

高容量氟掺杂碳包覆纳米硅负极材料: 气相氟化法制备及其储锂性能

苏楠¹, 邱介山^{1,3}, 王治宇^{1,2}

(1. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024; 2. 中节能万润股份有限公司新材料开发分公司, 烟台 265503; 3. 北京化工大学 化工学院, 北京 100029)

摘要: 具有超高储锂比容量的硅材料是备受瞩目的高性能锂离子电池负极材料, 但硅嵌锂时巨大的体积膨胀效应使之快速失效, 从而限制了其应用性能。本研究提出一种简易低毒的气相氟化方法制备氟掺杂碳包覆纳米硅材料。通过在纳米硅表面包覆高缺陷度的氟掺杂碳层, 抑制硅材料嵌锂体积膨胀, 提供丰富的锂离子输运通道, 同时形成富含 LiF 的稳定 SEI 膜。获得的氟掺杂碳包覆纳米硅负极在 0.2~5.0 A·g⁻¹ 电流密度下, 比容量达 1540~580 mAh·g⁻¹, 循环 200 次后容量保持率>75%。本方法解决了传统氟化技术氟源(如 XeF₂、F₂等)高成本、高毒性的问题。

关键词: 锂离子电池; 硅负极; 氟掺杂碳; 气相氟化法

中图分类号: TQ152 文献标志码: A

F-doped Carbon Coated Nano-Si Anode with High Capacity: Preparation by Gaseous Fluorination and Performance for Lithium Storage

SU Nan¹, QIU Jiешan^{1,3}, WANG Zhiyu^{1,2}

(1. State Key Lab of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Branch of New Material Development, Valiant Co., Ltd., Yantai 265503, China; 3. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Si anodes hold immense potential in developing high-energy Li-ion batteries. But fast failure due to huge volume change upon Li uptake impedes their application. This work reports a facile yet low-toxic gas fluorination way for yielding F-doped carbon-coated nano-Si anode materials. Coating of nano-Si with F-doped carbon containing high defects can effectively protect Si from huge volume change upon Li storage while facilitating Li⁺ transport and formation of stable LiF-rich solid electrolyte interphase (SEI). This anode exhibits high capacities of 1540–580 mAh·g⁻¹ at various current rates of 0.2–5.0 A·g⁻¹, while retaining >75% capacity after 200 cycles. This method also addresses the issues of high cost and toxicity of traditional fluorination techniques that use fluorine sources such as XeF₂ and F₂.

Key words: Li-ion battery; Si anode; F-doped carbon; gaseous fluorination method

收稿日期: 2023-01-05; 收到修改稿日期: 2023-02-20; 网络出版日期: 2023-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(51972040); 国家重点研发计划(2022YFB4101600); 中央高校基本科研业务费(DUT22LAB125); 有机无机复合材料国家重点实验室开放课题(oic-202201003)
National Natural Science Foundation of China (51972040); National Key R&D Program of China (2022YFB4101600); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT22LAB125); Open project of State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites (oic-202201003)

作者简介: 苏楠(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: 18895369203@163.com

SU Nan (1998-), female, Master candidate. E-mail: 18895369203@163.com

通信作者: 王治宇, 教授. E-mail: zywang@dlut.edu.cn; 邱介山, 教授. E-mail: jqiu@dlut.edu.cn

WANG Zhiyu, professor. E-mail: zywang@dlut.edu.cn; QIU Jiешan, professor. E-mail: jqiu@dlut.edu.cn

发展高效的能源存储和转化技术有助于实现“碳达峰、碳中和”目标。锂离子电池是目前应用最为广泛的高效储能技术之一^[1],但商业化石墨负极储锂容量低,极大限制了锂离子电池能量密度^[2]。硅具有低电位、储量丰富等优点,且理论比容量($4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)远高于石墨负极,被视为取代石墨的候选负极材料^[3]。硅材料基于与锂离子的可逆合金化反应实现储锂,但这一过程伴随巨大的体积变化($\sim 400\%$),导致电极快速粉化失效,成为制约硅负极走向实际应用的关键瓶颈^[3-4]。

近年来,研究者开发了多种提升硅负极稳定性与电化学性能的策略,如:纳米化^[5]、与导电碳等材料结构复合^[6-7]等,通过在微观尺度缓解硅负极储锂体积膨胀伴随的机械应力提升其结构稳定性;开发新型电解液或电解液添加剂,提升硅负极表面固体电解质界面相(SEI)的稳定性与库仑效率^[8];发展高效聚合物黏结剂(如羧甲基纤维素钠、海藻酸钠、聚丙烯酸基聚轮烷^[9]等),强化活性材料与活性材料之间、活性材料与导电网络之间、电极膜与集流体之间的结合力^[9-10]。其中,碳包覆是提升硅负极结构稳定性与调变表面性质最有效的手段之一^[3-4,11],但紧密包覆的高稳定碳层同时也会阻碍锂离子输运,限制硅负极充分发挥性能。

此外,硅负极在连续充放电过程中的反复体积变化也引起 SEI 膜不断断裂和重复生长,导致活性锂与电解液在电极表面不断损耗^[12]。针对以上问题,本研究提出一种高效气相氟化方法,在硅负极材料表面包覆富含氟元素的高缺陷度无定形碳层以提升其结构与界面稳定性。与使用 XeF_2 或 F_2 等低成本、高毒性氟源的传统氟化技术相比^[13],本策略更加简易低毒。氟掺杂碳层在纳米硅材料表面包覆可以在高效缓冲硅负极嵌锂体积膨胀的同时,提升锂离子输运能力,并原位构建富含无机氟化物的高稳定性 SEI 膜,从而实现改善硅负极循环稳定性的目标。

