

纳米硅合金负极材料

范慧林¹, 王宥宏¹, 虞明香¹, 张俊婷¹, 王康康¹, 刘忆恩², 马琳², 张鹏²,
赵嘉², 胡鹏程²

(1. 太原科技大学, 山西 太原 030024)

(2. 山西沃特海默新材料科技股份有限公司, 山西 太原 030108)

摘要: 研究了一种纳米硅合金锂离子电池负极材料的微观组织和电化学性能。结果表明: 该负极颗粒的轮廓基本呈圆形, 其内部存在着 2 个含硅量不同的富铜相, 在颗粒表层中两相均为纳米结构。该纳米硅合金负极材料需与石墨负极材料、粘结剂和导电剂按一定比例配合使用, 搅拌工艺对其电化学性能也有重要影响。在较理想的情况下, 所得负极材料的首效率提高到了 90% 上下, 比容量在 100 周之后仍高于 500 mAh/g。电池制作工艺与石墨负极相似, 便于应用。

关键词: 锂离子电池; 纳米材料; 负极材料; 铜铝硅合金

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)09-2899-06

新能源的开发与应用是世界各国都非常重视的战略研究方向, 电池的性能对新能源产业的发展具有至关重要的影响。作为储能原件的电池有多种, 目前最受重视的研究方向为锂离子电池, 它既可作为动力电池也可作为储能电池, 应用领域众多。锂离子电池的效率、容量、倍率和循环保持率皆为其重要指标, 其容量最为关键。

锂离子电池由正极、负极、隔膜、电解液和封装组件所组成, 锂离子电池性能的提高与正负极材料的发展密切相关^[1-3]。可选用的正极材料有磷酸铁锂、钴酸锂和三元材料, 它们的循环比容量通常都小于 200 mAh/g^[1]; 可选用的负极材料有石墨、硅碳材料和钛酸锂, 它们的循环比容量一般都小于 420 mAh/g^[2], 进一步提高负极材料比容量是全球公认的重要研究方向, 硅的理论比容量高达 4200 mAh/g^[3], 其首效率低和循环保持率差是制约其应用的关键因素。

目前主要通过以下 3 种方法来改善硅基负极材料的电化学性能: (1) 纳米硅材料^[4-6]: 零维纳米化可以减轻硅的绝对体积变化程度; 一维纳米化可减小充放电过程中径向的体积变化; 二维纳米化可降低与薄膜垂直方向上产生的体积变化。(2) 硅合金材料: 一类为不与锂发生反应的惰性金属 (Cu、Fe、Mn、Ti 等)^[7-9], 惰性金属相导电性好, 加快了 Li⁺ 的扩散, 此外还充当缓冲基体的作用; 另一类为可以与锂发生脱嵌反应的活性金属 (Al、Mg、Sn、Sb 等)^[10-12], 由于活性金属和硅的嵌锂电位平台差别较大, 进而活性金属嵌锂生成的锂化

物可以作为缓冲基体。(3) 硅碳负极材料: 它充分发挥了碳材料优异的导电性及良好的韧性^[13-15]。到目前为止, 硅负极材料的循环保持率差依然是阻碍其应用的核心问题之一, 通过在硅微粒表面覆碳或使一定数量的硅转化为碳化硅皆可以一定程度改善其循环保持率, 目前硅碳负极材料应用表明, 硅负极材料还必须与石墨负极联合使用, 且硅负极材料所占比例一般要求小于 15%。山西沃特海默新材料科技股份有限公司采用特殊的工艺制备了一种硅合金负极粉末, 该负极材料微粒内部的相结构达到了纳米尺寸, 本实验对该负极材料进行表征和分析, 研究该负极材料的使用性能。

1 实验

使用 MS2000 激光粒度分析仪分析粒度分布; 使用卤素水分测定仪 HS153 分析含水量; 使用振实密度测试仪 BT-303 测量振实密度; 使用 V-Sorb 2800P 分析仪分析比表面积, 对沃特海默纳米硅合金负极粉末进行表征; 使用 Zeiss GemniSEM500 场发射扫描电镜分析负极粉末的微观形貌和化学成分。

