

DOI: 10.13208/j.electrochem.150612

Artical ID:1006-3471(2015)06-0572-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(6): 572-576

Http://electrochem.xmu.edu.cn

石墨烯/多孔纳米硅负极的电化学性能

李纯莉¹, 杨 广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: 采用酸浸蚀 Al-Si 合金的方法制备了多孔纳米 Si, 并用其制作以石墨烯为导电材料的石墨烯/多孔纳米 Si 负极. SEM 和 TEM 的分析表明两者混合均匀. 作为锂离子电池的负极, 该电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}$ (碳酸乙烯酯): DMC(碳酸二甲酯) = 1:1(by volume) + 1.5%(by mass)VC(碳酸亚乙烯酯)溶液中、 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 第 120 周循环的放电比容量为 $1842.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率为 98.6%. 石墨烯的加入不仅提高了电极的导电性, 而且减缓了充放电过程中电极多孔纳米结构的衰变.

关键词: 锂离子电池; 多孔硅; 石墨烯

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池具有高能量密度、优异的循环性能以及绿色环保等优点, 非常适用于便携式电子用器、电动汽车等. 然而, 目前锂离子电池所用负极活性物质石墨的理论放电比容量仅为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 不能满足更高比能量锂离子电池的需求. 因此, 开发高比容量的新型负极材料已经成为研究热点. 硅材料具有很高的理论放电比容量 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (对应于 Li_{14}Si), 但作为实用化的负极材料, 尚存在一些问题. 在硅的充电过程中, 随着锂硅合金的形成, 材料体积会发生剧烈的变化 ($> 300\%$), 从而导致在充放电过程中硅的粉化, 造成接触不良, 电化学性能迅速下跌. 此外, 还有硅的电导率差以及锂在硅中的扩散系数小等问题. 为克服上述缺点, 国内外的研究集中于制备纳米结构的硅材料, 如纳米硅线、管状硅、薄层硅、介孔和多孔硅等. Baek 等采用金属模板化学腐蚀法制备了 Si 纳米线, 在 0.1C 倍率下其可逆放电比容量达到了 $3200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Cui 课题组合成了多孔 Si 材料, 经过 200 次循环其放电比容量仍可维持在 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上^[2]. 为改善 Si 材料的导电性, 制备 Si/C 复合材料也是常用的方法^[3-4]. 石墨烯是一种由单层碳原子紧密构组的新型二维碳纳米材料, 具有突出的电学、力学和热学性能^[5-6]. 近年来, 已有把石墨烯用于锂离子电池 Si 基负极的研究报导. 例如, Chou 等报导用石墨烯提高纳米硅的充放电稳定性^[7]. 美国西北大学

的 Zhao 等制成了高功率纳米/石墨烯复合材料薄片电极, 在用 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行充放电时, 其首次放电容量为 $1100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经 150 次充放电循环后其放电容量仍可在 $560 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

作者先前曾报道了用酸浸蚀 Al-Si 合金粉末制备多孔纳米 Si 的方法, 所得多孔纳米 Si 在含添加剂 FEC(氟化碳酸乙烯酯)的电解液中显示了较高的电化学活性^[9-10]. 在用纳米 Cu 作表面修饰后, 多孔纳米 Si 的放电比容量和充放电稳定性都有进一步提高^[11]. 本文采用石墨烯作为电极的导电材料, 替代常用的导电碳, 以提高多孔纳米 Si 电极的电化学性能.

1 实验

制备多孔纳米 Si 材料的方法和作者之前在文献^[9]中报道的相同. 采用 8% HCl 浸蚀铝硅合金粉末 (Al 80%、Si 20%, 吉唯信公司, 宁乡), 把合金中的金属 Al 除去, 得到多孔 Si. 然后用 2% HF 浸泡, 以除去硅表面可能存在的 SiO_2 , 暴露出活性表面. 再经过去离子水清洗、过滤和 80°C 真空干燥, 得到多孔纳米 Si 粉末. 所用石墨烯 (金路公司) 材料中, 组成为 1~5 层石墨烯物质的含量约占 96%, 其平均薄膜电导率为 $753.6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