1 实验方法

1.1 材料制备

碳包覆纳米硅(Si@C)的制备:将 0.3 g 商业化纳米硅粉(粒径 20~100 nm,阿拉丁试剂)超声分散在 28 mL 去离子水和乙醇的混合溶剂(体积比为 5:2)中,加入 0.4 mL 3-氨基丙基三乙氧基硅烷后,搅拌 2 h 形成均匀分散液 A。将 0.115 g 的 4,4-二羟基

二苯硫醚和 0.1 g 的 3-氨基酚溶于 28 mL 去离子水和乙醇混合溶剂(体积比 5:2)中,形成均相溶液 B。将分散液 A 与溶液 B 混合均匀后加入 0.1 mL 氨水,搅拌 30 min 后加入 0.14 mL 甲醛溶液(37%~40%),所得混合溶液在 30 °C 下恒温搅拌反应 12 h。反应结束后使用乙醇与去离子水交替离心洗涤 3 次后得到酚醛树脂包覆纳米硅(Si@AF)。将其在 800 °C 氩气中焙烧 3 h,获得碳包覆纳米硅(Si@C)。

氟掺杂碳包覆纳米硅(Si@C-F)的制备:将 100 mg Si@C 和 200 mg 聚偏氟乙烯(PVDF)置于氩气保护的管式炉中。盛放 PVDF 的石英舟位于气流上游,盛放 Si@C 的石英舟位于气流下游,在 600 °C 焙烧 3 h,获得氟掺杂碳包覆纳米硅(Si@C-F)。

1.2 电池组装与电化学性能测试

1.2.1 电池组装

组装 CR2016 纽扣电池进行测试。将活性物质、导电炭黑和羧甲基纤维素钠黏结剂按 7:2:1 的质量比混合均匀后,加入去离子水作为溶剂和分散剂,将获得的浆料均匀涂布在铜箔上作为工作电极,活性物质载量为 $0.8\sim 1.0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。使用金属锂片作为对电极及参比电极。电解液为溶解 1.0 mol/L LiTFSI(双三氟甲磺酸酞亚胺锂)与 2.0% LiNO_3 的 DOL/DME(DOL 为 1,3-二氧戊环,DME 为乙二醇二甲醚,体积比 1:1)溶液。在充满氩气的手套箱中组装电池(水含量 $< 0.1 \mu\text{L/L}$,氧含量 $< 0.1 \mu\text{L/L}$)。

1.2.2 电池性能测试

使用 IVIUM Vertex.C.EIS 电化学工作站,利用循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)法分析电池的反应机理与反应动力学,电压区间为 0.01~1.5 V,扫速为 $0.05\sim 0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$;使用电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)分析电极动力学,测试频率范围为 100 kHz~10 mHz,扰动电压振幅为 5.0 mV。使用 Land CT2001A 电池测试仪,利用恒流充放电方法研究储锂性能,电压窗口为 0.01~1.5 V (vs. Li/Li^+),电流密度 $0.2\sim 5.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌结构与组成分析

氟掺杂碳包覆纳米硅材料的制备过程如图 1 所示。首先,基于酚醛缩聚反应制备聚合物包覆纳米硅(Si@AF),并在高温下转化为无定形碳包覆纳米硅(Si@C)。然后以聚偏氟乙烯为氟源,在高温下通过气相氟化方法在硅纳米颗粒外部包覆碳层中掺杂

氟。图 2(a)为 Si@C 和 Si@C-F 材料的 XRD 谱图, 位于 $2\theta=28^\circ$ 、 47° 、 56° 、 69° 和 76° 的衍射峰分别对应于单晶硅(JCPDS 77-2108)的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面。位于 $2\theta=25^\circ\sim 26^\circ$ 的宽峰归属于酚醛缩聚产物碳化形成的短程有序碳结构。高导电性与优异结构柔韧性的碳包覆层可以有效缓解硅材料在充放电过程中粉化失效, 提升电极导电性。图 2(b)是 Si@C 和 Si@C-F 材料的拉曼谱图, 在 515、947、1350 和 1594 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰。其中, 515 和 947 cm^{-1} 的吸收峰是晶体硅的特征峰, 分别来源于硅的一阶光声子散射和二阶横向光声子散射^[14]; 1350 和 1594 cm^{-1} 的吸收峰分别对应于芳香碳构型伸缩振动(G 模)和无序缺陷碳结构(D 模)。一般而言, D 模和 G 模的强度比(I_D/I_G)可用于衡量碳材料的缺陷程度与无序度^[15]。与 Si@C 材料($I_D/I_G=0.99$)相比,

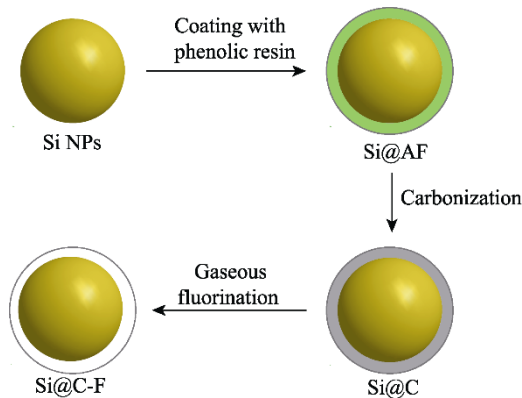


图 1 氟掺杂碳包覆纳米硅材料的制备过程示意图
Fig. 1 Schematic illustration of the production of Si@C-F

