

熔融盐法制备二维 SiO_x/C 负极材料及其电化学性能研究

汪子涵, 蔡婷, 刘国强*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:以正硅酸乙酯 (TEOS) 为有机硅源与混合盐进行球磨混合, 有机硅在熔融盐体系中高温煅烧碳元素重组为二维片状结构, 同时在氩氢气氛下 Si—O 也会被还原, 最终得到二维 SiO_x/C 负极材料。电化学测试结果表明, 当煅烧温度为 900°C 时, 二维 SiO_x/C 负极材料具有良好的电化学性能; 在 0.5 A/g 的电流密度下经过 100 次循环后, 可逆比容量保持在 $781.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。优异的电化学性能归因于材料良好的结构稳定性以及优越的导电性。这种合成方式为制备二维 SiO_x/C 负极材料提供了一种新的方法。

关键词:熔融盐; 正硅酸乙酯; SiO_x/C ; 锂离子电池负极

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)10-0144-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.029

Preparation of 2D SiO_x/C anode material for lithium-ion battery by molten salt method and study on its electrochemical performance

WANG Zi-han, CAI Ting, LIU Guo-qiang*

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

Abstract: Tetraethyl orthosilicate (TEOS) is used as organic silicon source and blended with mixed salts for ball milling. The carbon element in TEOS calcined at high temperature in molten salt system is recombined into two-dimensional sheet structure while Si—O in TEOS is also reduced in an argon hydrogen atmosphere, and finally 2D SiO_x/C anode material is obtained. Electrochemical test results show that the 2D SiO_x/C anode material has good electrochemical performance when the calcination temperature is at 900°C . The reversible specific capacity of the material remains at $781.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles at a current density of $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Its excellent electrochemical performance can be attributed to its good structural stability and excellent conductivity. This synthesis method provides a new idea for the preparation of two-dimensional SiO_x/C anode materials.

Key words: molten salt; tetraethyl orthosilicate; SiO_x/C ; anode for lithium-ion battery

锂离子电池具有很高的能量密度以及循环寿命, 目前主要应用于电动汽车和数码产品等领域。未来市场对高能量密度锂离子电池的需求很大。硅在地球上的含量丰富, 约为 26.4%, 制造硅基负极材料的成本较低, 其理论比容量高达 $3590\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。除此之外, 硅负极材料 (约 0.4 V vs. Li/Li^+) 具有比石墨负极材料 (约 $0.05\text{ V vs. Li/Li}^+$) 更加有利的工作电压。正是由于上述的一些优点, 近些年人们对于硅负极材料的研究也越来越多。但是硅基负极材料在循环过程中由于巨大的体积膨胀效应会导致材料与集流体失去接触, 极大地影响循环寿命, 严重的阻碍其商业应用价值^[1-4]。

在近几年的负极材料发展中, 硅氧化物负极材料受到了越来越多的关注。研究发现硅氧化物负极

材料的理论比容量虽然比硅基负极材料低, 但其在锂化和去锂化过程中会形成硅酸锂和氧化锂等化合物, 能有效地减缓充放电过程中的体积膨胀, 一定程度提高了循环稳定性^[5]。Li 等^[6]报道了在沥青粘结剂的协同作用下, 将 SiO_x 纳米颗粒与薄层石墨粘附形成致密的 $\text{SiO}_x/\text{G}/\text{C}$ 颗粒, 该材料具有优异的电化学性能。Xu 等^[7]通过还原人工石墨的原始结构, 合成具有石墨状结构的高性能 SiO_x/C 复合材料, SiO_x 颗粒分散并固定在碳材料中, 电极材料具有良好的结构稳定性和导电性。然而硅氧化物的低电导率导致其倍率性能较差, 如何构建合理的复合结构将是后续研究的重点之一^[8]。

为了制备出性能优异的硅氧基负极材料, 笔者以正硅酸乙酯为有机硅源, 协同熔融盐体系, 在氩氢

收稿日期: 2020-11-12; 修回日期: 2021-08-14

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (JZ2019HGBH0204)

作者简介: 汪子涵 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为主要锂离子电池材料, 446499246@qq.com; 刘国强 (1989-), 男, 博士后, 研究方向为无机纳米材料的性能研究, 通讯联系人, gqliu@issp.ac.cn。

