

DOI: 10.13208/j.electrochem.130227

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 51-55

Artical ID:1006-3471(2014)01-0051-05

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 等离子体辅助球磨 Si-C 复合负极材料及其电化学性能研究

陈宇龙, 胡仁宗, 刘 辉, 孙 威, 朱 敏\*

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 先进储能材料广东省重点实验室, 广东 广州 510641)

**摘要:**首次采用介质阻挡放电等离子体辅助高能两次球磨制得 Si-C 复合材料,其结构为微纳尺度硅颗粒均匀分散于微米级碳基体上. Si-C 复合电极首周期循环放电容量为  $1259 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 20 和 100 周期循环的容量分别为 474 和  $396 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 该电极充放电曲线和交流阻抗测试的结果表明, 复合材料中的硅和碳均参与锂离子嵌/脱反应, 且其电荷传导阻抗明显低于纯 Si.

**关键词:**锂离子电池; 负极; 硅碳复合物; 放电等离子体; 高能球磨

**中图分类号:** TM911

**文献标识码:** A

锂离子电池具有能量密度大、工作电压高以及使用寿命长等优点, 今后有望应用于电动汽车和大型储能系统. 碳商用负极材料循环稳定性高, 但同时存在着理论容量低 ( $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )、安全性能欠佳等缺点<sup>[1]</sup>, 不能满足大容量高性能锂离子电池的需求. 因此, 开发新型大容量负极材料将成为锂离子电池发展的关键技术之一.

在众多替代材料中, 硅因具有超高的理论容量 ( $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 而被视为最有开发价值的新型负极材料. 此外, 硅嵌锂电位适中, 可有效避免锂的沉积, 较碳负极更安全. 然而, 硅导电性差, 在嵌/脱锂过程中其体积变化巨大 ( $> 300\%$ ), 致使硅负极循环性能很差且不可逆容量大. 对单质硅材料改性, 可通过控制硅尺寸(纳米颗粒、纳米线)、改变硅表面形貌或制备硅薄膜等手段来实现<sup>[2-4]</sup>, 还可将硅(或硅的氧化物)与其它材料复合(Si-C 复合)<sup>[5-6]</sup>. 碳材料结构稳定性和导电性高, 与硅复合可有效缓冲硅的体积膨胀, 还可作硅颗粒之间电子和离子传输通道, 加快电子传输速率, 提高硅基材料的导电率<sup>[7]</sup>.

在硅碳复合负极的制备方法中, 高能球磨法因其简便快速的特点而被广泛研究, 但仍存在着颗粒细化不明显和效率低等缺点. 对此, 本文首次采用介质阻挡放电等离子体辅助高能球磨方法(中国专利

号 CN200510036231.9, 简称 DBDP 球磨法)制得了硅碳复合负极材料. 高能等离子体的引入使材料在短时间内同时受到机械应力和热应力的作用, 可获得表面活性较高的纳米材料<sup>[8]</sup>.

## 1 实 验

### 1.1 Si-C 复合材料

材料由  $30 \mu\text{m}$  的石墨粉末(纯度  $> 99.85\%$ )和硅粉(过 200 目, 纯度  $> 99\%$ )制得. 在球磨罐的内壁和中心电极棒间施加电压 15 kV, 电流 1.5 A, 放电频率 60 kHz 的等离子体电源. 采用 DBDP 球磨法两步球磨, 先磨纯硅 10 h, 再将其与 C 复合球磨 5 h, 其硅碳质量比为 1:4, 球粉比为 40:1, 球磨过程在氩气氛中进行. 最后获得 Si-C 复合材料.

### 1.2 材料表征

使用 Philips X 射线衍射仪(XRD, 铜靶,  $K_{\alpha}$  射线, 扫描范围  $15^{\circ} \sim 80^{\circ}$ , 步长  $0.03^{\circ}$ )和激光拉曼光谱仪(激光波长 632 nm)分析表征材料物相. 由扫描电镜(Nano430 SEM)和透射电镜(JEM-2100 TEM)观察样品的微观形貌以及 Si 在碳基体内的分散状态.