石墨烯和多孔纳米 Si 的混合是在水溶液体系、超声下进行的, 并用十二烷基苯磺酸钠作为分散剂. 将石墨烯/多孔纳米 Si 复合物与水系粘结胶

混合制作多孔硅电极. 粘结剂的成分是 SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)+CMC(羧甲基纤维素钠)的水溶液(1:1, by mass). 电极的组分配比是多孔硅:石墨烯:粘结剂 = 7:2:1. 把调和均匀的电极膏涂在铜箔上, 在 80 °C 真空下烘干备用. 研究电极的直径为 14 mm, 极片上的多孔 Si 负载量约为 $1.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 最后经 80 °C 真空干燥 8 h 后, 在氩气手套箱(Super 1220/750, Mikrouna) 中组装成扣式电池(CR2016). 电池中的对电极为金属锂片, 隔膜为 Celgard 2300 膜, 电解液为含有 1.5% (by mass) VC 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/EC:DMC = 1:1 (by volume) 溶液(国泰华荣公司, 张家港).

恒流充放电测试在 LAND 测试系统上进行, 充放电的电压区间为 0.01 V~1.5 V. 文中电极的充电和放电是指 Si 电极在锂离子电池中的情况, 即充电为阴极过程, 放电为阳极过程. 充放电容量是按活性材料硅的量计算的. 使用 CHI660 电化学工作站测试循环伏安曲线; 使用扫描电镜(Philips XL30)和透射电镜(JEM-2100F)测试材料的微观形貌; 使用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构.

2 结果与讨论

2.1 材料和电极结构

图 1A、B 是石墨烯和多孔硅的透射电镜图. 由图 1 可知, 石墨烯呈现出有褶皱的、薄而透明的片状结构. 多孔硅则具有由直径约为 50 nm 的树枝状纳米 Si 组成的多孔结构. BET 方法测得多孔 Si 粉末的比表面积约为 $102.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 用 N₂ 吸附/脱附法测得, 纳米孔的孔径主要分布在 15.5 nm 和 66 nm 两处. XRD 测定表明, 多孔硅具有很好的硅晶体结构^[10]. 石墨烯的 XRD 谱图见图 2, 在 $2\theta = 26^\circ$ 处有 1 个较弱的衍射峰, 这是石墨(002)晶面的特征峰, 说明在石墨烯中还存在少量排列比较整齐的多层结构.

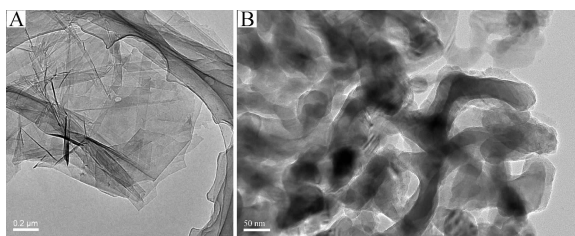


图 1 石墨烯(A)和多孔硅(B)的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of graphene (A) and porous Si (B)

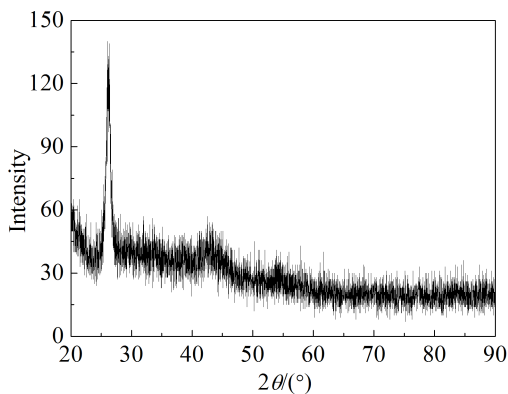


图 2 石墨烯的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of graphene

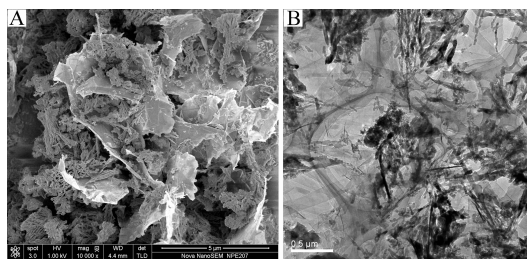


图 3 石墨烯硅/多孔纳米 Si 复合物的 SEM(A)和 TEM 照片(B)

