

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520110153672

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

锂离子电池硅/碳负极材料的研究

The Study of Si/C Composites Anode for Lithium-ion Battery

陈丁琼

指导教师姓名: 赵金保 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 06 月

锂离子电池硅碳负极材料的研究

陈丁琼

指导教师 赵金保 教授

厦门大学

The Study of Si/C Composites Anode for Lithium-ion Battery



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen

University for the Degree of

Doctor of Science

By Dingqiong Chen

This work was carried out under the supervision of

Prof. Jinbao Zhao

At

Department of Chemistry, Xiamen University

Xiamen, Fujian, P.R.China

June, 2017

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

本人声明该学位论文不存在剽窃、抄袭等学术不端行为,并愿意承担因学术不端行为所带来的一切后果和法律责任。

声明人 (签名):

指导教师 (签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文,并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版),允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索,将学位论文的标题和摘要汇编出版,采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于:

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文,
于 年 月 日解密,解密后适用上述授权。

() 2. 不保密,适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文,未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的,默认为公开学位论文,均适用上述授权。)

声明人(签名):

200 年 月 日

摘要

本论文主要从多孔硅/碳复合材料的结构出发，开展了如下四部分工作：（1）多孔 Si/C 复合材料的制备与性能研究；（2）聚乙烯醇凝胶法制备 Si/CNT/C 复合材料；（3）相反转法制备 Si/CNT/C 复合材料；（4）Cu²⁺辅助制备无粘结剂 Si/G/C 复合电极。

（1）多孔 Si/C 复合材料的制备与性能研究

本部分工作通过制备不同结构的多孔 Si/C 复合材料，比较单一碳基体复合材料和多元碳基体复合材料的性能，确定开展多元 Si/C 复合材料的研究方向。

（2）聚乙烯醇凝胶法制备 Si/CNT/C 复合材料

本部分工作选用聚乙烯醇凝胶作为碳源，制备得到硅/碳纳米管/碳复合材料。在复合材料中，碳纳米管构建的多孔骨架，不仅为硅的体积膨胀提供孔隙，缓解硅体积膨胀产生的应力，还有利于提高材料整体的导电性；聚乙烯醇凝胶在碳化过程中固定了碳纳米管和硅颗粒的位置，保证硅颗粒与碳纳米管以及碳纳米管之间良好的连接，避免普通碳源在高温下熔融而造成碳在复合材料中分布不均的问题，此外，聚乙烯醇凝胶碳化得到的更为致密稳定的碳层对提高循环过程中复合材料结构的稳定性起了重要作用。通过此方法制备得到的硅/碳纳米管/碳复合材料表现出优异的电化学性能：首圈放电容量~800 mAh g⁻¹，在 0.1 C 的充放条件下经过 100 圈循环，容量的保持率为 97%。

（3）相反转法制备 Si/CNT/C 复合材料

本部分工作利用相反转法制备了硅/碳纳米管/碳复合材料。在复合材料中，碳纳米管构建得到多孔骨架，不仅作为硅体积膨胀的良好缓冲基体，而且极大地提高了复合材料的导电性；由聚丙烯腈碳化得到的无定形碳则作为碳纳米管骨架的“粘结剂”，用于稳定骨架，并进一步加强硅与碳纳米管之间连接。Si: CNT: PAN 投料比为 2: 2: 4 制备得到的复合材料表现出最佳的循环性能：首圈可逆容量~960 mAh g⁻¹，在 0.1 C 电流下循环 100 圈后，容量保持率为 79.1%。

（4）Cu²⁺辅助制备无粘结剂 Si/G/C 复合电极

在硅与氧化石墨烯混合溶液中加入铜离子，氧化石墨烯与铜离子络合聚集

形成三维多孔石墨烯网络，并将硅颗粒包裹在其中，将混合溶液滴在泡沫铜上，高温还原之后得到无粘结剂的硅/石墨烯/碳复合电极。复合电极中，泡沫铜的多孔结构提高了复合材料在集流体上的负载量，并为复合电极提供良好的导电支撑；石墨烯为复合材料提供良好的导电网络，并为硅的体积膨胀提供良好的弹性支撑；铜离子的加入有利于石墨烯与硅颗粒的均匀分散，并在高温处理过程中与硅颗粒反应生成 Cu_3Si 合金， Cu_3Si 合金相分布在硅颗粒中，提高了硅颗粒的导电性并在一定程度上削弱了硅颗粒的体积变化；体系中的无定形碳加强了硅与石墨烯之间以及石墨烯层之间的导电连接，有利于维持硅颗粒与石墨烯层间的电接触以及复合结构的稳定性。以泡沫铜为集流体直接制备得到的硅/石墨烯/碳复合电极表现出优异的电化学性能：首圈库伦效率达到 81%，0.1 C 电流密度下经过 100 圈充放后，容量基本没有衰减，保持在 $\sim 2200 \text{ mAh g}^{-1}$ ，1 C 电流密度下循环 100 圈后容量维持在 $\sim 1700 \text{ mAh g}^{-1}$ 。

