

无黏结剂柔性 Si/CNT/纤维素 复合阳极及其电化学性能

Flexible Si/carbon nanotubes/cellulose
composite anodes without adhesive and
its electrochemical properties

李 旭,孙晓刚,王 杰,陈 玮,黄雅盼,
梁国东,魏成成,胡 浩

(南昌大学 机电工程学院,南昌 330031)

LI Xu,SUN Xiao-gang,WANG Jie,CHEN Wei,

HUANG Ya-pan,LIANG Guo-dong,

WEI Cheng-cheng,HU Hao

(College of Mechatronics Engineering,Nanchang

University,Nanchang 330031,China)

摘要: 硅/碳复合材料作为最具潜力的下一代阳极材料,受到广泛关注。为减少硅巨大膨胀所产生的应力,避免硅纳米颗粒的粉化,提高硅基锂离子电池的电化学性能,制备了一种多微孔结构的多壁碳纳米管(MWCNTs)纸,嵌入纳米硅制得 Si/MWCNTs/纤维素复合柔性锂离子电池阳极。FESEM 显示,纳米硅均匀地嵌入在 MWCNTs 构建的三维导电网络中,纳米硅和导电载体具有良好的接触,使得界面电阻大幅下降,同时纳米硅在电池充放电过程中具有足够的膨胀空间,保证了材料的结构稳定性和化学稳定性。电化学检测显示,其首次放电比容量达到 2024 mAh/g,循环 30 次后比容量维持在 850 mAh/g,展示出良好的循环稳定性和较高的比容量。同时,其制作工艺相比传统涂敷类阳极得以简化,可操作性高,易于实现产业化。

关键词: 纳米硅;多壁碳纳米管;阳极;锂离子电池

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000383

中图分类号: TM911.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)04-0139-06

Abstract: Silicon/carbon composite materials were widely considered as the next generation and the most potential anode materials. In order to reduce the huge expansion of silicon, avoid silicon nanoparticle powder and improve the electrochemical performance of silicon based lithium ion battery, a microporous structure paper of multiwalled carbon nanotubes(MWCNTs) was prepared, and the Si/MWCNTs/cellulose composite flexible lithium ion battery anode was prepared by embedding nanoscale silicon. FESEM shows that the nano-silicons are evenly inserted in the three-dimensional conductive network constructed by MWCNTs. This results in decreased interface resistance owing to increasing contact area between silicon and MWCNTs. The high hole of the anode provides enough space for expansion of silicon in cycles. So, the structural stability and chemical stability of the electrodes significantly are guaranteed. Electrochemical tests demonstrate that the first discharge capacity reaches 2024 mAh/g, and the capacity is still maintained at 850 mAh/g after 30 cycles, which shows good cyclic stability and high specific capacity. The unique electrodes show excellent electrochemical performance. The fabrication process of the electrode is much simpler than traditional coating process, strong maneuverability and a satisfactory prospect for industrial applications.

Key words: nano silicon;multi walled carbon nanotube;anode;lithium ion battery

随着手机、笔记本电脑以及电动汽车市场的迅猛增长,锂离子电池及相关上下游产业得到飞速发展。

随着材料以及工艺的优化,锂离子电池的能量密度、功率密度等指标不断提高,其能量密度每年稳步增长

7%~10%^[1-5]。然而,对于即将到来的电动汽车和大型储能系统方面巨大的市场需求,研究和开发更高能量密度的新型负极材料仍然是需要努力的方向。目前,商业化的锂离子电池主要是以石墨为主的负极材料,石墨的理论比容量为 372 mAh/g,而现有高端石墨材料已经可以达到 360~365 mAh/g,可见相应的锂离子电池能量密度的提升空间已相当有限。因此,寻找高比容量的正负极材料一直是研究的热点^[6-7]。在此背景下,合金型阳极材料受到了广泛而深入的研究。而在各种锂合金元素中,硅是公认最有希望的下一代负极材料^[8-10],因其较高的理论比容量(基于硅的全锂化反应形成 $\text{Li}_{22}\text{Si}_4$, 4200 mAh/g),同时具有较低的放电平台(0.2~0.3 V),可抑制锂枝晶的形成,避免安全问题;且安全无毒、储量丰富、成本较低,使得在过去的 10 年中,硅电极受到研究者越来越多的关注。

