

SiO 的电化学性能及其电极过程动力学研究

赵薇 黄可龙* 刘素琴 张建峰
(中南大学化学化工学院,长沙 410083)

摘要: 本文采用恒流充放电考察 SiO 的电化学性能,并在 0.5 MHz 至 0.001 Hz 的频率范围内,通过交流阻抗技术研究 SiO 电极在首次嵌锂反应中的电极过程。对不同电压区间下测得的交流阻抗图谱,提出不同的等效电路模型并对结果进行了拟合。通过拟合结果,探讨了 SiO 电极过程动力学以及嵌锂过程中电极界面的变化特性。

关键词: SiO; 交流阻抗; 锂离子电池; 电极动力学

中图分类号: O613.72; TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)09-1593-06

Electrochemical Performance and Electrode Kinetics of SiO Anode

ZHAO Wei HUANG Ke-Long* LIU Su-Qin ZHANG Jian-Feng
(College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The electrochemical performance of SiO was investigated with galvanostatic charge-discharge cycling. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using a two-electrode system in a frequency range from 0.5 MHz to 0.001 Hz was conducted on SiO electrode. Different equivalent circuits were proposed for fitting the experimental results at different voltages. According to the fitting results, the kinetic of Li-ion insertion at SiO and its evolution property of surface/interface during the first discharging operation were discussed.

Key words: SiO; electrochemical impedance spectroscopy; lithium ion battery; electrode kinetics

0 引言

目前,锂离子电池负极材料以石墨化碳材料为主,但因其存在比容量低、易发生有机溶剂共嵌入等缺点,已经不能满足高容量可充放电电池的需求。因此,有必要寻求一种新型高容量的负极材料。研究表明某些一氧化物如 SnO、SiO 和 MnO 可作为锂离子电池负极材料。相比于其他氧化物, SiO 的理论嵌锂容量超过 $1400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,是一种很有潜力的锂离子电池负极材料^[1-3]。尽管具有以上优势,但 SiO 负极的商业化应用还存在一些目前难以解决的问题。首先,硅基材料脱嵌锂反应体积膨胀/收缩变化大,造成活性材料的机械稳定性降低,逐渐粉化

失效,导致循环性能差;此外其电子电导率低是限制商业化的另一因素^[4,5]。

为了提高 SiO 电极的循环稳定性,有必要对其脱嵌锂机理进行研究。Yang^[6]研究了不同含氧量(SiO_{0.8}、SiO、SiO_{1.1})和颗粒尺寸(20 nm、50 nm)的硅氧化物的电化学性能,3种材料均可与锂发生电化学反应, SiO_x 的首次可逆容量随着氧含量增加而下降,而循环稳定性则升高。Nagao^[7]等利用中子弹性散射方法研究了 SiO 以及锂化物的结构,结果表明 SiO 具有无定性结构, SiO 的嵌入容量为 $1594 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;另外,电化学合金化过程中,主要生成 LiSi 合金,部分锂消耗形成了 Li₂O。Miyachi^[8]分析了在充放电不同状态下 SiO 负极的结构,表明充放电过程

收稿日期:2007-05-28。收修改稿日期:2007-07-17。

国家自然科学基金资助项目(No.20576142)。

*通讯联系人。E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

第一作者:赵薇,女,24岁,硕士研究生;研究方向:功能材料及电化学。

Li_2O 和锂硅酸盐的生成一定程度上缓和了材料的体积膨胀。

本文从研究“电极/溶液”界面特性出发,通过恒流充放电测试了 SiO 电极的电化学性能,采用交流阻抗技术对 SiO 电极动力学过程进行研究,得到电极过程中各物理量的相关信息,并获得嵌锂过程中 SiO 电极的界面特性。

1 实验部分

物相分析采用 Rigaku D/max2550VB+18 kW 转靶 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha_1$),其靶电压为 40 kV,靶电流 300 mA,扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度为 $4.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 JSM-6360 LV 型扫描电镜分析电极充放电 20 次后的电极表面形貌。采用型号为 CT 2001A 的蓝电(LAND)系列电池测试系统测试了样品的电化学性能。

