



锂离子电池微米级三维多孔硅负极材料合成及性能研究

夏浩涛,石宇,赖文劲,罗文*,黄金
(广东工业大学材料与能源学院,广东 广州 510006)

摘要: 三维硅已被证明为极具前景的锂离子电池负极材料,然而现有的三维硅负极在循环性能和初始库伦效率等方面存在挑战。采用盐酸刻蚀、镁热还原和表面组装的策略,从天然蒙脱矿土直接制备出微米级的三维多孔硅/二氧化钛($3D\text{ pSi@TiO}_2$)复合材料。结果表明:复合材料具有的三维多孔结构能够提供足够的空隙,缓解了脱-嵌锂过程中发生的体积膨胀,缩短了电子传输和锂离子扩散的路径,有利于锂离子的快速嵌入和脱出并减少极化;与二氧化钛的有效复合,进一步提高了复合材料的导电率及结构的稳定性; $3D\text{ pSi@TiO}_2$ 负极在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 200 次后,可逆容量高达 $1\,261.19\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 90.79% 的优异容量保持率,同时初始库伦效率可达到 80.6%。

关键词: 蒙脱矿土;微米级;三维多孔硅;锂离子电池;负极材料

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)03-0567-05

引文格式: 夏浩涛,石宇,赖文劲,等. 锂离子电池微米级三维多孔硅负极材料合成及性能研究[J]. 材料研究与应用,2023,17(3):567-571.

XIA Haotao, SHI Yu, LAI Wenjing, et al. Synthesis and Performance Research of Micron-Scale Three-Dimensional Porous Silicon Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(3): 567-571.

在碳达峰和碳中和的背景下,发展新能源产业是未来必然的趋势。由于锂离子电池具有高循环寿命、高比能量、体积小、质量轻、无记忆效应等优点,所以是目前综合性能最好的电池体系。在锂离子电池中负极材料起着至关重要的作用,常见的负极材料有锡基材料、碳材料和硅基材料等。硅材料具有较大的理论比容量($4\,200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、电解液反应活性低,以及储量丰富,是新一代锂离子电池负极材料的理想选择^[1]。但是,硅材料在与锂的合金化反应过程中会产生巨大的体积膨胀,这容易导致活性材料粉化脱落,以及硅材料在电解液中无法形成稳定的 SEI 膜,并且电极结构被破坏后新暴露出的硅表面会再次形成新的 SEI 膜,从而导致容量衰减^[2]。

为解决硅负极材料循环稳定性差及导电性差等问题,国内外学者提出了纳米化^[3]、多孔化^[4]、合金化^[5]、表面包覆^[6]等方法。Yang^[7]等提出了一种制备具有高强度核和高孔隙率壳的核壳梯度多孔硅的方法,结果表明高强度芯体可承受巨大的体积变化应力,外壳丰富的多孔结构保证了 SEI 的稳定存在。Sumair^[8]等使用简单的玻璃器皿设置可调质量负载

和致密硅纳米线生长,其开放结构允许在锂循环过程中为膨胀/收缩提供缓冲空间。Jinsol^[9]等开发了一种具有硅和氧化硅交替层的新型微米级 2D 活性材料,层的足够厚度和重复缓冲层的存在,最大限度地减少了循环过程中硅基电极的体积变化,同时实现了高导电性。Chen^[10]等从一种可再生生物质前体(竹笋壳)设计和制造了三维分层多孔 SiO_x/C 材料,其具有突出的循环稳定性和极低的体积膨胀。Yang^[11]等成功地合成了形态可控的纳米多孔硅和无定形二氧化钛涂层外壳(pSi-aTiO_2),非晶态 TiO_2 涂层在结构外表面起到刚性外壳的作用而保护多孔硅基体,壳层与 Si 结合较强并形成了稳定的 SEI 层,提高了循环性能和初始库伦效率。综上所述,结合硅多孔化和复合化的方法,制备具有优异电化学性能的微米级三维多孔硅/二氧化钛复合材料是切实可行的。

本文通过盐酸刻蚀及镁热还原,从天然蒙脱矿土制备出三维多孔硅材料,经过与二氧化钛有效复合的 $3D\text{ pSi@TiO}_2$ 复合材料具有优异的三维多孔结构,高结构不仅能够提供足够的空隙,还能缓解在锂