然而,硅在合金化/去合金化的反应中伴随着很大的体积膨胀(300%~400%),体积变化所产生的硅材料表面的机械应力和应变会造成硅负材料的开裂、粉化和相邻硅颗粒之间的电接触损耗,这种现象导致电极不稳定乃至破裂、固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)增厚甚至活性材料脱离集流体,从而使电池在几个循环周期内产生急剧的容量衰减和低容量稳定性^[10]。同时,由于硅易脆、体积变化大且导电率低,使得电极制备过程中碾压困难,且需要大量的导电剂和黏结剂,极大地限制了硅在锂离子电池中的商业化应用。针对这一问题,研究者们开展了大量的工作来改善其性能,主要研究方向是将硅材料纳米化和复合化相结合。其中部分研究工作着重于设计硅材料的组成和结构,如能够提供缓冲空间的复合材料,或者利用纳米化技术来减小活性颗粒的体积膨胀效应^[11],如三维多孔 Si 颗粒、核壳晶/非晶硅纳米线、硅-金属氧化物复合、硅-碳核壳结构以及石墨烯作为缓冲等^[12-13]。然而,此类工艺对设备精度要求高,难以满足市场化的要求^[14-15]。

硅碳材料复合能有效提高负极材料的能量密度。目前国内外不少负极材料生产企业均已开始着手硅基负极的开发与商业化。目前,硅含量在 1%~5%(质量分数)的复合材料,其比容量可达 380~450 mAh/g,然而,考虑到新能源汽车的里程与寿命需求,开发 300~400 Wh/kg 的动力锂电池是必然趋势,因此高比容量的硅基材料的研发势在必行^[16-18]。在这项研究中,本课题组开发出一种柔性 Si/CNT/纤维素复合多孔纸(Si/CNT/cellulose composite porous paper, SICNTP)作为阳极应用于锂离子电池,研究其作为简

易可行的硅碳复合阳极产品对锂离子电池电化学性能的改善作用。以纤维素纤维为骨架,无须添加额外的黏结剂,将 CNT、纳米硅和纤维素纤维复合制备,使得其在拥有优异的导电性能的同时保留了纤维素纤维的良好柔韧性^[19-21],同时具有强大的吸附、储存电解液的能力,易于成形,灵活性好,表现出优异的物理、化学性质。多层的多孔导电网络能有效吸附 Si 颗粒,阻止其膨胀产生空隙,减少电极缺陷及容量损失,从而提高锂硅电池的库仑效率,改善循环性能,以 SICNTP 为阳极的锂离子电池在 2000 mA/g 的电流密度下能稳定保持 220 mAh/g 的比容量。在 1000 mA/g 的电流密度下循环 150 次,库仑效率保持 99%以上。

1 实验

1.1 实验材料

多壁碳纳米管(MWCNTs),经石墨化处理后纯度为 99%,江西克莱威纳米碳材料有限公司;金属锂片,北京有色金属研究院;电解液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$, PC:DMC=1:2),深圳新宙邦科技有限公司。纳米硅,合肥开尔纳米能源科技股份有限公司。实验用水为去离子水。

1.2 电池制备

(1)碳纳米管的石墨化处理。将经化学气相沉积(CVD)法制备的初始 MWCNTs 置于石墨坩埚中,压实,将坩埚放入石墨化炉内,抽真空后以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $2800\text{ }^\circ\text{C}$,保温一段时间后随炉冷却至室温,取出石墨化 MWCNTs。将石墨化后的 MWCNTs 以 $232\text{ r}/\text{min}$ 的速率球磨 3 h,获得细小、密实的石墨化 MWCNTs 粉体。

(2)CNT/纤维素纤维复合基体制备。将 0.6 g 石墨化 MWCNTs 和一定量的水性分散剂加入 50 mL 水中,超声处理 1 h,制得 CNT 分散液。同时将 0.3 g 纸纤维加入水中,4000 r/min 高速剪切分散 1 h,制得均匀的纸纤维悬浊液。取 25 mL 碳纳米管分散液缓慢倒入纸纤维悬浊液中,高速剪切 2 h,使 CNT 与纸纤维混合均匀,最后采用真空抽滤法制得 CNT 多孔导电纸,将其置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干箱中 1 h 初步烘干。