Fig. 3 SEM (A) and TEM (B) images of graphene/porous nano-Si composite

图 3A、B 分别是石墨烯/多孔纳米 Si 复合物的 SEM 和 TEM 照片. 可以看出, 结构中石墨烯片均匀地分散在多孔纳米 Si 颗粒间, 有些卷曲的石墨烯片还包裹着小尺寸的纳米 Si 颗粒, 这种结构有利于电极导电性的提高和电极反应的均匀进行.

图 4A、B 分别是多孔 Si 极片表面和断面的 SEM 形貌照片. 可以看出, 经过烘干、热滚压等制备程序的处理, 电极中的石墨烯和多孔 Si 颗粒仍能混合均匀, 紧密地结合在一起.

2.2 电化学性能

以石墨烯作导电材料的多孔纳米 Si 电极的循环伏安曲线如图 5 所示. 在首次电位负向扫描过程中, 在电位 1.4 V 处出现了第 1 个还原电流峰, 对应于 VC 在电极表面还原生成 SEI (Solid Electrolyte Interface)膜的过程^[13]. 第 2 个电流峰出现在 0.6 V 左右, 这可归因于电解液在石墨烯表面发生分解, 并生成 SEI 膜^[12]. 0.3 V 后出现的大电流峰对应着锂离子大量进入多孔纳米 Si 活性材料, 这是

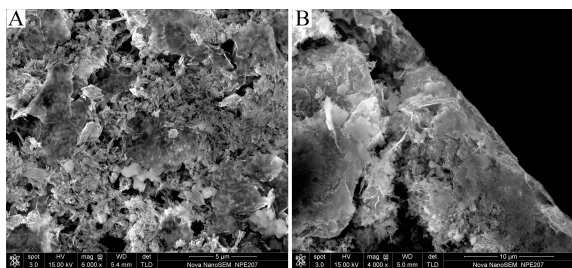


图 4 石墨烯/多孔纳米 Si 极片平面(A)和剖面(B)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of plane (A) and cross-section (B) of a graphene/porous nano-Si electrode

嵌锂过程. 在第 1 次电位反向扫描过程中, 0.3 V 和 0.5 V 处出现的阳极氧化峰对应于锂脱出反应. 图 5 中, 第 2 次 CV 曲线上并未出现第 1 和第 2 还原峰, 且曲线和第 3 次循环伏安曲线几乎重合, 说明 SEI 膜的存在可阻抑电解液的进一步分解, 电极具有良好的脱嵌锂可逆性.

图 6 是石墨烯/多孔纳米 Si 电极的前 3 次恒电流充放电曲线, 电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. 该电极的首次充电和放电比容量分别为 $2588 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1768.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应的库仑效率为 68.3%. 充电曲线上, 在约 0.5 V 处存在 1 个微小的平台, 对应于 SEI 膜的生成, 在 0.1 V 左右出现的充电平台对应于 Li-Si 合金化过程. 第 2、3 次充放电曲线与首次充放电曲线明显不同. 在这两次循环曲线中, 0.5 V 处的平台消失, 而充放电的可逆性有所提高. 第 2 次和第 3 次放电比容量有所增大, 分别为 1804.1

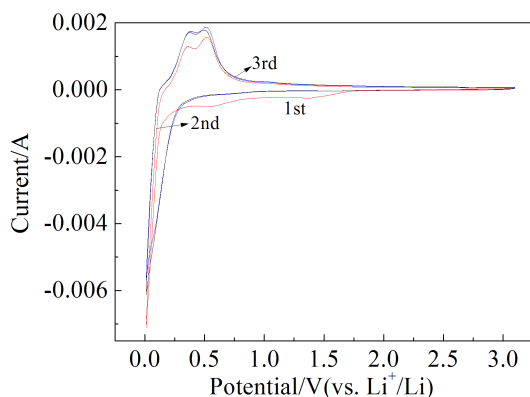


图 5 石墨烯/多孔 Si 电极的循环伏安曲线
扫速 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 5 Cyclic voltammograms of graphene/porous nano-Si electrode at a scan rate of $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

