

Research and Development Status and Trend of Silicon Carbon Anode Materials for Lithium Ion Batteries

Yimin Xie^{1*}, Jin Guo², Xianhua Dong¹

¹Shandong Tianli Energy Co., Ltd., Jinan Shandong

²Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec, Dalian Liaoning

Email: *15098885225@163.com

Received: Mar. 31st, 2020; accepted: Apr. 15th, 2020; published: Apr. 22nd, 2020

Abstract

This paper introduces the development process, research and development status and development trend of silicon carbon anode materials for lithium-ion batteries. The electrochemical properties of the silicon carbon anode materials with different materials and different methods are quite different. The specific capacity ranges from about 500 mAh/g to about 2000 mAh/g. After 40 cycles, the capacity retention rate ranges from 47% to more than 90%. The research and development trend of silicon carbon anode materials is put forward. In the research and development process, the raw materials and material composite methods should be determined according to the use goal of the battery. In addition, attention should be paid to the uniformity of the micro structure and the stability of the macro structure, so as to solve the problems of volume expansion and poor conductivity of silicon materials.

Keywords

Lithium Ion Battery, Silicon Carbon Anode, Composite Material, High Specific Capacity

锂离子电池硅碳负极材料研发现状与发展趋势

谢以民^{1*}, 郭金², 董宪华¹

¹山东天力能源股份有限公司, 山东 济南

²中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连

Email: *15098885225@163.com

收稿日期: 2020年3月31日; 录用日期: 2020年4月15日; 发布日期: 2020年4月22日

*通讯作者。

摘要

本文介绍了锂离子电池硅碳负极材料的发展过程、研发现状和研发趋势。不同原料和不同方法复合的硅碳负极材料的电化学性能有较大差别,比容量从500 mAh/g左右到2000 mAh/g左右,循环40次后,容量保持率从47%到90%以上不等。提出了硅碳负极材料的研发趋势,研发过程中,应根据电池使用目标确定原材料和材料复合方法,另外应注意材料微观结构的均匀性和宏观结构的稳定性,以期解决硅材料的体积膨胀问题和导电性差问题。

关键词

锂离子电池, 硅碳负极, 复合材料, 高比容量

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 锂离子电池硅碳负极材料

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、环境污染小和无记忆效应等优点,已经广泛应用于3C电子产品、电动汽车、规模储能和航空航天等领域。近年来随着世界各国大力发展新能源汽车,锂离子电池技术面临前所未有的挑战,即提高电池能量密度和安全性能。随着国家新能源汽车领域的快速发展,为满足电动汽车长续航里程的需求,国家科技部要求2020年把锂离子动力电池单体比能量提高至300 Wh/kg [1]。因此,高能量密度和高安全性锂离子电池的开发成为未来的重要的发展方向。负极材料是锂离子电池的重要组成部分,占锂离子电池总成本的25%~28%,它直接影响着电池的能量密度、循环寿命和安全性能等关键指标。传统锂离子电池的石墨负极已经无法满足现有需求,高能量密度负极材料成为企业研发的新热点。

硅基材料由于具有丰富的储量和4200 mAh/g的理论比容量以及合适的电压平台,正逐渐成为电池企业和锂电材料企业改善负极性能的优先选择,是最具潜力替代石墨负极(理论比容量372 mAh/g)的下一代锂离子电池负极材料之一,具有广阔的市场前景。但是硅基材料也存在一些问题,例如在电池充放电过程中导致体积膨胀(膨胀至原体积的3倍),导致电极结构受到破坏,影响电池循环性能。另外硅是半导体,导电性达不到电池材料的要求。这些特点使得硅作为负极材料在实际应用中困难重重。解决方案之一就是硅与导电性较好并且孔隙率较高的碳材料进行复合,以期解决硅材料的缺点,显著提高电池的理论比容量和循环性能。

