

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2022.03.005

## 喷雾干燥法制备线球状 SiO/CNTs 复合负极材料

李建斌<sup>1,2,3</sup>, 陈金媛<sup>1</sup>, 任玉荣<sup>1,2,3</sup>, 彭工厂<sup>4</sup>, 黄小兵<sup>5</sup>, 袁红东<sup>6</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省新能源汽车动力电池制造技术工程研究中心(常州大学), 江苏 常州 213164; 3. 常州市动力电池智能制造高技术重点实验室(常州大学), 江苏 常州 213164; 4. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 5. 湖南文理学院 化学与材料工程学院, 湖南 常德 415000; 6. 常州百利锂电智慧工厂有限公司, 江苏 常州 213022)

**摘要:**以氧化亚硅(SiO)和碳纳米管(CNTs)为原料,采用喷雾干燥技术一步制备了线球状的 SiO/CNTs 复合负极材料,从 SEM 和 TEM 图中,可以观察到 SiO 微米片团聚形成二次类球型颗粒,CNTs 包覆在 SiO 片上形成线球状结构。一方面,CNTs 可以作为包覆层缓解 SiO 在脱嵌锂过程中的体积膨胀效应;另一方面,CNTs 作为导电骨架可以有效提高复合材料的导电性,有利于电极材料容量的发挥。当 CNTs 的质量分数为 15% 时, SiO/CNTs 复合负极材料发挥出最佳电化学性能,在 500 mA/g 的电流密度下循环 300 圈之后,可逆比容量为 633 mA·h/g,容量保持率为 62.2%。

**关键词:**氧化亚硅; 碳纳米管; 负极材料; 锂离子电池; 喷雾干燥技术

**中图分类号:** TM 912.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-0411(2022)03-0026-11

## Fabrication of Yarn-Ball Structured SiO/CNTs Anode by Spray Drying Method

LI Jianbin<sup>1,2,3</sup>, CHEN Jinyuan<sup>1</sup>, REN Yurong<sup>1,2,3</sup>, PENG Gongchang<sup>4</sup>, HUANG Xiaobing<sup>5</sup>, YUAN Hongdong<sup>6</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Province Engineering Research Center of Intelligent Manufacturing Technology for the New Energy Vehicle Power Battery, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Changzhou Key Laboratory of Intelligent Manufacturing and Advanced Technology for Power Battery, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 4. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 5. College of Chemistry and Materials Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China; 6. Changzhou Baili Lithium Battery Smart Factory Co., Ltd., Changzhou 213022, China)

**收稿日期:** 2021-12-31。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(22078029); 江苏省双创资助项目(JSSCBS20210881)。

**作者简介:** 李建斌(1990—), 男, 山东临沂人, 博士, 讲师。通信联系人: 任玉荣(1973—), E-mail: ryrchem@cczu.edu.cn

**引用本文:** 李建斌, 陈金媛, 任玉荣, 等. 喷雾干燥法制备线球状 SiO/CNTs 复合负极材料[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(3): 26-36.

**Abstract:** The yarn-ball structured SiO/CNTs composites were obtained by spray drying method. As revealed in SEM and TEM images, SiO agglomerates to form secondary spherical particles, and CNTs are coated on the surface of SiO to form the yarn-ball structured material. On the one hand, CNTs can absorb the volume change stress of SiO during the cycling process. On the other hand, CNTs serve as a conductive network, it can improve the conductivity of the overall material and reduce the electrochemical impedance, which is more conducive to deliver the capacity. Among a series of samples, 15% CNTs mass fraction in SiO/CNTs has the best electrochemical performance. After 300 cycles at 500 mA/g, it still delivers a reversible specific capacity of 633 mA · h/g, and the capacity retention is 62.2%.

**Key words:** silicon monoxide; carbon nanotubes; anode; lithium-ion battery; spray drying

锂离子电池已经广泛应用于便携式移动设备、电动汽车和智能电网等领域。随着能量密度需求的不断提升,传统石墨负极(372 mA · h/g)已经不能满足当下需求,而具有超高理论比容量的硅基负极(4 200 mA · h/g)正在成为下一代锂离子电池负极材料的领跑者,并且硅的脱嵌锂电位很低,只有 0.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>,使得锂离子电池可以输出相对较高的电压。另外,硅的储量很高,是地球上第二丰富的元素,这就降低了硅负极的使用成本<sup>[1-3]</sup>。

虽然硅有以上种种优点,但是现在普遍认为硅负极材料存在以下问题:①在充放电过程中,硅在嵌锂过程中伴随着剧烈的体积变化,完全锂化后的体积膨胀率高达 320%,如此高的体积膨胀会导致电极结构粉碎,活性物质从集流体剥落,失去电化学接触,进而导致电池容量不可逆的损失,循环性能恶化;②硅负极材料的体积膨胀也会使固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interphase, SEI)破裂之后持续生长,不可逆的消耗了来自电解质和正极的锂源,导致了较低的库伦效率;③硅是半导体,其本征导电率低,仅为  $6.7 \times 10^{-4}$  S/cm,增加了锂离子电池的阻抗,限制了锂离子电池的大电流充放电。

近年来,为了解决以上问题,改善和提高硅基负极材料的电化学性能,研究者们投入了大量的精力。目前,文献中的解决方法主要可以分为纳米化<sup>[4-6]</sup>和复合化<sup>[7-9]</sup>。文章以 SiO 与 CNTs 为原料,利用喷雾干燥技术制备了线球结构的复合负极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

SiO:四川创能新能源材料有限公司,99%;CNTs 水性浆料:中科时代纳米,固含量为 2.5%;丁苯橡胶(SBR):科路得,固含量为 48%;羧甲基纤维素钠(CMC):科路得,分析纯;导电炭黑(SP):TIMCAL,电池级;硅负极电解液:苏州多多化学科技有限公司,电池级;铜箔:惠州联合铜箔电子材料有限公司,电池级;锂片:天津中能锂业有限公司,电池级;隔膜:美国 CELGARD 公司,电池级。