Si@C-F 材料的 I_D/I_G 增大到 1.08, 表明氟化过程可增加碳包覆层的缺陷度, 有利于在紧密包覆纳米硅的同时, 提升锂离子输运能力。

XPS 全谱图表明 Si@C 材料含有 O、N、C、Si 元素(图 2(c))。氟化处理后所获的 Si@C-F 材料中 F 元素原子分数约为 1.8%。高分辨 F1s XPS 谱图(图 2(d))中, 在结合能 686.3 和 687.8 eV 处的两个特征峰分别对应 C-F 和 Si-O-F, 且以 C-F 为主, 表明氟化处理在纳米硅表面包覆的无定形碳层中成功引入了氟元素。高分辨 Si2p(图 2(e))与 F1s XPS 谱图证明 Si 原子与碳层中的 F 元素通过形成 Si-O-F 键发生化学作用, 有利于碳层在硅表面的紧密包覆。热重分析(TGA)表明 Si 在 Si@C-F 材料中的质量分数约为 85.17%(图 2(f))。

SEM 分析表明 Si@C-F 材料由尺寸 $<100\text{ nm}$ 的纳米颗粒组成(图 3(a-c))。高温碳化及气相氟化处理后, 碳材料仍然均匀包覆在硅纳米颗粒表面。

TEM 分析表明硅纳米颗粒被完整、均匀地包覆在厚度约十余纳米的碳层之中, 形成核壳结构(图 3(d-e))。硅纳米颗粒具有单晶结构, 其中 0.328 nm 的晶格间距对应 Si 的(111)晶面, 包覆其外的氟掺杂碳层呈无定形结构(图 3(f))。元素分布谱图证明 C 和 Si 元素在 Si@C-F 中分布均匀(图 3(g-i))。

2.2 材料的电化学性能

图 4(a, b)是 Si@C 和 Si@C-F 负极材料的 CV 曲线, 扫速为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压区间为 0.01~1.5 V。首次循环中, 0.1~0.4 V 范围的弱宽峰对应电解液分解

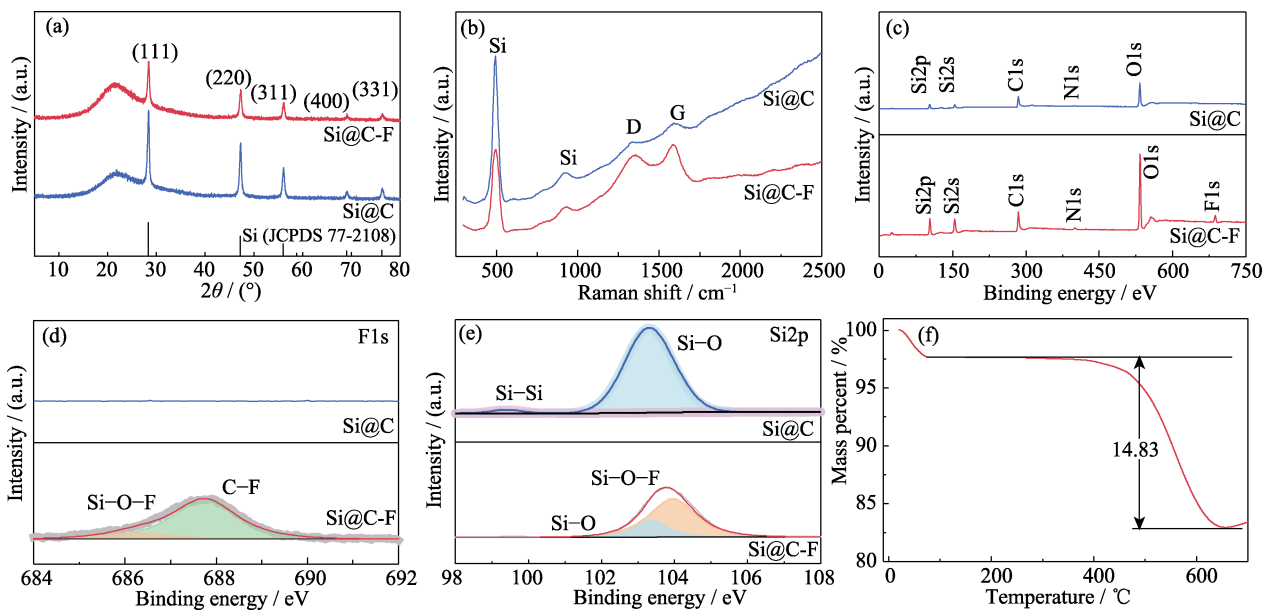


图 2 Si@C 和 Si@C-F 的(a)XRD 谱图, (b)Raman 谱图, (c)XPS 全谱图, 高分辨(d)F1s 和(e)Si2p XPS 谱图; (f)Si@C-F 的 TGA 曲线

Fig. 2 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) XPS survey scan, (d) high-resolution F1s and (e) Si2p XPS spectra of Si@C and Si@C-F, (f) TGA curve of Si@C-F