负极材料所用原材料: 沃特海默纳米硅合金负极粉末、人造负极石墨 (贝特瑞 S-918)、导电炭黑 (IMERY'S Super P Li)、羧甲基纤维素 (CMC) 和 LiPF₆ 电解液。按表 1 中的比例称量 2 g 负极原料, 真空干燥 (100℃) 2 h 后, 加入 5~7 mL 蒸馏水磁力搅拌 2 h 进行涂布, 涂布厚度控制在 100~150 μm, 接着鼓风

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: 山西省重点研发计划重点项目(201603D112002)

作者简介: 范慧林, 女, 1993 年生, 硕士生, 太原科技大学材料科学与工程学院, 山西, 太原 030024, 电话: 0351-5560977, E-mail: 1397610672@qq.com

干燥 (80 °C) 2 min 表面干燥后立即进行压实, 压实比控制在 10%~20% 以内, 紧接着进行切片, 极片上的负极材料面密度控制在 1.5~2 mg/cm²。极片真空干燥 (100 °C) 8 h 后, 在手套箱中组装成 2032 纽扣半电池。将纽扣半电池在 25 °C 环境中静置 8 h, 再使用 Land-CT2001A 蓝电电池测试系统进行测试。

使用电化学工作站 (ZAHNER IM6) 对表 1 中的 1-4 纽扣电池以 0.1 mV/s 的扫描速率进行循环伏安 (CV) 测试。

2 结果与分析

2.1 纳米硅合金负极粉末表征

纳米硅合金负极粉末表征分析结果如表 2 所示, 90% 粉末的粒径小于 48 μm, 且大小颗粒的粒径分布合理, 有利于获得压实密度较高的极片; 成品粉末的

含水量仅为 0.49%; 振实密度与石墨负极相近, 石墨 (贝特瑞 S-918) 负极的比表面积为 4.88 m²/g, 该粉末的比表面积为 2.67 m²/g, 负极粉末的比表面积越小, 电池的副反应会越弱, 同时电池的首效率往往会越高, 粘结剂用量也可相应减少。

表 1 硅负极粉末与人造石墨的不同配比

Table 1 Several proportions of silicon anode powder and artificial graphite

Number	Silicon:graphite:S-P:CMC
1-1	8:0:1:1
1-2	7:1:1:1
1-3	6:2:1:1
1-4	5:3:1:1
1-5	4:4:1:1

表 2 纳米硅合金负极粉末表征参数

Table 2 Characterization parameter of nano-silicon alloy anode powder

Item	Diameter/μm			Moisture/%	Tap density/g·cm ⁻³	Specific surface area/m ² ·g ⁻¹
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀			
Measurement	13	25	48	0.49	0.95	2.67

2.2 纳米硅合金负极粉末的扫描电镜分析

为了研究该纳米硅合金负极粉末的内部结构, 在该粉末中添加粘结剂将其制成预制块, 然后进行镶样和抛光处理, 使用 Zeiss GeminiSEM500 场发射扫描电镜进行了分析, 其 SEM 图像和 EDS 分析结果如图 1 所示。由图 1a 可见, 该颗粒的轮廓基本呈圆形, 直径小于 2 μm, 在其内部可明显观察到衬度较深的球/块状相和衬度较浅的基体相, 在颗粒表层中两相均为纳米结构。仔细观察, 在某些球/块状相中似乎还存在着一些缺陷, 经 EDS 分析可知 (图 1b) 该相为富铜相, 但是在该富铜相中含有大量的硅 (约 20.12%, 质量分数)、铝 (约 4.32%) 和碳 (约 29.61%)。由材料学知识可知, 硅和铝与铜通常会形成置换固溶体, 碳往往以间隙原子分布在其它原子的晶格中, 故该富铜相是一种多元素形成的固溶体。衬度较浅的相在接近颗粒表面形成了一种网状结构, 而在心部由于所占比例较大形成了大块状结构, 无论在接近表面处还是在颗粒心部, 都可观察到在该相中存在着大量的第二相或显微缩松, 若是第二相, 由衬度对比基本可以判断与前述的衬度较深的富铜相类似。EDS 分析表明 (图 1c): 该衬度较浅的富铜相中含有一定量的硅 (约 9.58%)、铝 (约 5.88%) 和碳 (约 31.96%), 此富铜相的含硅量较低, 含铝量略高, 2 种富铜相中的含碳量相近,