### 1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):JEOL JSM-7500;透射电子显微镜(TEM):Tecnai G2 F20S-TWIN;拉曼光谱(Raman):LabRAM HR,单色光源波长是 632.8 nm;X 射线衍射(XRD):Bruker D8 ADVANCE A25X,扫速为 0.2(°)/min,范围为 5°~85°;X 射线光电子能谱(XPS):Escalab 250Xi;氮气吸脱附等温测试:Kubo-X1000;电池循环和倍率性能测试:Neware BTS 4000s;电池阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)和循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)测试:Metrohm Multi Autolab M204;手套箱:德利斯;喷雾干燥机:上海雅程 YC-500。

### 1.3 线球结构 SiO/CNTs 的制备

称取 18 g CNTs 水性浆料 (2.5% CNTs 固含量) 和 2.55 g SiO ( $1\ \mu\text{m}$ ) 于 500 mL 烧杯中, 加去离子水稀释至 300 mL 后超声 30 min, 得到混合均匀的 SiO/CNTs 浆料。之后, 使用蠕动泵将浆料泵入喷雾干燥设备中, 具体参数为: 进出口温度分别为  $180\ ^\circ\text{C}$  和  $100\ ^\circ\text{C}$ , 蠕动泵进料速度为  $10\ \text{mL}/\text{min}$ , 风机频率为 40 Hz, 通针设定为 8。喷雾结束后, 冷却至室温, 在收集器里得到线球结构的复合材料。通过改变 SiO 和 CNTs 的比例, 分别制备了 CNTs 质量分数为 5%, 15% 和 30% 的样品, 分别标记为 SC-5, SC-15 和 SC-30。

### 1.4 电化学性能测试

#### 1.4.1 扣式电池电极片的制备

文章所使用的扣式 CR2032 电池电极制备过程为: 首先将活性物质、导电剂 SP、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶按照 80 : 10 : 4 : 6 的质量比混合, 然后加入适量水, 在玛瑙研钵中研磨 40 min 形成均匀浆料, 使用  $125\ \mu\text{m}$  的刮刀将水性浆料均匀地涂覆在铜箔 ( $10\ \mu\text{m}$ ) 上, 在  $105\ ^\circ\text{C}$  的真空烘箱中干燥 12 h 后, 使用冲片机将附载电极材料的铜箔剪裁为扣式电池电极片 ( $12\ \text{mm}$ )。

#### 1.4.2 扣式电池组装

制备的电极片干燥、称量后, 转移到充满氩气的手套箱中 (水体积分数  $< 0.1 \times 10^{-6}$ , 氧体积分数  $< 0.1 \times 10^{-6}$ )。装配的顺序为: 正极壳、电极片、隔膜、锂片、垫片、弹片、负极壳。其中, 电解液使用商业硅碳负极电解液, 用量为  $50\ \mu\text{L}$ 。最后, 进行封口并测试开路电压, 静置 12 h 后测试各项电化学性能。

#### 1.4.3 循环和倍率性能测试

静置 12 h 后, 扣式电池使用新威测试柜进行恒电流充放电 (根据活性物质的质量, 按照电流密度计算出充放电电流)。首先, 电池在  $100\ \text{mA}/\text{g}$  的电流下活化 2 圈, 然后在不同电流密度下循环或者测试倍率性能。其中, 充放电电压范围为  $0.01 \sim 3\ \text{V}$  (循环前, 使用万用表进行电压校准), 测试环境温度保持在  $(25 \pm 1)\ ^\circ\text{C}$ 。

#### 1.4.4 循环伏安测试

CV 可以提供有关电极中发生的电化学反应的重要信息。在电化学工作站上以  $0.1\ \text{mV}/\text{s}$  的速率在  $0.001 \sim 3\ \text{V}$  范围内进行了循环伏安扫描 3 圈, 在一定电压下观察到电流响应的峰, 这些峰可归因于产生该电流响应的特定电化学反应。因此, 通过对 CV 曲线的研究, 可以鉴别出不同材料在不同的电化学电位下与锂的特征反应。此外, 通过不同扫速 ( $0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5\ \text{mV}/\text{s}$ ) 的 CV 曲线, 还可以计算得到活性材料中的锂离子扩散速率。

#### 1.4.5 电化学阻抗测试

EIS 是一种用于研究电池内部电阻和电容的技术, 可以为锂离子电池模拟等效电路。文中使用电化学工作站进行测试, 测试范围为  $0.01 \sim 10^5\ \text{Hz}$ , 电压振幅为  $5\ \text{mV}$  (测试前, 保证电池处于脱锂状态, 同批次电池处于相近稳定开路电压)。测试后, 使用 ZView 软件建模, 计算得到传质阻抗 ( $R_{\text{ct}}$ ), SEI 膜阻抗 ( $R_f$ ) 以及 Warburg 阻抗 ( $W_o$ ) 等信息。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiO/CNTs 的形貌与结构

喷雾干燥技术是一个简单的二次成球过程, 如图 1 所示, 喷雾干燥后的 SiO 团聚形成二次类球型颗粒, 粒径分布在  $1 \sim 7\ \mu\text{m}$ , 平均粒径为  $3.1\ \mu\text{m}$ , CNTs 致密的覆盖在 SiO 微米片上, 形成线球状结构。为

了进一步观察喷雾干燥技术制备的 SiO/CNTs 的结构,使用 TEM 观察其形貌。从图 2 中可以看到明显的 CNTs 包覆层,这与 SEM 结果相符,并且在图 2(a)中可以看到 SiO 形成二次类球型颗粒,存在孔隙,不仅可以缓解 SiO 在充放电过程中的体积膨胀问题,而且有利于电解液的渗透,缩短了锂离子的传输路径,因此提升了复合负极材料的电化学性能。

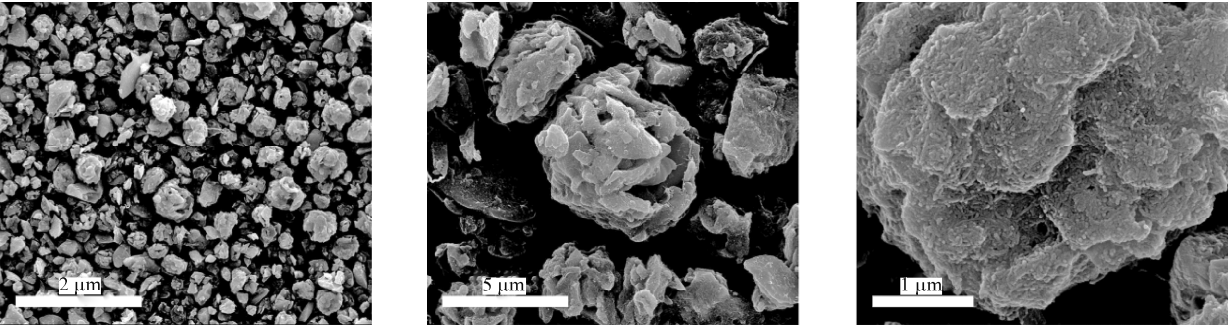


图 1 不同放大倍数的 SC-15 的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of SC-15 at different magnification

