

# Si@PNC 复合材料应用于高性能锂离子电池的研究

丘德立\*, 陈东, 郑宝成

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**为了解决硅纳米材料在锂化过程中存在的体积膨胀(300%)和硅材料本身导电性不强的问题,通过在硅材料外部包覆一层有序含氮多孔碳(PNC)使其具有许多孔隙,为硅纳米颗粒的体积变化提供很大的壳体空间,有效地缓冲了硅的体积膨胀问题,从而可以维持电极的物理结构并保护电极。此外,包覆在硅材料表面的有序含氮多孔碳能够有效地解决硅导电性不强的问题,有序的碳层有利于锂离子的嵌入与脱出。Si@PNC(PNC 包覆硅)硅碳复合材料在电流密度为 1 A/g 时循环 350 周之后电池的比容量维持在 1 600 mAh/g 左右,且在循环周期内比容量相对稳定,具有相对优异的速率能力和循环稳定性。因此,有序的含氮多孔碳可以有效地解决硅材料作为锂离子电池负极材料所面临的问题。

**关键词:**锂离子电池;体积膨胀;硅碳复合材料;循环稳定性

**中图分类号:**TM912

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)02-0114-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.024

## Si@PNC composites for high performance lithium ion battery

QIU De-li\*, CHEN Dong, ZHENG Bao-cheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Silicon material is a good material for lithium-ion battery, but it cannot be widely used in commercialization due to some defects. In order to overcome the volume expansion (300%) of silicon nanomaterials in the lithiation process and the weak conductivity of silicon material itself, a layer of ordered porous nitrogen-containing carbon (PNC) is coated on the outside of silicon material to make it have many pores, supplying a large shell space to hold the volume change of silicon nanoparticles, which effectively buffers the volume expansion of silicon, thereby maintaining the physical structure of the electrode and protecting the electrode. In addition, the ordered PNC coated on the surface of silicon material can effectively solve the problem that silicon has a weak conductivity. The ordered carbon layer is favorable for the insertion and effusion of lithium ions. Si@PNC (PNC coated silicon) composite material maintains a specific capacity of about 1 600 mA·h·g<sup>-1</sup> after 350 cycles at a current density of 1 A·g<sup>-1</sup>, and the specific capacity is relatively stable during the cycle, with relatively superior rate capability and cycle stability. Therefore, the ordered PNC can effectively solve the problems faced by silicon material as anode material for lithium ion battery.

**Key words:** lithium ion battery; volume expansion; silicon-carbon composite; cycling stability

随着经济社会的快速发展,能源危机和环境污

染成为制约人类社会进步的重要因素,化石能源面临枯竭的困境,发展清洁能源刻不容缓<sup>[1]</sup>。而锂离子电池具有能量密度高、优越的速率能力、无记忆效应和长的循环寿命的优点。对于锂离子电池的研究在负极材料和正极材料方面做了许多的努力,作为锂离子的可逆存储库,负极材料扮演着一个至关重要的角色<sup>[2-4]</sup>。目前有许多的方法来制备不同的负极材料来代替商业化使用的石墨负极。

硅被认为是最有前景的锂离子电池负极材料,由于其具有高的理论比容量(大约 4 200 mAh/g,比石墨容量高大约 11 倍),且硅材料的电位有利于锂

离子的嵌入与脱出<sup>[5]</sup>。但是硅材料存在体积膨胀和导电性差的问题<sup>[11]</sup>。

面对硅材料所面临的这些问题,研究者目前主要利用导电材料的导电性解决硅导电性不强的问题;利用碳纳米管包覆纳米硅的技术减少材料的机械压裂<sup>[12]</sup>。此外,还有人提出了硅纳米线<sup>[13]</sup>、三维多孔硅<sup>[14]</sup>,这 2 种结构都可以有效地缓冲硅在锂化过程中的体积膨胀问题。还有通过导电性强的碳、石墨烯与硅复合促进离子和电子的传输,以保持良好的导电性能和循环性能<sup>[15]</sup>。

硅材料具有以上这些致命的缺点,包括在电流密度高时速率能力差和循环稳定性差,并且由于硅

收稿日期:2019-04-16;修回日期:2019-12-10

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21576063)