2. 锂离子电池硅碳负极材料研发现状

总体来说,硅碳负极的研发受到学术界和工业界的双重重视,已经取得了较好的效果。以下以硅碳负极材料的制备方法不同进行简述。

2.1. 球磨法

球磨法设备易得,使用方便。冯雪娇[2]通过球磨法制备了多孔硅/碳复合材料,经过CVD法进一步碳包覆后制得的多孔硅/碳复合材料经过200次循环后可逆容量为982 mAh/g,容量保持率为86%。采用喷雾干燥法和镁热还原法制备了多孔硅,通过CVD法在多孔硅表面包覆了一层厚度4 nm的碳层,在5 C

倍率下循环, 多孔硅/碳复合材料可逆容量保持在 1100 mAh/g, 0.5 C 倍率下进行长期循环, 100 次循环后可逆容量仍有 1780 mAh/g, 容量保持率为 90%。陈瑶[3]机械球磨法, 选择硅铁合金和石墨为原料制备了具有核-壳结构的 FeSi₂/Si@C 复合材料, 可逆比容量达到 1010 mAh/g, 循环 200 圈后, 容量保持率在 93% 以上, 即使在 1000 mA/g 的电流密度下, 复合材料仍具有 700 mAh/g 以上的比容量。孙威[4]采用等离子球磨法制备了两种具有石墨烯纳米片包覆 Si 特征结构的硅/石墨和硅/膨胀石墨复合负极材料。在 0.2 A/g 的电流密度下, 可逆容量为 942 mAh/g, 100 次循环后容量保持率为 88%。彭果戈等[5]采用两步球磨、高温热解法, 以硅、葡萄糖和石墨为原料制备了 Si/C 复合负极材料, 放电电流密度为 100 mA/g 时, 放电容量为 943 mAh/g, 循环 40 次后, 比容量为 671 mAh/g。

球磨法单独使用制备硅碳负极材料, 容量保持率和可逆容量稍低。与其他方法联用后可有效提高材料的比容量、容量保持率和电池循环性能等。

2.2. 高温分解和镁热还原法

高温分解法是制备纳米颗粒的常用方法, 一般得到颗粒的粒度分布较窄。镁热还原法一般在惰性气体保护下进行, 对实验系统的密闭性有较高的要求。

杨万光[6]通过高温热解法, 利用煤焦油沥青为前驱物制备了高容量硅碳复合材料, 发现制备材料的首次比容量在 700 mAh/g 左右, 首次充放电效率均大于 80%。王东[7]采用高温裂解法制备了 SiOC/膨胀石墨负极材料, 首次放电比容量为 1354 mA/g, 循环 60 次后可逆容量仍大于 300 mA/g。李群[8]采用镁热还原法, 以硅气凝胶为硅源合成一种三维多孔硅/碳复合材料, 充放电测试表明, 在 200 mA/g 的高电流密度下, 能够保持 1552 mAh/g 的可逆容量和接近 100% 的库伦效率。在 2 A/g 的电流密度下, 硅/碳复合材料展现了 1057 mAh/g 的容量。钟海[9]采用镁热还原法制备了一系列硅负极材料, 在 0.1 A/g 的电流密度下, 放电容量可达 2045 mAh/g, 充电容量为 1901 mAh/g。电流密度为 8 A/g 时, 电极的放电容量为 322 mAh/g, 充电容量为 326 mAh/g。王明珊[10]采用镁热还原法, 以硅藻土为原料制备了多孔硅, 以酚醛树脂为原料制备了多孔硅/碳复合材料, 含硅量为 67% 的多孔硅/碳复合材料的首次可逆容量为 1628 mAh/g, 经过 30 次充放电循环后容量保持在 759 mAh/g。