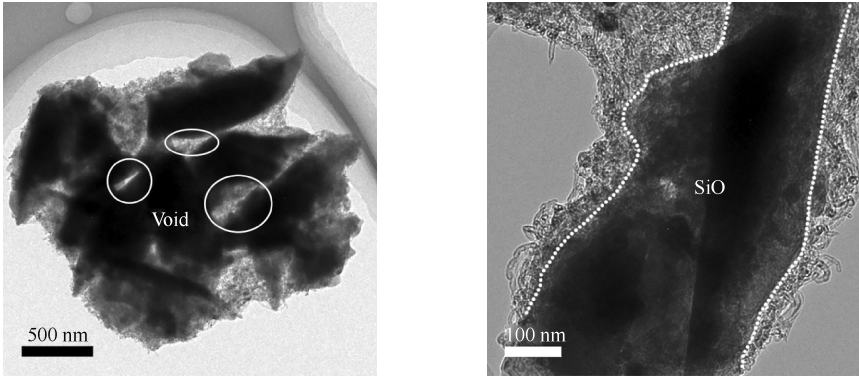


图 2 不同放大倍数的 SC-15 的透射电镜图

Fig.2 TEM images of SC-15 at different magnification

根据氮气吸脱附等温线计算 SC-5,SC-15 和 SC-30 的比表面积和孔径分布。如图 3 所示,三者的等温线均为  $I-V$  型曲线,并存在 H3 型回滞环,这表明复合材料中存在介孔结构,这也与插图中的孔径分布一致<sup>[10]</sup>。经过计算,SC-5,SC-15 和 SC-30 的比表面积分别为 11.0,19.6,25.5  $\text{m}^2/\text{g}$ ,相比纯 SiO 都有不同程度的提升,孔体积分别为 0.14,0.18,0.21  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。比表面积的增加,主要来自 CNTs 的引入。

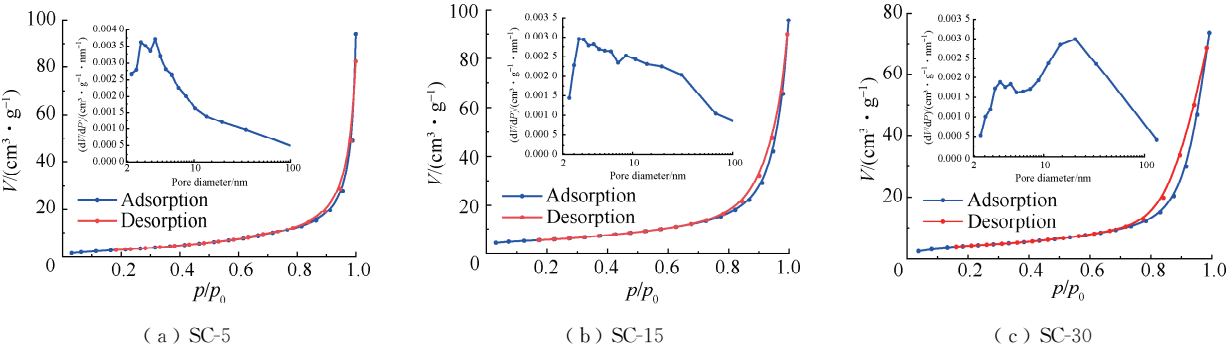


图 3 SiO/CNTs 复合材料的氮气吸脱附等温线和孔径分布图

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of SiO/CNTs



## 2.2 SiO/CNTs 的组成和化学状态

如图 4 所示,SC-15 图谱中的峰与 SiO 和 CNTs 的特征峰相对应,由于拉曼光谱不能检测 Si—O 键,因此可以使用  $515\text{ cm}^{-1}$  处的 Si—Si 峰间接代表 SiO<sup>[11]</sup>,包覆 CNTs 后的 SiO 中的 Si—Si 峰向低波数移动,这说明 CNTs 有着较好的包覆效果<sup>[12-13]</sup>。此外,在  $1\,345\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,580\text{ cm}^{-1}$  处的峰分别对应碳材料中的 D 峰 (disorder) 和 G 峰 (graphite),两者的比值  $I_D/I_G$  代表碳材料的石墨化程度。经过计算可以得到 SC-15 复合材料和 CNTs 粉体的  $I_D/I_G$  分别为 1.19 和 0.97,石墨化程度降低主要是由于 CNTs 粉体在制备 CNTs 水性浆料过程中经过砂磨,长的碳纳米管被打断,生成了更多缺陷。

XPS 中进一步分析了 SC-15 中的元素组成和元素价态,如图 5(a)所示,在 XPS 全谱中只包含 4 个明显峰,分别是 O1s (533 eV),C1s (284 eV),Si2s (155 eV) 和 Si2p (103 eV),没有出现其他杂质的峰。图 5(b)为 C1s 的高分辨率图谱,经过分峰拟合得到 3 个峰,分别是对应  $\text{sp}^2$  杂化的  $\text{C}=\text{C}$  (283.7 eV)、 $\text{sp}^3$  杂化的  $\text{C}-\text{C}$  (284.5 eV) 和  $\text{C}=\text{O}$  (288.8 eV)<sup>[14-15]</sup>,没有与 SiO 发生反应生成 Si—C 键, $\text{C}=\text{O}$  键主要来源于 CNTs 在砂磨过程中表面和端头形成的含氧基团。接下来对 Si2p 进行分峰拟合 (图 5(c)),主要包含  $\text{Si}^0$  (99.1 eV)<sup>[16]</sup>, $\text{Si}^{2+}$  (103.0 eV)<sup>[17]</sup> 和  $\text{Si}^{3+}$  (103.6 eV)<sup>[18]</sup>。三者含量对比如图 5(d)所示,其中少量零价硅来自 SiO 的歧化反应,主要存在形式为 2 价硅 ( $\text{SiO}$ ) 和 3 价硅 ( $\text{Si}_2\text{O}_3$ )。

