

双金属(Sn/Ni)掺杂多孔硅微球的液相合成与电化学储锂性能

肖子威 徐泽宇 王建明*

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要: 使用廉价的硅铝合金前驱体,通过简单的化学沉积方法制备了新型双金属(Sn/Ni)掺杂多孔硅微球(pSi@SnNi)。pSi@SnNi复合材料的三维多孔结构可以缓冲硅在锂化过程中的巨大体积膨胀,增加储锂活性位点。双金属(Sn/Ni)的掺杂可以提高硅的电子导电性,改进pSi的结构稳定性。由于其独特的组成和微观结构,具有适当Sn/Ni含量的pSi@SnNi复合材料显示了较大的可逆储锂容量($0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下为 $2\,651.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、较高的电化学循环稳定性($1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下400次循环后为 $1\,139\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和优异的倍率性能($2.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下为 $1\,235.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。

关键词: 锂离子电池; 硅基阳极; 多孔结构; 双金属掺杂; 化学置换

中图分类号: O646.21; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)06-1031-11

DOI: 10.11862/CJIC.2023.060

Solution-phase synthesis of bimetallic (Sn/Ni) doped porous silicon microspheres with electrochemical lithium storage

XIAO Zi-Wei XU Ze-Yu WANG Jian-Ming*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Novel bimetallic (Sn/Ni) doped porous silicon microspheres (pSi@SnNi) were prepared by a simple chemical deposition method, using an inexpensive silicon-aluminum alloy precursor. The three-dimensional porous structure of pSi@SnNi composites can buffer the huge volume expansion of silicon in the lithiation process and increase lithium storage active sites. The deposition and doping of bimetallic (Sn/Ni) may improve the electronic conductivity of Si as well as enhance the structural stability of pSi. Profiting from the unique composition and microstructure, the pSi@SnNi composite with moderate Sn/Ni content showed large reversible lithium storage capacity ($2\,651.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$), high electrochemical cycling stability ($1\,139\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 400 cycles at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$), and excellent rate capability ($1\,235.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $2.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$).

Keywords: lithium-ion batteries; silicon-based anode; porous structure; bimetallic doping; chemical replacement

0 引言

随着清洁能源的广泛应用,锂离子电池以其高储能容量、较好的倍率能力和优越的稳定性在储能设备中扮演着越来越重要的角色^[1-5]。石墨作为传统的负极材料,在电化学充放电循环中表现出良好的结构稳定性。然而,由于石墨阳极的理论容量相

对较低($372\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),使得锂离子电池的能量密度难以进一步提升^[6-7],开发高性能负极材料已成为当务之急。硅被认为是最有前途的下一代负极材料之一,它具有远超石墨的高理论容量(约 $4\,200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和相对较低的工作电位(约 0.4 V (vs Li^+/Li)),来源丰富,环境友好^[8-12]。然而,硅阳极在锂化/脱锂过程中发生了巨大的体积变化(大于300%),导致结构破

收稿日期:2023-01-01。收修改稿日期:2023-03-07。

国家自然科学基金(No.21373182)资助。

*通信联系人。E-mail: wjm@zju.edu.cn

坏,不稳定固体电解质界面(SEI)变厚。此外,硅作为半导体,其电子导电性相对较低(小于 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。这些问题导致了硅阳极容量低、循环性能差,阻碍了其在锂离子电池中的实际使用^[13-17]。

许多方法已经被用来解决硅阳极的上述问题,如通过适当的结构设计(纳米硅、三维结构等)可以缓冲较大的体积变化^[18-20]。然而,这些结构的设计与制作需要较高的成本和复杂的设备,难以实现大规模生产。在硅基体中引入碳涂层是提高其结构稳定性和导电性的常用方法^[21-23]。然而,大量引入碳会在一定程度上降低硅阳极的能量密度,在长期充放电循环中保持硅与碳涂层的良好结合仍然是一大问题。另一种提高硅结构稳定性和电子导电性的有效方法是掺杂其它元素^[24-27]。Ge等直接蚀刻掺硼硅晶片制备多孔掺硼硅纳米线,其表现出优异的电化学性能和长期循环稳定性^[28]。Zhang等通过含磷纳米 SiO_2 的镁热还原制备了均匀交联的磷掺杂多孔硅纳米颗粒,P掺杂对Si阳极的电荷转移有很好的促进作用^[29]。近年来,与硅同主族的元素和一些过渡金属元素已被用于Si阳极的掺杂。Cui等利用球磨法将Sn/Ge原子掺杂到Si阳极中,晶格扩张促进了 Li^+ 的扩散并减少了 Li^+ 的捕获,这有效地提高了硅基阳极的初始库仑效率(90%以上)^[30]。Xu等通过化学置换/蚀刻和低温退火工艺,采用简单且可扩展的策略合成了锡掺杂多孔硅微球(Sn-PSi@Sn)。硅晶格中锡原子的掺杂使硅晶格膨胀,提高了本征电导率^[31]。与单相基体材料相比,非活性材料掺杂电极材料表现出更好的稳定性,这是因为非活性基体保护了锂化/脱锂反应过程中结构的完整性^[32-33]。Arunakumari等通过低温热处理法制备了掺杂Ni的

纳米硅粒子,该纳米硅粒子表现出优异的倍率性能和更快的 Li^+ 迁移能力^[34]。元素掺杂可以提高硅的电子导电性,从而改善其电化学性能。

本文报道了一种低成本、简单高效的溶液沉积制备双金属(Sn/Ni)掺杂多孔硅微球(pSi@SnNi)的方法。 $\text{SnO}_3^{2-}/\text{Ni}^{2+}$ 离子通过Si溶解产生的电子被还原为Sn/Ni,通过将Sn/Ni沉积、掺杂到pSi中获得pSi@SnNi复合材料。研究发现,含有适量金属掺杂元素的pSi@SnNi复合材料显示了良好的电化学储锂性能,其储锂性能与组成、微观结构之间存在内在关系。

1 实验部分

1.1 材料的制备

1.1.1 pSi的制备

所用化学品均为分析纯。用盐酸蚀刻法制备:将1.0 g SiAl合金粉末(12% Si,约325目,Alfa Aesar公司)均匀分散在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl溶液中,在室温下反应24 h。产品离心收集,用去离子水和乙醇交替洗涤数次。在70 °C下干燥12 h,得到pSi。

1.1.2 掺杂样品的制备

典型pSi@SnNi材料的制备过程如下:用氨水调节含有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4F 、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2SnO_3 和 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NiSO_4 溶液的pH值至约8.0;在上述体积为100 mL的混合溶液中加入0.1 g pSi,在室温下持续搅拌1 h;离心收集产物,用去离子水和乙醇交替洗涤数次;然后,将样品在70 °C下干燥10 h,得到最终产品(标记为pSi@SnNi02)。在不同的反应条件下,通过类似的实验过程制备的样品见表1。

