

综述与专论

锂离子电池硅负极材料性能改进的研究进展

肖 钰 梁晓杜 廖丽霞 李幼聪 方 涛*

(东北林业大学化学化工与资源利用学院, 哈尔滨 150040)

摘 要 硅基材料具有极高的储锂容量和较低的电压平台,被认为是最具潜力的下一代锂离子电池负极材料之一。然而,硅的首次不可逆容量较大,电极循环稳定性较差,限制了其商业化应用。基于目前研究现状及硅基材料存在的问题,从不同硅源的选择、硅碳复合材料的制备,以及预嵌锂技术的应用等方面对硅材料近年来的相关研究工作进行了综述。

关键词 硅,废弃物,硅碳复合材料,预锂化,锂离子电池

Research progress on improvement of silicon cathode material for lithium ion battery

Xiao Yu Liang Xiaodu Liao Lixia Li Youcong Fang Tao

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract Silicon is one of the most attractive cathode material for lithium ion batteries due to extremely high theoretical capacity and its low discharge potential. However, the large initial irreversible capacity and the poor cycle stability hinder its commercial applications. Based on recent advances and the problems of silicon-based materials, the research on selecting silicon source, preparing silicon/carbon composites and utilizing prelithiation technology were summarized.

Key words silicon, waste, silicon/carbon composite, prelithiation, lithium ion battery

环境污染的加剧及化石类燃料的减少,迫切要求开发绿色环保、高能量密度的可再生能源材料。硅是地球上储量仅次于氧的元素^[1]。作为锂离子电池负极材料,它具有高达 4200mAh/g 的理论比容量,为传统石墨类碳材料容量的 10 倍以上,且充电时不易引起表面析锂,安全性能好,在高储能设备应用中具有较强的应用前景^[2]。然而硅为半导体,材料自身导电性较差;且硅在反复脱嵌锂过程中,体积变化高达 400%^[3],材料粉化会削弱活性材料与集流体的接触能力,致使材料从电极上剥落。此外,硅粉化后新裸露出来的活性成分会加剧固体电解质界面(SEI)膜的不断生成,从而消耗更多的活性锂。

这些都直接导致硅电极较大的首次可逆容量损失和较弱的电极循环稳定性能^[4]。从废弃物中提取出硅,并对材料进行改性修饰,增加硅材料电导率的同时抑制体积变化,从而提高电极首次库伦效率,提升电极循环稳定性能,这对废弃物材料的高附加值利用和可持续性能源的发展具有重要的意义^[5]。为此,从硅源的选取、硅碳复合材料的制备,以及预嵌锂技术的应用等方面进行综述,以期降低生产成本、提高硅材料的循环性能和可逆容量提供参考。

1 利用废弃物制备硅材料

目前硅材料的合成过程会涉及到有毒的试剂或

基金项目:国家自然科学基金项目资助(51602046);中央高校基本科研业务费专项基金资助(2572018BC30);东北林业大学生创新项目资助(201810225469)

作者简介:肖钰(1995-),女,硕士研究生,主要从事纳米材料的制备及电化学性能研究。

联系人:方涛(1979-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事纳米材料的制备及光电性能研究。

者昂贵的前驱体。因此,从可持续性能的角度出发,出于经济成本及环境保护的考虑,以废弃物作为硅源受到能源材料研究者的广泛关注。

1.1 稻谷壳为硅源

水稻是世界上食用最广泛的农作物之一,其总体积的 20% 都是稻谷壳,具有较低的营养性和耐磨性,被认为是一种生物废料。近年提高稻谷壳的利用率引起了研究者的关注。稻谷壳的主要成分有二氧化硅、纤维素和木质素等,硅原子主要以硅凝胶形式存在于外壳表面和内表皮上^[6]。

例如,Jung 等^[7]以稻谷壳为原料提取制备出多孔纳米硅。他们采用酸处理和高温反应除去其中的金属杂质和有机物质,获得具有三维多孔结构的二氧化硅;后续采用镁热还原、氢氟酸刻蚀,将多孔二氧化硅还原成相互关联的三维介孔孔隙的多孔结构的纳米硅,可以一定限度地缓冲纳米硅材料的体积变化;并采用盐酸多巴胺作为碳源对纳米硅进行包覆,获得的材料采用 2000mA/g 的电流密度循环 200 次后依然具有 1554mAh/g 的容量。Zhang 等^[8]基于上述研究,将聚丙烯腈和碳纳米管引入到研究体系中,构筑了氮掺杂的分级纳微硅球,与未使用氮掺杂的硅纳米粒子比较,其首次库伦效率从 46% 提高到 72%。