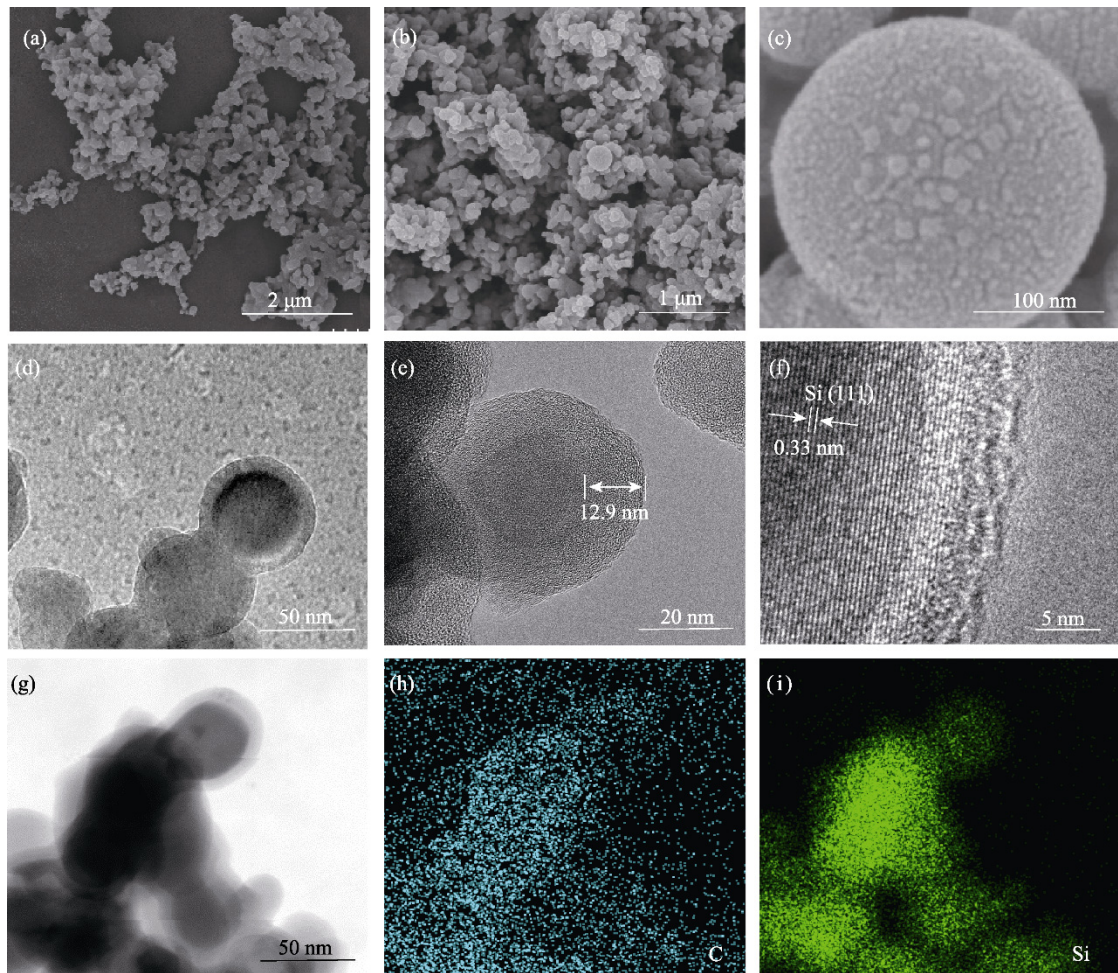


图 3 Si@C-F 材料的(a~c)SEM 照片, (d~f)TEM 照片及其(g~i)元素分布谱图
Fig. 3 (a-c) SEM images, (d-f) TEM images and (g-i) elemental mapping of Si@C-F

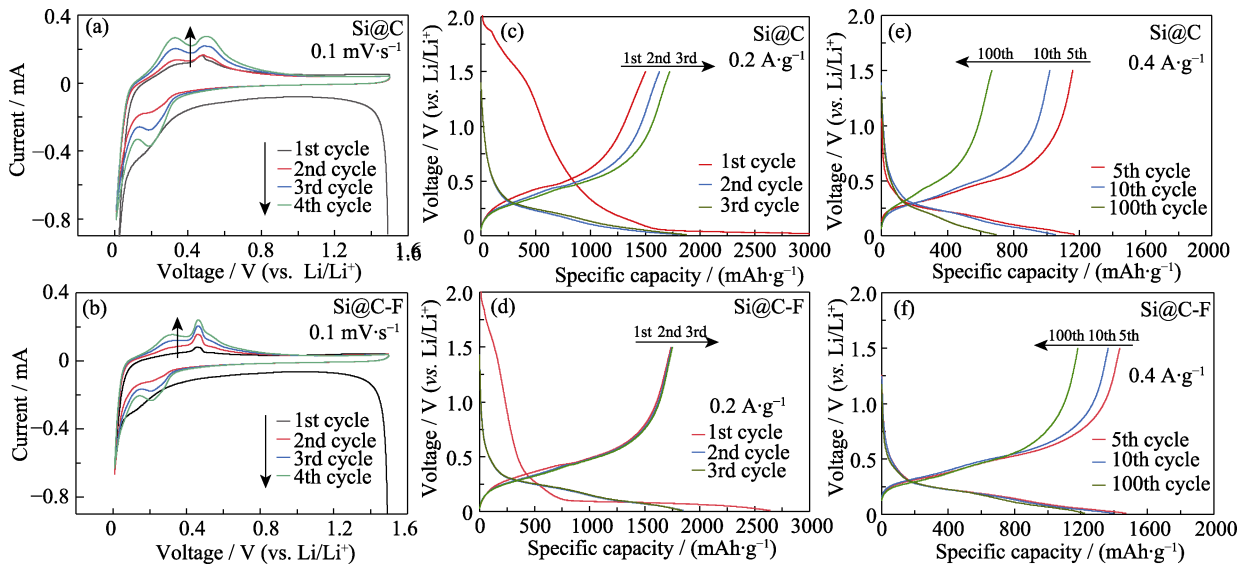


图 4 (a, c, e) Si@C 和(b, d, f) Si@C-F 负极在 (a, b) $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线,
电流密度为(c, d) 0.2 和(e, f) $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的充放电曲线