气氛下高温煅烧得到 SiO_x/C 负极材料,并对其电化学性能进行测试。

1 实验部分

1.1 SiO_x/C 材料的制备

称取 4.5 g 的 LiCl 和 5.5 g 的 KCl 于研钵中,研磨混合均匀后加入球磨罐中,再移取 809 μL 正硅酸乙酯滴入球磨机中与混合盐混合,以 400 r/min 的转速球磨 2 h。将所得混合料在 Ar/H₂ 气氛下,以 5°C/min 升温至 900°C 恒温煅烧 2 h。冷却至室温后,用去离子水离心洗涤 3 次,之后将样品放入 60°C 真空烘箱中干燥 10 h,即可获得 SiO_x/C 复合材料。

1.2 正极片的制作与电池组装

将制备的 SiO_x/C 复合负极材料、导电炭黑以及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的质量比混合,后加入溶剂 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)搅拌 10 h 使浆料充分混合,之后均匀地涂覆在铜箔上,于 80°C 的烘箱中烘干。将烘干后的极片用辊压机压实后裁成直径为 12 mm 的电极片。以上述电极片作为负极,金属锂片为对电极,1 mol/L LiPF₆ 溶液(碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯体积比为 1:1)为电解液,隔膜为 Celgard 2400 型号的聚丙烯微孔膜。最后在充满氩气的手套箱中进行 CR2032 型纽扣式半电池的组装。

1.3 材料的表征和电化学性能测试

利用 D/MAX2500VL-PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对产物进行物相分析,其中 $\lambda = 0.15406$ nm,电压为 40 kV,电流为 20 mA,扫描范围为 10~80°;利用日本 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(FESEM)、能谱分析仪(EDS)及 Mapping 元素分析对样品的内部结构和元素分布进行表征;利用 He-Ne 激光器波长为 532 nm 的 Raman(LABRAM-HR)测定分子结构,测定范围为 100~3 000 cm⁻¹;利用美国 Thermo 公司生产的 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析材料的化学成分;利用电化学工作站(上海辰华 CHI 760D 型)测试交流阻抗,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,振幅为 0.5 mV;利用深圳新威 BTS-5V/10 mA 型充放电测试仪测试电池电学性能,设置电压范围区间为 0.01~1.0 V。

2 结果与讨论

2.1 结构形貌表征

不同温度下煅烧的材料的 X 射线衍射图如图 1

所示。

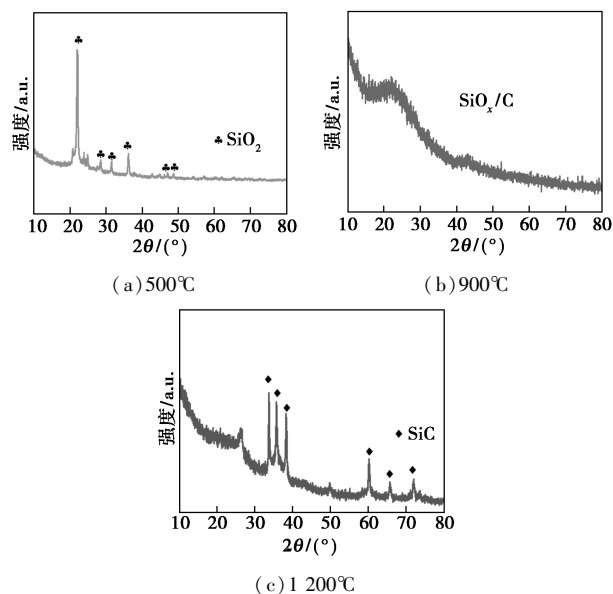


图 1 不同煅烧温度的材料的 X 射线衍射图

由图 1 可以看出,在 500°C 的温度下将前驱物置于氩氢气氛中煅烧,得到的产物主要为 SiO₂^[9];900°C 煅烧的样品中观察到碳在 22.6° 的特征峰;而 1200°C 煅烧后的产物主要为 SiC^[10]。通过比较 3 种不同煅烧温度条件下的材料的 X 射线衍射图可以发现,在较低的温度下,有机硅热解得到的 SiO₂ 无法与氩氢气进行氧化还原反应;在过高的温度下,热解碳会参与氧化还原反应与硅元素形成碳化硅。由此可见,在 900°C 的煅烧条件下,二氧化硅可以被还原成无定形的 SiO_x,形成 SiO_x/C 材料^[11]。