1.2 废弃挡风玻璃为硅源

报废汽车挡风玻璃的回收再利用是一个较难解决的难题,目前多数被埋在垃圾场。挡风玻璃通常由两片独立的玻璃和由聚乙烯丁二烯构成的夹层组成,其中玻璃组成中 64% 为非晶体硅。Choi 等^[9]以此为原料,使用镁热还原法提取出硅,并将其制备成电极,进行储锂性能测试发现,该电极显示出高达 3825mAh/g 的首次嵌锂比容量和 3336mAh/g 的脱锂容量,但在经历 200 次循环后比容量仅剩 100mAh/g。

1.3 工业废粉煤灰为硅源

粉煤灰为火电厂燃煤燃烧的主要产物,是我国工业固体废物中排放量最大的污染源之一。随着电力工业的迅猛发展,粉煤灰的排放量还在逐年增加,对大气、水源、土壤等造成污染。关于工业废粉煤灰的处理一直以来都没有较好的方法,而长期堆放势必会造成严重的环境污染。Jiang 等^[10]以含有 40% 硅的工业废粉煤灰为原料,通过电纺和镁热还原法合成了具有纳米尺寸 SiO_x 层硅纳米棒,将其作为锂电池负极材料,以 0.5C 倍率进行充放电,循环 100 次后依然能维持 1136.8mAh/g 的比容量,表现

出较好的循环稳定性能。整个过程简单、绿色,便于实现工业化,此研究可以有效地提高废粉煤灰和其他尘埃污染物的利用价值。

2 硅碳复合材料的制备

粒径的纳米化在一定程度上减缓了电极循环过程中的粉化现象,但其具有较大的比表面积,表现出更多的反应活性点,会不断加剧与电解液反应后 SEI 膜的形成,引起锂离子的持续损耗。所以制备循环稳定性优良的硅材料,仍然是一个巨大的挑战。

碳材料具有优良的稳定性和较高的锂离子传输率,将其作为缓冲剂,与纳米硅进行复合,可提高电子传导率,缓冲硅的体积膨胀,稳定硅基负极表面的 SEI 层^[11]。因此,纳米尺度的硅与碳的耦合既能改善硅体积变化引起的容量衰减问题,又可以减缓 SEI 层的断裂和重新形成现象,从而提升电极容量、循环稳定性能。目前常见的硅碳复合材料的合成方法有如下几种:

2.1 刻蚀和球磨法

湿法刻蚀是将刻蚀材料浸泡在腐蚀液内进行腐蚀的技术,方法简单,易于操作,采用该法易于实现孔的构造。球磨法是基于研磨球、研磨罐与材料颗粒的频繁碰撞来增加材料颗粒表面缺陷度,实现晶粒的纳米化,常用于复合纳米材料的制备。刻蚀与球磨法联用是制备多孔纳米硅材料的常用方法之一。硅与碳纳米管(CNT)球磨形成的 Si/CNT 复合材料具有三维电导率高、机械强度大、扩散阻力小、激活区域丰富活跃等优点,在能源材料领域表现出突出的性能。将它应用于锂离子电池负极材料,可使活性材料颗粒之间具有良好的电化学接触,以及快速的离子和电子传输和优良的导电性能。Liu 等^[12]以稻谷壳为原材料,采用酸解和高温反应合成 SiO_2 , 将其在 Ar/H_2 (4%, 体积百分数) 混合氛围中于 970℃ 条件下均衡反应,使相互连接的硅纳米颗粒嵌入到 SiO_2 矩阵中;然后对形成的 Si/ SiO_2 粉末采用氢氟酸刻蚀,将产物介孔硅与碳纳米管球磨,获得 CNT-Si 复合材料;制备的电极经历 100 次循环后,依然能保持 2028.6mAh/g 的容量和 91.7% 的容量保持率。

2.2 静电纺丝/喷雾联用技术

静电纺丝喷雾联用技术与传统的气雾法和机械搅拌法制备硅碳复合材料技术相比,可以使硅碳粒子直径更小、分散体系更加均匀。基于该方法制备出的柔软灵活的三维硅/碳纤维纸,具有良好的机械

性能和优良的电化学性能。Xu 等^[13]对制作出来的三维硅/碳纤维纸进行电化学性能测试,发现首次容量达 1600mAh/g,在 600 次循环后仍有 840mAh/g 的高比容量,同时该纤维纸具有良好的柔韧性,在纸电池和可穿戴电子服装中具有较好的应用前景。

