

锂离子电池 Si@void@C 复合材料的制备及其电化学性能

蔡建信^{*,1} 李志鹏¹ 李 巍¹ 赵鹏飞¹ 杨震宇² 吁 霖²

(¹ 南昌大学资源环境与化工学院, 南昌 330031)

(² 南昌大学化学学院, 南昌 330031)

摘要: 以纳米 Si 颗粒为核心, 正硅酸四乙酯(TEOS)为 SiO₂ 源, 采用 Stober 法在 Si 表面包覆一层 SiO₂, 再以多巴胺为碳源, 通过碳化处理将 SiO₂ 表面的聚多巴胺层转化成碳层。最后, 用 HF 刻蚀 SiO₂ 并留下空隙, 得到 Si@void@C 复合纳米颗粒。利用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜和恒流充放电测试对材料的物相、微观形貌和电化学性能进行表征。结果表明, 在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下, Si@void@C 负极材料充放电循环 100 次后充电比容量仍然有 1 319.5 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 78.4%, 表现出优异的电化学性能。

关键词: 硅; 碳包覆; Si@void@C 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)10-1763-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.226

Synthesis and Electrochemical Performance of Si@void@C Composite Anode Material for Lithium Ion Battery

CAI Jian-Xin^{*,1} LI Zhi-Peng¹ LI Wei¹ ZHAO Peng-Fei¹ YANG Zhen-Yu² YU Ji²

(¹College of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(²College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The Si@void@C composites were prepared by a stober method with Si nanoparticles as the cores. This preparation process involved coating a SiO₂ layer through hydrolyzing and self-assembly approach of TEOS, coating a carbon layer through *in-situ* polymerization and high temperature carbonization of dopamine, and etching SiO₂ by HF. Crystalline structure, morphology and electrochemical performances of the composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, TEM and charge-discharge tests. The results indicate that the Si@void@C anode material retains a charge capacity of 1 319.5 mAh·g⁻¹ at current density of 0.1 A·g⁻¹ along with the capacity retention of 78.4% after 100 cycles, and shows an excellent electrochemical performance.

Keywords: silicon; carbon coating; Si@void@C anode material; lithium ion battery

0 引 言

目前, 商业化的锂离子电池负极材料主要以碳基材料为主, 其理论比容量较低, 只有 372 mAh·g⁻¹, 而且一般在低倍率下运行, 这在一定程度上限

制了其在大功率设备上的应用^[1-2]。因此, 设计大容量、高倍率性能、长寿命、新型高效的锂离子电池负极材料是目前研究重点之一。

硅以其理论比容量高(4 200 mAh·g⁻¹)和工作电压低, 成为高储能锂离子电池的理想候选材料之

收稿日期: 2017-02-21。收修改稿日期: 2017-09-01。

国家自然科学基金(No.21263016, 21363015, 51662029)资助项目。

*通信联系人。E-mail: cix@ncu.edu.cn

—^[3-5]。然而,在脱嵌锂过程中,硅容易发生 300% 以上的体积变化及形成不稳定的 SEI 膜,使得硅结构的破裂、粉化,电池的循环寿命和容量大大受损^[5-7]。因此,如何克服硅材料的以上缺陷引起了科研工作者的关注。纳米硅材料有多种形貌,如硅纳米颗粒^[8]、硅纳米线^[9]、硅纳米管^[10-11]、硅纳米纤维^[12]、硅纳米微球^[13]、硅纳米花^[14]和硅纳米薄膜^[15]等,纳米材料独特的表面效应和尺寸效应使纳米硅在脱嵌锂过程中的结构崩塌得到缓解,在一定程度上提高了硅负极材料的循环稳定性;但是硅负极材料在几个充放电循环之后容易发生团聚,其循环稳定性问题有待解决。研究表明^[16-24],硅与碳的复合在一定程度上能缓解硅在循环过程中的体积效应及减少颗粒团聚现象。

