

从 SiCl_4 合成多孔硅/碳复合材料及储锂性能研究

冯雪娇 杨 军* 努丽燕娜 王久林

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 以 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 和 SiCl_4 为原料, 通过简单的机械球磨法合成多孔硅/碳复合材料, 通过控制 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 颗粒的尺寸可以有效调节产物的比表面积。分别研究了包覆碳含量、多孔硅/Super P(导电碳)比表面积以及极片活性物质负载量对多孔硅/碳复合材料电化学性能的影响。结果表明: 多孔硅/Super P 比表面积为 $100.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 化学气相沉积(CVD)包覆碳含量为 25.3wt%(约 6 nm 厚)的复合材料具有最高的电化学活性, 在 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 循环可逆比容量达到 $1900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后容量仅衰减 7.6%。

关键词: 多孔硅; 比表面积; 机械还原; 化学气相沉积; 锂离子电池

中图分类号: TM911; O613.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)11-2289-08

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.367

Synthesis and Lithium Storage Performance of Porous Silicon/Carbon Composite Material from SiCl_4

FENG Xue-Jiao YANG Jun* NULI Yan-Na WANG Jiu-Lin

(School of Chemistry & Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Porous silicon/carbon composite was prepared via a mechanochemical reaction between $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ and SiCl_4 under ball milling. Specific surface area of silicon/carbon composite can be adjusted by controlling the particle size distribution of $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Effects of the carbon weight, specific surface area and active mass loading on the electrochemical performance were investigated. The results indicated that the composite material which combined specific surface area of $100.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and chemical vapor deposition method (CVD) carbon coating with 25.3wt% (ca. 6 nm in thickness), exhibited a considerably high reversible capacity of $1900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and an excellent cycling stability with only 7.6% capacity decay after 50 cycles at a current density of $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: porous silicon; specific surface area; mechanochemical reaction; chemical vapor deposition method; lithium ion battery

硅具有 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($4.4\text{Li} + \text{Si} \rightarrow \text{Li}_{4.4}\text{Si}$) 的比容量和适中的电压平台(约 0.4 V), 在锂离子电池领域得到广泛的关注^[1-3]。但硅在脱嵌锂过程中容易造成巨大的体积膨胀(达到 300% 以上), 导致循环过程中极化严重和电极崩塌, 破坏了导电网络^[4-6]。为了解决这个问题, 目前大家的研究主要集中在两个方面。一是改善硅的形貌, 缩短 Li^+ 扩散距离, 如制备纳米硅

颗粒^[7]、硅纳米线^[8]。Cui 课题组^[9]通过超临界流体-液-固相法(SFLS)合成硅纳米线, 30 次循环后可逆容量还能达到 $1500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。多孔硅由于预留了体积膨胀的空间, 能够有效抑制硅在脱嵌锂过程中的体积膨胀。Choo 小组^[10]通过萘钠还原 SiCl_4 和利用二氧化硅作模板得到 3-D 多孔硅, 在 1C 的倍率下 100 次循环后还能保持 $2800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。但这种

收稿日期: 2013-04-22。收修改稿日期: 2013-06-17。

*通讯联系人。E-mail: yangj723@sjtu.edu.cn; Tel: +86-21-54747667

多孔硅因其制备工艺复杂、成本高,难以大规模生产。二是在硅基负极材料中引入具有优异导电性和机械强度的碳相^[11-13],这样既可以增加材料的导电性,又能缓解一部分体积膨胀。目前,研究较多的是碳纳米管^[14]、多孔碳^[15]或石墨烯^[16]与纳米硅的复合。我们课题组^[17]在纳米硅粉表面包覆一层多孔碳,40次循环后容量保持率还能达到95.6%。电化学性能的提高主要是因为多孔碳层的引入提高了复合材料的结构稳定性与导电性。然而,通过热解法^[18]、球磨法、化学气相沉积法^[19]等简单方法将硅颗粒与碳的复合,很难在电化学性能上取得根本性突破;同时石墨烯价格昂贵,势必会大幅度增加材料的成本^[20]。结合多孔结构和引入碳相的优势,立足于规模化生产需求,本课题组^[21]已报道采用简单的球磨法,利用锂硅合金还原光伏产业的副产物四氯化硅制得多孔硅/碳复合材料。本论文系统地研究了锂硅合金还原剂的颗粒大小与多孔硅产物比表面积之间的关系,并结合实际应用的需要,深入考察多孔硅比表面积、包覆碳含量以及活性物负载量对硅基负极电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料制备

