

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.06.012

# 硅铜复合物电化学储锂性能分析

董鹏<sup>1,2</sup>,周忠仁<sup>1,2</sup>,华一新<sup>1</sup>,张英杰<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院,昆明 650093;  
2. 锂离子电池及材料国家地方联合工程实验室,昆明 650093)

**摘要:**以 Cu<sub>3</sub>Si/Si 复合物为锂离子电池负极材料,研究 Cu<sub>3</sub>Si 组分对活性物质 Si 的电化学储锂性能的影响。结果表明,Cu<sub>3</sub>Si 并无储锂能力,但能够提升活性物质 Si 的循环和倍率性能。在 200 mA/g 充放电流密度下,负极首次嵌锂比容量为 1 345 mAh/g,首次库伦效率为 88.37%,经过 100 次循环后,材料的可逆比容量为 698.7 mAh/g。Cu<sub>3</sub>Si/Si 负极在 200、500、1 000 mA/g 电流密度下比容量分别为 1 346.22、754.33 和 564.78 mAh/g。当电流密度重新回到 200 mA/g 时,可逆比容量仍高达 1 030.58 mAh/g,体现出了良好的倍率性能。

**关键词:**硅铜复合物;储锂性能;锂离子电池负极

中图分类号:TG146.2;TB34

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)06-0062-04

## Analysis on Electrochemical Lithium-storage Performance of Si-Cu Composite

DONG Peng<sup>1,2</sup>, ZHOU Zhong-ren<sup>1,2</sup>, HUA Yi-xin<sup>1</sup>, ZHANG Ying-jie<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;  
2. National and Local Joint Engineering Laboratory for Lithium-ion Batteries and Materials Preparation Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Effect of Cu<sub>3</sub>Si component on electrochemical lithium-storage performance of active silicon was studied with Cu<sub>3</sub>Si/Si composite as lithium-ion battery anode. The results suggest that Cu<sub>3</sub>Si component is inactive to lithium insertion, but can improve cycling and rate capacities of active silicon material. The first lithiation specific capacity of anode is 1 345 mAh/g with initial columbic efficiency of 88.37% under charging/discharging current density of 200 mA/g. After cycling for 100 times, reversible specific capacity of anode is as high as 698.7 mAh/g. Cu<sub>3</sub>Si/Si anode exhibits excellent rate capacities with specific capacity of 1 346.22, 754.33 and 564.78 mAh/g at current density of 200, 500 and 1 000 mA/g, respectively. As current returns to 200 mA/g, reversible specific capacity is 1 030.58 mAh/g.

**Key words:** Si-Cu composite; lithium-storage capacity; lithium-ion battery anode

锂离子电池具有工作电压高、循环寿命长、能量密度大、放电平稳、质量轻、无记忆效应和绿色环保等优势,是现阶段应用最广泛的储能技术之一<sup>[1]</sup>。锂离子电池电芯主要由正极材料、负极材料、有机电

解液、电极辅材(箔材、导电剂和粘结剂)和电池辅料(胶带、极耳、铝塑膜/铝壳等壳体)组成<sup>[2]</sup>,而研发兼具高能量密度和高安全性能的正负极材料是提升动力电池综合性能的关键所在。目前,作为商业化应

收稿日期:2019-12-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51804148);云南省应用基础研究计划项目(2018FD038)

作者简介:董鹏(1980-),男,黑龙江双鸭山人,博士,教授;通信作者:周忠仁(1989-),男,山东滕州人,讲师

用的锂离子电池负极材料主要是石墨类碳材料,理论比容量仅有 372 mAh/g,难以满足高比容量锂离子电池的需求。作为负极替代材料,硅由于具有更高的理论质量比容量(4 200 mAh/g)和体积比能量(9 700 mAh/cm<sup>3</sup>),嵌锂电位低、储量丰富等优点,被视为下一代锂离子电池负极的理想材料<sup>[3]</sup>。然而,硅负极在实际嵌脱锂过程中仍不可避免地存在着巨大的体积膨胀效应(约 300%),导致循环稳定性差,以及弱导电性导致电子传输困难等问题,使得硅负极的应用受到极大限制。利用纳米硅与金属复合对硅进行改性,构成导电网络结构以及特定微观结构来缓冲活性物质硅在充放电过程中的体积膨胀<sup>[4]</sup>,稳定材料的结构。CHAE 等<sup>[5]</sup>通过喷雾干燥法合成了 FeCuSi 三元复合材料,在 0.3 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下可逆面积比容量高达 3.4 mAh/cm<sup>2</sup>。WANG 等<sup>[6]</sup>利用氢电弧等离子体法制备了 Si-Ni 合金,首次可逆比容量高达 1 304 mAh/g。SUK 等<sup>[7]</sup>采用二次电沉积和氢气鼓泡模板相结合制备了 Si-Cu 合金薄膜,在 0.1C 电流密度下循环 100 次后比容量高达 1 628 mAh/g。LOKA 等<sup>[8]</sup>通过高能球磨法制备了 Si/NiTi 复合物,经过 50 次循环后容量保持率仍高达 90%以上。

