【材料科学 / Materials Science】

高性能硅铜合金负极材料的制备及性能研究

龚露露¹, 罗国旗², 姚俊¹, 尹小龙³, 陈焕辉³, 任祥忠³

1) 湖北航天化学技术研究所, 湖北襄阳 441003; 2) 襄阳三沃航天薄膜材料有限公司, 湖北襄阳 441003;
3) 深圳大学化学与环境工程学院, 广东深圳 518060

摘要: 为提高锂离子电池硅基负极材料的电化学性能, 采用化学还原及机械球磨法制备硅-铜 (Si-Cu) 不相容合金负极材料, 并以苯胺为单体对 Si-Cu 材料进行原位聚合, 经高温煅烧得到氮掺杂碳包覆的 Si-Cu 合金 (Si-Cu/N-C) 复合负极材料. 利用 X-射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 对材料的结构形貌进行表征, 通过恒流充放电、循环伏安和电化学交流阻抗等分析测试技术, 研究了材料的电化学性能. 研究表明, 当 Si:Cu 质量比为 1.5:1, 球磨时间为 7 h 时, 首次放电比容量高达 1 018.6 mAh/g, 100 次充放电循环后放电比容量为 499.2 mAh/g, 显示出最佳的电化学性能和稳定性. 经过包覆改性后, TEM 显示该复合负极材料具有核-壳结构. 当加入的苯胺单体为 0.45 mL 时, 复合负极材料的首次放电比容量为 1 147.7 mAh/g, 100 次充放电循环后, 放电比容量为 857.9 mAh/g, 与改性前的 Si-Cu 负极材料相比, 容量保持率提高了 10.8%. 改性后电化学性能的提升归因于复合负极材料独特的核-壳结构, 聚苯胺高温碳化后得到的 N 掺杂碳包覆层不仅提高了复合负极材料的导电性, 而且减少了材料间的接触阻抗. 此外, 氮元素掺杂碳的 Si-Cu/N-C 复合负极材料表面活性点增加, 使得嵌脱锂电位平台降低, 同时在循环过程中有利于形成稳定的固体电解质膜.

关键词: 复合材料; 锂离子电池; Si-Cu 材料; N 掺杂碳材料; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标志码: A

doi: 10.3724/SP.J.1249.2021.03272

Preparation and electrochemical properties of silicon copper alloy for high performance anode

GONG Lulu¹, LUO Guoqi², YAO Jun¹, YIN Xiaolong³,
CHEN Huanhui³, and REN Xiangzhong³

1) Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, Hubei Province, P. R. China

2) Xiangyang Sunvalor Aerospace Films Co. Ltd., Xiangyang 441003, Hubei Province, P. R. China

3) College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

Abstract: To improve the electrochemical performance of silicon-based anode materials, herein, silicon-copper (Si-Cu) incompatible alloy anode material were prepared via facile chemical reduction and ball milling methods. Subsequently, nitrogen-doped carbon-coated Si-Cu alloy (Si-Cu/N-C) composites were prepared via in-situ polymerization with aniline in the high-temperature calcinations process. X-ray diffraction (XRD), scanning electron

Received: 2020-07-26; **Accepted:** 2021-01-20

Foundation: Natural Science Foundation of Guangdong Province (2020A1515010379); Shenzhen Basic Research Foundation (JCYJ20180305125729925)

Corresponding author: Professor REN Xiangzhong. E-mail: renxz@szu.edu.cn

Citation: GONG Lulu, LUO Guoqi, YAO Jun, et al. Preparation and electrochemical properties of silicon copper alloy for high performance anode [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2021, 38(3): 272-279. (in Chinese)

