

DOI: 10.13208/j.electrochem.130426

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 1-4

Artical ID:1006-3471(2014)01-0001-04

Http://electrochem.xmu.edu.cn

酸浸蚀 Al-Si 合金制备锂离子电池高性能 多孔硅负极材料

郝世吉¹, 李纯莉¹, 朱 凯¹, 张 平¹, 江志裕^{2*}

(1. 上海空间电源研究所, 上海 200245; 2. 复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要: 本文首次提出利用酸浸蚀 Si-Al(含 Al 80%)合金粉末的方法制备多孔硅材料. 分析表明, 制得的多孔硅材料为晶体, 并具有由纳米颗粒结集成的海绵状多孔结构, 其粒径约 20 μm , 比表面 102.7 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 多孔硅电极按多孔硅:导电碳:粘结剂 = 1:1:1 (by mass) 涂成. 在添加 15% (by mass) 氟化碳酸乙烯酯 (FEC) 的 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (1:1, by volume) 电解液, 在 100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度充放电, 多孔硅电极的首次放电比容量 2072 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ Si. 经 237 次充放电循环后, 其放电容量仍可保持在 1431 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ Si, 显示了相当高的充放电稳定性. 这归因于其海绵状多孔结构有足够的微空间以承受充电过程中硅的急剧膨胀. 硅微粒的纳米尺寸有利于锂在 Li-Si 合金中的扩散. 纳米硅微粒可牢固地联成一体, 不易因膨胀、收缩而粉化断裂. 这种构筑多孔硅负极材料的新方法操作简便、成本低廉, 有着很好的应用前景.

关键词: 锂离子电池; 多孔硅; 硅电极; 铝硅合金; 氟化碳酸乙烯酯

中图分类号: O646

文献标识码: A

目前实用的锂离子电池负极活性物质石墨的理论放电比容量较低 (372 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 开发较高比容量的新负极材料已成了研究热点. 虽然金属锂具有很高的理论放电比容量 (3862 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 但存在着在充放电过程锂枝晶的生成、电极材料粉化的难题, 至今进展不快. 另一类较有希望的材料是与锂生成合金, 如与 Si、Al、Sn、Mg 及其氧化物等, 制得锂合金负极, 其中 Si 是最具实用前景的材料. 硅和锂生成 Li_{14}Si , 其理论放电比容量可达 4200 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 但在充电过程中, 锂离子的嵌入引起的硅材料体积膨胀可达 3.2 倍. 充放电时, 材料的剧烈膨胀/收缩可造成硅粉化, 引起接触不良, 电化学性能迅速下降. 而且锂在锂硅合金中的扩散系数较小, 硅的电导率又不佳. 针对上述问题, 许多研究者曾提出了各种解决方法, 如采用纳米硅^[1]、纳米硅纤维和纳米硅管^[2-3]、介孔纳米硅材料以及纳米硅碳复合材料等^[4-6]. 这些制备方法均较为复杂、成本较高, 不易规模生产. 此外, 采用有机添加剂 (如添加剂 FEC^[7] 和碳酸亚乙烯酯 (VC)^[7-8]) 也是一种

能有效提高硅电极性能的方法.

本文提出一种简便的酸浸蚀 Si-Al 合金粉末制得多孔硅粉末材料的新方法, 结合有机添加剂的应用, 以期提高其放电比容量和充放电稳定性.

1 实 验

1.1 多孔硅粉末材料

将一定量的硅铝合金粉末 (成分: 80% Al, 20% Si, 粒径约 20 μm , 宁乡, 结唯信公司) 加入到过量的 8% HCl (AR) 溶液中, 并不断磁力搅拌. 待合金中的铝完全溶解, 经去离子水洗涤 3 次, 随后置于 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 h, 溶解硅表面可能存在的 SiO_2 . 再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤. 而后置于真空烘箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干即可.

1.2 电极与测试

水溶性粘结胶由 SBR (水系苯乙烯-丁二烯橡胶乳胶) 和 CMC 按质量比 1:1 加去离子水配成. 把均匀调和的按多孔硅、炭黑和粘结剂 1:1:1 质量配比的电极膏涂于铜箔上, 烘干后用模具冲得多孔

硅电极(ϕ 14 mm, 每极片多孔硅约 0.3 mg). 经 80 °C 下真空干燥 8 h, 与金属锂片对电极、聚丙烯微孔隔膜(Celgard 2300)、不含或含 15% FEC 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=1:1$ 电解液(by volume, 张家港, 国泰华荣), 在氩气手套箱(Super 1220/750, Mikrouna)中组装成扣式电池(CR2016). 使用 LAND 系统测试电极性能, 充电和放电电流密度均为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电位区间为 0.01 V ~ 1.5 V.