表1 样品的制备参数

Table 1 Preparation parameters for all the samples

Sample	Concentration of NH_4F / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentration of K_2SnO_3 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Concentration of NiSO_4 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
pSi@SnNi01	0.5	0.000 5	0.000 5
pSi@SnNi02	0.5	0.001 0	0.001 0
pSi@SnNi03	0.5	0.001 5	0.001 5
pSi@Sn	0.5	0.001 0	—
pSi@Ni	0.5	—	0.001 0

1.2 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, HITACHI SU8010, 5.0 kV, 10 μA)和高分辨率场发射透射电子显微镜(HRTEM, JEM2100F, 加速电压200 kV)对样品的微观结构和形貌进行了表征。所有样品的晶

体结构信息均通过X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, 40 kV, 30 mA, $\text{Cu K}\alpha$)以扫描速率为 $3 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 在 $20^\circ \sim 80^\circ$ 扫描范围内测试得到。采用X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, 15 kV, 10 mA, $\text{Al K}\alpha$)对样品的表面组成和化学状态进行了表

征。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, OPTIMA 8000DV)测定了 pSi@SnNi 复合材料的 Si、Sn 和 Ni 含量。

1.3 电化学储锂性能测试

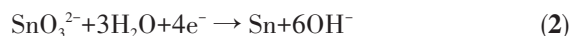
半电池(CR2025 型纽扣电池)由工作电极、对电极(锂箔)、聚丙烯隔膜(Celgard 2325)和电解质组成,在氧气含量低于 $0.143 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的氩气填充手套箱中组装。将硅基复合材料、海藻酸钠和乙炔黑用去离子水混成膏状,并均匀涂抹在铜箔上(质量比为 7:1.5:1.5),然后在真空烘箱中 60°C 干燥 10 h 制成工作电极。硅基复合材料在电极中的负载量约为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。电解液中含有 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$, 溶剂为由碳酸甲酯乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙烯(体积比为 1:1:1)及 10% 氟碳酸乙烯(FEC)添加剂组成的混合物。循环伏安(CV)测试使用 CHI 660D 电化学工作站进行。采用 Parstat 2273 电化学分析仪在开路电位状态下测试电化学阻抗谱(EIS),振幅为 10 mV,频率范围为 10 mHz~100 kHz。在不同电流密度下,通

过 NEWARE 仪器在 0.01~3 V 的电位窗口内进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 材料的制备流程

pSi@SnNi 复合材料的制备如图 1 所示。通过用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 去除 SiAl 合金中的铝组分,得到了三维 pSi。当向反应溶液中加入 pSi 时,发生以下反应^[35]:



随着上述反应的进行, SnO_3^{2-} 和 Ni^{2+} 离子被硅阳极溶解产生的电子还原, Sn/Ni 沉积并掺杂到 pSi 中, 从而获得 pSi@SnNi 产物并伴随氢的析出。

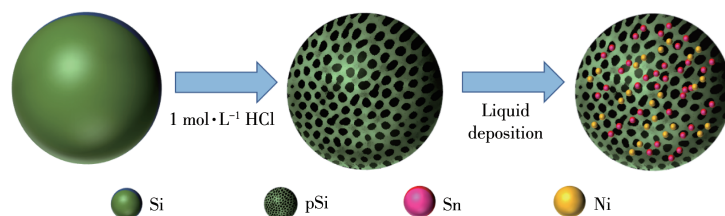


图1 以 SiAl 合金为前驱体制备 pSi@SnNi 复合材料的示意图

Fig.1 Schematic illustration for fabrication of pSi@SnNi composites using SiAl alloy as a precursor

2.2 材料组成与微结构分析

所制备的 pSi@SnNi 和 pSi 的 SEM 图如图 2 所示。所有材料均呈直径 1~5 μm 的球形。pSi 为三维多孔球形结构(图 2a), pSi@SnNi01、pSi@SnNi02 和 pSi@SnNi03 复合材料表现出类似的结构,其表面有一些沉积的 Sn、Ni 颗粒(图 2b~2d)。ICP 结果表明, pSi@SnNi02 样品中 Si、Sn 和 Ni 的质量分数分别为 90.4%、8.2%、1.4%。

通过 TEM 对 pSi@SnNi02 的微观结构进行了表征。如图 3a、3b 所示, pSi@SnNi02 为三维多孔微球结构。由 HRTEM 图(图 3c)可以清楚地看到晶格条纹,晶格间距为 0.31 nm, 对应为 Si (111)晶面。能谱(EDX)元素映射结果表明(图 3d), Si、O、Sn、Ni 元素在三维 pSi 中分布均匀。Sn 和 Ni 元素的引入对于提高复合材料的结构稳定性以及改进电子导电性具有重要意义。复合材料中 O 元素主要是 Si、Sn、Ni 氧化的产物。

pSi@SnNi02、pSi@Sn、pSi@Ni 和 pSi 的 XRD 图如图 4a 所示。所有制备的材料均显示为晶体硅的特征峰(PDF No.27-1402)。未观察到 Sn 和 Ni 的 XRD 峰,说明 Sn/Ni 独立相的含量或结晶度较低,或者 Sn/Ni 已掺杂到硅晶格中。如图 4b 所示, pSi@SnNi02、pSi@Sn 和 pSi@Ni 的 Si(111)晶面峰位置相对于 pSi 的 Si(111)晶面峰偏移的方向不同,这是由于 Sn 的原子半径大于 Si, pSi@Sn 的 Si(111)晶面峰向小角度偏移,即 Sn 掺杂导致晶格膨胀^[31]。相反,原子半径较小的 Ni 掺杂导致 Si 晶格收缩,因此 pSi@Ni 的 Si(111)晶面峰向大角度偏移^[36]。值得注意的是, pSi@SnNi02 的 Si(111)晶面峰的衍射角接近于 pSi,而两者均在 pSi@Sn 和 pSi@Ni 的 Si(111)晶面峰的衍射角之间,这可能意味着 Sn 和 Ni 均已被掺杂到 Si 的晶格中。

采用 XPS 对 pSi@SnNi02 表面的元素组成和价态分布进行了表征。图 5a 给出了 pSi@SnNi02 的

Si2p 高分辨率 XPS 谱图。结合能为 102.80 和 98.85 eV 处的峰, 分别归属于 Si—O 和 Si—Si 键^[37]。pSi@SnNiO2 的 Sn3d XPS 谱图如图 5b 所示, 原始的 2 个主峰分别归属于 Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2} 轨道; Sn3d_{5/2} 轨道可以拟合为 488.05、487.35 和 486.70 eV 三个子峰, 分别归属为 Sn⁴⁺、Sn²⁺ 和 Sn⁰; Sn3d_{3/2} 轨道结合能分别拟合为 496.45 eV(Sn⁴⁺)、495.75 eV(Sn²⁺) 和 495.05

eV(Sn⁰)^[38]。pSi@SnNiO2 的 Ni2p XPS 谱图如图 5c 所示。Ni2p_{3/2} 和对应的卫星峰结合能分别为 857.20 和 862.90 eV, Ni2p_{1/2} 和对应的卫星峰结合能分别为 874.90 和 883.90 eV。图 5d 中的 XPS 全谱图显示样品中含有 Si、Sn、Ni、O 和 C 元素。O 元素的存在归因于 Si、Sn、Ni 的表面氧化, 碳来自于不可避免的污染。