<http://journal.szu.edu.cn>

microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) were performed to analyze the physical characterization of these materials. Besides, the electrochemical performance of the catalysis was studied by constant current charging and discharging, cyclic voltammetry and electrochemical AC impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical tests demonstrate that Si-Cu anode performs a high electrocatalytic activity when the ratio of Si to Cu is 1.5:1 and the ball milling time is 7 h. The anode exhibits an initial discharge capacity of 1 018.6 mAh/g and a capacity of 499.2 mAh/g after 100 cycles. After the coating modification, TEM result shows that this composite anode material possesses a core-shell structure. When the coating mass of N-doped carbon is 0.45, the Si-Cu/N-C electrode exhibits an initial discharge capacity of 1 147.7 mAh/g and maintains a specific capacity of 857.9 mAh/g after 100 cycles. Furthermore, the capacity retention rate of Si-Cu/N-C anode increases by 10.8% as compared with that of Si-Cu. The improved electrochemical performance after modification is attributed to the unique core-shell structure of Si-Cu/N-C. On the one hand, the N-doped carbon coating layer not only improves the conductivity, but also reduces the contact resistance between the electrolyte and electrode. On the other hand, the nitrogen doping of Si-Cu/N-C composite can increase the active site of lithium storage on the surface, reduce lithium storage potential and form a stable solid electrolyte interface (SEI) film during the cycling process.

Key words: composite material; lithium-ion batteries; Si-Cu materials; N-doped carbon materials; anode materials; electrochemical performance

开发高能量密度的可充放电电池是满足不断增长的能源系统需求的关键。尽管在便携式电子市场上取得了巨大的成功,但由于商业化石墨负极的理论容量低(372 mAh/g),锂离子电池(lithium ion battery, LIB)在许多领域的应用仍然受到限制^[1-2]。因此,必须开发具有高能量密度和长循环寿命的新型负极材料^[3]。硅基材料因储量丰富、来源广泛、嵌锂电位低和安全性能好而倍受关注。然而,硅基材料的实际应用仍然受到体积变化大的限制,容易产生不稳定的固体电解质界面膜^[4]。设计稳定的电极结构以减轻体积膨胀,并促进电荷传输和离子扩散,是解决这些问题的关键。

将硅基材料的尺寸纳米化,可以有效的减少硅相对体积效应,从而提高硅材料的循环性能^[5]。也可将硅与其他材料复合,缓解硅在电化学过程中的体积效应^[6]。此外,通过对硅基材料进行碳包覆,能够有效提高电极材料的导电性^[7-8]。对碳层进行杂原子掺杂,可以改变碳的物理性质和化学性质。最理想的掺杂原子是氮原子,因为氮原子半径接近碳原子^[9-10]。但是,目前有关氮元素掺杂对碳包覆纳米硅基负极材料性能的影响的报道很少^[11]。很多研究工作都是致力于通过氮元素的掺杂来提高碳材料的充电容量。据报道,氮掺杂聚合物碳材料由于氮元素的存在,可逆放电比容量可达 536 mAh/g,氮元素掺杂的石墨烯纳米片容量也高达 684 mAh/g^[12]。多壁碳纳米管作为电极材料,当苯胺的加入量为 0.45 mL 时,电极材料显示出最高可逆容

量,表明氮原子的存在能够极大地提高碳纳米管的电化学活性^[13]。氮元素掺杂可以增强电极材料的导电性,并促进碳表面与锂离子之间的相互作用^[14]。

本研究通过化学还原法、球磨法和原位聚合法,构筑了一种新型硅基复合负极材料,以缓冲硅基材料的体积效应,提高电极结构的稳定性,从而提高硅基负极材料的电化学性能。

1 实 验

1.1 复合材料的制备

通过化学还原法,在溶液 pH 值 > 12 条件下,用 NaBH₄ 还原 CuCl₂ 溶液制备单质 Cu。具体步骤为:① 配制 0.1 mol/L 的 CuCl₂·2H₂O 水溶液,记为溶液 A,同时配制 0.3 mol/L 的 NaBH₄ 水溶液(pH 值 > 12); NaBH₄ 和 C₆H₅Na₃O₇·2H₂O(柠檬酸三钠)的物质的量(*n*)比为 3:1,记为溶液 B。② 将溶液 A 滴加到溶液 B 中,搅拌 10 min,过滤,用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤,得到单质 Cu。③ 按等物质的量称取一定量的纳米 Si 粉和单质 Cu,放入玛瑙球磨罐中球磨,球磨珠与材料的质量比为 20:1,以无水乙醇为介质,转速为 500 r/min,球磨时间为 7 h,干燥后将获得的硅-铜(Si-Cu)合金材料研磨,过筛备用。