由金相相图可知, 室温下碳在铜和铝中的溶解度都很低, 但是碳与硅可以形成碳化硅, 使得 2 种富铜相中都含较多的碳元素。

从图 1a 还可以观察到, 上述的 2 种富铜相越接近颗粒表面, 其组织结构越细, 这可能与粉末的凝固过程有关, 粉末表面的液体金属应首先凝固, 此时具有较大的过冷度和较好的形核条件, 故表面的微观组织要比心部的微观组织细化的更理想。已有硅负极材料研究表明, 研究者都期望获得更细小的纳米硅颗粒, 硅颗粒越细小往往电池的循环保持率越好。而这种纳米硅合金负极材料中的硅没有以富硅相形式出现, 而是以置换原子的形式与铜形成固溶体, 这种含硅富铜固溶体的晶体结构与纯硅纳米硅颗粒的晶体结构完全不同, 其物理化学性质应有明显差别。

2.3 纳米硅合金负极粉末用量对电化学性能的影响

循环伏安 (CV) 测试结果如图 2 所示。结果表明, 其充放电电压有效范围与石墨负极材料相似, 参照石墨负极材料, 其充放电电压范围可选用 0.01~3 V。由图 2 可知, 在阴极扫描曲线中的还原峰 0.18 V 对应着 Li⁺ 的合金化嵌锂过程; 在阳极扫描曲线中, 出现了 0.3 和 0.5 V 的 2 个氧化峰, 分别对应着合金相 Li_x(Si_{0.0958}-Cu_{0.5258}Al_{0.0588})_{1-x} 和 Li_x(Si_{0.201}Cu_{0.460}Al_{0.0432})_{1-x} 的脱锂过程, 不管是氧化峰还是还原峰, 随着扫描次数的增加,