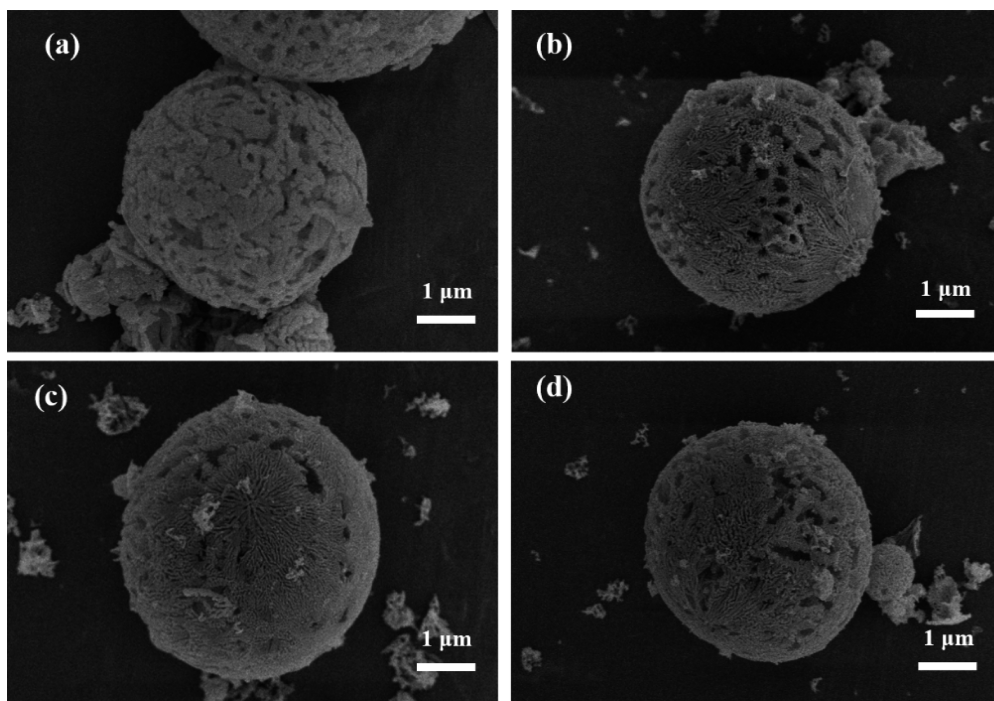


图2 pSi (a)、pSi@SnNiO1 (b)、pSi@SnNiO2 (c)和pSi@SnNiO3 (d)的SEM图
Fig.2 SEM images of pSi (a), pSi@SnNiO1 (b), pSi@SnNiO2 (c), and pSi@SnNiO3 (d)

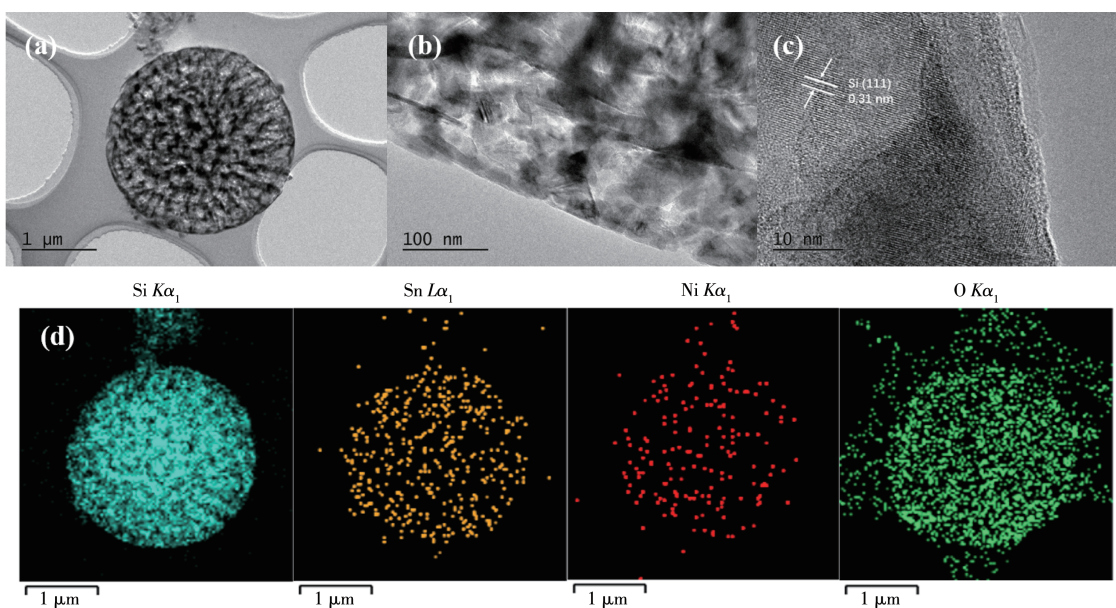
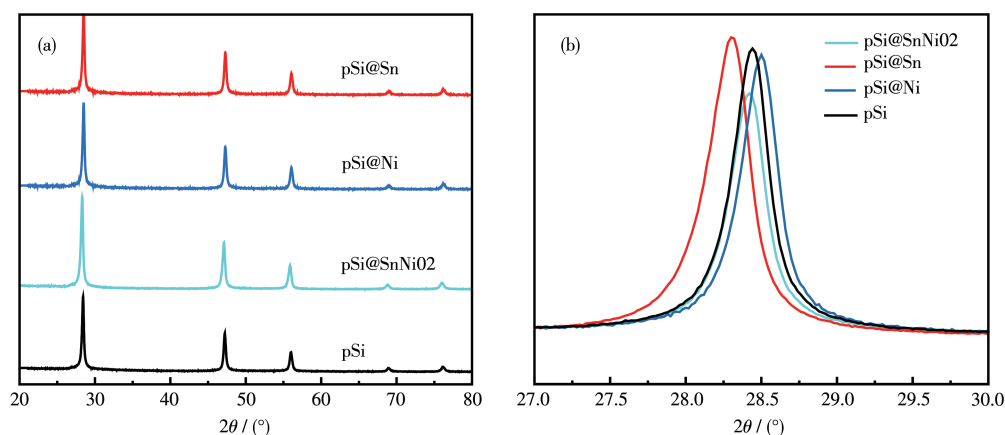
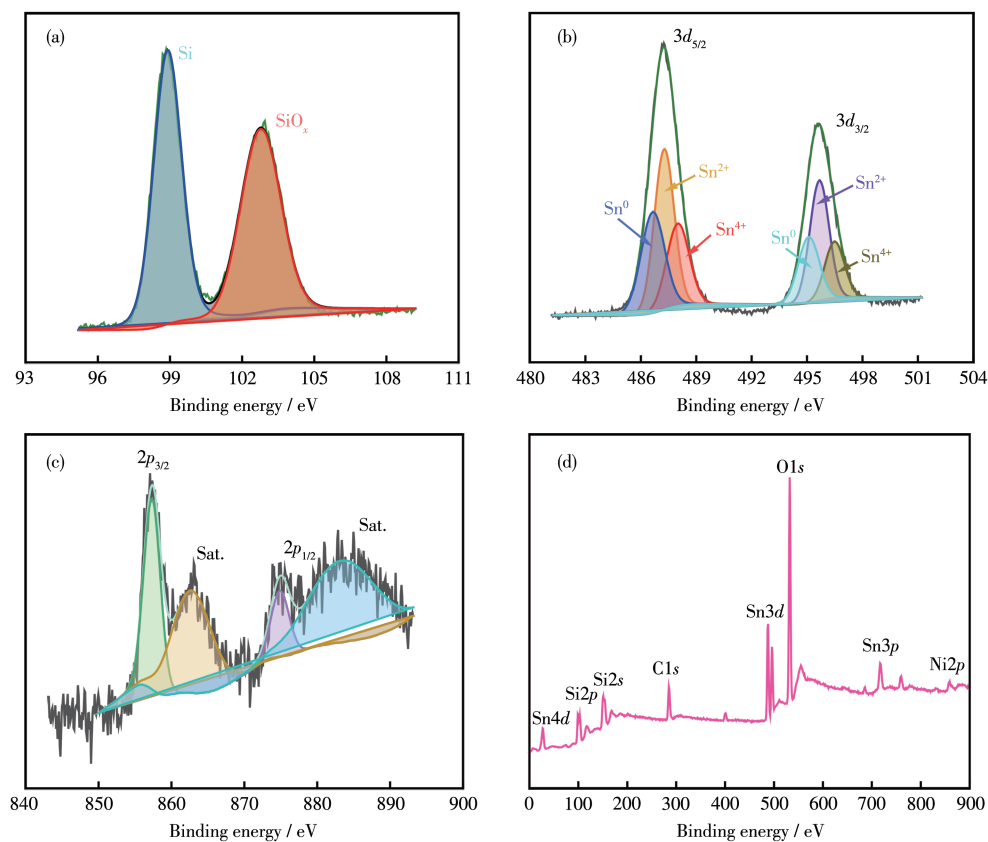