1.3 表征

使用 Philips XL300 型扫描电镜观察材料的微观形貌. 使用 X 射线衍射仪(D8 型, Bruker)测定样品的晶体结构. 使用快速比表面测定仪 (2010 型, Micromeritics ASAP)测定样品比表面.

2 结果与讨论

2.1 多孔硅的结构

图 1 是多孔硅粉末的 SEM 照片. 如图所示, 材料颗粒小于 $20 \mu\text{m}$, 且纳米 Si 微粒聚集成海绵状多孔结构. 颗粒中均匀分布的细密孔隙是由浸蚀时 Si-Al 合金中铝组分与盐酸反应流失而形成的. BET 检测多孔硅比表面积为 $102.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 图 2 给出多孔硅粉末的 XRD 谱图. 谱图在 $2\theta = 28.5^\circ$ 、

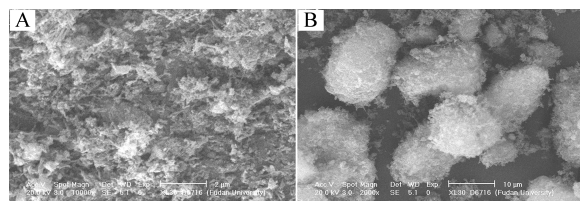


图 1 多孔硅粉末的 SEM 照片(A. 高倍率, B. 低倍率)

Fig. 1 SEM images of as the prepared porous silicon powders (A. high magnification; B. low magnification)

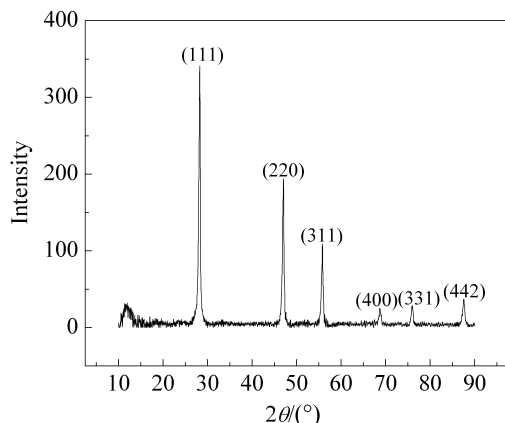


图 2 多孔硅粉末的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of the as prepared porous silicon powders

47.4° 、 56.2° 、 69.3° 、 76.5° 和 88.2° 处呈现的是晶体硅的特征衍射峰, 且无其它杂质衍射峰, 说明多孔硅粉末有很好的晶体结构和较高的纯度.

2.2 多孔硅电极的电化学性能

多孔硅电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$ 电解液的充放电曲线见图 3. 其首次充电曲线在 0.75 V 处出现的曲线转折, 反映了电极反应的转变. 在 1.5 V ~ 0.75 V 电位区间其充电量主要用于生成电极表面的固体电解质 SEI 膜. 此 SEI 膜是由有机电解液在电极表面电化学还原分解而生成, 具有保护作用. 电位小于 0.75 V, Li^+ 离子可以透过 SEI 膜, 到达硅表面还原为 Li, 并与 Si 结合成 Li-Si 合金. 首周期充电和放电的电量分别为 $2378 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ Si 和 $1584 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ Si, 其充放电效率 66.4%. 首次充放电不可逆容量较大, 这归因于较大多孔硅电极比表面积, 消耗了更多的电量以生成完整的 SEI 膜. 第二周期循环充放电, 电极表面已经生成了稳定的 SEI 膜, 故充放电可逆性能明显提高, 放电容量仅略有下降.