作者简介:丘德立(1994-),男,硕士研究生,研究方向为锂离子电池负极材料的应用,通讯联系人,1258436652@qq.com。

材料低的离子传输能力和低的导电能力,因此需要提高硅的导电能力。现在,通过制备碳包覆硅纳米复合材料能够很好地解决硅导电性不强的问题,且掺杂 N 元素能够更好地提高复合材料的导电性,提高材料的电化学性能。且包覆在硅微粒表面的是有序的多孔碳,能够有效缓冲硅在锂化过程中的体积膨胀问题,有序结构有利于电解质离子的传输。因此,笔者提出一种简单的方法来制备有序的含氮多孔碳包覆纳米硅材料(表示为 Si@PNC),该复合材料在电流密度高时具有优异的速率能力和循环稳定性。

## 1 试剂和仪器

### 1.1 试剂

纳米 Si、盐酸多巴胺(PDA)、乙酸钴、浓硝酸、炭黑、聚偏二氟乙烯(PVDF),国药集团化学试剂有限公司生产;实验过程中用到的材料均按照原材料使用,不加以修饰;去离子水,实验室自制。

### 1.2 仪器

利用场发射扫描电子显微镜(FESEM; ZEISS SU8020)与透射电子显微镜(TEM; Hitechi HT-7700)观察所制备样品的结构和形貌。利用 X-射线衍射仪(XRD)在 40 kV 的电压和 40 mA 的电流下对产物的晶体结构进行表征(X'Pert PRO MPD、铜 K $\alpha$  辐射,  $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ )。热重分析(METTLER TOLEDO; TGA/DSC 3+)条件为空气流下以 10 $^{\circ}\text{C}$  的升温速率从室温升到 800 $^{\circ}$ 。利用微型拉曼光谱仪测试(HORIBA JOBIN YVON; LabRAM HR Evolution)样品的拉曼光谱。

## 2 实验方法

### 2.1 复合材料的合成

#### 2.1.1 Si@PDA 的合成

称取 25 mg 的纳米 Si,分散到 300 mL 的去离子水中,超声使其均匀分散,在不断搅拌的情况下加入三羟甲基氨基甲烷(Tris),调节悬浮液的 pH 为 8.5 左右。此时加入 150 mg 的盐酸多巴胺(PDA),在常温下搅拌 12 h 以上,即可得到 Si@PDA 复合材料。

#### 2.1.2 Si@PNC 的合成

取上述合成的 Si@PDA 复合材料 20 mg,分散到 60 mL 的去离子水中,超声使其均匀分散,加入 500 mg 的乙酸钴继续超声分散。然后将其转移到 250 mL 的圆底烧瓶中,在 50 $^{\circ}\text{C}$  的条件下回流 12 h,

离心收集干燥,然后在管式炉中以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至 700 $^{\circ}\text{C}$  并保温 4 h,即可得到 Si@PNC 纳米复合材料。

### 2.2 电化学测试

将合成的硅碳复合材料与炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比为 7:2:1 的比例混合,并加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)研磨 0.5 h 左右,得到黑色的黏稠浆液。将其均匀地涂抹到铜箔上,然后在真空 60 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱内干燥 24 h 以上。取出干燥的铜箔,通过天平称量得出铜箔上涂抹的物质的质量(涂抹浆液前铜箔的质量已称)。然后进行电池的组装,将烘干电极片、2030 电池壳、锂片、玻璃纤维隔膜、电解液全部放入充满氩气氛围的手套箱里,在手套箱内氧含量和水含量都低于 0.1  $\mu\text{L}/\text{L}$  的情况下进行组装。锂片为参比电极,电解液用溶剂为 EC(碳酸乙烯酯):DMC(碳酸二甲酯)的体积比为 1:1 的 1 mol/L 的 LiPF $_6$  溶液。电池的测试在蓝电测试系统上进行,电压的测试范围为 0.01~3 V,测试过程中电流保持不变。