(3)负极极片制备。称取 0.3 g 纳米硅,加入 25 mL 碳纳米管分散液超声处理 1 h,制得 CNT/Si 混合分散液。将 CNT/Si 混合分散液缓慢倒入纸纤维悬浊液中,高速剪切 2 h,以制得的 CNT 多孔导电纸为基体,采用真空抽滤法制得 CNT/Si/纤维素复合多孔纸,将其置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干箱中烘干,得到硅基极片。

(4)采用锂片作对极,在氩气保护气氛的手套箱中按极片、隔膜、电解液、锂片、泡沫镍、外壳的顺序组成扣式半电池。电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 溶于 DEC:EC 质量比为 1:1 的溶液中。

(5)电池装配完成后,静置 24 h 以上,进行性能检测。

2 结果与分析

图 1 为多壁碳纳米管石墨化处理前后 TGA 和 Raman 测试对比图。图 1(a)TGA 测试条件为空气,

温度为 1~1000 ℃。未石墨化的 MWCNTs 起始反应温度为 365.6 ℃,而石墨化后温度提升至 572.2 ℃,同时 MWCNTs 石墨化前后的最终产物残余量由 4.4% 下降到 0.2%。表明经石墨化处理, MWCNTs 的抗氧化能力得以增强,缺陷减少,结构更加规整、稳定,纯度和结晶度更高^[22-23]。图 2(b)为 MWCNTs 石墨化处理前后的拉曼分析谱图,可知石墨化处理 MWCNTs 的 G 峰变得更加高耸、尖锐, G 峰和 D 峰强度比值(I_G/I_D)远高于未石墨化的 I_G/I_D ,进一步证明石墨化后 MWCNTs 结晶度,结构完整性和石墨化程度都得到极大提高。

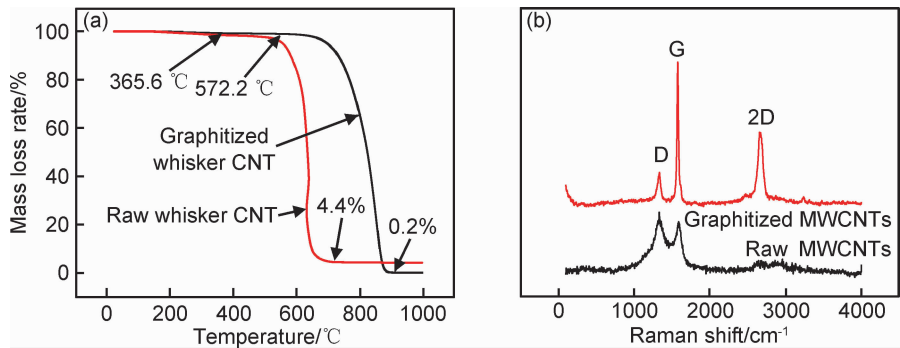


图 1 多壁碳纳米管石墨化处理前后 TGA(a)和 Raman 测试(b)对比图

Fig. 1 Comparison of TGA curves(a) and Raman spectra(b) of raw MWCNTs and graphitized MWCNTs

图 2 为纳米硅/多壁碳纳米管的 XRD 谱图。MWCNTs 在 26.5°和 42.52°呈现对应(002), (101)晶面的特征衍射峰,而纳米硅则对应(111), (220), (311), (400)和(331)晶面的特征衍射峰,衍射峰明显尖锐,表明 Si, MWCNTs 具有极高的结晶度,同时无任何杂峰。

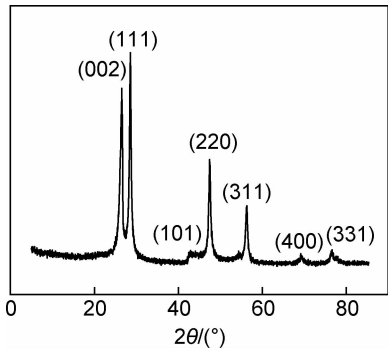


图 2 纳米硅/多壁碳纳米管 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of nano silicon/MWCNTs