### 1.3 电化学测试

将 Si-C 复合材料、粘结剂 PVDF、导电剂

收稿日期: 2013-02-27, 修订日期: 2013-07-01 \* 通讯作者, Tel: (86-20)87113924, E-mail: memzhu@scut.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 51201065, No. 51231003)、中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2012ZM0001)和广东省自然科学基金博士科研启动项目(No. S2012040008050)资助

Super P 按 8:1:1 质量配比混合均匀, 加入适量 NMP 溶剂搅拌 12 h 后均匀涂于铜箔上制成极片. 将其置于真空干燥箱 120 °C 干燥 12 h 得到 Si-C 电极. 将极片以锂片为对电极在充满氩气的手套箱中组装成 CR2016 纽扣型电池, 电解液为  $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC:EMC}=1:1:1$  (by volume). 使用 Arbin BT-2000 测试电极充放电曲线, 充放电电流密度为  $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 电压范围为 0.01 ~ 1.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ). 由 AutoLab 电化学工作站测试电极循环伏安 (CV) 曲线和交流阻抗谱图. 其中 CV 测试电压范围为 0 ~ 2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), 扫描速率为  $0.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; EIS 频率范围为 1 MHz ~ 0.1 Hz, 交流信号振幅 5 mV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品结构表征

图 1 示出 DBDP 球磨纯硅(a)、纯碳(b)及 Si-C 复合材料(c)的 XRD 谱图. 谱线 c 中不存在 Si-C 衍射峰, 说明复合材料中硅和碳均以单质的形式存在. 复合材料球磨后, 硅的衍射峰发生宽化. 据谢乐公式计算, 纯硅晶粒尺寸约为 35.0 nm, Si-C 复合材料中硅晶粒尺寸约为 24.0 nm, 可见复合球磨后得到了更为细化的硅. 细小的硅晶粒/颗粒有利于降低电极嵌锂-脱锂过程的绝对应力, 能有效减缓电极的粉化, 保持电极材料间的有效接触. 此外, 微纳米结构还能缩短锂离子的扩散距离, 使其更快传输<sup>[9]</sup>. 另一方面, 谱线 c 中碳的衍射峰依然明显, 说明复合球磨后大部分碳仍保持层片状结

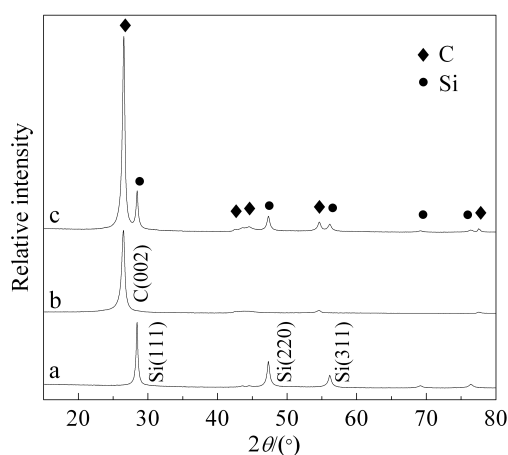


图 1 不同材料的 (DBDP 球磨法)XRD 谱图: a. 球磨 10 h 纯硅; b. 球磨 10 h 纯碳; c. 球磨 5 h Si-C 复合材料

Fig. 1 XRD patterns of the materials prepared by DBDP milling for different time: a. Pure silicon (10 h milling); b. Pure carbon (10 h milling); c. Si-C composite (5 h milling)

构.

图 2 为纯碳(a)、球磨碳(b)以及 Si-C 复合材料(c)的 Raman 谱图. 3 条谱线在  $1550 \text{ cm}^{-1}$  和  $2650 \text{ cm}^{-1}$  处均出现明显的碳特征峰, 而  $1350 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰为缺陷峰, 反映了碳层片的无序性. 由图 2 可知, DBDP 球磨后碳缺陷峰的强度明显高于纯碳, 说明碳的层片状结构在一定程度上遭受破坏, 缺陷数量显著增加. 而 Si-C 复合材料中的碳缺陷峰强度几乎与碳晶态特征峰的相同, 说明硅存在时, 球磨对碳的破坏效应更剧烈, 这可能会导致个别纳米石墨片或石墨烯的产生.

