

基于 ZIF-8 的三维网络硅碳复合材料锂离子电池性能研究

宿拿拿¹, 韩静茹¹, 郭印毫¹, 王晨宇¹, 石文华¹,
吴亮¹, 胡执一^{1,2}, 刘婧¹, 李昱^{1,2}, 苏宝连^{1,3}

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 纳微结构研究中心, 武汉 430070; 3. 那慕尔大学 无机材料化学实验室, 那慕尔 B-5000, 比利时)

摘要: 锂离子电池已广泛应用于各种便携式电子设备及新能源汽车等领域, 但随着电子设备的不断更新换代及电动汽车的快速发展, 理论比容量较低的传统石墨负极(372 mAh/g)已无法满足社会的需求。基于此, 本工作设计并制备了一种 Zn 基金属有机物框架(ZIF-8)衍生的三维网络状硅碳(Si@NC)复合材料用于锂离子电池性能研究。首先对纳米硅表面进行化学改性, 然后在改性的硅表面原位生长 ZIF-8 小颗粒(Si@ZIF-8), 最后对 Si@ZIF-8 碳化得到 Si@NC 复合材料。研究表明, Si@NC 复合材料的三维网络状多孔结构既可以很好地限制硅的体积膨胀, 又能极大地提升材料的电导率, 展现出稳定的循环性能和良好的倍率性能, 在 5 A/g 的大电流下能保持 760 mAh/g 的放电比容量。与商业三元正极材料组装的全电池也表现出较好的性能, 在 0.4C (1C=160 mA/g)下循环 50 圈依然可以保持 60.4%的比容量。这些研究结果说明该 Si@NC 复合材料具有较好的应用前景。

关键词: 负极; 硅/碳; 锂离子电池; 三维网络状

中图分类号: TQ152 文献标志码: A

ZIF-8-derived Three-dimensional Silicon-carbon Network Composite for High-performance Lithium-ion Batteries

SU Nana¹, HAN Jingru¹, GUO Yin hao¹, WANG Chenyu¹, SHI Wenhua¹,
WU Liang¹, HU Zhiyi^{1,2}, LIU Jing¹, LI Yu^{1,2}, SU Baolian^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Nanostructure Research Centre (NRC), Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Laboratory of Inorganic Materials Chemistry (CMI), University of Namur, Namur B-5000, Belgium)

Abstract: Lithium-ion batteries (LIBs) are widely applied to various portable electronic devices and new energy vehicles. However, the traditional graphite anode with low theoretical capacity (372 mAh/g) is unable to meet the need of the rapid development of economy and society. Herein, a zinc-based metallic organic framework (ZIF-8) derived three-dimensional network carbon coated silicon (Si@NC) composite was designed for lithium-ion battery. Firstly, the surface of nano-silicon was chemical modified; secondly, small size ZIF-8 was *in situ* grown on the

收稿日期: 2021-12-03; 收到修改稿日期: 2022-02-08; 网络出版日期: 2022-02-21

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFA0202602, 2021YFE0115800); 国家自然科学基金(U20A20122, 52103285); 111 引智计划(B20002); 湖北省自然科学基金(2020CFB416); 中央高校专项基金(WUT: 2021III016GX)
National Key R&D Program of China (2016YFA0202602, 2021YFE0115800); National Natural Science Foundation of China (U20A20122, 52103285); The 111 National Project (B20002); Natural Science Foundation of Hubei Province (2020CFB416); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (WUT: 2021III016GX)

作者简介: 宿拿拿(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: nana.su@whut.edu.cn

SU Nana (1997-), female, Master candidate. E-mail: nana.su@whut.edu.cn

通信作者: 李昱, 教授. E-mail: yu.li@whut.edu.cn

LI Yu, professor. E-mail: yu.li@whut.edu.cn

silicon surface to form Si@ZIF-8; finally, the three-dimensional network Si@NC composite was obtained by carbonization. Results show that the three-dimensional network porous structure of the Si@NC composite not only limits the volume expansion of silicon, but greatly improves the conductivity of the materials, exhibiting excellent cycle stability and outstanding rate performance. As a result, a discharge specific capacity of 760 mAh/g is maintained at a high current density of 5 A/g. Using commercial material as cathode and Si@NC as anode, the assembled full LIBs demonstrate a capacity retention of 60.4% at 0.4C (1C = 160 mA/g) for 50 cycles. These results indicate that the as-synthesized three-dimensional network porous structure of Si@NC composite has a potential practical application for LIBs.

Key words: anode; silicon/carbon; lithium-ion battery; three-dimensional network

锂离子电池(LIBs)具有能量密度大、工作电压高及自放电率低等优点,已被广泛应用于便携式电器、混合动力汽车及储能设备^[1-5]。然而,随着社会的快速发展,锂离子电池的应用领域也从电子设备等小型储能领域不断向电动汽车等大规模储能延伸。商业化的石墨负极的理论比容量只有 372 mAh/g,已无法满足当今社会的储能需求^[6-9]。为进一步提高锂离子电池的能量密度,研究人员迫切希望找到具有高比容量和长循环性能的负极材料。硅在室温下具有 3579 mAh/g 的超高理论比容量(形成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相,约为商业石墨负极的 10 倍)、在地壳中含量丰富并具有较低的工作电压,被认为是下一代锂离子电池最理想的负极材料^[10-14]。但是,硅作为负极材料在合金化反应时会产生巨大的体积膨胀(约 280%)^[11,15],导致电极结构不断被破坏以及材料表面固体电解质界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)膜始终处于破坏-重构-破坏的动态过程中,最终使电池容量迅速衰减,严重阻碍了硅负极材料的商业化应用。

对于硅电化学反应中导电性差、活性材料易粉化及长循环稳定性差等问题,科研工作者们提出了各种方法来限制硅的体积变化和提高了其导电性,如构造多孔硅^[10-11,16]、硅纳米颗粒^[17-18]、硅纳米管^[19-20]及硅碳复合材料等。其中,硅碳复合材料备受关注^[20-22],因为许多碳材料具有低密度、优异的电导率及高比表面积等优势^[23-24],硅碳复合不仅能一定程度抑制硅的体积效应,还可以提高硅的导电性。譬如 Xie 等^[25]通过多项诱导胶体聚合的方法合成了 Si/C 复合微球, Si 质量分数为 24%时,在 0.5 A/g 下循环 200 圈后容量仍稳定在 500 mAh/g,并且具有较好的倍率性能。鉴于碳纳米片层在提高硅电导率的同时可限制纳米硅的团聚, Hong 等^[26]将硅纳米颗粒嵌入在碳纳米片中,得到的硅碳复合材料表现出良好的倍率性能和循环性能。这些研究表明纳米硅