图 3 为 MWCNTs, 纳米硅, SICNTP 的微观形貌。可知, MWCNTs 呈直线形(图 3(a)), 使得 MWCNTs 管与管之间互弯曲缠绕的概率小, 易于分散, 且管径大

小比较均匀集中, 具有极高的长径比, 管壁光滑平整, 碳原子呈紧密层状结构排列, 管壁层与层之间排列规则、清晰(图 3(b)), MWCNTs 的内部碳原子排列更加有序, 结构更加完整。图 3(c)为纳米硅的 FESEM 图, 可知其粒径均匀, 为 100 nm 左右。图 3(d)为 SICNTP 的 FESEM 图, 其中的 MWCNTs 既是嵌锂活性材料, 亦是导电剂。纳米硅均匀地散落在 MWCNTs 与纤维构成的高孔隙率网格中, 解决了纳米硅不导电的问题, 增大了储 Li^+ 通道, 降低极片界面电阻, 增加电子转移通道, 减小电池极化作用。由于碳纳米管具有更加微小的纳米结构, 所以填充、吸附、团聚在纸纤维表面和纸纤维与纸纤维之间的间隙中, 起到纸纤维连接载体的作用。纸纤维是绝缘体, 非晶态纳米硅导电性亦很差, 但碳纳米管是优良的导体。三者的复合, 使得 SICNTP 呈现出孔隙丰富、柔性可弯曲、高比表面积、吸附性强、黏附强度高、导电性能优良等特点。

图 4 是经过充放电 30 次循环后 SICNTP 的 FESEM 谱图。可知, 在数次循环后材料之间结合更为紧实, 使得活性物质不易在充放电过程中剥离。Si 颗粒被 MWCNTs 层层包裹, 与其接触表面积大, 微观

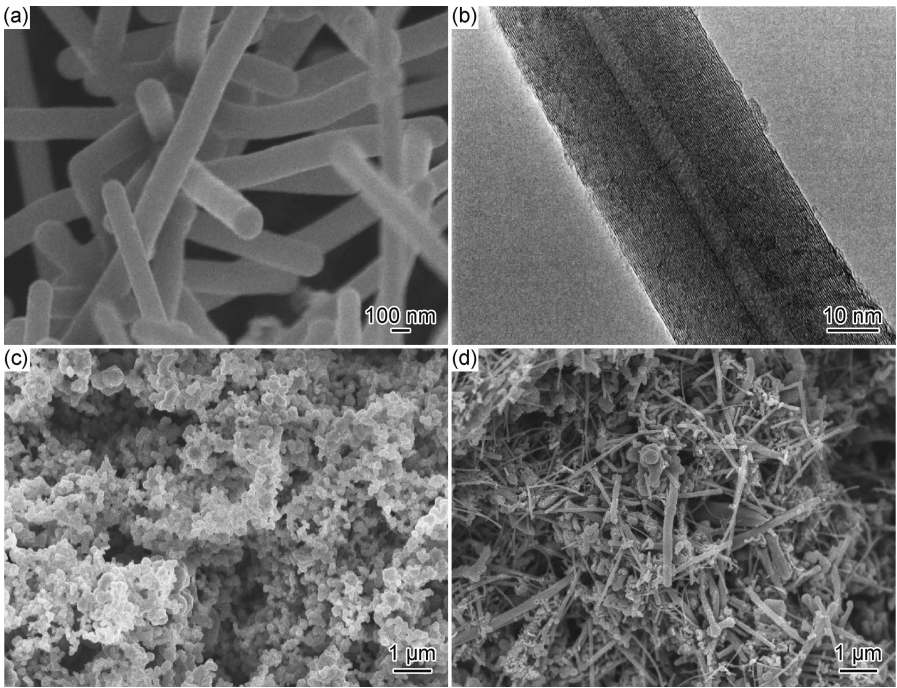


图 3 MWCNTs,纳米硅,SICNTP 的微观形貌
(a)MWCNTs 的 FESEM 图;(b) MWCNTs 的 TEM 图;(c)纳米硅的 FESEM 图;(d)SICNTP 的 FESEM 图
Fig. 3 Micromorphologies of MWCNTs,nano Si and SICNTP
(a)FESEM image of MWCNTs;(b)TEM image of MWCNTs;(c)FESEM image of nano Si;(d)FESEM image of SICNTP