图3 pSi@SnNiO2 的TEM图 (a, b)、HRTEM图 (c)和EDX元素映射图 (d)
Fig.3 TEM images (a, b), HRTEM image (c), and EDX elemental mappings (d) of pSi@SnNiO2

图4 pSi@Sn、pSi@Ni、pSi@SnNiO₂和pSi (a)及相应Si(111)晶面 (b)的XRD图Fig.4 XRD patterns of pSi@Sn, pSi@Ni, pSi@SnNiO₂, and pSi (a) and corresponding Si (111) plane (b)图5 pSi@SnNiO₂的高分辨率Si2p (a)、Sn3d (b)、Ni2p (c) XPS谱图和全谱图 (d)Fig.5 High-resolution Si2p (a), Sn3d (b), Ni2p (c) XPS spectra, and full XPS spectrum (d) of pSi@SnNiO₂

2.3 材料电化学性能分析

所制备材料的电化学性能如图6所示。从图6a可见,在首次CV循环中,位于约0.8 V处的宽还原峰对应于SEI膜的形成^[39-41],该峰在随后的循环中消失,表明在pSi@SnNiO₂表面形成了不可逆的稳定SEI层;在约0.18 V的另一个峰是由硅晶体的非晶态转变和随后的锂离子合金化过程引起的^[42-43]。在

阳极扫描过程中,以约0.33和约0.52 V为中心的2个主要氧化峰主要是Li_xSi的两步脱合金过程^[44-45]。由于金属掺杂量低,未发现Sn/Ni与锂反应的CV峰。可以看出,随着CV循环的进行,电极的峰值电流逐渐增大,这是电极的逐步电化学活化造成的^[46]。pSi@SnNiO₂电极在0.1 A·g⁻¹下的首次放电/充电曲线如图6b所示。pSi@SnNiO₂电极的初始放电和充