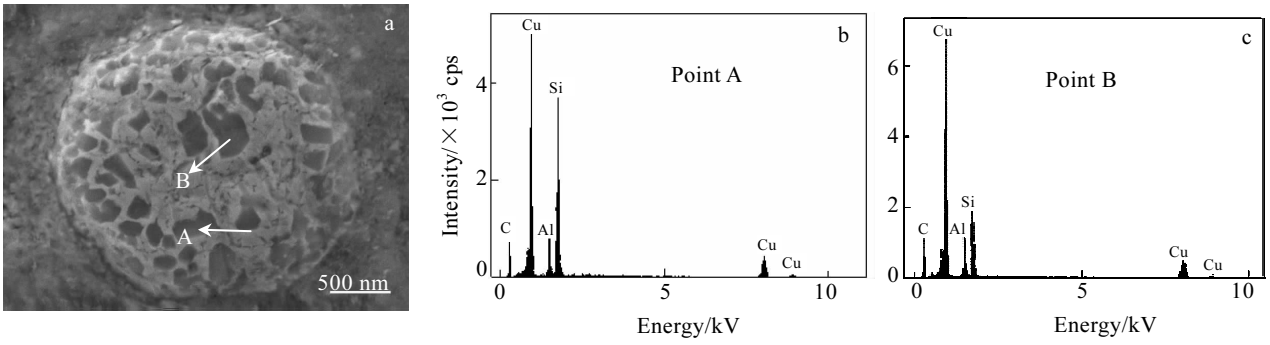


图 1 纳米硅合金微粒的 SEM 图像及 EDS 分析结果

Fig.1 SEM image (a) and EDS analysis (b, c) of nano-silicon alloy particles

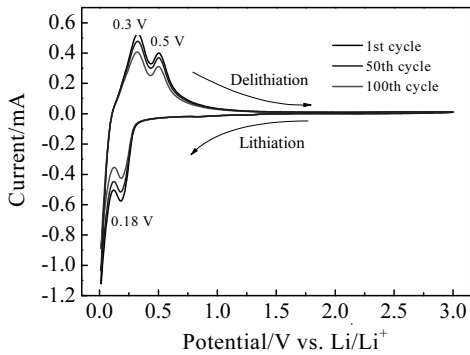


图 2 前 3 周循环伏安曲线

Fig.2 CV curves of the first 3 cycles

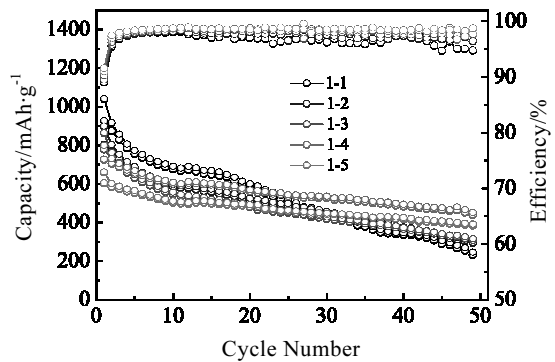


图 3 硅负极粉末与石墨不同配比的充放电容量、库伦效率曲线

Fig.3 Charge and discharge specific capacity and coulombic efficiency curves of different proportions of silicon anode powder and graphite

它们峰的位置没有发生变化，表明该纳米硅合金负极材料的结构具有很好的稳定性，而峰的强度不断减弱，这可能与部分纳米硅合金负极材料失去活性有关。此外，已有研究往往在第 1 周嵌锂曲线 0.7~1.2 V 上会出现较宽的还原峰^[16,17]，而本研究中并没有观察到该峰，该结果说明纳米硅合金负极粉末与纯硅纳米材料的充放电特征有所不同，该粉末形成 SEI 膜时所消耗的锂离子更少，有利于电池整体性能的提高。

使用蓝电电池测试系统测试了表 1 中所列的各种负极料，它们的充放电比容量、库伦效率如图 3 所示，它们的首次充放电曲线，如图 4 所示。测试电流密度为 100 mA/g，电压范围为 0.01~3 V。由图 3 可知，1-1 第 1 周放电比容量为 1039 mAh/g，充电比容量为 925 mAh/g，首周库伦效率为 89.05%。使用硅负极材料可以获得高的比容量已被大量报道，但这种高比容量的材料存在着 3 方面的问题：首效率低、循环稳定性差和导电性差（倍率性能差）。沃特海默的纳米硅合金负极材料为大规模生产技术所得，对应表 1 中 1-1，该

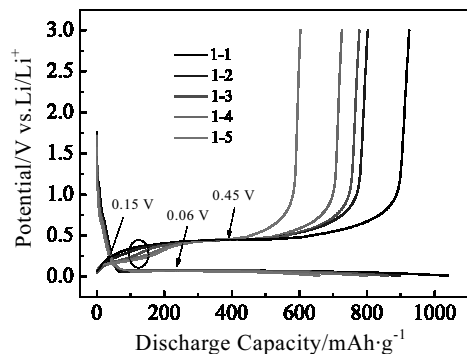


图 4 硅负极粉末与石墨不同配比的首次充放电曲线

Fig.4 Galvanostatic potential profiles of different proportions of silicon anode powder and graphite in the first cycle

纳米硅合金负极材料的比容量虽比一些报道中的数值略低，但已能很好满足生产需求；即使已报道的实验室研究结果，硅负极的首效率也很难达到 75% 以上，而本研究所使用的硅合金负极材料首周库伦效率已接近 90%，与石墨的首周库伦效率相近，解决了硅负极材料应用的另一个技术壁垒；由于硅合金化时使用的是导电性能良好的铜和铝，使得这种硅负极材料具有很好的导电性。