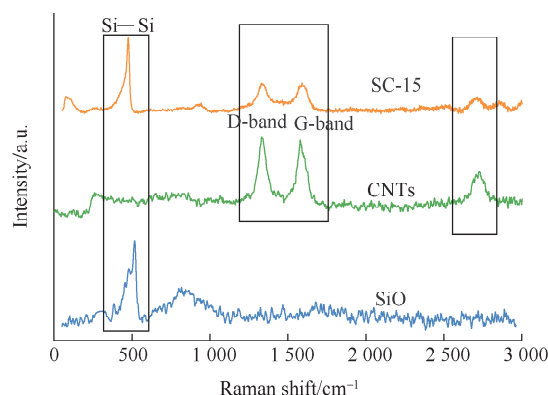


图 4 SiO, CNTs 粉体和 SC-15 的 Raman 图谱

Fig.4 Raman spectra of SiO, CNTs and SC-15

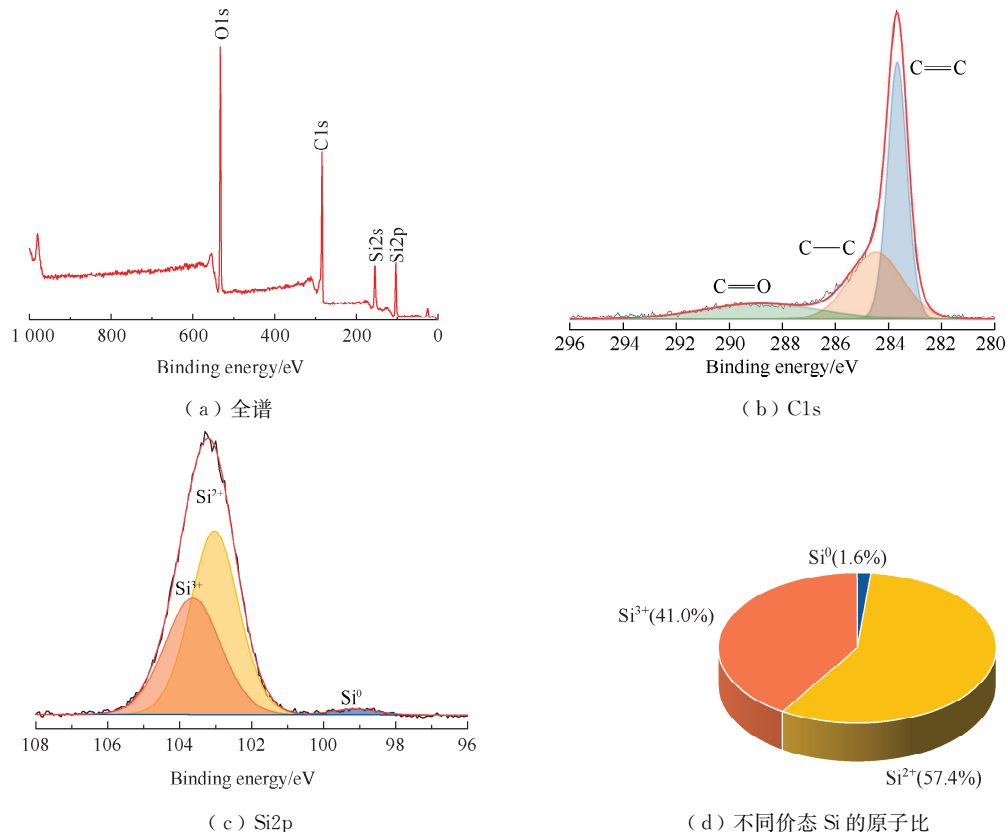


图 5 SC-15 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectrum of SC-15

2.3 电化学性能分析

2.3.1 循环伏安测试

按照 1.4.1 中方法,将 SC-15 制成电极片,并组装成扣式电池,对循环前的电池进行 CV 测试,分别测试其前 3 圈的曲线和不同扫速下的曲线。CNTs 容量相比 SiO 低很多,在 CV 曲线中可以忽略,曲线主要显示 SiO 的电化学反应信息<sup>[19-20]</sup>。图 6(a)为 SC-15 在 0.1 mV/s 的扫速下的前 3 圈 CV 曲线,在第 1 圈还原曲线中 1.68 V 处有 1 宽峰,对应着 SiO 与电解液中锂离子的反应和 CNTs 中含氧基团的还原。0.80 V 左右的弱峰对应着 SEI 膜的形成,之后的扫描中没有再出现,说明形成的 SEI 膜比较稳定<sup>[21-22]</sup>。0 V 左右的还原峰对应着嵌锂过程, $\text{Li}_x\text{Si}$  逐步转变为  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ <sup>[23]</sup>,氧化峰中的 0.35,0.51 V 处的峰对应着这一可逆过程, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  脱锂形成无定形 Si。此外,随着扫描圈数的增加,峰强度也逐渐增强,活性材料逐渐活化<sup>[24]</sup>。

图 6(b)为 SC-15 电极不同扫速的 CV 曲线,随着电压扫描速度  $\nu$  的增加,峰值电流  $I_p$  也在增大。根据 Sevcik 方程(式 1),就可以得到 SC-15 活性材料的锂离子扩散速率 ( $D$ )。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times \nu^{1/2} \times C_0 \quad (1)$$

式中: $n$  为反应电子数(对于锂离子来说为 1); $A$  为电极的比表面积; $C_0$  为体相中的锂离子浓度。

根据  $I_p$  与  $\nu^{1/2}$  的关系计算出斜率,如图 6(c)所示,进而得到 SC-15 电极的锂离子扩散速率为  $6.23 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,比纯的 SiO 高出 2 个数量级。

