

2016-10-28

## Electrochemical Performance of Crystalline Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> as Anode Material for Lithium Ion Battery

Ya-xiong YANG

Rui-jun MA

Ming-xia GAO

Hong-ge PAN

Yong-feng LIU

*State Key Laboratory of Silicon Materials, Key Laboratory of Advanced Materials and Applications for Batteries of Zhejiang Province and School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.; mselyf@zju.edu.cn*

---

### Recommended Citation

Ya-xiong YANG, Rui-jun MA, Ming-xia GAO, Hong-ge PAN, Yong-feng LIU. Electrochemical Performance of Crystalline Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> as Anode Material for Lithium Ion Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(5): 521-527.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160541

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss5/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160541

Artical ID:1006-3471(2016)05-0521-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(5): 521-527

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 晶态 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 锂离子电池负极材料的 电化学性能研究

杨亚雄, 马瑞军, 高明霞, 潘洪革, 刘永锋\*

(浙江大学材料科学与工程学院, 硅材料国家重点实验室, 浙江省电池新材料与应用技术研究重点实验室,  
浙江 杭州 310027)

**摘要:** 通过加热摩尔比为 12:7 的 LiH/Si 球磨混合物, 避免了 Li 与 Si 之间巨大的熔点差异, 成功制备了晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  合金, 研究了其电化学性能和储锂机制. 发现  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 的嵌脱锂过程中, 只发生晶胞体积的变化, 而不产生相变, 呈现出明显的固溶储锂机制. 该固溶储锂机制的存在, 有效抑制了 Si 基负极材料嵌脱锂过程中由于相变导致的体积效应, 使得晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 电压范围内具有显著改善的电化学性能, 其首次库伦效率高达 100%, 30 次循环后的可逆容量保持率约为 74%, 分别优于相同条件下原始 Si 电极的 55% 和 37%.

**关键词:** 锂离子电池; 负极材料; 锂硅合金; 电化学性能; 储锂机制

**中图分类号:** TQ126.2; O646

**文献标识码:** A

可充电锂离子电池(LIBs)具有比能量高、循环稳定性好、工作温度范围宽、自放电率低和环境兼容性好等优点, 已经广泛应用于便携式电子设备、移动通信、电动工具、智能家电等领域, 并逐步扩展至混合动力汽车、插电式电动车、纯电动车、电网储能和可再生能源储能等领域<sup>[1-5]</sup>. 现有商业化锂离子电池主要采用碳基材料作为负极活性材料, 特别是石墨类材料. 此类材料的理论电化学容量有限, 仅为  $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 难以满足锂离子电池进一步提高能量密度的要求<sup>[6-7]</sup>. 因此, 研究开发新型高容量负极材料成为推动锂离子电池可持续发展的关键.

Si 基负极材料由于具有目前最高的理论储锂容量( $4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 且储量丰富, 被认为是最具发展潜力的一种新型高容量锂离子电池负极材料, 近年来备受关注<sup>[8-10]</sup>. 但 Si 基负极材料在脱嵌锂过程中巨大的体积变化(> 300%)导致其极易粉化、脱落, 电极循环稳定性极差, 严重阻碍了其实际应用<sup>[11-13]</sup>. 大量研究表明<sup>[14-25]</sup>, 合金化是改善 Si 基负极材料循环稳定性的方法之一. 其可以通过形成 Si 基合金, 有效降低材料嵌脱锂过程中的体积变化率,

提高材料的电导率, 减缓活性材料在充放电过程中的粉化, 从而提高 Si 基负极材料的循环容量保持能力. Yan 等<sup>[16]</sup>通过机械球磨制备得到了  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{C}$  复合材料, 其可逆电化学容量为  $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 具有良好的循环稳定性. Hwang 等<sup>[22]</sup>利用磁控溅射成功制备了 Si-Ge-Mo 非晶薄膜电极材料, 经过 100 次循环后可逆容量为  $870 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Wang 等<sup>[23]</sup>利用共溅射法制备的 Cu-Si-Ge 纳米线在  $4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的起始可逆容量高达  $1958 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经 75 次循环后容量保持率为 77%. 近年来, 本课题组通过球磨  $12\text{LiH}/7\text{Si}$  混合物的加热放氢产物, 制备得到了化学预嵌锂的非晶  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  合金. 进一步研究发现: 形成非晶  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  合金可以实现对材料晶胞体积的预膨胀, 从而有效减小 Si 基材料嵌脱锂过程中的体积变化率, 减轻材料的粉化、破裂, 改善 Si 基负极材料的循环稳定性<sup>[24]</sup>. 但是, 有关晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  电化学储锂行为及其储锂机制的研究尚未见报道, 这可能主要是由于 Li 与 Si 之间的熔点差异较大, 常规熔炼技术难以制备高纯度合金所致. 本文利用本课题组发展的氢驱动的化学反应方法, 通过加热摩尔比为 12:7 的 LiH/Si 球磨混合物, 成功