收稿日期:2022-12-14

基金项目:广州市科技计划项目(202201010292);国家自然科学基金项目(51803036,51876044)

作者简介:夏浩涛,硕士研究生,研究方向为锂离子电池负极材料,E-mail:1931827549@qq.com。

通信作者:罗文,博士,副教授,研究方向为分子储能材料及有机无机纳米功能材料,E-mail:wenluo@gdut.edu.cn。

离子电池硅负极脱-嵌锂过程中发生的体积变化,有利于锂离子的快速传输。同时, TiO_2 层具有高机械稳定性,其作为缓冲层可以有效地降低内应力对于结构的破坏,使3D pSi@ TiO_2 负极实现了出色的比容量和循环稳定性。

1 试验部分

1.1 3D pSi的制备

将5 g的蒙脱矿土加入到500 mL的浓度为 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液中,再将混合物在 40°C 下剧烈搅拌24 h后冷却至室温,然后将混合物进行过滤,用去离子水和乙醇分别洗涤3次,在 80°C 下真空干燥12 h。将所得的产物、NaCl、 AlCl_3 和镁粉按质量比1:3:10:0.7研磨混合,将混合的粉末放置在Ar气氛下的密闭反应容器中,再将密闭的反应容器放入管式炉中,在 650°C 下煅烧5 h,其中加热速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。待反应产物冷却至室温后,缓慢将其加入到500 mL的浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl溶液中,在室温下机械搅拌12 h,再用质量分数为1%的HF浸出并过滤。用去离子水洗涤,在 80°C 下干燥12 h后得到3D pSi。

1.2 3D pSi@ TiO_2 复合材料的制备

将1 mL的钛酸四丁酯溶于100 mL的无水乙醇中,在 40°C 下搅拌30 min,得到混合溶液1。将1 g的3D pSi粉末分散到10 mL去离子水与100 mL乙醇的混合液中,超声分散30 min,得到混合溶液2。将混合溶液1缓慢倒入混合溶液2中,在 40°C 的温度下温和搅拌水解12 h,将得到的均匀前驱体凝胶在 80°C 下干燥。将前驱体混合物转移到石英管炉中,在Ar气氛中 700°C 下煅烧2 h,其中加热速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,最终得到3D pSi@ TiO_2 复合材料。

1.3 材料表征

利用Rigaku D/Max 2500型X射线衍射仪,在 2θ 范围为 10° — 80° 的Cu $\text{K}\alpha$ 源上采集X射线衍射(XRD)谱图。利用ASAP 2020加速比表面积和孔隙度分析仪(Micromeritics Instrument Corporation),进行 N_2 吸附/解吸分析。采用布鲁诺尔-埃米特-特勒(BET)法,在相对压力为0.99(P/P_0)时的吸附量计算比表面积(SBET)和总孔隙体积(V_{total})。利用扫描电子显微镜(SU8010、日立、日本、thsem S-3400N),表征材料的微观结构。