将球磨 10 h 所得的 SiO (上海试剂一厂,分析纯)粉末、乙炔黑与聚四氟乙烯按 65:20:15(质量比)混合均匀,调成膏状物均匀涂于约 1 cm^2 的不锈钢集流体上,将涂好的集流体置于真空干燥箱中 120°C 下烘干,用 DY-20 台式电动压片机(天津市科学仪器高新技术公司)以 20 MPa 压片制成电极片。电池组装在充满氩气保护的 MBRAUN 手套箱中进行, H_2O 和 O_2 体积分数均小于 10^{-6} 。以锂片作为负极,电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1),组装成模拟电池。然后在室温下,使用恒流充放电测试系统,在电压 $0\sim 2.5\text{ V}$ 间以 $25\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电测试。

用德国 Zahner 产电化学工作站(型号 IM6)进行交流阻抗测试。采用两电极体系,工作电极为 SiO ,对电极和参比电极均为锂片,扫描频率范围为 $0.5\text{ MHz}\sim 0.001\text{ Hz}$,正弦波振幅为 5 mV 。每次测量前均采用 $25\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度放电到一定电压,并在该电位下平衡 5 h,使固相中的 Li^+ 离子浓度达到平衡状态。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

图 1 所示为 SiO 样品粉末经过球磨后的 XRD 图。从图中可知, SiO 有 2 个较为明显的衍射峰,其强度低、明显宽化。对照 PDF 卡可知(卡号:75-0841),为无定型态的 SiO 。

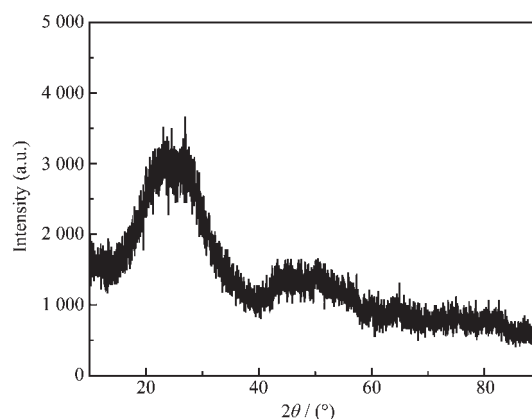


图 1 样品 SiO 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of SiO sample

2.2 电化学测试

图 2(a)、(b)分别为 SiO 电极在 $25\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下前 2 次充放电曲线及其对应的微分容量曲线。

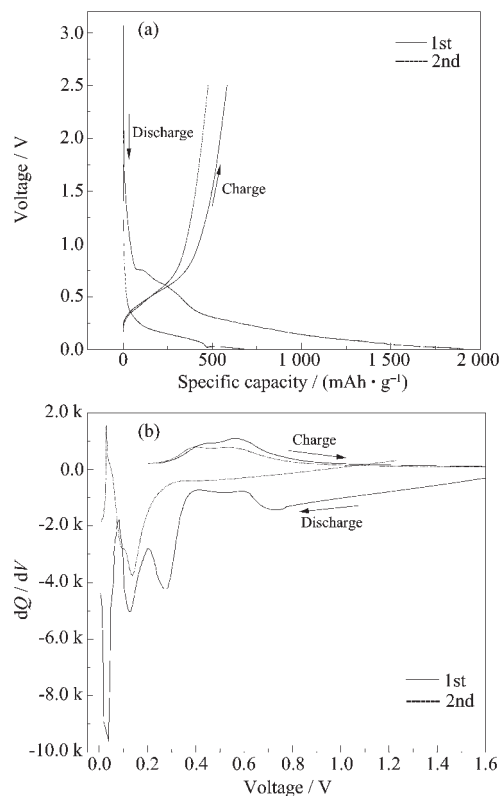


图 2 SiO 电极的前两次充放电曲线(a)及其微分容量曲线(b)

Fig.2 Discharge and charge curves of SiO electrode (a) and the differential capacity curves (b) for the initial two cycles

由图 2(a)可知,在 $0\sim 2.5\text{ V}$ 电压范围内, SiO 的首次放、充电比容量分别为 $1905.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 582