以上面制备的 Si-Cu 为原料,然后取一定量的苯胺,放入 500 mL 烧杯中,依次加入 100 mL 0.1 mol/L 的盐酸,一定量的 Si-Cu 合金粉末,搅拌,

超声分散, 缓慢滴加过硫酸铵溶液, 然后过滤、洗涤、干燥, 放入管式炉中充入惰性保护气体(N_2), $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 7 h , 即可得到 $\text{Si-Cu}/(\text{N-C})_x$ 复合负极材料。

1.2 复合材料的结构形貌表征

采用德国 D8-ADVANCE 型 X-射线衍射仪对复合材料进行物相表征。选用铜靶, 连续扫描, 光阑狭缝为 1 mm 。测试参数设置为: 管电压为 40 kV , 管电流为 40 mA , 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。用日本日立公司 S-3400N 型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和日本 HORIBA 公司的 EMAX X 射线能谱仪对制备的样品和电极表面进行形貌及组成表征。

1.3 复合材料的电化学性能测试

按照 8:1:1 的质量比分别称取活性物质、导电材料乙炔黑和水性黏结剂(由羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶组成), 滴加适量体积的去离子水, 混合搅拌成均匀黏稠状的浆料。将制备好的浆料均匀地涂布于铜箔上, 涂布厚度为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。涂布后的铜箔放入温度为 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 10 h , 最后在冲片机上冲成约 $\Phi 14\text{ mm}$ 的极片。将制备的电极转移到充满高纯氩气的手套箱中进行组装, 以金属锂片为对电极, 以 Celgard 2400 为隔膜, 电解液为 1 mol/L LiPF_6 和 $m(\text{EC})/m(\text{DMC}) = 1/2$ 的溶液, 组装成 CR2032 型扣式电池。将组装的电池静置 24 h 后, 进行电化学测试。活性物质基于硅铜碳复合材料计算, 电极中活性物质的密度约为 $1.2\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

采用 LAND 测试系统 CT2001A 对扣式电池进行循环性能和倍率性能测试。循环伏安测试和交流阻抗测试均采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660D 型电化学工作站。循环伏安测试参数设置为: 扫描电压范围为 $0 \sim 2.0\text{ V}$, 扫描速率为 $0.1\text{ mV}/\text{s}$ 。交流阻抗测试参数设置为: 工作频率范围为 $0.01\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$, 交流信号振幅为 0.01 mV 。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物理表征分析

图 1 为单质铜和硅铜合金的 SEM 图。由图 1 (a)可见, 单质铜呈疏松、纤维状的结构, 直径大小分布为 $10 \sim 50\text{ nm}$ 。这种结构不仅有利于电解液的渗透, 还可以缓冲硅材料电化学过程中的体积变化。由图 1 (b)可见, 经过球磨后, 颗粒表面均匀, 这种结构有利于材料在循环过程中机械应力的的释

放, 缓解了硅电极在嵌脱锂过程中的体积效应。由图 1 (c)和图 1 (d)可见, 经过碳层包覆后, 形成均匀的颗粒, 有利于缓解应力, 抑制了硅电极在嵌脱锂过程中的体积效应。随着纳米硅粉量的增加, 合金负极材料会有明显裸露的纳米硅, 电极在循环过程中的电化学性能会迅速衰退。当加入苯胺的量为 0.45 mL 时, 硅铜材料表面包覆均匀, 有利于提高复合负极材料的导电性, 增强复合负极材料与电解液的接触。预期这种电极材料可有效减少副产物的生成, 生成稳定的固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜^[15]。

图 1 单质铜和硅铜合金的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of copper and silicon copper alloy

图 2 为不同放大倍数的 $\text{Si-Cu}/(\text{N-C})_{0.45}$ 复合材料透射电镜图。从图 2 (a)可见, 硅纳米颗粒(黑影)周围包覆着碳层。从图 2 (b)可见, 包覆的碳层有明显的层状结构。 $\text{Si-Cu}/(\text{N-C})_{0.45}$ 复合负极材料使得这种核-壳结构致密、稳定, 大大缓解了硅电极在嵌脱锂过程中的体积膨胀, 有效降低了硅电极在循环过程的接触阻抗, 从而提高硅基电极的电化学性能^[16-17]。