1.4 电化学测试

使用纽扣电池,测量所制备样品的电化学性质。将活性材料、碳导电剂(Super P)、粘合剂(海藻

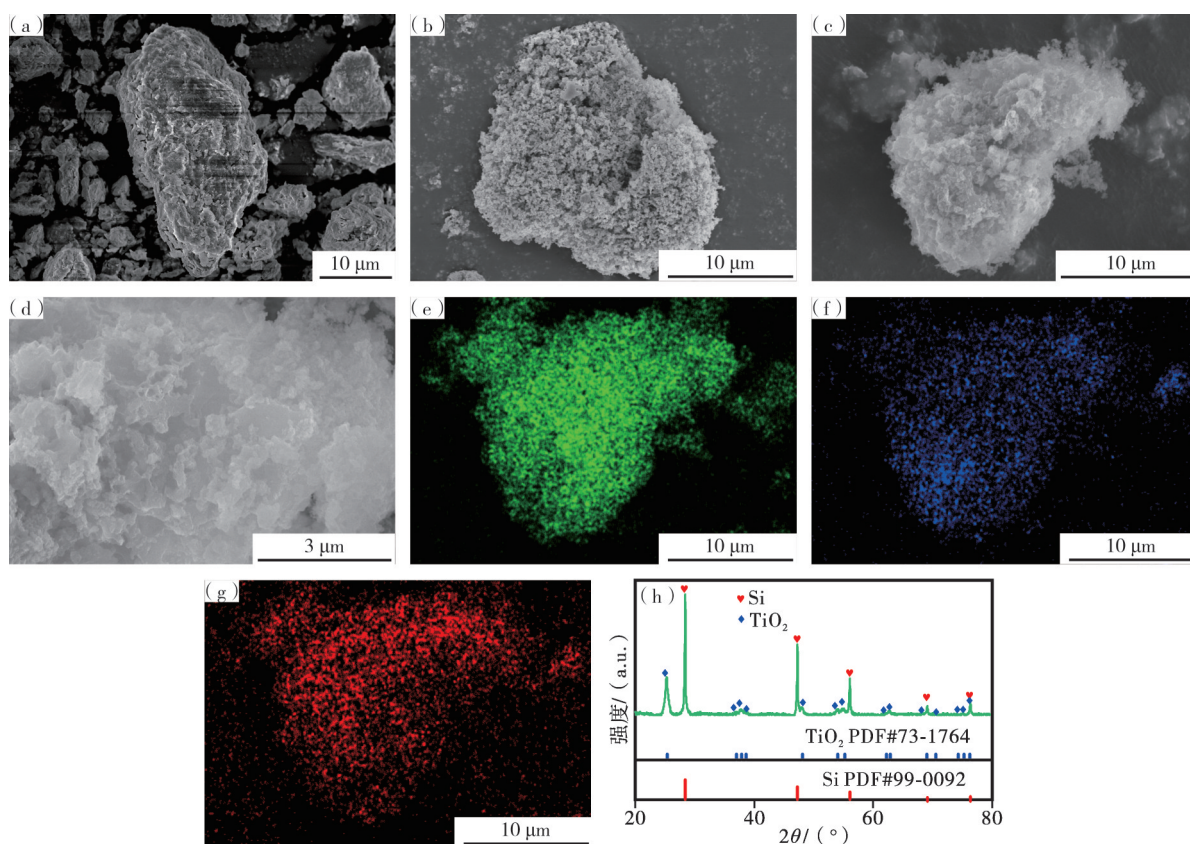
酸钠)以质量比(7:2:1)混合,去离子水作为溶剂加入,研磨成浆料状态,再将浆料涂布到铜箔上以制备工作电极。将得到的电极在真空、 80°C 下干燥超过12 h,活性材料的负载质量约为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。将 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 溶于电解液(V(碳酸乙烯酯):V(碳酸二甲酯):V(碳酸甲乙酯)=1:1:1)中。在Ar填充的手套箱中组装CR2032型半电池,锂片用作参比电极和对电极。将密封电池在室温下静置24 h以上再进行测试,使用新威电池测试仪系统进行恒电流放电-充电测试,充放电电流密度为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。用上海辰华CHI760E型的电化学工作站,进行电化学阻抗(EIS)测试。

2 结果及讨论

2.1 材料的形貌及结构表征

图1为蒙脱矿、3D pSi和3D pSi@ TiO_2 复合材料的SEM、EDS图及3D pSi@ TiO_2 复合材料XRD图谱。从图1可见:蒙脱矿具有典型的矿物块状结构,平均直径为几微米到几十微米的不规则块状;蒙脱矿在经酸洗及镁热还原后转化为具有3D多孔结构的3D pSi,其多孔形态是通过镁热还原后去除 MgO 副产物而产生的,硅的三维多孔结构有利于 Li^+ 的快速传输,以及提供足够的空隙以缓解在脱-嵌锂过程中发生的体积变化^[12];3D pSi@ TiO_2 复合材料表面覆盖着二氧化钛涂层,并且沿着3D pSi的主骨架完成了均匀的包覆,3D pSi被 TiO_2 层均匀包覆,整个3D pSi@ TiO_2 复合材料显示出良好的均匀性;在 28.4° 、 47.3° 、 56.1° 、 69.1° 和 76.4° 处均存在3D pSi@ TiO_2 复合材料的晶体Si(PDF#99-0092)特征峰,在 25.3° 、 37.8° 和 48.1° 处的特征衍射峰与锐钛矿型 TiO_2 (PDF#73-1764)^[13]的特征峰一致。说明,在制备过程中引入的 TiO_2 并不会影响Si的晶相。