颗粒与碳复合可以有效提高硅的电化学循环稳定性。

金属有机物框架(MOF)及其衍生物具有比表面积高、孔隙丰富及结构易调整等优点,近几年在储能领域受到广泛关注^[27-28]。相比于其它 MOF 衍生物,如 Fe、Co、Ni 基高沸点 MOF, Zn 基 MOF(ZIF-8)中 Zn 的沸点较低(907 °C),在碳化时更易形成丰富的孔隙来缓解 Si 的体积膨胀。因此,本研究在改性后的纳米硅表面原位包覆 ZIF-8 小颗粒(Si@ZIF-8),再高温碳化 ZIF-8 小颗粒,相互交联形成三维网络结构 Si@NC 复合材料。硅纳米颗粒均匀地分散在多孔碳网络结构中,既有效缓解了硅的体积膨胀,又为锂离子提供了快速传输通道,进而提升锂离子电池的电化学性能。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌、二甲基咪唑、十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltriethyl ammonium bromide, CTAB)、乙炔黑、海藻酸钠和甲醇购自国药集团化学试剂有限公司;聚苯乙烯磺酸钠(Poly(styrenesulfonate, sodium salt), PSS, $M_w \approx 200000$, 30%)购自阿拉丁化学有限公司;商业纳米硅粉(100~200 nm)购自上海查田新材料有限公司;偏氟乙烯、*N*-甲基吡咯烷酮、电解液(1 mol/L LiPF_6 碳酸二甲酯/碳酸乙烯酯(体积比 1 : 1),另加体积分数 5%氟代碳酸乙烯酯作为添加剂)购自多多化学科技有限公司;所有药品均为分析纯。

采用热重分析仪(TG-DSC, STA449F3)对样品组分含量进行分析。采用 X 射线粉末衍射仪(X-ray diffraction, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154056$ nm)在 $10^\circ\sim 80^\circ(2\theta)$ 范围内测量,分析样品的结构及成分信息。采用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy)分析复合材料的表面元素。采用 In Via

型共聚焦拉曼光谱仪(Raman)分析非晶物相。采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(Field emission scanning electron microscope, FESEM)在 5 kV 的加速电压观测样品的形貌。采用 Talos-F200S 型配备 Super-X EDX 系统的透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)观察样品结构及元素分布。采用 Tristar II 3020 型全自动比表面积和孔隙分析仪(Brunauer-Emmett-Teller, BET)测试材料的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。采用 CHI660D 型电化学工作站和 LANDCT2001A 多通道电池测试系统测试材料的电化学性能。

1.2 样品的制备

Si@NC 的制备: 首先, 将 0.1 g 硅粉分散在 39 mL 水和 0.8 mL PSS 的混合溶液中进行改性, 离心收集后将样品重新分散在 180 mL 甲醇溶液中, 加入 4.998 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 记为溶液 A。4.932 g 二甲基咪唑分散在 180 mL 甲醇溶液中, 记为溶液 B。然后, 将溶液 B 快速注入溶液 A, 冰浴下缓慢搅拌 4 h 后室温搅拌 2 h, 依次洗涤、烘干后得到前驱体。最后, 将前驱体在 800 °C 碳化 3 h, 得到 Si@ZIF-8 衍生的三维网络状硅/碳复合材料, 记为 Si@NC。

NC 的制备: 与 Si@NC 合成方法相比, 合成过程中不加改性后的硅粉, 其他条件保持一致, 最终得到三维网络状碳(NC)。

Si@PC 的制备: 与 Si@NC 合成方法相比, 表面活性剂用 0.05 g CTAB 代替 PSS, 室温下缓慢搅拌 10 h, 其他条件保持一致, 最终得到独立碳颗粒包覆的硅碳复合材料(Si@PC)。

1.3 电化学性能测试

半电池 Si@NC、Si@PC、NC 和纯 Si 的工作电极由活性材料、乙炔黑和海藻酸钠组成(质量比

7:2:1), 在去离子水中均匀混合, 随后将浆料涂覆在铜箔上, 100 °C 真空干燥 12 h 后获得电极片(面载量为 $1.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$)。电化学实验在组装的 CR2025 型纽扣电池上进行。纽扣电池由金属锂片、电解液、微孔聚丙烯膜(Celgard 2400)及工作电极组成, 整个过程在充满 Ar 气的手套箱中完成。恒流充放电测试电压范围为 0.01~3 V。在电化学工作站上进行循环伏安(CV, 扫速 $0.2 \text{ mV}/\text{s}$, 截止电压 0.01~3 V)和电化学阻抗(EIS, 电压幅度为 10 mV, 频率为 $10^6 \sim 0.01 \text{ Hz}$)测试。Si@NC/NCM622 全电池以 Si@NC 作为负极和商业的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ (NCM622)作为正极。NCM622 电极由 NCM622、乙炔黑和聚偏氟乙烯组成(质量比 8:1:1), 在 *N*-甲基吡咯烷酮中均匀混合, 涂覆在铝箔上。100 °C 真空干燥 12 h 后获得电极片(活性物质面载量为 $3.9 \text{ mg}/\text{cm}^2$)。考虑到循环过程中的安全性和容量匹配, 全电池测试的正负极容量比为 1.1:1。

2 结果与讨论

2.1 合成过程分析

图 1(a)为三维网络状 Si@NC 的合成示意图。首先利用表面改性剂 PSS 使纳米硅带负电荷, 然后在改性后的纳米硅表面原位生长 ZIF-8 小颗粒得到 Si@ZIF-8, 最后对 Si@ZIF-8 前驱体碳化获得三维网络结构 Si@NC 复合材料。图 1(b)为 Si@NC 复合材料充放电示意图, 其中纳米硅在锂化/脱锂时被束缚在碳网中, 同时碳骨架也为锂离子的快速传输提供了通道。

