

## Kerf-loss silicon encapsulated with Zn/N co-doped carbon as anode material for lithium ion batteries

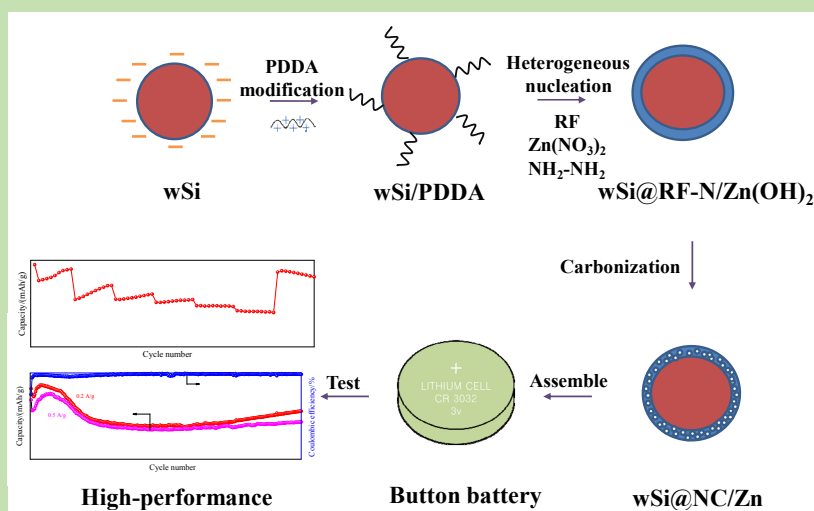
Qiqi ZHOU<sup>1,2</sup>, Xuzhong GONG<sup>1,2</sup>, Zhi WANG<sup>1,2\*</sup>, Junhao LIU<sup>1\*</sup>

1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China  
2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Because there is still a long way to go before kerf-loss silicon can be reused for solar-grade feedstock, which requires that the purity of silicon reaches at least 6 N, it is meaningful and feasible to apply the kerf-loss silicon to the raw material for anode material used in lithium-ion batteries. In this work, the kerf-loss silicon encapsulated with Zn/N co-doped carbon mesoporous core-shell structure had been rationally designed and constructed. PDDA acts as a "glue" to bond phenolic resin and Si. It was believed that the introduction of

PDDA can solve the problem that the heterogeneous nucleation of phenolic resin can not be realized on the surface of kerf-loss silicon, which may be caused by the larger scale and irregular morphology of kerf-loss silicon. The co-doping of Zn and N improved the conductivity of the wSi@NC/Zn-2 electrode and inhibited the occurrence of side-reaction. At the same time, the carbon shell could alleviate the huge volume expansion and accelerate the transportation of Li-ion. Thanks to the co-doping of Zn and N and the porous carbon shell, the obtained wSi@NC/Zn-2 electrode delivered a reversible capacity of 1392 mAh/g after 300 cycles at a current density of 0.2 A/g. When tested at a heavier current at 0.5 A/g, the wSi@NC/Zn-2 electrode still exhibited a reversible specific capacity of 1082 mAh/g. At the same time, the wSi@NC/Zn-2 electrode also showed a pretty good rate of performance. When tested at 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 and 0.5 A/g, reversible capacities of ~1704, 1345, 1157, 1038, 884, 752 and 1638 mAh/g were obtained. Once the current density returned back to the initial value, namely 0.5 A/g, the reversible capacity could reach 96% of initial discharge capacity, showing good capacity recovery capability.

**Key words:** kerf-loss silicon; lithium ion battery anode materials; Si/C anode; co-doping



收稿: 2020-04-28, 修回: 2020-07-03, 网络发表: 2020-07-25, Received: 2020-04-28, Revised: 2020-07-03, Published online: 2020-07-25  
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2018YFC1901801); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51934006)  
作者简介: 周琪琪(1995-), 女, 河北省迁安市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: qqzhou@ipe.ac.cn; 通讯联系人, 王志, E-mail: zwang@mail.ipe.ac.cn; 刘俊昊, E-mail: jhliu@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 周琪琪, 公旭中, 王志, 等. Zn/N 共掺杂碳全包覆切割废硅料用于锂离子电池负极材料. 过程工程学报, 2021, 21(6): 713-723.  
Zhou Q Q, Gong X Z, Wang Z, et al. Kerf-loss silicon encapsulated with Zn/N co-doped carbon as anode material for lithium ion batteries (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(6): 713-723, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220143.

# Zn/N 共掺杂碳全包覆切割废硅料用于锂离子电池负极材料

周琪琪<sup>1,2</sup>, 公旭中<sup>1,2</sup>, 王志<sup>1,2\*</sup>, 刘俊昊<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所, 中科院绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

**摘要:**为使光伏切割废硅料再生用于锂离子电池负极材料,设计了一种一步法实现 Zn/N 共掺杂碳全包覆切割废硅料的复合结构电极材料。利用 PDDA 络合剂“桥连”作用,解决了酚醛树脂无法在尺寸较大、形貌不规则的切割废硅料表面成核生长的问题。设计的复合结构缓解了硅在充放电循环过程中巨大的体积膨胀,同时提高了材料的导电性。获得的 wSi@NC/Zn-2 电极在 0.2 A/g 的电流密度下循环 300 圈后具有 1392 mAh/g 的容量保持,在 0.5 A/g 大电流密度下循环 300 圈仍有 1082 mAh/g 的可逆容量,还具有优异的倍率性能。

**关键词:**光伏切割废硅料;锂离子电池负极材料;硅碳负极;共掺杂

中图分类号: TM912; X705

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)06-0713-11

## 1 前言

锂离子电池因能量密度高、循环寿命长和安全性好等优点被广泛应用于能源产业和可携带电子产品领域,上述领域对锂离子电池“高能量密度”的要求最为突出<sup>[1]</sup>。然而目前商用石墨负极理论比容量仅 372 mAh/g,远不能满足大规模储能器件和电动汽车的要求<sup>[2]</sup>。硅用作锂离子电池负极材料时在室温下能发生合金化反应生成  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ,理论比容量高达 3579 mAh/g,同时较低的嵌锂电位和自然界丰富的储量使硅成为最受瞩目的下一代商用锂离子电池负极材料<sup>[3]</sup>。

过去几十年里,太阳能产业的发展极大地促进了太阳能级晶体硅锭(purity $\geq 6\text{N}$ )的生产。截止 2019 年,全球太阳能发电装机容量约 71 GW,需使用四十万吨硅锭原料(ITRPV, 2019)。太阳能级电池板是由金刚线切割太阳能级晶体硅锭获得,生产过程中会产生 40%的切割废硅料。目前针对切割废硅料的循环利用尚处于初级阶段。常用切割硅废料的回收方法有热磁控溅射法<sup>[4]</sup>、真空感应炉煅烧法<sup>[5]</sup>、定相凝固法<sup>[6]</sup>、酸浸法<sup>[7]</sup>等。由于对原料硅的纯度要求较光伏电池等相对低,将处理后的切割废硅料用于锂离子电池负极材料引起了学者的广泛关注。然而硅本征电导率低,且在嵌锂时发生合金化反应会造成高达 300%的体积膨胀<sup>[8,9]</sup>,如此巨大的体积膨胀在循环过程中会造成硅颗粒粉碎、SEI 膜破碎及重复生成,导致电解液不断消耗、容量迅速衰减。为解决上述问题,针对硅结构调控开展了大量工作。纳米化和复合化是最常用且有效的策略。将硅降低至纳米尺度能有