从数据来看, 镁热还原法制备的硅碳负极材料性能要由于高温裂解法, 放电容量可大于 2000 mAh/g, 且在大电流放电条件下具有较好的倍率性能。

2.3. 化学气相沉积法

化学气相沉积法常用来制备涂层或纳米材料。朱小奕[11]通过化学气相沉积法合成的硅碳纳米线结构可更好的缓解硅材料的体积效应。合成的硅/石墨复合材料电流密度为 50 mA/g 时, 可逆容量为 562 mAh/g。合成的硅/石墨烯复合材料首次可逆容量为 518 mAh/g, 库伦效率为 70% (电流密度 50 mA/g)。合成的硅/碳纳米管复合材料的首次可逆容量为 823 mAh/g, 库伦效率 69.8% (电流密度 50 mA/g), 循环 50 圈后, 比容量为 770 mA/g。Wang [12]等采用化学气相沉积法制备了硅/碳纳米管复合材料。电化学性能测试表明, 首次可逆容量可达 2000 mAh/g, 首次库伦效率 80%, 经过 40 次循环, 材料容量基本未衰减。Magasinski [13]利用化学气相沉积法嵌入型硅碳复合材料, 该材料表现出优异的容量和倍率性能。首次放电容量约为 2000 mAh/g, 在 1 C 倍率下循环 100 次容量无明显衰减, 8 C 倍率下具有 870 mAh/g 的可逆容量。

化学气相沉积法制备的材料在一定程度上可抑制硅材料的体积效应, 容量和倍率性能也较好。缺点是产能小, 产量受限。

2.4. 喷雾干燥法

喷雾干燥是一种溶液干燥的常用方法, 也可通过干燥方式制备微颗粒。于晓磊[14]采用纳米硅粉、氧

化石墨烯和酚醛树脂为原料,采用喷雾干燥法制备了 Si/GNS@C 复合材料,二次颗粒粒径为 1 微米~10 微米,电化学性能测试表明,在 0.5 A/g 的电流密度下,充放电循环 200 次后保持 1024 mAh/g 的循环容量,在 8 A/g 的电流密度下具有 602 mAh/g 的可逆容量。采用镁热还原法和 CVD 法制备的介孔硅/碳复合材料,在 0.5 A/g 的电流密度下循环 70 次后保持 1633 mAh/g 的可逆容量,在 8 A/g (约 15 C)下仍能达到 580 mAh/g。高鹏飞[15]采用喷雾干燥法将二维石墨烯加工成具有三维结构的导电网络,将硅粉包裹在内部空腔中,得到一种“包裹型”硅碳复合材料。分析表明,该材料具有 1525 mAh/g 的比容量。

喷雾干燥法制备的硅碳负极材料具有较好的循环容量和大电流放电能力。

2.5. 其他方法

杨正东[16]以硅纳米颗粒 SiNP、氧化石墨烯为原料,通过水热反应、冷冻干燥与热还原的方法,制备得到硅-石墨烯三维多孔复合材料 Si-G,该材料的可逆比容量为 1173 mAh/g,40 次循环后容量保持率为 98.7%,在 1 A/g 的电流密度下可逆容量为 837 mAh/g。制备了三明治结构硅碳复合材料电极,包括表面保护炭层、中间活性物质层和底部缓冲层,在 150 mA/g 的电流密度下,可逆容量为 1230 mAh/g,750 mA/g 的电流密度下,可逆容量仍在 800 mAh/g 以上。

贾冬玲[17]采用生物仿生合成方法,以天然纤维素为结构模板或碳支架,制备了纳米纤维结构的二氧化硅/碳,电化学性能测试表明可逆比容量为 400 mAh/g,将二氧化硅/碳复合材料中的二氧化硅还原成硅后得到硅/碳纳米复合材料,电化学性能得到进一步提高,可逆比容量为 750 mAh/g。

Jun Wang 等[18]采用磁控溅射法在铜基体上制备了具有周期结构的 Si/C 多层薄膜,Si (15 nm)/C (5 nm) 薄膜作为负极上,首次放电容量为 2640 mAh/g,首次充电容量为 2560 mAh/g,首次充放电的库伦效率约 97%。经过 200 次循环后,容量保持在 2300 mAh/g,容量保持率约 87%。