上述研究成果表明,采用金属复合硅构成 Me-Si 合金型复合材料,能够显著提升硅的电化学储锂性能。在合成硅基复合材料方法上普遍通过多种制备方法或者多种手段对材料进行优化,然而,上述方法仍普遍面临着对设备依赖程度高、技术较为复杂等缺点,导致硅基复合材料的生产成本居高不下。本文提出的熔盐电解法制备硅基复合材料提供了一条新的思路。该方法具有流程短、生产成本低等优势<sup>[9]</sup>,通过调节电极两端的槽电压、工作温度、时间等可控参数,能够获得具有特殊形貌的纳米级硅基复合材料,如硅锗、硅镍、硅碳复合材料等<sup>[10-13]</sup>。因此,本文以熔盐电解 CuO/SiO<sub>2</sub> 为原料制备的 Cu<sub>3</sub>Si/Si 复合材料为锂离子电池负极材料,重点研究硅铜负极材料的电化学储锂性能,考察 Cu<sub>3</sub>Si 合金组分在活性物质 Si 充放电过程中的作用。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验原料

硅铜复合物采用熔盐直接电解还原 CuO/SiO<sub>2</sub> 混合氧化物制备。电解采用等摩尔比的 CaCl<sub>2</sub>-NaCl 熔融盐为电解液,以预制备的 CuO、SiO<sub>2</sub> 混合氧化物为电解阴极,石墨棒为阳极。其中 CuO、SiO<sub>2</sub> 的质

量比为 1:1。通过在阴阳极两端施加 2.8 V 槽电压、电解温度 700 ℃、氩气保护气氛下通电 5 h 后,通过物相检测,获得电解产物为 Cu<sub>3</sub>Si 和 Si 的复合物。ICP-AES 检测结果表明,硅铜复合物中硅和铜的含量分别为 53.7% 和 46.3%。

### 1.2 电池组装与储锂性能测试

按照文献[14]的方法在手套箱内组装成 CR2016 型纽扣电池,以恒电流充放电方式进行储锂性能测试。具体参数为:测试电池循环性能时,电压范围 0.01~1.5 V,充放电电流密度为 200 mA/g;测试电池倍率性能时,电压范围 0.01~1.5 V,电流密度分别为 200、500、1 000 和 2 000 mA/g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 容量电压曲线分析

图 1 为硅铜负极在充放电电流密度为 200 mA/g 下的容量电压曲线。从图 1 可以看出,当负极在首次嵌锂过程中电压呈现出直线下降并在 0.05 V 附近出现一个平缓的放电平台,根据文献报道<sup>[14]</sup>,该平台是典型的单质硅的嵌锂过程。经过首次嵌锂后,晶体硅与金属锂进行合金化,生成非晶态的硅锂合金。同时,在首次嵌锂过程中并未发现 Cu<sub>3</sub>Si 的嵌锂峰,说明 Cu<sub>3</sub>Si 合金组分对于金属锂来说无电化学反应活性,几乎没有储锂能力。随着首次脱锂过程的进行,分别在 0.32 V 和 0.46 V 附近出现两个特征峰,对应的是非晶态的锂硅合金脱锂反应过程。经首次循环后,活性物质硅逐步转化为非晶态。在第二次循环过程中,在 0.2 V 附近出现的特征峰指的是非晶态硅的嵌锂过程,之后生成非晶态的硅锂合金。上述结果与文献报道一致<sup>[15]</sup>。