效缩短锂离子传输距离和释放体积应力,是缓解硅体积膨胀的关键条件,与碳等材料复合能进一步提升硅负极的机械稳定性和导电性,维持电极的循环稳定性<sup>[10-12]</sup>。

研究表明,将硅分散于碳基质中能缓解硅的体积膨胀,提高材料的导电性<sup>[13-16]</sup>。制备硅碳负极的关键是实现硅与碳的均匀复合和硅碳间的强结合。硅碳材料结合的方法有多种,如气相沉积法<sup>[17]</sup>、石墨烯包覆法<sup>[18]</sup>等。此类方法复杂且成本较高,不适用于切割废硅料的改性。考虑到切割废硅料的不规则形貌和尽可能降低成本,使用切割废硅料制备硅碳负极材料应遵循简便、经济、有效的原则。采用原位生长法对硅实现碳包覆能在硅表面生成完全、均匀的包覆层,实现硅在碳材料内的均匀分散,且相比于物理混合能增大硅与碳材料的接触面积,进一步增强硅表面的导电性。

本工作针对切割废硅料尺寸较大、不规则的形貌特点,设计了一种一步法实现 Zn/N 双掺杂碳全包覆的硅材料策略。实验过程中, PDDA 的使用解决了负电性的无定型碳无法在尺寸较大、表面同为负电位的硅表面异相成核生长的问题。PDDA 降解生成的氨基能够与硅表面的羟基和无定型碳的羧基、羟基结合,桥连硅与碳,提升硅碳界面结合力,构建稳定的锂离子扩散通路。Zn/N 双掺杂进一步提高材料的导电性,抑制硅副反应的发生。制得的材料在 0.5 A/g 的大电流密度下循环 300 圈后仍能维持 1082 mAh/g 的可逆比容量,同时表现出优异的倍率性能。

## 2 实验

## 2.1 材料与试剂

切割废硅料由平顶山易成新材料股份有限公司提供。邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、六水硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六水氯化钴 $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 、尿素 $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})$ 、甲醛 $(\text{CH}_2\text{O})$ 、间苯二酚 $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)$ 、乙二胺 $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)$ 均为分析纯, 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氨水 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \geq 28\% \text{ NH}_3 \text{ in } \text{H}_2\text{O})$ 和乙醇 $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ 均为分析纯, 购于北京化工厂。

## 2.2 实验设备与分析仪器

电子天平(FA604G, 常州万泰天平仪器有限公司), 超声波清洗器(KQ-600G, 上海越众仪器设备有限公司), 恒温磁力搅拌水浴锅(SHJ-A4, 常州市亿能实验仪器厂), 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9145A, 上海一恒科学仪器有限公司), 手套箱(SUPER, 米开罗那有限公司), 电池测试系统(CT2007A, 武汉蓝电电子股份有限公司), 电化学工作站(CHI660e, 上海辰华仪器公司)。

series ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱(美国 PerkinElmer 公司), Hitachi S4800 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司), FEI Tecnai F20 透射电子显微镜(日本 JEOL 公司), AXS D8 Advance Diffractometer 型 X 射线粉末衍射法(德国 Bruker 公司), ViaReflex 拉曼光谱(德国 Bruker 公司), 热重分析(DTG-60AH, 日本岛津公司), Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS, 美国 Thermo 公司), BET(Brunauer-Emmett-Teller)和 BJH 测试(Barrett-Joyner-Halenda, 美国康塔公司)

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 材料的制备方法

废硅料预处理: 废硅料的预处理分球磨和酸洗两个步骤。首先以 400 r/min 的转速球磨废硅料 10 h, 再用 5wt% 的氢氟酸酸洗 5 min 去除 Si 表面部分氧化层和金属杂质, 最后加入 5wt% 的盐酸常温反应 4 h。

wSi@NC/Zn-1 的制备: 取 0.5 g 预处理后的废硅料和 0.1 g CTAB、0.4 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1 g 间苯二酚、1 mL 氨水分散于 200 mL 无水乙醇和 400 mL 去离子水的混合溶液中, 超声 1 h 后磁力搅拌, 磁力搅拌过程加入 1.5 mL 甲醛和 1.5 mL 乙二胺, 随后在 35 °C 的恒温水浴中反应 20 h。抽滤收集, 用去离子水洗涤三次。并在 70 °C 的鼓风干燥箱中干燥 10 h。最后在氮气气氛中 800 °C 下煅烧 2 h 即获得复合材料 wSi@NC/Zn-1。

wSi@NC/Zn-2 的制备: 首先利用 PDDA 对预处理后的废硅料进行表面改性。取 0.5 g 预处理后的废硅料和 1.5 mL PDDA 分散于 200 mL 去离子水(DI)中, 超声

1 h 后磁力搅拌 6 h, 离心收集, 去离子水洗涤三次。然后是无定型碳在硅表面上的成核生长。将上步处理后的硅粉、0.4 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1 g 间苯二酚、1 mL 氨水分散于 200 mL 无水乙醇和 400 mL 去离子水的混合溶液中, 超声 1 h 后磁力搅拌。搅拌过程加入 1.5 mL 的甲醛和 1.5 mL 乙二胺, 随后 35 °C 恒温水浴锅反应 20 h。抽滤收集, 去离子水洗涤三次。70 °C 鼓风干燥箱干燥 10 h, 记为 wSi@RF-N/Zn(OH)<sub>2</sub>。最后氮气气氛中 800 °C 煅烧 2 h 即获得复合材料 wSi@NC/Zn-2。

### 2.3.2 材料表征方法

原料中金属元素的含量通过电感耦合等离子体发射光谱测得。扫描电子显微镜和透射电子显微镜(加速电压为 200 kV)观测材料的形貌。X 射线粉末衍射法表征物相组成(Cu-K $\alpha$  辐射, 40 mA, 40 kV)。拉曼光谱分析碳元素的成分结构, 检测光源波长为 532 nm。材料的热重分析在空气中进行, 加热速率 10 °C/min。材料表面元素的化学价态由 X 射线光电子能谱仪确定。材料的比表面积和孔径分布分别由 BET 和 BJH 测得。

### 2.3.3 电池的组装与电化学性能测试

本研究组装的是以金属锂为对电极的 CR2032 型纽扣半电池, 整个组装过程在充满氩气的手套箱内完成。70wt% 所制活性材料、20wt% 炭黑和 10wt% PVDF 均匀分散混合于 N-甲基-2-吡咯烷酮中, 再将制得的混合浆料均匀涂覆于铜箔上。120 °C 真空干燥 12 h, 干燥裁剪后即得电池材料。隔膜型号为 Celgard 2400。1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  溶于等体积的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DEC)中, 即制得电解液。

在电池测试系统上进行恒电流放电/充电循环测试, 电压测试范围为 0.01~3.0 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )。使用电化学工作站进行循环伏安测试, 扫速为 0.1 mV/s。

## 3 结果与讨论

### 3.1 wSi@NC/Zn-1 复合结构表征与电化学性能分析

#### 3.1.1 原料的表征

图 1 为废硅料形貌预处理前和预处理后的形貌照片。由图可发现, 废硅料为尺寸几微米的片层结构, 且粒度不均匀。酸洗前后金属元素含量如表 1 所示。EDS 能谱得出原料中 Si, O, Fe, C 的含量如表 2 所示。如此高的表面氧含量源于表面氧化。由表 1 可知, 原料的主要金属杂质为 Fe。金属杂质主要来源于切割过程, 存在于硅的表面或以独立的颗粒存在。少量的金属杂质对硅表面的导电性起积极作用<sup>[19]</sup>。