关键词：锂离子电池；负极；多孔硅/碳复合材料；碳纳米管；石墨烯

Abstract

Based on the structure of porous Si/C composites, our work mainly focuses on the four parts: (1) the study of synthesis and properties of porous Si/C composites, (2) the preparation of Si/CNT/C composites by polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel method, (3) the preparation of Si/CNT/C composites by phase inversion, (4) the preparation of binder-free Si/G/C electrode assisted by Cu^{2+} .

(1) The study of synthesis and properties of porous Si/C composites

In this work, different structures of the porous Si/C composites based on silicon or carbon framework were synthesized respectively. The development of multi-carbon matrix Si/C composites, which the design idea of this thesis, is confirmed by compare the performance of single-carbon matrix and multi-carbon matrix Si/C composites.

(2) The preparation of Si/CNT/C composites by polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel method

A novel polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel method is developed to synthesize Si/CNT/C composites. In this unique structured Si/CNT/C composites, the CNT form a porous network acting both as conductive agent for electron transfer and buffer space to accommodate huge Si volume change during lithiation/delithiation process, while the Si nanoparticles and CNT are 'position' locked up by PVA hydrogel in a simple aqueous solution process, the coating layer of carbon carbonized from polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel is conducive to stabilize the interweaved composite structure. The Si/CNT/C composites exhibit an initial reversible capacity of nearly 800 mAh g^{-1} , an excellent capacity retention of 97.1% after 100 cycles at the rate of 0.1 C, and high capacity retention even at high current rate.

(3) The preparation of Si/CNT/C composites by phase inversion

The Si/CNT/C composites were fabricated by phase inversion method. In this unique structured Si/CNT/C composites, the porous skeleton established by CNT not only provides buffer space for silicon, but also makes a great contribution to the electrical conductivity of the composites; while, the carbonization of PAN mainly acts as "binder" to reinforce the stability of the skeleton, and further strengthens the connection between Si and CNT. Therefore, the Si/CNT/C composites with the feed

ratio of Si: CNT: PAN is 2: 2: 4 exhibit an initial reversible capacity of nearly 960 mAh g⁻¹, a relatively good capacity retention of 79.1% after 100 cycles at the rate of 0.1 C.

(4) The preparation of binder-free Si/G/C electrode assisted by Cu²⁺

Since the complexation between graphene oxide and copper ions, graphene oxide aggregates with silicon particles inside in the case of copper ion added, then binder-free Si/G/C composite electrode prepared through dropping-drying method directly.

In this unique structured Si/G/C electrode, the structure of copper foam improves both the loading of active materials and the conductivity of the electrode; graphenes build good conductive network, and provide good support for the elastic silicon volume expansion; copper ion is beneficial to the homogeneous dispersion of graphene and silicon, meanwhile, Cu₃Si alloy which generated from Cu and Si in high temperature disperses in silicon particles, improves the conductivity of silicon particles and reduces the volume variation of silicon particles to a certain extent; the conductive carbon is conducive to strengthen the electrical contact between silicon and graphene or graphene layers.

The prepared Si/G/C composite electrode exhibit an initial Coulun efficiency of 81%, an excellent retention capacity of ~2200 mAh g⁻¹ at 0.1 C after 100 cycles with no attenuation barely, moreover, it exhibit the retention capacity of ~1700mAhg⁻¹ at 1 C after 100 cycles.