## 3 结果与分析

### 3.1 材料表征

Si@PDA 直接碳化得到的 Si@NC 和 Si@PDA 用乙酸钴处理再碳化得到的 Si@PNC 的 XRD 和拉曼谱图如图 1 所示。

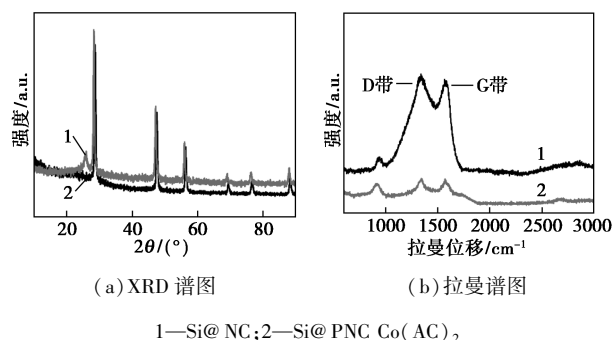


图 1 Si@NC 和 Si@PNC 复合材料的 XRD 和拉曼光谱图

由图 1(a)可以看出,2 组峰都符合 Si 的谱图峰,且用乙酸钴处理后多了 1 个石墨烯的峰<sup>[16]</sup>。证明采用盐酸多巴胺(PDA)包覆纳米硅,PDA 经过煅烧后转化为了石墨烯,提高了硅复合材料的导电性,从而克服了硅的导电性不强的问题。由图 1(b)可以看出,在 1350  $\text{cm}^{-1}$ (D 带)和 1585  $\text{cm}^{-1}$ (G 带)处是碳的 2 个特征峰,分别对应碳的内部缺陷和石墨

化程度<sup>[17]</sup>。通过  $I_D$  与  $I_G$  的比值来衡量材料的有序程度,对于 Si@NC,  $I_D/I_G$  大于 1,说明复合材料的有序化程度高。而对于 Si@PNC,  $I_D/I_G$  小于 1,说明复合材料的有序化程度高,有序的结构有利于提高复合材料的导电性能,从而可知, Si@PNC 具有优异的电化学性能。

复合材料的扫描和透射图像如图 2 所示。

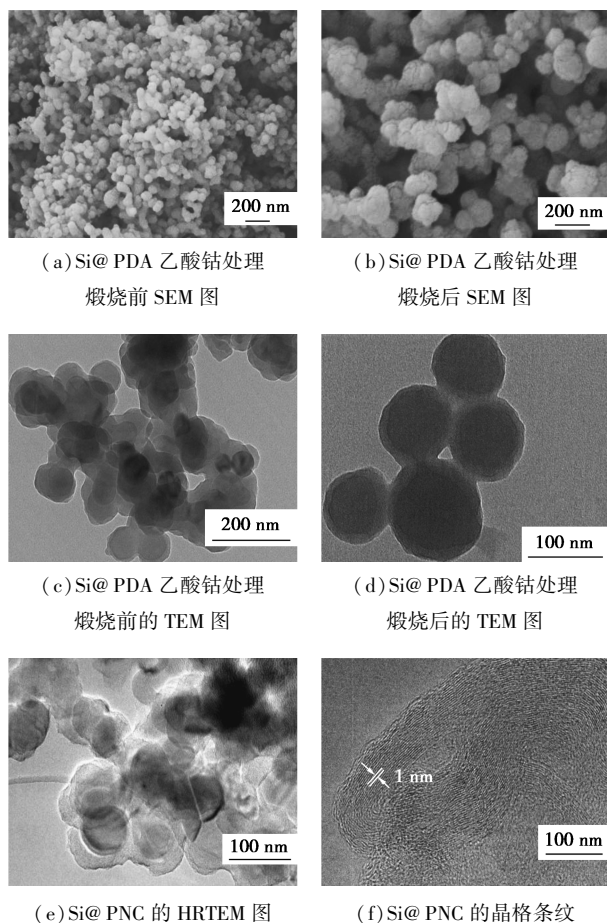


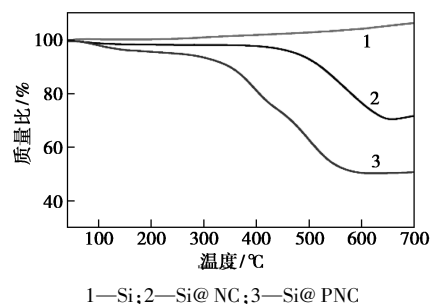
图 2 复合材料的扫描和透射图像

原始的硅纳米材料的粒径大小大约为 50 nm 左右,从图 2 中可以看出,材料的粒径大小在 100 ~ 200 nm 之间,因此,在硅纳米材料的表面确实包覆上一层 PDA,煅烧后还是包覆在材料的表面。由图 2(e) 和图 2(f) 可以看出,材料是有序的石墨碳,晶格间距大约为 0.8 ~ 1 nm,有序的石墨碳有利于锂离子的嵌入和脱出,因此, Si@PNC 纳米复合材料具有优越的电化学性能<sup>[18]</sup>。