本研究以纳米 Si 颗粒为核心,通过正硅酸四乙酯(TEOS)简单的水解作用,在 Si 表面包覆一层一定厚度的 SiO₂,再利用多巴胺在 SiO₂ 表面的自聚合作用,形成 Si@SiO₂@聚多巴胺的多壳结构,最后通过聚多巴胺碳化及 HF 溶液刻蚀 SiO₂,得到具有一定空隙结构的 Si@void@C 复合电极材料。由于复合材料特殊的核壳空隙结构,将其应用于锂离子电池负极材料可以增加其电化学性能的稳定性。同时,碳层的包覆也避免了纳米硅颗粒在循环过程中团聚,提高了材料的导电性、循环稳定性和倍率性能。本研究利用 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜和恒流充放电测试对材料的物相、微观形貌进行表征,研究其电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

纳米硅粉(30~120 nm,阿拉丁生化科技有限公司),盐酸多巴胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),正硅酸四乙酯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 材料合成

首先,分别用氢氟酸和无水乙醇去除纳米硅粉表面的氧化层和杂质。待其干燥后,称取 0.05 g 加入到盛有 30 mL 无水乙醇的烧杯中,再放入超声池中超声分散 2 min。然后,一边磁力搅拌一边滴加 1 mL 氨水到上述溶液中。再量取 0.6 mL 正硅酸四乙酯滴加到上述溶液中,磁力搅拌 24 h。之后离心分离(10 000 r·min⁻¹, 15 min)上述溶液得到固体颗粒,

再无水乙醇洗涤分离 3 次除去杂质。最后在 50 °C 烘干固体颗粒,得到 Si@SiO₂ 复合结构的纳米颗粒。

将得到的 Si@SiO₂ 复合纳米颗粒在超声状态下分散到 100 mL Tris 缓冲溶液(0.01 mol·L⁻¹, pH=8.5)中,之后与 0.07 g 多巴胺混合,并磁力搅拌 24 h。随后离心分离(10 000 r·min⁻¹, 15 min)得到固体颗粒,再无水乙醇洗涤分离 3 次除去杂质。颗粒中的溶剂在 50 °C 烘箱中烘干。烘干后得到的材料在管式炉中煅烧,煅烧时氛围为氩气,升温速率为 1 °C·min⁻¹ 加热到 400 °C,并保持 2 h,再以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率加热到 800 °C,保持 3 h,反应结束后自然降温,获得 Si@SiO₂@C 复合纳米颗粒。

称取上述 Si@SiO₂@C 纳米颗粒加入到盛有 5% (w/w) 氢氟酸水溶液的塑料管中,然后超声分散 1 h。超声完后离心分离(10 000 r·min⁻¹, 15 min)得到固体颗粒,再用无水乙醇洗涤分离 3 次。颗粒中的溶剂在 50 °C 烘箱中烘干,最后得到具有空隙结构的 Si@void@C 复合材料。

1.3 物理表征

本研究对所得样品材料进行了 XRD、SEM 和 TEM 表征分析。XRD 分析仪器测试条件为 Cu K α 射线(石墨单色器过滤, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管流为 30 mA,管压为 40 kV,扫描速度为 0.02°·s⁻¹, $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ 。SEM 表征在型号为 FEI 公司 XL30 ESEM-FEG 的扫描电镜上进行,工作电压 20 kV。TEM 表征在型号为 FEI 公司 Tecnai G2 20 的透射电镜上进行,工作电压 200 kV。

1.4 电化学性能测试

将得到的 Si@void@C 复合纳米颗粒与导电炭黑(Super-P)、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)按 20:5:1:1 的质量比混合,溶剂为去离子水,磁力搅拌 24 h。然后将搅拌好的浆料涂敷在铜箔上,60 °C 烘干 30 min,除去样品表面的溶剂。再在 100 °C 真空干燥箱中真空干燥 8 h,除去样品内部的溶剂。干燥好后,利用冲压机将样品冲成直径为 16 mm 的小圆片,对每个小圆片进行称重,计算活性物质的质量。然后在手套箱(MC 10 Compact,德国布劳恩公司)中进行扣式电池(CR2025)的组装。组装顺序为:正极壳、负极极片、电解液、隔膜、锂片、电解液、泡沫镍和负极壳。电解液为 1 mol 六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解在碳酸乙烯酯 EC/碳酸二甲酯 DMC (体积比为 1:1)的混合溶液。隔膜选用 Celgard2300 生产的聚丙烯多孔膜(圆片直径 19 mm)。锂片(直径 16 mm)纯