二维 SiO_x/C 材料的扫描电镜图如图 2 所示。

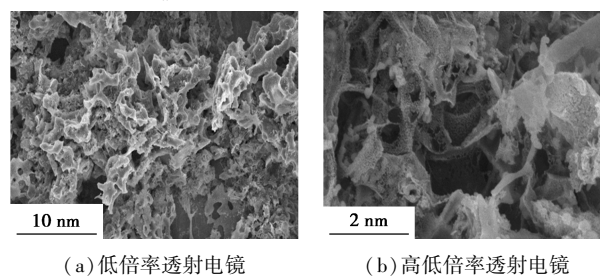


图 2 SiO_x/C 的扫描电镜图

二维 SiO_x/C 材料的透射电镜图如图 3 所示。

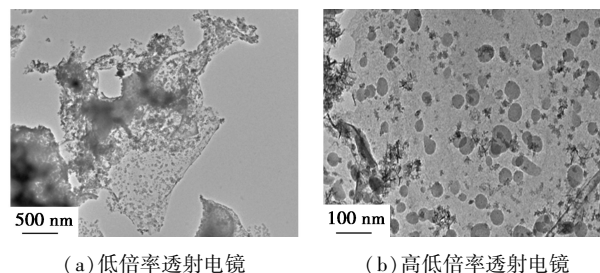
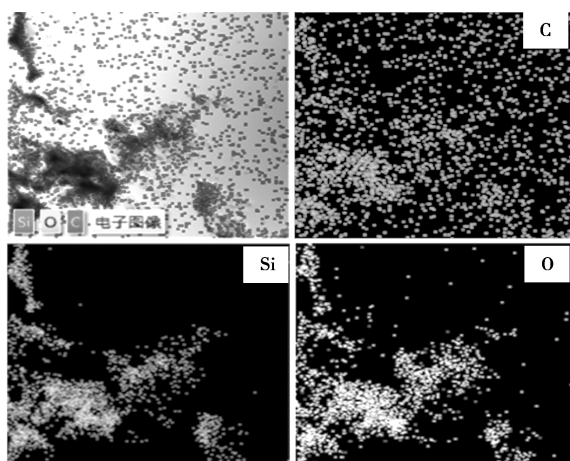


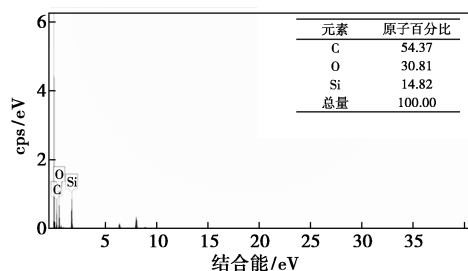
图 3 SiO_x/C 的透射电镜图

由图 2 可见,产物具有类似石墨烯状的二维超薄片状结构,且结构相对完整,片状复合物的尺寸在 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间,说明在熔融盐体系下,有机硅源热解后成功地被诱导形成二维的无定型碳结构。由图 3 中可以看出, SiO_x/C 复合材料是以无定型碳为骨架的二维片状结构,硅氧化物颗粒原位镶嵌在二维片层结构的碳基体上。由于硅氧化物颗粒被碳骨架固定,抑制了硅氧化物在脱嵌锂过程中所产生的体积膨胀,提高了材料的结构稳定性;同时以碳材料为基体有利于电子的传输和锂离子的扩散,具有良好的导电性能,从而提高了材料的电化学性能。

为了进一步分析材料的组成,采用元素分布图与能谱图进行了研究,结果如图 4 所示。



(a) 元素分布图



(b) EDS 能谱图

图 4 二维 SiO_x/C 材料的元素分布图及能谱图

从图 4(a) 可以看出, Si、O 元素均匀地分布在 C 基底上。从图 4(b) 中可以看出, Si、O、C 这 3 种元素的原子比近似等于 $1:2:3$, 由于 EDS 测试中样品会吸附各种有机分子等污染物, 导致氧元素含量偏高, 因此, 该样品的元素比例符合预期产物的化学计量数比。通过 EDS 也可以侧面的证明成功地制备了 SiO_x/C 负极材料。