由图 3 还可知，随着硅粉用量的减少，其首周库伦效率逐渐升高，比容量逐渐降低，其中 1-2、1-3、1-4、1-5 首周库伦效率分别为 89.42%、90.16%、90.92%、91.48%，放电比容量分别为 896.9, 862.3, 798.1, 659 mAh/g，充电比容量分别为 802.1, 777.5, 725.7, 602.9 mAh/g。此外，其循环稳定性不断得到改善，这表明石墨与硅负极材料可以起到协同作用，但当硅负极粉末在材料中的比例降到 50% (1-4) 时，其循环稳定性与其比例为 40% (1-5) 时相近，而循环 50 周后的比容量要比 1-5 高出近 60 mAh/g，如果继续增加石墨的用量，其循环性能没有改善，反而降低了比容量。因此这种纳米硅合金负极粉末需与石墨负极材料配合使用。

由图 4 可知，在实际充放电过程中，长平台 0.06 和 0.45 V 分别对应着纳米硅负极粉末的嵌锂电位和脱锂电位，二者相差 0.39 V，相比于石墨，安全性能更好；脱锂电位为 0.45 V 表明合金化元素的加入并没有升高脱锂电位，使其能与正极材料相匹配。随着硅粉用量的减少，人造石墨用量的增大，石墨的脱锂平台逐渐显示出来，约为 0.15 V，图中黑色椭圆区域代表着由石墨脱锂向纳米硅负极粉末脱锂的过渡区域，石墨用量越多，过渡区域越大，表明石墨发挥的作用越来越大，这也就与图 3 的结果相一致。

2.4 人造石墨与导电炭黑对电化学性能的影响

由于导电炭黑不贡献容量，所以随着导电炭黑用量的减少，从理论上讲其比容量会得到提高，所以本课题组对 1-5 (循环稳定性较好，比容量较低) 继续研究，试图通过减少导电炭黑用量进而提高负极材料的比容量。本课题组探究的人造石墨与导电炭黑的不同配比如表 3 所示，它们的充放电比容量、库伦效率如图 5 所示，它们的首次充放电曲线如图 6 所示。由图 5，图 6 可知，2-1 与 1-5 相比较，第 1 周充电比容量提高了 7%，所以可以适当降低导电炭黑用量。但随着导电炭黑加入量的减少，2-1、2-2、2-3 的整体比容量反而在降低，而且降低的幅度在加大，2-2 比 2-1 降低了 7%，2-3 则比 2-2 降低了 21%，此时 2-3 的电压-比容量曲线也出现变化，脱锂电位 (0.45 V) 平台

很短，对应着硅负极材料所发挥的作用在减弱，这也就很好的解释了 2-3 整体比容量小的原因。由以上分析可知，导电炭黑的加入量不能太少，否则硅负极极片的导电性变差，进而产生更多的不可逆容量，负极材料的循环稳定性变差。实验结果表明，在负极材料中应掺入 10% 左右的导电炭黑。

表 3 人造石墨与导电炭黑的不同配比

Table 3 Several proportions of artificial graphite and conductive agent

Number	Silicon:graphite:S-P:CMC
2-1	4:4.1:0.9:1
2-2	4:4.3:0.7:1
2-3	4:4.5:0.5:1

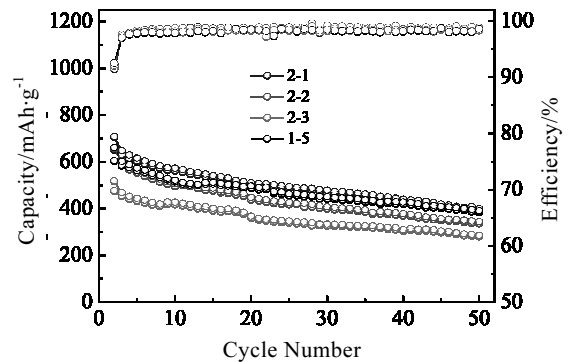


图 5 人造石墨与导电炭黑不同配比的充放电容量、库伦效率曲线

Fig.5 Charge and discharge specific capacity and coulombic efficiency curves of different proportions of graphite and conductive agent