度>99.9%。泡沫镍直径 16 mm。电池的循环伏安和交流阻抗性能在电化学工作站 Princeton PARSTAT 2273 上进行,充放电测试(电压区间为 0.02~1 V)在 NEWARE 电池性能测试系统上进行。

2 结果与讨论

图 1 为 Si、SiO₂、Si@SiO₂@C 和 Si@void@C 的 XRD 图。SiO₂ 为本实验制备得到。从图中可以看出, SiO₂ 材料的 XRD 图在 2θ 为 22.5° 附近出现一个宽峰,代表无定形的 SiO₂ 的存在。HF 和无水乙醇处理得到的纳米 Si 材料的 XRD 图只出现的特征峰($2\theta=28.443^\circ$ 、 47.304° 、 56.124° 、 69.132° 和 76.378°)对应于立方相纳米硅 (PDF No.27-1402),没有出现明显的 SiO₂ 特征峰,说明 Si 为纯硅相。未去除 SiO₂ 的 Si@SiO₂@C 材料的 XRD 图中相应的出现无定形 SiO₂ 特征峰。HF 刻蚀 SiO₂ 之后,得到 Si@void@C 材料的 XRD 图,图中未出现明显的无定形 SiO₂ 特征峰,说明 SiO₂ 基本去除干净,同时 C 的特征峰没有出现,说明包覆的碳为无定形热解碳。Si 的特征峰未发生明显变化,说明包覆过程未对 Si 的晶体结构产生破坏。

图 2a 是纳米纯 Si 粉的 SEM 图,纳米纯 Si 粉的

直径为 30~120 nm。图 2b 是为 Si@SiO₂ 材料的 TEM 图,由图可知, SiO₂ 均匀地包覆在硅表面,包覆厚度在 5~25 nm 之间。图 2c 和 2d 分别为 Si@SiO₂@C 材料的 TEM 和 HR-TEM 图,从图中可以看到明显的 Si@SiO₂@C 层状结构,碳层的厚度约为 10 nm。

图 3 所示的是 Si@void@C 复合材料的 TEM 图。从图中可以明显看到,不同尺寸的纳米硅颗粒被外部的碳层均匀包裹着,硅核与碳壳之间的空隙

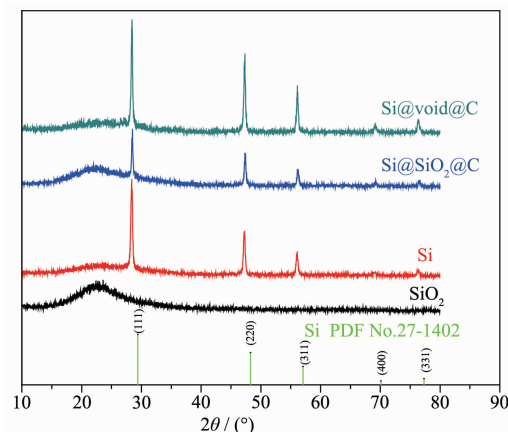


图 1 Si、SiO₂、Si@SiO₂@C 和 Si@void@C 的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the Si, SiO₂, Si@SiO₂@C and Si@void@C composites