二维 SiO_x/C 材料的拉曼光谱测试结果如图 5 所示。

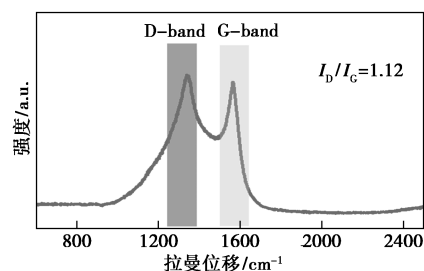
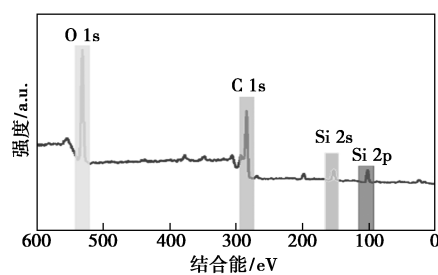


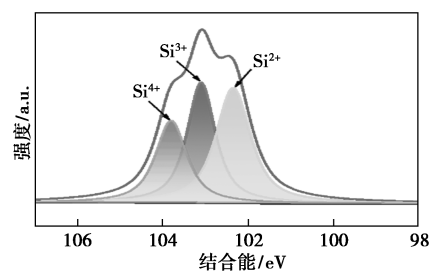
图 5 SiO_x/C 负极材料的拉曼光谱测试结果

从图 5 中可以看出, 在 $1344\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1565\ \text{cm}^{-1}$ 处分别出现碳的 D 波段和 G 波段的特征峰, D 峰代表了石墨结构的缺陷, 而 G 峰则反映了 sp^2 杂化碳原子的存在。用 D 峰与 G 峰的峰强度比值 (I_D/I_G) 评测碳材料的石墨化程度, SiO_x/C 负极材料的 I_D/I_G 比值为 1.12, 表明热解碳的石墨化程度较低、缺陷较多, 电化学活性更高^[12]。

利用 X 射线光电子能谱仪分析了 SiO_x/C 负极材料的化学成分, 结果如图 6 所示。



(a) XPS 全谱



(b) Si 2p XPS 高分辨谱图

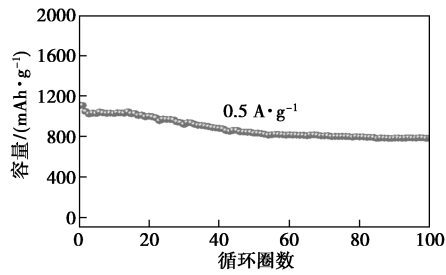
图 6 SiO_x/C 负极材料的 XPS 全谱及 Si 2p XPS 高分辨谱图

由图 6(a) 中可以看出, 样品中主要存在 Si、C、O 3 种元素。由图 6(b) 中可以看出, Si 2p 的 XPS 在 102.1 、 $103.2\ \text{eV}$ 和 $103.9\ \text{eV}$ 处有 3 个峰出现, 分别对应于 Si^{2+} 、 Si^{3+} 和 Si^{4+} , 说明 SiO_x/C 复合材料中 Si 以 +2、+3 和 +4 价形式存在。同时也证明 SiO_2 在高温条件下被氩氢气还原成了非化学计量的硅氧化物, 与相关文献^[13] 中的研究结果一致。