2.2 TG-DSC 分析

图 S1 是样品 Si@NC 和 NC 的 TG-DSC 曲线。

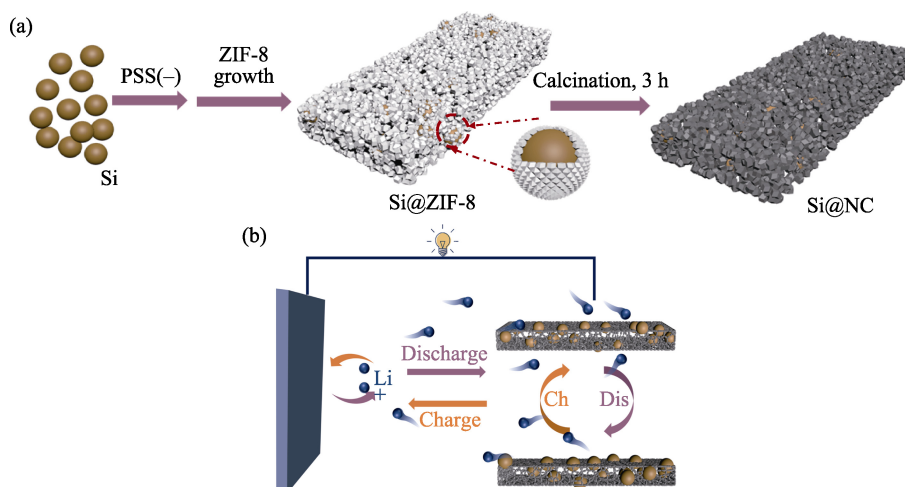


图 1 三维网络结构 Si@NC 的(a)合成过程示意图和(b)锂化/脱锂示意图

Fig. 1 Schematics of (a) synthetic process and (b) lithiation-delithiation process for Si@NC

如图 S1(a)所示, 样品 Si@NC 初始失重可归因于物理吸附水及结构水的去除^[17]。300~600 °C 样品明显失重(约 38%), DSC 曲线在 461.4 °C 处的吸热峰对应无定形碳的分解^[12]。450~600 °C 温度区间样品失重变得平缓, DSC 曲线在 593.8 °C 处的吸热峰则主要是由 Zn 颗粒和少量纳米硅氧化造成的^[29]。样品 NC 的失重曲线与 Si@NC 类似(图 S1(b)), 最终产物 ZnO 的质量分数约为 27.6%。由此可计算出样品 Si@NC 中 Si 的质量分数约为 23%。

2.3 材料的形貌与结构

采用 FESEM 分别对 Si@NC 和 Si@PC 粉末样品的形貌进行表征。图 2(a)为 Si@NC 的微观形貌, 可以看出碳化后的 ZIF-8 小颗粒相互交联形成三维网状结构, 网状结构表面只有很少的纳米硅颗粒(图 2(b)白圈处)。图 2(c)是独立碳颗粒包覆的 Si@PC 样品的 SEM 照片, 可以看出碳化后的 ZIF-8 颗粒没有互相连接形成网络状结构, 而且大颗粒 ZIF-8 外部有许多团聚的纳米硅颗粒(图 2(d)白圈内)。为进一步探究纳米硅颗粒在三维多孔网络中的分布, 利用 TEM 对 Si@NC 样品进行分析。图 3(a)证实硅纳米颗粒均匀地分布在三维网络状结构中。图 3(b)为 Si@NC 样品的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片, 0.31 nm 晶格条纹间距归属于硅的(111)晶面。图 3(d)是图 3(c)高角环形暗场扫描透射照片(High angle angular dark field-scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)中矩形框内的电子衍射花样(Selected area electron diffraction, SAED), 三个衍射环分别属于晶体硅的(111)、(220)和(311)晶面。图 3(e~f)为 Si@NC 样品的能量色散 X 射线(EDX)光谱图, 可见纳米硅、C、N、O 和 Zn 元素都均匀分布在碳层中。

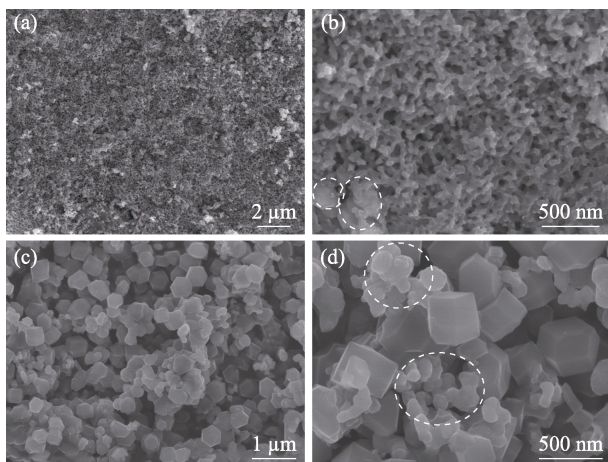


图 2 (a, b) Si@NC 和(c, d) Si@PC 样品的 FESEM 照片
Fig. 2 FESEM images of (a, b) Si@NC and (c, d) Si@PC
White circles in (b, d): Si nano particles

图 4(a)为 Si@NC 和 Si@PC 样品的 XRD 图谱。两种材料均在 $2\theta=28.4^\circ$ 、 47.3° 、 56.1° 、 69.1° 和 76.4° 处有明显的衍射峰, 分别属于立方硅的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面^[30]。图 4(b)为 Si@NC 和 Si@PC 样品的拉曼光谱图, 两个样品在 295、510 和 935 cm^{-1} 处均有 Si 的吸收峰^[31-32]。此外, 1331 和 1577 cm^{-1} 处的吸收峰分别为碳的 D 峰和 G 峰(D 峰的相对强度反映碳的晶格缺陷, G 峰的相对强度代表 sp^2 杂化碳)。计算得到 Si@NC 和 Si@PC 的 I_D/I_G 值分别为 1.075 和 1.033, 表明两个样品的石墨化程度基本一致。图 4(c)为 Si@NC 复合材料氮气吸/脱附曲线。多孔 Si@NC 的比表面积为 142.8 m^2/g 。在高压区曲线急剧上升说明存在大量堆积孔, 与 SEM 结果一致。图 4(d)中 Si@NC 的孔径主要分布在 4.2 nm 左右, 主要来自于 ZIF-8 碳化后自身的孔隙。

进一步采用 XPS 对 Si@NC 复合材料表面的元素状态进行分析。图 S2(a)为 XPS 全谱图, 可知样品主要由 Si、C、N、O 和 Zn 五种元素组成。图 S2(b)为 Si2p 的高分辨光谱图, 99.1、99.6、102.1 和 103.2 eV 峰位分别对应 Si-Si_{3/2}、Si-Si_{1/2}、Si-N 和 Si-O 键。但 Si-Si_{3/2} 和 Si-Si_{1/2} 的峰较弱, 说明样品表面只含有少量 Si, 与 SEM 结果一致。高温条件下 Zn 蒸发留下的不饱和 N₄ 配位与 Si 结合形成了 Si-N 键, 而 Si-O 键则源于纳米硅暴露在空气中形成的氧化层。图 S2(c)中 C1s 光谱在 284.7、286.1、287.82 和 289.3 eV 处的峰位分别对应 C-C、C-N、C-O 和 C=O 键, 说明在 Si 表面成功合成了碳基体^[33]。对 N 进一步分析发现, 图 S2(d)中 398.5、400.2 和 401.6 eV 峰位分别对应吡啶-N、吡咯-N 和石墨-N, 表明样品中有多种氮掺杂。