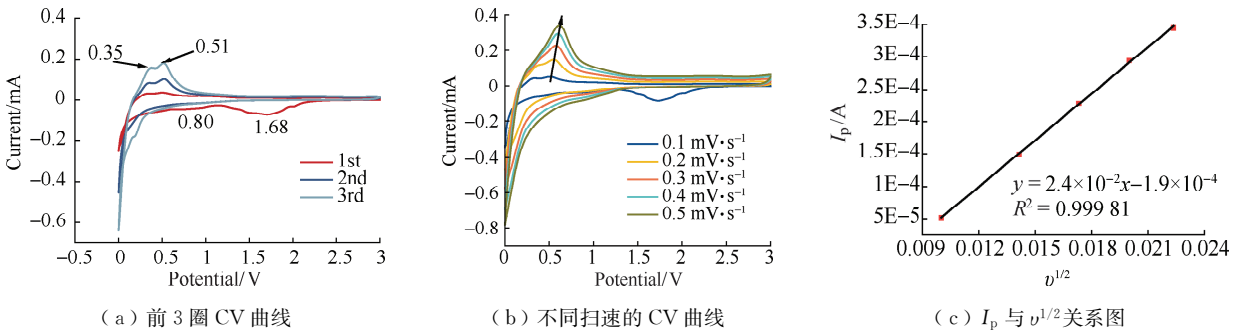


图 6 SC-15 电极的循环伏安测试

Fig.6 CV tests of SC-15 electrode

2.3.2 循环性能

图 7(a)为 SiO,SC-5,SC-15 和 SC-30 的首次充放电曲线,四者形状类似,有着相近的充放电电压平台,在 1.7 V 左右均有一个平台,其中包覆质量分数为 30% 的 SiO/CNTs 最为明显,这与 CV 中 1.68 V 处的峰一致,对应着 CNTs 中含氧基团的还原和 SiO 与  $\text{Li}^+$  的反应。除了电化学反应平台,在首次充放电曲线中还可以得到 SiO,SC-5,SC-15 和 SC-30 的首次可逆比容量分别为 1 344. 2, 1 499. 6,1 263. 1  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$  和 1 196. 5  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ,首次效率分别为 58. 5%,65. 1%,71. 2% 和 59. 8%,见表 1。随着 CNTs 含量的增加,首次可逆比容量在逐渐下降,但是首次效率在一定范围内有所提升,这得益于 CNTs 的优异导电性和机械性能。对于纯 SiO,首次嵌锂后体积膨胀,部分 SiO 与导电剂 Super P 失去电学接触,因此脱锂过程中部分锂离子无法脱出,而 SiO/CNTs 则不存在这一问题,在 SiO 体积膨胀之后 CNTs 仍然保持紧密接触,有利于锂离子的可逆脱嵌。图 7(b)为四者在 200 mA/g 电流密度下的循环对比,引入 CNTs 后,循环稳定性明显增加,100 圈容量保持率由 15. 3% 提升到 43. 0%,当 CNTs 质量分数为 15% 时,循环稳定性最好,100 圈容量保持率为 58. 7%。接下

来测试了 SC-15 在 500 mA/g 电流密度下的长循环性能,如图 7(c)所示,在循环 300 圈后,电极可逆容量为 633.0 mA · h/g,相对于第 3 圈,容量保持率为 62.2%。如此之大的电化学性能提升,得益于喷雾干燥制备 SC-15 过程中,SiO 团聚形成 2 次类球形颗粒,并存在一定的孔隙,可以与包覆的 CNTs 一同缓解 SiO 的体积膨胀问题。

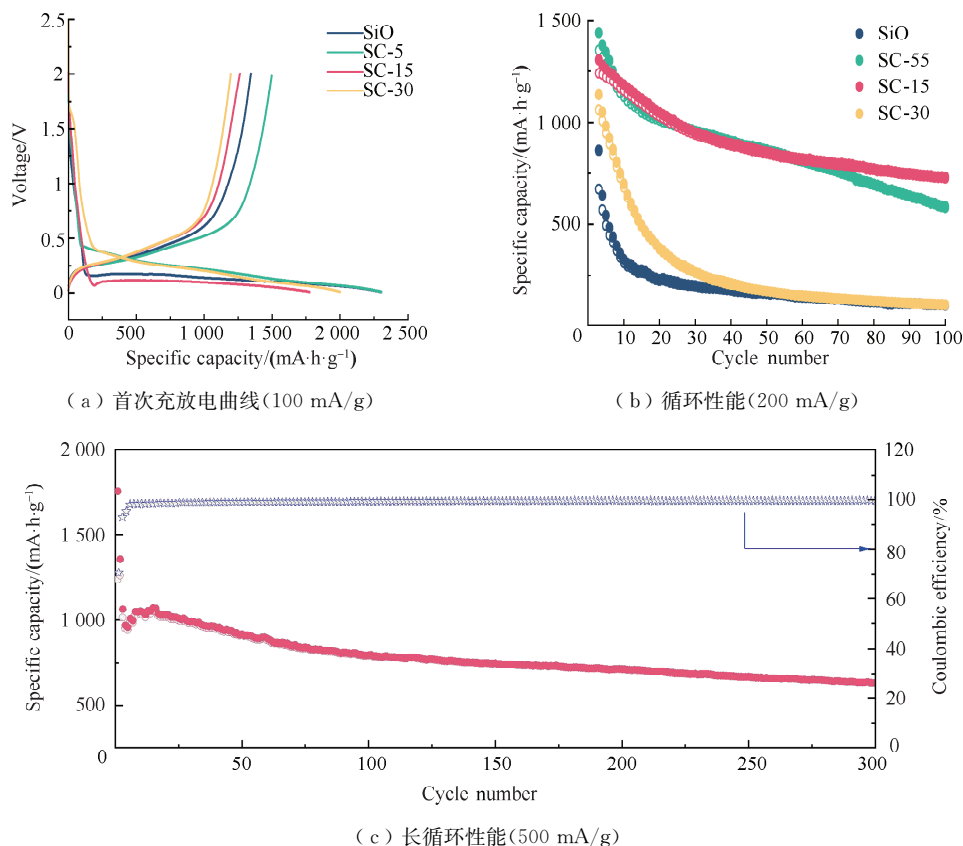


图 7 SiO,SC-5,SC-15 和 SC-30 的电化学性能

Fig.7 The electrochemical performance of SiO, SC-5, SC-15 and SC-30

表 1 不同包覆量的 SiO/CNTs 电化学性能数据

Table 1 Electrochemical performance of SiO/CNTs with different coating amount

样品	首次可逆比容量/(mA · h · g <sup>-1</sup> )	首次效率/%	100 圈可逆比容量/(mA · h · g <sup>-1</sup> )	100 圈容量保持率/%
SiO	1 344.2	58.5	102.8	15.3
SC-5	1 499.6	65.1	581.4	43.0
SC-15	1 263.1	71.2	727.4	58.7
SC-30	1 196.5	59.8	104.5	9.8