图 3 (a)为 Si 和 Cu 掺杂比例不同时的复合负极材料的 X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱。从图 3 (a)可见, 随着硅的增加, 铜的特征峰强度逐渐减弱, 但 Cu_2O 的峰值逐渐增大。可见材料随着 $n(\text{Si})/n(\text{Cu})$ 的增大并不能生成硅铜合金相, 反而会使 Cu_2O 的含量升高。XRD 结果证明, 通过简单的机械球磨, 并不能形成 Si 和 Cu 的合金相, 只能使单质 Cu 和纳米 Si 混合均匀(本研究定义为不相容合金)。

图 3 (b)为 $\text{Si-Cu}/(\text{N-C})_x$ (x 分别为 0.15 、

图2 Si-Cu/(N-C)_{0.45}的TEM图
Fig. 2 TEM images of Si-Cu/(N-C)_{0.45}

0.30、0.45、0.60和0.75)复合负极材料的XRD谱图.由图3(b)可见,聚苯胺经过700℃,N₂保护煅烧,形成无定型碳,没有碳的特征峰.Si-Cu/(N-C)_x复合负极材料和Si_{1.5}-Cu材料的峰位一致,说明在700℃下煅烧Si-Cu/(N-C)_x并没有生成Si-C惰性相和其他相.在此条件下制备出的Si-Cu/(N-C)_x复合负极材料,硅和铜的特征峰强度增大,归因于过量的聚苯胺自发组成球状,使得单质硅铜裸露出来,从而峰强度增加.当 $x = 0.45$ 时,材料表面均匀包覆一层碳,有利于提高复合负极材料的导电性,增强复合负极材料与电解液的接触,减少副产物的生成,生成稳定的SEI膜,从而使该材料表现出优异的电化学性能和长期循环性能.

图3 不同负极材料的XRD谱图
Fig. 3 XRD patterns of difference anode materials

2.2 复合材料的电化学性能分析

图4(a)为Si和Cu物质的量比分别为0.5:1、1:1、1.5:1、2:1和2.5:1时,合金负极材料在0~2.0V内的循环性能图.负极材料的首次放电比容量分别为732.1、996.8、1018.6、1115.7和1279 mAh/g.第2次放电比容量分别为487.1、606.5、

645.1、598.4 和 573.4 mAh/g. 100 次循环之后, 放电比容量分别为 375.4、444.8、499.2、410.7 和 418 mAh/g. 当硅与铜的物质的量比为 1.5:1 时, 合成的负极材料在 100 次循环后, 放电比容量依然有 499.2 mAh/g, 容量保持率为 77.38%. 每次循环的容量衰减率仅为 0.22%, 该负极材料表现出最佳的循环性能. 这是由于金属 Cu 经过简单的机械球磨后, 惰性组分 Cu 能够有效地包覆在 Si 表面, 形成互不相容合金, 在一定程度上缓解了硅电极的体积效应, 提高了硅负极材料的循环稳定性. 通过在 0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.50 和 0.05 mA/cm² 电流密度下进行测试, 探讨在不同电流密度下, 材料放电比容量及容量保持率的变化, 发现硅与铜的物质的量比为 1.5:1 时, 具有最佳的倍率性能, 见图 4 (b).

图 4 (c) 为 Si-Cu/(N-C)_x (x 分别为 0.15、0.30、0.45、0.60 和 0.75) 复合负极材料在 0 ~ 2.0 V 内的循环性能图. 从图 4 (c) 可见, 复合负极材料的首次放电比容量分别为 1 430.9、1 368.3、1 147.7、1 052.1 和 880.7 mAh/g. 第 2 次放电比容量分别为 994.2、1 052.2、972.6、826.5 和 640.7 mAh/g. 100 次循环之后, 放电比容量分别为 671.1、802.2、857.9、571.5 和 447.9 mAh/g. 在 100 次循环后 Si-Cu/(N-C)_{0.45} 的容量仍高达 857.9 mAh/g, 容量保持率为 88.2%, 表现出最佳的循环性能. 首次放电效率和容量保持率都是随着碳含量的增加先增大后减小, 规律一致. 碳材料中氮掺杂通常以 3 种形式存在, 石墨化氮对碳基材料的电子导电性有很大贡献, 而吡咯氮和吡啶氮可以为锂离子存储提供活性位点. 当 Si-Cu/(N-C)_x 中 x 为 0.15 和 0.30 时, 因聚苯胺加入量不足和前驱体分散不均匀, 使得化学原位聚合时硅铜前驱体未能均匀包覆, 虽然首次放电比容量高, 但裸露部分的硅铜电极材料迅速降低了容量保持率. 当 Si-Cu/(N-C)_x 中 x 为 0.60 和 0.75 时, 过量的聚苯胺自身组装成球, 使得单质铜纳米硅裸露, 导致电极材料的比表面积大和嵌脱锂过程中机械应力释放不均, 生成结构不稳定的 SEI 薄膜, 使得活性材料从集流体表面脱落, 导致容量衰减.