2.3 高温热解法

高温热解法是合成碳涂层的多种方法中研究最广泛的一种方法,Chou 等^[14]建立了一种用木质纤维素作为碳源的低成本合成硅碳复合材料的方法,首先通过高温热解法设计了稳固、多孔的碳结构,再在氩气氛围中进行热解使硅碳连接在一起。研究发现,木质纤维素作为碳源不仅可为硅碳复合材料提供稳定的结构,还可以作为硅粒子的导电介质。使用该材料制备的电极作为锂离子电池负极材料使用,首次充电比容量达到 2286mAh/g,循环 51 次后其容量保持率为 83.4%。

2.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法可一次将材料干燥成微纳米球形状,该方法操作方便,能适应工业上连续大规模生产的要求。Wang 等^[15]以球磨法制备的亚微米大小的硅作为前驱体,使用苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)作为主要基质,以石墨为碳涂层主干,通过喷雾干燥法制备了石墨粒子和 SAN-Si 的复合微纳米球,再将其热解形成了两层碳包覆的 Si-C 复合结构。此方法提高了材料的电导率和电极的稳定性,作为锂离子电池负极材料使用,首次库伦效率可以达到 82.8%,经历 100 次循环后能保持 428mAh/g 的比容量,基于该方法制备的硅碳复合材料有望应用于实际工业生产中。

3 预锂化技术的应用

首次不可逆容量过大是限制硅材料应用在锂离子电池中的因素之一。在首次嵌锂过程中,电解液会在电极表面形成 SEI 膜,致使锂离子电池首次比容量损失较大^[16],硅负极比碳负极表面活性锂的损耗更加严重。因此采用外在锂源对材料进行预锂化,可以减少电池在化成过程中锂离子的损失,提高电极首次库伦效应。

3.1 直接混合法

目前商业化的预锂化材料以 FMC 公司开发的稳定化金属锂粉(SLMP)^[17]为主,它为 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的核壳结构,表面包覆的碳酸锂可提高锂粉的稳定性。用 SLMP 对锂离子电池负极进行预锂化可以有效提高电池首次比容量。Pan 等^[18]将 SLMP 直

接与石墨、导电剂、粘结剂混合研磨,制作电极浆料。通过研磨使表面 Li_2CO_3 破碎,锂金属嵌入到材料中。此法可将电池首次效率从 90.6% 提高到 96.2%。这种方法操作简便,但电极制备环境较为苛刻,不易实现工业化大规模生产。

Ai 等^[19]对 SLMP 的使用方法进行了改进。他们将 SLMP 分散到聚苯乙烯(PS)和丁苯橡胶(SBR)的二甲苯溶液中,通过调节 PS 和 SBR 的用量,使 SLMP 在一定压力作用下能够被有效激活,从而提高 SLMP 的利用率。该法操作方便,仅需将分散好的 SLMP 溶液直接滴加在石墨电极表面,在压力作用下激活 SLMP,便可直接组装电池。在电池搁置过程中电极的预锂化与电极表面 SEI 膜的形成同步进行。还有研究者^[20]将预锂化和未预锂化的石墨负极分别与 LiMn_2O_4 组成全电池,发现预锂化后石墨/ LiMn_2O_4 全电池的首次效率从 61% 提升到 92%,首次容量增加了 50%,50 次循环后的全电池容量保持率提升了 13%。可见,SLMP 的引入,可以有效地提升电池的首次库伦效率和循环稳定性。

3.2 短路法

短路法需要先将待预锂化电极与锂片短路处理,实现锂与电极材料密切接触,从而发生锂离子的迁移。Kim 等^[21]在锂电极与 SiO_x 电极间外加一定时间的电压,使电极发生短路。研究发现,锂的嵌入程度与短路时间有着紧密联系,当短路时间为 30min 时,电极开路电压为 0.38V,嵌锂和脱锂容量分别为 1443.6mAh/g 和 1369.3mAh/g,首次库伦效率达到 90.9%。

4 结论

硅在循环过程中材料体积的变化引起电化学性能的迅速衰减,限制了其商业化应用进程,但不容置疑的是,它依然具有较强的应用前景。利用废弃硅源材料,进一步降低首次不可逆容量,抑制材料膨胀及其破坏,改善循环性能将是未来一段时间的主要研究课题。笔者认为,今后硅材料的研究可从以下几个方面开展:

(1)合理选用工业废弃物或生物质废弃物,结合硅源材料结构特性,制备与之相适应的具有独特结构特性的硅基材料。

(2)制备硅碳复合材料,利用碳材料稳定性高的特点,构建稳定的网络结构,缓解材料的体积膨胀,提高循环性能。

(3)运用预锂化技术,优化实验条件,提升材料的首次库伦效率,提高电极储锂性能。

参考文献

- [1] Epstein E. The anomaly of silicon in plant biology[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1994, 91(1): 11-17.
- [2] Ikonen T, Nissinen T, Pohjalainen E, et al. Electrochemically anodized porous silicon: towards simple and affordable anode material for Li-ion batteries[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 7880-7886.
- [3] 张拯, 崔芒伟, 蒋海伟, 等. 锂离子电池复合负极材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2014(7): 18-20.
- [4] Dong X, Liu W B, Chen X, et al. Novel three dimensional hierarchical porous Sn-Ni alloys as anode for lithium ion batteries with long cycle life by pulse electrodeposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 350: 791-798.
- [5] Lee J K, Smith K B, Hayner C M, et al. Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes[J]. Chemical Communications, 2010, 46(12): 2025-2027.
- [6] Shen Y. Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 80: 453-466.
- [7] Jung D S, Ryou M H, Sung Y J, et al. Recycling rice husks for high-capacity lithium battery anodes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(30): 12229-12234.
- [8] Zhang Y C, You Y, Xin S, et al. Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2016, 25: 120-127.
- [9] Choi M, Kim J C, Kim D W. Waste windshield-derived silicon/carbon nanocomposites as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 960-961.
- [10] Jiang Y, Zhang Y, Yan X, et al. A sustainable route from fly ash to silicon nanorods for high performance lithium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 1052-1059.
- [11] Wang X, Wen Z, Yang X, et al. Nanosized tin-based composite derived by in situ mechanochemical reduction for lithium ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(21-26): 1238-1241.
- [12] Liu N, Wu H, McDowell M T, et al. A Yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3315-3321.
- [13] Xu Y, Zhu Y, Han F, et al. 3D Si/C fiber paper electrodes fabricated using a combined electrospray/electrospinning technique for Li-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(1): 1400753-1400759.
- [14] Chou C Y, Kuo J R, Yen S C, et al. Silicon-based composite negative electrode prepared from recycled silicon-slicing slurries and lignin/lignocellulose for Li-ion cells[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4): 4759-4766.
- [15] Wang Z, Mao Z, Lai L, et al. Sub-micron silicon/pyrolyzed carbon@natural graphite self-assembly composite anode material for lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 313: 187-196.
- [16] Zhao J, Sun J, Pei A, et al. A general prelithiation approach for group IV elements and corresponding oxides[J]. Energy Storage Materials, 2017, 10: 275-281.
- [17] Zhang X, Fan C, Han S. Improving the initial coulombic efficiency of hard carbon-based anode for rechargeable batteries with high energy density[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(17): 10418-10430.
- [18] Pan Q, Zuo P, Mu T, et al. Improved electro-chemical performance of micro-sized SiO₂-based composite anode by prelithiation of stabilized lithium metal powder[J]. Journal of Power Sources, 2017, 347: 170-177.
- [19] Ai G, Wang Z, Zhao H, et al. Scalable process for application of stabilized lithium metal powder in Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 309: 33-41.
- [20] Li Y, Fitch B. Effective enhancement of lithium-ion battery performance using SLMP[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(7): 664-667.
- [21] Kim H J, Choi S, Lee S J, et al. Controlled prelithiation of silicon monoxide for high performance lithium-ion rechargeable full cells[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 282-288.

收稿日期: 2018-11-28

成都生物所在多取代手性联烯构建研究中获进展

手性联烯广泛存在于天然产物、药物分子和有机材料中,同时,作为重要的合成子,常用于各类重要骨架的构建。传统制备手性联烯的方法主要基于消旋体拆分或手性底物的手性转移。发展高效合成手性联烯的新技术、新方法一直是化学家们关注的重要课题。

中国科学院成都生物研究所天然产物研究中心研究员廖建团队利用团队自己发展的催化体系,首次实现铜/钯协同催化的 1,3-炔烯的不对称 1,4-硼芳化反应,

合成了系列多取代(三取代和四取代)手性联烯。该研究克服了联烯金属中间体易消旋化的难题,实现了优异的化学选择性、区域选择性和对映选择性。

此外,团队利用 DFT 理论计算,揭示了反应历程,对于该方向的进一步发展提供了重要依据。该研究为手性联烯高效合成提供了一条便捷途径,同时,为药物发现、材料设计等研究提供了重要的技术支撑。

(新型)