图 3A 为 Si-C 复合材料的背散射 SEM 照片, 其中亮色的为硅颗粒, 暗色的是碳基体. 图 3A 中大部分硅颗粒较为细小且分散均匀, 粒径在 500

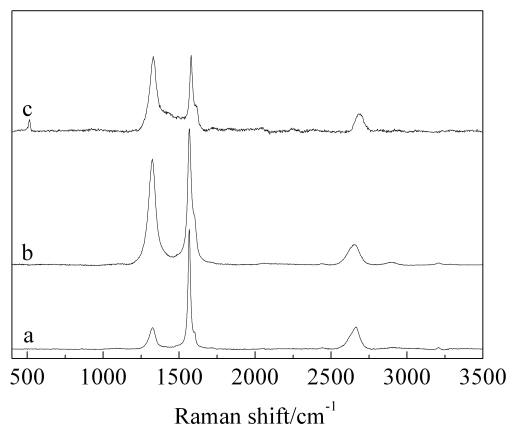


图 2 不同材料的 (DBDP 球磨法)Raman 谱图: a. 纯碳; b. 球磨 10 h 纯碳; c. 球磨 5 h Si-C 复合材料

Fig. 2 Raman spectra of the materials prepared by DBDP milling for different time: a. Pure carbon; b. Pure carbon (10 h milling); c. Si-C composite (5 h milling)

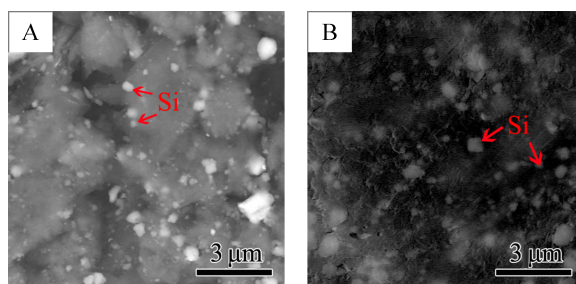


图 3 Si-C 复合材料的背散射 SEM 照片: A. 表面形貌; B. 内部颗粒分布

Fig. 3 Backscattered electron SEM images of Si-C composites: A. Surface topography; B. Distribution of inner particles

nm 以下,这归因于硅为脆性材料,易磨成较细的粉末。为观察 Si 颗粒在碳基体内部的分布情况,将硅碳复合粉末镶嵌入环氧树脂中进行抛光、喷金处理,其背散射照片如图 3B 所示。图 3B 中细小的硅颗粒几乎均呈独立分散状态,其外层包围着连续的层片状碳基体,硅颗粒的大小和形状均与图 3A 相似,说明碳基体表面和内部的硅颗粒都为近似球状,此形状有利于硅的充分嵌锂。

图 4 为 Si-C 复合材料的 TEM 照片。图 4A 中微-纳米尺度的硅颗粒弥散分布于碳基体中的形貌与图 3 相似。而 TEM 照片中碳材料的层片状结构更为直观,可见 DBDP 球磨并没有明显破坏碳的结构,这可能与等离子场在球磨过程中瞬间产生的巨大热效应致使非晶碳石墨化有关。图 4B 中选区电子衍射花纹也证实材料主要由纳米硅晶体和石墨碳组成。复合材料中硅碳界面处存在部分非晶碳,如图 4C 高分辨像所示,但两者之间有明显的界面,即在高温等离子场作用下,硅碳没有发生反应,这与 XRD 的结果相符。综合上述,DBDP 球磨的 Si-C 复合材料由石墨、微纳米晶体硅和少量的非晶碳组成。据此,可推断在 Si-C 复合材料的结构

