

# 磷掺杂硅碳负极材料的制备及性能研究<sup>①</sup>

周玉<sup>1,2</sup>, 侯晓川<sup>1</sup>, 王志杰<sup>2</sup>, 刘云建<sup>2</sup>

(1.浙江新时代中能科技股份有限公司,浙江绍兴 312369; 2.江苏大学材料科学与工程学院,江苏镇江 212013)

**摘要:**以微米硅粉为基体,通过固相热扩散法与高温热解法制备了磷掺杂的硅碳复合材料(Si-P@C),并用于锂离子电池负极材料。结果表明:Si-P@C 负极材料在电流密度 0.2 A/g 下的首次放电比容量达 2 164 mAh/g;与纯硅相比,循环性能得到较大改善,在电流密度 0.5 A/g 下循环 50 次后可逆比容量仍有 1 176 mAh/g,容量保持率 73.5%。磷掺杂和碳包覆可有效地提高硅负极的电子转移能力和反应动力学。

**关键词:**锂离子电池; 负极材料; 硅碳负极; 磷掺杂; 碳包覆

中图分类号: TM911

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.030

文章编号: 0253-6099(2024)02-0131-04

## Preparation and Properties of Phosphorus Doped Si@C Anode Material

ZHOU Yu<sup>1,2</sup>, HOU Xiaochuan<sup>1</sup>, WANG Zhijie<sup>2</sup>, LIU Yunjian<sup>2</sup>

(1.Zhejiang New Era Zhongneng Technology Co Ltd, Shaoxing 312369, Zhejiang, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

**Abstract:** With micron silicon powder as matrix, phosphorus-doped silicon-carbon composite material (Si-P@C) was synthesized by solid-state thermal diffusion and high-temperature pyrolysis, and then used as anode material of lithium-ion batteries. The results show that Si-P@C anode material demonstrates an initial discharge specific capacity up to 2 164 mAh/g at a current density of 0.2 A/g. Compared with pure silicon, Si-P@C anode material presents greatly improved cycling performance. After 50 cycles at a current density of 0.5 A/g, it demonstrates a high reversible specific capacity of 1 176 mAh/g, with the capacity retention ratio of 73.5%. It is concluded that phosphorus-doping and carbon coating can effectively improve the electron transfer ability and reaction kinetics of silicon anode.

**Key words:** lithium-ion battery; anode material; Si@C anode; phosphorus doping; carbon coating

新能源的广泛应用加快了锂离子电池的发展<sup>[1-3]</sup>。硅基负极材料具有理论比容量高、电压平台低和资源丰富等优点,是新一代商业化锂离子电池负极材料的首选<sup>[4-6]</sup>,其中具有低成本和高振实密度的微米硅负极更适合实际电池应用。然而,该材料在锂合金化过程中存在体积效应大、表面稳定性差和电子电导率低等问题<sup>[7]</sup>。元素掺杂已被广泛用于晶体硅中,但目前在硅负极材料方面的应用研究不多<sup>[8]</sup>。磷或硼原子掺杂硅可以形成自由电子或电子空穴,从而提高硅的电子电导率<sup>[9-11]</sup>。硅颗粒内部均匀分散的磷位点可有效提高硅负极的电子转移和反应动力学<sup>[12]</sup>。此外,碳材料具有优异的稳定性,可有效缓解硅的体积膨胀。因

此,碳包覆已被广泛用于改性硅负极材料<sup>[12]</sup>。本文以微米硅材料为基体,通过固相热扩散法合成了磷掺杂和碳包覆的硅基复合材料,并研究了硅基复合材料用于锂离子电池负极材料时的电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

实验主要设备包括:MSK-8FM-3 型高能球磨机、OTF-1200X-S 型微型开启式管式炉、DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、KZ-50L 超纯水机。

将 0.1 g 五氧化二磷(纯度 98%)和 1.2 g 微米硅(Si,粒度 1~3 μm,纯度 99.9%)球磨混料 1 h 后,压实

① 收稿日期: 2023-10-21

基金项目: 浙江省重点研发计划(2022C03061); 国家自然科学基金(52004103)