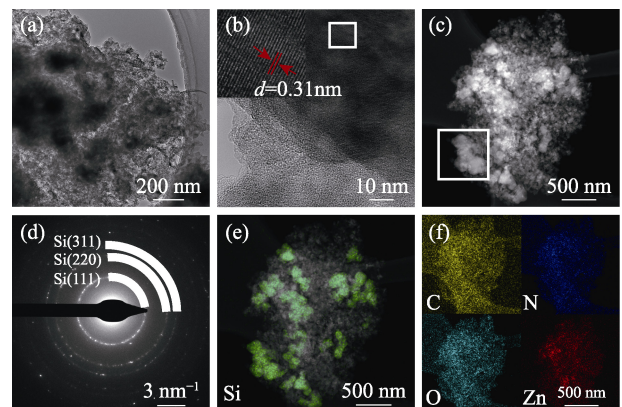


图 3 Si@NC 样品的(a)TEM, (b)HRTEM, (c) HAADF-STEM, (d) SAED 照片和(e~f) EDX 元素分布图
Fig. 3 (a) TEM, (b) HRTEM, (c) HAADF-STEM images, (d) SAED pattern (rectangular area in (c)), and (e-f) corresponding EDX elemental maps of Si@NC
(d) Rectangular area in (c); (e-f) Corresponding area in (c), Si (green), C (yellow), N (blue), O (cyan) and Zn (red)

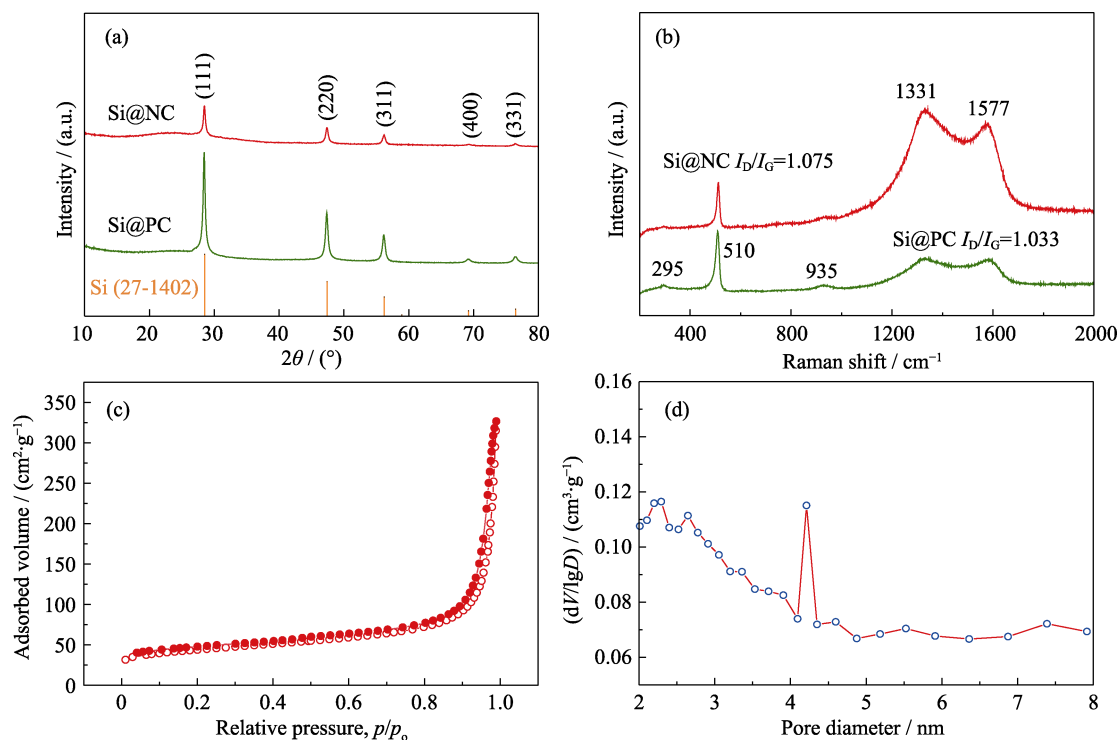


图 4 Si@NC 和 Si@PC 样品的(a)XRD 图谱和(b)拉曼光谱图, Si@NC 的(c)氮气吸/脱附等温线和(d)孔径分布图
Fig. 4 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of Si@NC and Si@PC, (c) nitrogen adsorption-desorption isotherm and (d) pore size distribution of Si@NC

2.4 材料的电化学性能

图 5(a)为 Si@NC 电极在 0.01~3 V 电压区间, 以 0.2 mV/s 扫速进行的循环伏安(CV)测试结果。第一圈放电过程中 1.2 V 处还原峰对应 SEI 膜的形成^[34], 0.5 V 处的宽峰对应形成的 LiZn 合金; 0.01~0.4 V 范围内的还原峰证实形成了 Li-Si 合金。充电过程中 0.32 和 0.54 V 处的氧化峰对应 Li_xSi 的脱合金化反应^[12], 而 1.1 V 处则对应 LiZn 的脱合金化反应^[35]。此外, CV 峰面积随循环次数增加逐渐增大, 表明随着反应进行硅负极逐渐被活化。图 5(b)是 Si@NC 负极的充放电曲线, 其充放电平台与 CV 曲线得到的反应一致, 首次库仑效率为 77.9%, 且后续曲线重合度良好, 说明反应具有良好的可逆性。图 5(c)为 Si@NC 和 Si@PC 的倍率性能图。与 Si@PC 负极相比, Si@NC 负极有更好的倍率性能, 其在 5 A/g 的大电流下仍能保持 760 mAh/g 的比容量, 是 Si@PC 负极(360 mA/g)的两倍。此外, Si@NC 负极还表现出良好的循环性能。图 5(d)中 Si@NC 的可逆比容量在 100 次循环后仍保持在 872 mAh/g(基于整个活性物质的质量), 而 Si@PC 的可逆比容量仅为 551 mAh/g。图 5(e)中 Si@NC 电极具有良好的长循环稳定性能。在 1 A/g 的大电流密度下循环 500 圈后放电比容量仍稳定在 666 mAh/g, 并且库仑效率~100%。而未形成三维网络状结构的 Si@PC 负