收稿日期: 2016-05-03, 修订日期: 2016-05-19 \* 通讯作者, Tel: (86-571) 87952615, E-mail: mselyf@zju.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(No. 51471152), 教育部创新团队项目(IRT13037)和青年拔尖人才支持计划资助

制备了晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  合金,通过 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、恒电流充放电和循环伏安(CV)技术,系统研究了其结构、形貌和电化学性能,揭示了其储锂机制。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

商品化原材料 LiH(纯度 98%)和 Si(纯度 99.9%)分别购于 Alfa Aesar 和上海水田材料科技有限公司。晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  通过氢驱动化学反应制备<sup>[24]</sup>,具体过程包括:1)称取 2.0 g 摩尔比 12:7 的 LiH/Si 混合物,置于可密封的球磨罐中,在行星式球磨机(南京大学仪器厂,QM-3SP4)上球磨 2 h,球磨转速  $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,球料比为 60:1;2)将球磨后的  $12\text{LiH}/7\text{Si}$  混合物装入带有阀门的不锈钢反应器,抽真空后升温至  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 4 h 放氢,为保证放氢反应彻底进行,每隔 10 min 对反应器进行 1 次抽真空处理;3)放氢完成的样品随炉冷却至室温,即可得到  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  产物。电极材料由  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  活性材料与乙炔黑以质量比 4:1 在行星式球磨机上球磨混合制得,球磨转速  $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,球磨时间 2 h。由于  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  具有较高的活性,较易与氧和水发生反应,无法使用传统的涂片工艺制备电极,因此本文采用粉末干压法制备电极。具体过程为:称取质量比为 4:1 的  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  与乙炔黑混合后的样品粉末 5 mg,均匀放置在直径为 1.33 cm 的泡沫镍片上,在 10 MPa 压力下干压制成电极片。所有涉及 LiH 和  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  样品的存储、称量和转移等操作均在 Ar 气保护的手套箱(MBRAUN,德国)中进行( $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ )。同时,材料制备过程中所用的球磨罐和反应器均为带有阀门的密封装置,从而避免了 LiH 和  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  样品与空气和水的接触。

### 1.2 结构表征

样品的 XRD 测试在 X'Pert Pro 衍射仪(PANalytical,荷兰)上进行,以  $\text{Cu K}\alpha$  为辐射源,电压为 40 kV,电流为 40 mA。测试采用连续扫描方式,扫描角度范围  $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ ,步长为  $0.05^\circ$ 。循环后的电极片首先用无水碳酸二乙酯(DEC)清洗,以除去残留电解液,然后再进行 XRD 测试。在 XRD 测试过程中,样品保护在自行设计带有观察窗口的密封铝质保护装置中,以防止其被氧化和污染。材料微观形貌和循环后电极片的表面形貌观察在日立公司生产的 S-4800 场发射扫描电镜上进行。

### 1.3 电化学性能测试

测试电极片在手套箱中装配成 CR2025 型扣式电池。其中,对电极为锂片,隔膜为 Celgard 2300 聚丙烯多孔膜,电解液为珠海赛纬有限公司生产的含  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$  电解质、体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DEC)的混合溶液。扣式电池的恒电流充放电测试在 Neware 电池测试系统上(深圳新威)进行,测试温度为  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ ,电流密度为  $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。循环扫描伏安曲线(CV)测试在 Arbin-001 MITS 2.9-BT 2000 型电化学工作站上进行,电压扫描范围为  $0.01 \sim 2.0 \text{ V}$ ,扫描速率为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电化学测试前,装配好的扣式电池需先静置 12 h,以使电解质溶液充分渗透至电极片中。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶态 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 的结构与形貌