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 充放电效率为 30.6%; 根据法拉第定律计算可得, 相当于在首次循环中嵌入 3.128 个锂, 即 $3.128\text{Li}+\text{SiO} \rightarrow \text{Li}_{3.128}\text{SiO}$ (其中部分锂消耗形成 SEI 膜), 而仅有 0.96 个锂可逆脱出 ($\text{Li}_{0.96}\text{Si} \rightarrow 0.96\text{Li}+\text{Si}$)。首次循环不可逆容量损失大, 主要是由于硅的氧化物在脱嵌锂的过程中生成了惰性 Li_2O ^[8], 以及有机电解液的不可逆分解消耗大量的 Li 源^[9]。根据微分容量曲线, 能更清楚地观察充放电过程中的平台位置。由图 2(b) 可见, 低于 0.4 V 电压范围内 SiO 样品首次放电曲线有 3 个较明显的宽峰, 代表电极反应是一个多相连续相变过程; 首次充电过程中, 0.2~0.7 V 之间的 2 个峰对应了 Li^+ 的脱出。此外, 对比前 2 次微分曲线可以看出 SEI 膜形成的电位区间为 0.6~1.0 V。

图 3(a) 所示为 SiO 电极的充放电循环性能曲线。可以看出, SiO 电极的循环性能差, 比容量明显衰竭。20 次循环后其充放电比容量分别为 81.3

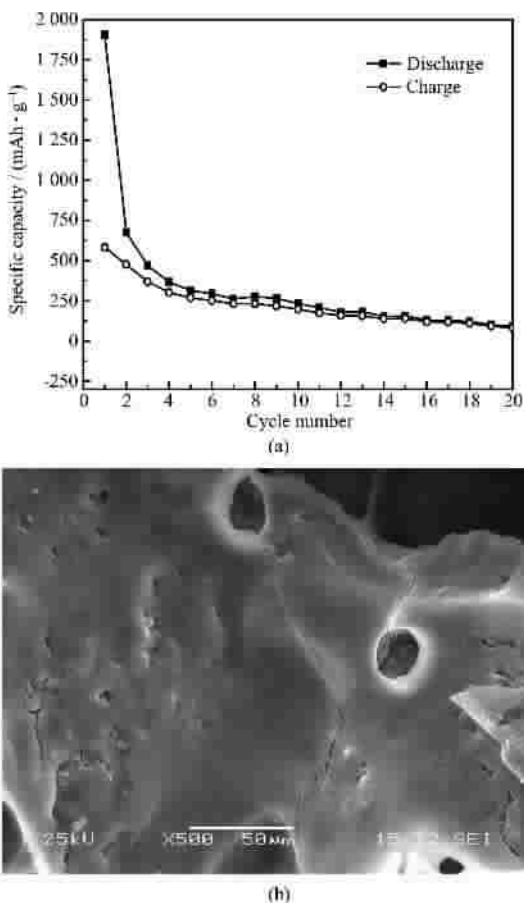


图 3 SiO 电极的循环性能曲线(a)和 20 次循环后的扫描电镜图(b)

Fig.3 Cycle performance curve of SiO electrode (a) and the SEM image after 20 charge-discharge cycles (b)

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $89.7 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 仅是首次比容量的 14% 和 5%。这主要归因于 SiO 与嵌入的 Li 形成合金的过程中, 体积严重膨胀, 从而导致活性物质结构破裂。这可由其 20 次循环后的扫描电镜图得到验证: 如图 3(b), 充放电 20 次后 SiO 电极形貌不太规则, 很多颗粒团聚成一大块, 且裂纹明显。此外, SiO 电极在循环 10 次后容量衰竭减缓, 这可能是由于生成的惰性成分 Li_2O 具有缓冲作用, 能在一定程度上抑制 SiO 的体积膨胀^[8]。

2.3 交流阻抗测试

交流阻抗技术是一种研究电极中锂脱/嵌动力学的常见方法, 可有效区分电极过程中各物理量和控制步骤。在此, 我们研究了在 3.285~0.124 V 电位区间内, Li^+ 嵌入 SiO 电极过程的阻抗变化特性。

图 4 给出了 SiO 粉末制备的新鲜电极在 3.285~1.224 V 不同电压下的阻抗图。由图可见, 交流阻抗谱图可分为 2 个部分: 高中频区是一段较大的半圆弧, 反映了负极锂片/电解液界面阻抗; 而其与实轴的交点表示的是与溶液本体电阻、电极材料之间的接触电阻相关的混合电阻(R_c)。低频区的斜线段对应 Warburg 阻抗, 反映了 Li^+ 在固相中的扩散过程, 更低频区的斜线并非呈理想状态下的 45° , 反映了 Li^+ 在晶格中的累积。从图 4 看出, 在此电压区间, 随着电压的降低斜线斜率接近 1, 是因为电极电势的降低导致 Li^+ 所受电场作用力减小, 从而引起 Li^+ 扩散程度降低, 减少了其在体相中的累积。