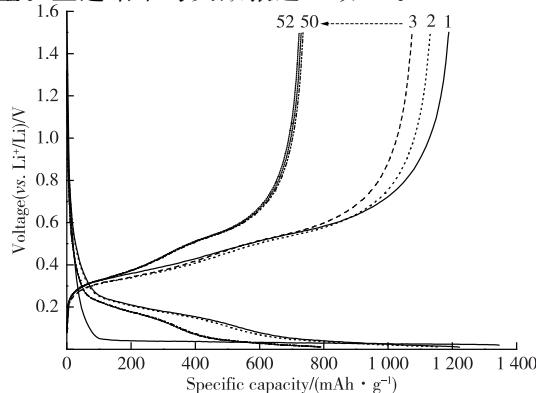


图 1 Cu<sub>3</sub>Si/Si 负极容量电压曲线  
(电流密度 200 mA/g、电压范围 0.01~1.5 V)  
Fig. 1 Specific capacity voltage plots of Cu<sub>3</sub>Si/Si anode  
(current density 200 mA/g, voltage 0.01~1.5 V)

根据图1中记录的容量电压曲线可以看出,当Cu<sub>3</sub>Si/Si负极在200 mA/g下嵌脱锂时,首次嵌锂比容量高达1 345 mAh/g,首次脱锂比容量为1 188.64 mAh/g,首次库伦效率为88.37%。在第二次循环过程中,嵌锂比容量为1 221.3 mAh/g,脱锂比容量为1 132.1 mAh/g,库伦效率提升至92.7%。当循环至50圈后,负极材料的嵌锂比容量为793.84 mAh/g,脱锂比容量为735.26 mAh/g,库伦效率为92.62%。

## 2.2 循环性能分析

图2为Cu<sub>3</sub>Si/Si负极在200 mA/g充放电流密度下循环100圈过程中记录的嵌锂比容量和库伦效率随循环次数的变化图。从图2可以看出,Cu<sub>3</sub>Si/Si在前两次循环过程中,嵌锂容量从首次1 347.3 mAh/g降低至1 178 mAh/g,容量衰减率高达12.6%。造成容量衰减的原因可以归结于活性物质硅在前期充放电过程中电解液的分解、SEI的形成,以及硅首次嵌锂时的不可逆反应消耗了部分锂<sup>[16]</sup>。当负极经历前两次循环后,从第3次开始,嵌锂比容量从1 107.98 mAh/g缓慢降低至第100次时的698.7 mAh/g,在此阶段,库伦效率均大于90%,平均容量衰减率低至0.38%/圈。

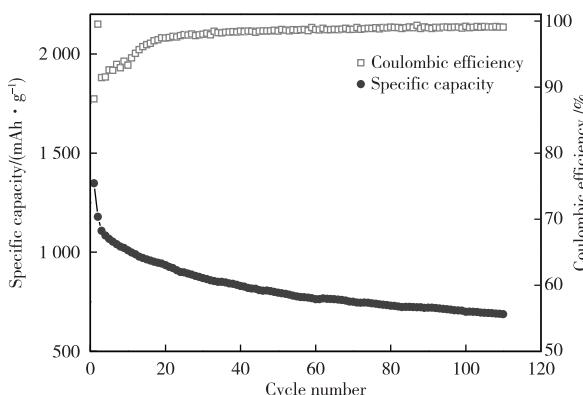


图2 Cu<sub>3</sub>Si/Si负极循环性能

Fig. 2 Cycling performance of Cu<sub>3</sub>Si/Si anode

## 2.3 倍率性能分析

图3为Cu<sub>3</sub>Si/Si负极分别在200、500、1 000和200 mA/g放电时的比容量曲线图。可以看出,Cu<sub>3</sub>Si/Si负极在200 mA/g放电电流密度下初始比容量为1 346.22 mAh/g,经过20次循环后,电池可逆比容量为1 024.1 mAh/g。当负极在500 mA/g放电时,电池经20次循环后,放电比容量为754.33 mAh/g;在较大电流密度1 000 mA/g下,比容量衰减至564.78 mAh/g左右,当高倍率放电结束、电流密度重新回到200 mA/g时,负极的可逆比容量可以恢

复到1 030.58 mAh/g,说明材料具有良好的倍率性能。分析其原因,可以归因于金属Cu具有优异的导电性能,与Si进行合金化生成Cu<sub>3</sub>Si后,也能够增加复合材料的导电能力,有利于增强负极材料与导电基底的电接触和电子的快速传输;同时,Cu<sub>3</sub>Si合金作为惰性组分并未参与嵌锂过程,能够作为缓冲基质来缓冲活性材料Si在电化学储锂过程中所产生的体积变化、提升材料的机械稳定性能。