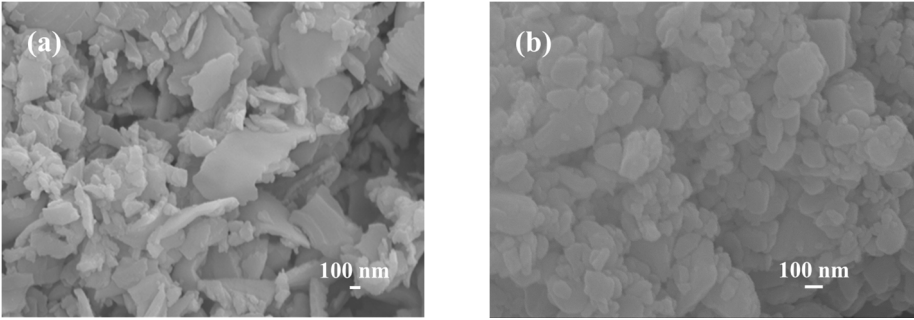


图 1 切割废硅料预处理前后的扫描电镜照片  
Fig.1 SEM images of raw materials from kerf-loss silicon slicing process before and after post treatment

表 1 废料硅酸洗前后金属元素含量

Table 1 Metal contaminants of waste silicon before/after leaching

Element	Content/wt%							
	Fe	Al	Ca	Ti	Ni	Cr	Cu	Mn
Before leaching	0.0270	0.0118	0.00278	0.00025	0.00596	0.00113	0.00974	0.00932
After leaching	0.0082	0.0024	0.000731	0.00011	0.000899	0.00051	0.00184	0.00155

表 2 废料硅元素含量

Table 1 Weight percent of elements in kerf-loss silicon

Element	Si	O	Fe	C
Content/wt%	94.1	5.5	0.03	0.93

3.1.2 wSi@NC/Zn-1 复合结构表征与电化学性能分析

在商业纳米硅粉表面原位生长酚醛树脂的方法已相对成熟<sup>[20–22]</sup>。但当将其用于形貌不规则、且尺寸较大的切割废硅料时，酚醛树脂无法在废硅料表面原位包覆生长。如图 2(a)和 2(b)所示，wSi@NC/Zn-1 材料中，尺寸约为 500~1000 nm 的酚醛树脂球独立成核生长，并未与废硅料形成包覆型复合结构。图 2(c)中未发现硅的晶格条纹，仅能观察到无定型碳的存在。图 2(d)的能谱图进一步证明了酚醛树脂独立成核生长，并未实现碳包覆硅的复合结构。这种现象可能是因为相比于纳米硅粉，微米级废硅料尺寸大，表面能小，即微米级废硅料表面吸附力小，为酚醛树脂提供的成核位点较少。而且废硅料表面由于氧化层的存在，表面 Zeta 电位为负<sup>[23]</sup>，酚醛树脂也呈电负性，从而导致二者电性相斥，废硅料表面无法吸附酚醛树脂在其表面成核、交联生长。wSi@NC/Zn-1 材料中硅裸露于电解液中，且无缓冲结构，无法作为稳定的锂离子电池负极材料。

3.2 wSi@NC/Zn-2 复合结构表征与电化学性能分析

3.2.1 wSi@NC/Zn-2 复合结构表征

为解决无定型碳无法在切割废硅料表面异相成核生长的问题，选用聚阳离子电解质 PDDA 为络合剂。图 3 为 wSi@NC/Zn-2 的制备过程。呈正电性的 PDDA 通过静电自组装对表面电性为负的硅进行表面改性，使硅

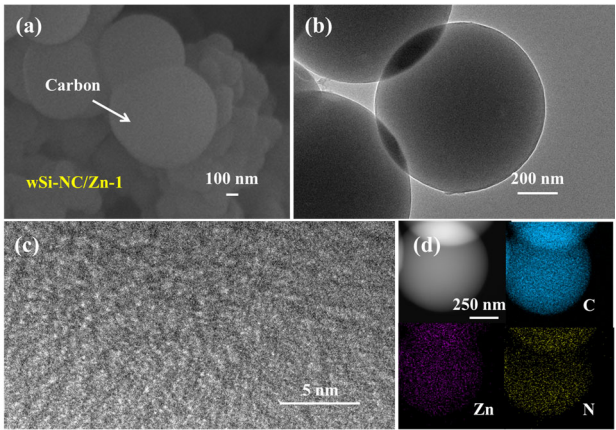


图 2 wSi@NC/Zn-1 的材料表征 (a)扫描电镜图; (b)透射电镜图; (c)高分辨透射电镜图; (d)扫描电镜图与对应的能谱图

Fig.2 Material characterization of wSi@NC/Zn-1 (a) SEM image; (b) TEM image; (c) HRTEM image; (d) SEM image and the corresponding EDX mapping

表面带正电。PDDA 在水溶液中会发生霍夫曼降解反应生成氨基，与硅表面的羟基和酚醛树脂的羟基、羧基形成氢键，发生强有力的结合和交联反应<sup>[24]</sup>。在接下来的酚醛树脂生长过程中，通过 PDDA 的“桥连”作用实现酚醛树脂在硅表面的原位包覆、交联生长。在这一步骤中，加入的乙二胺会与酚醛树脂反应生成苯并噁嗪(PB)，对酚醛树脂进行氮掺杂<sup>[25]</sup>。加入的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  在氨水存在的碱性环境下会水解生成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，通过静电吸



引嵌入到酚醛树脂内。在之后的碳化过程中,部分锌挥发造成介孔结构<sup>[26]</sup>,剩余的锌以单质和氧化态的形式继

续存在于碳结构中。

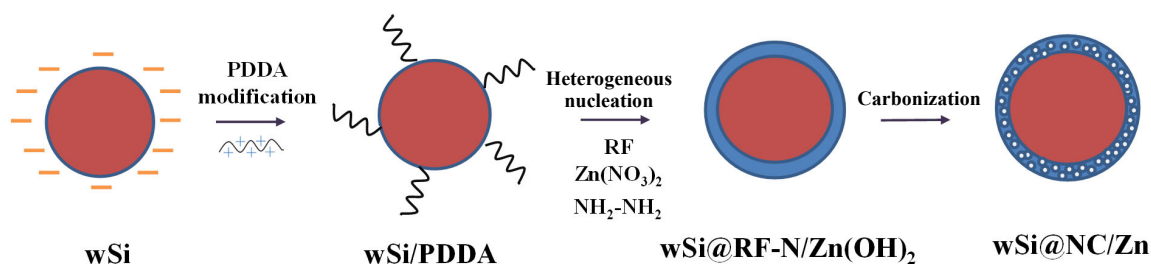


图 3 wSi@NC/Zn-2 的制备过程

Fig.3 The formation process of wSi@NC/Zn-2

图 4 是制得的 wSi@NC/Zn-2 材料的形貌表征。图 4(a)显示 wSi@NC/Zn-2 形貌均匀,基本保持了预处理后废硅料的形貌。由图 4(b)能谱图可知, Si 和 C 均匀复合且 Si, Zn, C, N 元素均匀分布。掺杂 N 原子尺寸小于 C 原子,且电负性更强,有利于提高材料导电性,增强材料的储锂电化学活性<sup>[27]</sup>。