图2为3D pSi和3D pSi@ TiO_2 复合材料的 N_2 吸附/解吸等温线及孔径分布图。从图2可见:具有优势介孔的3D pSi和3D pSi@ TiO_2 复合材料具有明显的孔隙特征,3D pSi的比表面积为 $284.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、3D pSi@ TiO_2 的比表面积为 $265.2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,高的比表面积能够大大地缩短电子传输和锂离子扩散的路径,实现锂离子的快速嵌入和脱出^[14];同时,采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法分析样品的孔径分布,3D pSi和3D pSi@ TiO_2 的孔隙主要分布在介孔区域,平均孔径约为 9.5856 和 6.1926 nm ,多孔特性与上述其他表征的多孔形貌相吻合,这有利于电解质离子的扩散,同时能够为硅材料在锂存储过程中的体积变化提供缓冲空间。

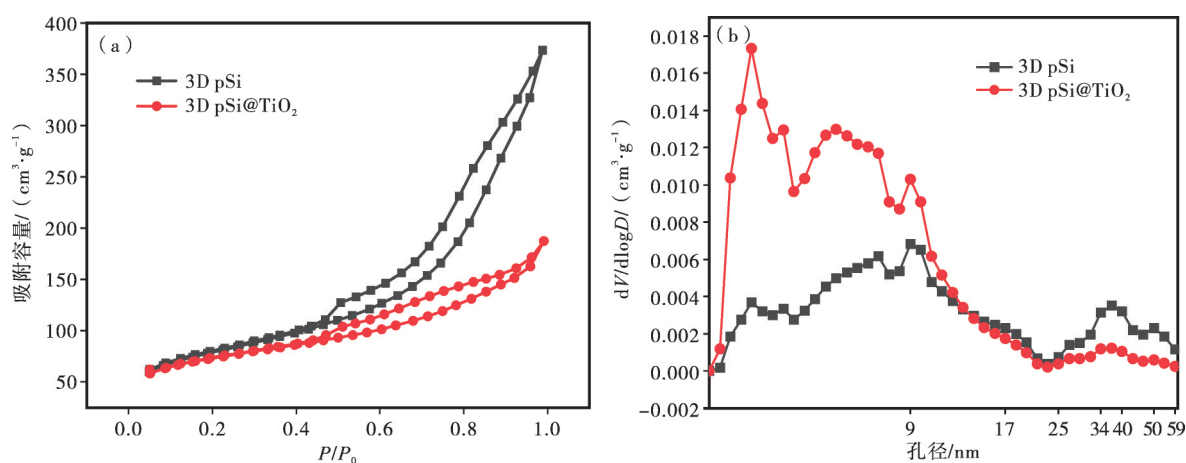


(a)—蒙脱矿的SEM图;(b)—3D pSi的SEM图;(c)—3D pSi@TiO₂的SEM图;(d)—3D pSi@TiO₂的SEM放大图;(e)—Si元素谱图;(f)—Ti元素谱图;(g)—O元素谱图;(h)—3D pSi@TiO₂的XRD图谱。

(a)—SEM diagram of montmorillonite; (b)—SEM diagram of 3D pSi; (c)—SEM image of 3D pSi@TiO₂; (d)—SEM magnification of 3D pSi@TiO₂; (e)—Si; (f)—Ti; (g)—O; (h)—XRD pattern of 3D pSi@TiO₂.

图1 材料的形貌、结构表征

Figure 1 morphology and structure characterization of materials



(a)—吸附/解吸等温线;(b)—孔径分布。

(a)—adsorption/desorption isotherms for 3D pSi and 3D pSi@TiO₂ materials; (b)—pore size distribution of 3D pSi and 3D pSi@TiO₂ materials.