1.1.1 多孔硅/Super P 的制备

将 0.8 g 锂硅合金 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (天津中能锂业, 1~15 μm) 与 0.1 g Super P 导电碳 (Timical, 40 nm) 和 2 mL SiCl_4 (阿拉丁试剂公司, 99.9%) 置于 80 mL 玛瑙罐中, 采用单行星式球磨机 (P-6, Fritsch, Germany) 球磨, 球料比为 10:1 (m/m), 转速为 450 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 在 Ar 气氛中球磨 20 h。将球磨后的样品置于管式炉中, 在 Ar 气氛保护 900 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 2 h, 得到棕色中间产物。将所得中间产物在去离子水中磁力搅拌 12 h, 除去 LiCl , 用去离子水和乙醇作为洗涤液, 对反应溶液进行洗涤抽滤, 将滤渣在 100 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 4 h, 得到多孔硅/Super P 复合材料 (标记为 Si/SP1)。

1.1.2 不同碳含量的硅/碳复合材料的制备

将两份 0.1 g Si/SP1 样品分别转移到气相沉积管式炉中 (合肥科晶材料技术有限公司, OTF-1200X), 以甲苯为碳源, Ar 为载气, 以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温到 800 $^{\circ}\text{C}$ 并分别保温 30、60 min, 然后自然冷却到室温, 得到碳含量为 14.9wt% 和 25.3wt% 的硅/碳复合材料 (不包括 Super P 含量), 样品分别记为

Si/SP1/C1, Si/SP1/C2。

1.1.3 以不同比表面积多孔硅/Super P 为原料合成多孔硅/碳复合材料

采用表 2 中颗粒大小分别为 1~25 μm 、1~10 μm 和 1~5 μm 范围的锂硅合金为原料, 按照 1.1.1 的方法制备多孔硅/Super P, 分别标记为 Si/SP0、Si/SP2 和 Si/SP3。将 0.1 g Si/SP0, Si/SP2, Si/SP3 分别转移到气相沉积管式炉中, 以甲苯为碳源, Ar 为载气, 以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 800 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 60 min, 然后自然冷却到室温, 得到含 25.3wt% 碳的硅/碳复合材料 (不包括 Super P 含量), 样品分别记为 Si/SP0/C, Si/SP2/C 和 Si/SP3/C。

1.1.4 补偿多孔硅/碳电极的首次效率

补偿方法与文献^[22]一致, 具体方法如下: 将 Si/SP1/C2 极片与锂片直接接触, 中间滴一滴电解液, 电解液为添加 2wt% 碳酸亚乙烯酯 (VC) 的 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1, V/V); 然后将它们置于两载玻片之间, 施加一定的压力, 让极片与锂片紧密接触 1 h, 最后把极片与锂片分开, 直接用于组装电池。

1.2 材料分析

物相表征使用 Rigaku D/max-2200/PC 型 X 射线衍射仪, 靶材为 $\text{Cu K}\alpha$, 管电压 40 kV, 电流为 30 mA, 衍射角范围 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$, 扫描速度为 6 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。材料的形貌表征采用扫描电子显微镜 (JEOL JSM-7401F, 激发电压 5 kV) 和透射电子显微镜 (JOEL JEM-100CX)。比表面积和孔径分布通过氮气吸附脱附等温线来测试, 仪器为 Micromeritics Inc ASAP 2010 M+C 型比表面积分析仪。通过拉曼光谱仪 (Jovin Labram 800 002, 激发波长 514.5 nm) 测试包覆碳层石墨化程度。

1.3 电极制备及电化学性能测试

材料的电化学测试采用两电极纽扣电池, 活性材料为工作电极, 锂片为参比电极。工作电极制备如下: 将制备的活性物质, Super P 和丁苯胶乳/羧甲基纤维素钠 (SBR/CMC, 质量比为 3:5) 按照质量比为 60:20:20 混合均匀, 去离子水作分散剂, 搅拌成均匀的浆料, 分别用 50、200 和 500 μm 湿膜制备器将浆料均匀涂布于铜箔上, 然后将涂好的极片转移到 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 1 h。将烘干的极片切成直径为 12 mm 的圆片, 在 3 MPa 的压力下定型, 然后置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 4 h 以进一步除去极片中的水分。最后, 将烘干的极片转移到手套箱 (MB-10compact, MBRAUN) 中备用。

采用 CR2016 型纽扣电池进行电化学测试,电池组装在充满 Ar 的手套箱中操作。电解液为添加 2wt% 碳酸亚乙烯酯(VC)的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}(\text{DMC})$ (1:1, V/V)。隔膜为 ENTEK ET20-26。使用 LAND 测试系统 (武汉金诺电子有限公司, LandCT2007A 型) 进行电池充放电测试,测试温度为 25°C , 电流密度为 100 或 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电截止电压为 $1.2 \sim 0.01 \text{ V}$ 。按整个复合材料的质量计算充放电比容量。