极, 在长循环时容量急剧衰减, 500 圈放电比容量仅为 195 mAh/g。对比样 NC 负极的初始比容量较低, 循环 500 圈后放电容量为 377 mAh/g。图 S3(a) 是 Si@NC、Si@PC 和纯 Si 样品的交流阻抗图谱。相比于未形成网状结构的 Si@PC 和纯 Si 样品, 三维网络状 Si@NC 复合结构具有较低的电荷转移电阻。Si@NC 和纯 Si 样品前 5 圈的库仑效率如图 S3(b)所示。Si@NC 样品的初始库仑效率(77.9%)低于纯硅(90%), 但高于文献^[17,36]报道的硅碳纳米材料(一般为 50%~70%, 因为无定形碳层会不可逆地消耗大量锂离子), 表明三维网络结构 Si@NC 复合材料具有较大优势。图 S3(c)为纯 Si 样品的循环性能, 可以得出纯 Si 样品具有较高的初始容量但循环稳定性极差。表 S1 列出了本工作与其它文献报道的硅碳负极材料性能, 说明本工作设计的 Si@NC 复合材料具有优异的倍率性能及稳定的长循环性能。

尽管 Si@NC 电极表现出优异的倍率性能及良好的长循环稳定性, 但该电极材料的比容量在前 100 圈的衰减相对较快, 有必要进一步深入探究。在电极制备过程中部分活性材料容易从烘干后的电极片上脱落, 因此, 分别对循环前、处于衰减中及循环平稳处的电极片截面和表面进行 SEM 分析。图 S4(a, b) 显示循环前和衰减中(50 圈)的电极片截面厚度分别为 17.6 和 20 μm (体积膨胀约为 13.6%), 表面有明显

裂纹且和铜箔之间存有缝隙。而循环处于平稳处 (200 圈) 电极片截面厚度为 29 μm (体积膨胀仅为 64.8%), 表面裂纹几乎完全消失且和铜箔之间缝隙较小, 仅有一些团聚的大颗粒 (图 S4(c))。因此, 相比纳米硅约 280% 的体积膨胀, 本工作设计的三维网络 Si@NC 复合材料可以有效抑制纳米硅的体积膨胀。但是, 由于电极在制备时就有裂纹且部分活性物质易从集流体上脱落, 导致初期电化学循环不稳定。这说明后续研究中电池的涂布工艺需要进一步优化, 以提高循环初期 Si@NC 电极的稳定性。

为进一步评价 Si@NC 在商业 LIBs 中的实用性, 采用 Si@NC 作为负极, 商业高镍三元材料 ($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)) 作为正极组装全电池。根据正极活性物质面载量 3.9 mg/cm^2 进行计算比容

量。图 6(a) 为 Si@NC/NCM622 全电池在 1~4.5 V 之间的充放电曲线, 其在 0.4C (1C=160 mA/g) 下的初始充放电容量为 227.7/149.4 mAh/g, 库仑效率为 65.64%。且第 2 圈和第 3 圈重叠较好, 表明活化后反应逐渐趋于稳定。图 6(b) 为全电池的循环性能测试结果, 其在 0.4C 下循环 50 圈后的放电比容量维持在 90.3 mAh/g, 比容量保持率为 60.4%。以上结果表明 Si@NC 复合材料具有潜在的商业应用前景。

3 结论

本工作利用形貌可控的 ZIF-8 设计并制备了一种新型硅碳复合结构: 先对纳米硅表面进行改性, 然后原位生成一层小颗粒 ZIF-8, 碳化后最终形成

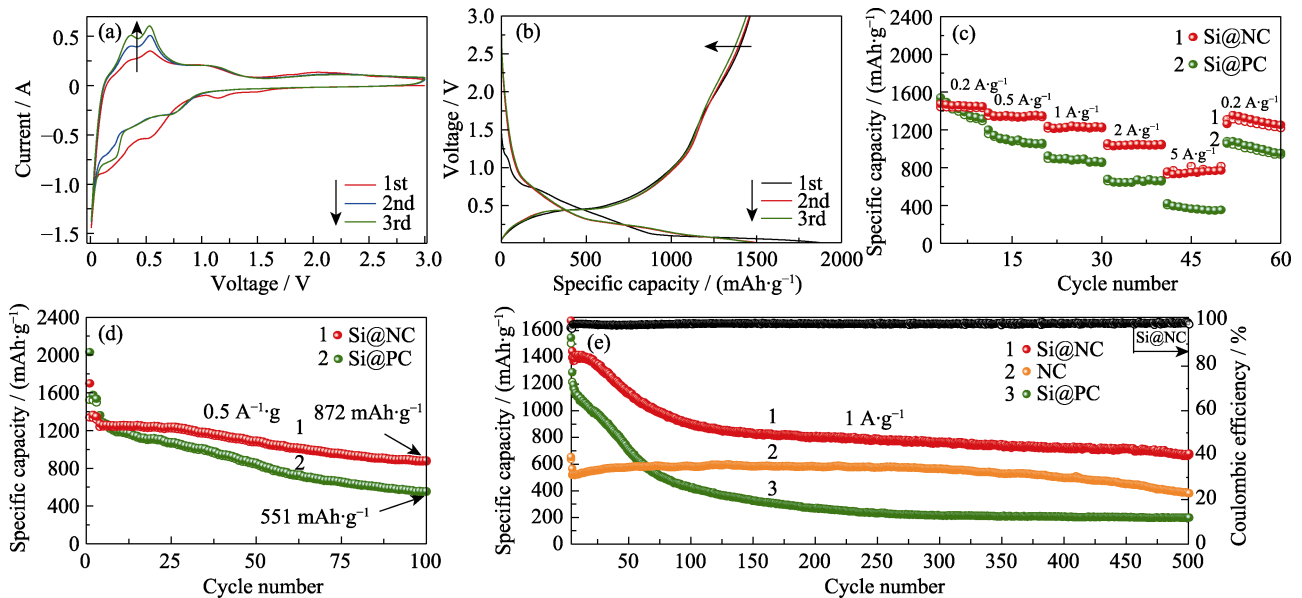


图 5 Si@NC 的(a) CV 曲线和(b)在 0.2 A/g 电流密度下前三圈的充放电曲线, Si@NC 和 Si@PC 的(c)倍率性能和(d)在 0.5 A/g 电流密度下的循环性能, (e) Si@NC、NC 和 Si@PC 在 1 A/g 电流密度下的长循环性能(黑色圆圈表示 Si@NC 的库仑效率)

Fig. 5 (a) CV curves at a scanning rate of 0.2 mV/s and (b) charge-discharge curves for initial 3 cycles at 0.2 A/g of Si@NC, (c) rate performances and (d) cycling performances at 0.5 A/g of Si@NC and Si@PC, and (e) long cycling performances of Si@NC, NC and Si@PC at 1 A/g (black circles showing Coulombic efficiencies of Si@NC)