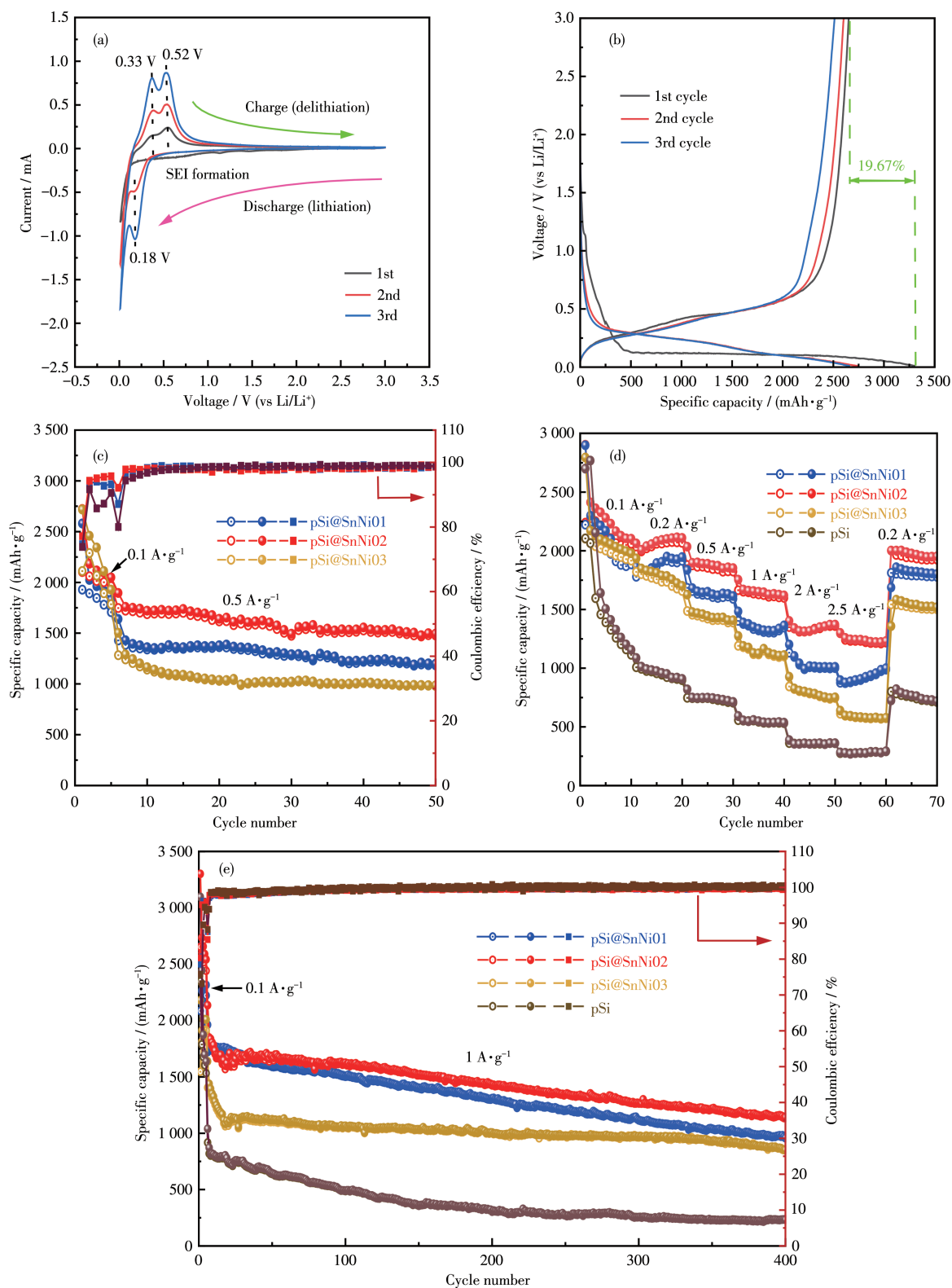


图6 (a) $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下 pSi@SnNi02 的 CV 曲线; (b) pSi@SnNi02 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒流充放电曲线; (c) pSi@SnNi01、pSi@SnNi02 和 pSi@SnNi03 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能; pSi@SnNi01、pSi@SnNi02、pSi@SnNi03 和 pSi 的 (d) 倍率性能和 (e) 长循环性能

Fig.6 (a) CV curves of pSi@SnNi02 at $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Galvanostatic charge-discharge curves of pSi@SnNi02 at $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) Cycling performance of pSi@SnNi01, pSi@SnNi02, and pSi@SnNi03 at $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (d) Rate capabilities and (e) long-term cycling performance of pSi@SnNi01, pSi@SnNi02, pSi@SnNi03, and pSi

电比容量分别为 2 651.7 和 3 301.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 初始库仑效率为 80.33%。在首次循环中, 容量损失主要与不可逆 SEI 膜的形成有关。随后 2 次循环的电化学比容量分别为 2 734.6 和 2 657.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相关库仑效率迅速增加到 95.14%(第 2 次循环)和 94.55%(第 3 次循环), 表明获得了稳定的 SEI 膜。

图 6c 为在电流密度为 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时不同电极的循环性能(在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的低电流密度下进行 5 次活化循环)。可以看出, 电极在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的电化学比容量高低顺序为 $\text{pSi@SnNi03}<\text{pSi@SnNi01}<\text{pSi@SnNi02}$ 。 pSi@SnNi02 显示了最大的电化学比容量, 在第 50 次循环时比容量为 $1\,495.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 pSi 、 pSi@SnNi01 、 pSi@SnNi02 和 pSi@SnNi03 电极的倍率性能如图 6d 所示。在电流密度为 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 和 $2.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, pSi@SnNi02 电极的平均比容量分别为 $2\,280.7$ 、 $2\,092.9$ 、 $1\,878.3$ 、 $1\,643.5$ 、 $1\,329.4$ 和 $1\,235.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度从 $2.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 恢复到 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其比容量为 $1\,976.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在所研究的电极中, pSi@SnNi02 电极的倍率性能最佳, pSi 电极的倍率性能最差。 pSi@SnNi01 、 pSi@SnNi02 和 pSi@SnNi03 电极的倍率性能顺序与 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的循环性能顺序一致。不同电极在较高倍率下的长期电化学循环稳定性如图 6e 所示。在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的低电流密度下活化 5 次后, 电极在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下继续循环至 400 次。 pSi 表现出最差的循环性能, 这是由于 Si 在 Li 插入/脱出过程中体积变化大且其电子电导率低^[47-48]。 pSi@SnNi02 表现出最佳的循环性能, 在第 400 次循环时仍能提供 $1\,139.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$

的可逆容量。与 pSi@SnNi02 相比, pSi@SnNi01 由于 Sn/Ni 含量较低, 在第 400 次循环时比容量为 $958\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着 Sn/Ni 掺杂量的增加, pSi@SnNi03 的初始比容量相对较低, 但其循环稳定性明显提高。如图 7 所示, pSi@SnNi02 显示出比 pSi@Sn 和 pSi@Ni 更好的储锂性能。这表明与单金属(Sn 或 Ni)掺杂相比, 双金属(Sn/Ni)掺杂能明显增强 pSi 的储锂性能。双金属(Sn/Ni)的掺杂提高了复合材料的导电性, 缩短了 Li^+ 的传输路径, 因此 pSi@SnNi02 显示了优异的电化学储锂性能。

为了解双金属(Sn/Ni)掺杂对 pSi 储锂动力学的影响, 进行了 EIS 测试, 如图 8a 所示。 pSi@SnNi02 和 pSi 电极的 Nyquist 图由低频区代表锂离子扩散行为的斜线和高频区表示界面电容(CPE)与电荷转移电阻(R_{ct})的弛豫过程的弥散弧线组成。在图 8a 的插图中, Nyquist 图的等效电路包括欧姆电阻(R_s)、CPE、 R_{ct} 和扩散阻抗(Z_w)^[49-51]。Warburg 阻抗系数(σ_w)和锂离子扩散系数(D)的计算方法如下^[52-53]:

$$Z' = R_s + R_{\text{ct}} + \sigma_w \omega^{-0.5} \quad (6)$$

$$D = 0.5[RT/(An^2F^2\sigma_w c)]^2 \quad (7)$$

式中 T 、 R 、 n 、 A 、 c 、 F 分别为热力学温度、气体常数、转移电子数、电极面积、 Li^+ 的物质的量浓度、法拉第常数^[54]。 σ_w 可依据式 6 获得, 如图 8b 所示。 D 值可由上述参数值根据式 7 计算得到, 相关结果如表 2 所示。与 pSi 电极相比, pSi@SnNi02 电极的 R_s 、 R_{ct} 和 Z_w 值较低, 而其 CPE 和 D 值较大, 这意味着其欧姆电阻较小、电化学反应速率较快、扩散阻抗较低、有效电化学面积较大以及锂离子扩散速率较高。EIS

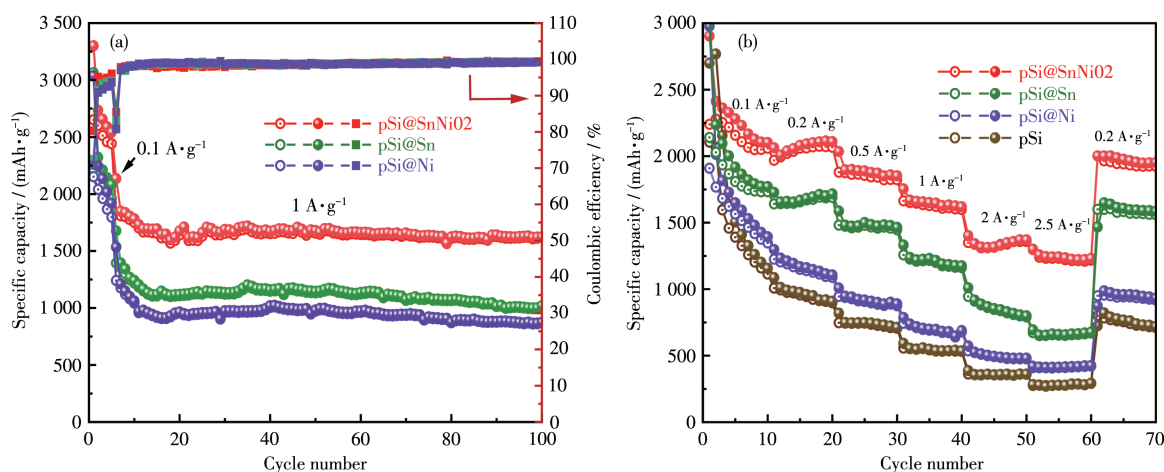


图 7 (a) pSi@SnNi02 、 pSi@Sn 和 pSi@Ni 在 $1.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能; (b) pSi@SnNi02 、 pSi@Sn 、 pSi@Ni 和 pSi 的倍率性能
Fig. 7 (a) Cyclic performance of pSi@SnNi02 , pSi@Sn , and pSi@Ni at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (b) Rate capabilities of pSi@SnNi02 , pSi@Sn , pSi@Ni , and pSi