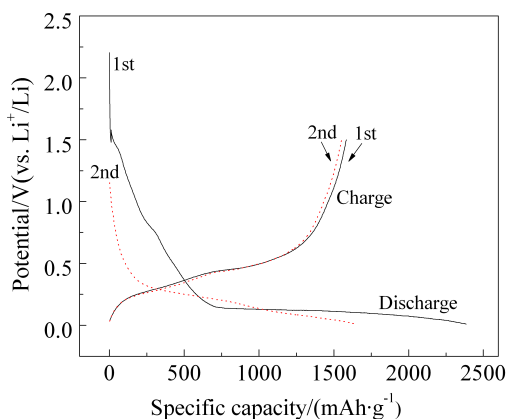


图 3 多孔硅电极的充放电曲线 电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$, 电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

Fig. 3 Charge and discharge curves of porous silicon electrode in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$ solution at a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

图 4 给出了多孔硅电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$ 电解液的充放电循环性能曲线. 由图 4 可知, 电极的充放电循环稳定性较差, 40 周期循环放电容量下降至 $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ Si, 100 周期循环仅为 $281.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ Si. 首次充放电过程中硅表面生成的固体电解质 SEI 膜有保护作用, 抑制了后续过程有机电解液的分解, 使其充放电效率均可保持

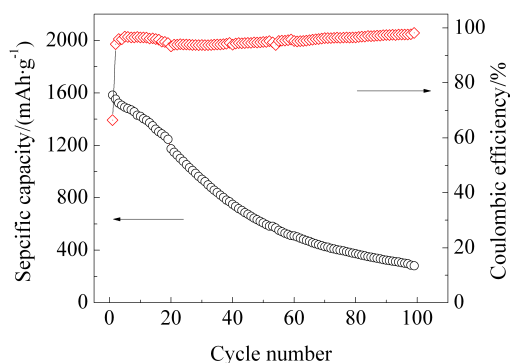


图 4 多孔硅电极的循环寿命与库仑效率曲线 电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$

Fig. 4 Discharge capacity and coulombic efficiency of porous silicon electrode as a function of cycle number in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$ solution

于 95%.

2.3 电解液添加剂 FEC

图 5 给出多孔硅电极在含 15% FEC 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$ 电解液中的充放电曲线. 从图 5 看出, 首期充电曲线在 1.4 V 处电位斜坡相应于 FEC 在电极表面的分解. 其与 1.5 V ~ 0.75 V 间电解液分解反应重叠在一起, 共同参与电极表面生成稳定的表面 SEI 膜. FEC 的存在可显著提高电极的放电容量. 其首次充电电量 $3450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Si}$, 放电电量 $2072 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Si}$, 充放电效率为 60%. 第二周期放电曲线几乎与首次放电曲线重叠. 图 6 示出了多孔硅电极的充放电循环性能曲线. 从曲

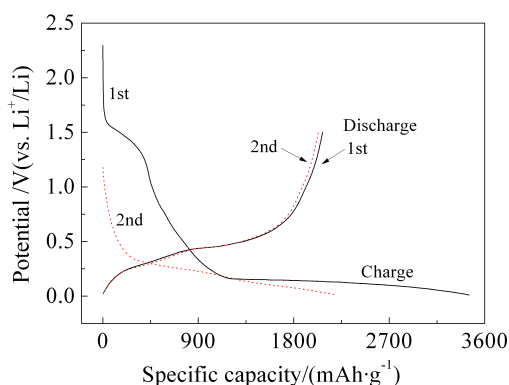


图 5 多孔硅电极的充放电曲线 电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1 + 15\% \text{ FEC}$, 电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

Fig. 5 Charge and discharge curves of porous silicon electrode in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1 + 15\% \text{ FEC}$ solution at a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

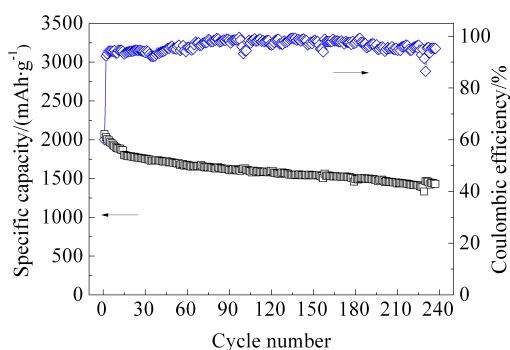


图 6 多孔硅电极充放电循环性能

电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1 + 15\% \text{ FEC}$

Fig. 6 Charge/discharge cycling performance of porous silicon electrode in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1 + 15\% \text{ FEC}$ solution