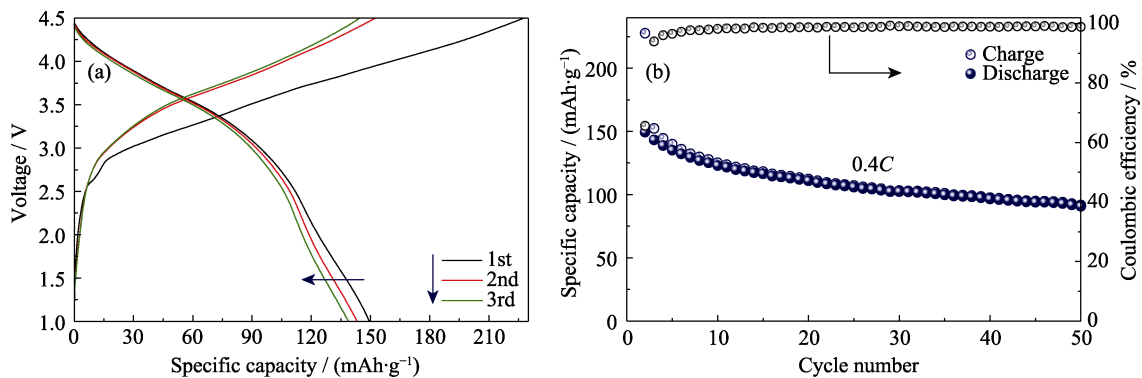


图 6 Si@NC/NCM622 全电池(a)在 1~4.5 V 范围的充放电曲线和(b)0.4C 下的循环性能

Fig. 6 (a) Charge-discharge profiles in the range of 1~4.5 V, and (b) cycle performance at 0.4C of Si@NC/NCM622 full-cell

三维网络状 Si@NC 复合结构。相比于同样以 ZIF-8 为碳源,但未形成网络状结构的 Si@PC 电极材料,利用简单的液相法制备的三维网络状 Si@NC 复合材料电极具有优异的倍率性能(5 A/g 的大电流下仍能保持 760 mAh/g 的比容量)及良好的长循环稳定性(1 A/g 的电流下 500 次循环的放电比容量高达 666 mAh/g)。Si@NC 复合材料具有以下优势:(1)三维网络状结构极大提升了材料的电导率;(2)网络中的孔隙可以有效缓解硅锂化/脱锂过程中的体积膨胀;(3)大孔隙率也为电极/电解液提供了大的接触面积,有效缩短电荷传输路径。本研究具有制备方法简单,包覆效果好等优点,为制备低成本、高性能的硅碳负极材料提供了一种新的思路。

补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210739> 查看。

参考文献:

- [1] CAI Y, WANG H E, ZHAO X, *et al.* Walnut-like porous core/shell TiO₂ with hybridized phases enabling fast and stable lithium storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(12): 10652–10663.
- [2] ZHANG L, SHAO Q, ZHANG J. An overview of non-noble metal electrocatalysts and their associated air cathodes for Mg-air batteries. *Materials Reports: Energy*, 2021, **1**(1): 100002.
- [3] LU Y, RONG X, HU Y S, *et al.* Research and development of advanced battery materials in China. *Energy Storage Materials*, 2019, **23**: 144–153.
- [4] GANNETT C N, MELECIO-ZAMBRANO L, THEIBAULT M, *et al.* Organic electrode materials for fast-rate, high-power battery applications. *Materials Reports: Energy*, 2021, **1**(1): 100008.
- [5] WU F, MAIER J, YU Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(5): 1569–1614.
- [6] LI G, WANG Y, GUO H, *et al.* Direct plasma phosphorization of Cu foam for Li ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(33): 16920–16925.
- [7] LIU J, ZHANG Q, ZHANG T, *et al.* A robust ion-conductive biopolymer as a binder for Si anodes of lithium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**(23): 3599–3605.
- [8] SUN Z, WANG G, CAI T, *et al.* Sandwich-structured graphite-metallic silicon@C nanocomposites for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, **191**: 299–306.
- [9] YANG Y, YUAN W, KANG W, *et al.* Silicon-nanoparticle-based composites for advanced lithium-ion battery anodes. *Nanoscale*, 2020, **12**(14): 7461–7484.
- [10] AN W, GAO B, MEI S, *et al.* Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes. *Nature Communications*, 2019, **10**(1): 1–11.
- [11] AN Y, FEI H, ZENG G, *et al.* Green, scalable, and controllable fabrication of nanoporous silicon from commercial alloy precursors for high-energy lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 2018, **12**(5): 4993–5002.
- [12] LIU N, HUO K, MCDOWELL M T, *et al.* Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes. *Scientific Reports*, 2013, **3**(1): 1–7.
- [13] PARK S, SUNG J, CHAE S, *et al.* Scalable synthesis of hollow β -SiC/Si anodes via selective thermal oxidation for lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 2020, **14**(9): 11548–11557.
- [14] WU H, CHAN G, CHOI J W, *et al.* Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(5): 310–315.
- [15] ZHANG Z, LI H. Sequential-template synthesis of hollowed carbon polyhedron@SiC@Si for lithium-ion battery with high capacity and electrochemical stability. *Applied Surface Science*, 2020, **514**: 145920.
- [16] WANG J, HUANG W, KIM Y S, *et al.* Scalable synthesis of nanoporous silicon microparticles for highly cyclable lithium-ion batteries. *Nano Research*, 2020, **13**(6): 1558–1563.
- [17] BAI Y, ZENG M, WU X, *et al.* Three-dimensional cage-like Si@ZIF-67 core-shell composites for high-performance lithium storage. *Applied Surface Science*, 2020, **510**: 145477.
- [18] XU Y, ZHU Y, WANG C. Mesoporous carbon/silicon composite anodes with enhanced performance for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(25): 9751–9757.
- [19] HERTZBERG B, ALEXEEV A, YUSHIN G. Deformations in Si-Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(25): 8548–8549.
- [20] PARK M H, KIM M G, JOO J, *et al.* Silicon nanotube battery anodes. *Nano Letters*, 2009, **9**(11): 3844–3847.
- [21] JIA H, LI X, SONG J, *et al.* Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes. *Nature Communications*, 2020, **11**(1): 1–9.
- [22] LIU B, SOARES P, CHECKLES C, *et al.* Three-dimensional hierarchical ternary nanostructures for high-performance Li-ion battery anodes. *Nano Letters*, 2013, **13**(7): 3414–3419.
- [23] WU L, LI Y, FU Z Y, *et al.* Hierarchically structured porous materials: synthesis strategies and applications in energy storage. *National Science Review*, 2020, **7**(11): 1667–1701.
- [24] ZHOU N, DONG W D, ZHANG Y J, *et al.* Embedding tin disulfide nanoparticles in two-dimensional porous carbon nanosheet interlayers for fast-charging lithium-sulfur batteries. *Science China Materials*, 2021, **64**(11): 2697–2709.
- [25] XIE C, XU Q, SARI H M K, *et al.* Elastic buffer structured Si/C microspheres anodes via polymerization-induced colloid aggregation. *Chemical Communications*, 2020, **56**(50): 6770–6773.
- [26] HONG Y, DONG H, LI J, *et al.* Enhanced lithium storage performance of porous Si/C composite anodes using a recrystallized NaCl template. *Dalton Transactions*, 2021, **50**(8): 2815–2823.
- [27] LI C, WANG Y Y, LI H Y, *et al.* Weaving 3D highly conductive hierarchically interconnected nanoporous web by threading MOF crystals onto multi walled carbon nanotubes for high performance Li-Se battery. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **59**: 396–404.
- [28] SONG J P, WU L, DONG W D, *et al.* MOF-derived nitrogen-doped core-shell hierarchical porous carbon confining selenium for advanced lithium-selenium battery. *Nanoscale*, 2019, **11**: 6970–6981.
- [29] WANG X, MA X, WANG H, *et al.* A zinc(II) benzenetricarboxylate metal organic framework with unusual adsorption properties, and its application to the preconcentration of pesticides. *Microchimica Acta*, 2017, **184**(10): 3681–3687.
- [30] BAI X J, LIU C, HOU M, *et al.* Silicon/CNTs/graphene free-standing anode material for lithium-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(7): 705–712.
- [31] CHAE S, XU Y, YI R, *et al.* A micrometer-sized silicon/carbon composite anode synthesized by impregnation of petroleum pitch in nanoporous silicon. *Advanced Materials*, 2021, **33**(40): 2103095.
- [32] HOU Z, LIU H, CHEN P, *et al.* Nanocaging silicon nanoparticles into a porous carbon framework toward enhanced lithium-ion storage. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2021: **38**(9): 2100107.
- [33] ZHANG Y, CHENG Y, SONG J, *et al.* Functionalization-assisted ball milling towards Si/graphene anodes in high performance Li-ion batteries. *Carbon*, 2021, **181**: 300–309.
- [34] WANG L, WANG Z, XIE L, *et al.* ZIF-67-derived N-doped Co/C nanocubes as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(18): 16619–16628.
- [35] TU Z, YANG G, SONG H, *et al.* Amorphous ZnO quantum dot/mesoporous carbon bubble composites for a high-performance lithium-ion battery anode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(1): 439–446.
- [36] CUI J, CUI Y, LI S, *et al.* Microsized porous SiO_x@C composites synthesized through aluminothermic reduction from rice husks and used as anode for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(44): 30239–30247.