透射电镜图和高分辨透射电镜图进一步证明了对切割废硅料完全而均匀的包覆及 Zn/N 元素均匀共掺

杂的实现。图 5(a)透射电镜图表明,切割废硅料被包裹于碳壳内部,碳层厚度约 60~100 nm。图 5(c)中元素分布与图 5(b)中材料的轮廓一致,结合图 6 中存在的硅晶格条纹,可以得出切割硅废料被完全包覆于碳壳中。

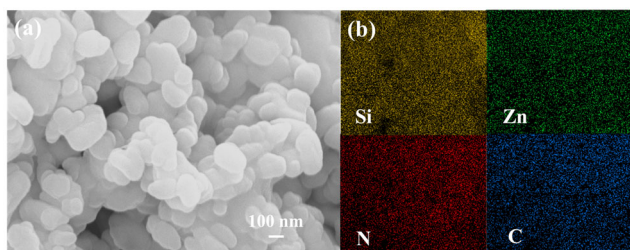


图 4 wSi@NC/Zn-2 的材料表征 (a)扫描电镜图; (b)能谱图

Fig.4 Material characterization of wSi@NC/Zn-2 (a) SEM image; (b) EDX mapping

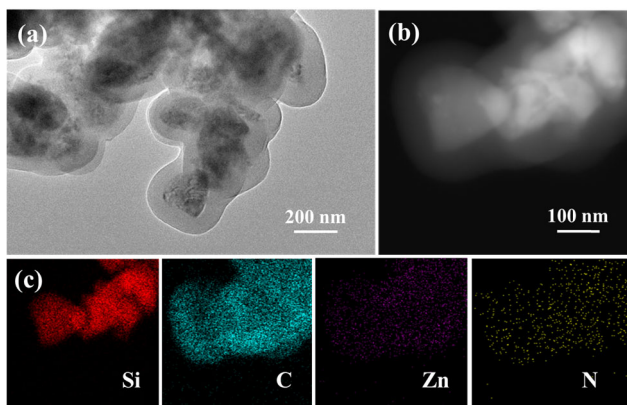


图 5 wSi@NC/Zn-2 的材料表征 (a)透射电镜图; (b)透射电镜图; (c)能谱图

Fig.5 Material characterization of wSi@NC/Zn-2 (a) TEM image; (b) TEM image; (c) EDX mapping

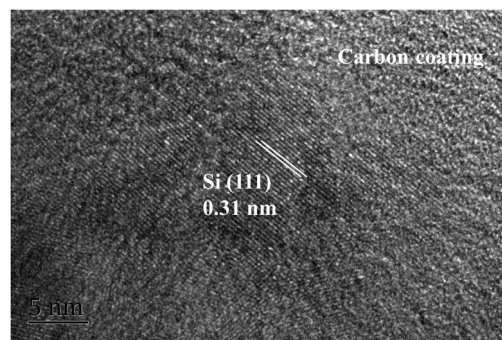


图 6 wSi@NC/Zn-2 的高分辨透射电镜图

Fig.6 HRTEM image for wSi@NC/Zn-2

为进一步了解材料的组成特征,对材料进行 XRD、Raman 光谱、XPS、TGA 及 BET 测试。wSi@NC/Zn-2 的 XRD 图谱见图 7(a),位于 28.5°、47.4°和 56.2°的尖锐峰为晶体硅的衍射峰(JCPDS card, No.27-1402)。XRD 图谱中不存在 ZnO 或 Zn 的特征峰,原因可能是其含量过少<sup>[28]</sup>。位于 20°~30°的宽峰表明硅可能存在晶相和非晶相两种状态,也可能是无定型碳的存在导致。图 7(b)的 Raman 光谱确定了材料中的石墨化度。D 带(1356 cm<sup>-1</sup>)与 G 带(1592 cm<sup>-1</sup>)峰值的比值( $I_D/I_G$ )代表材料中碳材料的石墨化程度<sup>[29]</sup>。wSi@NC/Zn-2 中  $I_D/I_G$  的值为 0.89,表明材料中存在大量的无定型碳<sup>[30]</sup>。TGA 测试能进一步确定材料中碳的比重,由图 7(c)可知材料中总碳含量约为 45%。XPS 图谱用于描述材料表面的化学价态,图 7(d)中的 XPS 全范围光谱证明 Si, Zn, C, N 元素的存在,表明 wSi@NC/Zn-2 中实现了 Zn/N 的有效掺杂。

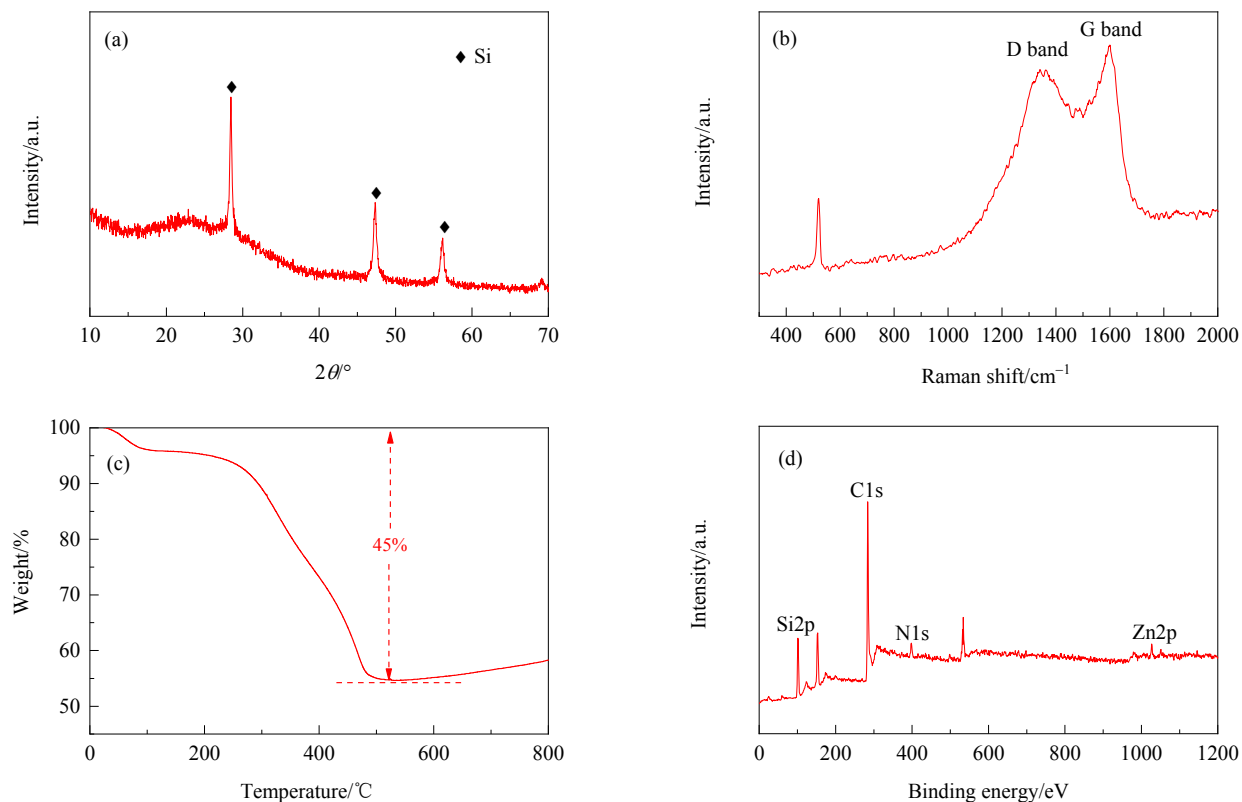


图 7 wSi@NC/Zn-2 的材料表征 (a) XRD 谱; (b) Raman 光谱; (c) 热重曲线; (d) XPS 谱

Fig.7 Material characterization of wSi@NC/Zn-2 (a) XRD pattern; (b) Raman spectrum; (c) TG curve; (d) Full XPS spectrum