作者简介: 周玉(1991—),男,江苏徐州人,博士,副教授,主要研究方向为新能源材料。E-mail:09zhouyu@163.com

通信作者: 侯晓川(1971—),男,湖北孝感人,博士,教授级高工,主要研究方向为有色金属冶炼及增值冶金。E-mail:houx1716@sina.com

并装入密闭金属容器,随后转移至通有氩气的管式炉中于 650 °C 保温 10 h,球磨后得到目标产物 Si-P。将柠檬酸和聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP) 作为碳源,将 0.2 g 柠檬酸和 0.1 g PVP 溶于 200 mL 去离子水中,再将所制备的 1 g Si-P 分散于其中;随后将混合液转移到 90 °C 恒温加热磁力搅拌器中进行搅拌;溶剂蒸干后将混合物在氩气管式炉中于 850 °C 加热 2 h,球磨后得到最终改性硅基复合材料 (Si-P@C)。

## 1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Miniflex600) 进行晶体结构分析;采用配有 X 射线能谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Gemini300) 分析材料形貌和元素分布;采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 分析材料元素化学状态。

## 1.3 电化学性能测试

按质量比 7:2:1 称取硅基材料、乙炔黑、海藻酸钠,加入去离子水调节成均匀浆料后涂覆在铜箔上;然后,将其放入真空箱于 65 °C 干燥 24 h,然后将其裁剪成直径 10 mm 的极片。以金属锂为对电极,采用 Celgard 2400 型微孔聚丙烯膜作为隔膜,将 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 与碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) (三者体积比 1:1:1) 和 2% (体积分数) 氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 混合制备电解液,在氩气手套箱中组装 CR2025 型扣式半电池。恒电流充放电采用新威测试柜 (BTS-5V/1mA),温度 25 °C、电压 0.01~2 V。交流阻抗和循环伏安测试在电化学工作站 (CHI660A) 完成,循环伏安扫描速率 0.01 mV/s、交流阻抗振幅电压 5 mV、频率 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz。

# 2 实验结果与讨论

## 2.1 晶体结构

图 1 为 Si、Si-P、Si-P@C 样品 XRD 图谱。从图 1 可以看出,所有样品在 28.3°、47.2°、58.9°、68.9° 和 76.3° 处均有特征峰,对应晶体硅的 (111)、(220)、(311)、(400)、(331) 晶面 (JCPDS No27-1402)。与纯硅相比,样品 Si-P 和 Si-P@C 的所有特征峰均没有明显偏移,说明磷掺杂和碳包覆过程对材料中硅的晶体结构影响较小。磷与硅原子半径差值不大,磷原子扩散时会占据硅的晶格位点且不改变其晶体结构。值得注意的是, Si-P 样品在 25.3° 处出现一个弱衍射峰,是五氧化二磷与硅反应生成了二氧化硅相。Si-P@C 样品在 23.8° 附近出现较宽的衍射峰,对应材料热解生成的无定形碳。经磷掺杂与碳包覆的样品特征峰强逐渐降低,这是因为复合材料中晶体硅占比降低。在所有样品中并未发

现其他衍射峰,表明改性处理过程并未生成杂质相。

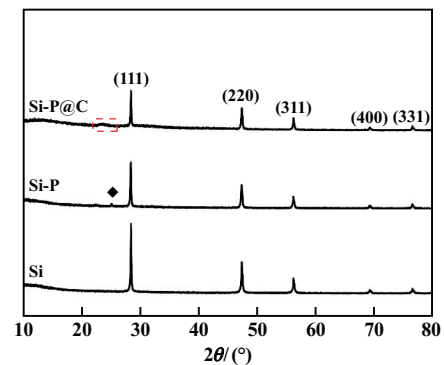
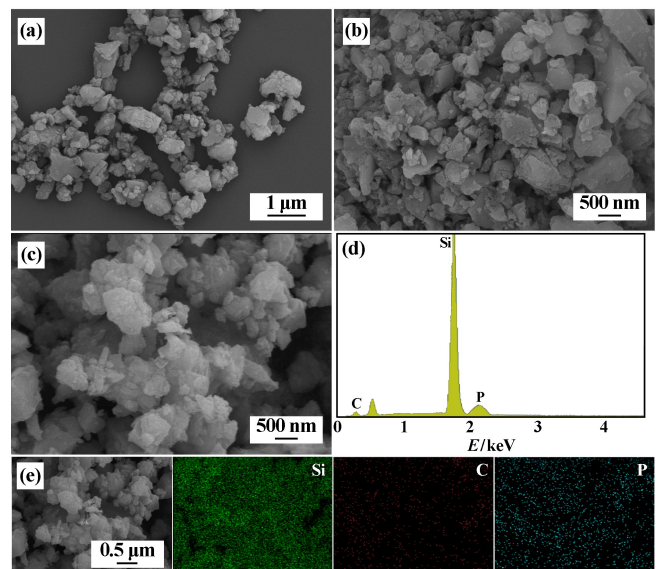