2 结果与讨论

2.1 不同碳含量对电化学性能的影响

图 1 为所制备 Si/SP1 复合材料的 XRD 图。图中在 28° 、 47° 、 56° 、 69° 和 76° 处的衍射峰分别对应于硅的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面,这说明机械还原法得到的硅是结晶态的。对于 22° 附近出现的较宽而且强度比较弱的衍射包, 对应球磨过程中所加入的 Super P 的衍射峰。文中的多孔硅是在高能机械球磨过程中使锂硅合金还原四氯化硅(SiCl_4) 所得, 具体反应方程式为: $4\text{Li}_{13}\text{Si}_4 + 13\text{SiCl}_4 = 29\text{Si} + 52\text{LiCl}$ 。在 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 与 SiCl_4 的反应体系中加入少量的 Super P, 一方面可以作为分散剂, 防止合成的多孔

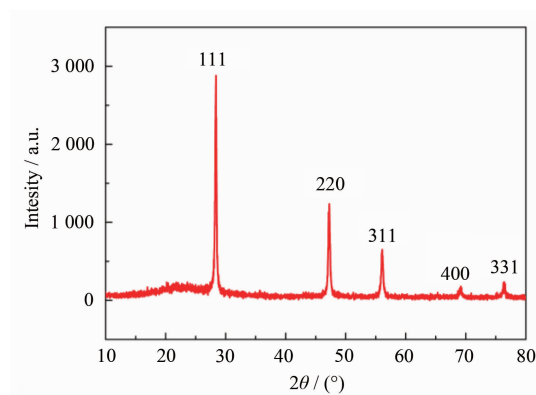


图 1 Si/SP1 复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the Si/SP1 composite

硅团聚, 同时缓解 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 与 SiCl_4 之间的剧烈反应, 增加整个体系的安全性; 另一方面 Super P 导电性能优异, 可以增加所得材料的导电性。图 2 为所制备 Si/SP1 的 SEM 和 TEM 照片, 所得到的 Si/SP1 颗粒形貌不规整, 颗粒大小分布在 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 之间。从 TEM 图中可以明显观察到无序的孔的存在。Si/SP1 中的孔主要来自于除去产物中的 LiCl 和二次颗粒之间的间隙。

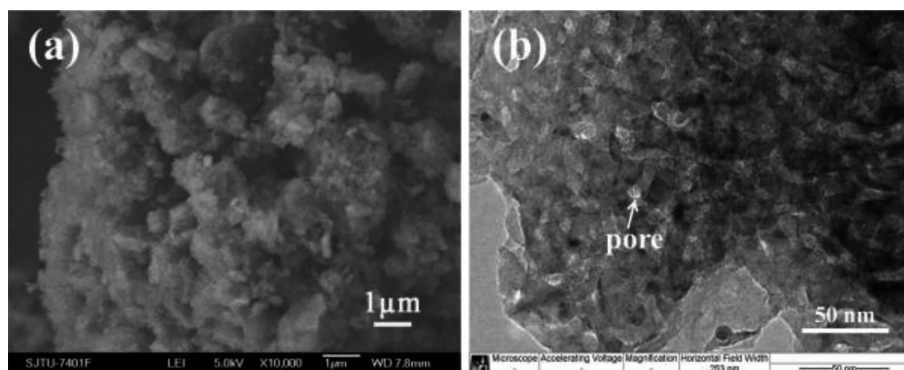


图 2 Si/SP1 复合材料的 SEM 照片(a)和 TEM 照片(b)

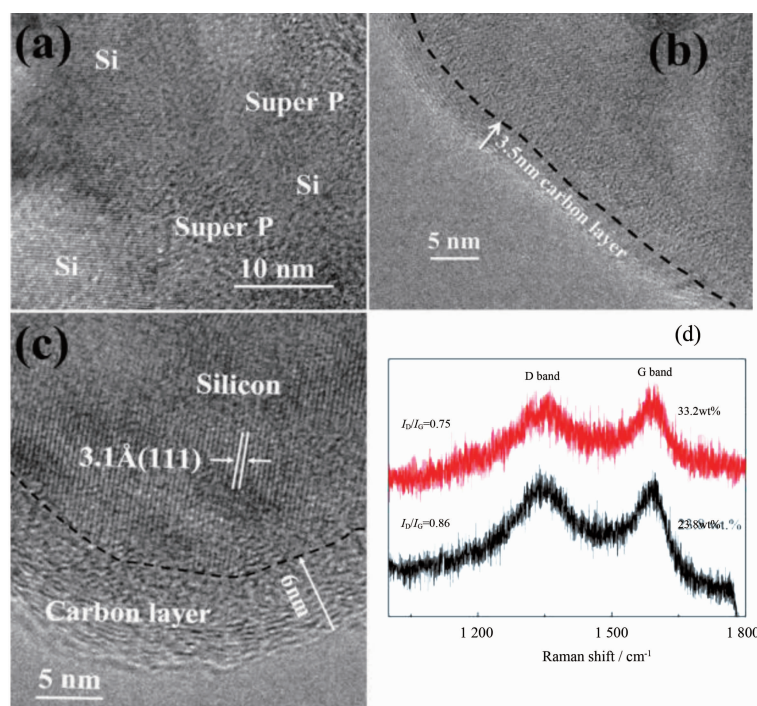
Fig.2 (a) A SEM image and (b) a TEM image of Si/SP1 composite