Fig. 4 (a, b) CV curves at a scan rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and charge-discharge voltage curves at (c, d) 0.2 and (e, f) $0.4 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ for (a, c, e) Si@C and (b, d, f) Si@C-F anodes

生成 SEI 膜的不可逆过程; 0.01 V 处的还原峰对应晶体硅通过合金化反应形成硅锂合金(Li_xSi)的过

程。随后充电过程中, 0.32 和 0.49 V 处的两个氧化峰对应于 Li_xSi 去合金化形成非晶硅的过程^[16]。氟

化处理可以通过结构掺杂与刻蚀效应, 在 Si 材料表面包覆的无定形碳层中引入大量结构缺陷, 形成三维锂离子传输通道, 加速锂离子输运并增强 Si 材料的电化学活性。因而 Si@C-F 比无氟掺杂的 Si@C 负极在 0.49 V 处表现出更尖锐的脱锂氧化峰。在随后的放电过程中, 0.19 V 处新的还原峰对应于首次充电过程形成的非晶硅的嵌锂过程^[16-17]。随着循环次数增加, CV 曲线中氧化峰与还原峰的位置不再变化, 表明 Si@C 和 Si@C-F 负极材料在首次充放电后遵循类似的合金化储锂机制。此过程中氧化峰与还原峰逐渐增强, 体现出典型的电极活化过程。

恒流充放电测试中, 将 Si 负极材料在较低电流密度(0.2 A·g⁻¹)下循环活化 4 次后, 在 0.4 A·g⁻¹ 电流密度下测试其循环稳定性。图 4(c, d)是 Si@C 和 Si@C-F 负极在 0.2 A·g⁻¹ 的恒电流充放电曲线, 电压窗口为 0.01~1.5 V。首次放电过程中, 二者皆在 <0.1 V 电压区间内形成长平台, 对应晶体硅合金化嵌锂过程, 此过程往往伴随较低的首次库仑效率。首次充电过程中, 硅锂合金脱锂转变为嵌锂活化能更低的非晶硅^[18], 使嵌锂电位在首次充放电后升高到 0.1~0.3 V。与 Si@C 相比, Si@C-F 负极的首次放电比容量(2640 mAh·g⁻¹)略低, 但首次充电比容量(1739.6 mAh·g⁻¹)更高, 首次库仑效率(65.9%)比 Si@C 负极提升约 45.8%。Si@C-F 负极 SEI 区的充放电曲线比 Si@C 更短, 表明表面形成了更稳定的 SEI 膜。这是由于氟掺杂碳层有利于在硅负极表面诱导形成含无机组分(如 LiF)、稳定性更高的 SEI 膜, 从而降低不可逆锂损失以及电解液消耗^[19]。

图 4(e~f)是 Si@C 和 Si@C-F 负极活化后, 在 0.4 A·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线。循环 100 次后, Si@C-F 负极仍可保持 1223 mAh·g⁻¹ 的高比容量, 容量保持率>85%(图 5(a))。相同条件下, 未经氟化处理的 Si@C 负极在充放电过程中容量迅速衰减, 循环 100 次后容量保持率仅为 62%, 显示出氟掺杂

碳包覆层对提高硅负极循环稳定性的显著作用。未经碳包覆的商业化纳米硅负极因脱嵌锂过程中巨大的体积膨胀与结构粉化, 循环 10 余次后即告失效。此过程中, Si@C-F 及 Si@C 负极由于活化效应, 比容量在前 10~20 次循环中逐渐增大。在 0.2~5.0 A·g⁻¹ 大电流密度下, Si@C-F 负极可保持 1540~580 mAh·g⁻¹ 的高比容量, 表现出优异的容量保持率(图 5(b))。在 5.0 A·g⁻¹ 的大电流密度下, 其容量保持率比 Si@C 提升约 78%。电流密度再降至 0.2 A·g⁻¹ 时, 比容量可恢复到 1450 mAh·g⁻¹, 表明其在高倍率储锂过程中结构高度稳定。在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下充放电循环 200 次后, Si@C-F 负极可保持>75%的比容量, 而未经氟化处理的 Si@C 负极容量保持率仅为 40%(图 5(c))。此负极也表现出优于文献报道中硅负极材料的储锂性能(表 1)。

包覆碳层中的氟掺杂量对 Si@C-F 负极的储锂性能具有显著影响。当氟掺杂量在原子分数 1.8% 以下时, Si@C-F 负极的循环稳定性随着氟掺杂量增大而显著提升(图 6), 这得益于氟掺杂对碳包覆层锂离子输运性质与硅材料表面 SEI 膜稳定性的增强效应。氟掺杂比例过高(>2.7%)时, 碳包覆 Si 负极材料仍保持较好的循环稳定性, 但比容量大幅度下降。这是由于高温氟化过程中, 气相氟物种刻蚀导致活性 Si 损失所致。氟掺杂量为原子分数 1.8% 时, Si@C-F 负极表现出最优的循环稳定性与高比容量。