说明:前 2 圈充放电是在 100 mA/g 的电流密度下进行,从第 3 圈开始以 200 mA/g 循环,因此 100 圈容量保持率是相对于第 3 圈而言。

### 2.3.3 倍率性能

图 8 为 SiO,SC-5,SC-15 和 SC-30 的倍率性能对比,除在 100 mA/g 的电流密度下,SC-5 的平均可逆比容量要高于 SC-15。其他电流密度下,SC-15 具有更高的比容量,尤其是在大电流密度下(2 000 mA/g),SiO 容量几乎为 0,而 SC-15 的平均可逆比容量为 458.0 mA · h/g,在四者中 15.0% CNTs 包覆量的 SiO 具有最佳的电化学性能。当在每个电流密度下循环 5 圈后,最后回到 100 mA/g 时,SC-15 的容量恢复率高达 86.3%。倍率性能的提升主要归功于 CNTs 提升了整体导电性,降低了电化学阻抗,有利于容量的发挥。

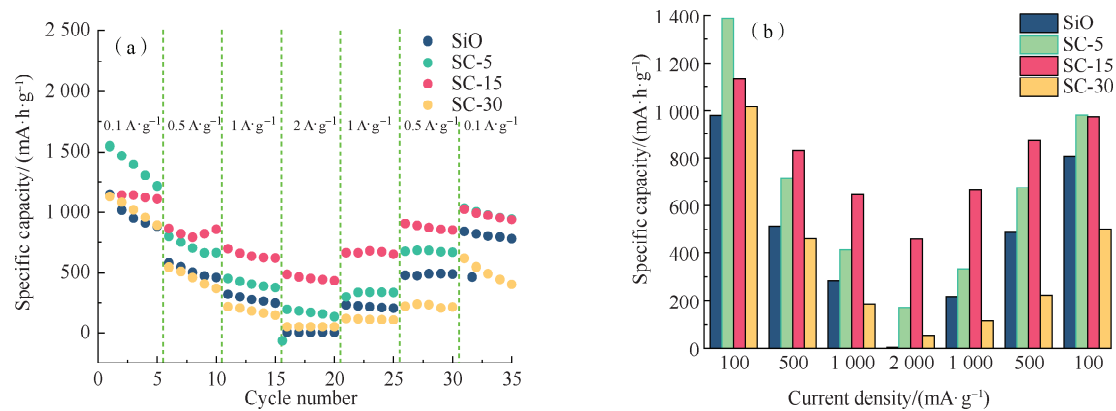


图 8 SiO,SC-5,SC-15 和 SC-30 的倍率性能

Fig.8 Rate performance of SiO, SC-5, SC-15 and SC-30

2.3.4 电化学阻抗测试

为了进一步研究 CNTs 在复合材料中的作用,对循环前的 SiO,SC-5,SC-15 和 SC-30 电极进行了 EIS 测试。如图 9 所示,四者的 EIS 曲线均包含 2 部分,高频区的半圆和低频区的斜线。其中,高频区的半圆大小代表传质阻抗 ( $R_{ct}$ ) 的大小,低频区的斜线代表锂离子在体相中的扩散速率( $D$ )。此外,超高频区半圆与 X 轴的交点代表电子/锂离子在电解液中传输欧姆阻抗和活性物质与集流体之间的接触阻抗等 ( $R_s$ )<sup>[25-26]</sup>。根据等效电路图,经过拟合计算,得到 SiO,SC-5,SC-15 和 SC-30 的  $R_{ct}$ , $D$ , $R_s$  和 Warburg 阻抗因子( $\sigma_w$ )的具体数值(表 2)。喷雾干燥引入 CNTs 之后,活性物质与集流体之间的接触阻抗降低,因此  $R_s$  降低明显,并且随着包覆量的增加, $R_{ct}$ 也在逐渐降低。

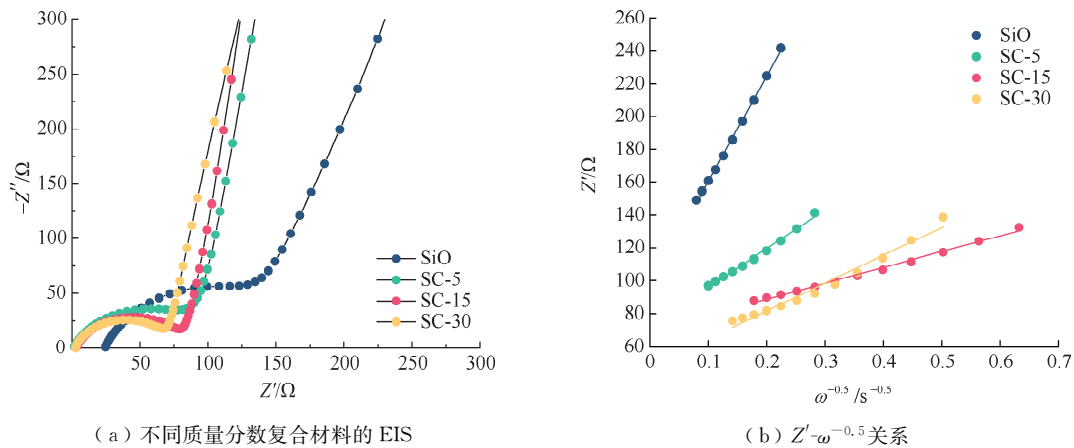


图 9 不同样品循环前的 EIS 谱图和低频区  $Z'-\omega^{-0.5}$  的关系图

Fig.9 EIS spectra and the relationship between  $Z'$  and  $\omega^{-0.5}$  at low frequency of the different samples before cycling

随着线球结构中 CNTs 量的增加,锂离子在活性材料中的扩散速率提升了 1~2 个数量级,这也与 2.3.1 中 CV 结果相一致。此外,随着包覆量的提升,颗粒间的电化学接触得以改善,电流交换密度也随之增大,这就解释了 2.3.3 中倍率性能的提升。