如前所述, 硅在充放电过程中巨大的体积膨胀会导致电极结构破坏, 而且硅为半导体材料, 本身的导电性差。碳具有良好的导电性和机械强度, 对提高硅基复合材料的导电性和结构稳定性有一定的作用。本文采用机械球磨法引入 Super P 和 CVD 法共同对多孔硅进行碳包覆, 具体碳含量如表 1 所示。图 3 为不同含量的碳在多孔硅中的 TEM 照片。如图 3 (a)所示, Super P 分散在硅颗粒表面, 而且该碳为无定形结构。图 3(b 和 c)是通过 CVD 法在 Si/SP1 颗粒表面包覆碳层后的 TEM 照片。可以观察到在硅颗粒

表面包覆了一层非常均匀的碳层。当气相沉积时间由 30 min 增加到 60 min 时, 碳层厚度由约 3.5 nm (Si/SP1/C1)增加到 6 nm 左右(Si/SP1/C2)。CVD 包覆的碳层相对 Super P 碳更加有序, 石墨化程度稍高, 而且随着 CVD 沉积时间延长, 碳层厚度的增加, 碳层的石墨化程度会更高。Si/SP1/C1 和 Si/SP1/C2 的拉曼光谱证实了这一结论, 如图 3(d)所示。在 1330 cm^{-1} 处有一 D 带峰, 属于典型的无定型碳的峰, 1582 cm^{-1} 处有一 G 带峰, 属于石墨化碳的峰。在 Super P 含量大致相同的情况下, CVD 碳由 $14.9\text{wt}\%$

表 1 Super P 和 CVD 沉积碳在多孔硅中的含量
Table 1 Weight ratio of Super P and CVD carbon coating on porous Si

Sample No.	Super P / wt%	CVD carbon / wt%	Total carbon / wt%
Si/SP1	10.5	—	10.5
Si/SP1/C1	8.9	14.9	23.8
Si/SP1/C2	7.4	25.8	33.2



a: Si/SP1; b: Si/SP1/C1; c: Si/SP1/C2 and (d) Raman spectra of carbon on Si/SP1/C1 and Si/SP1/C2

图 3 不同多孔硅/碳复合材料高分辨率 TEM 照片

Fig.3 HR-TEM images of porous silicon/carbon composite with different weight ratios of carbon coating

增加到 25.8wt%, I_D/I_G 值也由 0.86 降低到 0.75。 I_D/I_G 值是反映碳的石墨化程度的一个指标, 它的值越小, 表示石墨化程度越高。 I_D/I_G 为 0.75 时, 碳层仍属

于无定型碳的范畴^[23]。

Si/SP1、Si/SP1/C1 和 Si/SP1/C2 电极的首次充放电曲线如图 4(a)所示, 具体碳含量分布见表 1。所有

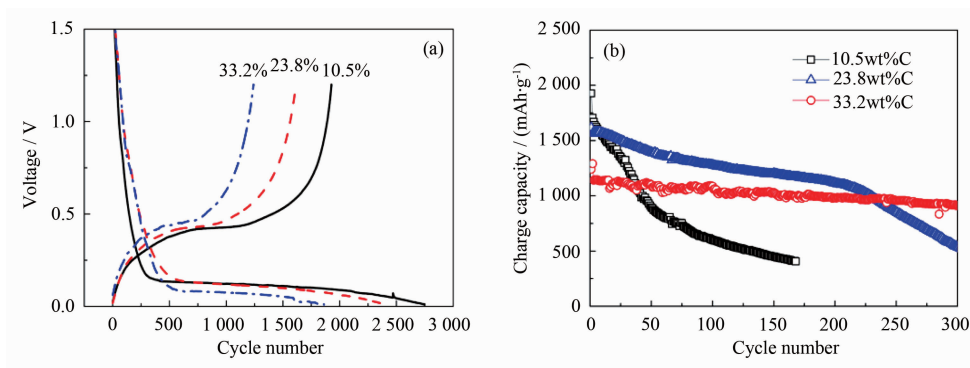


图 4 含不同碳含量多孔硅/碳电极的首次充放电循环曲线(a)和循环性能(b)