Key word: lithium-ion batteries; anode; porous Si/C composites; carbon nanotube; graphene

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	I
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 锂离子电池的基本结构和工作原理.....	1
1.2.1 锂离子电池基本结构.....	1
1.2.2 锂离子电池的工作原理.....	3
1.3 锂离子电池负极材料.....	3
1.3.1 金属锂负极材料.....	4
1.3.2 碳负极材料.....	5
1.3.3 过渡金属氧化物负极材料.....	5
1.3.4 钛酸锂负极材料.....	5
1.3.5 合金类负极材料.....	6
1.4 硅基负极材料的研究现状和趋势	6
1.4.1 硅负极研究的意义.....	6
1.4.2 硅负极储锂机理及技术瓶颈.....	7
1.4.3 提高硅负极性能的途径.....	10
1.4.3.1 材料改性.....	10
1.4.3.2 粘结剂.....	17
1.4.3.3 电解液.....	18
1.5 本论文的研究思路和研究内容.....	18
第二章 实验技术与原理	27
2.1 实验主要试剂和仪器	27
2.1.1 实验主要试剂.....	27
2.1.2 实验用主要仪器.....	28
2.2 材料制备	31
2.2.1 活性材料制备.....	31
2.2.2 电极的制备及电池组装.....	31

2.3 材料的表征手段及原理.....	32
2.3.1 材料的结构测试技术.....	32
2.3.1 锂离子电池的电化学性能测试.....	35
第三章 多孔 Si/C 复合材料的制备与性能研究.....	40
3.1 引言.....	40
3.2 本章主要工作.....	40
3.3 实验部分.....	40
3.3.1 实验用硅原料的制备.....	40
3.3.2 以多孔硅为骨架的多孔硅/碳复合材料的制备.....	41
3.3.3 以多孔碳为骨架的多孔硅/碳复合材料的制备.....	41
3.3.4 硅/石墨烯/碳复合材料的制备.....	41
3.3.5 材料表征和电化学测试.....	42
3.4 结果与讨论.....	42
3.4.1 实验用硅原料的性质.....	42
3.4.2 以多孔硅为骨架的多孔硅/碳复合材料的性能.....	43
3.4.3 以多孔碳为骨架的多孔硅/碳复合材料的性能.....	45
3.3.4 硅/石墨烯/碳复合材料的性能.....	48
3.5 本章小结.....	50
第四章 聚乙烯醇凝胶法制备 Si/CNT/C 复合材料.....	52
4.1 引言.....	52
4.2 本章主要工作.....	53
4.3 实验部分.....	53
4.3.1 材料的制备.....	53
4.3.2 材料表征和电化学测试.....	54
4.4 结果与讨论.....	54
4.4.1 材料的形貌及结构表征.....	54
4.4.2 材料性能测试.....	60
4.5 本章小结.....	64
第五章 相反转法制备 Si/CNT/C 复合材料.....	67
5.1 引言.....	67
5.2 本章主要工作.....	67
5.3 实验部分.....	68

5.3.1 材料的制备.....	68
5.3.2 材料表征和电化学测试.....	69
5.4 结果与讨论.....	69
5.4.1 材料的形貌及结构表征.....	69
5.4.2 材料性能测试.....	75
5.5 本章小结.....	80
第六章 Cu²⁺辅助制备无粘结剂 Si/G/C 复合电极.....	84
6.1 引言.....	84
6.2 本章主要工作.....	84
6.3 实验部分.....	85
6.3.1 材料制备.....	85
6.3.2 材料表征和电化学测试.....	87
6.4 结果与讨论.....	87
6.4.1 材料形貌及结构的表征.....	87
6.4.2 材料电化学性能测试.....	94
6.5 本章小结.....	100
第七章 结论与展望.....	105
7.1 论文总结.....	105
7.2 相关展望.....	107
攻读博士学位期间发表的文章及专利.....	108
致 谢.....	110

Contens

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English)	I
Chaper 1 Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.2 Brief introduction of lithium ion batteries	1
1.2.1 The characterization of lithium ion batteries	1
1.2.2 The principle of lithium ion battery	3
1.3 The anode materials of lithium ion batteries	3
1.3.1 Lithium anode materials	4
1.3.2 Carbon anode materials.....	5
1.3.3 Transition metal oxide anode materials	5
1.3.4 Lithium titanate anode materials.....	5
1.3.5 Alloy-based anode materials	6
1.4 The development of silicon-based anode for lithium ion batteries	6
1.4.1 The significance of silicon anode.....	6
1.4.2 Lithium ion storage mechanism and technical bottleneck of silicon anode materials.....	7
1.4.3 The methods to improve the performance of silicon anode.....	10
1.4.3.1 The study of silicon-based composites	10
1.4.3.2 The study of binder for silicon.....	17
1.4.2.3 The influence of electrolyte additive	18
1.5 Purpose of this thesis research and idea	18
Chapter 2 Experimental section	27
2.1 Experimental section	27
2.1.1 Main reagents.....	27
2.1.2 Main instruments	28
2.2 The assembly of coin cells	31
2.2.1 The preparation of active materials.....	31
2.2.2 The preparation of electrode and the assembly of coin cells	31
2.3 Experimental characterization methods	32
2.3.1 Testing technology of structure.....	32

