

车用动力锂离子电池纳米硅/碳负极材料的制备技术与发展

赵立敏¹, 王惠亚¹, 解启飞¹, 邓秉浩¹, 张芳², 何丹农^{1,2,✉}

1 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240

2 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241

随着环境问题和能源问题的日益突出, 传统汽车逐渐走向新能源化。锂离子电池具有放电电压平台高、自放电小、环境友好等优点, 被认为是具有前景的新能源汽车动力之一。然而, 随着人们对新能源汽车续航能力要求的逐渐提高, 进一步提高汽车动力电池的能量密度成为当今社会研究的热点。目前, 商业化车用动力锂离子电池的正极材料以磷酸铁锂 (LiFePO_4) 和三元材料 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}$) 为主, 负极以石墨为主, 其能量密度仅为 $200 \sim 300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此, 提高汽车动力电池的能量密度, 研发高能量密度的正负极材料是动力电池的研究方向之一。硅具有 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的超高理论比容量, 是制备车用高能量密度型锂离子电池最有前景的负极材料之一。

然而, 硅在充放电反应中的剧烈体积变化严重阻碍了其商业应用。硅采用合金化反应方式储存锂离子, 合金化反应在提供高比容量的同时伴随着 300% 的体积膨胀。剧烈的体积变化导致活性物质脱落、SEI 膜持续形成等问题, 进而导致实际使用时电池容量的快速衰减。此外, 纯硅属于半导体, 本征载流子浓度很低, 无法满足电极对导电性的要求。

解决上述问题最常用的方法有以下三种: (1) 硅的纳米化。锂离子在固体中的扩散较为困难, 在外加电场作用下, 锂离子在硅中的扩散速度依然很慢。通过硅纳米化的方式可以缩短锂离子从硅表面到中心的扩散距离, 有效缩短电池充电时间。(2) 硅/碳复合。碳材料具有良好的循环稳定性和导电性, 将硅与碳复合, 碳可以缓冲硅在合金化反应中剧烈的体积变化, 提高整个负极的电子电导率, 外层碳壳能阻止硅和电解液的直接接触, 形成稳定的 SEI 膜。(3) 微观结构设计。中空核-壳结构、3D 多孔结构等特殊结构可以缓解硅的体积膨胀效应, 有效抑制电极材料的脱落。研究中经常综合使用上述三种方法来制备高性能纳米硅/碳负极材料, 如 3D 多孔纳米硅/碳材料、中空核-壳纳米硅/碳材料等。

本文先阐述了硅锂合金的电化学反应机理与容量衰减的原因, 以及纳米硅的制备方法, 然后从表面包覆、结构制备、掺杂、MOFs 改性等方面对硅/碳复合材料的常见修饰方法进行了综述, 并进一步分析了中空核-壳结构、多孔结构等在提高电化学性能上的优势。最后, 本文总结了纳米硅/碳作为负极材料的优点与当前遇到的问题, 归纳并分析了不同包覆材料、不同包覆方法和不同离子掺杂带来的性能差异及原因, 提出未来纳米硅/碳产业化道路上的关键突破点, 并展望了其在纯电动汽车领域的应用前景。

关键词 硅/碳负极 锂离子电池 高能量密度 包覆掺杂 硅基材料

中图分类号: TM912.6 **文献标识码:** A

Preparation and Development of Nano-sized Si/C Anode Material for Li-ion Battery Used in Vehicle

ZHAO Limin¹, WANG Huiya¹, XIE Qifei¹, DENG Binghao¹, ZHANG Fang², HE Dannong^{1,2,✉}

1 School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

2 National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, China

With the increasing environmental and energy problems, traditional cars are gradually moving toward new energy. Lithium-ion batteries are considered to be one of the most promising new energy vehicle powers due to their high discharge voltage platform, low self-discharge rate and friendly environment. However, with the increasing demand for the driving distance of new energy vehicles, improving the energy density of batteries has become a hot topic. Therefore, improving the energy density of batteries for pure electric vehicles and developing high energy density positive and negative materials are one of the research directions of batteries. At present, the cathode materials of commercial pure electric vehicles are mainly LiFePO_4 and $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}$. The anode material is graphite. This type of battery has an energy density of only $200 \sim 300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Silicon has a high theoretical specific capacity of $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, which is one of the most promising anode materials for high energy density lithium ion batteries.

However, the dramatic volume change of silicon in the charge and discharge reaction hinders the commercial application of silicon materials. The alloying reaction of silicon can store lithium ions. The alloying reaction provides a high specific capacity accompanied by a 300% volume expansion. A drastic volume change causes the active material to fall off, and the SEI film continues to form, which causes a rapid decay of the battery capacity in actual use. In addition, pure silicon is a semiconductor with low intrinsic carrier concentration, so it can not meet the requirements for conductivity.

The most common methods for the above problems are listed below: (i) Synthesis of nano-sized silicon. The diffusion of lithium ions in solids is difficult. Although with the help of the electric field, the diffusion rate of lithium ions in silicon is still very slow. Silicon nanocrystallization can shorten the diffusion distance of lithium ions from the silicon surface to the center, which effectively shortens the battery charging time. (ii) Preparation of silicon/carbon composite. Carbon materials have good cycle stability and electrical conductivity. If silicon is combined with carbon, carbon can buffer the volumetric change of silicon in the alloying reaction and increase the electronic conductivity of the negative electrode. The outer carbon shell can prevent direct contact between silicon and electrolyte to form a stable SEI film. (iii) Design the microstructure of the material. Special structures such as hollow core-shell structure and 3D porous structure can alleviate the volume expansion effect of silicon, which will effectively inhibit the falling off of the electrode material. The above three methods are often used in combination to prepare high-performance nano-sized silicon/carbon anode materials, such as 3D porous nano-silicon/carbon materials, hollow core-shell nano-silicon/carbon materials.

This paper first explains the electrochemical reaction mechanism and the reasons for capacity decay of silicon-lithium alloys. Next, the preparation method of nano-sized silicon is given. Then, the common modification methods of silicon/carbon composites are reviewed from surface coating, structure preparation, doping and MOF modification. Furthermore, the advantages of hollow core-shell structure and porous structure in improving electrochemical performance are analyzed. Finally, this paper summarizes the advantages and disadvantages of nano-silicon/carbon as

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 (2015CB931901); 上海市高新技术领域项目 (18511110000); 上海市基础重大项目 (18JC1410604)

This work was financially supported by National Basic Research (973 Program) Project (2015CB931901), Shanghai High-tech Field Project (18511110000) and Shanghai Major Projects (18JC1410604).

✉ hdn_nercn@163.com

07026

DOI: 10.11896/cldb.19020040

a negative electrode material and analyzes the performance differences and causes of different covering materials, different coating methods and different ion doping. The key point in nano-silicon/carbon industrialization is proposed and the fascinating application prospect of nano-silicon/carbon is envisioned in pure electric vehicles.

Key words silicon carbon anode electrode, Li-ion battery, high energy density, coating and doping, silicon based material

0 引言

从市场角度来讲,电能的生产是电力的一级市场,电荷的储存是电力的二级市场。当前人类生活面临的主要问题并非电能紧缺,而是如何将电能储存在便携式移动设备中,在需要时加以利用,以方便人类的生产生活。锂离子电池作为一种最为常见的储能设备,具有环境友好、寿命长、能量密度高等优点,在移动电子设备上的应用已经非常广泛^[1-2]。

近几年新能源汽车行业发展迅猛,荷兰、挪威和德国等发达国家普遍制定了停售燃油车的计划,《中国制造2025》中也制定了纯电动车推动计划。这意味着在全世界范围内,未来10年纯电动汽车在功率和续航里程方面必将有大的提高。纯电动汽车的实用化和商品化主要受制于其核心部件动力电池的发展。早期动力电池正极材料采用钴酸锂和锰酸锂等,成本高、比容量低和安全性低等缺点制约了它们的发展。目前商品化的车用动力锂离子电池的正极材料集中于磷酸铁锂(LiFePO_4)和三元材料($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}$)两大类,三元材料的占比还在不断增加,通过提高三元材料中镍的含量可以提高正极的比容量,即所谓的高镍三元正极材料。负极长久以来以石墨为主,近年来研究的热点是高能量密度硅/碳负极。目前商品化的车用动力锂离子电池的能量密度已经能够达到 $250\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,配套的纯电动车的续航里程已经能够达到300 km以上,但这依然无法满足远距离行驶的需求。