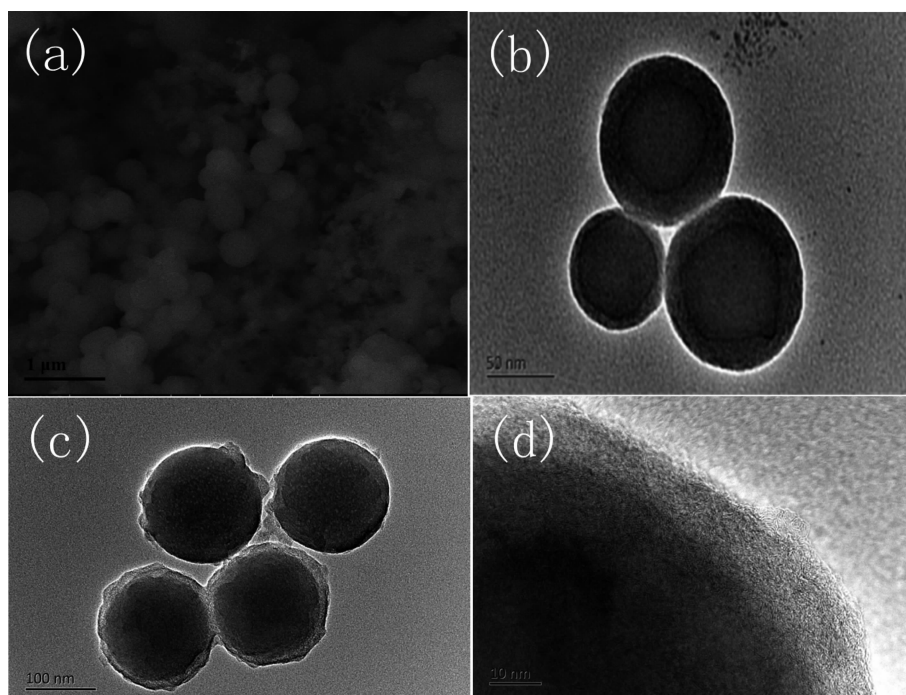


图 2 (a) 纯纳米 Si 粉的 SEM 图; (b) Si@SiO₂ 材料的 TEM 图; (c) Si@SiO₂@C 材料的 TEM 图; (d) Si@SiO₂@C 材料的 HR-TEM 图

Fig.2 (a) SEM image of the pure Si nanopowder; (b) TEM image of the Si@SiO₂ composites; (c) TEM image of the Si@SiO₂@C composites; (d) HR-TEM image of the Si@SiO₂@C composites

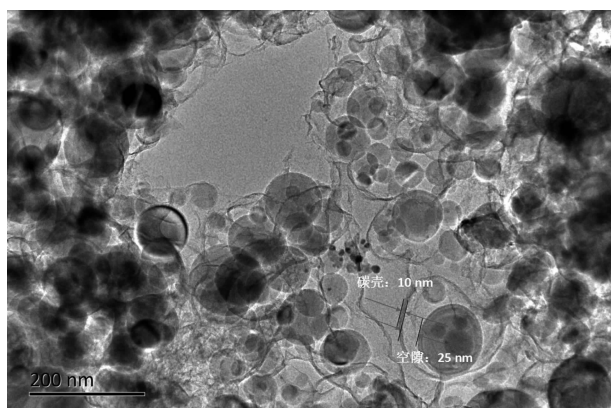


图 3 Si@void@C 的 TEM 图

Fig.3 TEM image of Si@void@C composites

尺寸在 5~25 nm 之间。这种具有空隙结构的 Si@void@C 复合材料可以有效地缓解硅在充放电过程中的体积效应,提高硅材料在工作过程中的稳定性。

图 4 是在空气氛围中、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率条件下, Si@void@C 复合材料的热重分析谱图。如图所示,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前 Si@void@C 复合材料的重量下降主要是体系中吸收的水分蒸发所致 (约占 0.5%);而 $200\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的重量损失是由于材料中碳介质的热分解所引起的; $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后的重量增加是由于在高温条件下,单质硅容易在空气中氧化形成硅的氧化物,使整个体系的重量增加。从图中可以得出, Si@void@C 复合材料体系中的碳的包覆量约为 27.2%。