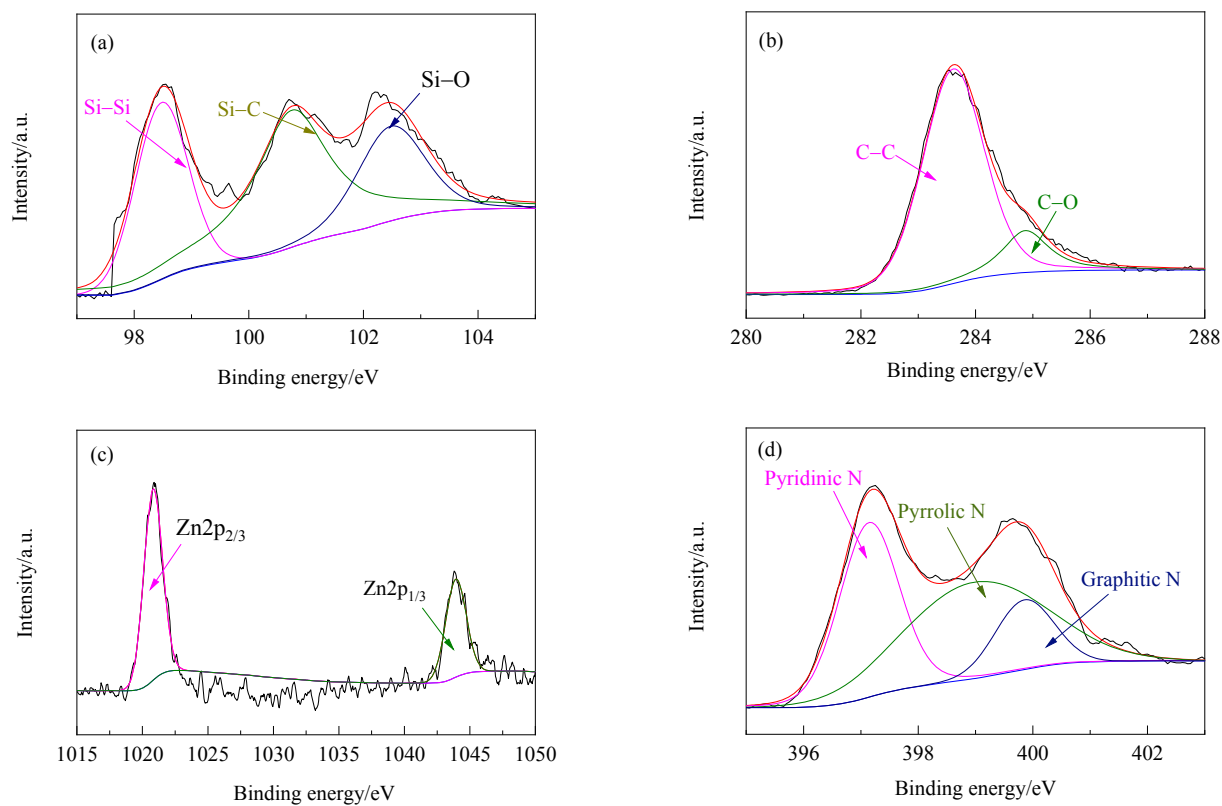


图 8 wSi@NC/Zn-2 的高分辨 XPS 光谱

Fig.8 High resolution XPS spectra of wSi@NC/Zn-2

图 8(a)中的 Si2p 光谱显示位于 98.5, 100.8, 102.5 eV 的三个拟合峰, 表明有 Si-Si 键、Si-C 键及 Si-O 键的存在<sup>[31]</sup>。Si-C 键的存在表明 Si 被碳壳紧密包围, Si-O 键表明了 SiO<sub>x</sub> 层的存在。Si 外部的碳壳和 SiO<sub>x</sub> 层均可防止 Si 与电解液直接接触, 从而减少副反应的发生。图 8(b)中的光谱显示 wSi@NC/Zn-2 中的碳存在无定型碳和石墨化碳两种类型。Zn2p 光谱[图 8(c)]对应典型的 Zn2p<sub>2/3</sub> 和 Zn2p<sub>1/3</sub> 峰, 表明材料中不仅含单质 Zn, 还存

在部分 ZnO。ZnO 可与电解液分解产生的 HF 反应, 抑制 HF 腐蚀硅, 从而提高材料循环稳定性<sup>[28]</sup>。N1s 光谱[图 8(c)]位于 397.1, 399.1 和 399.8 eV 的三个拟合峰, 分别对应于吡啶 N、吡咯 N 和石墨化 N<sup>[32]</sup>。

通过材料的等温氮气吸附/脱附曲线(图 9)可以计算出 wSi@NC/Zn-2 的比表面积为 172.663 cm<sup>3</sup>/g, 孔径分布在 2~6 nm 的范围内, 多为介孔。较大的比表面积和介孔结构可缩短锂离子传输路径, 促进脱/嵌锂进程。

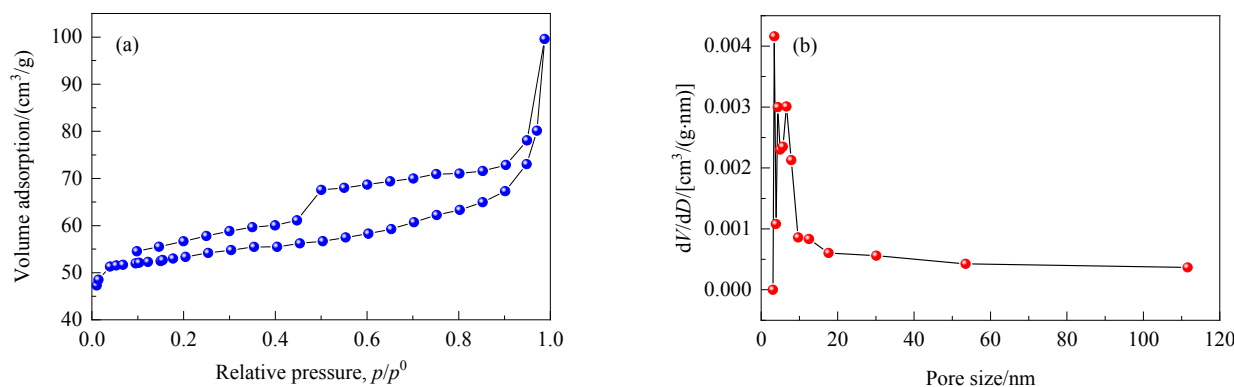


图 9 wSi@NC/Zn-2 复合结构的等温氮气吸附/脱附曲线与孔径分布图

Fig.9 The nitrogen adsorption/desorption isotherm and pore size distribution for wSi@NC/Zn-2