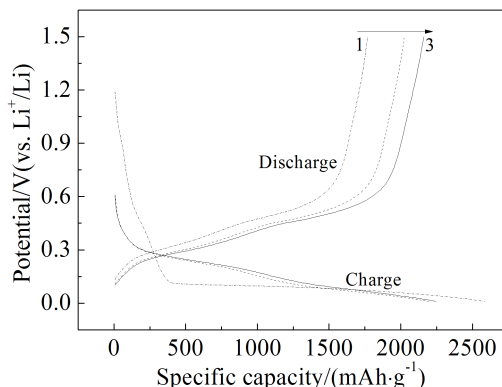


图 6 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下石墨烯/纳米多孔 Si 电极的前 3 次充放电曲线

Fig. 6 Charge and discharge curves of graphene/porous nano-Si electrode at current of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1859.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是因为石墨烯片和多孔 Si 颗粒间的组合结构发生了部分重排, 结合得更加紧密, 从而更有利于电极反应的进行.

图 7 展示了石墨烯/多孔纳米 Si 电极在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电循环性能, 其首次放电比容量为 $1768.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应的库仑效率为 68.3%. 在第 7 次充放电时, 放电比容量增至 $2225.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 这可能是由于在充放电过程中硅的膨胀和收缩造成多孔硅与石墨烯间的组合发生部分重排, 以及电解液的逐步浸入, 有利于充放电的缘故. 随后, 放电容量缓慢下跌. 经过 50 次循环后, 其比容量下降为 $1921.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且趋势转为比较平缓. 在第 120 周循环时, 其放电比容量仍可

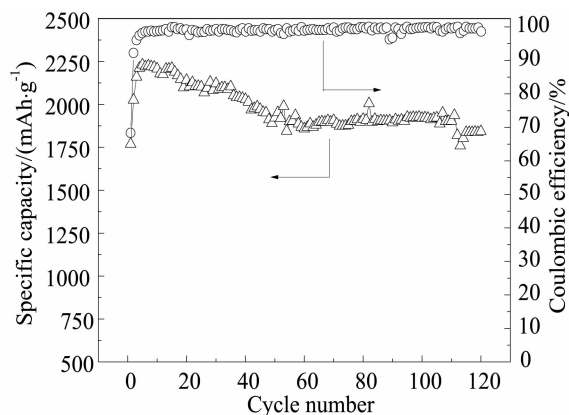


图 7 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下石墨烯/多孔纳米 Si 电极的循环寿命曲线

Fig. 7 Discharge capacity and coulombic efficiencies of graphene/porous nano-Si electrode at current of $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

保持在 $1842.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率为 98.6%。作为对照, 以导电碳 sp 为导电材料制作了多孔纳米 Si 电极。在电极组成为多孔硅:sp:粘结剂 = 7:1.5:1.5 以及相同电解液的情况下, 以 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度进行充放电, 电极的首次放电比容量为 $1370 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 92 次循环后, 其比容量下降到 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1[1]}$, 说明石墨烯的应用对提高多孔硅的放电容量和循环性能有着重要的作用。

图 8 为经 60 次充放电后石墨烯/多孔纳米 Si 电极表面的电镜照片。A 图为电极片的 SEM 照片, 由图可见, 纳米 Si 电极保持了多孔结构。极片经过超声分散测定的 TEM 照片如 B 图所示, 可以看出多孔结构和一些纳米 Si 线仍然存在。这种多孔结构的保留, 使得石墨烯/多孔纳米 Si 电极具有较高的充放电循环稳定性。