图 1 所示为  $12\text{LiH}/7\text{Si}$  球磨混合物加热放氢产物的 XRD 图谱。从图中可以看出, $12\text{LiH}/7\text{Si}$  球磨混合物加热至  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  放氢后,出现了一系列新的衍射峰,衍射峰的峰形尖锐,强度较高。对比 JCPDS-ICDD 数据库可知,该系列衍射峰与标准图谱中  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的衍射峰吻合得非常好,说明所得产物应为结晶性良好的  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 。SEM(图 1 插图)观察发现,所得  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  产物呈现出明显的颗粒状,表面粗糙,颗粒尺寸在  $1 \sim 5 \text{ } \mu\text{m}$  左右。

### 2.2 晶态 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 的储锂机制

为了研究所得晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的电化学储锂机制和性能,将其与导电剂乙炔黑混合后冷压成电极片,装配成扣式电池,测试其在  $0.02 \sim 2.0 \text{ V}$  电压

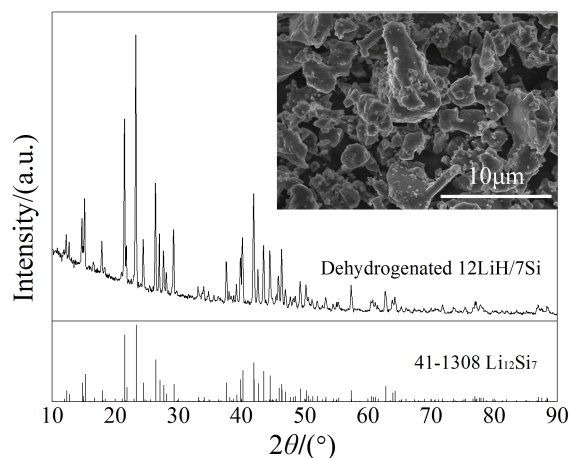


图 1  $12\text{LiH}/7\text{Si}$  放氢产物的 XRD 图谱(插图:SEM 照片)  
Fig. 1 XRD pattern of dehydrogenated  $12\text{LiH}/7\text{Si}$  sample  
(Insert: SEM image)

窗口的恒电流充放电行为和循环伏安曲线,结果如图2所示.由图2A可见,所得晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在首次放电嵌锂至 0.02 V 的过程中,没有出现明显的电压平台,说明该嵌锂过程应该是只涉及一个单相的 Li 固溶扩散过程.接下来的充电脱锂测试显示,首次脱锂过程分为明显的两个阶段;在脱锂初期,电压曲线是一条斜线;而随着脱锂的进行,在 0.6 ~ 0.7 V 附近观察到了明显的电压平台,说明其充电脱锂过程首先经历了一个单相区固溶扩散过程,然后发生的是涉及两相区的相变过程.有趣的是,样品第 2 个循环的放电曲线在 2.0 ~ 0.14 V 和 0.14 ~ 0.02 V 出现了两个阶段,但在充电曲线上则未观察到明显的平台.CV 测试进一步确认了上述现象.如图 2B 所示,在首次放电过程中,0.02 V 附近观察到一个强度较弱的还原峰,而在首次充电过程,在 0.33 V 和 0.85 V 出现了两个氧化峰,其中位于 0.85 V 处氧化峰的峰型尖锐,强度较高,其主要对应于图 2A 中观察到的 0.6 ~ 0.7 V 充电平台,涉及一个两相转变过程.这里需要注意的是,同一个过程在 CV 曲线和充放电曲线上的电压差异主要是由于 CV 测试过程中电压扫速较快引起电压滞后造成的.第 2 次放电时,阴极扫描曲线上出现了 0.2 V 和 0.02 V 两个还原峰,意味着充电嵌锂过程是分步进行的,而第 2 次充电时,仅出现了 0.55 V 处的一个氧化峰,说明该过程是一个一步反应.

为了揭示晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在脱嵌锂过程中发生的化学变化,我们测试分析了其不同充放电阶段产物的 XRD 数据,结果如图 3 所示.这里需要指出的是,位于  $44.3^\circ$ ,  $51.7^\circ$  和  $76.1^\circ$  处的衍射峰主要来