### 3.2.2 wSi@NC/Zn-2 复合结构电化学性能分析

wSi@NC/Zn-2 材料的 Zn/N 共掺杂碳包覆硅结构在脱/嵌锂过程能够缓解硅体积膨胀, 促进锂离子传输, 抑制硅与电解液发生副反应。基于此, 将其作为负极材料组装成锂离子电池, 并对其电化学性能进行测试。图 10(a)为材料初始 5 圈充/放电循环的 CV 曲线(扫速 0.1 mV/s)。第一次放电过程在约 0.64 V 处出现了还原峰, 在后续循环过程中该峰消失, 表明材料表面形成了稳定的 SEI 膜, 避免了电解液的过度消耗<sup>[33]</sup>。放电过程中在 0.04 V 处出现了还原峰, 表示锂离子嵌入硅内形成 Si-Li 合金<sup>[34]</sup>。充电过程中约 0.58 V 处出现的尖锐峰为 Si-

Li 合金脱合金化生成无定型硅的过程<sup>[35]</sup>。随循环次数增加, 该峰面积不断增加, 这是由于材料不断活化导致更多的硅参与脱嵌锂进程。为进一步证明材料的活化过程, 进行了电化学阻抗(EIS)测试, 如图 10(b)所示。材料的 EIS 曲线由一个半圆和一条斜线组成, 半圆的直径代表离子穿越电解质和电极的电荷转移阻抗  $R_{ct}$ <sup>[36]</sup>。wSi@NC/Zn-2 电极循环 5 圈后, 材料的  $R_{ct}$  减小, 说明材料导电性增强, 可能与硅的轻微粉碎有关。被包裹在碳壳内部的硅发生轻微粉碎后颗粒尺寸变小, 缩短了锂离子在碳壳内部的传输距离, 减小了锂离子传输阻抗。

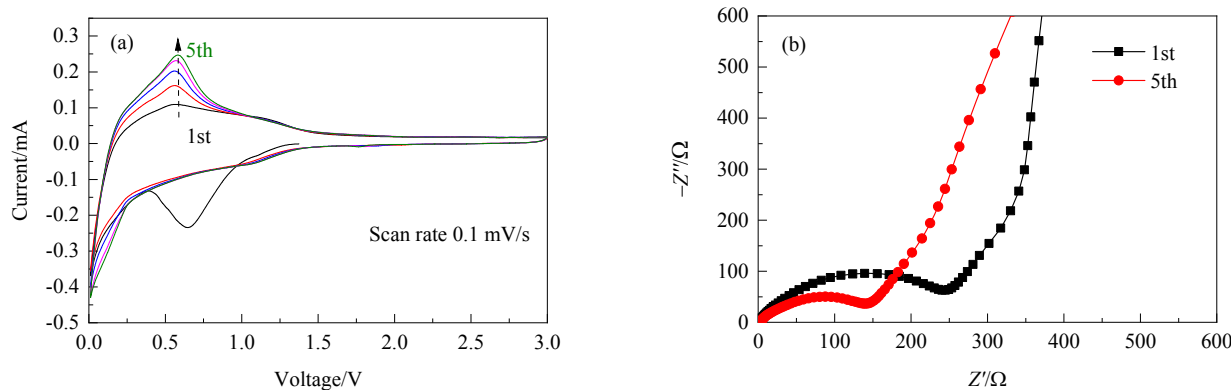


图 10 wSi@NC/Zn-2 的电化学性能 (a) 循环伏安曲线; (b) 未循环过的电极和循环 5 圈后电极的电化学阻抗图

Fig.10 Electrochemical properties of wSi@NC/Zn-2 (a) CV curves; (b) EIS curves of the electrode in fresh state and after 5 cycles

图 11 的电压-充放电曲线中的电压平台与 CV 曲线中的特征峰一致, 再一次证明脱嵌锂过程的载体为硅。另外由图 11 还可得知,  $\text{wSi@NC/Zn-2}$  电极在  $0.5 \text{ A/g}$  电流密度下循环时, 首次库伦效率为  $71.0\%$ , 不可逆容量损失主要来源于不可逆 SEI 膜的生成。

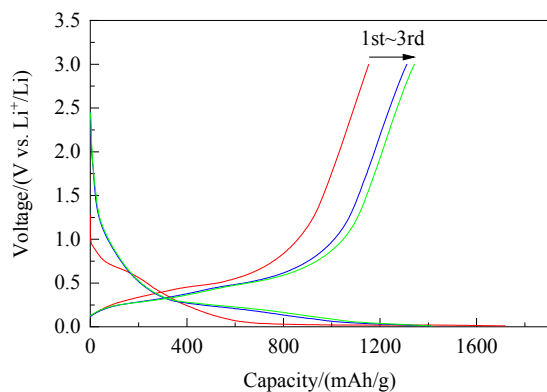


图 11  $\text{wSi@NC/Zn-2}$  的电压-充放电容量图(电流密度  $0.5 \text{ A/g}$ )

Fig.11 Voltage charge and discharge capacity graph of  $\text{wSi@NC/Zn-2}$  at  $0.5 \text{ A/g}$  current density

如图 12 所示, 在不同的大电流密度( $0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 0.5 \text{ A/g}$ )下分别循环 10 圈测试  $\text{wSi@NC/Zn-2}$  电极的倍率性能时, 分别得到了约  $1704, 1345, 1157, 1038, 884, 752$  和  $1638 \text{ mAh/g}$  的放电比容量。可以发现, 当电流密度减小至初始电流密度  $0.5 \text{ A/g}$  时, 材料的可逆比容量仍可达到首次放电比容量的  $96\%$ , 证明材料具有优异的倍率性能和导电性。

为进一步研究材料的长循环稳定性, 测试了在  $0.2$  和  $0.5 \text{ A/g}$  的电流密度下循环 300 圈的循环容量, 见图 13。材料的容量在前 80 圈呈衰减趋势, 在  $80\sim 200$  圈时可逆容量分别稳定在约  $1010$  和  $900 \text{ mAh/g}$ ; 200 圈之后电极容量开始缓慢增加; 300 圈时, 可逆容量分别达  $1392 \text{ mAh/g}$  ( $0.2 \text{ A/g}$ ) 和  $1082 \text{ mAh/g}$  ( $0.5 \text{ A/g}$ )。这种现象多见于包覆型硅基电极材料中, 通常被认为与电极的轻微粉碎<sup>[37-39]</sup>和 SEI 膜的生成有关<sup>[40]</sup>。硅在大电流密度下循环时, 不可避免地发生一些轻微粉碎, 因此前 80 圈循环中发生了容量衰减, 但这种粉碎不会造成电极活性材料的坍塌, 轻微粉碎后的硅颗粒仍被包裹在碳壳内贡献储锂容量。200 圈后的容量的缓慢增加, 可能是由于轻微