结合更强,为 Si 的体积膨胀提供了缓冲基体,保证了导电纸电池的循环稳定性和库仑效率。

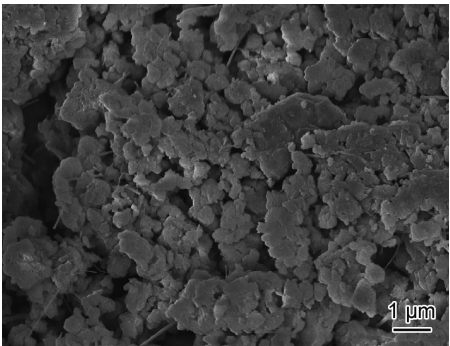


图 4 SICNTP 放电 30 次后 FESEM 图
Fig. 4 FESEM image of SICNTP after 30 cycles

图 5,6 分别为 SICNTP 电池充放电曲线和循环性能表征。由图 5 可知,将电池在 80 mA/g 的电流密度下恒流放电至 0.01 V,其首次放电比容量为 2024 mAh/g,首次库仑效率为 72%,第 10 次充放电后电池变得稳定,库仑效率达 98%左右,比容量衰减不明显,循环 30 次后稳定在 850 mAh/g 左右,显示了优良的放电性能。由图 6(a)可知,电流密度为 2000 mA/g 时,SICNTP 电池仍然能够稳定保持 220 mAh/g 的比容量。当电流密度回到 80 mA/g 时,电池的比容量随之恢复,显示了 SICNTP 电池优异的倍率性能。由图 6(b)

可知,小电流循环数次后的电池在 1000 mAh/g 的电流密度下循环 150 次,其比容量稳定在 480 mAh/g,同时库仑效率保持 99% 以上,显示了较好的循环稳定性。

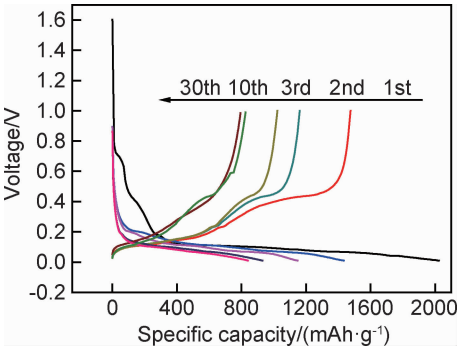


图 5 SICNTP 电池充放电曲线
Fig. 5 Charging-discharging curves of SICNTP battery

对静置后和放电 30 次后的电池分别进行电化学阻抗测试,如图 7 所示。可知,循环前后的电荷转移电阻减小,说明电池的界面接触电阻在循环后亦随之减小^[24-25]。这是因为,循环前活性材料与集流体接触电阻较大,随着反应的进行,活性材料在三维多孔导电网络中相互渗透,接触间隙减小或形成过渡层。且 SICNTP 有极强的吸附、储存电解液能力,可以使反应进行得更充分彻底,同时活性材料中的 MWCNTs 增

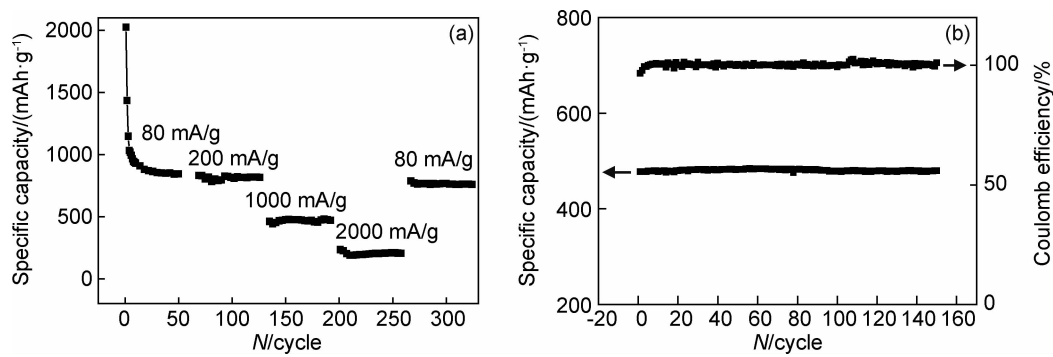


图 6 SICNTP 电池循环性能表征
(a)不同电流密度下的循环性能;(b)相同电流密度下的循环稳定性
Fig. 6 Characterization of cycle properties of SICNTP battery