图 1 Si、Si-P、Si-P@C 样品 XRD 图谱

## 2.2 微观形貌及元素分布

不同样品 SEM 图、Si-P@C 样品成分谱图及 EDS 图谱见图 2。原始微米硅为粒径 0.5~1 μm、棱角分明的不规则立方体颗粒。Si-P 颗粒尺寸为 0.2~1 μm,粒径分布变宽,颗粒出现一定团聚。这是由于磷掺杂改变了颗粒表面的组分,经球磨后颗粒发生不同程度的破碎。经碳包覆后材料颗粒细化、粒径均匀、表面更光滑,表明硅颗粒被柠檬酸与聚乙烯吡咯烷酮热解碳均匀包覆。为进一步证明磷掺杂和碳包覆,对 Si-P@C 进行成分 EDS 表征,结果表明 Si-P@C 中 Si、C、P 的质量比为 69.28:28.74:1.98。由 Si、C、P 元素的 Mapping 能谱可知,各元素均匀分布在材料中,表明 P 和 C 元素都均匀掺杂和包覆在硅颗粒表面。



(a) Si 样品 SEM 图; (b) Si-P 样品 SEM 图; (c) Si-P@C 样品 SEM 图; (d) Si-P@C 样品成分谱图; (e) Si-P@C 样品 EDS 图谱

图 2 样品微观形貌和元素分布

Si-P@C 复合材料的 XPS 图谱见图 3。Si、C、P 和

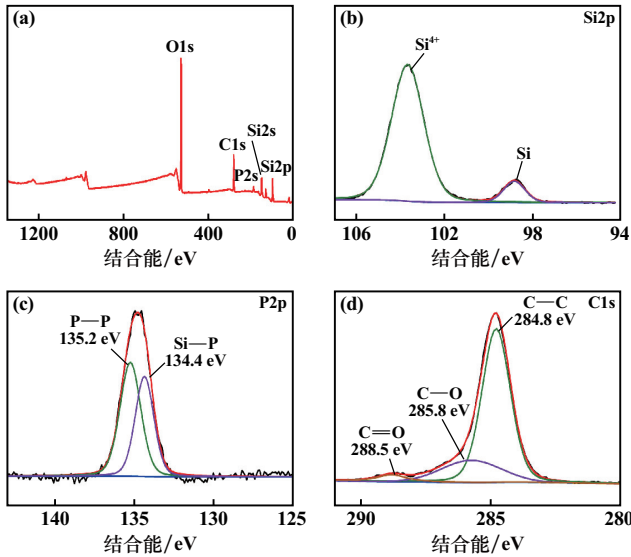
O 元素均出现明显特征峰,这进一步证明 C 和 P 元素均成功掺入硅颗粒。由 Si2p 的高分辨能谱图可知,结合能 98.7 eV 和 103.6 eV 处的特征峰分别对应 Si 和 Si<sup>4+</sup>。Si<sup>4+</sup> 的出现表明存在二氧化硅,这是由于五氧化二磷与硅热扩散反应会生成二氧化硅和单质磷,硅在空气中也会形成氧化层。P2p 结合能谱中 134.4 eV 和 135.2 eV 处拟合出 Si—P 和 P—P 峰,分别对应扩散在硅结构中的磷硅化物和单质磷元素<sup>[13]</sup>。C1s 结合能