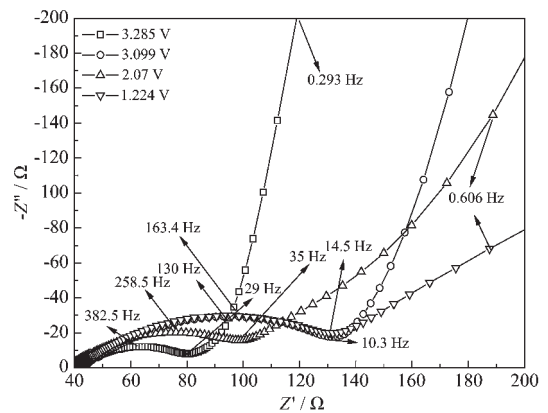


图 4 SiO 电极在首次放电过程中 3.285~1.224 V 电压下的 EIS 曲线

Fig.4 Family of Nyquist plots for SiO electrode at different voltages (3.285~1.224 V) during the first discharging cycle

图 5 (a)、(b) 分别表示 1.059~0.523 V 与 0.429~0.124 V 电压范围内的交流阻抗图。相比于高电压

区间,此时阻抗谱图在高频区出现一个被压缩的小半圆,表示 SiO 电极表面 SEI 膜的容抗弧;另外,在中低频区有一段不完整的圆弧,对应的是 SiO 电极界面的电荷传递电阻和双电层电容。对照图 2(b)可知,在 1.059~0.523 V 内为 SEI 表面膜形成区,而低于 0.429 V 为 SiO 的嵌脱锂区间。

为了更精确地给出各电极过程动力学参数,对以上 EIS 图提出了拟合用等效电路图。根据图 5,在电压为 3.285~1.224 V 间提出如图 6(a)所示的等效电路图,并以 ZView2 软件对实验结果进行了拟合。以 1.224 V 下测得的阻抗值为例,其拟合的结果如

图 6(a')。需要指出的是,由于高中频区域的半圆有不同程度的压缩,不是纯粹的电容行为,因此我们采用常相角元件(CPE)描述电极中的阻抗行为。溶液中的导电性用溶液电阻 R_e 表示; R_{Li} 和 R_{Li} 反映 Li^+ 在 SEI 膜中的迁移与“Li/SEI”膜界面电荷传递电阻与双电层电容^[10],而离子在固体中的扩散可视为平面电极的半无限扩散,用 Warburg 阻抗 Z_w 描述。以如图 6(b)所示的等效电路图对 1.059~0.124 V 区间测得的阻抗谱图进行拟合,0.124 V 拟合结果如图 6(b')。其中, $C_f//R_f$ 描述的是 Li^+ 在表面膜中的迁移, $C_{dl}//R_{ct}$ 表示其在表面膜与活性物质界面的电荷传