中,每个硅颗粒外部都被碳包覆(图 4D),使电子和锂离子在硅颗粒快速地传输。

## 2.2 样品的电化学性能

图 5 给出 Si-C 复合电极充放电曲线。第 1 周期循环的放电曲线在 1.2 ~ 0.5 V 之间存在一个电位陡坡,对应着电解液的分解以及硅颗粒和石墨表面 SEI 膜的形成;0.5 ~ 0.2 V 电位坡相应于和锂反应的电位;0.2 ~ 0.1 V 出现的较为平稳的放电平台表示锂硅合金的形成,此时电极放电容量迅速增加,贡献了这周期循环的大部分放电容量;最终放电曲线末端电位有所下降,0.1 V 以下对应碳参与的嵌锂反应。随之充电,0.4 V 左右平台主要对应锂离子从硅中脱嵌。由图 5 可知,材料首周期循环不可逆容量为 397 mAh·g<sup>-1</sup>,相比之下,普通球磨 5 h Si-C 电极的首次不可逆容量达 587 mAh·g<sup>-1</sup>[10],说明等离子体辅助球磨能有效减少不可逆反应。

由 Si-C 复合电极在第 20、50、80、100 周期循环的充放电曲线可以看出,这几个代表性循环曲线几乎完全重合(图 5B),且放电平台清晰平稳,放电容量没有明显的衰减,说明 Si-C 复合电极在 20 周期循环后的容量保持性能非常优异。这主要归功于

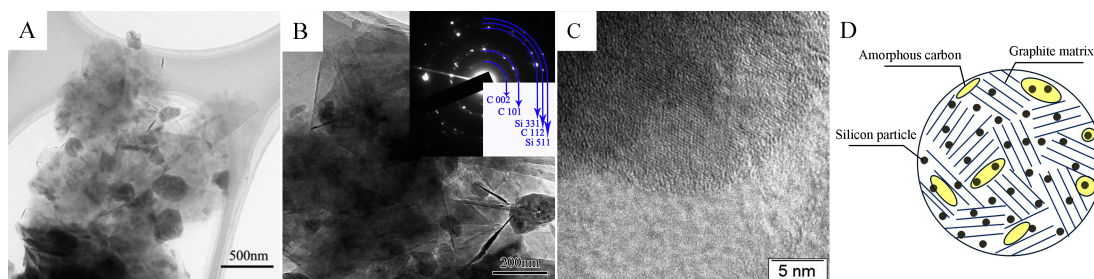


图 4 Si-C 复合材料的 TEM 照片: A. 低倍像; B. 高倍像及选区电子衍射; C. 高分辨像; D. 结构示意图

Fig. 4 TEM images of Si-C composites: A. Low magnification image; B. High magnification image and SAED patterns (the inset); C. High resolution image; D. Structural schematic illustration of Si-C composites

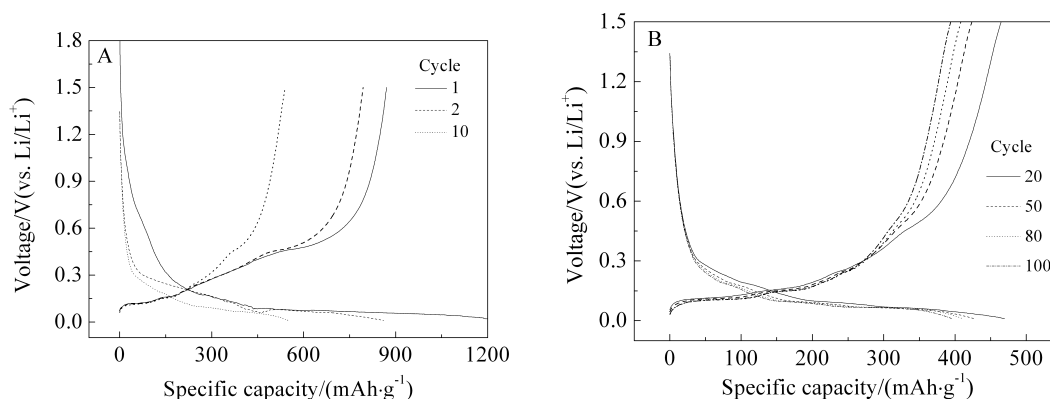


图 5 Si-C 复合电极的充放电曲线 周期循环: A. 1、2、10; B. 20、50、80、100

Fig. 5 Charge-discharge curves of Si-C composite anodes Cycle: A. 1, 2 and 10; B. 20, 50, 80, 100