Si@C 和 Si@C-F 负极的 EIS 谱图由中高频区域的半弧形曲线和低频区域的倾斜直线组成(图 7(a))。中高频范围的半弧形曲线与电荷转移电阻(R_{ct})相关, 低频范围的倾斜直线主要体现锂离子扩散的 Warburg 阻抗(Z_w)^[26]。充放电前, Si@C-F 与 Si@C 负极的 R_{ct} 相近, 但前者由于表面覆盖高缺陷度的氟掺杂碳层, Z_w 更低。充放电循环后, Si@C-F 负极的 R_{ct} (5.51 Ω)比 Si@C 负极(21.97 Ω)显著降低(图 7(b)), 同时 Z_w 远低于后者。这表明氟掺杂碳层诱导形

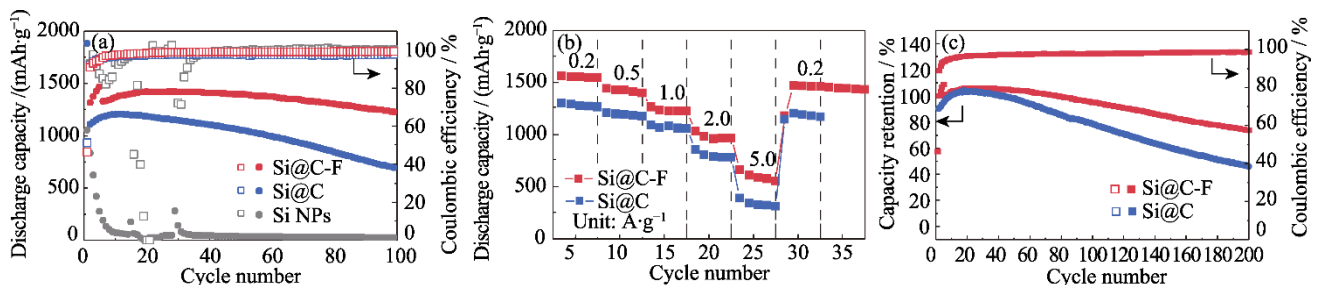


图 5 Si@C 和 Si@C-F 负极(a)在电流密度为 0.4 A·g⁻¹ 时的循环性能(先在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下活化 4 圈); (b)在电流密度 0.2~5.0 A·g⁻¹ 范围的倍率性能; (c)在电流密度为 0.2 A·g⁻¹ 时的长循环容量保持率

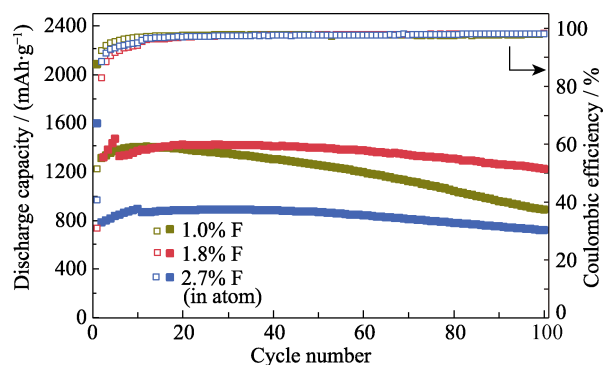
Fig. 5 (a) Cycling stability at a current density of 0.4 A·g⁻¹ with anodes activated by 4 cycles at 0.2 A·g⁻¹ before cycling, and (b) rate capability at various current densities ranging from 0.2 to 5.0 A·g⁻¹ and (c) capacity retention at a current density of 0.2 A·g⁻¹ for lithium storage in Si@C and Si@C-F anode

Colorful figures are available on website

表 1 Si@C-F 负极与文献报道硅负极的电化学性能比较

Table 1 Comparison of Si@C-F anode with reported Si-based anode in electrochemical performance

Materials	Initial CE	Initial capacity/(mAh·g ⁻¹)	Capacity retention	Ref.
Si@C-F	65.9%	2640	85% (100 cycles) 75% (cycles)	This work
nano-Si/TiN@carbon	71%	2716	59.4% (110 cycles)	[20]
Si@C@RGO	74.5%	1474	48.9% (40 cycles)	[21]
Si@FA	65%	1334	68.7% (100 cycles)	[22]
p-Si@C	58%	3460	57.5% (100 cycles)	[23]
Si@void@C	—	900	70% (100 cycles)	[24]
Si/C@C	—	1120	80% (100 cycles)	[25]

图 6 不同氟掺杂量 Si@C-F 负极在 0.4 A·g⁻¹ 电流密度的循环性能(先在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下活化 4~10 圈)Fig. 6 Cycling stability of Si@C-F anodes with different F ratios at a current density of 0.4 A·g⁻¹ with anodes activated by 4~10 cycles at 0.2 A·g⁻¹ before cycling