为满足纯电动汽车在远距离行驶上的需求,迫切需要具备更高能量密度的正、负极电极材料。商用的负极材料以石墨为主,理论比容量为 $372\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[3],无法满足纯电动汽车长续航里程的需求。硅(Si)具有 $4\,200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论比容量^[4],超高的理论比容量赋予其极大的电池应用潜力。但是Si在充放电过程中存在三大主要问题:(1)体积变化非常大(约300%)^[5],进而导致电极材料粉化脱落;(2)SEI膜持续形成^[6-7],消耗大量的锂离子;(3)本征载流子浓度很低,导电性很差^[8-10]。

针对上述问题,为了使Si材料能够达到车用电池负极的标准,国内外研究人员进行了大量深入的研究,主要从如下三方面解决:(1)硅的纳米化。纳米硅尺寸小,一方面在合金化反应中绝对体积变化小,可以减轻形变应力,另一方面会提高电极的比表面积,缩短锂离子在固体中的传输距离。(2)硅和碳复合。将纳米硅和碳材料进行复合,既能保留硅的高容量、碳材料良好的导电性,又能缓冲硅的体积膨胀。(3)微观结构设计。通过制备中空核-壳结构、3D多孔结构等特殊结构,利用结构的优势缓解硅体积膨胀等带来的负面影响。

本文综述了近些年硅/碳负极材料的研究与应用历程,讨论了硅的储锂机理与容量衰减机制,归纳了纳米硅的制备方法和纳米硅的碳改性手段,分析了中空核-壳结构、多孔结

构等为提高电化学性能上的优势,总结了不同包覆材料、不同包覆方法和不同离子掺杂带来的性能差异及原因,针对性地提出纳米硅/碳商业化面对的一些难题,最后展望了纳米硅/碳(Nano-Si/C)复合材料在纯电动汽车动力领域的应用前景。

1 硅锂合金的电化学反应机理与容量衰减的原因

1.1 硅锂合金的电化学反应机理

现阶段,负极材料的储锂方式包括嵌入式储锂、合金化储锂等。其中,前者的典型代表为石墨,后者的典型代表为硅。相比于嵌入式储锂而言,合金化储锂可以储存更多的锂离子,从而赋予硅等材料更高的理论比容量($4\,200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。Si用于锂离子电池电极的反应式如式(1)所示:



常温下的电化学反应中锂与硅的反应不是简单地出现硅锂合金常见的几种合金相,这个过程中会伴随固态非晶化现象。在首次锂化过程中,晶体Si会变为非晶态。虽然晶态合金相具有比非晶合金低的吉布斯自由能,但在室温下不易结晶,当硅被锂化时,Si颗粒外层先出现非晶态的 Li_xSi ,内层依然保持晶态Si。晶态Si和非晶 Li_xSi 共存区域的嵌锂量范围是 $(3\,350 \pm 200)\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着锂化程度加大,即更多锂离子的嵌入,非晶 Li_xSi 在60 mV(相对于 Li/Li^+)电压下迅速结晶成晶态 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$,在室温下,对应于 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 的理论比容量为 $3\,600\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[11]。首次脱锂过程开始后,随着锂离子的脱出, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相逐渐向非晶 Li_xSi 转变,在一定时间内两相共存,最终, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相全部转变为非晶 Li_xSi ^[11-12]。

1.2 容量衰减的原因

合金化反应在给硅带来超高比容量的同时,也相应引起了剧烈的体积变化, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金相所对应的体积膨胀约为300%。对于整个电极,由于每个颗粒膨胀收缩会“挤拉”到周围的多个颗粒,这将导致电极材料因应力作用从电极片上脱落,进而导致电池容量急剧衰减,循环寿命缩短。对于单个硅粉颗粒,嵌锂过程中,外层嵌锂形成非晶 Li_xSi 发生体积膨胀,内层还未嵌入锂不膨胀,导致每个硅颗粒内部产生巨大应力,造成单个硅颗粒开裂,循环过程中不断产生新的表面,进而导致固相电解质层(SEI膜)持续形成,持续消耗锂离子,造成电池整体容量持续衰减。Shi等^[13]通过原位扫描电子显微镜观察了硅/碳材料在嵌锂过程中的形貌变化情况,研究表明,无结构设计的Si/C复合材料在嵌锂过程中体积逐渐变大,导致大部分电极材料在锂化后期从集流体上剥落。而经过合理设计的3D线型结构阳极的凹槽可以提供合适的空间来释放体积膨胀带来的压力,脱落情况减少,这直接证明硅材料的体积膨胀产生的应力会导致活性物质脱落。

2 纳米硅的制备方法

Si 颗粒尺寸对其电化学性能有很大影响^[14], 纳米尺度的 Si 颗粒在循环、倍率和快速充放电性能方面有着优异的表现^[15]。工业生产纳米级硅粉主要以硅烷(SiH_4)为原料, 方法主要有等离子增强化学气相沉积法(PECVD)、激光诱导化学气相沉积法(LICVD)和流化床法(FBR)等。实验室制备纳米硅粉可以通过自蔓延法, 但该方法存在自放热导致内部实际反应温度人为不可控、易引入杂质元素和产量低等问题, 不适合进行大规模工业生产。

2.1 等离子增强化学气相沉积法

等离子态下的物质由电离后的导电气体构成, 具有极高的能量和活性。等离子增强化学气相沉积法借助辉光放电使硅烷(SiH_4)发生电离, 然后在基片上沉积形成纳米硅粉。通过调节工艺参数, 可以控制硅粉颗粒粒径在 10 ~ 200 nm 不等。Dutta 等^[16]采用 PECVD 法制备了尺寸小于 200 nm 的准球形颗粒硅粉。PECVD 法的优点在于制备的硅粉尺寸可以达到 50 nm 以下, 颗粒尺寸稳定性好, 反应基本温度低, 沉积速率快, 已经实现量产。但这种方法也存在很大缺点: 首先, 原料 SiH_4 是易燃易爆气体, 运输和生产过程中存在很大安全隐患^[17-18]; 其次, 规模生产设备投资大、成本高, 生产过程中伴随强辐射、溢出的金属蒸汽粉尘等对人体有害, 产生的有害气体难以处理。

2.2 激光诱导化学气相沉积法

激光诱导化学气相沉积法以激光为输入能量源, 伴随激光光解, 气体分子或原子在瞬间被活化, 在极短时间内完成形核, 但来不及长大, 形成纳米级颗粒。用特定波长的高能激光照射 SiH_4 气体, 诱发 SiH_4 解离, 硅源随后进行重新形核和长大, 控制相关反应条件可以得到不同尺寸的纳米硅粉^[19-21]。LICVD 法可以实现迅速升温 and 快速冷却, 使得纳米级的 Si 颗粒来不及长大, 可以获得极小尺寸(10 nm 以下)的纳米硅颗粒。LICVD 法具有激光能量高度集中、温度梯度大等特点, 容易制备出 10 nm 以下的非晶和晶态纳米粒子, 且粒度分布均匀、无污染、无粘结, 主要应用于 Si、 Si_3N_4 、SiC 以及部分金属氧化物纳米粒子的合成。近年来对 LICVD 已经进行很多研究, 但对反应中大量的基元反应、化学平衡关系的建立和分子的内能状态等问题尚无确切的结论。LICVD 不需要普通化学气相沉积的高反应温度要求, 是一种极具潜力的纳米材料合成新技术, 但目前应用还集中在小批量生产, 实现 LICVD 大规模合成纳米粒子是未来研究的一个重要方向。

2.3 流化床法

流化床法是将固体颗粒分散到流体中从而具备一定的流体特征, 该状态称为固体流化态。将 SiH_4 以一定的气体流速通入到流化专用设备中, 在特定催化剂颗粒存在条件下可以在流化床中反应形成纳米级硅粉, 通过控制硅颗粒在反应器中的停留时间可以控制颗粒的粒度^[22]。流化床反应器具具有产量高、产物颗粒小和催化剂有效系数高等优点, 但也存在一次转化率低、返混严重等缺点, 生产中催化剂颗粒和仪器设备磨损严重, 对催化剂强度有很大的要求, 当通入气体流速很大时, 催化剂颗粒可能被带出流化床反应器。