源于用作集流体的泡沫镍.在晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  电极首次放电至 0.02 V 和首次充电至 0.6 V 的样品中,观察到的主要是 Ni 和  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的特征衍射峰(图 3A).进一步仔细观察发现(图 3B),在首次放电过程中,随着放电深度的增加,样品中  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的衍射峰峰形基本保持不变,但峰位略微向低角度偏移;而在随后充电至 0.6 V 过程中, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的衍射峰又回到原来的位置,暗示  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 嵌脱锂过程中,相结构保持稳定,仅发生了晶胞体积的变化.以  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的(211)晶面对应的最强峰为例,其在嵌锂前样品的 XRD 上位于  $23.36^\circ$ ,当嵌锂至 0.02 V 时,左移至于  $23.16^\circ$ .根据布拉格方程计算可知,原始  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的(211)面的晶面间距为 0.3805 nm,放电至 0.02 V 时,该晶面间距增加至 0.3837 nm,进一步充电至 0.6 V 时,其又恢复至 0.3805 nm.上述晶胞体积的变化主要与 Li 可逆固溶储存于晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  有关.也就是说,晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 嵌脱锂过程,发生的是一个 Li 固溶储存过程,没有涉及相变.根据其嵌锂容量和公式(1),可以计算出固溶储存的  $\text{Li}^+$  个数.

$$n = MC/26800 \quad (1)$$

式中  $M$  和  $C$  分别为活性物质的相对分子量和充放电比容量( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $n$  为转移电子数目,即脱嵌  $\text{Li}^+$  的个数.根据图 2A 可知,晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在首次放电嵌锂过程中的容量是  $459.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .由此计算得出在首次嵌锂过程中,晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的嵌锂个数为 4.8.因此,晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  首次放电后形成的固溶体可以表示为  $\text{Li}_{168}\text{Si}_7$ ,其结构类型与  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  相同,只是晶胞体积有所增大.进一步利用 GSAS 软件对结构精修发现, $\text{Li}_{168}\text{Si}_7$  的晶胞体积较  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  增大了 3.2%(表 1).

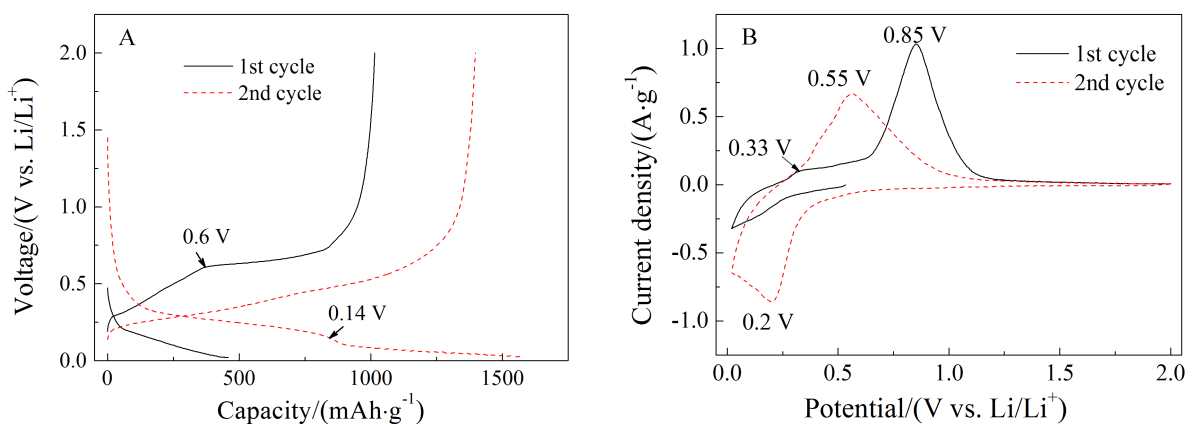


图 2  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  电极前 2 次循环的充放电曲线(A)和 CV 曲线(B). 电压窗口: 0.02 ~ 0.2 V

Fig. 2 Voltage profiles (A) and CV curves (B) of as-prepared  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  anode over 0.02 ~ 2.0 V at first 2 cycles