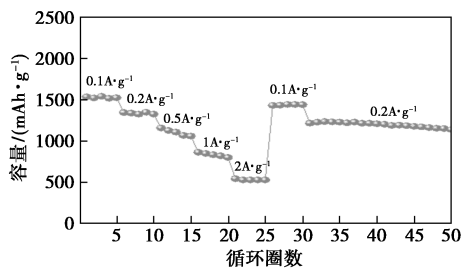
2.2 电化学性能测试

采用新威 BTS-5 V/10 mA 型充放电仪对材料

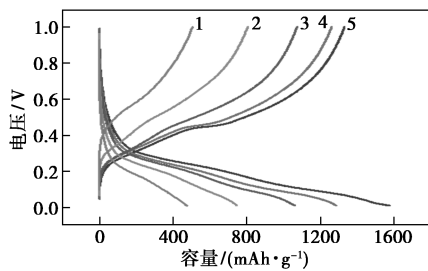
进行了电化学性能测试,结果如图7所示。



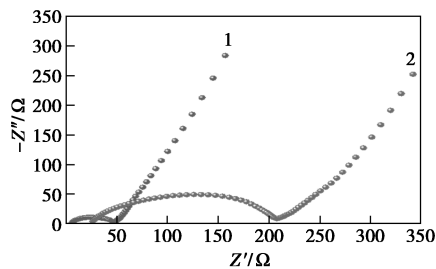
(a) 在 0.5 A/g 的电流密度下的循环性能图



(b) 倍率性能图



1—0.1 A/g; 2—0.2 A/g; 3—0.5 A/g; 4—1 A/g; 5—2 A/g
(c) 不同倍率下的充放电曲线



1—SiO_x/C; 2—单质硅
(d) 交流阻抗图谱

图7 SiO_x/C 负极材料的电化学性能图

从图7(a)中可以看出, SiO_x/C 负极材料首次可逆放电容量为 1108.6 mA·h/g, 在 0.5 A/g 电流密度下经历 100 次循环后, 可逆放电比容量保持在 781.6 mA·h/g, 容量保持率为 70.5%。从图7(b)中可以看出, 0.1 A/g 的电流密度下容量可以达到 1583.2 mA·h/g, 在大电流密度下电池也能保持一定的容量, 当电流密度回到 0.1 A/g 时, 放电容量可保持在 1431 mA·h/g。从图7(c)中可以看出, 样品在 0.1、0.2、0.5、1 A/g 和 2 A/g 电流密度下

的放电比容量分别为 1583.2、1340.5、1096.2、781.6 mA·h/g 和 538.3 mA·h/g, 说明材料具有良好的倍率性能。由图7(d)中可以看出, SiO_x/C 材料在高频区的圆弧半径更小, 且在低频区的直线更接近 90°, 说明材料的内阻较小且具有更高的离子传输能力^[14]。

3 结论

以正硅酸乙酯为有机硅源, 在熔融盐体系下通过氩氢气的原位还原合成 SiO_x/C 负极材料, 利用拉曼光谱、X-射线衍射(XRD)、透射电子显微镜、扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱(XPS)等对材料的微观形貌以及晶体结构进行了分析与表征, 结果证明成功合成了二维的 SiO_x/C 负极材料。同时对材料进行了电化学性能测试及分析, 结果表明, SiO_x/C 负极材料在 0.5 A/g 的电流密度下经过 100 次循环容量可以保持在 781.6 mA·h/g, 容量保持率为 70.5%。材料的合成方便简洁, 拥有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 294-303.
- [2] Palacin M R. Recent advances in rechargeable battery materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2565-2575.
- [3] Tang Y, Zhang Y, Li W, *et al.* Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(17): 5926-5940.
- [4] Lin L, Xu X, Chu C, *et al.* Mesoporous amorphous silicon: A simple synthesis of a high-rate and long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(45): 14063-14066.
- [5] Liu Z H, Yu Q, Zhao Y L, *et al.* Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 285-309.
- [6] Li G, Li J Y, Yue F S, *et al.* Reducing the volume deformation of high capacity SiO_x/G/C anode toward industrial application in high energy density lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 485-492.
- [7] Xu Q, Sun J K, Yin Y X, *et al.* Facile synthesis of blocky SiO_x/C with graphite-like structure for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(8): 1-7.
- [8] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, *et al.* SiO_x-based anodes for secondary lithium batteries[J]. *Solid State Ion*, 2002, 152-153: 125-129.

(下转第 152 页)

于高温下的反应,且考虑到贵金属加入会增加实验成本,所以应选择廉价且高效的金属离子进行深入研究。

3 结论

(1)采用不同碳链长度的醇胺 MILs 脱除模拟汽油中的 DBT,结果显示溴代十二烷烃与 *N,N*-二甲基乙醇胺反应制备的 DMEA[$C_{12}H_{25}$]Br 脱硫效率最高,且与 $FeCl_3$ 反应制得的 DMEA[$C_{12}H_{25}$]Br/ $FeCl_3$ 脱硫效果最好。

(2)DMEA[$C_{12}H_{25}$]Br/ $FeCl_3$ 脱硫的最优工艺条件为:油剂体积比为 6:5、萃取时间为 40 min、萃取温度为 50℃,此条件下 DMEA[$C_{12}H_{25}$]Br/ $FeCl_3$ 脱硫率最高,脱硫率约为 93%左右。且该 MILs 重复使用能力较高,回收 5 次之后 DMEA[$C_{12}H_{25}$]Br/ $FeCl_3$ 的脱硫率依旧保持 80%以上。