补充材料:

基于 ZIF-8 的三维网络硅碳复合材料锂离子电池性能研究

宿拿拿¹, 韩静茹¹, 郭印毫¹, 王晨宇¹, 石文华¹,
吴亮¹, 胡执一^{1,2}, 刘婧¹, 李昱^{1,2}, 苏宝连^{1,3}

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 纳微结构研究中心, 武汉 430070; 3. 那慕尔大学 无机材料化学实验室, 那慕尔 B-5000, 比利时)

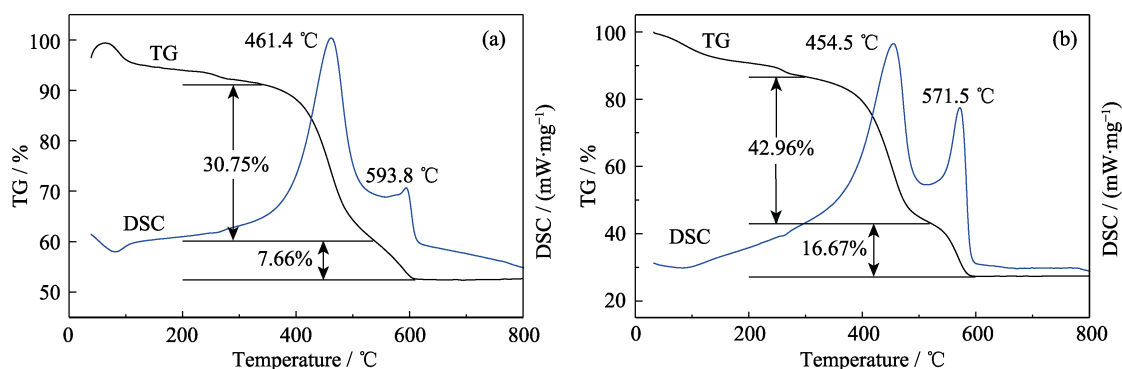


图 S1 (a)Si@NC 和(b)NC 的 TG-DSC 曲线
Fig. S1 TG-DSC curves of (a) Si@NC and (b) NC

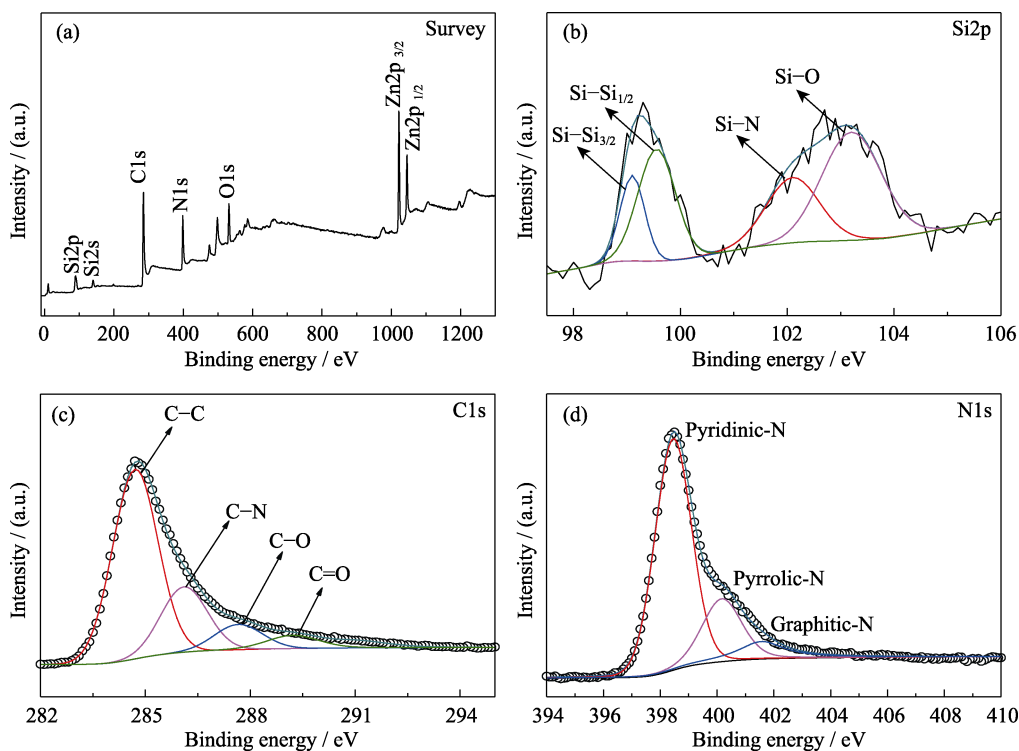


图 S2 Si@NC 材料的 XPS 谱图
Fig. S2 XPS spectra of Si@NC composite
(a) Survey spectrum; High-resolution spectra of (b) Si2p, (c) C1s and (d) N1s

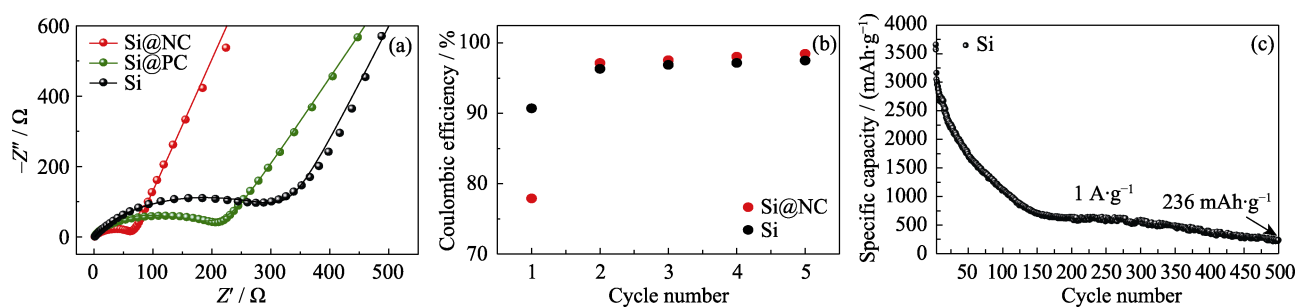


图 S3 (a)纯 Si、Si@NC 和 Si@PC 的电化学阻抗谱图, (b) Si@NC 和纯 Si 前 5 圈的库仑效率, (c)纯 Si 在 1 A/g 下的长循环性能

Fig. S3 (a) EIS plots of pure Si, Si@NC and Si@PC, (b) Coulombic efficiencies of Si@NC and pure Si for the first 5 cycles, (c) cycle performance of pure Si at 1 A/g

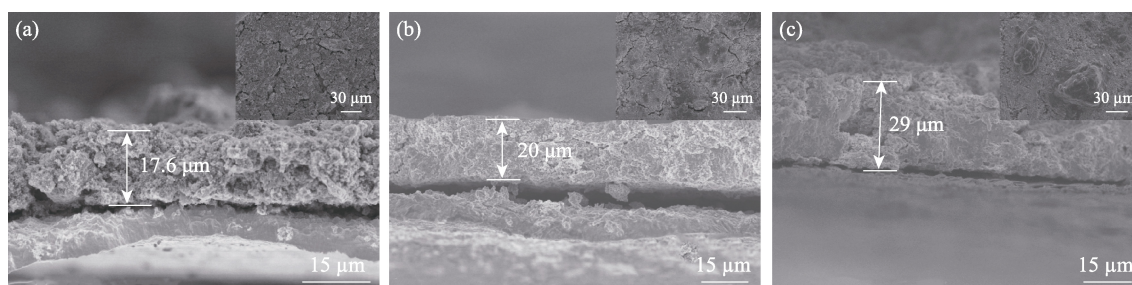


图 S4 半电池中 Si@NC 电极(a)循环前、循环(b)50 和(c)200 圈后的截面及表面 SEM 照片

Fig. S4 Cross section and surface SEM images of Si@NC electrodes for half-cell

(a) before the cycle, after (b)50 and (c) 200 cycles

表 S1 Si/C 复合材料电化学性能比较

Table S1 Comparison of electrochemical performance for Si/C composite materials

Anode material	Cycle performance/ $(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$ (Cycle number)	Current density/ ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	Rate capability/ $(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$ (Current density/ $(\text{A}\cdot\text{g}^{-1})$)	Ref.
Three-dimensional Network Si/C	666 (500th)	1	760 (5)	This work