谱中 288.5、285.8 和 284.8 eV 处的特征峰与 C=O、C—O 和 C—C 键匹配,证明材料中存在较多碳包覆层。

### 2.3 电化学性能

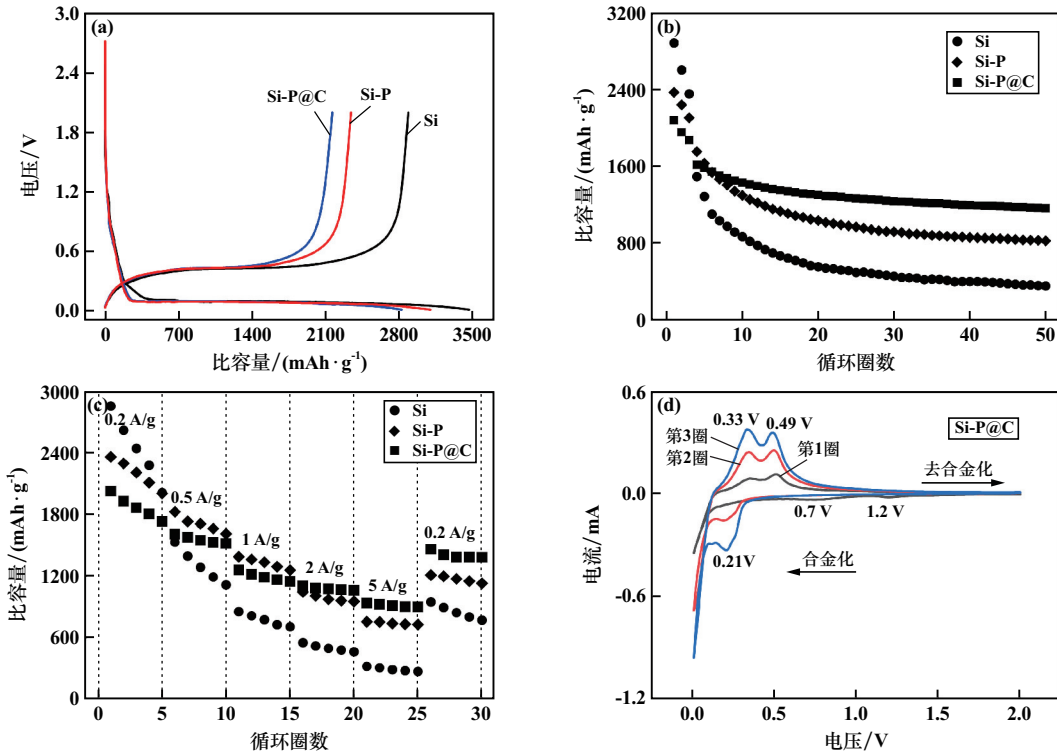
不同样品作为锂离子电池负极材料的电化学性能见图 4。首次放电时所有材料在 0.7 V 左右开始出现电压斜坡,对应电极表面首次嵌锂形成固体电解质界面膜(SEI)的过程;在 0.1 V 左右出现较长的电压平台对应锂与硅反应生成锂硅合金(Li<sub>x</sub>Si)的过程;充电时 0.4 V 左右的充电电压平台对应 Li<sub>x</sub>Si 合金的脱锂过程<sup>[14]</sup>。值得注意的是, Si-P@C 在 0.7~0.1 V 的放电比容量较大,这是由于碳包覆层增加了首次界面副反应。Si、Si-P 和 Si-P@C 的首次充电比容量分别为 3 466、3 102 和 2 831 mA/g,首次放电比容量分别为 2 884、2 346 和 2 164 mAh/g,对应首次库伦效率分别为 83.2%、75.6%和 76.4%。由此可知,磷掺杂和碳包覆均会降低充放电比容量和首次库伦效率。

由各样品的循环性能曲线可知,微米硅循环 20 周时可逆比容量仅 548 mAh/g,这是由于硅与锂合金化反应过程中发生了严重的体积膨胀,电极材料粉化,活性物质脱落。经磷掺杂和碳包覆后所得材料的循环性能得到了不同程度地提升,其中 Si-P 和 Si-P@C 样品经过 50 次循环后,可逆比容量分别保持在 826 和 1 176 mAh/g,对应的容量保持率为 47.0%和 73.5%。