2.4 自蔓延法

自蔓延又被称为燃烧法, 本质是利用反应自身放热来提供整个反应体系需要的能量。在一定温度下引发自蔓延反应, 利用反应自身放热, 后续无需提供外部热源即可持续反应。但引发后的内部反应温度将失去人为可控性。以 SiO_2 为原料自蔓延法制备纳米硅粉为例, 首先通过“Stöber 法”制备纳米级 SiO_2 或者 SiO_2 包覆物, 然后让 SiO_2 与一些化学性质较活泼的金属(如镁等)发生自蔓延反应, 可制得纳米级硅粉^[23-24], 反应的本质在于高还原性的镁夺去了 SiO_2 中的氧, 形成单质硅。中间产物 SiO_2 的合成与还原也可以是同时进行的。Bai 等^[25]将硅氧烷、苯乙烯和偶氮二异丁腈聚合得到聚硅氧烷-苯乙烯, 随后对聚硅氧烷-苯乙烯前驱体进行镁热反应, SiO_2 在生成的同时被还原, 而不必先得到 SiO_2 , 合成工艺上实现了简化。然而, 镁热反应放出大量的热, 一旦反应引发, 局部温度可达 1 500 °C 以上, Si 和 C 共存条件下非常容易形成 SiC, 杂质 SiC 将很难除去^[26-28], 未反应的 SiO_2 除杂必须通过具有强腐蚀性的氢氟酸, 困难的除杂任务阻碍了自蔓延法的工业应用。此外, 根据目前资料, SiO_2 只能被镁粉还原, 反应中实际温度很高, 规模生产单次必然用到大量镁粉, 这可能引发爆炸。自蔓延法制备纳米硅粉目前还仅停留在实验室研究阶段, 未来期望有镁粉的替代还原物出现来解决上述问题。

3 碳材料对纳米硅性能的改善

针对硅导电性差、电化学反应中体积变化大以及形成的 SEI 膜不稳定等缺点, 科研人员提出用碳材料对纳米硅进行改性(即制备纳米硅/碳复合材料(Nano-Si/C))以取得综合优异的电化学性能。

3.1 表面包覆

包覆是纳米材料改性中用得最多的方法之一。在电化学反应过程中, 均匀稳定的 SEI 膜容易在碳材料外表面形成, 较难在 Si 表面形成。通过给纳米硅包覆碳层可以有效阻止电解液和 Si 表面的直接接触, 有利于形成稳定均匀的 SEI 膜。出于经济效益考虑, 直接给 Si 颗粒包碳工艺简单, 适用于工业生产^[29]。常见的包碳的方法有很多, 比如: 化学气相沉积法(CVD)包碳^[30-31]、热解法包碳^[32-34]、水热法包碳^[35-37]、聚电解质修饰包碳^[38-40]。水热法包碳和聚电解质修饰包碳得到的碳层都比较薄, 仅有 2 ~ 3 nm, 而化学气相沉积法得到的碳层厚度随沉积时间的延长而增加, 热解法包碳的厚度根据加入聚合物的种类和量的多少差异很大, 碳层的厚度为 1 ~ 5 μm 不等。水热法在高温、高压和含氧的条件下在硅表面反应形成一层非晶态 SiO_x , 这层 SiO_x 具有极好的韧性, 可以缓解硅的体积膨胀效应, SiO_x 的形成也是水热法所特有的。

3.1.1 化学气相沉积法包碳

化学气相沉积法是将含碳元素的气体(如 CH_4)或液体反应物的蒸汽(如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)引入反应室, 在高温条件下, 有机气体分解成碳源, 并沉积在硅表面, 最终形成包覆硅材料的碳层, 即实现了包碳。这种方法的优点在于每个颗粒外面的包覆层厚度很均匀, 且很少出现未包上的现象, 有机原料

的选择也多种多样,如乙醇、甲烷和苯等^[41]。Yoshio 等^[42]采用 CVD 法在 1 000 °C 下分解苯蒸汽,在 Si 颗粒表面上反复沉积多次形成碳壳,得到了平均粒径尺寸为 18 μm 、碳含量为 20%、比容量为 800 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 Si@C 复合材料。Hu 等^[43]通过 CVD 法,以二茂铁、1,2-二氯苯和硅烷分别作为催化剂、碳源和硅源,沉积出一种海绵状的多孔、高电导率的 Si 包碳纳米管(CNTs),通过调节 CVD 时间可以实现对外壁厚度的控制。这种连接紧密的海绵状碳纳米管为电子转移提供了高效通道,多孔结构为 Si 和电解液之间提供更大的接触面积,缩短了锂离子迁移距离。Xiao 等^[44]采用 PECVD 和 CVD 法在铜箔上交替包覆 Si 和 C,得到了一种 Si@C 多层自支撑电极,为制备高面积比电容的电极材料提供了一定的借鉴。CVD 法制备的自支撑电极不需要使用传统的导电添加剂和粘结剂等,也不需要经过配料、混料、涂膜等工艺,在一定程度上有助于降低成本。活性材料直接生长在集流体上,材料的结合远比涂布方式牢固,在结构稳定性和导电性方面表现也更加优异。但是,CVD 法也有一些缺点,如:反应温度很高,反应条件苛刻,沉积速率很低。实验中用到的部分有机物有很高的毒性,且有机物高温反应后的气体产物成分未知,易造成空气污染和引发中毒。

3.1.2 热解法包碳

热解法包碳只需要将硅粉和流体态聚合物均匀混合后在保护气氛下煅烧即可实现,特点在于工艺简单、成本低,因而受到了工业应用的青睐。不同热解原料制备的硅/碳复合材料及其主要性能数据归纳于表 1。

表 1 不同热解原料制备的硅/碳复合材料及其性能

Table 1 Preparation of silicon-carbon composites with different pyrolysis materials and their properties

| Carbon source | Electrochemical performance | Temperature °C | Ref. |
|-------------------|--|-------------------|------|
| Citric acid | 626.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 30 cycles | 600 | [45] |
| Sucrose | 645 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 300 cycles | 600 | [46] |
| Polyacrylonitrile | 815 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 500 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ | 700 | [47] |
| Polyaniline | 900 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 4 000 cycles | 800 | [48] |
| RF | 1 006 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 500 cycles | 700 | [49] |
| PVDF | 660 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles | 900 | [50] |
| RF | 476 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 4 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ | 750 | [51] |
| Sucrose | 919.0 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 150 cycles | 800 | [52] |
| Petroleum pitch | 800—900 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.25 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | 1 000 | [53] |
| 2-Allylphenol | 590 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 600 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ | 700 | [54] |
| PAA and PVA | 1 157 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 140 cycles | 600 | [28] |
| PMMA | 1 470 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 150 cycles | 760 | [55] |
| PVP | 1 200 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 500 cycles | 800 | [56] |

Source 等^[57]通过一步“激光热解”合成碳包覆的硅纳米颗粒,半电池测试表明,Si@C 在 2C 电流下,经过 500 次循环比容量保持在 500 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu 等^[58]对前驱体同轴二氧化硅包覆的碳纳米管(CNTs/SiO₂)包覆多巴胺后进行热解得到 CNTs/Si/C 同轴纳米管。中空的碳纳米管可以缓解硅纳米管沿着径向应变,内外双层碳包覆阻止了中间层硅和电解液的直接接触。

Liu 等^[59]通过热解法实现对 Si 粉包碳。首先热解 Si 和聚氯乙烯(PVC)的混合物,之后对其进行高能球磨,随后再次加入 PVC 对其进行热解制备 Si/C 无序复合材料,其初始库伦效率达到 82%,经过 40 次循环后比容量保持在 900 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比两次热解之间加入球磨处理和不加球磨处理,发现加入球磨处理的样品经过 100 次循环容量依然保持在 600 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,没有球磨处理的样品经过 40 次循环容量衰减到 600 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。这可能是由于高能搅拌球磨使得 Si 和 C 之间贴合得更紧密且 Si 颗粒分布得更加均匀。

Sun 等^[60]采用球磨法和热解法结合制备了一种低成本、可以适用于大规模批量化生产的“三明治”状石墨@工业硅@碳纳米复合材料,如图 1 所示。首先对工业硅进行细磨,之后再加入石墨进一步球磨,用蔗糖对上述前驱体进行包覆后 700 °C 保护气氛下进行热解。这种硅-石墨@碳复合材料在 0.5C 电流下经过 100 次循环,比容量保持在 1 700 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比发现,硅-石墨@碳复合材料经过 80 次循环容量没有出现明显衰退,循环稳定性远好于球磨后的工业硅(30 次循环内容量衰减到 0),这是由于外包碳层阻挡了电解液与硅的直接接触,形成较稳定的 SEI 膜。

热解法根据加入聚合物种类不同、用量不同,产物会形成厚度不同、孔隙率不同的包覆碳层,碳层的厚度和孔隙率决定了锂离子穿过碳层进入活性硅的难易程度。热解法易于调控产物中 Si 和 C 的相对比例,进而便于对比容量和循环性能进行协调。热解法常用的原材料主要有:柠檬酸、葡萄糖、蔗糖、酚醛树脂、聚氯乙烯、聚丙烯酸和聚乙烯醇等聚合物。热解法虽然工艺简单,不要求苛刻的反应条件,但是很多聚合物热解会产生大量的有毒气体,很难具体说清楚每一种聚合物热解后会生成何种气体以及这些气体会产生哪些危害,比如聚偏氟乙烯(PVDF)热解可能产生 HF 气体,也可能产生 CF₄ 以及 C₂H₄。不同的尾气需要不同的尾气处理装置,随意排放到空气中将会造成大气污染。