Fig.4 (a) Initial charge-discharge profiles and (b) cycling performances of porous silicon/carbon electrodes with different weight ratios of carbon

电极在电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下测试。Si/SP1 电极放电曲线中 0.13 V 附近较长的电压平台对应锂硅合金化的过程;充电曲线中 0.42 V 附近的电压平台对应锂从锂硅合金相中脱出得到无定形硅的过程。当对 Si/SP1 进行 CVD 碳包覆后,放电平台降低,充电平台升高。特别是当碳含量增加至 $33.2\text{wt}\%$ 时,放电平台由 0.13 V 降至 0.076 V ,充电平台由 0.42 V 升至 0.45 V 。可见,随着碳含量的增加,电极的电压极化会越严重,这主要是由于碳层的厚度的增加直接导致 Li^+ 嵌入脱出更困难^[1]。

Si/SP1、Si/SP1/C1 和 Si/SP1/C2 电极的循环性能曲线如图 4 (b) 所示,所有电极都在电流密度 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下测试。不含 CVD 碳 (只含 Super P, $10.5\text{wt}\%$) 电极首次充电比容量为 $1927.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后的容量保持率为 35.2% 。包覆 $14.9\text{wt}\%$ CVD 碳层后的电极 (总碳含量为 $23.8\text{wt}\%$) 首次可逆比容量降低至 $1615.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但循环性能得到了很大改善, 200 次循环后的比容量保持率还能保持在 71.3% 。保持 Super P 碳含量基本不变, 继续增加 CVD 碳层厚度到约 6 nm (总碳含量为 $33.2\text{wt}\%$), 首次可逆比容量为 $1240.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 200 次循环后仍有 $982 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 容量保持率最高达 86% 。CVD 法虽然降低了可逆比容量, 但循环性能得到了显著的提高。通过球磨过程中引入 Super P 碳, 不足以缓冲充放电过程中硅的体积效

应, 结合 CVD 包覆碳, 能更有效对多孔硅进行碳包覆, 这不仅可以缓解硅内部的应力, 还能减少硅表面被电解液侵蚀。因此 CVD 包覆碳可以有效地提高电极的循环稳定性, 而且 CVD 包覆碳层达到适当厚度可以最有效地保持硅基复合材料的结构稳定性。综上所述, 结合机械球磨法和化学气相沉积包覆碳, 总碳含量为 33.2% 的硅/碳复合材料为最优条件。

2.2 不同多孔硅/Super P 比表面积对电化学性能的影响

锂硅合金不仅是还原剂, 同时也是硅源。图 5 为原料锂硅合金 ($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$) 的 SEM 照片, 如图所示, 锂硅合金形貌很不规整。图 5(a) 锂硅合金颗粒比较大, 大颗粒粒径有 $25 \mu\text{m}$ 左右, 小颗粒只有约 $1 \mu\text{m}$, 颗粒分布范围比较大。相比之下, 图 5(d) 颗粒大小比较均匀, 粒径主要分布在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 范围。对比图 5 中 a, b, c, d 锂硅合金的颗粒分布, 锂硅合金粒径分布大小是 $a > b > c > d$ 。表 2 为不同粒径分布的锂硅合金为原料得到 Si/SP 比表面积和孔容分布, 由颗粒分布最不均匀的 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 所得到的 Si/SP0 的比表面积最小, 只有 $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 而由颗粒分布相对较均匀的 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 所得到的 Si/SP3 的比表面积最大, 为 $266 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见, 其他条件相同的情况下, 原料锂硅合金的颗粒越均匀, 颗粒越小, 所得到的 Si/SP 的比表面积越大, 但孔容和孔径分布没有规律。