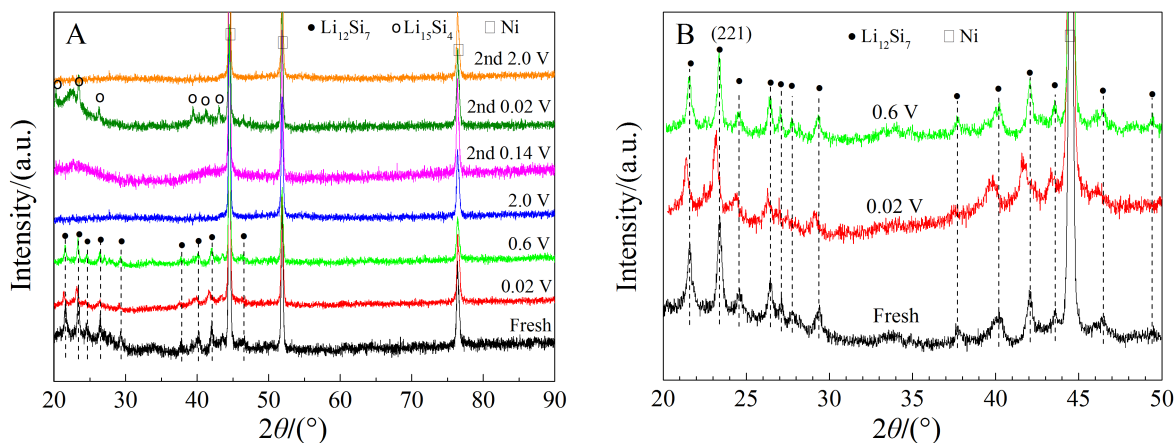


图 3  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  电极在不同充放阶段下的 XRD(A)和高分辨 XRD(B)图谱

Fig. 3 XRD (A) and high-resolution XRD (B) patterns of  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  electrode at different discharge/charge states

表 1 结构精修得到的  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  和  $\text{Li}_{16.8}\text{Si}_7$  的晶胞参数

Tab. 1 Lattice parameters of  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  and  $\text{Li}_{16.8}\text{Si}_7$  obtained by structural refinement

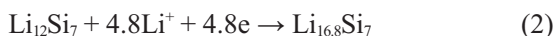
	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\alpha = \beta = \gamma/^\circ$	$V/\text{nm}^3$	$\chi^2$	$R_{\text{wp}}$	$R_p$
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	0.8566	1.9701	1.4299	90	2.4131	1.331	0.0141	0.0115
$\text{Li}_{16.8}\text{Si}_7$	0.8680	1.9938	1.4394	90	2.4911	1.436	0.0253	0.0197

进一步充电至 2.0 V 后，在图 3A 的 XRD 图谱中只观察到 Ni 的衍射峰， $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的特征衍射峰消失，这主要是因为其转变为非晶态 Si 所致。由此可见，在 0.6 ~ 2.0 V 充电过程，发生了晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  转变为非晶 Si 的相变过程，这与充电曲线上 0.6 ~ 0.7 V 出现的电压平台以及 CV 曲线上 0.85 V 出现的氧化峰吻合较好。

在第 2 次循环放电至 0.14 V 时，XRD 图谱中仍只探测到 Ni 的衍射峰，说明活性物质仍为非晶态。根据以前的报道<sup>[26-29]</sup>，这一嵌锂过程主要对应于非晶 Si 转变为非晶 Li-Si 合金。进一步放电至 0.02 V 时，可以观察到 20.3°、23.4°、26.3°、39.4°、41.3°和 43.1°处  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  的特征衍射峰，说明在 0.14 ~ 0.02 V 放电过程中，发生的是  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  的结晶过程。当第 2 次充电至 2.0 V，活性物质重新转变为非晶 Si。上述结果说明，晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 2.0 V 电压范围内经历 1 次嵌脱锂循环后，其产物随后的充放电过程与非晶 Si 基本一致。

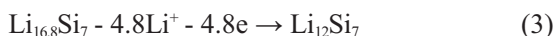
综上所述，我们可以将晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 2.0 V 电压范围内首次循环的脱嵌锂机制表述如下：

放电至 0.02 V：



充电过程：

0.02 ~ 0.6 V



0.6 ~ 2.0 V



需要强调的是，在 0.02 ~ 0.6 V 电压范围内， $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  嵌脱锂只改变了其晶胞体积，而不改变其结构类型，发生的是一个固溶储锂过程。

### 2.3 晶态 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 的电化学性能

图 4A 所示为 100 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度条件下晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 电压范围内的前 2 次充放电曲线。其中，比容量计算所考虑的活性物质是  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 。由图 4A 可见，当晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 电压范围内充放电时，其首次放电容量和充电容量基本一致，均为 465 mAh·g<sup>-1</sup>，对应的首次库伦效率高达 100%，明显高于 Si 负极材料的 55%。经过 1 次循环后，样品的放电和充电容量略有上升，分别达到 507 mAh·g<sup>-1</sup> 和 492 mAh·g<sup>-1</sup>，对应的库伦效率略有下降，约为 97%，这可能与 SEI 膜的形成有关。但由于晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  电极的开路电压仅为 0.4 V，远小于 SEI 膜形成的电压，因此 Li 消耗形成