图 4 (d) 为 Si_{1.5}-Cu/(N-C)_x (x 分别为 0.15、0.30、0.45、0.60 和 0.75) 复合负极材料在 0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.50 和 0.05 mA/cm² 电流密度下的循环性能图. 当电流密度较小时, 复合

(a) Si_{1.5}-Cu 在 0~2.0 V 内的循环性能

(b) Si_{1.5}-Cu 在不同电流密度下的循环性能

(c) Si-Cu/(N-C)_x 在 0~2.0 V 内的循环性能

(d) Si-Cu/(N-C)_x 在不同电流密度下的循环性能

图 4 不同负极材料的循环性能

Fig. 4 Cycle performance of difference anode materials

材料的放电比容量较高,随着电流密度的增大,放电比容量随之降低.当电流密度回到 0.05 mA/cm^2 时, $\text{Si}_{1.5}\text{-Cu}/(\text{N-C})_x$ (x 分别为 0.15、0.30、0.45、0.60 和 0.75) 复合负极材料的放电比容量也大大提高,容量恢复率均在 90% 以上,和初始时的容量大约一致.其中, x 为 0.45 时,放电比容量恢复率高达 98.48%,表现出良好的倍率性能.小电流密度循环可以充分激活材料,提高材料的利用率,从而提高放电比容量;大电流密度会导致电极电解液界面吸附大量的电解质离子,从而产生浓差极化,使锂离子的扩散速率远低于电子的定向移动速率,引起电压滞后,导致电极比容量下降.当电流回到 0.05 mA/cm^2 时,极化减小,锂离子的扩散速率和电子的定向移动速率相当,显示出较高的比容量.

图5对比了 Si、 $\text{Si}_{1.5}\text{-Cu}$ 和 $\text{Si}_{1.5}\text{-Cu}/(\text{N-C})_{0.45}$ 负极材料的首次充放电曲线,发现 $\text{Si}_{1.5}\text{-Cu}$ 和 $\text{Si}_{1.5}\text{-Cu}/(\text{N-C})_{0.45}$ 材料在 0.75 V 处存在还原平台.这归因于 Cu_2O 向单质 Cu 的转化,表明 Cu_2O 在电化学过程中存在嵌脱锂反应,在一定程度上降低了该类负极材料的首圈库伦效率和放电比容量.

图5 不同负极材料的首次充放电曲线

Fig. 5 The initial charging/discharging curves of different anode materials

通过循环伏安分析了化学反应过程,结合图6(a)和图6(b)可知,当 $x = 0.45$ 时,首次阴极扫描过程中,0.5 V 左右有个很宽的宽峰,该宽峰在后续扫描过程中并没有出现,因此可以认为电解液在该电位附近发生了还原分解,表明 SEI 膜的形成. $\text{Si}_{1.5}\text{-Cu}$ 合金负极材料的循环伏安曲线在 0.5 V 同样出现宽峰,且在后续循环中继续存在,说明这

种含氮掺杂碳的 $\text{Si-Cu}/(\text{N-C})_{0.45}$ 在一定程度上抑制了 $\text{Si-Cu}/(\text{N-C})_{0.45}$ 电极与电解液界面反应生成 SEI 膜过程中的副反应.此外,氮掺杂可抑制 SEI 膜表面的团聚,提高电极表面 SEI 膜的均匀度和致密度,从而形成了稳定的 SEI 薄膜^[18-19].另外, $\text{Si-Cu}/(\text{N-C})_{0.45}$ 在 0.05 V 附近有个还原峰,该峰对应于锂嵌入晶体硅中形成非晶态 Li_xSi .阳极扫描过程中在 0.35 V 和 0.50 V 附近出现两个峰,分别对应锂的嵌脱过程及非晶态 Li_xSi 向晶态硅转变的过程^[20-21].0.05 V 的还原峰在后续扫描过程中无明显移动,而图6(a)明显看到峰位的移动,证明这种氮掺杂碳包覆的 $\text{Si-Cu}/(\text{N-C})_x$ 复合负极材料有良好的可逆性.