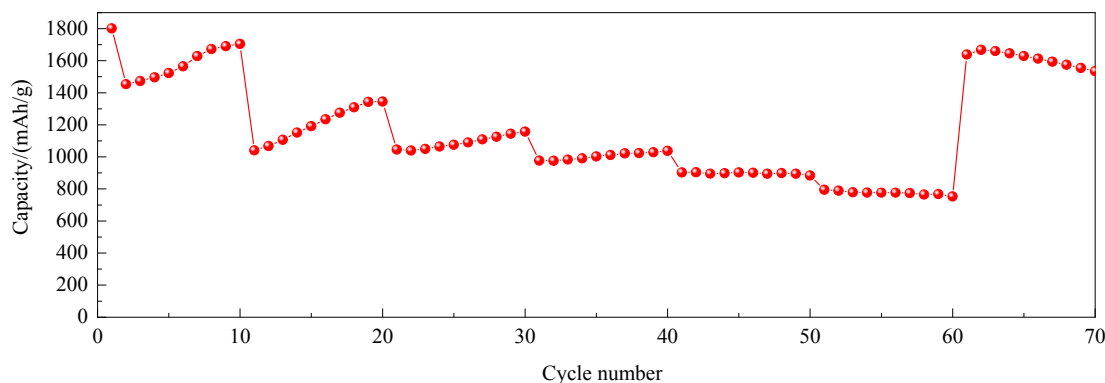


图 12  $\text{wSi@NC/Zn-2}$  电极倍率循环性能

Fig.12 Rate performance of  $\text{wSi@NC/Zn-2}$  electrode

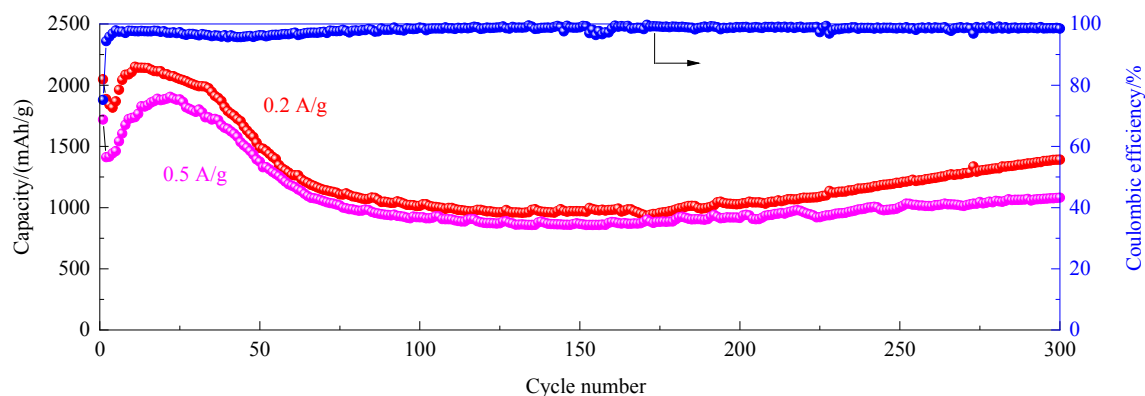


图 13  $\text{wSi@NC/Zn-2}$  电极在不同电流密度下的长循环容量

Fig.13 Long-cycle performance at different current densities of  $\text{wSi@NC/Zn-2}$  electrode



的粉碎可增加硅的表面积和储锂活性位点, 增加一部分容量。另外活性材料表面生成的有机聚合 SEI 层能够增强活性物质的机械稳定性, 同时允许锂离子通过, 也可能导致电极容量上升。wSi@NC/Zn-2 电极在 0.5 A/g 的电流密度下循环 300 圈后, 仍有 1082 mAh/g 的可逆容量和 99.5% 的库伦效率, 表现出优异的可逆性能。

为进一步证明 wSi@NC/Zn-2 电极的缓解体积膨胀、维持结构稳定的能力, 测得循环前后 wSi@NC/Zn-1

电极与 wSi@NC/Zn-2 电极的扫描电镜照片。如图 14 所示, wSi@NC/Zn-2 电极循环 300 圈后体积膨胀率仅为 28.9%, 但图 15 显示未成功实现碳包覆的 wSi@NC/Zn-1 电极在相同的电流密度下仅循环 50 圈体积膨胀率已高达 111%, 且活性材料有明显的断裂。如此巨大的差异表明, wSi@NC/Zn-2 独特的 Zn/N 共掺杂的完全碳包覆结构具有优异的电化学性能, 能够缓解硅的巨大体积膨胀, 维持材料结构完整。

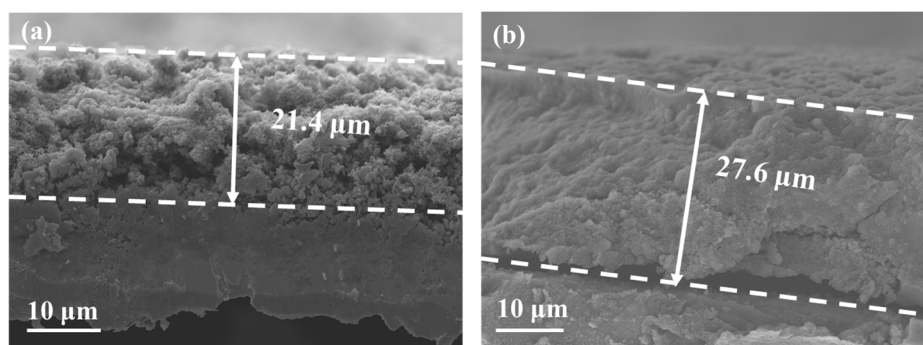


图 14 wSi@NC/Zn-2 电极在 0.5 A/g 电流密度下循环前(a)与循环 300 圈(b)的断面扫描电镜图

Fig.14 Cross-sectional SEM images of wSi@NC/Zn-2 electrode at fresh state (a) and cycled after 300 cycles (b) at 0.5 A/g current density

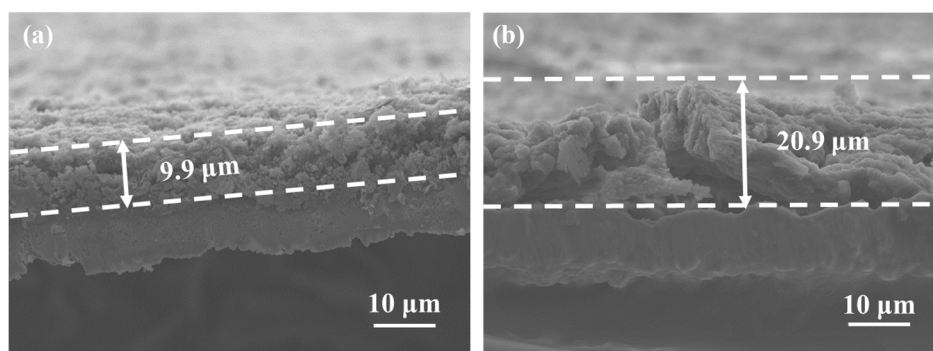


图 15 未包覆 wSi@NC/Zn-2 电极在 0.5 A/g 电流密度下循环前(a)与循环 50 圈(b)的断面扫描电镜图

Fig.15 Cross-sectional SEM images of wSi@NC/Zn-2 without coated electrode at fresh state (a) and cycled after 50 cycles (b) at 0.5 A/g current density

## 4 结论

利用络合剂 PDDA 改变了切割废硅料表面的电性, 解决了酚醛树脂无法在尺寸较大、形貌不规则的废硅料表面成核生长的问题, 实现了酚醛树脂在硅表面的异相成核生长和均匀全包覆, 一步构造了 Zn/N 共掺杂的碳全包覆切割废硅料锂离子电池负极材料, 得到以下结论:

(1) 制成的 wSi@NC/Zn-2 电极在 0.5 A/g 的电流密度下循环 300 圈后, 仍然有 1082 mAh/g 的可逆容量和 99.5% 的库伦效率, 同时具有较好的倍率性能。达到了