Colorful figures are available on website

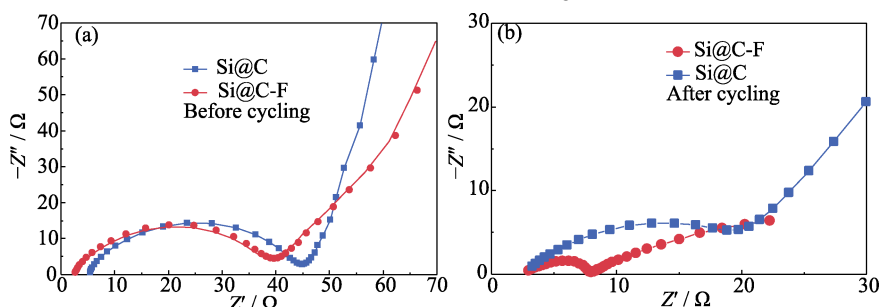
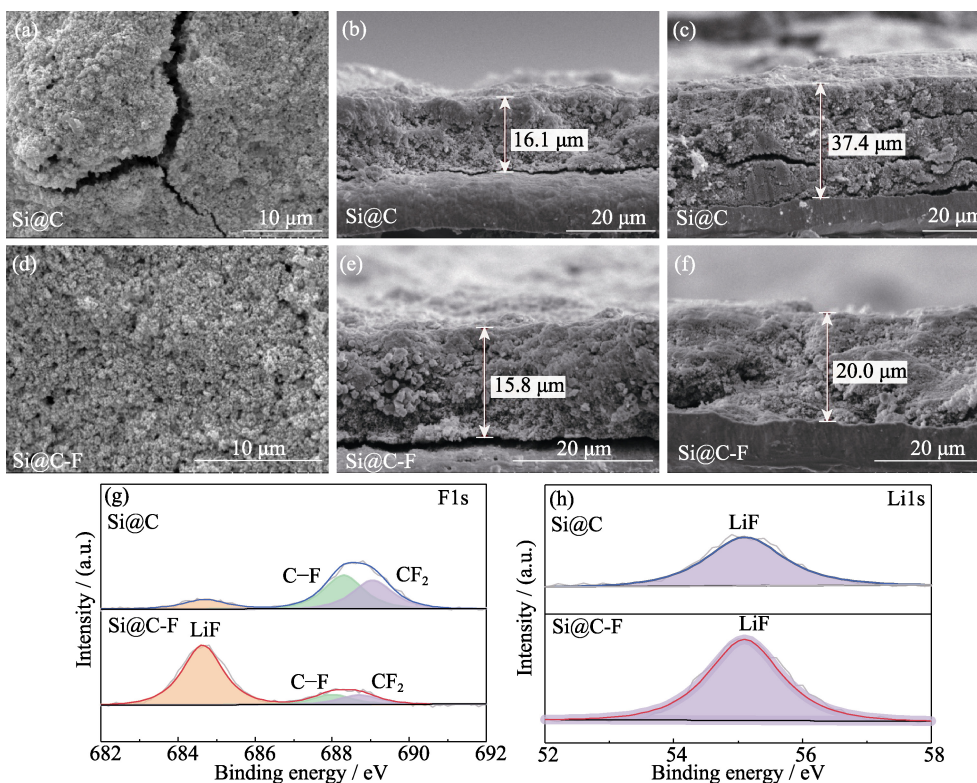
图 7 Si@C 和 Si@C-F 负极在循环(a)前(b)后的电化学阻抗谱图(电流密度为 0.4 A·g⁻¹)Fig. 7 Nyquist plots of the Si@C and Si@C-F anodes (a) before and (b) after cycling at a current density of 0.4 A·g⁻¹

图 8 (a)充放电循环后的 Si@C 和(d)Si@C-F 负极的表面 SEM 照片; (b, e)循环前和(c, f)循环后(b, c)Si@C 和(e, f) Si@C-F 负极截面的 SEM 照片; 充放电循环后 Si@C 和 Si@C-F 负极表面 SEI 膜的高分辨(g)F1s 及(h)Li1s XPS 谱图

Fig. 8 Top SEM images of (a) Si@C and (d) Si@C-F anodes after cycling; Cross-section SEM images of (b, c) Si@C and (e, f) Si@C-F anodes (b, e) before and (c, f) after cycling; High-resolution (g) F1s and (h) Li1s XPS spectra of SEI on Si@C and Si@C-F anodes after cycling

成的富氟 SEI 界面膜可以有效提升界面电荷与锂离子输运能力。

2.3 充放电后的电极结构表征

充放电循环后的 SEM 表征(图 8(a~c))表明, 由于硅在嵌锂过程中的体积膨胀效应显著, Si@C 电极的厚度增加了 132.3%。这不仅阻碍离子与电子传输, 增加电极内阻与极化, 而且造成巨大的机械应力, 使电极破裂并与集流体分离, 导致 Si@C 负极性能快速衰减(图 5(c))。与之相比, Si@C-F 负极充放电循环后电极厚度仅增加了 26.6%, 并保持了良好的电极结构稳定性(图 8(d~f))。这表明引入的氟掺杂碳层可以在微观尺度上高效缓冲硅材料嵌锂的体积膨胀效应, 从而自下而上地增强电极在宏观尺度上的结构稳定性。

利用 XPS 分析了充放电循环后的 Si@C 和 Si@C-F 负极表面 SEI 膜的组成(图 8(g~h))。高分辨 F1s XPS 图谱中, 在结合能 684.8、688.3 和 689.1 eV 处的结合能峰分别对应于 LiF、C-F 键和 CF₂。相应地, 高分辨 Li1s XPS 图谱中也存在对应于 LiF 物种的特征峰, 表明在硅负极表面形成了含 LiF 物种的 SEI 膜。与 Si@C 负极相比, Si@C-F 负极表面的 LiF 含量更高, 表明 SEI 膜中的 LiF 除来自电解液中锂盐分解之外, 更多来源于氟掺杂碳层中的 F。形成高模量 LiF 可以有效增加 SEI 膜的结构强度, 抑制硅材料嵌锂体积变化。同时, LiF 的宽带隙和绝缘特性可以减小 SEI 厚度, 降低初始不可逆锂损失。LiF 与 Si 的锂化产物 Li_xSi 合金具有较高的界面能, 可以更好地适应锂化硅负极在循环过程中的塑性形变, 从而进一步提升电极的循环稳定性^[19]。