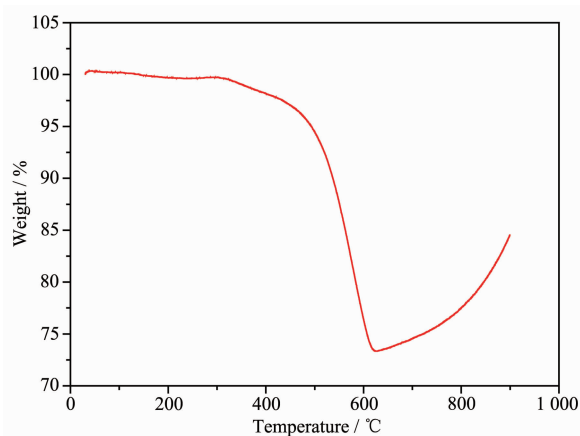
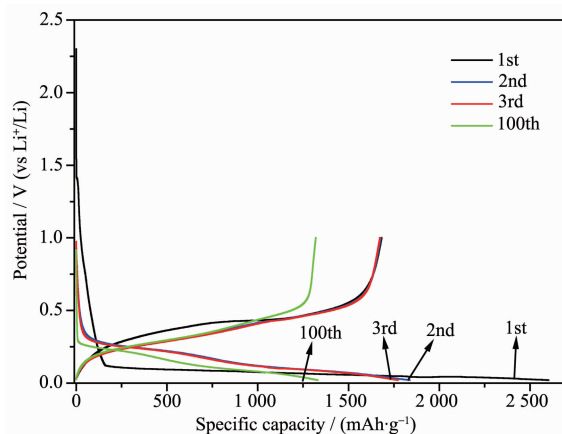


图 4 Si@void@C 复合材料的热重分析谱图

Fig.4 TGA pattern of the Si@void@C composites

图 5 是在 $0.02\sim 1.00\text{ V}$ 电压范围和 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, Si@void@C 复合材料的充放电曲线,循环制式是先恒流放电再恒流充电。从图中可以看

出,材料的首次放电容量为 $2\ 606.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次充电容量为 $1\ 682.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库伦效率为 64.67%。巨大的容量损失是由于脱嵌锂时在电极表面不可逆的形成 SEI 膜所致。

图 5 Si@void@C 复合材料在 $0.02\sim 1.00\text{ V}$ 电压范围和 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线Fig.5 Charge-discharge curves of Si@void@C composites at $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ in the potential range of $0.02\sim 1.00\text{ V}$

放电电压平台 ($<0.1\text{ V}$) 代表 Li^+ 可逆的嵌入 Si 颗粒中形成 Li_xSi 及生成 SEI 膜的不可逆反应。充电电压平台 ($<0.5\text{ V}$) 代表锂从 Li_xSi 中脱嵌出发生的可逆反应。第 2 次充放电容量分别为 $1\ 677.1$ 和 $1\ 836.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库伦效率为 91.31%,不可逆容量基本消失。循环 100 次后,充电容量为 $1\ 319.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相对于首次充电容量,其容量保持率为 78.4%。说明 Si@void@C 复合材料具有相对较高的比容量与较稳定的循环性能。

为了验证碳壳与硅颗粒之间的空隙对硅材料电化学性能的影响,通过类似制备 Si@void@C 材料的方法制备出碳壳与硅颗粒间无空隙结构的 Si@C 复合材料作对照,并在 $0.02\sim 1\text{ V}$ 电压范围和 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下作充放电测试,如图 6 所示。图中显示,纳米硅材料的首次充电容量有 $1\ 135.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环到第 100 次充电容量剩下 $120.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率只有 10.6%,原因是纳米硅粉在充放电过程中发生剧烈体积变化,硅电极材料逐渐破裂粉化,新的硅表面不断暴露在电解液中,导致硅的比容量逐渐衰减。Si@C 复合结构材料的首次充电容量为 $1\ 094.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 100 次后的充电容量为 $536.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率 49.0%。说明硅表面致密的碳层虽然对硅的体积效应具有一定的缓冲作用,但最终仍然无法避免硅材料在循环过程中的巨大

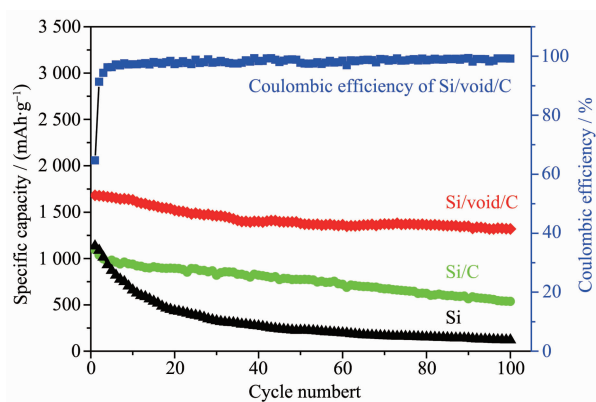


图 6 在 0.02~1 V 电压范围, $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 Si、Si@C 和 Si@void@C 材料的循环性能图及其库伦效率图

