. H.Y. Lee等人^[7]通过机械球磨SiO₂、Al和Li₂O₂, 制备了纳米硅均匀分散的负极复合材料, 经过 40 次循环后, 其可逆比容量保持在 550 mAh/g 以上. Morita和Takami^[8]通过裂解聚糠醇在SiO₂表面包覆碳, 制备了Si/SiO₂/C复合材料, 200 次循环后的可逆比容量约为 700 mAh/g, 循环性能优异. Yang等^[9]用锂机械还原SiO₂, 得到了纳米硅、Li₄SiO₄和其他富硅成分的复合材料, 初始比容量为 770 mAh/g, 50 次循环后比容量为 762 mAh/g, 循环性能得到了很好的改善. 最近,

Zhang等^[10]采用溶胶凝胶法合成了具有核壳结构的Si/SiO₂复合材料, 20 次循环后可逆比容量约为 540 mAh/g. Kim J H等^[11]使用聚乙烯醇做碳源, 包覆 0.5~3 μm SiO₂, 经过 100 次循环后, 比容量保持在 710 mAh/g. Shu等^[12]采用化学镀方式在多晶硅粉表面镀Ni-P催化剂, 通过化学气相沉积(CVD)方法合成的笼状CNTs/Si复合材料, 20 次循环后可逆比容量为 940 mAh/g, 容量有待进一步提高, 并且该材料合成中催化剂采用化学镀的工艺繁琐精度要求较高, 不利于工业应用. 将硅均匀分散到活性/非活性材料中, 是缓解硅在循环过程中体积变化并改善其循环性能的重要研究方向. 这篇快报, 我们提出一种简易可行的化学气相沉积法原位合成SiO/CNTs 复合材料的方法, 并获得较高的比容量和优异的循环性能.

2 实验部分

2.1 SiO/CNTs 复合材料的制备

采用CVD方法制备SiO/CNTs复合材料, 甲烷作碳源, SiO₂粉末作基体, 镍作催化剂. 具体实验步骤

如下: 将 8 g 六水合硝酸镍(分析纯, 成都科龙化学试剂有限公司)溶于一定量的去离子水中, 加入 100 g SiO 粉末(分析纯, 上海化学试剂有限公司, 球磨 10 h, 粒径 $\leq 3\ \mu\text{m}$), 混合均匀后蒸干溶剂, 得到 SiO 负载硝酸镍的粉末. 置于石英舟中, 在氮气气氛下于 550℃恒温 1 h, 通入甲烷(50%)和氢气(50%)的混合气, 在 550℃裂解 1 h, CNTs 在 SiO 表面生长并将其包覆, 形成 SiO/CNTs 复合材料, 在氮气保护下冷却至室温.

2.2 电极的制备

将SiO/CNTs复合材料、Super P和羧甲基纤维素按 85:5:10(质量比)混合均匀, 均匀涂敷在约 15 μm 厚的铜集流体上, 于 100℃真空干燥 12 h, 在 20 MPa下压紧, 将工作电极裁切为直径 1.2 cm 的圆形电极片. 电池组装在充满氩气的MBRAUN手套箱中进行, 锂片作为对电极, 电解液为含 2%VC(碳酸亚乙烯酯)的 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC(碳酸乙烯酯)+DMC(碳酸二甲酯)+EMC(碳酸甲乙酯)(体积比 1:1:1), Celgard 2400 作为隔膜.

3 结果和讨论

3.1 材料表征

球磨后的 SiO 粉末、负载镍催化剂的 SiO 基体和制备的 SiO/CNTs 复合材料的 SEM 照片如图 1 所示. SiO 粉末呈现出不规则块状, 粒径约为 3 μm (图 1(a)); 镍均匀分布在 SiO 颗粒表面, 晶粒尺寸为 20~60 nm(图 1(b)); 管状 CNTs 生长在 SiO 颗粒表面, CNTs 互相缠绕形成笼状结构的包覆层, 管径均匀, 为 20~40 nm, 管壁表面光滑(图 1(c)).