(a) 全谱图; (b) Si2p 谱; (c) P2p 谱; (d) C1s 谱

图 3 Si-P@C 复合材料 XPS 图谱



(a) 首次充放电曲线; (b) 0.2 A/g 活化 2 圈后 0.5 A/g 下的循环性能; (c) 倍率性能; (d) 循环伏安曲线

图 4 不同样品电化学性能

循环性能的改善得益于 Si-P 和 Si-P@C 的特殊表面结构:磷掺杂后硅颗粒表面由磷、硅和二氧化硅组成,磷和二氧化硅会降低材料表面体积膨胀;碳包覆层可以促进稳定 SEI 膜的形成,同时缓冲硅的体积变化。

由倍率性能图可知, Si-P 在电流密度 5 A/g 下的可逆比容量仍达 755 mAh/g,表明磷掺杂可以显著提高材料的电子电导率。 Si-P@C 在电流密度 0.5、1.0、2.0、5.0 A/g 下的可逆比容量分别为 1 603、1 267、1 106 和 950 mAh/g。电流密度降回 0.2 A/g 时,可逆比容量依然高达 1 464 mAh/g。 Si-P 和 Si-P@C 样品均表现出优异的倍率性能和较好的可逆性。首次循环曲线中, 0.70 V 和 1.20 V 处出现的还原峰对应电解液分解与 SEI 膜形成。 0.21 V 处的还原峰对应晶体硅转化为非晶态  $\text{Li}_x\text{Si}$  的反应, 随后的循环中该峰高度逐渐降低, 表明晶体硅完全转化为非晶硅。 0.33 V 和 0.49 V 处的氧化峰对应  $\text{Li}_x\text{Si}$  转化为非晶态 Si 的相变反应。

样品 Si、Si-P 和 Si-P@C 循环后的阻抗值见图 5, 其中嵌入图为拟合的等效电路图。所有样品的阻抗曲线均由一个半圆和一条斜线组成。其中  $R_e$  为欧姆阻抗,  $R_{sf}$  和  $R_{ct}$  分别为半圆曲线中的表面膜阻抗和电荷转移阻抗; 斜线为锂离子在活性材料颗粒内部的固体扩散阻抗 ( $W_o$ )<sup>[15]</sup>。拟合计算所得的具体阻抗值见表 1。 Si-P 的  $R_{sf}$  和  $R_{ct}$  分别为 24.040  $\Omega$  和 39.570  $\Omega$ , 远小于硅循环后的阻抗值, 表明磷掺杂生成的 N 型硅具有更快的离子传输速率。 Si-P@C 的  $R_{sf}$  和  $R_{ct}$  分别为 2.226  $\Omega$  和 9.507  $\Omega$ , 各阻抗值均显著降低, 表明碳包覆层提升电极材料导电性的同时也能促进稳定 SEI 膜的形成。碳包覆层良好的延展性有效缓冲了硅的体积膨胀, 并阻碍了解液侵蚀。

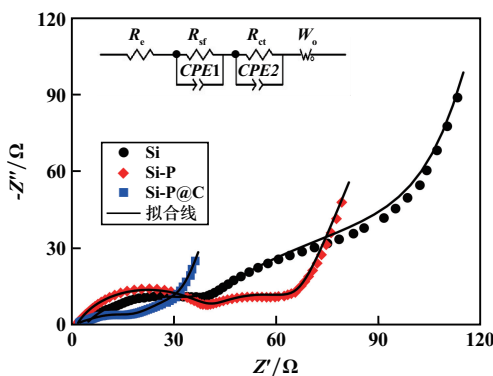


图 5 复合材料交流阻抗曲线

表 1 循环后样品的阻抗值

样品名称	$R_e/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$R_{sf}/\Omega$
Si	5.185	63.630	55.720
Si-P	2.020	39.570	24.040
Si-P@C	1.750	9.507	2.226