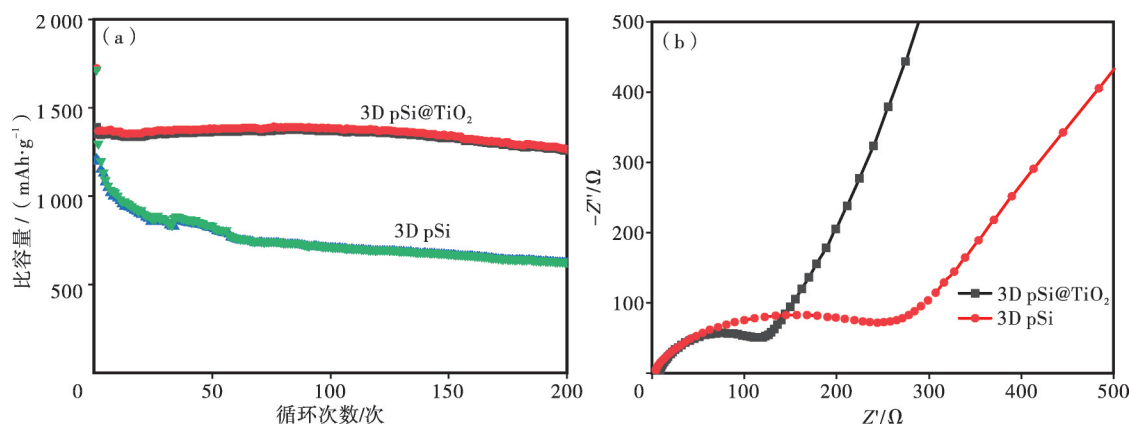
图2 3D pSi 和 3D pSi@TiO₂材料的N₂吸附/解吸等温线及孔径分布图

Figure 2 adsorption/desorption isotherms and ore size distribution for 3D pSi and 3D pSi@TiO₂ materials

2.2 材料的电化学性能分析

通过纽扣电池评估了活性材料的电化学性能, 3D pSi和3D pSi@TiO₂复合材料的电化学性能如图3所示。从图3(a)可见: 在0.5 A·g⁻¹下3D pSi、3D pSi@TiO₂复合材料的首次充电比容量分别为1 210.63和1 389.11 mAh·g⁻¹, 初始库伦效率分别为70.5%和80.6%, 3D pSi@TiO₂复合材料表现出更高的初始库伦效率, 这得益于TiO₂层对3D pSi的保护, 形成了更稳定的SEI膜; 经200次循环后, 3D pSi、3D pSi@TiO₂复合材料的可逆容量分别为621.62和1 261.19 mAh·g⁻¹; 3D pSi@TiO₂复合材料经200次循环后仍然保持着高比容量, 其可逆容量的保持率为90.79%, 而3D pSi在前几个周期也表现出较高的容量, 但在充放电过程中快速连续衰

减。3D pSi@TiO₂表现出的更强容量保持力及优异的电化学性能, 归因于其3D多级和多孔结构。一方面, 3D多孔特征不仅可以加速电解质的渗透和锂离子的扩散, 而且能有效地提供足够的空隙空间以适应脱-嵌锂过程中发生的体积变化; 另一方面, TiO₂层具有高机械稳定性, 作为缓冲层可以有效降低内应力对结构的破坏。从图3(b)可见: 3D pSi、3D pSi@TiO₂电极材料的电化学阻抗谱曲线均由高频区域的半圆和低频区域的直线所组成, 高频区的半圆代表着固体电解质膜阻抗和电极/电解液界面上的电子传输阻抗, 低频区的直线则为Li⁺在材料中的扩散电阻^[15]; 高频区的半圆直径为3D pSi>3D pSi@TiO₂, 低频区直线斜率为3D pSi<3D pSi@TiO₂, 表明引入TiO₂有利于增强整个电极的导电性, 提高电子的扩散速率^[16]。



(a)—循环性能曲线; (b)—电化学阻抗谱图。

(a)—cyclic performance curves of 3D pSi and 3D pSi@TiO₂ materials; (b)—electrochemical impedance spectra of 3D pSi and 3D pSi@TiO₂ materials.

图3 3D pSi和3D pSi@TiO₂材料的电化学性能

Figure 3 electrochemical properties of 3D pSi and 3D pSi@TiO₂ materials

3 结论

采用盐酸刻蚀及镁热还原法, 从天然蒙脱矿土制备出微米级3D pSi材料, 其具有理想的多孔形貌、高比表面积和机械完整性, 经过与二氧化钛有效复合的3D pSi@TiO₂复合材料实现了可逆比容量的提高、优异的循环稳定性。此外, 天然矿物材料具有很大的发展潜力, 在LIB硅负极材料中的应用已经有一些研究。本文所采用的研究方案, 具有原料易得、制备工艺简单、电化学性能优异等优点, 可以为硅负极材料的大规模生产提供新的途径。

参考文献:

[1] SHEN Y. Rice husk silica-derived nanomaterials for

battery applications: A literature review[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(5): 995-1004.