结合上述碳含量的分析结果, 以具有不同比表

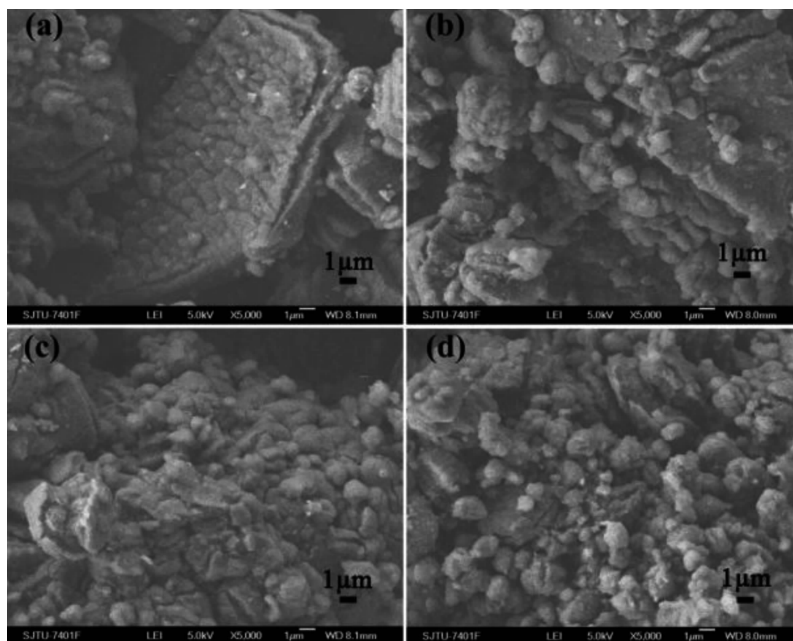


图 5 不同粒径分布的锂硅合金 ($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$) 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the lithium silicon alloy ($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$) with different particle size distributions

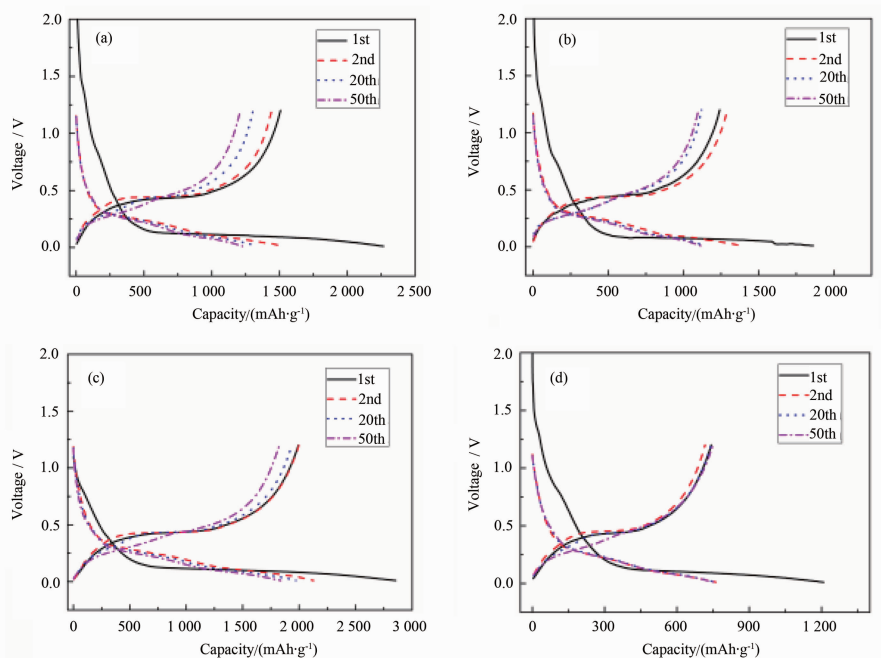
表 2 Si/SP 复合材料的比表面积和孔分析

Table 2 Specific surface area and pore analysis of Si/SP composites

Sample No.	Particle size distribution of $\text{Li}_5\text{Si}_4 / \mu\text{m}$	Surface area / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size / nm
Si/SP0	1~25	49.0	0.32	26.4
Si/SP1	1~15	73.9	0.60	33.0
Si/SP2	1~10	100.9	0.45	15.6
Si/SP3	1~5	266.6	0.86	14.8

面积的多孔硅/Super P 原料, 对其进行 CVD 碳包覆, 比较它们电化学性能。图 6 为以不同比表面积硅/Super P 为原料碳包覆后的材料电极充放电曲线 (1st, 2nd, 20th 和 50th)。电流密度首次循环为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 后续循环为 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所有电极首次嵌锂时都在 0.75 V 有一明显的电压平台, 第二次循环后这个平台就消失, 这主要归因于 SEI 膜的形成。通过第二次循环曲线可以观察到, 所有电极嵌锂平台都从约 0.08 V 上升到了 0.2 V 附近, 而脱锂平台不变, 保持在 0.45 V 附近。相比第 2 次循环, 20 次循环后, 嵌锂平台几乎不变, 但脱锂平台由约 0.45 V 下降到了 0.38 V 左右。50 次循环后, 嵌锂平台保持不变, 脱锂平台稍微再下降了些 (与第 20 次比较)。这表明多孔硅/碳复合材料结构都比较稳定, 电池可逆性好。由此可以看出多孔结构对材料的电化学性