### 3 结 论

1) 以微米硅为基体,通过固相热扩散法与高温热解法合成了磷掺杂与碳包覆的 Si-P@C 复合材料。磷掺杂改变了硅颗粒表面组成,提高了硅的电子电导率;碳包覆层促进了稳定 SEI 膜形成,同时缓冲了硅的体积膨胀。

2) 与纯硅相比,磷掺杂与碳包覆均不同程度地提高了硅的电化学性能。 Si-P@C 负极材料在电流密度 0.5 A/g 下循环 50 次后可逆比容量仍有 1 176 mAh/g,容量保持率为 73.5%;其在电流密度 5.0 A/g 下的可逆比容量为 950 mAh/g,表现出优异的循环和倍率性能。

#### 参考文献:

- [1] GE M, CAO C, Biesold G, et al. Recent advances in silicon-based electrodes: From fundamental research toward practical applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(16): e2004577.
- [2] Eshetu G, ZHANG H, Judez X, et al. Production of high-energy Li-ion batteries comprising silicon-containing anodes and insertion-type cathodes[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5459.
- [3] ZENG T, ZHANG X, QU X, et al. Mechanism exploration of enhanced electrochemical performance of single-crystal versus polycrystalline  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(11): 3783-3794.
- [4] 田忠良, 龚培育, 辛鑫, 等. 铝电解阳极炭渣球磨制备 Si/C 复合材料及其电化学性能研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(3): 110-113.
- [5] WANG D, WANG R, HUANG K, et al. Si-P-Ti stabilized Si-P/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> nanohybrids for enhanced lithium-ion storage[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(2): 1362-1375.
- [6] Nazarian M, Haghghat S, Kim K. Pre-delithiation-driven ultra-stable Na-ion battery performance using Si, P-rich ternary M-Si-P anodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 421-432.
- [7] YU P, HU R, WANG Z, et al. Tuning inactive phases in Si-Ti-B ternary alloy anodes to achieve stable cycling for high-energy-density lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48): 57317-57325.
- [8] Nazarian M, Haghghat S, Kim K. Fe<sup>3+</sup>-Derived boosted charge transfer in an  $\text{FeSi}_4\text{P}_4$  anode for ultradurable Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(8): 12606-12619.
- [9] ZHOU Y, NIU P, LI Z, et al. Metallurgy of aluminum-inspired formation of aluminosilicate-coated nano-silicon for lithium-ion battery anode[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(6): 1880-1888.
- [10] NIU P, ZHOU Y, LI Z, et al. Synergetic design of a coralline-like Si/Ni/C anode material with microstructure and gradient interface for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 933: 167785.
- [11] GUO C, QIAN C, LI M, et al. Gamma-ray radiation on P-doped Si nanoparticles towards the Li<sup>+</sup>-storage performances[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(9): 7855-7859.

(下转第 140 页)

表4 不同尿素添加量下拟薄水铝石孔结构物理特性

样品名称	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm
UPB-8.5-80-0%	381.6	0.86	10.31
UPB-8.5-80-2%	401.4	1.01	10.79
UPB-8.5-80-4%	428.3	1.08	12.35
UPB-8.5-80-8%	452.8	1.11	13.57
UPB-8.5-80-16%	373.7	0.82	9.12

### 3 结 论

1) 在不同 pH 值下合成拟薄水铝石,随着 pH 值升高,样品物相发生变化,pH=10.5 时开始形成三水铝石相;pH=8.5 时拟薄水铝石具有较好的吸附能力。

2) 在不同温度下制备的样品均为拟薄水铝石,随着温度升高,拟薄水铝石相结晶度有所提高且样品孔结构大小呈先升高后降低的趋势,80 °C 时拟薄水铝石具有大孔径和高比表面积。

3) 为了进一步提高拟薄水铝石性能,在 pH=8.5、温度 80 °C 时掺杂尿素,随着尿素添加量增加,样品比表面积、孔容、平均孔径均有所增加,尿素添加量 8% 时,拟薄水铝石的改性条件适宜。