线可知, 当溶液中添加 FEC, 其放电容量曲线显得更为平稳, 循环性能得到明显改善. 在第 237 周期循环时, 其放电容量仍可保持于 $1431 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Si}$, 容量保持率为 69.1%. 多孔硅电极的高稳定性可归因于材料的纳米颗粒和海绵状多孔结构. 纳米颗粒有利于 Li^+ 离子的扩散. 材料的多孔性结构具有足够的微空间, 可以承受充电过程中硅的急剧膨胀, 而纳米硅微粒牢固地联成一体, 组成海绵状多孔结构体, 不易因充放电过程中的体积膨胀和收缩而断裂.

3 结 论

酸浸蚀 Si-Al 合金制备多孔硅粉末材料是一种操作简便、成本低廉的新方法. 多孔硅粉末锂离子电池负极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC} = 1:1 + 15\% \text{ FEC}$ 电解液中, 首周期充电比容量 $3450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Si}$, 放电比容量 $2072 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Si}$, 充放电效率为 60%, 第 237 周期循环放电容量仍可保持于 $1431 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Si}$, 容量保持率为 69.1%. 为了改善多孔硅电极的性能, 进一步的试验如采用不同的电解液、控制多孔硅粉末粒径以及碳包覆技术的应用等正在进行中.

参考文献(References):

- [1] Kim H, Seo M, Park M, et al. A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(12): 2146-2149.
- [2] Hu L, Wu H, Hong S S, et al. Si nanoparticle-decorated Si

- nanowire networks for Li-ion battery anodes[J]. Chemical Communications, 2011, 47(1): 367-369.
- [3] Park M, Kim M G, Joo J, et al. Silicon nanotube battery anodes[J]. Nano Letters, 2009, 9(11): 3844-3847.
- [4] Jia H, Gao P, Yang J, et al. Novel three-dimensional mesoporous silicon for high power lithium-ion battery anode material[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(6): 1036-1039.
- [5] Su L, Zhou Z, Ren M, et al. Core double-shell Si@SiO₂@C nanocomposites as anode materials for Li-ion batteries[J]. Chemical Communications, 2010, 46(15): 2590-2592.
- [6] Gao P F, Fu J W, Yang J, et al. Microporous carbon coated silicon core/shell nanocomposite via in situ polymerization for advanced Li-ion battery anode material [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11 (47): 11101-11105.
- [7] Profatlova I A, Stack C, Schmitz A, et al. Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate[J]. Journal of Power Sources, 2013, 222: 140-149.
- [8] Chen L B, Wang K, Xie X H, et al. Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 538-543.

The Preparation of High Performance Porous Silicon Powders by Etching Al-Si Alloy in Acid Solution for Lithium Ion Battery

HAO Shi-ji¹, LI Chun-li¹, ZHU Kai¹, ZHANG Ping¹, JIANG Zhi-yu^{2*}

(1. Shanghai institute of space power-sources, Shanghai 200245, China; 2. Department of chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Porous silicon powders prepared by etching Al-Si alloy using an acid solution was reported in the first time. The morphology and structure of as-obtained material were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) method. It was found that the spongy porous silicon powders presented well crystalline structure and consisted of nano-Si particles. The particle size of porous Si powders was about 20 μm , and the specific surface area was 102.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The electrochemical properties of porous silicon powders were evaluated as an anode material for lithium ion batteries. The material proportion in the porous silicon electrode was porous Si:conducting C:binder = 1:1:1 (by mass). It was measured that in 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/EC:DMC = 1:1 (by volume) + 15% (by mass) FEC electrolyte, the first discharge capacity of porous silicon electrode was 2072 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ Si, and the capacity of 1431 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ Si was kept after 237 cycles at the charge and discharge current densities of 100 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Such high electrochemical performance of porous silicon electrode could be attributed to the spongy porous structure, which provided enough tiny space to buffer the huge volume variation of Si anode during charging/discharging process. The nano-size of Si particles was benefited to the diffusion process of lithium in Li-Si alloy, and the firm connection between Si nanoparticles could prevent the breakage of porous Si particles. This advanced method for producing high performance porous Si powders is simple and low cost, and has a bright prospect for the practical application.

Key words: lithium-ion batteries; porous silicon; silicon electrode; Al-Si alloy; fluoroethylene carbonate