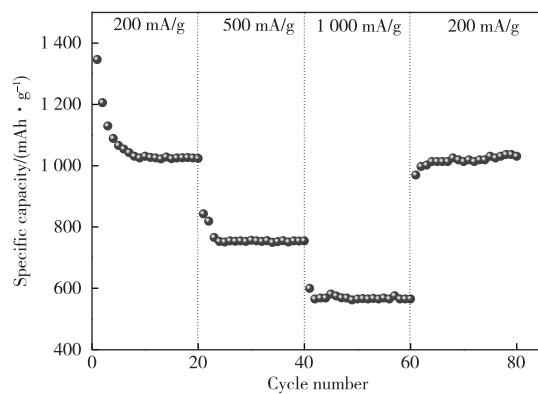


图3 Cu<sub>3</sub>Si/Si负极倍率性能

Fig. 3 Rate capacity of Cu<sub>3</sub>Si/Si anode

## 3 结论

1)以铜含量46.3%、硅含量53.7%的Cu<sub>3</sub>Si/Si复合物为储锂原料,研究了硅铜复合物的电化学储锂性能。结果表明,Cu<sub>3</sub>Si合金组分的加入能够显著改善活性物质Si的储锂能力。在200 mA/g电流密度下,材料的首次嵌锂比容量为1 345 mAh/g,首次脱锂比容量为1 188.64 mAh/g,首次库伦效率高达88.37%。经过100次循环后,材料的可逆比容量为698.7 mAh/g。在第3~100次循环过程中,可逆比容量衰减率仅有0.38%/次。

2)Cu<sub>3</sub>Si组分的加入能够提升负极的导电性能,体现出良好的倍率性能。Cu<sub>3</sub>Si/Si负极分别在200、500、1 000 mA/g电流密度下嵌锂比容量分别为1 346.22、754.33和564.78 mAh/g。当放电电流密度重新回到200 mA/g时,可逆比容量仍高达1 030.58 mAh/g。

## 参考文献

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chemistry of Materials, 2015, 22(3):587-603.
- [2] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J].

- Nature Reviews Materials, 2016, 1(4):16013-16024.
- [3] WU H, CUI Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries[J]. Nanotoday, 2012, 7(5):414-429.
- [4] WEI J Z. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1):13-24.
- [5] CHAE S, KO M, PARK S, et al. Micron-sized Fe-Cu-Si ternary composite anodes for high energy Li-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(4):1251-1257.
- [6] WANG Z, TIAN W H, LIU X H, et al. Nanosized Si-Ni alloys anode prepared by hydrogen plasma-metal reaction for secondary lithium batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 100(1):92-97.
- [7] SUK J D, KIM D Y, KIM D W, et al. Electrodeposited 3D porous silicon/copper films with excellent stability and high rate performance for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (8): 2478-2481.
- [8] LOKA C, YU H T, LEE K S, et al. Nanocomposite Si/(NiTi) anode materials synthesized by high-energy mechanical milling for lithium-ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 244: 259-265.
- [9] CHEN G Z, FRAY D J, FARTHING T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407:361-364.
- [10] XIAO W, ZHOU J, YU L, et al. Electrolytic formation of crystalline silicon/germanium alloy nanotubes and hollow particles with enhanced lithium-storage properties [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2016, 55:7427-7431.
- [11] FANG S, WANG H, YANG J Y, et al. Formation of Si nanowires by the electrochemical reduction of porous Ni/SiO<sub>2</sub> blocks in molten CaCl<sub>2</sub>[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 89:1-6.
- [12] ZOU X L, JI L, LU X G, et al. Facile electrosynthesis of silicon carbide nanowires from silica/carbon precursors in molten salt[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):9978-9990.
- [13] 周忠仁, 张英杰, 华一新, 等. 熔盐电解 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 制备硅钛合金的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(1): 36-39.
- ZHOU Z R, ZHANG Y J, HUA Y X, et al. Study on electrochemical preparation of Si-Ti alloy from SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> in molten salt[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(1):36-39.
- [14] 张英杰, 周忠仁, 董鹏, 等. 钛含量对硅钛复合物储锂容量的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(4):71-74.
- ZHANG Y J, ZHOU Z R, DONG P, et al. Influence of titanium concentration on lithium-storage performance of silicon-titanium composite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4):71-74.
- [15] ZUO X X, ZHU J, MÜLLER-BUSCHBAUM P, et al. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review[J]. Nano Energy, 2017, 31:113-143.
- [16] LIMTHONGKUL P, JANG Y I, DUDNEY N J, et al. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage[J]. Acta Materialia, 2003, 51(4):1103-1113.
- [17] YOON S, LEE S L, KIM H, et al. Enhancement of capacity of carbon-coated Si-Cu<sub>3</sub>Si composite anode using metal-organic compound for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2):1319-1323.