(a)cyclic performance under different current densities;(b)cyclic stability under the same current density

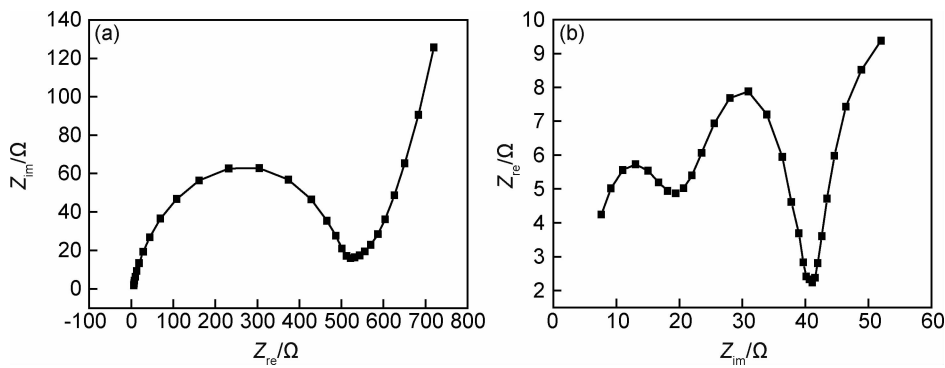


图 7 放电前(a)和放电 30 次后(b)SICNTP 电池 EIS 测试图
Fig. 7 EIS test curves of SICNTP battery before discharge(a) and after 30 cycles discharge(b)

加了活性材料的导电性,使得电极电阻变小,同时改善 Si 的导电性,给 Si 提供充足的电化学反应空间,三维骨架网络结构为电化学反应提供了更多的反应位点,有利于减小 Si 电化学反应带来的团聚、粉化甚至脱落等影响,减轻电池的欧姆极化,提高电极材料微观结构的稳定性,保证良好的循环性能。

3 结论

- (1)SICNTP 有着优异的导电性能和电解液吸附能力,提高了活性物质之间的亲和性。
- (2)SICNTP 中 Si 与 MWCNTs 之间的协同效应有助于提高活性材料的利用率,从而保证电极材料的微观完整性和良好的电化学性能。
- (3)在充放电 30 次后 SICNTP 电池稳定在 850 mAh/g 的比容量。在 2000 mA/g 大电流下也能稳定保持 220 mAh/g 的比容量。电流密度减小时,比容量随之恢复。同时其在 1000 mAh/g 的电流密度下循环 150 次,库仑效率均保持 99% 以上,显示了 SICNTP 电极优异的倍率性能和循环稳定性。

参考文献

[1] BEAULIEU L Y, HATCHARD T D, BONAKDARPOUR A, et al. Reaction of Li with alloy thin films studied by *in situ* AFM [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): 1457-1464.

[2] TAKESHI W, TETSU I, KUNIO Y, et al. Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a top-down process[J]. Nano Letters, 2014, 14: 4505-4510.

[3] 宋磊,陈纪强,范汶鑫,等. 电化学处理对碳纤维表面加载碳纳米管的影响机理[J]. 材料工程, 2017, 45(11): 19-26.

SONG L, CHEN J Q, FAN W X, et al. Influencing mechanism of electrochemical treatment on preparation of CNTs-grafted on carbon fibers[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(11): 19-26.

[4] LV Q L, LIU Y, MAT Y, et al. Hollow structured silicon anodes with stabilized solid electrolyte interphase film for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(42): 23501-23506.

[5] CAO X, CHUAN X, LI S, et al. Hollow silica spheres embedded in a porous carbon matrix and its superior performance as the anode for lithium-ion batteries [J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2016, 33(2): 110-117.