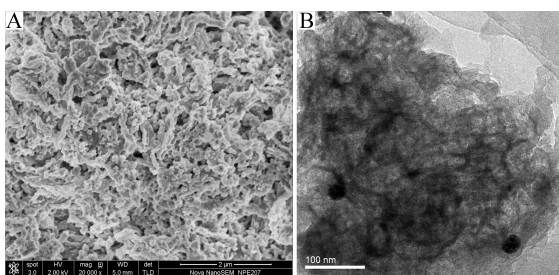


图 8 经过 60 次充放电后石墨烯/多孔纳米 Si 电极的 SEM (A) 和 TEM (B) 照片

Fig. 8 SEM (A) and TEM (B) images of graphene/porous nano-Si electrode after 60 charge/discharge cycles

3 结 论

采用酸浸蚀 Al-Si 合金的方法制备了多孔纳米 Si, 并用其制作以石墨烯为导电材料的石墨烯/多孔纳米 Si 负极。电极在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 首次放电比容量为 $1768.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。120 周循环后, 容量仍可在 $1842.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。石墨烯的加入不仅可提高导电性, 而且有益于电极多孔纳米结构的稳定, 从而保持了较高的充放电稳定性。

参考文献(References):

[1] Baek S H, Park J S, Bae E J, et al. Influence of the crystallographic orientation of silicon nanowires in a carbon matrix on electrochemical performance as negative elec-

trode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 24(4): 515-520.

[2] Zhu J, Gladden C, Liu N, Cui Y, et al. Nanoporous silicon networks as anodes for lithium ion batteries[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 15(2): 440-443.

[3] Wen Z S, Yang J, Wang B F, et al. High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(2): 165-168.

[4] Guo J, Sun A, Chen X, et al. Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 3981-3987.

[5] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.

[6] Castro N A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 109-162.

[7] Chou S L, Wang J Z, Choucair M, et al. Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(2): 303-306.

[8] Zhao X, Hayner C M, Kung M C, et al. In-plane vacancy-enabled high-power Si-graphene composite electrode for lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(6): 1079-1084.

[9] Hao S J(郝世吉), Li C L(李纯莉), Zhu K(朱凯), et al. The Preparation of high performance porous silicon powder by use of etching Al-Si alloy with acid solution for lithium ion battery[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2014, 20(1): 1-6.

[10] Jiang Z Y, Li C L, Hao S J, et al. An easy way for preparing high performance porous silicon powder by etching Al-Si alloy powder for lithium ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 393-398.

[11] Li C L, Zhang P, Jiang Z Y. Effect of nano Cu coating on porous Si prepared by acid etching Al-Si alloy powder[J]. Electrochimica Acta, 2015, 161: 408-442.

[12] Wu Z S, Ren W, Xu L, et al. Doped graphene sheets as anode materials with super high rate and large capacity for lithium ion batteries[J]. ACS Nano, 2011, 5(7): 5463-5471.

[13] Tang Z Y(唐致远), He Y B(贺艳兵), Song Q S(宋全生), et al. Synergistic functions of trimethyl phosphate and vinylene carbonate as additives for the Li ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2006, 12(4): 388-392.

Electrochemical Properties of Graphene/Porous Nano-Silicon Anode

LI Chun-li¹, YANG Guang¹, 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 nano-silicon (Si) was prepared by acid etching Al-Si alloy powder method, and used as an active material for fabricating a graphene/porous nano-Si electrode. The results of SEM and TEM measurements indicated that porous nano-Si powder was uniformly mixed with graphene by emulsification dispersion-ultrasonication method. As an anode for lithium ion battery, the graphene/porous nano-Si electrode presented relatively high performance in 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC:DMC = 1:1(by volume) + 1.5% (by mass) VC solution. At the charge and discharge current densities of 0.5 A·g⁻¹, the first discharge capacity was 1768.6 mAh·g⁻¹ with coulombic efficiency of 68.3%. The discharge capacity increased in the initial several cycles, and then decayed gradually after 7 cycles. Finally, the discharge capacity was 1842.6 mAh·g⁻¹ with coulombic efficiency of 98.6% after 120th cycles. The excellent cycle property could be attributed to the improvement of electronic conductivity and structural stability of graphene/porous nano-Si material.

Key words: lithium ion battery; porous Si; graphene