结果表明双金属(Sn/Ni)掺杂改善了pSi的电化学储锂动力学,这与pSi@SnNiO₂增强的储锂性能相符(图6)。

图9a~9d分别为pSi和pSi@SnNiO₂电极在1.0 A·g⁻¹电流下循环100次前后的SEM图。循环后电极的高分辨率SEM图和光学照片如图9e~9h所示。pSi电极在循环后体积膨胀率为223.5%,伴随有较大的表面裂纹,颗粒粉碎、团聚,甚至活性层与集流

体部分分离。相比之下,循环后的pSi@SnNiO₂电极体积膨胀率为43.5%,电极表面变化较小,没有明显的颗粒团聚,活性层与集电流层之间接触较好,这与其良好的电化学循环稳定性是一致的。应该指出的是,pSi@SnNiO₂电极在电化学循环前后的体积变化率也远小于多种纯硅电极^[17]。

与文献报道的锂离子电池硅基负极材料相比^[14-20],所构建的pSi@SnNiO₂具有较好的循环稳定

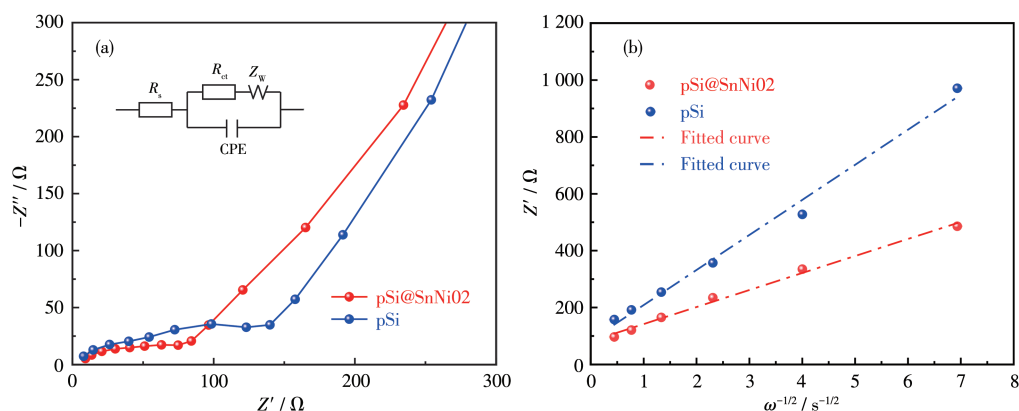


图8 (a) pSi@SnNiO₂和pSi电极在开路状态下以1 A·g⁻¹循环500次后的Nyquist图(插图: 相应的等效电路图); (b) 由Nyquist图推导出的低频区实阻抗(Z')与角频率($\omega^{-0.5}$)的关系

Fig.8 (a) Nyquist plots of pSi@SnNiO₂ and pSi electrodes in an open circuit state after 500 cycles at 1 A·g⁻¹ (Inset: corresponding equivalent circuit); (b) Relationship of real impedance (Z') and angular frequency ($\omega^{-0.5}$) in the low-frequency region derived from the Nyquist plots

表2 由Nyquist图拟合得到的阻抗参数

Table 2 Impedance parameters obtained by the fitting of the Nyquist plots

Sample	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	CPE / μF	Z_w / Ω	$D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
pSi@SnNiO ₂	1.395	84.23	458.77	147.0	4.64×10^{-14}
pSi	2.571	146.31	42.95	211.6	1.09×10^{-14}

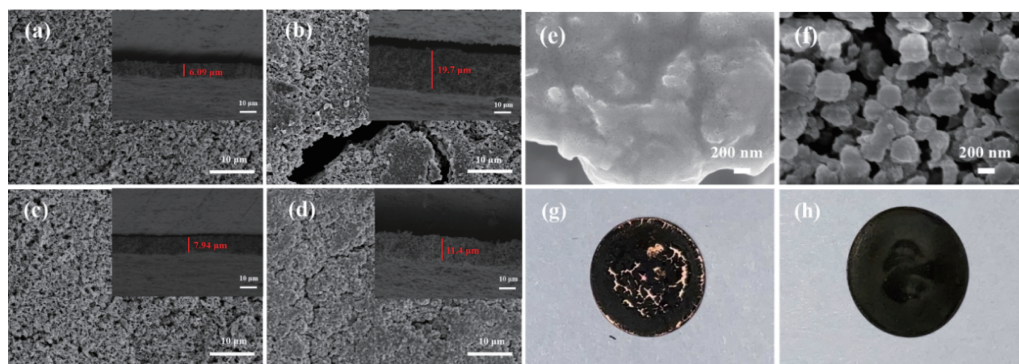


图9 pSi (a,b)和pSi@SnNiO₂ (c,d)电极在1 A·g⁻¹下100次循环前(a,c)和后(b,d)的SEM图(插图: 电极的截面SEM图); 1 A·g⁻¹下100次循环后pSi (e)和pSi@SnNiO₂ (f)电极的SEM图; 1 A·g⁻¹下100次循环后pSi (g)和pSi@SnNiO₂ (h)电极的光学照片

Fig.9 SEM images of pSi (a, b) and pSi@SnNiO₂ (c, d) electrodes before (a, c) and after (b, d) 100 cycles at 1 A·g⁻¹ (Inset: sectional SEM images of the electrodes); SEM images of pSi (e) and pSi@SnNiO₂ (f) electrodes after 100 cycles at 1 A·g⁻¹; Optical photographs of pSi (g) and pSi@SnNiO₂ (h) electrodes after 100 cycles at 1 A·g⁻¹

性、优异的倍率性能和较高的比容量,这得益于其奇特的微观结构和特殊组成。三维多孔结构的形成增加了储锂的活性位点,缩短了锂离子的扩散路径,并提供了足够的空间来缓冲硅在放电和充电过程中的急剧体积变化。pSi中双金属(Sn/Ni)的掺杂显著增强了主体Si阳极的电子导电性,并通过改变晶格间距,缩短Li⁺的传输路径,提高了Li⁺扩散系数。此外,Sn作为活性元素对于储锂容量有所贡献;非活性金属Ni的掺杂提高了pSi结构稳定性,减小了反应过程中的机械应力所导致的结构变化。从XRD结果也可以看出(图4),Sn/Ni的掺杂可以导致部分Si晶格的膨胀/收缩,这有利于Li⁺离子在Si中的扩散及在锂化/脱锂过程中降低Li⁺在Si晶格中的俘获。