图6 循环伏安曲线

Fig. 6 CV curves of the electrode

硅和铜的物质的量比分别为 0.5:1、1:1、1.5:1、2:1 和 2.5:1 时, Si-Cu 负极材料在开路电压时的交流阻抗谱图见图7(a).其中, Z' 和 Z'' 分别表示阻抗的实部和虚部.阻抗谱由一段半圆弧和一条斜线组成,随着 Si 的增多,半圆弧的半径逐渐增

大. 从图 7 (a) 可知, Si 和 Cu 的物质的量比分别为 0.5:1、1:1、1.5:1、2:1 和 2.5:1 时, 复合材料的阻值分别为 52.6、175.1、226.2、286.4 和 366.2 Ω . 表明随着 Si 含量的增加, 材料的导电性降低, 从而增加电极材料相间接触阻抗. 图 7 (b) 为 $\text{Si}_{1.5}\text{-Cu}/(\text{N-C})_x$ (x 分别为 0.15、0.30、0.45、0.60 和 0.75) 复合负极材料在开路电压时的交流阻抗曲线. 在开路电压时, 电极未发生嵌锂反应, 电极表面电荷的传输以及锂离子的迁移均未发生, 因此只存在溶液阻抗和相间接触阻抗. 曲线主要由高频区半径较大的半圆弧和低频区的斜线组成, 高频区的半圆弧表示为相间接触阻抗, 低频区的斜线的斜率表示为溶液阻抗^[22-23]. 随着 x 的增加, 高频区半圆弧的半径依次减小, 这是因为随着碳含量的增加, 电极材料的导电提高, 相间接触电阻变小. 低频区斜线的斜率先变大再变小, 表明适当的碳层包覆有利于降低溶液电阻, 从而增大锂离子在电极材料中的扩散.

图 7 材料的交流阻抗曲线

Fig. 7 Nyquist plots of the electrodes

结 语

采用化学还原法、机械球磨法和原位聚合法, 制备出 Si-Cu 和 Si-Cu/N-C 复合负极材料. 对所合成的材料进行物理表征和电化学分析. 研究结果表明, 铜能够有效提高导电性并缓解体积膨胀效应, 保持了电极结构的稳定性, 有效降低了电极材料接触阻抗值的变化幅度. 采用聚苯胺制备 Si-Cu/N-C 复合负极材料, 氮掺杂碳层的引入能明显提高电化学性能, 提高复合材料的导电性, 减少材料间的接触阻抗. 此外, 氮掺杂碳包覆层增加了表面储锂的活性点, 有利于生成稳定的固体电解质膜. 研究结果为硅基材料的产业化提供了新思路.

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (2020A1515010379); 深圳市基础研究计划资助项目 (JCYJ20180305125729925)

作者简介: 龚露露 (1988—), 湖北航天化学技术研究所工程师. 研究方向: 功能新材料研发. E-mail: city198830@126.com

引 文: 龚露露, 罗国旗, 姚 俊, 等. 高性能硅铜合金负极材料的制备及性能研究 [J]. 深圳大学学报理工版, 2021, 38(3): 272-279.