Fig.6 Cycling performance and coulombic efficiency of Si, Si@C and Si@void@C composites at $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ in the potential range of 0.02~1.00 V

容量衰减。而我们设计的 Si@void@C 复合材料中, 硅核与碳壳间的空隙给予了硅在充放电过程中体积变化所需的空隙, 提高了硅材料在脱嵌锂时的稳定性。从图中可以看出, 材料从首次充电容量 $1682.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 到第 100 次循环充电容量 $1319.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 78.4%, 库伦效率 99.1%, 表现出相对较高的比容量和循环稳定性。

为了对比 3 种材料的倍率性能, 图 7 为 Si、Si@C 和 Si@void@C 电极分别在 0.1、0.2、0.5、1 和 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充电比容量。从图中可以看出, Si@void@C 材料的倍率性能较 Si 和 Si@C 具有明显的优势。Si@void@C 电极材料在 0.1、0.2、0.5、1 和 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充电比容量分别为 1682.5 、 1612.2 、 1541.7 、 1479.6 和 $1282.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。纯硅

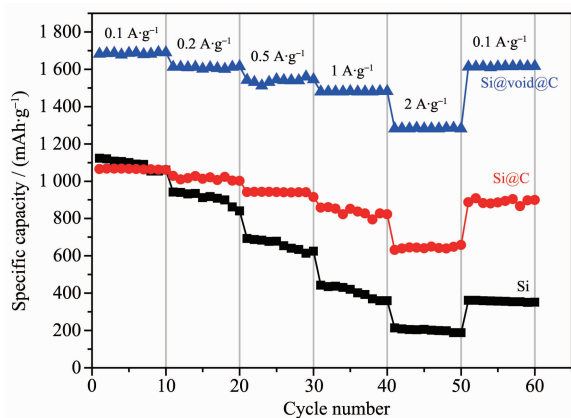


图 7 Si、Si@C 和 Si@void@C 电极的倍率性能图

Fig.7 Rate performances of Si, Si@C and Si@void@C electrodes

电极材料的巨大的体积效应导致其倍率性能较差, 硅表面覆盖碳后, 其大电流充放电的性能得到提升, 这得益于导电碳层的作用。具有空隙结构的 Si@void@C 材料中的空隙很好地缓解了硅在充放电过程中的体积变化, 使材料的倍率性能进一步得到提升。

图 8 是 Si、Si@C 和 Si@void@C 复合材料在循环充放电前的交流阻抗图。为了说明电极材料的动力学性能, 对交流阻抗谱图进行等效电路拟合, 如图 8 中插图所示。其中 R_e 代表电解液和电池组件的欧姆电阻, R_{ct} 代表电荷传递阻抗, CPE 代表常量, Z_w 代表瓦尔堡阻抗。交流阻抗谱线图中中高频区的半圆曲线代表锂离子穿过固体相界面膜时的阻抗 R_{ct} , 半圆的直径越小, 材料表面传递电荷的阻抗越小, 说明电极材料与电解质溶液界面接触良好。从图中可以看出, 3 种材料的 R_e 值均为 3.5Ω , 说明材料测试是在相同条件下进行的。由于导电碳层的作用, 我们设计的 Si@void@C 电极材料的 R_{ct} 值 (70Ω) 明显小于纳米硅粉材料的 R_{ct} 值 (225Ω) 和 Si@C 材料的 R_{ct} 值 (115Ω)。 R_{ct} 值越小, 说明样品具有更好的电极电荷转移反应性能, 即 Si@void@C 电极材料比纳米 Si 材料和 Si@C 材料具有更好的导电性。