3 结 论

采用液相沉积法制备了双金属(Sn/Ni)掺杂的多孔硅微球(pSi@SnNi)。Si与SnO₃²⁻/Ni²⁺发生化学置换反应,使Sn/Ni沉积/掺杂到pSi中,从而获得pSi@SnNi复合材料。三维多孔微球结构的形成和双金属(Sn/Ni)掺杂使pSi@SnNi复合材料具有更低的欧姆电阻、更快的电化学储锂动力学和更高的锂离子扩散速率。Sn/Ni掺杂量适中的pSi@SnNiO₂显示了较高的比容量、较好的电化学循环稳定性和优良的倍率性能。这项作为未来锂离子电池高性能硅基材料的制备提供了一个简单、低成本的思路。

参考文献:

- [1] Tang F, Sun Y G, Dai G X, Yan J L, Lin X J, Qiu J H, Cao A M. Template-free synthesis of Co-based oxides nanotubes as potential anodes for lithium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.*, **2022**,**895**:162611
- [2] 孙林, 谢杰, 刘涛, 黄松超, 张磊, 陈智栋, 姜瑞雨, 金钟. 多孔硅纳米材料的制备及在高能锂电池中的应用. *无机化学学报*, **2020**,**36**(3):393-405
SUN L, XIE J, LIU T, HUANG S C, ZHANG L, CHEN Z D, JIANG R Y, JIN Z. Preparation of porous silicon nanomaterials and applications in high energy lithium ion batteries. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(3):393-405
- [3] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(4):1167-1176
- [4] Obrovac M N, Krause L J. Reversible cycling of crystalline silicon powder. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**(2):A103-A108
- [5] Li L, Deng J, Wang L, Wang C L, Hu Y H. Boron-doped and carbon-controlled porous Si/C anode for high-performance lithium-ion batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**,**4**(8):8488-8495
- [6] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.*, **2015**,**14**(3):271-279
- [7] Yu D D, Chen Q Q, Wan J, Li W, Pan L H, Zhao Z H, Egunb I, Tang Z H, He H Y. Supersized graphitic tube@MoS₂ pipelines with abundant ion channels synthesized by selective deposition toward high-performance anodes. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**,**4**(7):6866-6873
- [8] Zhang T, Xu Z X, Guo Y S, Liang C D, Wang J L, Yang J. Building high performance silicon-oxygen and silicon-sulfur battery by *in-situ* lithiation of fibrous Si/C anode. *J. Alloy. Compd.*, **2019**,**806**:335-342
- [9] Yang D D, Shi J, Shi J H, Yang H B. Simple synthesis of Si/Sn@C-G anodes with enhanced electrochemical properties for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, **2018**,**259**:1081-1088
- [10] Li X L, Gu M, Hu S Y, Kennard R, Yan P F, Chen X L, Wang C M, Sailor M J, Zhang J G, Liu J. Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high - performance lithium-ion battery anodes. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**:4105
- [11] Liang C, Gao M X, Pan H G, Liu Y F, Yan M. Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.*, **2013**,**575**:246-256
- [12] Guo J F, Pei S E, He Z S, Huang L A, Lu T Z, Gong J J, Shao H B, Wang J M. Novel porous Si-Cu₃Si-Cu microsphere composites with excellent electrochemical lithium storage. *Electrochim. Acta*, **2020**, **348**:136334
- [13] 龚俊捷, 王健明. 光沉积制备 pSi@CoO_x 高性能锂离子电池负极材料. *无机化学学报*, **2021**,**37**(10):1773-1781
GONG J J, WANG J M. Photodeposition for preparing porous Si@CoO_x composites as high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**,**37**(10):1773-1781
- [14] Jiao M L, Wang Y F, Ye C L, Wang C Y, Zhang W K, Liang C. High-capacity SiO_x (0≤x≤2) as promising anode materials for next-generation lithium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.*, **2020**,**842**:155774
- [15] Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(1):13-24
- [16] Sun Y M, Liu N A, Cui Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nat. Energy*, **2016**,**1**:1-12
- [17] Jin Y, Zhu B, Lu Z D, Liu N, Zhu J. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,**7**(23):1700715
- [18] 冯雪娇, 杨军, 努丽燕娜, 王久林. 从 SiCl₄ 合成多孔硅/碳复合材料及储锂性能研究. *无机化学学报*, **2013**,**29**(11):2289-2296
FENG X J, YANG J, NULI Y N, WANG J L. Synthesis and lithium storage performance of porous silicon/carbon composite material from SiCl₄. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2013**,**29**(11):2289-2296
- [19] Bao Z H, Weatherspoon M R, Shian S, Cai Y, Graham P D, Allan S M, Ahmad G, Dickerson M B, Church B C, Kang Z T, Abernathy III H W, Summers C J, Liu M L, Sandhage K H. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas. *Nature*, **2007**,**446**(7132):172-175
- [20] Sun W, Kherani N P, Hirschman K D, Gadeken L L, Fauchet P M. A