MHR-Si/rGO	530 (400th)	1	513 (5)	[1]
Si@C/Co/CNTs	700 (500th)	1	480 (5)	[2]
Pseudographite/Si/Ni	800 (500th)	1	271 (5)	[3]
Si@void@C/C-2	450 (500th)	1	410 (3.2)	[4]
Yolk-shell structured Si-based anode	657 (200th)	1	350 (5)	[5]
Si@C-ZIF@carbon Nanofibers	760 (500th)	1	523.9 (5)	[6]

参考文献:

- [1] BIAN F, YU J, SONG W, *et al.* A new magnesium hydride route to synthesize morphology-controlled Si/rGO nanocomposite towards high-performance lithium storage. *Electrochimica Acta*, 2020, **330**: 135248.
- [2] LUO H, WANG Q, WANG Y, *et al.* Nano-silicon embedded in MOFs-derived nitrogen-doped carbon/cobalt/carbon nanotubes hybrid composite for enhanced lithium ion storage. *Applied Surface Science*, 2020, **529**: 147134.
- [3] SU W, WAN R, LIANG Y, *et al.* A novel 3D porous pseudographite/Si/Ni composite anode material fabricated by a facile method. *Dalton Transactions*, 2020, **49(21)**: 7166–7173.
- [4] MA J, TAN H, LIU H, *et al.* Facile and scalable synthesis of Si@void@C embedded in interconnected 3D porous carbon architecture for high performance lithium-ion batteries. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2021, **38(3)**: 2000288.
- [5] MA Y, TANG H, ZHANG Y, *et al.* Facile synthesis of Si-C nanocomposites with yolk-shell structure as an anode for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **704**: 599–606.
- [6] CHEN J, GUO X, GAO M, *et al.* Self-supporting dual-confined porous Si@c-ZIF@carbon nanofibers for high-performance lithium-ion batteries. *Chemical Communications*, 2021, **57(81)**: 10580–10583.