能有显著的提高。图 6(a、b、c 和 d) 4 个电极的首次效率分别为: 66.5% 、 66.6% 、 67.9% 、 52.4% 。a、b、c 3 个电极所选的 Si/SP 比表面积不同, 但首次效率几乎相同, 这说明 Si/SP 比表面积在 $49 \sim 100.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内电极的首次效率影响比较小。当 Si/SP 的比表面积增大到 $266 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 首次效率明显下降。这可能是因为比表面积增大, 活性材料与电解液的接触面积也增大, 首次嵌锂时用于生成 SEI 膜所消耗的锂也增大。孔的存在极大地减少了电池的极化, 图 6 所示的 4 个电极都有好的循环的稳定性能, 相比于其他 3 个电极, Si/SP0/C 电极比容量衰减稍微快些, 这可能是因为该复合材料比表面积稍小, 不能有效的缓解硅在脱嵌锂时造成的剧烈的体积膨胀; Si/SP3/C 电极虽然具有优异的循环稳定性, 但循环比容量相对比较小, 这可能有以下两方面原因: 一方面



(a) Si/SP0/C, (b) Si/SP1/C, (c) Si/SP2/C and (d) Si/SP3/C

图 6 多孔硅/碳电极的充放电曲线

Fig.6 Galvanostatic charge-discharge profiles of silicon/carbon electrodes

$\text{Si}/\text{SP3}$ 比表面积大,硅表面与电解液接触面积也大,副反应越多,该电极首次效率最低也验证了这一结论;另一方面, $\text{Si}/\text{SP3}$ 表面活性比较高,在制备过程易被氧化,从该 $\text{Si}/\text{SP3}$ 的产率相对其他 3 个样品相对高些可以得到证实。 $\text{Si}/\text{SP1}/\text{C2}$ 、 $\text{Si}/\text{SP2}/\text{C}$ 电极首次效率和循环性能都很相似,而且循环性能优秀,但相比于 $\text{Si}/\text{SP1}/\text{C2}$ 电极的可逆容量 $1\,140\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Si}/\text{SP2}/\text{C}$ 电极的可逆比容量更高,达到 $1\,900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,50 次循环后,容量保持率达到 92.4%。综合首次效率、循环比容量及循环性能分析, Si/SP 的比表面积在 $100.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 最佳。

2.3 不同硅/碳复合材料负载量对电化学性能的影响

图 7 是含不同负载量的 $\text{Si}/\text{SP2}/\text{C}$ 电极的循环性能。当电池的活性物质负载量为 $0.26\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,电极的可逆比容量为 $1\,900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,电极具有优异的循环特性,但单位面积上的容量只能达到 0.48 mAh 。随着电极活性物质的负载量增大,电极的可逆比容量降低。当电极活性物质负载量增大到 $1.48\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,可逆比容量下降到了 $1\,200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但对应的单位面积的容量达到 1.8 mAh ,而且 50 次循环后比容量还能保持在 $905\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该单位面积上的容量基本接近石墨的单位面积容量 ($1.5\sim 2.0\text{ mAh}$)。在极片活性物质、粘结剂、Super P 比例相同情况下,活性物质载量增加,电池的内阻可能增大,导致活性物质的容量不能完全发挥出来,从而使得比容量有所下降。如果能改善电极的制作工艺以及电解液,或许可以整体提高电池单位体积的容量。

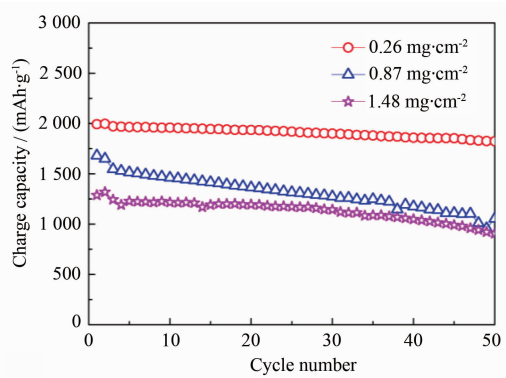


图 7 含不同负载量的 $\text{Si}/\text{SP2}/\text{C}$ 电极的循环性能

Fig.7 Cycling performances of porous silicon/carbon ($\text{Si}/\text{SP2}/\text{C}$) electrodes with different mass loadings

2.4 补偿多孔硅/碳电极首次效率

虽然多孔硅/碳电极具有优异的循环性能,但是首次效率只能达到约 66%,这对实际应用造成了很

大的阻碍。因此,本文通过预嵌锂的方法来提高该电极的首次效率。图 8 为预嵌锂前后 $\text{Si}/\text{SP1}/\text{C2}$ 电极的循环性能和循环效率(电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)。对该电极预嵌锂处理后,该电极的首次效率由 66.2% 提高到了 96.9%,循环 3 次后,效率稳定在 96% 以上,而且后期循环效率比未预嵌锂电极高些。比较预嵌锂前后 $\text{Si}/\text{SP1}/\text{C2}$ 电极的循环性能,发现预嵌锂前后电极循环性能几乎一致,循环比容量都保持在 $1500\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环性能优异。说明这种预嵌锂的补偿方式不仅能提高首次效率,还能保持电极优异的循环性能。