电极结构的稳定,80%碳提供了稳定的基体,有效减缓了硅颗粒充放电过程的体积膨胀效应,同时硅颗粒的均匀分布使其稳固地嵌于碳基体中,在循环过程中不易从集流体上脱落下来。

图 6 示出了 DBDP 球磨纯硅、纯碳及 Si-C 复合电极的循环寿命曲线. 其中, 纯硅电极首周期循环放电量为  $2468 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 达到其理论容量的 60%, 但第 2 周期循环其放电容量就迅速衰减到了  $103 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 10 周期循环时其容量几乎为 0, 说明纯硅材料的循环稳定性非常差, 这是由于其嵌脱锂过程中体积变化大且表面能垒高造成的<sup>[11]</sup>. 而纯碳电极 10 周期循环内容量几乎没有衰减( $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右), 说明其结构在充放电过程变化较小, 但其稳定储锂容量仍有待提高。

Si-C 复合电极的性能明显优于纯硅和纯碳电极, 其首次放电容量为  $1259 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 20 周期循环时为  $474 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 100 周期循环后稳定于  $396 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 据估算, 100 周期循环后硅仍能贡献约  $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的容量, 相当于 Si-C 电极中硅理论容量的 35.7%. 复合电极首次效率为 69%, 第 10 周期循环其效率已达 99%, 表明该电极有优异的锂嵌脱可逆性和较优结构稳定性. 这归因于两步法 Si-C 复合材料的硅颗粒可细小均匀地分布在碳基体上, 使硅能更有效地参与电极反应. 此外, 小颗粒硅更易实现碳的包覆, 充分发挥碳基体的高导电性和缓冲支架的作用。

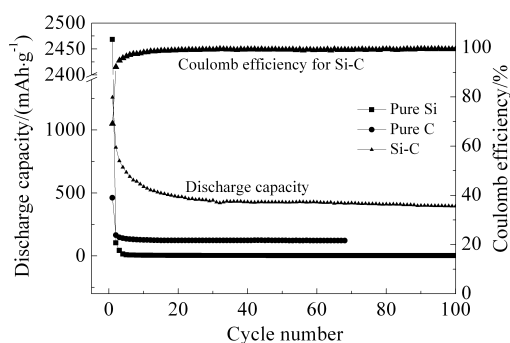


图 6 纯硅、纯碳和 Si-C 复合电极的循环寿命曲线

Fig. 6 Cyclic performances of pure silicon, pure carbon and Si-C composite electrodes

图 7 为 DBDP 球磨纯硅和 Si-C 复合电极交流阻抗谱图. 由图 7 可见, 两个谱图均由高频区和中频区的半圆加上低频区的斜线组成. 图 7 中 Si-C 电极的半圆尺寸均远远小于纯硅材料, 说明 Si-C

复合电极的阻抗明显小于纯 Si 电极<sup>[12]</sup>. 这是因为 Si-C 复合材料中的硅颗粒经过两次放电球磨而变得更加细小均匀, 加之等离子体对其的活化作用, 有利于电荷的快速传输. 此外, 均匀细小的硅颗粒使碳基体能更有效地支撑和包覆, 也是其导电性能更优异的原因之一。