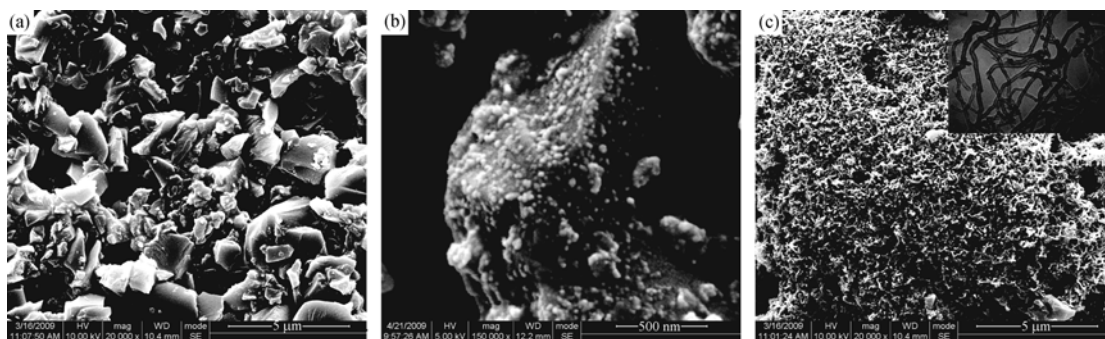


图 1 氧化硅与氧化硅/碳纳米管复合电极的扫描电镜形貌照片

(a) SiO; (b) SiO/Ni; (c) SiO/CNTs, TEM: SiO/CNTs

图 2 为经过球磨后的 SiO 粉末和制得的 SiO/CNTs 复合材料的 XRD 图. 曲线 a 呈现出两个较为明显的衍射峰, 强度较低, 明显宽化, 为无定型态的 SiO^[2]. 曲线 b 中, 26.5°、43.5°和 54.5°衍射角的特征衍射峰与六方石墨的(002)、(100)和(004)晶面相对应(JCPDS 41-1487), 表明生成了 CNTs, 曲线 b 中没有硅和二氧化硅、碳化硅峰等出现, 说明复合材料中 SiO 以无定形形式存在, 没有或者很少量的新相物质生成.

3.2 电化学测试

将电极在 0~2.0 V 电压范围、0.593 mA·cm⁻² 的电流密度下进行充放电测试. 在 SiO/CNTs 的恒流充放电曲线中(图 3), 第一周的放电曲线在 0.8~0.9 V 和 0 V 附近存在比较明显的电压平台, 0.8~0.9 V 为电解液在 CNTs 和(或) SiO 表面上的分解所致, 同时在电极表面形成了固体电解质界面膜(SEI)^[13,14], 在第二周的放电曲线上, 0.8~0.9 V 的电压平台消失, 证实了该平台的出现与电解液的分解有关. 0 V 和 0.45 V 的电压平台则对应于 Li_xSi 相的形成^[9]. 从第二周直至后续的多次循环的充放电曲线之间的电势差基本没有增加, 说明复合材料电极的导电网络没有断开, 这和循环性能曲线的结果是一致的.

图 4 是 SiO 电极和 SiO/CNTs 复合电极的循环性能和充放电效率曲线. SiO 电极首次充放电容量分别是 1807 和 1216 mAh/g, 循环 25 周后可逆比容量为 459 mAh/g, 容量衰减大于 70%, 循环性能很差. SiO/CNTs 复合电极的首次充放电比容量分别为 1171 和 789 mAh/g, 循环 80 次后可逆比容量保持在