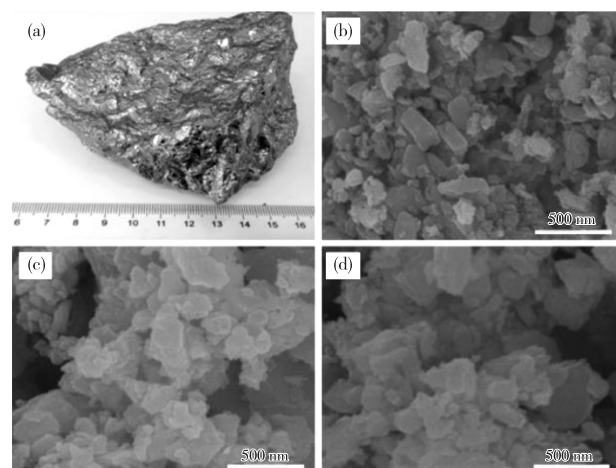


图 1 (a)工业硅,(b)球磨后的硅,(c)硅和石墨进一步混合球磨,(d)包碳后的形貌^[60]

Fig.1 (a) The photograph of bulk metallic silicon (MS); SEM microscopy image of (b) the milled MS, (c) the milled MS-G, (d) MS-G@C^[60]

3.1.3 水热法包碳

水热法是模拟地壳中高温、高压下岩石形成过程而提出的一种合成方法。高温、高压条件下,葡萄糖等有机物会部分

碳化析出并附着在硅表面实现包碳。Demir 等^[61]以葡萄糖为碳源,采用一步水热法在粒径为 20 ~ 50 nm 的预制硅纳米粒子上实现包碳。为了改善纳米复合材料的稳定性和导电性,水热碳化之后,在氮气保护下 900 °C 进一步碳化 2 h 实现完全碳化。Hu 等^[62]将葡萄糖和硅粉的混合分散液在 200 °C 下水热反应制备出 Si@SiO_x@C 复合材料,水热反应不仅使得葡萄糖部分碳化并包覆在硅表面,高温、高压和含氧的条件也使得硅表面形成一层薄薄的非晶态 SiO_x。Shao 等^[63]使用葡萄糖、硅粉和 Pluronic F127 模板为原料,采用一步水热法在硅纳米颗粒上包碳制备纳米结构的硅/多孔碳球复合物,在 10 A · g⁻¹ 的大电流密度下,复合物的可逆容量为 1 050 mAh · g⁻¹。

Li 等^[64]通过水热法制备了一种具有“多级缓冲结构”的多孔 Si@C 微球复合材料。水热高温、高压条件下, Si 表面形成非晶态的 SiO_x 层,具有适当韧性的 SiO_x 层可以抑制硅的体积膨胀。采用柠檬酸铁作为碳层碳源,后续热处理转变为氧化铁,去除氧化铁后会在碳层中形成的丰富的孔洞,提高了电极的比表面积和反应位点数量。具有良好机械强度的碳纳米管形成的空间骨架可以有效地缓冲硅的体积变化,促进电解液的渗透。

水热法包碳的优点在于方法简单,不需要高温处理,一步反应形成 Si@SiO_x@C 三层结构复合材料,采用其他方法很难得到中间层非晶态 SiO_x 缓冲层。但水热法产量很低,产物分离需要高速离心设备,并不适合工业量产,仅面向科学研究领域推荐该方法。

3.1.4 聚电解质修饰包碳

聚电解质本质属于一种带电聚合物,硅粉分散在聚合物溶液并静置一定的时间,长链聚合物分子会自动吸附在硅表面,根据使用聚电解质的不同,硅粉表面将被修饰为带正电性或是负电性。Wu 等^[65]采用聚阳离子电解质 PDDA 和聚阴离子电解质 PSS 对 SiO₂ 球模板进行交替修饰实现包覆。SiO₂ 球模板外层被 PDDA 修饰后带正电,而通过“Hummers 法”制备的氧化石墨烯表面含有大量的含氧官能团,呈现负电性。把修饰后的 SiO₂ 球和氧化石墨烯溶液混合,由于正负电荷吸引,氧化石墨烯将会自组装到 SiO₂ 球外面。最后经过

保护气氛下镁热还原可以得到硅/石墨烯多孔材料。使用 PDDA 和 PSS 修饰纳米颗粒表面使其带电的方法被广泛应用于纳米材料的包覆领域。这种方法在研究领域十分常见,也是一种通用的包碳方法,理论上讲可以对任何材料表面改变其带电性,带相反电荷的聚电解质交替修饰多次后煅烧必然可以起到包碳的效果。但是聚电解质本身不易取得,交替修饰包覆过程繁琐,工业应用更加注重效益,没有必要消耗大量成本去实现如此复杂的碳包覆。

3.2 中空核-壳结构

中空结构材料具有密度低、比表面积大等特点,被广泛用于纳米能源材料、生物医药等领域。Si 在锂化过程中可产生约 300% 的体积变化,中空 Si/C 核-壳结构可以在一定程度上保证 Si 的体积膨胀不会将外部碳壳胀破,起到对 Si 体积变化的缓冲作用,保证了 SEI 膜的稳定。

制备中空结构的方法主要有模板法、乳液聚合法和自组装法等^[66],其中最常见的是牺牲模板来制备中空结构。Li 等^[67]采用模板法在空气中煅烧直径 50 nm 的 Si 颗粒,在其外表面氧化出一层 SiO₂,随后对其进行包碳处理,最后用氢氟酸去除中间的 SiO₂ 层,获得中空 Si/C 核-壳结构,如图 2 所示。Si@Void@C 经过 60 个循环比容量为 762 mAh · g⁻¹,比容量保持率为 97.2%,明显优于无中间空隙的 Si@SiO₂@C 和 Si@C 材料。

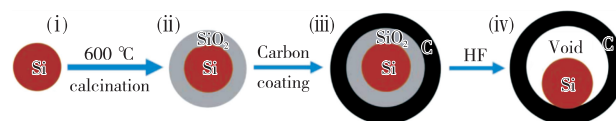


图 2 中空硅碳核-壳结构合成示意图^[67]

Fig. 2 Schematic diagram of the synthesis process of the hollow core-shell structured composite^[67]

氢氟酸是最常用的刻蚀 SiO₂ 模板的腐蚀剂,但是强烈的渗透和腐蚀性限制了它的大面积使用。Huang 等^[68]在不使用氢氟酸的前提下,利用软碳源聚苯乙烯(PS)和硬碳源聚苯胺(PANI)在碳化过程中的收缩率不同,直接碳化收缩制备了一种中空 Si@C@void@C 核-壳结构,如图 3 所示。电化学

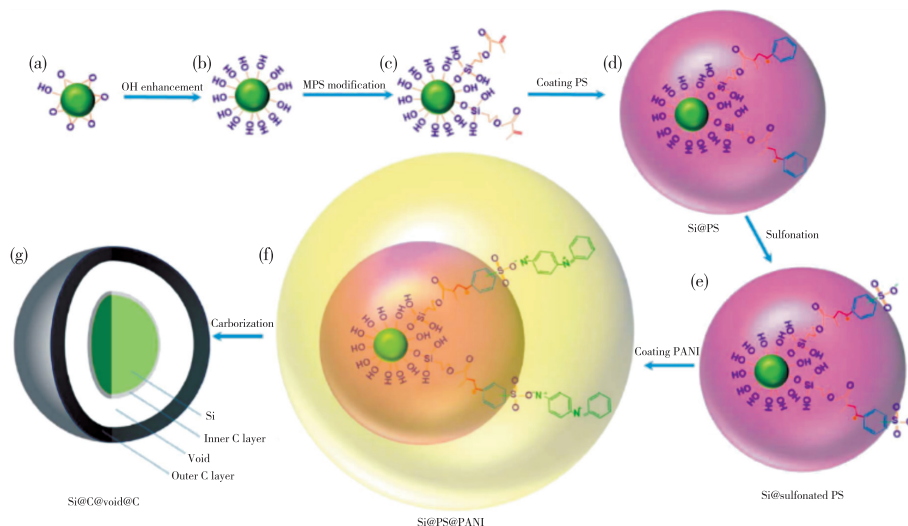


图 3 合成硅@碳@空隙@碳示意图^[68]

Fig. 3 Schematic illustration of the synthesis of the Si@C@void@C^[68]