(3)新型醇胺类磁性离子液体制备简单、脱硫工艺易操作,离子液体、油品回收简单,为油品中脱硫提供新的方法。

参考文献

- [1] 王自顺.炼油厂胺液脱硫系统运行问题及分析[J].石油与天然气化工,2017,46(3):31-35.
- [2] 李亚萍,赵玉君,呼延念超,等.MDEA/DEA 脱硫脱碳混合溶液在长庆气区的应用[J].天然气工业,2009,29(10):107-110.
- [3] Cleaver B, Davies A J, Hames M D. Properties of fused polysulphides-The electrical conductivity of fused sodium and potassium polysulphides[J]. Electrochimica Acta, 1973, 18(10):719-726.
- [4] 纪俊荣,袁海涛,王建英.醇胺类离子液体的合成及表征[J].河北工业科技,2010,12(5):7-9.
- [5] 何青,陈奇,刘宝友.离子液体在二氧化硫吸收中的应用[J].河北工业科技,2011,23(2):54-56.
- [6] Qian W, Xu Y, Xie B, et al. Alkanolamine-based dual functional ionic liquids with multidentate cation coordination and pyrazolide anion for highly efficient CO_2 capture at relatively high temperature [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 56(4):194-201.
- [7] Zhai L, Zhong Q, He C, et al. Hydroxyl ammonium ionic liquids synthesized by water-bath microwave: Synthesis and desulfurization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(3):807-811.
- [8] Nie Y, Li C X, Wang Z H. Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(15):5108-5112.
- [9] 俞善信.氯化铁的催化活性及其机理的探讨[J].化学试剂,1994,(5):257-260.
- [10] Tian, Yao, Shun, et al. Deep extraction desulfurization with a novel guanidinium-based strong magnetic room-temperature ionic liquid [J]. Energy Fuels, 2016, 12(2):5-9.
- [11] Cadours R, Roquet D, Perdu G. Competitive absorption desorption of acid gas into water DEA solutions [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 46(1):233-241.
- [12] 张娇静,宋华,白冰,等.有机醇胺溶液中 H_2S 气体溶解性能评价[J].化工进展,2012,(7):1432-1436.
- [13] Huttenhuis P J G, Agrawal N J, Hogendoorn J A, et al. Gas solubility of H_2S and CO_2 in aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2007, 55(1-2):122-134.
- [14] Li C X, Furst W. Representation of CO_2 and H_2S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(15):2975-2988.
- [15] Gu Y, Shi F, Deng Y. Research and application of ionic liquids in catalysis and separation [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2004, 55(12):1957-1963.
- [16] Zhang C Z, Huang C P, Li J W. Structures and extractive desulfurization ability of ionic liquids [J]. Chemical Researches, 2005, 16(1):23-25.
- [17] Gao H, Li Y, Wu Y, et al. Extractive desulfurization of fuel using 3-methylpyridinium-based ionic liquids [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(2):2690-2694. ■
- [9] Ahn J, Kim H S, Pyo J, et al. Variation in crystalline phases: Controlling the selectivity between silicon and silicon carbide via magnesiothermic reduction using silica/carbon composites [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(5):1526-1536.
- [10] Chen Y F, Zhang J Q, Chen X Q, et al. Facile preparation of hollow Si/SiC/C yolk-shell anode by one-step magnesiothermic reduction [J]. Ceramics International, 2019, 45(14):17040-17047.
- [11] Liu Z H, Zhao Y Y, He R H, et al. Yolk @ Shell SiO_x/C microspheres with semi-graphitic carbon coating on the exterior and interior surfaces for durable lithium storage [J]. Energy Storage Ma-
- [12] Ashuri M, He Q, Liu Y, et al. Hollow silicon nanospheres encapsulated with a thin carbon shell: An electrochemical study [J]. Electrochimica Acta, 2016, (9):215:126-141.
- [13] Yoo H, Park E, Kim H, et al. A swelling-suppressed Si/SiO_x nanosphere lithium storage material fabricated by graphene envelopment [J]. Chemical Communications, 2016, 52(51):8030-8033.
- [14] Yang Z, Lu J, Bian D, et al. Stepwise co-precipitation to synthesize $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, one-dimensional hierarchical structure for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 272(9):144-151. ■

(上接第 147 页)