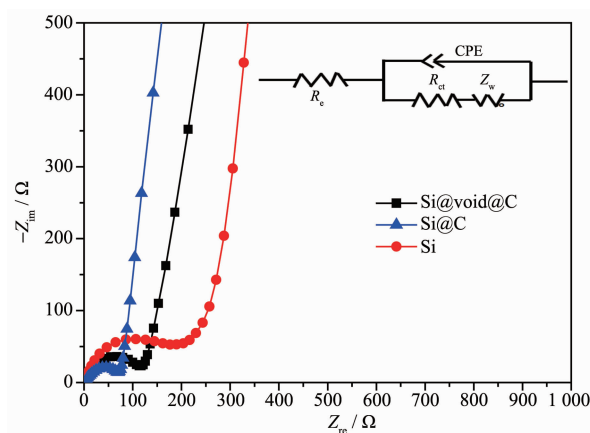


图 8 Si、Si@C 和 Si@void@C 复合材料的交流阻抗图

Fig.8 Electrochemical impedance spectroscopy of Si, Si@C and Si@void@C composites

3 结 论

以纳米硅颗粒为核心, 采用 Stober 法在硅颗粒表面包覆 SiO_2 , 再通过原位聚合作用包覆一层聚多巴胺, 碳化得到 $\text{Si@SiO}_2\text{/C}$ 复合颗粒, 最后经过 HF 刻蚀 SiO_2 得到 Si@void@C 复合结构的颗粒。研究结果表明, 碳层与硅颗粒之间具有一定的空隙结构,

空隙层厚度为 5~25 nm。通过对比分析 Si、Si@C 和 Si@void@C 3 种材料,发现 Si@void@C 复合材料呈现更好的电化学性能,0.1 A·g⁻¹ 电流密度下,循环 100 次后充电容量仍然有 1 319.5 mAh·g⁻¹,容量保持率为 78.4%,库伦效率 99.1%。这是由于硅核与碳壳之间的空间能够容纳在脱嵌锂过程中硅的体积膨胀,使更多的锂嵌入硅中,另外,碳层的协同作用使其获得更大的脱嵌锂容量。本文制备的 Si@void@C 复合材料呈现出优异的电化学性能,使其在高功率型锂离子电池中具有潜在应用前景。

参考文献:

- [1] Ji L W, Toprakci O, Alcoutlabi M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(5):2672-2679
- [2] Chen J, Xu L, Li W, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:582-586
- [3] Yang Z, Choi D, Kerisit S, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **192**:588-598
- [4] Su X, Wu Q, Zhan X, et al. *J. Mater. Sci.*, **2012**,**47**:2519-2534
- [5] Ruffo R, Hong S S, Chan C K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:11390-11398
- [6] Wu H, Cui Y. *Nano Today*, **2012**,**7**:414-429
- [7] Jung D S, Ryou M H, Sung Y J, et al. *PNAS*, **2013**,**110**(30):12229-12234
- [8] Ryou M H, Kim J B, Lee I, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:1571-1576
- [9] Chan C K, Peng H L, Liu G, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, **3**:31-35
- [10] Park M H, Kim M G, Joo J B, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**11**:3844-3847
- [11] Song T, Xia J L, Lee J H, et al. *Nano Lett.*, **2010**,**10**:1710-1716
- [12] Cui L F, Yang Y, Hsu C M, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**:3370-3374
- [13] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**:2949-2954
- [14] Huang X, Yang J, Mao S, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(25):4326-4332
- [15] Xia F, Kim S, Cheng H, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**(7):3340-3346
- [16] Li H H, Wang J W, Wu X L, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(68):36218-36225
- [17] Li W Y, Tang Y B, Kang W P, et al. *Small*, **2015**,**11**(11):1345-1351
- [18] Wu H, Zheng G Y, Liu N, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**:904-909
- [19] Li X L, Meduri P, Chen X L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:11014-11017
- [20] Gu M, Li Y, Li X L, et al. *ACS Nano*, **2012**,**7**(1):8439-8447
- [21] Su L W, Xie J, Xu Y W, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**,**17**:17562-17565
- [22] Hwang T H, Lee Y M, Kong B S, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**:802-807
- [23] Li S, Qin X Y, Zhang H R, et al. *Electrochem. Commun.*, **2014**,**49**:98-102
- [24] Zhou X Y, Tang J J, Yang J, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **87**:663-668