3 结论

本研究通过简易、低毒的气相氟化方法制备了氟掺杂碳包覆纳米硅材料。研究表明, 氟掺杂 (1.8% F) 一方面增加硅表面碳包覆层的缺陷度, 在紧密包覆纳米硅以抑制其体积膨胀的同时, 提供丰富的锂离子输运通道; 另一方面, 在纳米硅材料表面诱导形成富含 LiF 的高稳定 SEI 膜, 进一步提升硅负极的稳定性与库仑效率。得益于此, 氟掺杂碳包覆纳米硅负极的首次库仑效率改善至 65.9%, 在 0.2~5.0 A·g⁻¹ 电流密度下, 表现出 1540~580 mAh·g⁻¹ 的高比容量, 循环 200 次后, 可保持>75%的初始容量。本工作为设计构筑高容量、高稳定性的硅负极材料提供了新的思路。

参考文献:

[1] NIU S S, WANG Z Y, YU M L, *et al.* MXene-based electrode with

- enhanced pseudocapacitance and volumetric capacity for power-type and ultra-long life lithium storage. *ACS Nano*, 2018, **12**(4): 3928.
- [2] SU X, WU Q L, LI J C, *et al.* Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(1): 1300882.
- [3] GE M Z, CAO C Y, GILL M B, *et al.* Recent advances in silicon-based electrodes: from fundamental research toward practical applications. *Advanced Materials*, 2021, **33**(16): 2004577.
- [4] LI P, ZHAO G Q, ZHENG X B, *et al.* Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications. *Energy Storage Materials*, 2018, **15**: 422.
- [5] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, *et al.* Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1522.
- [6] LUO W, WANG Y X, CHOU S L, *et al.* Critical thickness of phenolic resin-based carbon interfacial layer for improving long cycling stability of silicon nanoparticle anodes. *Nano Energy*, 2016, **27**: 255.
- [7] DOU F, SHI L Y, CHEN G R, Silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, **2**(1): 149.
- [8] JIA H P, ZOU L F, GAO P Y, *et al.* High-performance silicon anodes enabled by nonflammable localized high-concentration electrolytes. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(31): 1900784.
- [9] CHOI S H, KWON T W, COSKUN A, *et al.* Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries. *Science*, 2017, **357**: 279.
- [10] LI Z H, ZHANG Y P, LIU T F, *et al.* Silicon anode with high initial Coulombic efficiency by modulated trifunctional binder for high - areal-capacity lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(20): 1903110.
- [11] XU Z L, CAO K, ABOUALI S, *et al.* Study of lithiation mechanisms of high performance carbon-coated Si anodes by *in-situ* microscopy. *Energy Storage Materials*, 2016, **3**: 45.
- [12] TEKI R, MONI K D, RAHUL K, *et al.* Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries. *Small*, 2009, **5**(20): 2236.
- [13] XIA S X, ZHANG X, LUO L L, *et al.* Highly stable and ultrahigh-rate Li metal anode enabled by fluorinated carbon fibers. *Small*, 2021, **17**: 2006002.
- [14] ZHANG S L, WANG X, HO K S, *et al.* Raman spectra in a broad frequency region of p-type porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 1994, **76**(5): 3016.
- [15] HUANG W, WANG Y, LUO G H, *et al.* 99.9% Purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon*, 2003, **41**(13): 2585.
- [16] MCDOWELL M T, LEE S W, NIX W D, *et al.* 25th Anniversary article: understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2013, **25**(36): 4966.
- [17] KEY B, MORCRETTE M, TARASCON J M. Pair distribution function analysis and solid state NMR studies of silicon electrodes for lithium ion batteries: understanding the (de)lithiation mechanisms. *Journal of American Chemical Society*, 2011, **133**(3): 503.
- [18] GAO H, XIAO L S, PLUMEL I, *et al.* Parasitic reactions in nanosized silicon anodes for lithium-ion batteries. *Nano Letters*, 2017, **17**(3): 1512.
- [19] CHEN J, FAN X L, LI Q, *et al.* Electrolyte design for LiF-rich solid-electrolyte interfaces to enable high-performance micro-sized alloy anodes for batteries. *Nature Energy*, 2020, **5**(5): 386.
- [20] ZHANG P, GAO Y Q, RU Q, *et al.* Scalable preparation of porous nano-silicon/TiN@carbon anode for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 2019, **498**: 143829.
- [21] SU M R, WAN H F, LIU Y J, *et al.* Multi-layered carbon coated Si-based composite as anode for lithium-ion batteries. *Powder Technology*, 2018, **323**: 294.
- [22] PU J B, QIN J, WANG Y Z, *et al.* Synthesis of micro-nano sphere structure silicon-carbon composite as anode material for lithium-ion batteries. *Chemical Physics Letters*, 2022, **806**: 140006.
- [23] GAO R S, TANG J, YU X L, *et al.* A sandwich-like silicon-carbon composite prepared by surface-polymerization for rapid lithium-ion storage. *Nano Energy*, 2020, **70**: 104444.
- [24] GONG X H, ZHENG Y B, ZHENG J, *et al.* Yolk-shell silicon/carbon composites prepared from aluminum-silicon alloy as anode materials for lithium-ion batteries. *Ionics*, 2021, **27**: 1939.
- [25] LIA Y R, WANG R Y, ZHANG J W, *et al.* Sandwich structure of carbon-coated silicon/carbon nanofiber anodes for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 2019, **45**: 16195.
- [26] YANG X M AND ROGACH A L. Electrochemical techniques in battery research: a tutorial for nonelectrochemists. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(25): 1900747.