图 3 为 Si、Si@NC 和 Si@PNC 的热重分析图及 XPS 图。

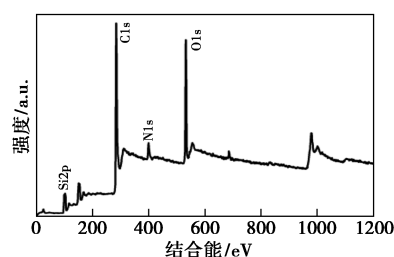
由图 3(a) 中可以看出,在 250℃ 左右热重曲线开始上升,说明此时 Si 材料表面开始氧化成  $\text{SiO}_2$ ,升温到 700℃ 时,样品质量变为原来的 105%。未用

乙酸钴处理的 Si@NC 在 400℃ 左右时样品质量开始下降,在 400 ~ 650℃ 之间样品质量下降很快,最后温度升高到 700℃ 样品质量变为原来的 70%。用乙酸钴处理后的 Si@PNC 在大约 100℃ 时样品质量开始下降,在 100 ~ 320℃ 之间样品质量下降缓慢,在 320 ~ 550℃ 样品质量下降很快,到 700℃ 样品质量变为原来的 45%。用乙酸钴处理过的样品减少的质量更多,说明样品含 C 和 N 的量多,有利于提高复合材料的导电性能。



1—Si; 2—Si@NC; 3—Si@PNC

(a) Si、Si@NC 和 Si@PNC 的热重分析图



(b) Si@PNC 纳米复合材料的 XPS 图

图 3 Si、Si@NC 和 Si@PNC 的热重分析图及 XPS 图

由图 3(b) 可以看出,材料中包含 Si、C、N、O 四种元素, 99.5、284.6、401.2、533.1 eV 的 4 个不同的峰分别代表 Si 2p、C 1s、N 1s 和 O 1s。

### 3.2 电化学性能

Si@PNC、Si@NC 分别在电流密度 1 A/g 下的循环如图 4 所示。

由图 4(a) 可以看出,在电流密度为 1 A/g 下循环 350 圈后,容量保持在 1 600 mAh/g 左右,且电池在循环过程中充放电容量稳定,电池循环效率高,这个性能与目前商业化普遍使用的石墨碳 (370 mAh/g) 相比具有很大的优越性<sup>[19]</sup>。由图 4(b) 可以看出,在电流密度为 1 A/g 下循环 300 圈后,容量仅有 500 mAh/g 左右,电池性能较差。因此,用乙酸钴处理之后的 Si@PDA 碳化后形成的 Si@PNC 由于内部有序多孔结构,可以有效地解决硅作为锂离子电池负极的缺陷问题。

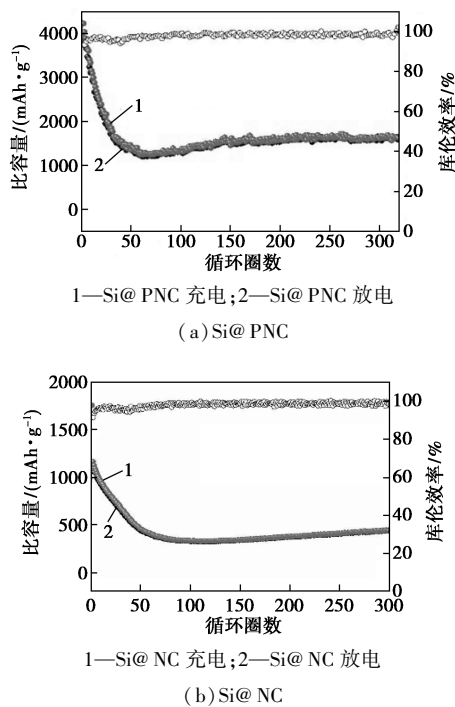


图4 复合材料的电化学性能

## 4 结论

用盐酸多巴胺包覆纳米硅,并用乙酸钴进行处理,随后在 700℃ 的条件下碳化得到掺杂氮的有序多孔碳包覆纳米硅复合材料,该材料能够有效地解决硅材料导电性不强的问题,同时,有序结构有利于锂离子的嵌入与脱出,多孔结构能够有效地缓冲硅在充电/放电过程的体积膨胀问题,且复合材料的电化学性能良好,具有高的比容量,循环稳定性好,循环寿命长,在电流密度为 1 A/g 下循环 350 圈后,容量保持在 1 600 mAh/g 左右。因此,该复合材料可成为新型高性能锂离子电池负极活性材料,可大规模用于商业化并解决人类目前面临的严峻的能源紧缺问题。