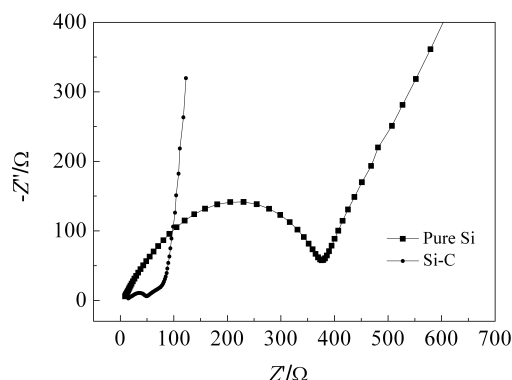


图 7 纯硅和 Si-C 复合材料的交流阻抗谱图

Fig. 7 Impedance spectra of pure Si and Si-C composite anodes

### 3 结 论

采用介质阻挡放电等离子体辅助高能两步球磨法制得 Si-C 复合材料, 其微纳米级硅颗粒可均匀分散于晶体-非晶碳基体. Si-C 复合电极 100 周期循环后的稳定比容量达  $396 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 说明等离子辅助球磨可制得性能优异的 Si-C 复合材料。

### 参考文献(References):

- [1] Kaskhedikar N A, Maier J. Lithium storage in carbon nanostructures[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21 (25/26): 2664-2680.
- [2] Ma H, Cheng F, Chen J Y, et al. Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(22): 4067-4070.
- [3] Fu Y P (傅焰鹏), Chen H X (陈慧鑫), Yang Y (杨勇), et al. Silicon nanowires as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2009, 15 (1): 56-61.
- [4] Cho G B, Song M G, Bae S H, et al. Surface-modified Si thin film electrode for Li ion batteries ( $\text{LiFePO}_4/\text{Si}$ ) by cluster-structured Ni under layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 738-742.
- [5] Du L L (杜莉莉), Zhuang Q C (庄全超), Wei T (魏涛), et al. Preparation and performance of carbon-coated Si/C

- composites[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2011, 17(2): 139-143.
- [6] Yan J M (闫俊美), Huang H Z (黄惠贞), Zhang J (张静), et al. Silicides and composites materials as anodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2005, 11(4): 416-419.
- [7] Li H, Zhou H. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: Present and future[J]. Chemical Communications, 2012, 48: 1201-1217.
- [8] Zhu M, Dai L Y, Gu N S, et al. Synergism of mechanical milling and dielectric barrier discharge plasma on the fabrication of nano-powders of pure metals and tungsten carbide [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478 (1/2): 624-629.
- [9] Szczech J R, Jin S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(1): 56-72.
- [10] Gu P, Cai R, Zhou Y, et al. Si/C composite lithium-ion battery anodes synthesized from coarse silicon and citric acid through combined ball milling and thermal pyrolysis [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(12): 3876-3883.
- [11] Peng B, Cheng F, Tao Z, et al. Lithium transport at silicon thin film: Barrier for high-rate capability anode [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133(3): 034701.
- [12] Yang S, Song H, Chen X, et al. Electrochemical performance of arc-produced carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(16): 5286-5293.

## Electrochemical Performance of Si-C Composites Prepared by Discharge-Plasma Assisted Milling

CHEN Yu-long, HU Ren-zong, LIU Hui, SUN Wei, ZHU Min\*

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangdong Key Lab of Advanced Materials for Energy Storage, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Silicon-carbon (Si-C) composites, with microstructure of multi-scaled Si particles being homogenously dispersed in micro-sized carbon matrix, had been prepared by dielectric barrier discharge plasma assisted two-step milling for the first time. The Si-C composite anode had a discharge capacity of 1259 mAh·g<sup>-1</sup> at the first cycle, while the capacity retained 474 and 396 mAh·g<sup>-1</sup> after 20 and 100 cycles, respectively. Charge-discharge curves and AC impedance response indicated that both silicon and carbon phases in the composite anode were involved during the lithiation/delithiation reactions and the electron transport resistance in the Si-C composite anode was much lower than that in the pure Si anode.

**Key words:** lithium-ion batteries; anode; Si-C composites; discharge plasma; ball milling