测试显示,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下,该结构经过 500 次循环比容量基本未发生衰减,保持在 $630 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该方法不仅限于使用 PS 和 PANI 进行包覆,任意两种碳产率差别较大的碳源均可采用该方法制备中空核-壳结构。

Wang 等^[69]采用同轴静电纺丝的方法制备管状中空 Si/C 核-壳结构,如图 4 所示。内部流体采用 Si 粉和矿物油混合,外部流体采用大分子聚丙烯腈溶液。将制备好的电纺纤维浸泡在正辛烷中 12 h 脱去矿物油就得到了内含 Si 颗粒的中空纤维,后续碳化即可制备管状中空 Si/C 核-壳结构。该管状中空 Si/C 核-壳结构在 0.5C 电流下经过 80 次循环,比容量保持在 $1300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,当电流增加到 3C 时,可逆比容量依然保持在 $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

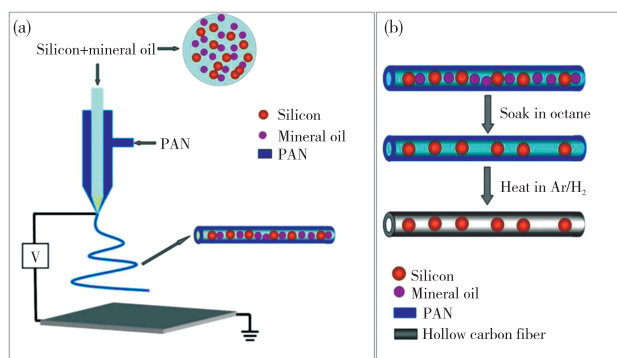


图 4 同轴静电纺丝法制备管状中空 Si/C 核-壳结构示意图^[69](电子版为彩图)

Fig. 4 Schematic diagram of tubular hollow Si/C core shell structure prepared by coaxial electrospinning^[69]

Zhao 等^[70]以阳极氧化铝(AAO)为模板,结合电感耦合等离子体刻蚀法(ICPE),采用化学气相沉积法制备了一种 CNT/SiNT/CNT/AAO 自支撑材料。中空的管状结构起到了缓冲硅体积变化的作用,外部的碳层可以充当集流体的导电层,内部碳层使形成的 SEI 膜更稳定,面电容高达 $6 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$,首次库伦效率高达 90%。

3.3 3D 多孔结构

多孔材料具有多孔和高比表面积的特点,在电极载体方面有着重要的应用。经过对结构的巧妙设计和可控的化学合成可以得到 3D 多孔的 Si/C 纳米复合结构体系。3D 多孔 Si/C 纳米结构有更好的电化学稳定性,3D 碳网络大大提高了体系的导电性,多孔特性极大地增加了材料的比表面积,增加了反应位点,缩短了锂离子的扩散距离,而内部的孔隙空间可以缓冲硅合金化带来的剧烈体积变化。一些有代表性的多孔硅/碳复合材料及其性能归纳于表 2。

Xin 等^[82]采用溶胶凝胶法向氧化石墨烯(GO)溶液中加入正硅酸乙酯(TEOS)制备出 $\text{SiO}_2 @ \text{GO}$ 纳米片,经镁热还原后与氧化石墨烯混合进行喷雾干燥、保护气氛下煅烧还原得到 3D 多孔 Si@G 材料。随着电流密度从 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,该多孔材料的比容量基本稳定在 $900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下循环使用 100 次以上,比容量仍保持在 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在制备 3D 多孔 Si/C 结构的过程中,对 3D 多孔结构进行蒸发干燥以及制备电极进行的研磨处理可能会导致孔结构的塌陷,这一问题严重影响到了材料的电化学性能。

Zhang 等^[83]首先通过水热合成法制备了 Si/rGO 水凝胶,之后通过对其进行 0 h、2.5 h、3.5 h、4.5 h 不同时间的蒸发干燥及最后的冷冻干燥处理,得到不同孔径的 3D 多孔结构 Si/rGO 复合材料。研究发现,蒸发干燥时间延长会导致孔结构萎缩变小,孔径很大的情况下进行研磨会导致孔结构的坍塌、石墨烯的堆叠。该种多孔材料在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,经过 100 次循环,比容量保持在 $1563 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,倍率性能数据显示,在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,比容量为 $955 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 2 几种多孔硅/碳复合材料的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of several porous Si/C composites

| Character | Electrochemical performance | Synthesis method | Ref. |
|------------------|--|----------------------------|------|
| Nano-porous Si/C | $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 120th cycle | Etching process | [71] |
| Porous Si | $1368 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 258 cycles | Acid etching AlSi alloy | [72] |
| Si/mesoporous C | $594 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50th cycle | Template method | [73] |
| Porous carbon/Si | $1100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ | Electrospinning | [74] |
| Porous Si/C | $1628 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at the first cycle | Etching process | [75] |
| Porous Si/C | $627 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 220 cycles | Etching process | [76] |
| Si/porous-C | $980 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ over 80 cycles | Etching process | [77] |
| Porous Si/C | $950 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 80 cycles | Electrospinning | [78] |
| Porous Si/C | $669 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 60 cycles | Etching process | [79] |
| Porous Si/C | $1043 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 200 cycles | Template method | [80] |
| Porous Si/C | $710 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 300 cycles | Self-template method | [81] |

研究证明,在 Si 材料外部直接包覆的碳层可能会在 Si 的锂化反应中被胀破,进而失去对内部 Si 材料的保护作用^[84]。Zhang 等^[85]用盐酸腐蚀 Al-Si 合金,Al 被腐蚀,形成多孔 Si,多孔硅自身利用孔隙缓解体积膨胀效应,有效避免了外层碳壳被胀破。Lu 等^[86]利用 SiO 高温条件下的歧化制备了一种非填充的碳包覆多孔硅材料,解决了碳壳被胀破的问题,如图 5 所示。首先给商业 SiO 颗粒包上一层间苯二酚-

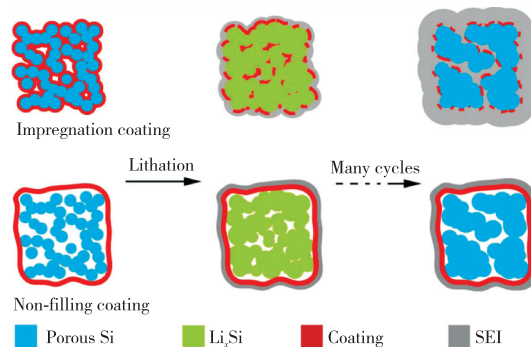


图 5 介孔 Si 微粒(pSiMPs)的碳包覆设计示意图及其在循环过程中的结构演变示意图^[86](电子版为彩图)

Fig. 5 Schematic of coating design on mesoporous Si microparticles (pSiMPs) and their structural evolution during cycling^[86]

甲醛树脂(RF),随后在 950 °C 保护气氛下进行热解,在加热过程中,由于 SiO₂ 的热歧化作用, SiO₂ 中的相分离,形成嵌入 SiO₂ 基质中的互连的 Si 纳米粒子,同时外包层 RF 发生碳化,后续用氢氟酸去除 SiO₂ 基质得到非填充的碳包覆的多孔硅材料。这种材料具有极好的循环稳定性和高的可逆比容量,在电流为 0.25C 下,经过 1 000 次循环比容量保持在 1 500 mAh · g⁻¹。对于非填充包覆,碳壳并不包覆在每一个 Si 纳米颗粒上,而是对很多 Si 纳米颗粒整体包覆,中间留有大量空隙,故而碳壳不会在锂化反应中被胀破。

Xu 等^[87]同时使用电纺和电喷射两种工艺制备出一种柔性 3D Si/C 纤维纸电极,团簇状的 Si/C 纳米颗粒均匀分布内嵌到碳纤维网状基体中形成纳米 Si/C 复合纤维纸,碳纤维骨架保证了整张纤维纸良好的导电网络。传统电极材料是涂布在金属箔片上的,反复弯折会造成活性物质脱落,甚至电池短路。这种柔性的 Si/C 复合纤维纸一方面具备 Si/C 复合材料的高能量密度和良好的电子电导等优点,另一方面,它无需涂布即可用作电极,简化了电极片的制备工艺。此外,它还具备超薄、可弯折的优点,在可穿戴电子产品方面具有一定的潜在价值。

当前报道的很多硅/碳材料都存在制备过程较为复杂、工艺条件要求苛刻等缺点,不适合商业化大规模生产。Zhang 等^[88]采用 Rochow 反应制备了可适用于规模化生产的 3D 多孔 Si/C 复合材料。将铜粉、锌粉和硅粉进行混合,随后通入 CH₃Cl,在 400 °C 条件下反应 30 h 后,收集体系中的固体残渣并用硝酸去除铜催化剂等杂质,得到 3D 多孔 Si/C 复合材料。这种方法得到的多孔 Si/C 复合材料产率为 35%,为 3D 多孔 Si/C 材料的大规模工业化制备提供了途径。