#### 参考文献:

- [1] 张 哲,白立光,沈 冲,等.拟薄水铝石孔结构调控的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2020,18(4):30-35.
- [2] 吴锦添,范文青,刘长坤,等.拟薄水铝石对加氢裂化催化剂的影响[J].石油化工,2020,49(1):1-6.
- [3] Mohammadi M, Khodamorady M, Tahmasbi B, et al. Boehmitenanoparticles as versatile support for organic-inorganic hybridmaterials: synthesis, functionalization, and applications in ecofriendly catalysis[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021,97:1-78.
- [4] Chávez G T, Rodríguez J C P, Medina J Z, et al. Reactions analysis-during the synthesis of pseudo-boehmite as precursor of gamma-alumina[J]. Catalysis Today, 2016,271:207-212.
- [5] 南 军,于 群,于海斌,等.拟薄水铝石新工艺研发及其在加氢精制催化剂中的应用[J].无机盐工业,2019,51(6):80-82.

- [6] 汪汉生.适应原油劣质化的催化裂化运行分析[J].炼油技术与工程,2021,51(7):18-21.
- [7] 左少卿,杜晓辉,熊晓云,等.拟薄水铝石制备方法的研究进展[J].应用化工,2017,46(9):1818-1821.
- [8] 张贺杰,陈 兴,邹 兴,等.废旧锂离子电池正极材料除铝技术研究进展[J].过程工程学报,2020,20(5):503-509.
- [9] 刘袁李.异丙醇铝水解制备催化用拟薄水铝石和氧化铝[D].大连:大连理工大学,2020.
- [10] 王程民.醇铝法特种拟薄水铝石的开发与应用[J].石化技术,2020,27(11):189-190.
- [11] 王晶晶,王永林,赵利民.连续碳化法制备拟薄水铝石[J].工业催化,2019,27(1):33-37.
- [12] 张 哲,李殿卿,白立光,等.双铝法制拟薄水铝石的制备条件对其胶溶性能的影响[J].化学推进剂与高分子材料,2021,19(1):48-51.
- [13] ZHU H Y, GAO X P, SONG D Y, et al. Manipulating the size and morphology of aluminum hydrous oxide nanoparticles by soft-chemistry approaches[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005,85(3):226-233.
- [14] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases[J]. Journal of the American Chemical Society, 1940,62(7):1723-1732.
- [15] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2013,66(8):1739-1758.
- [16] CAI W, LI H, ZHANG Y. Influences of processing techniques of the  $\text{H}_2\text{O}_2$ -precipitated pseudoboehmite on the structural and textural properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007,295(1):185-192.
- [17] REN T Z, YUAN Z Y, SU B L. Microwave-assisted preparation of hierarchical mesoporous-macroporous boehmite  $\text{AlOOH}$  and gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 2004,20(4):1531-1534.
- [18] Paniais D, Krestou A. Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions [J]. Powder Technology, 2007,175(3):163-173.

引用本文: 袁 辉,贺永东,赵亿坤,等.利用高纯铝酸洗废渣制备大孔高比表面积拟薄水铝石研究[J].矿冶工程,2024,44(2):135-140.

(上接第134页)

- [12] Kim K, Haghghat S, Nazarian M. Si, P vacancy-enriched  $\text{CoSi}_3\text{P}_3$  anode with exceptional Li storage performance[J]. Energy Storage Materials, 2021,36:229-241.
- [13] LI W, MA Q, SHEN P, et al. Yolk-shell structured  $\text{CuSi}_2\text{P}_3$ @ Graphene nanocomposite anode for long-life and high-rate lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2021,80:105506.
- [14] 王苏媚,张福勤,童 汇,等. MOF 衍生碳包覆硅纳米颗粒限制于石墨烯复合负极材料的制备及性能研究[J].矿冶工程,

2022,42(4):159-163.

- [15] CHEN M, ZHOU Q, ZAI J, et al. High power and stable P-doped yolk-shell structured  $\text{Si}@C$  anode simultaneously enhancing conductivity and  $\text{Li}^+$  diffusion kinetics[J]. Nano Research, 2021,14(4):1004-1011.

引用本文: 周 玉,侯晓川,王志杰,等.磷掺杂硅碳负极材料的制备及性能研究[J].矿冶工程,2024,44(2):131-134.