## 参考文献

[1] 蒋茂林,余伟,张泽宇.锂离子电池负极极片的力学性能及其影响因素[J].上海金属,2019,(2):43-48.  
 [2] Zhang Zailei, Wang Zhonglin, Lu Xianmao. Multishelled Si@Cu microparticles supported on 3D Cu current collectors for stable and binder-free anodes of lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3587-3599.  
 [3] Lewis N S. Research opportunities to advance solar energy utilization[J]. Science, 2016, 351: 351-351.  
 [4] Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. Nat Rev Mater, 2016, 1

(16013): 137-137.

[5] Yue Ouyang, Zhu Xiaobo, Li Fei, *et al.* Silicon@ nitrogen-doped porous carbon fiber composite anodes synthesized by an in-situ reaction collection strategy for high-performance lithium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2018, 1(475): 211-218.  
 [6] Zhu Guobin, Gu Yuanyuan, Wang Yan, *et al.* Neuron like Si-carbon nanotubes composite as a high-rate anode of lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 30(787): 928-934.  
 [7] Das B, Reddy M V, Chowdari B V R. SnO and SnO@CoO nanocomposite as high capacity anode materials for lithium ion batteries[J]. Mater Res Bull, 2016, 1(74): 291-298.  
 [8] Zhou Y, Jiang X, Chen L, *et al.* Novel mesoporous silicon nanorod as an anode material for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2014, 127: 252-258.  
 [9] Zhang C J, Gu L, Kaskhedikar N, *et al.* Preparation of silicon@silicon oxide core-shell nanowires from a silica precursor toward a high energy density Li-ion battery anode[J]. ACS Appl, 2013, 5: 12340-12345.  
 [10] Wang X, Wen Z, Liu Y, *et al.* Preparation and characterization of a new nanosized silicon-nickel-graphite composite as anode material for lithium ion batteries[J]. Power Sources, 2009, 189: 121-126.  
 [11] Liang Jingshuang, Huo Fengli, Zhang Zhongyuan, *et al.* Controlling the phenolic resin-based amorphous carbon content for enhancing cycling stability of Si nanosheets @ C anodes for lithium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2019, 15(476): 1000-1007.  
 [12] Chen Shuangqiang, Shen Laifa, Peter A van Aken, *et al.* Dual-functionalized double carbon shells coated silicon nanoparticles for high performance lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29(21): 1605-1611.  
 [13] 傅焰鹏.一维硅纳米材料的制备、表征及作为锂离子电池负极材料的研究[D].厦门:厦门大学,2008.  
 [14] 于志辉,刘丹丹,寇艳娜.锂离子电池负极材料多孔硅/硅铁合金的制备及性能[J].北京工业大学学报,2017,43(2): 278-284.  
 [15] 王洋.石墨烯的制备、表征及其在导电聚合物中的应用[D].哈尔滨:黑龙江科技大学,2014.  
 [16] 沈园方.基于石墨烯/硅纳米粒子锂离子电池负极复合材料的研究[D].南京:东南大学,2017.  
 [17] Xia L, Wang S, Liu G, *et al.* Flexible SnO<sub>2</sub>/N-doped carbon nanofiber films as integrated electrodes for lithium-ion batteries with superior rate capacity and long cycle life[J]. Small, 2016, 12(7): 853-859.  
 [18] Yu Zhilong, Xin Sen, You Ya, *et al.* Goodenough. Ion-catalyzed synthesis of microporous hard carbon embedded with expanded nanographite for enhanced lithium/sodium storage[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(45): 14915-14922.  
 [19] 时杰,刘庆,臧浩宇,等.石墨基锂离子电池负极材料研究进展[J].化工新型材料,2019,(1): 42-46. ■