3.4 化学掺杂

硅/碳复合材料的掺杂可以分为对硅进行掺杂和对碳进行掺杂。对硅进行掺杂在半导体领域应用很普遍,掺杂元素主要是硼(B)和磷(P)^[89-90]。在本征半导体硅中掺入五价的磷(P)会使体系电子浓度比空穴浓度高,形成 n 型半导体,掺入三价的硼(B)会造成体系空穴浓度比电子浓度高,形成 p 型半导体。掺杂方法主要有离子注入法和热扩散法两种。离子注入设备价格昂贵,适合制备芯片等使用,热扩散法用到的掺杂源大多有毒有害,因此对硅掺杂改性不适合应用在电池领域。对碳掺杂主要是氮(N)掺杂和氮、氟(N、F)共掺杂两种类型,碳材料的掺杂容易实现,有一定的研究价值。

3.4.1 N 掺杂

由于 N 和 C 原子半径和电负性都较为接近, N 原子和 C 原子较易发生替换,因此 N 元素是研究最多的碳材料的掺杂元素。N 掺杂的石墨烯、碳纳米管和多孔碳等已经有了大量报道^[91-94]。将 N 原子引入石墨烯晶格,会改变石墨烯的能带结构,使石墨烯具有更高的载流子迁移率和储锂能力。N 原子引入多孔碳等可以增加碳材料的缺陷位点,提高碳材料的电子传输能力,创造更多储锂活性位点。

目前主流的对碳材料掺杂的方法有:热解法、CVD 法、水热法和水合肼还原法。

热解法直接选用含 N 的聚合物与硅共混,高温热解后得到的包覆碳层通常会含 N。Che 等^[95]采用六亚甲基四胺

(HMT)作为 N 源,将纳米硅与 HMT 在溶液中共混后于 1 000 °C 煅烧制得 N 掺杂的硅/碳材料。N 掺杂的 Si/C 复合材料在 0.5C 电流下经过 100 次循环后比容量保持在 1 238 mAh · g⁻¹,远远高于不掺杂 N 的 Si/C 的可逆容量(690 mAh · g⁻¹)。同时, N 掺杂的 Si/C 复合材料也表现出比 Si/C 更高的倍率性能。Kong 等^[96]结合静电纺丝法和热解法制备出一种项链状的 N 掺杂的纳米硅/碳一维材料, N 来源于溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。中孔 Si 纳米球被包在 N 掺杂的碳壳中,形成项链状一维结构,链式网络结构和 N 掺杂碳层可以确保快速的离子和电子传输,促进电解质渗透,并缓冲内部硅纳米粒子的体积膨胀。

CVD 法一般采用 NH₃ 为氮源在高温下对碳材料进行掺杂^[97-99]。Guo 等^[100]使用 CVD 法以 NH₃ 为氮源制备 N 掺杂的石墨烯。研究表明,将 NH₃ 换成 N₂ 则无法实现 N 掺杂,这是由于 N₂ 的稳定性远远高于 NH₃。Li 等^[101]使用等离子增强化学气相沉积法(PECVD),将氢气、乙炔气体和氨气混合物加热至 750 °C 从而在晶片上形成 N 掺杂的碳纳米管阵列。

水热法一般选择三聚氰胺、尿素或者氨水为氮源在反应釜高温、高压环境中对碳材料掺杂^[102]。Tang 等^[103]利用水热法制备了一种稳定的氮掺杂石墨烯@硅材料。首先利用 PD-DA 修饰硅粉表面使其带正电,随后包氧化石墨烯,然后以三聚氰胺为氮源,通过水热法掺杂同时还还原氧化石墨烯。相比于 CVD 法,水热法对设备依赖程度更低。

Long 等^[104]报道通过氨水和水合肼的混合溶液去还原氧化石墨烯得到氮掺杂的石墨烯,在不加氨水的条件下直接超声石墨烯的水合肼溶液也可以得到 N 掺杂的石墨烯^[105]。

3.4.2 N、F 共掺杂

同时用 N 和 F 掺杂石墨烯将会在石墨烯表面创造出比单独 N 掺杂更多的结构缺陷,有利于提高其储锂能力^[106-107]。Peera 等^[108]用 C₆H₃N₆ 作为氮源, NH₄F 作为 F 源,采用高温热解法制备了 N、F 共掺杂的石墨纳米纤维。An 等^[107]用水热法制备了一种 N、F 双掺杂的石墨烯纸, N、F 共掺杂的石墨烯纸具有优异的循环稳定性,在 1 A · g⁻¹ 电流密度下经过 5 000 次循环后可逆容量为 56.3 mAh · g⁻¹。

3.5 金属有机框架(MOFs)改性

MOFs 以金属离子和有机配体交替连接的方式自组装形成周期性网络结构,具有多孔、比表面积大等特点,在储氢、电极催化、药物载体和能源储存等领域有着广阔的应用前景。将 MOFs 在保护气氛下高温碳化即可得到金属氧化物@碳电极材料^[109-111]。研究人员对纳米硅粉进行 MOFs 改性得到 Si@MOFs,随后进行后续碳化处理可以得到金属氧化物@碳@硅,金属氧化物和硅以不同的储锂机制在电池中协同发挥作用。

Han 等^[112]通过简单的一步法在纳米硅表面自组装 ZIF-8 实现了 Si 和 MOFs 的复合,如图 6 所示。将 MOFs 原料(金属盐和配体)、硅纳米颗粒和溶剂引发剂一起研磨,随后将由由此获得的复合物进一步碳化作为活性阳极材料。透射电镜照片显示平均每个 MOFs 颗粒内部约包有三个纳米硅颗粒, Si@MOFs 颗粒尺寸约为 500 nm,颗粒整体尺寸略有增加,有利于电极压实密度的提高。性能数据显示该材料比容量高

达 $1\ 050\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 500 次循环后比容量保持率大于 99%。

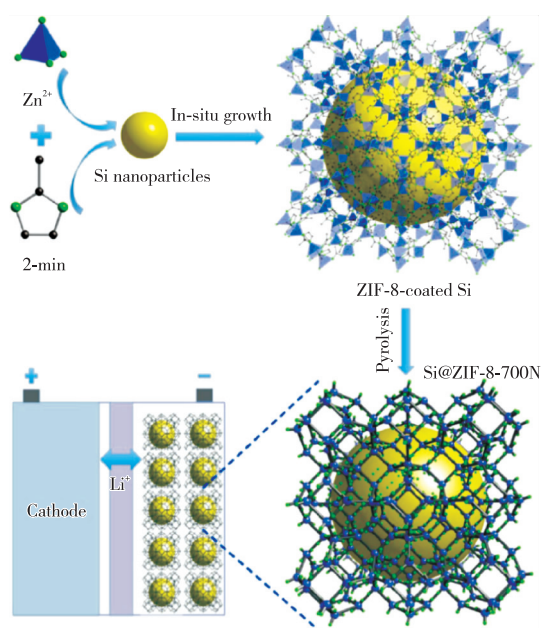


图6 锂离子电池负极材料 Si-ZIF-8 制备流程图^[112]

Fig. 6 Schematic representation of the preparation of Si@ZIF-8-700N for anode material in LIBs^[112]

Wang 等^[113]利用 SiAl 合金与有机酸在水热条件下的自腐蚀反应制备 SiAl/Al-MOFs 核壳前驱体,经过后续热处理和腐蚀得到多孔硅微球@碳 (pSiMS@C) 核壳复合材料。腐蚀形成的多孔硅微球可以促进法拉第反应和扩散过程的动力学,缓解充放电循环过程中的巨大体积变化,提升复合材料的储锂能力。外层 MOFs 取得的碳壳可以保证良好的电接触。pSiMS@C 电极在 $1\ \text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下经过 500 次循环后,可逆容量为 $1\ 027.8\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 79%。

4 结语与展望

在当前新能源汽车迅速发展的热潮下,车用动力锂离子电池未来的发展需要解决两大主要问题:(1) 提高能量密度以延长续航里程,(2) 提高功率密度以缩短充电时间。Si 材料具有极高的理论比容量,是高能量密度负极材料的首选,碳材料具有极好的导电性,可以承受大电流充放电并且长时间循环容量不发生明显衰退,采用纳米硅和碳复合并进行一定的微观结构设计是当前负极材料研究的热点之一。