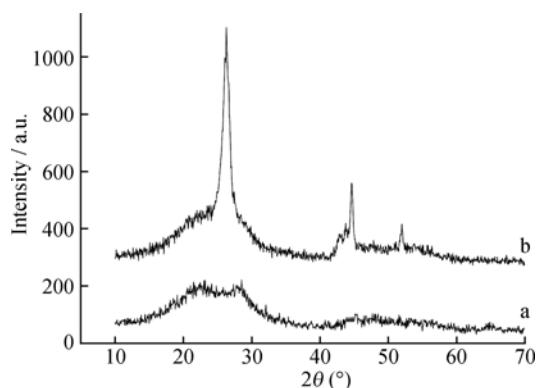


图 2 SiO 和 SiO/CNTs 材料的 XRD 图谱

(a) SiO (b) SiO/CNTs

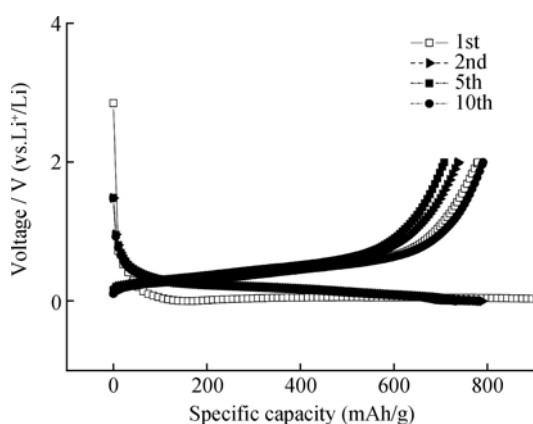


图 3 SiO/CNTs 复合电极的充放电曲线

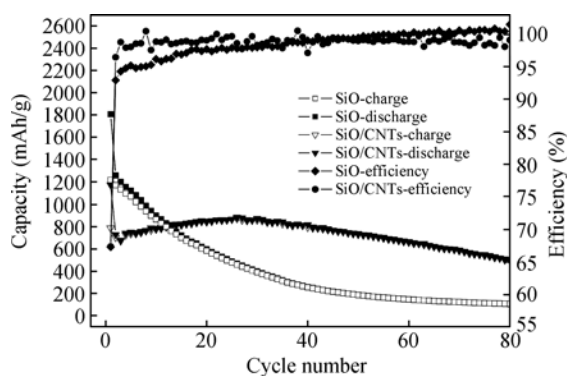


图 4 SiO 电极、SiO/CNTs 复合电极的循环性能和充放电效率曲线

500 mAh/g, 容量维持率大于 63%. SiO/CNTs 复合电极在三次循环后的充放电效率从首次的 67% 上升到 99% 以上, 而且在后续循环中几乎不变. SiO/CNTs 复

合电极表现出优于 SiO 电极的库仑效率和优异的循环性能. 原因在于: 首先, 弹性 CNTs 起到了优良的导电网络的作用. 纳米 SiO 在 CNTs 中均匀分散, 有利于活性材料的稳定, 原位生长的 CNTs 能够避免电极材料的破裂, 遏止因导电剂与活性物质的不充分接触而引起的电阻增加, 为电子的迁移提供较为方便的通道. 其次, CNTs 可以有效地作为缓冲层^[12]. CNTs 将 SiO 高度分散, 能够削弱纳米粒子间的团聚, 也能够显著缓解循环过程中由于锂的嵌入和脱出造成的 SiO 体积改变.

为了深入理解 SiO/CNTs 复合电极循环性能得到改善的原因, 采用化学交流阻抗技术(EIS)对循环前的电极进行测试. 两种电极的 Nyquist 图(图 5)均由 1 个高频区半圆和一段低频区斜线构成. 前者对应于活性物质的电荷转移阻抗, 后者则对应于锂离子在材料体相中的扩散阻抗. 与 SiO 相比, SiO/CNTs 复合电极高频区半圆直径显著减小, SiO/CNTs 复合材料电极的电荷转移阻抗明显小于纯 SiO 电极. 由于 CNTs 的包覆, SiO/CNTs 复合电极的导电网络能够保持其完整性, 电极中活性颗粒与 CNTs 之间、活性颗粒之间的接触电阻减小, 有利于电化学反应的进行. EIS 结果进一步证明, 使用柔韧性高、导电性好的 CNTs 作缓冲层, 能够改善 SiO 电极的循环性能和导电性.

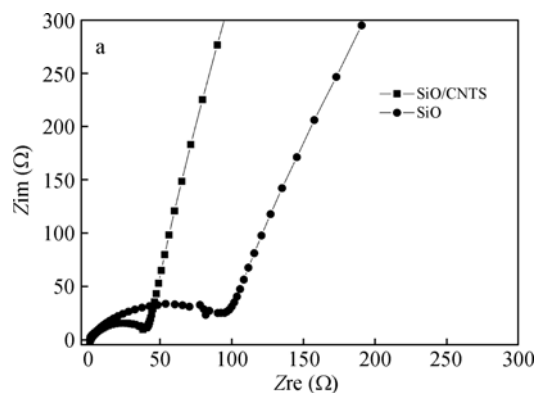


图 5 充放电前 SiO、SiO/CNTs 电极交流阻抗图谱

4 结论

采用具有高理论储锂容量的一氧化硅作基体,

价格便宜的甲烷作碳源, 使用镍作催化剂, 通过易于工业化生产的化学气相沉积方法低温制备了碳纳米管包覆的 SiO/CNTs 复合材料. CNTs 的包覆作用, 使

得 SiO/CNTs 保持了良好的导电网络, 用作锂离子电池负极材料, 表现出优于 SiO 的循环性能, 循环性能和首次库仑效率还需进一步提高.