表 2 不同样品的电化学阻抗参数

Table 2 Electrochemical impedance parameters of different samples

样品	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$\sigma_w/(\Omega \cdot s^{-1})$	$D/(\text{cm}^2 \cdot s^{-1})$
SiO	24.000	160.9	639.6	$2.60 \times 10^{-17}$
SC-5	1.256	101.5	238.0	$1.96 \times 10^{-16}$
SC-15	5.218	61.3	96.5	$1.19 \times 10^{-15}$
SC-30	2.554	58.9	169.4	$3.87 \times 10^{-16}$



## 2.4 结构稳定性研究

为了研究喷雾制备的复合材料结构稳定性,使用非原位 SEM 观察循环前和循环 100 圈之后的 SC-15 极片表面和截面(图 10)。如图 10(a)所示,在循环前极片表面平整光滑,循环后极片形貌没有发生太大变化,没有发生开裂的现象。观察复合材料的形貌,循环前可以清晰的看到 SiO 和其表面 CNTs,循环后 SEI 膜将表面覆盖。图 10(b)和图 10(d)分别为循环前和循环 100 圈后的极片横截面,极片厚度由  $18.1\ \mu\text{m}$  增加至  $24.0\ \mu\text{m}$ ,相应的体积膨胀率为 32.6%。

为了进一步验证 SC-15 材料的循环稳定性,分别测试循环 1 圈、10 圈和 100 圈后的 EIS 阻抗谱,如图 11 所示。循环后的 EIS 谱图包含 3 部分:高频区的半圆,代表膜阻抗 ( $R_f$ ),伴随着 SEI 膜的形成而产生;中频区的半圆,代表电荷传质阻抗 ( $R_{ct}$ );低频区的斜线,代表锂离子在活性物质中的扩散 ( $W_o$ )。根据

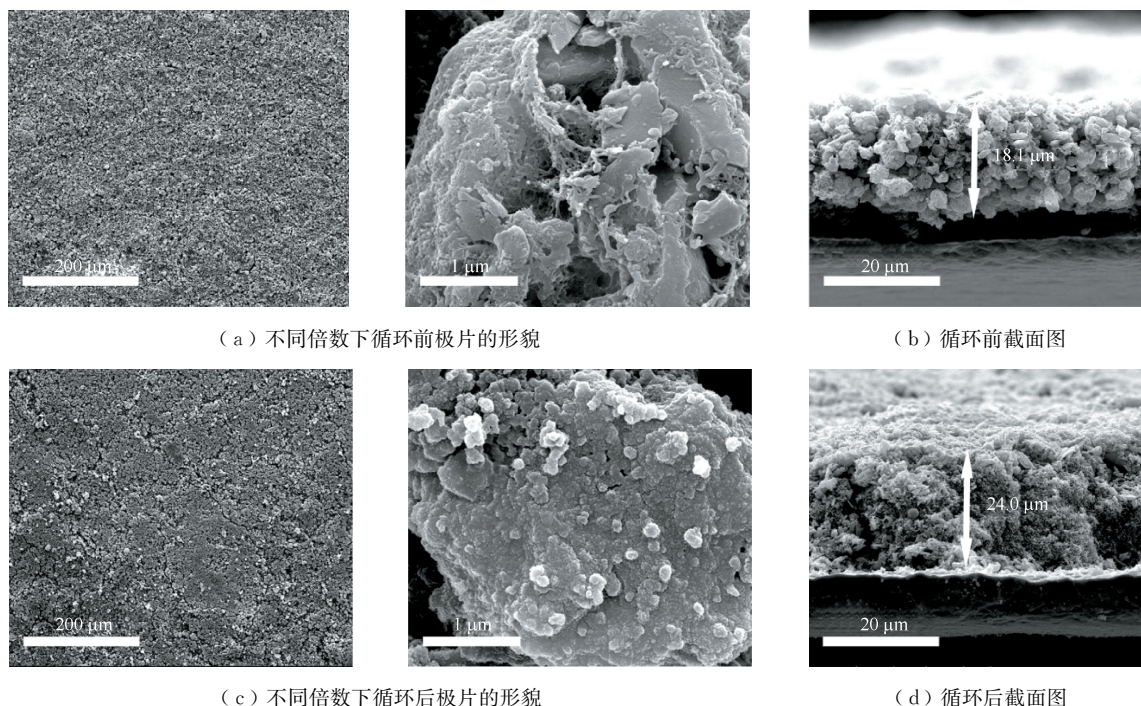


图 10 循环前后 SiO/15% CNT 极片的形貌

Fig.10 SEM images of SiO/15% CNT electrode before cycling and after 100 cycles

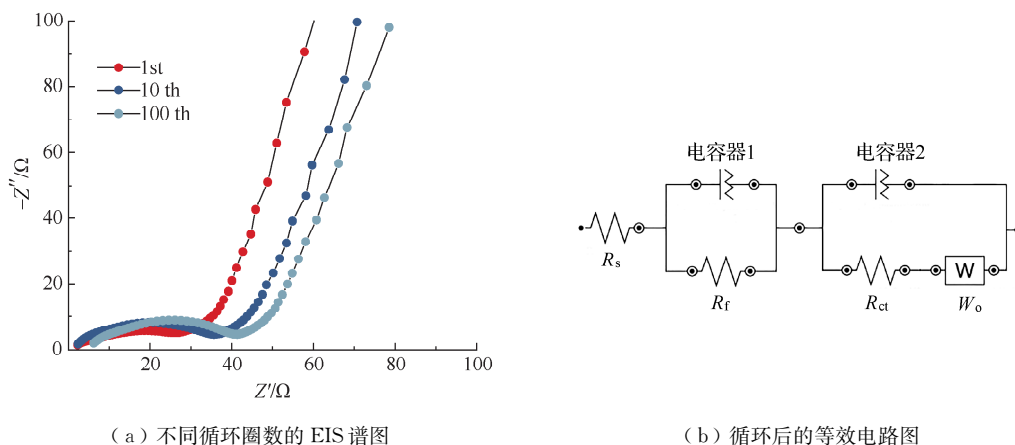


图 11 SC-15 循环 1 圈、10 圈和 100 圈后的 EIS 测试

Fig.11 EIS tests of SC-15 after 1, 10, 100 cycles

图 11(b)中的等效电路,拟合得到上述参数的具体值(表 3)。随着圈数的增加, $R_f$  逐渐增大,但是第 10 圈和第 100 圈中  $R_f+R_{ct}$  的值相近,说明电极材料比较稳定,结构没有发生太大变化,这与图 10 中的 SEM 结果相符。