- three-dimensional porous silicon p-n diode for betavoltaics and photovoltaics. *Adv. Mater.*, **2005**, *17*(10):1230-1233
- [21] Kim M K, Shin W H, Jeong H M. Protective carbon-coated silicon nanoparticles with graphene buffer layers for high performance anodes in lithium-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *467*:926-931
- [22] Nulu A, Nulu V, Sohn K Y. Si/SiO_x nanoparticles embedded in a conductive and durable carbon nanoflake matrix as an efficient anode for lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, **2020**, *7*(19):4055-4065
- [23] 张林, 王静, 唐艳平, 郭玉忠, 黄瑞安. 有序介孔硅包碳复合结构的制备及其储锂行为. *无机化学学报*, **2020**, *36*(5):893-900
ZHANG L, WANG J, TANG Y P, GUO Y Z, HUANG R A. Preparation and Li⁺-storage behaviour of ordered mesoporous Si/C composite structure. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**, *36*(5):893-900
- [24] Yi R, Zai J T, Dai F, Gordin M L, Wang D H. Improved rate capability of Si-C composite anodes by boron doping for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, **2013**, *36*:29-32
- [25] Li P, Hwang J Y, Sun Y K. Nano/microstructured silicon-graphite composite anode for high-energy-density Li-ion battery. *ACS Nano*, **2019**, *13*(2):2624-2633
- [26] Domi Y, Usui H, Shimizu M, Kakimoto Y, Sakaguchi H. Effect of phosphorus-doping on electrochemical performance of silicon negative electrodes in lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*(11):7125-7132
- [27] Lv G X, Zhu B, Li X Q, Chen C L, Li J L, Jin Y, Hu X Z, Zhu J. Simultaneous perforation and doping of Si nanoparticles for lithium-ion battery anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*(51):44452-44457
- [28] Ge M Y, Rong J P, Fang X, Zhou C W. Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life. *Nano Lett.*, **2012**, *12*(5):2318-2323
- [29] Zhang J M, Zhou X Y, Tang J J, Ren Y P, Jiang M, Tang Y G, Wang H Y, Yang J. Phosphoric acid induced homogeneous crosslinked phosphorus doped porous Si nanoparticles with superior lithium storage performance. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *509*:144873
- [30] Zhu B, Liu G L, Lv G X, Mu Y, Zhao Y L, Wang Y X, Li X Q, Yao P C, Deng Y, Cui Y, Zhu J. Minimized lithium trapping by isovalent isomorphism for high initial coulombic efficiency of silicon anodes. *Sci. Adv.*, **2019**, *5*(11):eaax0651
- [31] Xu Z Y, Hou Y P, Guo J F, Wang J M, Zhou S D. Metallic tin nanoparticle-reinforced tin-doped porous silicon microspheres with superior electrochemical lithium storage properties. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, *4*(12):14141-14154
- [32] Mahmood N, Zhu J H, Rehman S, Li Q, Hou Y L. Control over large-volume changes of lithium battery anodes via active-inactive metal alloy embedded in porous carbon. *Nano Energy*, **2015**, *15*:755-765
- [33] Kim Y J, Kim M H, Yang J H, Park J W. Electrochemical properties of aluminum-doped silicon films as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Korean Phys. Soc.*, **2006**, *49*(3):1196-1201
- [34] Nulu A, Nulu V, Sohn K Y. Influence of transition metal doping on nano silicon anodes for Li-ion energy storage applications. *J. Alloy. Compd.*, **2022**, *911*:164976
- [35] Magagnin L, Maboudian R, Carraro C. Gold deposition by galvanic displacement on semiconductor surfaces: Effect of substrate on adhesion. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(2):401-407
- [36] Luo C C, Zhou X Y, Ding J, Yang J, Zhou H C, Wang X M, Tang J J. *In-situ* migration of Ni induced crystallization to boost the initial coulombic efficiency of nano Si anode for lithium ion batteries. *Compos. Commun.*, **2022**, *32*:101157
- [37] Xia M T, Chen B J, Gu F, Zu L H, Xu M Z, Feng Y T, Wang Z J, Zhang H J, Zhang C, Yang J H. Ti₃C₂T_x MXene nanosheets as a robust and conductive tight on Si anodes significantly enhance electrochemical lithium storage performance. *ACS Nano*, **2020**, *14*(4):5111-5120
- [38] Ye X C, Lin Z H, Liang, S J, Huang X H, Qiu X Y, Qiu Y C, Liu X M, Xie D, Deng H, Xiong X H, Lin Z. Upcycling of electroplating sludge into ultrafine Sn@C nanorods with highly stable lithium storage performance. *Nano Lett.*, **2019**, *19*(3):1860-1866
- [39] Nie M, Abraham D P, Chen Y, Bose A, Lucht B L. Silicon solid electrolyte interphase (SEI) of lithium ion battery characterized by microscopy and spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*(26):13403-13412
- [40] Huang W, Wang H, Boyle D T, Li Y Z, Cui Y. Resolving nanoscopic and mesoscopic heterogeneity of fluorinated species in battery solid-electrolyte interphases by cryogenic electron microscopy. *ACS Energy Lett.*, **2020**, *5*(4):1128-1135
- [41] Pathak R, Chen K, Gurung A, Reza K M, Bahrami B, Pokharel J, Baniya A, He W, Wu F, Zhou Y, Xu K, Qiao Q Q. Fluorinated hybrid solid-electrolyte-interphase for dendrite-free lithium deposition. *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1):93
- [42] Saint J, Morcrette M, Larcher D, Laffont L, Beattie S, Pérès J P, Talaga D, Couzi M, Tarascon J M. Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon-carbon composites. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*(11):1765-1774
- [43] Wang H X, Song H C, Lin Z X, Jiang X F, Zhang X W, Yu L W, Xu J, Pan L J, Wang J Z, Zheng M B, Shi Y, Chen K J. Highly cross-linked Cu/a-Si core-shell nanowires for ultra-long cycle life and high rate lithium batteries. *Nanoscale*, **2016**, *8*(5):2613-2619
- [44] Wu L L, Zhou H C, Yang J, Zhou X Y, Ren Y P, Nie Y, Chen S. Carbon coated mesoporous Si anode prepared by a partial magnesiothermic reduction for lithium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.*, **2017**, *716*:204-209
- [45] Wu L L, Yang J, Zhou X Y, Zhang M F, Ren Y P, Nie Y. Silicon nanoparticles embedded in a porous carbon matrix as a high-performance anode for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*(29):11381-11387
- [46] Kravchik K, Protesescu L, Bodnarchuk M I, Krumeich F, Yarema M, Walter M, Guntlin C, Kovalenko M V. Monodisperse and inorganically capped Sn and Sn/SnO₂ nanocrystals for high-performance Li-ion battery anodes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(11):4199-4202
- [47] Wang K, Pei S E, He Z S, Huang L A, Zhu S S, Guo J F, Shao H B, Wang J M. Synthesis of a novel porous silicon microsphere@carbon

- core-shell composite via in situ MOF coating for lithium ion battery anodes. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **356**:272-281
- [48]He Z S, Huang L A, Guo J F, Pei S E, Shao H B, Wang J M. Novel hierarchically branched $\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{CoO}/\text{Co}$ composite arrays with superior lithium storage performance. *Energy Storage Mater.*, **2020**, **24**:362-372
- [49]Rashed M Z, Kopechek J A, Priddy M C, Hamorsky K T, Palmer K E, Mittal N, Valdez J, Flynn J, Williams S J. Rapid detection of SARS-CoV-2 antibodies using electrochemical impedance-based detector. *Biosens. Bioelectron.*, **2021**, **171**:112709
- [50]Wang B, Ryu J, Choi S, Zhang X H, Prihat D, Li X L, Zhi L J, Park S, Ruoff R S. Ultrafast-charging silicon-based coral-like network anodes for lithium-ion batteries with high energy and power densities. *ACS Nano*, **2019**, **13**(2):2307-2315
- [51]Tian Y, An Y L, Feng J K. Flexible and freestanding silicon/MXene composite papers for high-performance lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, **11**(10):10004-10011
- [52]Huang L A, He Z S, Guo J F, Pei S E, Shao H B, Wang J M. Self-assembled three-dimensional graphene aerogel with an interconnected porous structure for lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, **2019**, **6**(10):2698-2706
- [53]Lu Z D, Liu N, Lee H W, Zhao J, Li W Y, Li Y Z, Cui Y. Nonfilling carbon coating of porous silicon micrometer-sized particles for high-performance lithium battery anodes. *ACS Nano*, **2015**, **9**(3): 2540 - 2547
- [54]Lu J, Chen Z W, Pan F, Cui Y, Amine K. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.*, **2018**, **1**(1):35-53