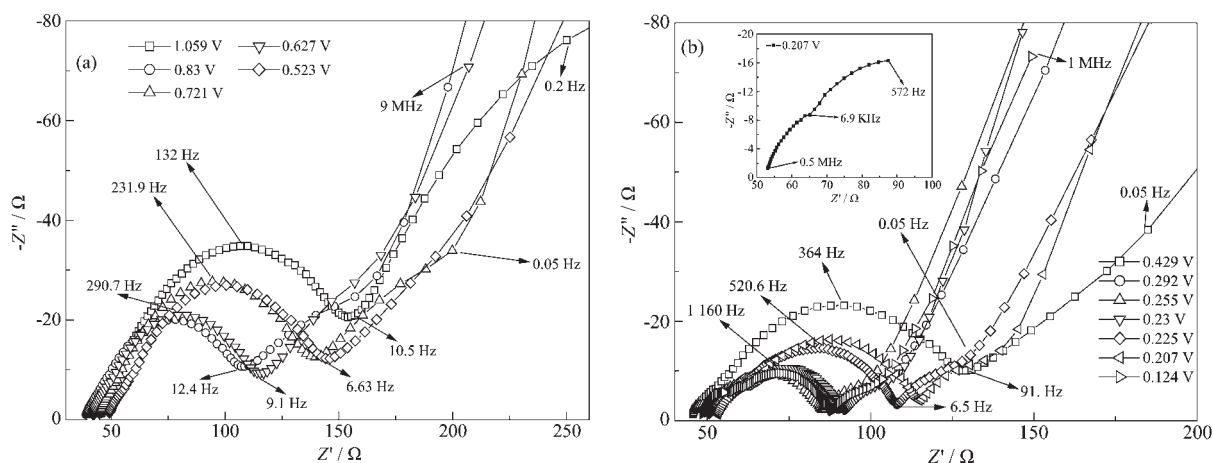


图 5 SiO 电极在首次放电过程中 1.059~0.523 V(a)与 0.429~0.124 V(b)电压下的 EIS 曲线

Fig.5 Family of Nyquist plots for SiO electrode at 1.059~0.523 V (a) and 0.429~0.124 V (b) during the first discharging cycle

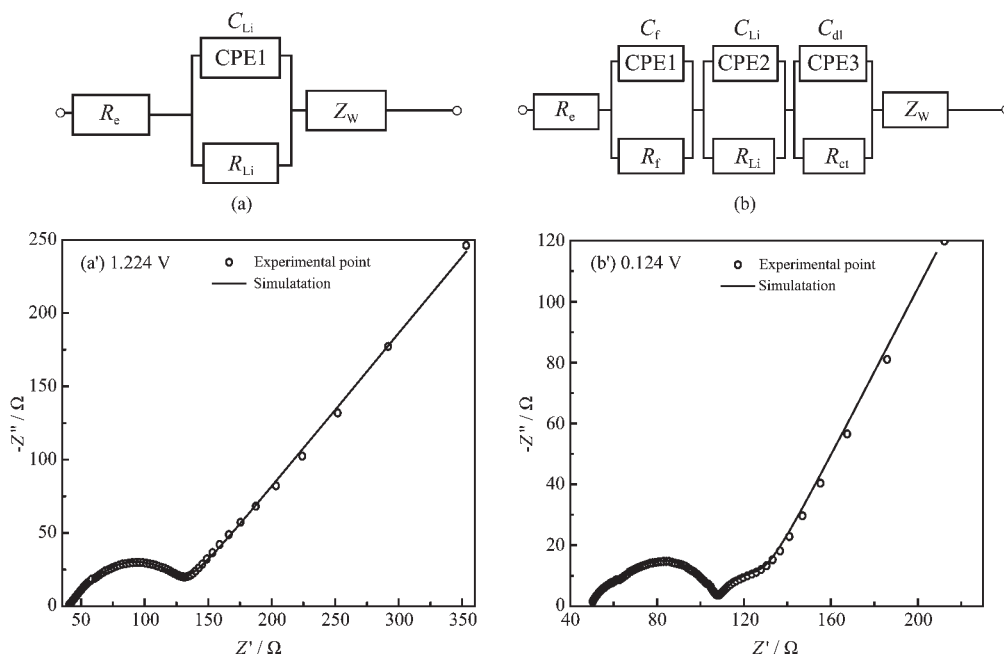


图 6 交流阻抗图谱及其拟合等效电路

Fig.6 Nyquist plots of SiO at 1.224 V (a'), 0.124 V (b'); and the equivalent circuits for different voltages