2.3.1 Testing technology of electrochemical performance	35
Chapter 3 The study of synthesis and properties of porous Si/C composites.....	40
3.1 Introduction	40
3.2 Working content of this chapter.....	40
3.3 Experiment section	40
3.3.1 Preparation of silicon raw materials	40
3.3.2 Preparation of porous Si/C composites based on porous silicon skeleton.....	41
3.3.3 Preparation of porous Si/C composites based on porous carbon skeleton	41
3.3.4 Preparation of porous Si/G/C composites.....	41
3.3.5 Testing technology of structure and electrochemical performance test.....	42
3.4 Results and discussion.....	42
3.4.1 The performance of silicon raw materials	42
3.4.2 The performance of porous Si/C composites based on porous silicon skeleton	43
3.4.3 The performance of porous Si/C composites based on porous carbon skeleton	45
3.3.4 The performance of porous Si/G/C composites.....	48
3.5 Chapter summary.....	50
Chapter 4 The preparation of Si/CNT/C composites by polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel method.....	52
4.1 Introduction	52
4.2 Working content of this chapter.....	53
4.3 Experiment section	53
4.3.1 The preparation of the active materials.....	53
4.3.2 Testing technology of structure and electrochemical performance test.....	54
4.4 Results and discussion.....	54
4.4.1 Materials characterization.....	54
4.4.2 Electrochemical performance	60
4.5 Chapter summary.....	64
Chapter 5 The preparation of Si/CNT/C composites by phase inversion.....	67
5.1 Introduction	67
5.2 Working content of this chapter.....	67
5.3 Experiment section	68
5.3.1 The preparation of the active materials.....	68

5.3.2 Testing technology of structure and electrochemical performance test.....	69
5.4 Results and discussion.....	69
5.4.1 Materials characterization.....	69
5.4.2 Electrochemical performance	75
5.5 Chapter summary.....	80
Chapter 6 The preparation of binder-free Si/G/C electrode assisted by Cu²⁺ .	84
6.1 Introduction	84
6.2 Working content of this chapter.....	84
6.3 Experiment section	85
6.3.1 The preparation of the electrode	85
6.3.2 Testing technology of structure and electrochemical performance test.....	87
6.4 Results and discussion.....	87
6.4.1 Materials characterization.....	87
6.4.2 Electrochemical performance	94
6.5 Chapter summary.....	100
Chapter 7 Conclusion and prospect.....	105
7.1 The conclusion	105
7.2 The prospect.....	107
Papers published in the period of Ph.D education	108
Acknowledge.....	110

第一章 绪论

1.1 引言

能源与人类社会的发展息息相关。充足的能源是国家核心竞争力的重要组成部分，同时也是经济社会可持续发展的必要条件。

化石燃料是目前社会消耗的主要能源，按现有的开采技术以及化石燃料的消耗速度来推算，煤、石油和天然气等化石燃料的可使用有效年限不到百年。日益增长的能源消费需求与有限的能源之间的矛盾日益尖锐，严重威胁到人类可持续发展的目标。因此，寻找和开发高效、环保、可持续的新能源体系，成为实现人类可持续发展的重要战略。

新能源是指利用新技术开发利用的可再生能源，例如太阳能、风能、潮汐能、生物质能等。与常规能源相比，新能源资源丰富、环境友好等优点，但是其技术还不成熟，受时间、地形以及气候的制约，不利于稳定供能。因此，开发配套的储能体系，是新能源开发过程中的关键^[1-2]。

电化学储能是目前高效且发展最快的储能技术^[3-4]。在铅酸电池、液流电池、锂离子电池、钠硫电池等电池类的电化学储能体系中，锂离子电池因具有使用寿命长、能量密度大、环境友好等优点受到广泛的关注。随着社会发展的需求不断提高，开发具有高性能的锂离子电池已然是当今的研究热点^[5-7]。

1.2 锂离子电池的基本结构和工作原理

锂电池的研究最早始于 20 世纪 50 年代，并于 70 年代逐渐投入使用^[7]。在锂电池的发展中，金属锂作为最早研究的负极材料，在使用过程中存在极大的安全隐患，限制了锂电池的应用。为了提高电池的安全性，人们采用可嵌/脱锂离子的碳材料作为负极替代金属锂，研究逐渐从锂电池转向锂离子电池^[8]，锂离子电池的应用市场才真正被打开。

1.2.1 锂离子电池基本结构

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库