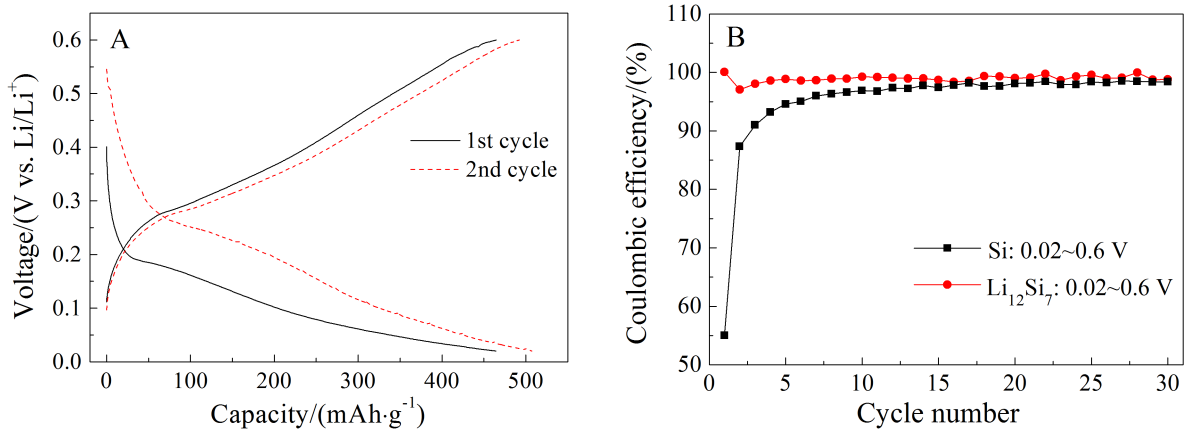


图 4 A.  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  电极在 0.02 ~ 0.6 V 的前 2 次循环的充放电曲线; B. 原始 Si 和  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 循环 30 次的库伦效率曲线

Fig. 4 A. Voltage profiles of as-prepared  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  over 0.02 ~ 0.6 V in the first two cycles; B. Coulombic efficiency curves of crystalline Si and  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  over 0.02 ~ 0.6 V at first 30 cycles

SEI 膜的量非常少<sup>[30]</sup>. 在随后的循环中,其库伦效率又迅速上升,稳定在 99%左右(图 4B),说明晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的循环充放电可逆性较好.

图 5 为不同电压窗口循环时晶态 Si 和  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的容量保持率曲线.可以看出,当晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 电压范围内进行充放电时,30 个循环后的容量保持率约为 74%,而当循环在 0.02 ~ 2.0 V 时,30 个循环后的容量保持率仅为 30%,说明通过控制 Li-Si 合金的工作电压窗口,可以有效改善其循环稳定性能,这是因为在 0.02 ~ 0.6 V 下循环时, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的脱嵌锂为单相固溶机制,有效抑制了由两相机制引起的体积膨胀、颗粒粉化和容量衰退.如图 6 所示,当  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 2.0 V 范围内循环 30 次后,电极表面观察到明显的裂纹,而在 0.02 ~ 0.6 V 电压范围内循环的电极,表面比较光滑,基本观察不到裂纹.此外,在同样的电压窗口范围内循环,晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的循环稳定性也明显优于原始 Si 电极,说明化学预嵌锂后,通过晶胞体积预膨胀减小 Si 基负极材料在嵌脱锂过程中的晶胞体积变化率,可以有效抑制其颗粒的破裂和粉化.此外,值得注意的是,尽管 Si 在嵌脱锂过程的晶胞体积变化可以通过缩小工作电压窗口有所减小,但其两相脱嵌锂机制仍然会导致严重的应力不均,从而造成颗粒粉化和容量衰退<sup>[29,31-35]</sup>.因此,作者相信晶态  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 范围内的可逆固溶储锂机制是其循环稳定性得到改善的一个重要原因.但是,由于  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  具有较高的活性,易于与水或氧

发生反应,无法采用传统的涂片工艺制备电极,仅能采用无粘结剂的粉末干压法制备电极,这致使材料与集流体之间的电接触性能较差,易于从集流体上脱落,导致目前测试的循环稳定性较理论预测有所差距.因此,优化筛选合适的油性粘结剂,实现浆料涂片制备  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  电极片,测试其电化学循环稳定性能,将是我们下一步研究的重点.