致谢 本工作得到中国科学院知识创新工程重要方向项目 (批准号: KJCX2-YW-M01)、国家科学技术部重大科学研究计划项目课题 (编号: 2006CB932703) 和成都中科来方能源科技有限公司资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Yamamoto H, Miyachi M, Kawai H S. Abstracts of the Electrochemical Society of Japan 2004 Spring Meeting, Yokohama, 2004: 204
- 2 Yang J, Takeda Y, Imanishi N, Capiglia C, Xie J Y, Yamamoto O. SiO_x-based anodes for secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2002, (152-153): 125—129[DOI]
- 3 Miyachi M, Yamamoto H, Kawai H, Ohta T, Shirakata M. Analysis of SiO anodes for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(10): A2089—A2091[DOI]
- 4 Beaulieu L Y, Eberman K W, Turner R L, Krause L J, Dahn J R. Colossal reversible volume changes in lithium alloys. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4(9):137—140[DOI]
- 5 Guo Z P, Wang J Z, Liu H K, Dou S X. Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2005, 146(1-2): 448—451[DOI]
- 6 Kim B C, Uono H, Satou T, Fuse T, Ishihara T, Ue M. Cyclic properties of Si-Cu/carbon nanocomposite anodes for Li-ion secondary batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(3): A523—A526[DOI]
- 7 Lee H Y, Lee S M. Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite Composites as Anode material for Lithium ion Batteries. *Electrochem Commun*, 2004, 6(5): 465—469[DOI]
- 8 Morita T, Takami N. Nano Si cluster-SiO_x-C composite material as high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(2): A425—A430[DOI]
- 9 Yang X, Wen Z, Xu X, Lin B, Huang S. Nanosized silicon-based composite derived by *in situ* mechanochemical reduction for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 164(2): 880—884[DOI]
- 10 Zhang T, Gao J, Zhang H P, Yang L C, Wu Y P, Wu H Q. Preparation and electrochemical properties of core-shell Si/SiO nanocomposite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2007, 9(5): 886—890[DOI]
- 11 Kim J H, Sohn H J, Kim H, Jeong G, Choi W. Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 170(2): 456—459[DOI]
- 12 Shu J, Li H, Yang R Z, Shi Y, Huang X J. Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2006, 8(1): 51—54[DOI]
- 13 Kim T, Mo Y H, Nahm K S, M S O. Carbon nanotubes (CNTs) as a buffer layer in silicon/CNTs composite electrodes for lithium secondary batteries. *J Power Sources*, 2006, 162(2): 1275—1281[DOI]
- 14 赵薇, 黄可龙, 刘素琴, 张建峰. SiO 的电化学性能及其电极过程动力学研究. *无机化学学报*, 2007, 23(9): 1593—1598

SiO/CNTs: A new anode composition for lithium-ion battery

REN YuRong^{1,2,3*}, QU MeiZhen¹ & YU ZuoLong^{1,*}

1 Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2 College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping 136000, China;

3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: A new anode composition SiO/CNTs (carbon nanotubes) has been prepared by chemical vapor deposition (CVD) method. The results of scanning electron microscopy (SEM) confirm that CNTs deposit on small SiO particles, form a cage, and enwrap SiO particles tightly. SiO/CNTs anode composition exhibits an initial discharge and charge capacity of 1171 and 789 mAh/g, respectively, and maintains a reversible capacity of 500 mAh/g after 80 cycles. The improvement of the cyclic performance for SiO/CNTs composition is related to the maintaining of the electric network during cycling, which benefits from a tight contact between CNTs and SiO particles.

Keywords: SiO/CNTs, CVD, composition, anode, Li-ion battery