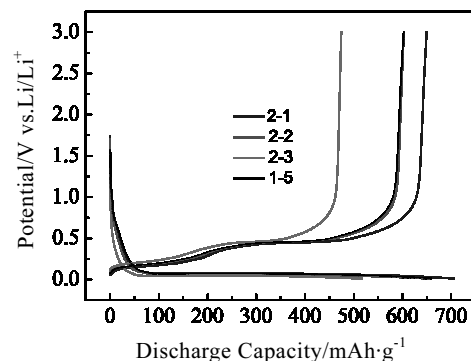


图 6 人造石墨与导电炭黑不同配比的首次充放电曲线

Fig.6 Galvanostatic potential profiles of different proportions of graphite and conductive agent in the first cycle

2.5 搅拌工艺对电化学性能的影响

前面的研究结果均采用的一次加料方式,也就是将硅粉、石墨、导电炭黑和 CMC 干燥后直接加蒸馏水搅拌,图 7 和图 8 比较了不同的搅拌工艺,配料比例均采取表 1 中的 1-4,多次加料工艺为:将硅负极粉末 1.0 g 与 CMC 粘结剂 0.2 g 干搅 10 min,加入 5~7 mL 蒸馏水搅拌 30 min,最后加入人造石墨和导电炭黑搅拌 80 min 即可涂布。不同充放电比容量、库伦效率曲线如图 7 所示,不同搅拌工艺的充放电曲线如图 8 所示。由图 7 可知,多次加料在前 9 周有所衰减,之后非常稳定;由图 8 可知,循环 100 周甚至比循环 50 周的比容量要高出 10 mAh/g,由此可见,多次加料比一次搅料可获得更理想的循环保持率,此外,多次加料的效率相比于一次加料也要好很多,由此可见,先让 CMC 与硅负极粉末加入蒸馏水充分搅拌,促使 CMC 与硅负极粉末充分结合对提高该种纳米硅合金负极材料的循环稳定性有重大作用。

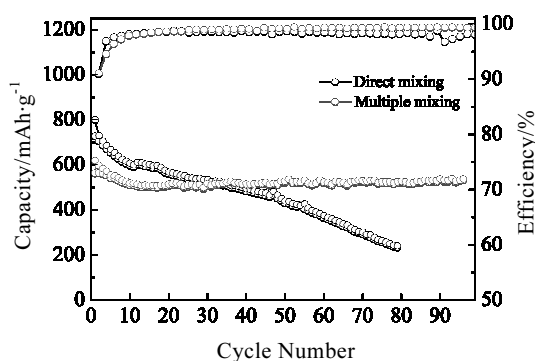


图 7 不同搅料顺序的充放电比容量、库伦效率曲线

Fig.7 Charge and discharge specific capacity and coulombic efficiency curves of different stirring process

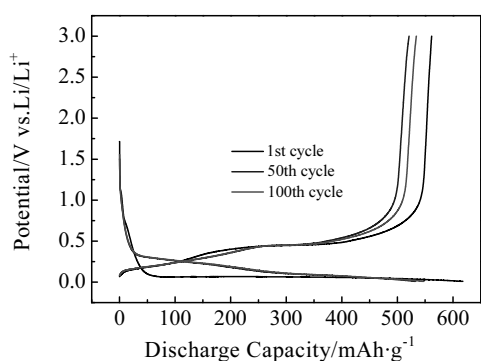


图 8 不同搅料顺序的首周、第 50 周和第 100 周的充放电曲线

Fig.8 Galvanostatic potential profiles of different stirring process in the 1st, 50th and 100th cycles