### 3 结论

本文详细研究了  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的储锂机制和电化学性能,首次在 Li-Si 合金负极材料中发现了 Li 的固

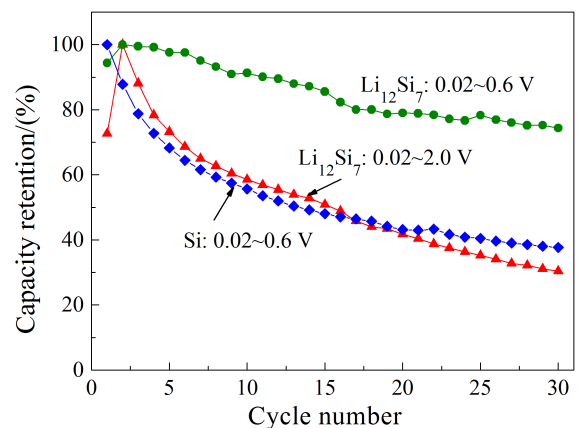


图 5 原始 Si 和  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 以及  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 2.0 V 循环的可逆容量保持率曲线

Fig. 5 Cyclic capacity retention curves of crystalline Si and  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  cycled over 0.02 ~ 0.6 V and  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  cycled over 0.02 ~ 2.0 V.

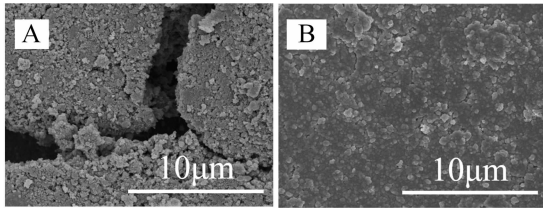


图 6  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 2.0 V(A)和 0.02 ~ 0.6 V(B)循环 30 次后电极表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  electrode surfaces after cycling 30 cycles over 0.02 ~ 2.0 V (A) and 0.02 ~ 0.6 V (B)

溶行为.  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 的电压范围内呈现出完全可逆且稳定的固溶储锂过程, 该过程中 Li 在正交结构的  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  和  $\text{Li}_{12+x}\text{Si}_7$  中插入 / 脱出. 这种单相固溶的储锂机制有效抑制了 Si 基负极材料由两相机制引起的巨大的体积效应, 从而改善  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  的电化学循环稳定性和利用效率, 使得  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  在 0.02 ~ 0.6 V 循环 30 次后的可逆容量保持率为 74%, 平均库伦效率为 ~99%.

### 参考文献 (References):

- [1] Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [2] Nitta N, Wu F X, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: Present and future[J]. *Materials Today*, 2015, 18(5): 252-264.
- [3] Grande L, Paillard E, Hassoun J, et al. The lithium/air battery: Still an emerging system or a practical reality? [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(5), 784-800.
- [4] Fotouhi A, Auger D J, Propp K, et al. A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium-sulphur [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 56: 1008-1021.
- [5] Abada S, Marlair G, Lecocq A, et al. Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 178-192.
- [6] Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 13-24.
- [7] Ji L W, Lin Z, Alcoutlabi M, et al. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2682-2699.
- [8] Yang Y, Jeong S, Hu L, et al. Transparent lithium-ion batteries [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108 (32): 13013-13018.
- [9] Park C M, Kim J H, Kim H, et al. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(8): 3115-3141.
- [10] Liang B, Liu Y P, Xu Y H. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 469-490.
- [11] Ryu J H, Kim J W, Sung Y E, et al. Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2004, 7 (10): A306-A309.
- [12] Obrovac M N, Krause L J. Reversible cycling of crystalline silicon powder[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(2): A103-A108.
- [13] Tian H J, Tan X J, Xin F X, et al. Micro-sized nano-porous Si/C anodes for lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 490-499.
- [14] Liu Y F, Yan P, Ma R J, et al. Electrochemical properties of the ternary alloy  $\text{Li}_5\text{AlSi}_2$  synthesized by reacting LiH, Al and Si as an anodic material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 283: 54-60.
- [15] Ma R J, Liu Y F, Yang Y X, et al.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  anode for Li-ion batteries: Linking structural change to fast capacity fading[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(21): 213901.
- [16] Yan J M, Huang H Z, Zhang J, et al. The study of  $\text{Mg}_2\text{Si}$ /carbon composites as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(1): 547-552.
- [17] Liu Y F, Ma R J, He Y P, et al. Synthesis, structure transformation, and electrochemical properties of  $\text{Li}_2\text{MgSi}$  as a novel anode for Li-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(25): 3944-3952.
- [18] Liu L, Obrovac M N. Structural changes in  $\text{LiAlSi}$  during electrochemical cycling[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2012, 1(1): A10-A12.
- [19] Lacroix-Orio L, Tillard M, Belin C. Synthesis, crystal and electronic structure of  $\text{Li}_{13}\text{Ag}_3\text{Si}_6$ , a potential anode for Li-ion batteries[J]. *Solid State Sciences*, 2008, 10(1): 5-11.
- [20] Spina L, Jia Y Z, Ducourant B, et al. Compositional and structural variations in the ternary system Li-Al-Si [J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2003, 218(11): 740-746.
- [21] Alcántara R, Tillard-Charbonnel M, Spina L, et al. Electrochemical reactions of lithium with  $\text{Li}_2\text{ZnGe}$  and  $\text{Li}_2\text{ZnSi}$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(7): 1115-1120.
- [22] Hwang C, Park J. Electrochemical properties of Si-Ge-Mo anode composite materials prepared by magnetron sputtering for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(19): 6737-6747.