Si/C 复合从制备方法上来看,主要有热解法、球磨法、化学气相沉积、水热法等,实际生产中往往综合运用其中的几种方法来制备特定微观结构的硅/碳负极材料。仅仅通过球磨机械混合硅粉和石墨只能达到将两种材料混合均匀的效果,而不能产生包覆的效果,性能上也只是呈现简单的硅和石墨配比的关系。

硅颗粒的尺寸对电极电化学性能有一定的影响,纳米级硅极大地缩短了锂离子在活性材料中的传输距离。但是目前纳米硅的制备成本高,工艺条件较为苛刻,且依赖 PECVD 等设备,这些缺点一定程度上限制了它的使用,因此在实现纳米硅的低成本且高产量合成技术上还有待后续深入研究。

单纯减小硅的颗粒尺寸对电极性能提升有限,从电极的

功能考虑,既需要提高电极材料的电子迁移率,又需要提高离子迁移率,因此需要对纳米材料微观结构进行设计。一定量的 N、F 等掺杂可以提高碳材料的电子迁移率和储锂能力,多孔结构可以增加反应位点,提高锂离子迁移率。对纳米硅/碳材料进行合理的结构设计,如中空核-壳结构、3D 多孔结构等,利用结构优势可以显著减小硅材料嵌脱锂离子产生的体积膨胀收缩影响,得到电化学性能更加优异的硅/碳负极材料。

不同包覆材料、不同包覆方法和不同离子掺杂对纳米硅/碳负极的性能影响差别很大。由于不同研究团队的电池组装和测试条件(如充放电电流大小、电解液的选择、粘结剂的选择、活性物质的负载量等)各不相同,直接对比不同文献中的电池性能数据明显不合适,因此,此处只能做硅/碳材料整体性能的粗略评价。从包覆方法来看,热解法包碳得到的纳米硅/碳经过 100 次循环后比容量为 $500 \sim 2\ 500\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,大多集中在 $800\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,而化学气相沉积、水热法和聚电解质修饰法等精细化制备工艺得到的比容量更多达到 $1\ 200\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。热解法工艺简单,生产速度快,但对包覆效果和均一性保障程度较低,因此测得的比容量分布差别很大,整体看比容量偏低。另外三种包覆方法工艺复杂,但精细化操作保障了包覆效果,因此测试性能倾向于更好。从包覆材料来看,包覆碳和 MOFs 效果不同,包覆 MOFs 经过 500 个循环比容量约为 $1\ 000\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环稳定性优于大部分纳米硅/碳,这可能是由于 MOFs 本身是一种多孔材料,煅烧后的碳层仍保留大量的孔分布,比碳更能有效缓解硅的体积变化。Si@MOFs 报道的文献还较少,现在对其性能很难作出合理的评价。对于不同的聚合物采取热解法得到的纳米硅/碳性能差异也较大,通用的规则是看硅和碳的比例,硅越多,往往意味着比容量越高,而碳越多,则经常表现出循环性能更佳的趋势,硅/碳负极性能就是在比容量和循环寿命之间做一个权衡。硅充当负极活性材料,发生合金化反应储存锂离子,因此硅含量在一定程度上代表容量,而碳主要起到增加导电性和缓冲硅体积膨胀的作用,碳含量越多,体积变化效应越弱,往往表现出更好的循环性能和更高的首次库伦效率。大量研究表明,对碳材料进行 N 掺杂后比不掺杂 N 表现出比容量和循环性能上的提高,这是由于 N 的引入提高了碳材料的电子传输能力,创造出更多的储锂活性位点。而 N 和 F 双掺杂比单独的 N 掺杂创造了更多的缺陷位点,有助于提高碳的储锂能力,比容量也会有一定的提升。

硅凭借超高理论比容量的优势成为负极材料的首选,但理论比容量高仅代表科研探索的方向有望。经过多年研究,包碳的方法已经很成熟,多孔结构的设计也提出很多通用的方法,如喷雾造粒等。因此,当前纳米硅/碳材料应用最核心的问题便落在了硅的纳米化。低成本前提下实现规模化制备 $200\ \text{nm}$ 以下的硅粉是当前和未来迫切需要解决的且充满挑战性的问题。纳米硅的尺寸远小于微米硅,硅的纳米化旨在缩短锂离子在固体硅中传输距离,更短的锂离子传输距离可以有效缩短充电时间。同时,纳米级硅的体积膨胀效应也弱于微米硅。当前所用到的纳米硅的合成方法普遍采用昂贵的 PECVD 等设备,原料采用硅烷等易燃易爆气体,这

些都不适合纳米硅的大规模生产。球磨法易于实现,但目前加工出的硅粉尺寸只能达到 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,这也是目前商业化的硅/碳材料选择微米硅的主要原因。未来纳米硅/碳材料工业应用的关键在于开发新的纳米硅的合成方法,期待一种低成本、可规模化的纳米级硅粉制备新方法来打破当前硅尺寸难以降到纳米级的瓶颈。我们预期的纳米硅/碳材料应当是颗粒尺寸在纳米级,成本低廉,比容量可以保持在 $1500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,应用于整车电池同时具备短的充电时间和长的续航里程。纳米硅/碳材料凭借高比容量和良好的循环寿命等优点,未来有望取代当前商业化的石墨和微米硅/碳,在纯电动汽车领域实现大规模应用。

参考文献

- 1 Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9), 3243.
- 2 Obrovac M N, Chevrier V L. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23), 11444.
- 3 Kennedy T, Bezuidenhout M, Palaniappan K, et al. *ACS Nano*, 2015, 9(7), 7456.
- 4 Wu H, Cui Y. *Nano Today*, 2012, 7(5), 414.
- 5 Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. *Nature Materials*, 2010, 9(4), 353.
- 6 Zuo P, Yin G, Hao X, et al. *Materials Chemistry & Physics*, 2007, 104(2), 444.
- 7 Johnson D C, Mosby J M, Riha S C, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(10), 1993.
- 8 Hu Y S, Demir-Cakan R, Titirici M M, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 47(9), 1645.
- 9 Kim H, Seo M, Park M H, et al. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(12), 2146.
- 10 Liu H K, Guo Z P, Wang J Z, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(45), 10055.
- 11 Obrovac M N, Christensen L. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, 7(5), A93.
- 12 Li J, Dahn J R. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(3), A156.
- 13 Shi H, Liu X, Wu R, et al. *Applied Sciences-Basel*, 2019, 9(5), 956.
- 14 Wang G X, Yao J, Liu H K. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, 7(8), A250.
- 15 Qin S, Hanai K, Imanishi N, et al. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1), 761.
- 16 Dutta J, Bacsá W, Hollenstein C. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(8), 3729.
- 17 Dutta J, Hofmann H, Houriet R, et al. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 1997, 127(127), 263.
- 18 Yasar-Inceoglu O, Lopez T, Farshihagro E, et al. *Nanotechnology*, 2012, 23(25), 255604.
- 19 Zhib M B, Dahl M M, Sahaym U, et al. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(6), 2583.
- 20 Rybalovskii A O, Bagratashvili V N, Ishchenko A A, et al. *Nanotechnologies in Russia*, 2012, 7(7-8), 96.
- 21 Tamir S, Berger S. *Thin Solid Films*, 1996, 276(1-2), 108.
- 22 Asadullah M, Ito S, Kunimori K, et al. *Journal of Catalysis*, 2002, 208(2), 255.
- 23 Yermekova Z, Mansurov Z, Mukasyan A S. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2010, 19(2), 94.
- 24 Araujo-Andrade C, Espinoza-Beltrán F J, Jiménez-Sandoval S, et al. *Scripta Materialia*, 2003, 49(8), 773.
- 25 Bai Z, Tu W, Zhu J, et al. *Polymers*, 2019, 11(4), 576.
- 26 Ahn J, Kim H S, Pyo J, et al. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5), 1526.
- 27 An W, Xiang B, Fu J, et al. *Applied Surface Science*, 2019, 479(896), 902.
- 28 Chen R C, Hsiao L Y, Wu C Y, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791(19), 29.
- 29 Liu W R, Wang J H, Wu H C, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(9), A1719.
- 30 Dimov N, Fukuda K, Umeno T, et al. *Journal of Power Sources*, 2003, 114(1), 88.
- 31 Ding C, Zhou W, Wang B, et al. *Nanotechnology*, 2017, 28(34), 345404.
- 32 Gao P, Fu J, Yang J, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(47), 11101.
- 33 Ma C, Ma C, Wang J, et al. *Carbon*, 2014, 72(3), 38.
- 34 Du C, Gao C, Yin G, et al. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3), 1037.
- 35 Zhou J, Zhang X, Mu W, et al. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 204(115), 122.
- 36 Sun X, Zheng C, Zhang F, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(36), 16002.
- 37 Wang Z B, Li C Z, Gu D M, et al. *Journal of Power Sources*, 2013, 238(28), 283.
- 38 Zhou W, Wang D, Zhao L, et al. *Nanotechnology*, 2017, 28(24), 245401.
- 39 Xu G L, Li Y, Ma T, et al. *Nano Energy*, 2015, 18(253), 246.
- 40 Liu Y, Yu Y, Yang Q, et al. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2008, 131(2), 432.
- 41 Tu W, Bai Z, Deng Z, et al. *Nanomaterials*, 2019, 9(3), 432.
- 42 Yoshio M, Wang H Y, Fukuda K, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(12), A1598.
- 43 Hu L, Wu H, Gao Y, et al. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(4), 523.
- 44 Xiao Q, Fan Y, Wang X, et al. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2), 655.
- 45 Peng G, Rui C, Zhou Y, et al. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12), 3876.
- 46 Sun W, Hu R, Zhang M, et al. *Journal of Power Sources*, 2016, 318(113), 120.
- 47 Tian H, Tan X, Xin F, et al. *Nano Energy*, 2015, 11(490), 499.
- 48 Xu R, Wang G, Zhou T, et al. *Nano Energy*, 2017, 39(253), 261.
- 49 Luo W, Wang Y, Chou S, et al. *Nano Energy*, 2016, 27(255), 264.
- 50 Liu Y, Wen Z Y, Wang X Y, et al. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1), 733.
- 51 Zhang F, Wan L, Chen J, et al. *Electrochimica Acta*, 2018, 280(86), 93.
- 52 Li X, Yang D, Hou X, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 728(1), 9.
- 53 Wen Z S, Yang J, Wang B F, et al. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(2), 165.
- 54 Lee J K, Kung M C, Trahey L, et al. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(1), 6.
- 55 Yildiz O, Dirican M, Fang X, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(4), A473.
- 56 Xu Y, Yuan T, Bian Z, et al. *Composites Communications*, 2019, 11(1), 5.
- 57 Sourice J, Quinsac A, Leconte Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(12), 6637.
- 58 Liu R, Shen C, Dong Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(14797), 14804.
- 59 Liu Y, Hanai K, Yang J, et al. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, 7(10), A369.
- 60 Sun Z, Wang G, Cai T, et al. *Electrochimica Acta*, 2016, 191(299), 306.
- 61 Demir C R, Titirici M M, Antonietti M, et al. *Chemical Communications*, 2008, 32(32), 3759.
- 62 Ys H, R D C, Mm T, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 47(9), 1645.
- 63 Shao D, Tang D, Mai Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(47), 15068.
- 64 Li Y, Liu W, Long Z, et al. *Chemistry*, 2018, 24(49), 12912.
- 65 Wu P, Wang H, Tang Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5), 3546.
- 66 Bao Y, Yang Y Q, Ma J Z. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28