3 结论

1) 正确的合金化方法是使硅负极材料获得良好使用性能的关键。本研究的纳米硅负极材料的电化学性能既与其微观结构有关,也与石墨负极材料、粘结剂、导电剂和搅拌工艺有关。

2) 该纳米硅负极材料的使用与石墨负极材料相似,二者的充放电电压范围一致,方便推广应用。

3) 该纳米硅负极材料与石墨负极材料的混合比例可以在(1~3):1 的范围内依比容量需求而变动,二者比例为 6.3:3.7 时,目前实验结果较好。

4) 导电炭黑的加入量不能太少,否则硅负极材料的循环稳定性变差。实验结果表明,在负极材料中应掺入 10%左右的导电炭黑较好。

5) 多次加料比一次加料可获得更理想的循环保持率,对提高该种纳米硅合金负极材料的循环稳定性作用较好。

参考文献 References

- [1] Lim Sung Nam, Ahn Wook, Yeon Sun-Hwa *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 136: 1
- [2] Hoeltgen Claude, Lee Jeong-Eun, Jang Bo-Yun. *Electrochimica Acta*[J], 2016, 222: 535
- [3] Xie Jian, Tong Liang, Su Liwei *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 342: 529
- [4] Park Mi-Hee, Kim Min Gyu, Joo Jaebum *et al.* *Nano Lett*[J], 2009, 9(11): 3844
- [5] Wu Hui, Chan Gerentt, Choi Jang Wook *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2012, 7: 310
- [6] Wu Hui, Cui Yi. *Nano Today*[J], 2012, 7: 414
- [7] Xu Caixia, Hao Qin, Zhao Dianyun. *Nano Research*[J], 2016, 9(4): 908
- [8] Huang Xingkang, Kim Haejune, Cui Shumao *et al.* *Energy Technology*[J], 2013, 1(5-6): 305
- [9] Sun Leimeng, Wang Xinghui, Zhang Qing *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(37): 15 294
- [10] Wang Jing, Meng Xiangcai, Fan Xiulin *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9(6): 6576
- [11] Zhao Jishi, Wang Li, He Xiangming *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53: 7048
- [12] Hwang Gaeun, Park Hyungmin, BokTaesoo *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51(21): 4429
- [13] Lv Pengpeng, Zhao Hailei, Wang Jing *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 237: 291
- [14] Jeong Hyung Mo, Lee Su Yeon, Shin Weon Ho *et al.* *RSC*

- Advances*[J], 2012, 2: 4311
- [15] Wang Tao, Zhu Juan, Chen Yao *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2017, 5: 4809
- [16] Chen Hedong, Hou Xianhua, Qu Lina *et al.* *Journal of* *Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2017, 28(1): 1
- [17] Tan Hui-Gee, Duh Jenq-Gong. *Journal of Power Sources*[J], 2016, 335: 146

Nano-silicon Alloy Anode Material

Fan Huilin¹, Wang Youhong¹, Yu Mingxiang¹, Zhang Junting¹, Wang Kangkang¹, Liu Yi'en², Ma Lin², Zhang Peng², Zhao Jia², Hu Pengcheng²

(1. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Shanxi Wortheimer New Material Technology Co., Ltd, Taiyuan 030108, China)

Abstract: The microstructure and electrochemical property of nano-silicon alloy anode material were studied. The result shows that the outline of the nano-silicon particle is basically circular, and two copper-rich phases with different silicon contents are detected in the particle, and both phases with nanostructure are observed in its surface layer. The nano-silicon alloy negative electrode material needs to be used in a certain proportion with graphite, binder and conductive agent, and the stirring process also has an important influence on its electrochemical performance. The first-cycle coulombic efficiency of the material is improved to about 90%, and the specific capacity is still higher than 500 mAh/g after 100 cycles. The battery manufacturing process is similar to that of the graphite negative electrode, so it is easy to be applied.

Key words: lithium-ion battery; nanomaterial; anode material; copper-aluminum-silicon alloy

Corresponding author: Wang Youhong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: hlkdyx@sina.com