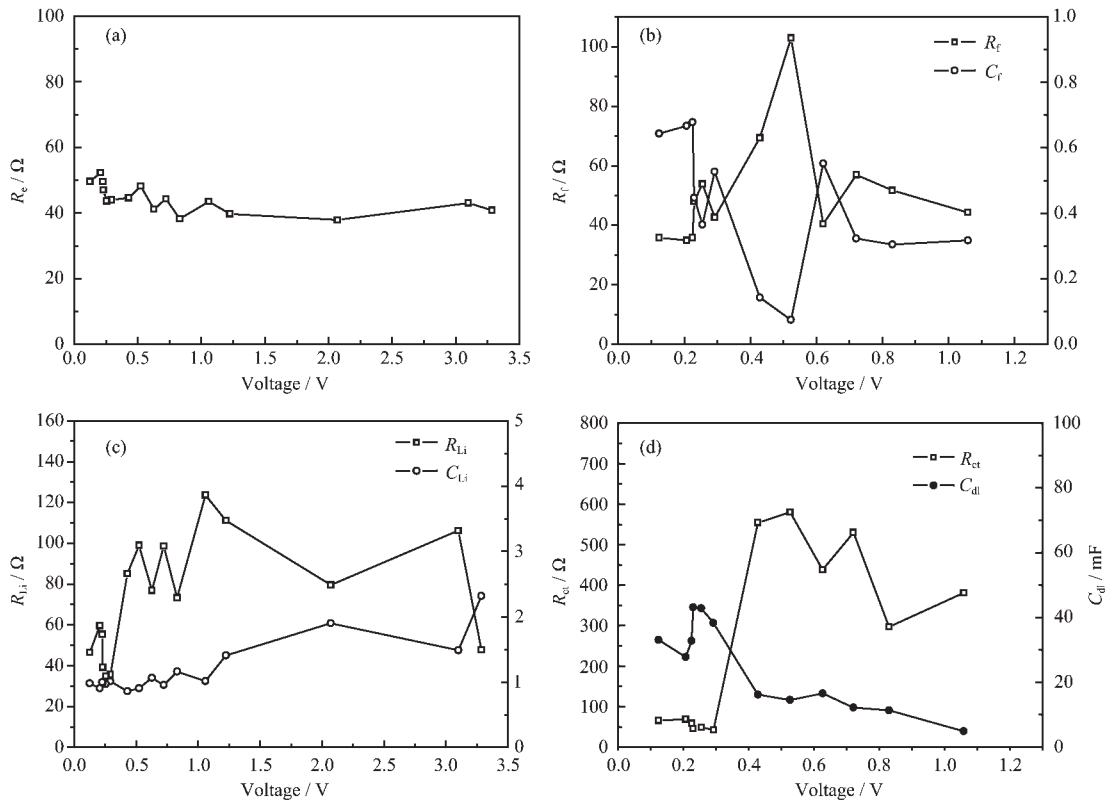
递。

图 7 给出了各元件的拟合结果。由图可见,在整个放电过程中, R_e 基本保持不变 (图 7a), 根据 3.285~1.224 V 间的交流阻抗图谱, 可见此电压区间 SiO 电极没有形成 SEI 膜, 故拟合结果中 $R_f//C_f$ 仅出现在 1.059~0.124 V 区间。由 b 图知, R_f 在高于 0.523 V 范围呈增大趋势, 随后逐渐减小并趋于稳定; 而电容变化趋势相反。SEI 膜电阻与电容应符合公式:

$$R = \rho l / S \tag{1}$$

$$C = \epsilon S / l \tag{2}$$

l 为 SEI 膜厚度, S 为电极面积, ρ 和 ϵ 分别为 SEI 膜的电阻率和介电常数。1.059~0.523 V SEI 膜不断增厚, 从而增大了膜电阻。而在低电压区域, Li-Si 合金的形成导致体积膨胀, 并加剧材料的表面粗糙程度, 电极的真实面积增大; 嵌锂过程持续一段时间, S 趋于恒定, 表现为图中 R_f 先降低后趋于恒定。



(a) R_e ; (b) R_f and C_f ; and (c) R_{Li} and C_{Li} ; (d) R_{ct} and C_{dl}

图 7 以等效电路进行拟合的结果

Fig.7 Results by fitting the impedance data with the equivalent circuit

$R_{Li} // C_{Li}$ 是来自 SEI 膜及电荷传递电阻两方面共同作用的结果。如前文所述, 膜电阻与电容、膜厚 l 、电极面积 S 相关; 另外, R_{ct} 不仅受电极结构变化的影响, 还与电极表面发生的氧化还原作用有关, 而 C_{dl} 的值正比于表面积和电容率、且与双电层厚度成反比^[1]。负极锂片 R_{Li} 与 C_{Li} 变化较为复杂, 且不属于本文研究范围, 故在此不另外讨论。

在 1.059~0.523 V 区间, 随着电位的降低, 电荷传递电阻 R_{ct} 逐渐增大, 这归因于 SEI 膜的形成及膜增厚的程度而导致的电荷移动阻力增加; 而 C_{dl} 持续增大与双电层电容活性提高有关。低电压