- (5), 459 (in Chinese).
 鲍艳, 杨永强, 马建中. *无机材料学报*, 2013, 28(5), 459.
- 67 Li X, Meduri P, Chen X, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(22), 11014.
 - 68 Huang X, Sui X, Yang H, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(6), 2593.
 - 69 Wang J, Yu Y, Gu L, et al. *Nanoscale*, 2013, 5(7), 2647.
 - 70 Zhao C, Li Q, Wan W, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(24), 12193.
 - 71 Zheng Y, Yang J, Wang J, et al. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(19), 5863.
 - 72 Jiang Z, Li C, Hao S, et al. *Electrochimica Acta*, 2014, 115(3), 393.
 - 73 Shen X, Mu D, Chen S, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 552(552), 60.
 - 74 Ji L, Zhang X. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6), 1146.
 - 75 Wang M S, Fan L Z, Huang M, et al. *Journal of Power Sources*, 2012, 219(219), 29.
 - 76 Tao H C, Fan L Z, Qu X. *Electrochimica Acta*, 2012, 71(71), 194.
 - 77 Yue L, Zhang W, Yang J, et al. *Electrochimica Acta*, 2014, 125(12), 206.
 - 78 Li X, Lei G, Li Z, et al. *Solid State Ionics*, 2014, 261(261), 111.
 - 79 Tang F L, Lei J F, Cui Z Y, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(12), 4046.
 - 80 Chen H, He S, Hou X, et al. *Electrochimica Acta*, 2019, 312(242), 250.
 - 81 Zuo X, Wang X, Xia Y, et al. *Journal of Power Sources*, 2019, 412(93), 104.
 - 82 Xin X, Zhou X, Wang F, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(16), 7724.
 - 83 Zhang K, Xia Y, Yang Z, et al. *RSC Advances*, 2017, 7(39), 24305.
 - 84 Ren J, He X, Wang K, et al. *Ionics*, 2010, 16(6), 503.
 - 85 Zhang X, Zhou L, Huang M, et al. *Ionics*, 2019, 25(5), 2093.
 - 86 Lu Z D, Liu N, Lee H W, et al. *ACS Nano*, 2015, 9(3), 2540.
 - 87 Xu Y H, Zhu Y J, Han F D, et al. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(1), 7.
 - 88 Zhang Z, Wang Y, Ren W, et al. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(20), 5165.
 - 89 Tang Y H, Sun X H, Au F C K, et al. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(11), 1673.
 - 90 Tang Y H, Sham T K, Jurgensen A, et al. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(20), 3709.
 - 91 Zhang M G, Smith A, Gorski W. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(17), 5045.
 - 92 Wang J, Musameh M. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(9), 2075.
 - 93 Luo Z, Lim S, Tian Z, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(22), 8038.
 - 94 Wang H, Maiyalagan T, Wang X. *ACS Catalysis*, 2012, 2(5), 781.
 - 95 Hsieh C C, Liu W R. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790, 829.
 - 96 Kong X, Zheng Y, Wang Y, et al. *Science Bulletin*, 2019, 64(4), 261.
 - 97 Yang Z X, Xia Y D, Mokaya R. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(17), 4502.
 - 98 Wei D, Liu Y, Wang Y, et al. *Nano Letters*, 2009, 9(5), 1752.
 - 99 Wang W R, Zhou Y X, Li T, et al. In: Conference Record of the 2011 16th International Solid-State Sensors on Actuators and Microsystems. Beijing, China, 2011, 1602.
 - 100 Guo B, Liu Q, Chen E, et al. *Nano Letters*, 2010, 10(12), 4975.
 - 101 Li D J, Maiti U N, Lim J, et al. *Nano Letters*, 2014, 14(3), 1228.
 - 102 Wang D, Zhou W, Zhang Y, et al. *Nanotechnology*, 2016, 27(4), 045405.
 - 103 Tang X, Wen G, Song Y. *Applied Surface Science*, 2018, 436, 398.
 - 104 Long D, Li W, Ling L, et al. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2010, 26(20), 16096.
 - 105 Wang D W, Gentle I R, Lu G Q. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(10), 1423.
 - 106 Akula S, Parthiban V, Peera S G, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6), F568.
 - 107 An H, Li Y, Gao Y, et al. *Carbon*, 2017, 116, 338.
 - 108 Peera S G, Arunchander A, Sahu A K. *Carbon*, 2016, 107, 667.
 - 109 Li C, Chen T, Xu W, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10), 5585.
 - 110 Zou F, Hu X, Li Z, et al. *Advanced Materials*, 2014, 26(38), 6622.
 - 111 Yue H, Shi Z, Wang Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19), 17067.
 - 112 Han Y, Qi P, Feng X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4), 2178.
 - 113 Wang K, Pei S E, He Z S, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356, 272.

(责任编辑 李 敏)



Limin Zhao received his B. S. degree in Harbin Institute of Technology in 2017. He is pursuing his M. S. degree at Shanghai Jiao Tong University. His research focused on silicon-carbon materials for lithium-ion batteries, and the supervisors were Prof. Dannong He and Fang Zhang.

赵立敏, 2017年毕业于哈尔滨工业大学, 获得工学学士学位。现为上海交通大学材料学院硕士研究生。指导老师为何丹农教授和张芳研究员, 主要研究方向为锂离子电池硅碳负极材料。



Dannong He is a professor and doctoral supervisor in Shanghai Jiao Tong University. His main research direction is the design and application of nano-scale devices.

何丹农, 上海交通大学材料学院教授、博士研究生导师。主要从事纳米器件的研究和产业化应用工作。



Fang Zhang received her Ph. D. degree in Shanghai Jiao Tong University. She has been doing researches on the industrialization of cathode and anode materials, separators and electrolytes for lithium-ion batteries for a long time.

张芳, 毕业于上海交通大学, 获工学博士学位。长期从事锂离子电池正负极材料、隔膜和电解液的产业化研究。