- [6] MA T, YU X, LI H, et al. High volumetric capacity of hollow structured SnO_2 @Si nanospheres for lithium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2017, 17(6):3959-3964.
- [7] HUANG X, YANG J, MAO S, et al. Controllable synthesis of hollow Si anode for long-cycle-life lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2014, 26(25):4326-4332.
- [8] MA H, CHENG F, CHEN J, et al. Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage[J]. Advanced Materials, 2010, 19(22):4067-4070.
- [9] ZHOU X Y, TANG J J, YANG J, et al. Silicon@carbon hollow core-shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(1):663-668.
- [10] FOWLER C E, KHUSHALANI D, MANN S. Interfacial synthesis of hollow microspheres of mesostructured silica [J]. Chemical Communications, 2001, 19(19):2028-2029.
- [11] LUO F, CHU G, XIA X, et al. Thick solid electrolyte interphases grown on silicon nancone anodes during slow cycling and their negative effects on the performance of Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2015, 7(17):7651-7658.
- [12] WANG B, LI X, LUO B, et al. Approaching the downsizing limit of silicon for surface-controlled lithium storage[J]. Advanced Materials, 2015, 27(9):1526-1532.
- [13] XIA Y, JUN L, GUO Y. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(32):4104-4110.
- [14] DIMOV N, XIA Y, YOSHIO M. Practical silicon-based composite anodes for lithium-ion batteries: fundamental and technological features[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2):886-893.
- [15] MAROM R, AMALRAJ S F, LEIFER N, et al. A review of advanced and practical lithium battery materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27):9938-9954.
- [16] BABAR A A, WANG X, IQBAL N, et al. Tailoring differential moisture transfer performance of nonwoven/polyacrylonitrile- SiO_2 nanofiber composite membranes[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(15):1700062.
- [17] 杨旭东, 陈亚军, 师春生, 等. 球磨工艺对原位合成碳纳米管增强铝基复合材料微观组织和力学性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(9):93-100.
- YANG X D, CHEN Y J, SHI C S, et al. Effect of ball-milling process on the microstructure and mechanical properties of *in situ* synthesized carbon nanotube reinforced aluminum composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(9):93-100.
- [18] YANG Y, WANG Z, ZHOU Y, et al. Synthesis of porous Si/graphite/carbon nanotubes@C composites as a practical high-capacity anode for lithium-ion batteries [J]. Materials Letters, 2017, 199:84-87.
- [19] SALAJKOVA M, VALENTINI L, ZHOU Q, et al. Tough nanopaper structures based on cellulose nanofibers and carbon nanotubes[J]. Composites Science & Technology, 2013, 87(9):103-110.
- [20] GAO H, HOU F, ZHENG X, et al. Electrochemical property studies of carbon nanotube films fabricated by CVD method as anode materials for lithium-ion battery applications[J]. Vacuum, 2015, 112:1-4.
- [21] KIM Y L, SUN Y K, LEE S M. Enhanced electrochemical performance of silicon-based anode material by using current collector with modified surface morphology[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(13):4500-4504.
- [22] 刘珍红, 孙晓刚, 陈珑, 等. 碳纳米管纸/纳米硅复合电极的锂离子电池性能[J]. 材料工程, 2018, 46(1):99-105.
- LIU Z H, SUN X G, CHEN L, et al. Performance of lithium ion batteries with carbon nanotube paper/nano silicon composite electrode[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(1):99-105.
- [23] 易健宏, 杨平, 沈韬. 碳纳米管增强金属基复合材料电化学性能研究进展[J]. 复合材料学报, 2016, 33(4):689-703.
- YI J H, YANG P, SHEN T. Research progress of electrical properties for carbon nanotubes reinforce metal matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(4):689-703.
- [24] ZHOU Z, XU Y, LIU W, et al. High capacity Si/DC/MWCNTs nanocomposite anode materials for lithium ion batteries [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 493(1/2):636-639.
- [25] ZHAO T K, JI X L, BI P, et al. *In situ* synthesis of interlinked three-dimensional graphene foam/polyaniline nanorod supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2017, 230:342-349.

基金项目:江西省科技厅科研项目资助(20142BBE50071)

收稿日期:2018-04-04;修订日期:2019-07-19

通讯作者:孙晓刚(1957—),男,教授,主要从事碳纳米管和锂离子电池方面的研究工作,联系地址:江西省南昌市红谷滩新区学府大道999号南昌大学前湖校区机电工程学院(330038),E-mail:xiaogangsun@163.com

(本文责编:王 晶)