- [23] Wang J, Du N, Zhang H, et al. Cu-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> core-shell nanowire arrays as three-dimensional electrodes for high-rate capability lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 434-439.
- [24] Ma R J, Liu Y F, He Y P, et al. Chemical preinsertion of lithium: an approach to improve the intrinsic capacity retention of bulk Si anodes for Li-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(23): 3555-3558.
- [25] Liu Y F, He Y P, Ma R J, et al. Improved lithium storage properties of Mg<sub>2</sub>Si anode material synthesized by hydrogen-driven chemical reaction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 25: 15-18.
- [26] Li J, Dahn J R. An *in situ* X-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(3): A156-A161.
- [27] Liu X H, Zhang L Q, Zhong L, et al. Ultrafast electrochemical lithiation of individual Si nanowire anodes[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2251-2258.
- [28] Wang C, Li X, Wang Z, et al. In situ TEM investigation of congruent phase transition and structural evolution of nanostructured silicon/carbon anode for lithium ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1624-1632.
- [29] McDowell M T, Lee S W, Harris J T, et al. *In situ* TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 785-764.
- [30] Zhang T, Gao J, Fu L J, et al. Natural graphite coated by Si nanoparticles as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(13): 1321-1325.
- [31] Liu X H, Zhong L, Huang S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1522-1531.
- [32] Wang J W, He Y, Fan F, et al. Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 709-715.
- [33] Lee S W, McDowell M T, Berla L A, et al. Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(11): 4080-4085.
- [34] Zhao K, Pharr M, Wan Q, et al. Concurrent reaction and plasticity during initial lithiation of crystalline silicon in lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(3): A238-A243.
- [35] Liu X H, Fan F, Yang H, et al. Self-limiting lithiation in silicon nanowires[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1495-1503.

## Electrochemical Performance of Crystalline $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ as Anode Material for Lithium Ion Battery

YANG Ya-xiong, MA Rui-jun, GAO Ming-xia, PAN Hong-ge, LIU Yong-feng\*

(*State Key Laboratory of Silicon Materials, Key Laboratory of Advanced Materials and Applications for Batteries of Zhejiang Province and School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.*)

**Abstract:** Crystalline  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  is successfully synthesized by heating the mixture of LiH and Si with a molar ratio of 12:7, which avoids the huge difference of the melting points between Li and Si. The electrochemical performance and lithium storage mechanism of the as-prepared  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  are studied in this work. It is found that only a change in cell volume takes place without a phase change during the lithiation/delithiation of  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  at a voltage range of 0.02 ~ 0.6 V, exhibiting a solid-solution lithium storage mechanism. Such a lithium storage process effectively retards the volume effect caused by the phase change during lithiation/delithiation of Si-based anode. This induces significantly improved the electrochemical properties of crystalline  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  while cycling at 0.02 ~ 0.6 V. The first Coulombic efficiency of crystalline  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  is determined to be as high as 100%, and the capacity retention is 74% after 30 cycles, which are distinctly higher than those of Si anode (55% and 37%, respectively) under identical conditions.

**Key words:** lithium-ion batteries; anode materials; lithium-silicon alloys; electrochemical properties; lithium storage mechanism