樊星[19]提出制备性能优良的硅碳复合负极材料,关于在于获得合理的材料结构,以保证在充放电过程中,电极材料的宏观结构的整体性和微观结构的稳定性。

综上所述,锂离子电池硅碳负极材料的制备方法较多,球磨法一般与其他方法联合使用。镁热还原、化学气相沉积、喷雾干燥和磁控溅射等方法制备的硅碳负极材料均具有较好的放电比容量和倍率性能。

3. 锂离子电池硅碳负极材料研发趋势

综合文献来看,制备硅碳负极复合材料的方法中,不同方法制备的材料电化学性能差别较大,应根据电池性能目标选择合适的材料制备方法,并选择合适的原材料。从材料结构来看,微观结构的均匀性和稳定性应是电化学性能良好的保证。材料与电解液界面的匹配性是电池发挥良好性能的基础。应注意材料和电解液界面方面的科学研究。

4. 结论

本文简短地综述了锂离子电池硅碳负极材料的研发现状与发展趋势,重点对球磨法、高温裂解法、镁热还原法和气相沉积法等制备硅碳负极材料进行了介绍。从电化学性能数据来看,材料的放电比容量、库伦效率和循环性能差别较大,这与制备方法和原材料均相关。具有良好电化学性能的硅碳复合材料应具有均匀、稳定的微观结构,宏观结构一般呈分层或核壳状。电池电化学性能的发挥是综合过程,需要强化研究硅碳负极材料与电解液的匹配性。

参考文献

- [1] 李旸. 促进汽车动力电池产业发展行动方案[J]. 石油石化绿色低碳, 2017, 2(3): 60-61.
- [2] 冯雪娇. 锂离子电池硅基复合负极材料的研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2014.

-
- [3] 陈瑶. 高循环稳定性储锂硅基负极[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2014.
- [4] 孙威. 锂离子电池硅碳复合负极材料的结构设计与电化学性能[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [5] 彭果戈, 肖志平, 肖方明, 等. 锂离子电池 Si/C 复合负极材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(24): 205-208.
- [6] 杨万光. 高容量硅碳复合材料的制备及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [7] 王东. 锂离子电池用 SiOC/膨胀石墨负极材料的合成与性能[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [8] 李群. 二次电池多孔负极材料的制备及其电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2016.
- [9] 钟海. 硅基材料在锂二次电池体系中的研究与应用[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2014.
- [10] 王明珊. 锂离子电池多孔硅基负极材料的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2014.
- [11] 朱小奕. 化学气相沉积法合成锂离子电池硅碳复合负极材料的研究[D]: [博士学位论文]. 青岛: 青岛大学, 2013.
- [12] Wang, W. and Prashant, N.K. (2010) Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium Anodes. *ACS Nano*, **4**, 2233-2235. <https://doi.org/10.1021/nn901632g>
- [13] Magasinski, A., Dixon, P., Hertzberg, B., *et al.* (2010) High-Performance Lithium-Ion Anodes Using a Hierarchical Bottom up Approach. *Nature Materials*, **9**, 353-358. <https://doi.org/10.1038/nmat2725>
- [14] 于晓磊. 锂离子电池用高性能硅碳复合负极材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [15] 高鹏飞. 锂离子电池硅基复合负极材料的制备及电化学研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [16] 杨正东. 锂离子电池高容量硅碳复合负极材料的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [17] 贾冬玲. 纳米纤维结构的硅基复合材料的制备及电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [18] Wang, J., Li, S.L., Zhao, Y., *et al.* (2018) The Influence of Different Si: C Ratios on the Electrochemical Performance of Silicon/Carbon Layered Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. *RSC Advances*, **8**, 6660-6666. <https://doi.org/10.1039/C7RA12027C>
- [19] 樊星. 锂离子电池硅碳复合负极材料的制备与性能[D]: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 2009.