[2] SHEN X, TIAN Z, FAN R, et al. Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(4): 1067-1090.

[3] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1522-1531.

[4] ZHAI W, AI Q, CHEN L, et al. Walnut-inspired micro-sized porous silicon/graphene core-shell composites for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Nano Research, 2017, 10(12): 4274-4283.

- [5] YI Z, LIN N, XU T, et al. TiO_2 coated Si/C interconnected microsphere with stable framework and interface for high-rate lithium storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 214-222.
- [6] XIE J, TONG L, SU L, et al. Core-shell yolk-shell $\text{Si}@\text{C}@\text{Void}@\text{C}$ nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance [J]. Journal of Power Sources, 2017, 342: 529-536.
- [7] YANG Z, WU C, LI S, et al. A unique structure of highly stable interphase and self-consistent stress distribution radial-gradient porous for silicon anode [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 32: 2107897.
- [8] IMTIAZ S, AMINU I S, STORAN D, et al. Dense silicon nanowire networks grown on a stainless-steel fiber cloth: A flexible and robust anode for lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2021, 33 (52): 2105917.
- [9] IM J, JANG E K, KIM S, et al. Two-dimensional, P-doped Si/SiO_x alternating veneer-like microparticles for high-capacity lithium-ion battery composite [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126292.
- [10] CHEN W, XU D, KUANG S, et al. Hierarchically porous SiO_x/C and carbon materials from one biomass waste precursor toward high-performance lithium/sodium storage [J]. Journal of Power Sources, 2021, 489: 229459.
- [11] YANG Y, YANG H, SEO H, et al. Novel synthesis of porous $\text{Si}-\text{TiO}_2$ composite as a high-capacity anode material for Li secondary batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 872: 159640.
- [12] 李昆儒, 胡省辉, 张正富, 等. 源于溪木贼的高性能锂离子电池三维多孔生物基硅/碳复合负极材料 [J]. 无机材料学报, 2021, 36(9): 929-935.
- [13] ZHOU Y, LIU S, LIU F, et al. Sphere-like TiO_2/Si anode material with superior performance for lithium ion batteries [J]. Ionics, 2020, 26(11): 5349-5355.
- [14] YANG Y, YANG X, CHEN S, et al. Rational design of hierarchical carbon/mesoporous silicon composite sponges as high-performance flexible energy storage electrodes [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9 (27): 22819-22825.
- [15] LIU L, LI X, ZHANG G, et al. Enhanced stability lithium-ion battery based on optimized graphene/Si nanocomposites by templated assembly [J]. ACS Omega, 2019, 4(19): 18195-18202.
- [16] ZHOU N, WU Y, LI Y, et al. Interconnected structure $\text{Si}@\text{TiO}_2\text{-B}/\text{CNTs}$ composite anode applied for high-energy lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2020, 500: 144026.

Synthesis and Performance Research of Micron-Scale Three-Dimensional Porous Silicon Anode Material for Lithium-Ion Batteries

XIA Haotao, SHI Yu, LAI Wenjing, LUO Wen*, HUANG Jin

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Three-dimensional silicon has been proven to be a promising anode material for lithium-ion batteries. However, the existing three-dimensional silicon anodes have challenges in terms of cycling performance and initial coulombic efficiency. In this paper, micron-scale three-dimensional porous silicon/titanium dioxide ($3\text{D pSi}@\text{TiO}_2$) composites were directly prepared from natural montmorillonite via the strategy of hydrochloric acid etching, magnesium thermal reduction, and surface assembly. The results show that the 3D porous structure could provide enough voids to alleviate the volume expansion during the de-intercalation process and shorten the path of electron transport and lithium ion diffusion, which was conducive to the rapid intercalation and extraction of lithium ions and reduce polarization. The effective combination with the titanium dioxide further improved the conductivity and structural stability. The $3\text{D pSi}@\text{TiO}_2$ anode revealed a high reversible capacity of $1\,261.19\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 200 cycles at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ current density, an excellent capacity retention rate of 90.79%, and an initial coulomb efficiency of 80.6%.

Keywords: montmorillonite; micron scale; three-dimensional porous silicon; lithium-ion battery; anode material

(学术编辑: 宋琛)