利用简单、有效的方法实现切割废硅料再生用于锂离子电池负极材料的目的。

(2) 优异的电化学性能主要得益于 wSi@NC/Zn-2 材料的结构优势。PDDA 的“桥连”作用实现了碳对切割废硅料的完全包覆。这种完全包覆既能提高材料的导电性进而增强材料倍率性能, 也能缓解硅在嵌锂时发生的巨大体积膨胀和抑制硅与电解液直接接触发生副反应。

(3) Zn/N 均匀共掺杂提高了材料的电导率, 同时未完全还原的 ZnO 还能消耗电解液分解产生的 HF, 抑制副反应的发生。

## 参考文献

- [1] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. *Chemistry of materials*, 2010, 22(3): 587–603.
- [2] Yang H, Wu H H, Ge M, et al. Simultaneously dual modification of Ni-rich layered oxide cathode for high-energy lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(13): 1808825.
- [3] Chen Y M, Yu L, Lou X W. Hierarchical tubular structures composed of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow nanoparticles and carbon nanotubes for lithium storage [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(20): 5990–5993.
- [4] De Sousa M, Vardelle A, Mariaux G, et al. Use of a thermal plasma process to recycle silicon kerf loss to solar-grade silicon feedstock [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 161: 187–192.
- [5] Provent E, Brizé V, Drevet B, et al. Diamond wire slicing: towards silicon kerf recycling [C]//*Proceedings of the 26th European photovoltaic solar energy conference*. Hamburg, 2011: 1965–1968.
- [6] Kong J, Xing P F, Liu Y, et al. An economical approach for the recycling of high-purity silicon from diamond-wire saw kerf slurry waste [J]. *Silicon*, 2019, 11(1): 367–376.
- [7] Yang H L, Liu I T, Liu C E, et al. Recycling and reuse of kerf-loss silicon from diamond wire sawing for photovoltaic industry [J]. *Waste Management*, 2019, 84: 204–210.
- [8] Cen Y J, Fan Y Y, Qin Q W, et al. Synthesis of Si anode with a micro-sized-branched structure from recovered Al scrap for use in Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 410: 31–37.
- [9] Xiao Z X, Lei C, Yu C H, et al.  $\text{Si}@\text{Si}_3\text{N}_4/\text{C}$  composite with egg-like structure as high-performance anode material for lithium ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 565–573.
- [10] Lin G H, Wang H C, Zhang L, et al. Graphene nanowalls conformally coated with amorphous/nanocrystalline Si as high-performance binder-free nanocomposite anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 437: 226909.
- [11] 周军华, 罗飞, 褚赓, 等. 锂离子电池纳米硅碳负极材料研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(2): 569–582.
- [12] Zhou J H, Luo F, Chu G, et al. Research progress on nano silicon-carbon anode materials for lithium ion battery [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(2): 569–582.
- [13] Ma T Y, Yu X N, Li H Y, et al. High volumetric capacity of hollow structured  $\text{SnO}_2/\text{Si}$  nanospheres for lithium-ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3959–3964.
- [14] Choi S H, Nam G, Chae S, et al. Robust pitch on silicon nanolayer-embedded graphite for suppressing undesirable volume expansion [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(4): 1803121.
- [15] Chae S, Choi S H, Kim N, et al. Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(1): 110–135.
- [16] Xu Q, Sun J K, Li J Y, et al. Scalable synthesis of spherical Si/C granules with 3D conducting networks as ultrahigh loading anodes in lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 12: 54–60.
- [17] Li P, Hwang J Y, Sun Y K. Nano/microstructured silicon-graphite composite anode for high-energy-density Li-ion battery [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2624–2633.
- [18] Kim H, Huang X, Guo X, et al. Novel hybrid carbon nanofiber/highly branched graphene nanosheet for anode materials in lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(21): 18590–18596.
- [19] Wagner N P, Tron A, Tolchard J R, et al. Silicon anodes for lithium-ion batteries produced from recovered kerf powders [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 414: 486–494.
- [20] Lee J K, Kung M C, Trahey L, et al. Nanocomposites derived from phenol-functionalized Si nanoparticles for high performance lithium ion battery anodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(1): 6–8.
- [21] Jung Y S, Lee K T, Oh S M. Si-carbon core-shell composite anode in lithium secondary batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(24): 7061–7067.
- [22] Su J M, Zhang C C, Chen X, et al. Carbon-shell-constrained silicon cluster derived from Al-Si alloy as long-cycling life lithium ion batteries anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 381: 66–71.
- [23] Maniya N H, Patel S R, Murthy Z V P. Study on surface chemistry and particle size of porous silicon prepared by electrochemical etching [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 57: 6–12.
- [24] Wang G, Wen Z, Yang Y E, et al. Ultra-long life  $\text{Si}@\text{rGO}/\text{gC}_3\text{N}_4$  with a multiply synergetic effect as an anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(17): 7557–7565.
- [25] Pei F, An T H, Zang J, et al. From hollow carbon spheres to N-doped hollow porous carbon bowls: rational design of hollow carbon host for Li-S batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1502539.
- [26] Li W L, Qian J, Zhao T, et al. Boosting high-rate Li-S batteries by an MOF-derived catalytic electrode with a layer-by-layer structure [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(16): 1802362.
- [27] Li X, Zhu X B, Zhu Y, et al. Porous nitrogen-doped carbon vegetable-sponges with enhanced lithium storage performance [J]. *Carbon*, 2014, 69: 515–524.
- [28] Li J X, Li Z B, Huang W J, et al. A facile strategy to construct silver-modified, ZnO-incorporated and carbon-coated silicon/porous-carbon nanofibers with enhanced lithium storage [J]. *Small*, 2019, 15(18): 1900436.
- [29] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and grapheme layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [30] Wu J L, Liu J H, Wang Z, et al. N-Doped gel-structures for construction of long cycling Si anodes at high current densities for high performance lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(18): 11347–11354.
- [31] Jiang J, Zhang H, Zhu J H, et al. Putting nanoarmors on yolk-shell  $\text{Si}@\text{C}$  nanoparticles: a reliable engineering way to build better Si-based anodes for Li-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 24157–24163.
- [32] Brezesinski T, Wang J, Tolbert S H, et al. Ordered mesoporous  $\alpha\text{-MoO}_3$  with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 146–151.
- [33] Wang D K, Zhou C L, Cao B, et al. One-step synthesis of spherical Si/C composites with onion-like buffer structure as high-performance anodes for lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage*

- Materials, 2020, 24: 312–318.
- [34] Zhou X, Yin Y X, Wan L J, et al. Self-assembled nanocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(9): 1086–1090.
- [35] Xing Y, Shen T, Guo T, et al. A novel durable double-conductive core-shell structure applying to the synthesis of silicon anode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 207–213.
- [36] Hu Y S, Demir-Cakan R, Titirici M M, et al. Superior storage performance of a Si@SiO<sub>2</sub>/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1645–1649.
- [37] Wang H H, Lu S T, Chen Y, et al. Graphene/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanocomposite paper as a binder-free and free-standing anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 23677–23683.
- [38] Xiao Y, Hwang J Y, Belharouak I, et al. Superior Li/Na-storage capability of a carbon-free hierarchical CoS<sub>x</sub> hollow nanostructure [J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 320–328.
- [39] Zhou Y L, Yan D, Xu H Y, et al. Multiwalled carbon nanotube@a-C@Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanocomposites: a high-capacity and long-life anode material for advanced lithium ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(8): 3520–3525.
- [40] Wu J L, Liu J H, Wang Z, et al. A new design for Si wears double jackets used as a high-performance lithium-ion battery anode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 565–572.