参考文献 / References:

- [1] CHEN Huanhui, HE Jiao, LI Yongliang, et al. Hierarchical $\text{CuOx-Co}_3\text{O}_4$ heterostructure nanowires decorated on 3D porous nitrogen-doped carbon nanofibers as flexible and free-standing anodes for high-performance lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 7691-7700.
- [2] HUANG Moujie, CHEN Huanhui, HE Jiao, et al. Ultra small few layer MoS_2 embedded into three-dimensional macro-micro-mesoporous carbon as a high performance lithium ion batteries anode with superior lithium storage capacity [J]. Electrochimica Acta, 2019, 317: 638-647.
- [3] WAAG W, FLEISCHER C, SAUERDirk U. Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2014, 258: 321-329.
- [4] WU Hui, CHAN G, CHOI J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control [J]. Nat Nanotechnol, 2012, 7: 310-315.
- [5] LIAO Chenbo, XU Qingkai, WU Chaolu, et al. Core-shell nano-structured carbon composites based on tannic acid for

- lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 17215-17224.
- [6] 尹小龙. Si/Cu/N-C 复合负极材料的制备及电化学性能研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2015.
- YIN Xiaolong. Preparation and electrochemical properties of Si/Cu/N-C composite anode materials [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2015. (in Chinese)
- [7] YANG Yang, LI Jiaqi, CHEN Dingqiong, et al. Binder-free carbon-coated silicon-reduced graphene oxide nanocomposite electrode prepared by electrophoretic deposition as a high-performance anode for lithium-ion batteries [J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3: 757-763.
- [8] MESCIERIAKOVAS A, MURASHKO K, ALATALO S M, et al. Influence of induction-annealing temperature on the morphology of barley-straw-derived Si@C and SiC@graphite for potential application in Li-ion batteries [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31: 335709.
- [9] LI Xifei, GENG Dongsheng, ZHANG Yong, et al. Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13: 822-825.
- [10] YANG Ze, SHEN Xiangyan, WANG Ning, et al. Graphdiyne containing atomically precise N atoms for efficient anchoring of lithium ion [J]. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2018, 11: 2608-2617.
- [11] SHIN W H, JEONG H M, KIM B G, et al. Nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes for lithium storage with extremely high capacity [J]. *Nano letters*, 2012, 12: 2283-2288.
- [12] YUE Bing, MA Yanwen, TAO Haisheng, et al. CN_x nanotubes as catalyst support to immobilize platinum nanoparticles for methanol oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18: 1747-1750.
- [13] WU Y P, JIANG C Y, WAN C R, et al. Nitrogen-containing polymeric carbon as anode material for lithium ion secondary battery [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77: 1735-1739.
- [14] BULUSHVA L G, OKOTRUB A V, KURENYA A G, et al. Electrochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotube anode in Li-ion batteries [J]. *Carbon*, 2011, 49: 4013-4023.
- [15] PALLAVI V, PASCAL M, PETR N. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 6332-6341.
- [16] MI Hongwei, YANG Xiaodan, LI Yongliang, et al. Self-healing silicon-sodium alginate-polyaniline composites originated from the enhancement hydrogen bonding for lithium-ion battery: A combined simulation and experiment study [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 749-758.
- [17] MI Hongwei, YANG Xiaodan, LI Yongliang, et al. A self-sacrifice template strategy to fabricate yolk-shell structured silicon@void@carbon composites for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 103-109.
- [18] TOKUR M, ALGUL H, OZCAN S, et al. Closing to Scaling-up high reversible Si/rGO nanocomposite anodes for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 216: 312-319.
- [19] XIAO Lisong, SEHLEIER Y H, DOBROWOLNY S, et al. Si-CNT/rGO nanoheterostructures as high-performance lithium-ion-battery anodes [J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2: 1983-1990.
- [20] LI Bo, LI Shixiong, JIN Ying, et al. Porous Si@C ball-in-ball hollow spheres for lithium-ion capacitors with improved energy and power densities [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 21098-21103.
- [21] LI Weiqun, CAO Ke, WANG Hongtao, et al. Carbon coating may expedite the fracture of carbon-coated silicon core-shell nanoparticles during lithiation [J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 5254-5259.
- [22] CHEN Huanhui, DENG Libo, LUO Shan, et al. Flexible three-dimensional heterostructured ZnO-Co₃O₄ on carbon cloth as free-standing anode with outstanding Li/Na storage performance [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165: A3932-A3942.
- [23] CHEN Huanhui, HE Jiao, KE Guanxia, et al. MoS₂ nanoflowers encapsulated into carbon nanofibers containing amorphous SnO₂ as an anode for lithium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 16253-16261.

【中文责编: 坪梓; 英文责编: 远鹏】