3 结 论

使用喷雾干燥技术得到了线球状结构的 SiO/CNTs 复合材料,其中 SiO 微米片团聚形成二次类球型粒子,CNTs 包覆在 SiO 片上。在不同包覆量的 SiO/CNTs 中,质量分数为 15.0% CNTs 包覆的 SiO 具有最优的电化学性能,首次效率为 71.2%,在 200 mA/g 的电流下循环 100 圈,可逆比容量还有 727.4 mA·h/g,容量保持率为 58.7%,在 500 mA/g 的电流下循环 300 圈,可逆比容量还有 633 mA·h/g,在 2 000 mA/g 的大电流密度下,可逆比容量为 458 mA·h/g,具有较好的倍率性能。电化学性能的提升得益于 CNTs:一方面,作为导电网络提高了整体复合材料的导电性,有利于容量的发挥;另一方面,作为机械骨架可以缓解 SiO 在循环过程中的体积膨胀效应,维持了电极材料的结构稳定性。

表 3 SC-15 循环不同圈数后的电化学阻抗参数

Table 3 EIS parameters of SC-15 after different cycling numbers

cycling numbers				$\Omega$
循环圈数	$R_s$	$R_f$	$R_{ct}$	$R_f+R_{ct}$
1	1.2	4.2	20.6	24.8
10	1.5	6.0	26.0	32.0
100	4.7	12.6	20.9	33.5

参考文献:

[1]时志强,樊丽萍,王成扬.商业化的锂离子电池石墨负极材料的研究进展[J].炭素,2006(1):3-6.

[2]黄燕华,韩响,陈松岩.锂离子电池硅基负极材料的研究进展[J].闽南师范大学学报(自然科学版),2015,28(2):68-74.

[3]白旻,张旻昱,王晓超.碳中和背景下全球新能源汽车产业发展政策与趋势[J].信息技术与标准化,2021,12(1):13-20.

[4]常增花,王建涛,李文进,等.锂离子电池硅基负极界面反应的研究进展[J].材料工程,2019,47(2):11-25.

[5]杜霞,薛卫东,赵睿,等.石墨烯/硅负极材料的制备及其电化学性能的研究[J].化工科技,2013,21(5):17-23.

[6]陆浩,李金熠,刘柏男,等.锂离子电池纳米硅碳负极材料研发进展[J].储能科学与技术,2017,6(5):864-870.

[7]聂平,徐桂银,蒋江民,等.预锂化技术及其在高比能硅负极中的应用[J].储能科学与技术,2017,6(5):889-903.

[8]赵云,亢玉琼,金玉红,等.锂离子电池硅基负极及其相关材料[J].化学进展,2019,31(4):613-630.

[9]吴军雄,秦显营,梁葛萌,等.锂离子电池硅/碳复合网状整体电极的制备与性能[J].新型炭材料,2016,31(3):321-327.

[10]LIANG G M, QIN X Y, ZOU J S, et al. Electrosprayed silicon-embedded porous carbon microspheres as lithium-ion battery anodes with exceptional rate capacities[J]. Carbon, 2018, 127: 424-431.

[11]HOELTGEN C, LEE J E, JANG B Y. Stepwise carbon growth on Si/SiO<sub>x</sub> core-shell nanoparticles and its effects on the microstructures and electrochemical properties for high-performance lithium-ion battery's anode[J]. Electrochimica Acta, 2016, 222: 535-542.

[12]YANG C, ZHANG Y L, ZHOU J H, et al. Hollow Si/SiO<sub>x</sub> nanosphere/nitrogen-doped carbon superstructure with a double shell and void for high-rate and long-life lithium-ion storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(17): 8039-8046.

[13]LI Y K, LIU W B, LONG Z, et al. Si@C microsphere composite with multiple buffer structures for high-performance lithium-ion battery anodes [J]. Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2018, 24(49): 12912-12919.



- [14] PARK M, JUNG Y J, KIM J, et al. Synergistic effect of carbon nanofiber/nanotube composite catalyst on carbon felt electrode for high-performance all-vanadium redox flow battery[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(10): 4833-4839.
- [15] WU G S, MA L C, LIU L, et al. Interfacially reinforced methylphenylsilicone resin composites by chemically grafting multiwall carbon nanotubes onto carbon fibers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 82: 50-58.
- [16] SIROTTI F, DE SANTIS M, ROSSI G. Synchrotron-radiation photoemission and X-ray absorption of Fe silicides[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1993, 48(11): 8299-8306.
- [17] YU X R, HANTSCH H. Vertical differential charging in monochromatized small spot X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1993, 20(7): 555-558.
- [18] YAMAMOTO H, BABA Y J, SASAKI T A. Electronic structures of  $N^{2+}$  and  $O^{2+}$  ion-implanted Si(100)[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1995, 23(6): 381-385.
- [19] WANG W, KUMTA P N. Nanostructured hybrid silicon/carbon nanotube heterostructures; reversible high-capacity lithium-ion anodes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2233-2241.
- [20] XIAO L S, SEHLEIER Y H, DOBROWOLNY S, et al. Novel Si-CNT/polyaniline nanocomposites as lithium-ion battery anodes for improved cycling performance[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4: S263-S268.
- [21] WANG B, RYU J, CHOI S, et al. Ultrafast-charging silicon-based coral-like network anodes for lithium-ion batteries with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2307-2315.
- [22] LI J B, WANG L, LIU F M, et al. In situ wrapping SiO with carbon nanotubes as anode material for high-performance Li-ion batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(10): 2918-2925.
- [23] YANG D D, SHI J, SHI J H, et al. Simple synthesis of Si/Sn@C-G anodes with enhanced electrochemical properties for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 1081-1088.
- [24] FANG G, DENG X L, ZOU J Z, et al. Amorphous/ordered dual carbon coated silicon nanoparticles as anode to enhance cycle performance in lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 498-506.
- [25] WANG J, LIU D H, WANG Y Y, et al. Dual-carbon enhanced silicon-based composite as superior anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 738-745.
- [26] XU Y L, SWAANS E, CHEN S B, et al. A high-performance Li-ion anode from direct deposition of Si nanoparticles[J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 477-485.

(责任编辑:李艳,周安迪)