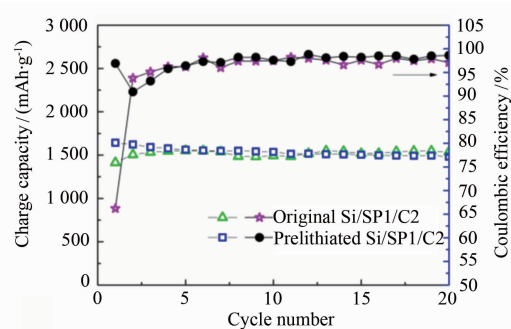


图 8 预嵌锂前后 $\text{Si}/\text{SP1}/\text{C2}$ 电极在电流密度为 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的循环性能和循环效率

Fig.8 Cycling performance and Coulombic efficiencies of original and prelithiated $\text{Si}/\text{SP1}/\text{C2}$ electrode at a current density of $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

3 结 论

以 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 和 SiCl_4 为原料,通过简单机械球磨法成功地合成了电化学性能优异的多孔硅/碳复合材料。虽然硅中的孔隙结构能缓解硅在充放电过程中的巨大体积膨胀,但同时也会增加电池中副反应;同样,碳具有优异的导电性和机械强度,可以作为硅的缓冲基体并增加硅电极的导电性,但碳层的厚度也直接影响电化学性能。综合循环性能和可逆比容量分析,发现多孔硅/Super P 的比表面积为 $100.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,CVD 包覆的碳为 25.3wt%(约 6 nm 厚)所得到的多孔硅/碳复合材料性能最佳。在 $300\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,可逆比容量能达到约 $1\,900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,50 次循环后容量保持率高达 92.4%;且电池单位面积容量达到 1.8 mAh ,还能保持相对好的循环性能。该材料的合成原料便宜、方法简单、安全(不需要使用腐蚀性酸碱),电化学性能优异,具有规模化工业生产和实际应用的潜力。该材料虽然首次效率较低,但可以

通过预嵌锂的方法来进行补偿。

参考文献:

- [1] Cho J. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**:4009-4010
- [2] FU Ping-Ping(付萍萍), SONG Ying-Jie(宋英杰), ZHANG Hong-Fang(张宏芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(10):1823-1827
- [3] YANG Xue-Lin(杨学林), WEN Zhao-Yin(温兆银), ZHANG Lu-Lu(张露露), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(12):2054-2058
- [4] Teki R, Datta M K, Krishnan R, et al. *Small*, **2009**, **5**(20): 2236-2242
- [5] SU Ming-Ru(苏明如), WANG Zhi-Xing(王志兴), GUO Hua-Jun(郭华军), et al. *Chinese J. Nonfer. Metal. (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2013**, **23**(4):1059-1064
- [6] LI Cun-Pu(李存璞), WANG Yao-Wu(王要武), XIE Xiao-Feng(谢晓峰), et al. *CIESC Journal (Huagong Xuebao)*, **2011**, **62**(S1): 13-18
- [7] Gao P, Nuli Y, He Y S, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(48): 9149-9151
- [8] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, **3**(1):31-35
- [9] Chan C K, Patel R N, Cui Y, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**(3): 1443-1450
- [10] Kim H, Han B, Choo J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(52):10151-10154
- [11] Li H, Zhou H. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(9):1201-1217
- [12] DU Li-Li(杜莉莉), ZHUANG Quan-Chao(庄全超), WEI Tao(魏涛), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2011**, **69**(2): 2641-2647
- [13] ZHENG Ying(郑颖), YANG Jun(杨军), TAO Liang(陶亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1882-1886
- [14] Wang W, Kumta N P. *ACS Nano*, **2010**, **4**(4):2233-2241
- [15] Chen S, Gordin M L, Yi R, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, **14**:12741-12745
- [16] Zhou X, Yin Y X, Wan L J, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(16):2198-2200
- [17] Gao P, Fu J, Yang J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, **11**(47):11101-11105
- [18] Xu Y, Yin G, Ma Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**(16): 3216-3220
- [19] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. *Nat. Mater.*, **2010**, **9**:353-358
- [20] Guo S, Dong S. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**(5):2644-2672
- [21] Feng X, Yang J, Gao P, et al. *RSC Adv.*, **2012**, **2**(13):5701-5706
- [22] Liu N, Hu L, McDowell M T, et al. *ACS Nano*, **2011**, **5**: 6487-6493
- [23] Cho Y D, Fey G T K, Kao H M. *J. Power Sources*, **2009**, **189**(1):256-262