0.429~0.124 V 下为嵌锂反应区间, 此范围内, R_{ct} 减小, 而 C_{dl} 整体呈增大趋势。这是因为大的 SiO 颗粒裂解为许多小颗粒, 电极表面积增大, 而 $R_{ct} \propto 1/S$, $C_{dl} \propto S^{1/2}$, 所以出现上述规律。此外, 0.25 V 附近 C_{dl} 的减小可能是因为嵌锂反应大量消耗 Li^+ , 从而界面双电层电荷数减小。

图 8 给出了 n_f, n_{Li} 与 n_{dl} 的拟合结果。 n_{Li} 值较为稳定, 在 0.58~0.65 之间波动; 而在放电过程中, 与 SiO 电极特性有关的 n_f 与 n_{dl} 值变化明显, 与文献^[13]中报道的 Si 薄膜电极相比, SiO 颗粒电极表面的不均匀性程度大, 故其界面反应更为复杂。电极表面

的不均匀导致形成的 SEI 膜呈疏松、多孔状,从而反映此偏差的弥散指数 n_f 波动较大。结合图 2(a)可知,在 0.8 V 附近有一小段平台,对应于形成 SEI 膜,而在 0.4 V 以下较平缓的斜坡对应于 Li_xSi 相的生成;而此区间 n_{dl} 波动小,表明生成的 SEI 膜与 Li_xSi 相结构稳定。

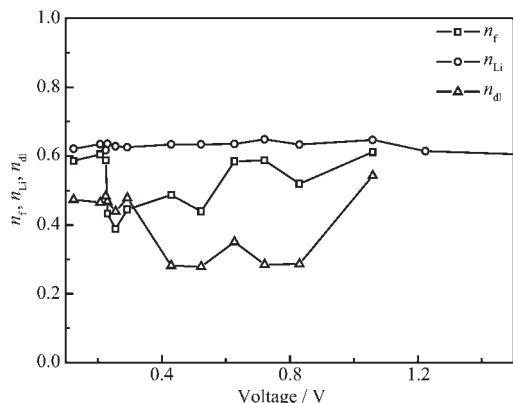


图 8 以等效电路得到的关于 n_f 、 n_{Li} 和 n_{dl} 的拟合结果

Fig.8 Circuit elements: n_f , n_{Li} and n_{dl} as a function of cell voltage obtained by fitting the impedance data

3 结 论

SiO 电极的首次放、充电比容量分别为 $1905.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $582 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 20 次充放电循环后, 电极比容量明显衰竭, 充放电比容量不到 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。交流阻抗研究表明, 在 $3.285\sim 1.224 \text{ V}$ 电压区内, 观察不到 SiO 电极电荷传递电阻和表面膜电阻; 按照电极过程提出了等效电路, 并以此对实验结果进行拟合。首次嵌锂反应电极过程中, 相比于 Si 薄膜电极, SiO 颗粒电极界面反应复杂。不同嵌锂电位

下, R_f 与 R_{ct} 的变化受 SEI 膜的形成、膜厚以及生成 Li_xSi 相的嵌锂反应控制。

参考文献:

- [1] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. *Science*, **1997**,**276**:1395~1397
- [2] Idota Y, Mineo Y, Matsufuji A, et al. *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **1997**,**65**:717~719
- [3] Morimoto H, Tatsumisago M, Minami T. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**4**(2):A16~A18
- [4] Dimov N, Fukuda K, Umeno T, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **147**:227~233
- [5] Hatchard T D, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**: A1628~A1635
- [6] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**152~153**:125~129
- [7] Nagao Y, Sakaguchi H, Honda H, et al. *J. Electrochemical Society*, **2004**,**151**(10):A1572~A1575
- [8] Miyachi M, Yamamoto H, Kawai H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**:A2089~2091
- [9] Klausnitzer B. *Thesis for the Doctorate of University of Ulm.*, **2000**.
- [10] LIU Su-Qing(刘素琴), LI Shi-Cai(李世彩), HUANG Ke-Long(黄可龙). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2007**, **65**(1):10~16
- [11] Dimov N, Kugino S, Yoshio M. *Electrochimica Acta*, **2003**, **48**:1579~1587
- [12] Orsini F, Dolle M, Tarascon J M. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**:213~221
- [13] Kulova T L, Skundin A M, Pleskov Y V, et al. *J. Electroanalytical Chemistry*, **2007**,**600**:217~225