

## 三维硅碳负极材料的制备及性能

李培枝<sup>1</sup>, 雷盼<sup>1</sup>, 张玉书<sup>2</sup>, 张康<sup>2</sup>, 鄢长灏<sup>3</sup>, 王晨<sup>2\*</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710016; 2. 陕西科技大学 功能助剂产业化研究院 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 中国石油天然气股份有限公司 长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 以纳米硅和人造石墨为活性物质、黏土为黏结剂、导电炭黑为导电剂, 经球磨法和高温煅烧法制备了三维硅碳负极材料。采用 SEM、Raman 光谱、XRD、XPS、TEM 对其进行了表征。将其作为锂离子电池负极材料, 通过循环伏安 (CV)、电化学阻抗谱 (EIS)、恒电流充放电和倍率测试, 考察了硅掺杂量 (以人造石墨质量计, 下同) 对三维硅碳负极材料电化学性能的影响。结果表明, 当硅掺杂量为 20% 时制备的三维硅碳负极材料 Si/C-2 形成了有序稳定的三维骨架结构, 表现出最佳的电化学性能。Si/C-2 电极首次充、放电比容量分别为 1754.7 和 1816.5 mA·h/g; 在 0.1、0.2、0.5 和 1.0 C 倍率下, Si/C-2 电极可逆比容量分别为 1816.5、1386.5、872.2 和 566.3 mA·h/g, 当倍率恢复到 0.1 C 时, 容量保持率为 91.6%; 在 100 mA/g 电流密度下, Si/C-2 电极循环 100 圈后具有 1757.5 mA·h/g 的可逆比容量, 容量保持率为 96.8%。黏土在高温煅烧下形成了骨架结构, 且热解炭包裹在硅的表面, 阻止了纳米硅和电解液的直接接触, 有利于固体电解质中间相膜的稳定形成, 减少了电解液的消耗, 同时三维骨架结构的存在有效缓解了电极在循环过程中的体积膨胀问题, 对其电化学性能起到了一定的提升作用。

**关键词:** 锂离子电池; 负极材料; 纳米硅; 三维结构; 电化学性能; 功能材料

中图分类号: TM911 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 07-1509-07

## Preparation and properties of three-dimensional silicon-carbon anode materials

LI Peizhi<sup>1</sup>, LEI Pan<sup>1</sup>, ZHANG Yushu<sup>2</sup>, ZHANG Kang<sup>2</sup>, YAN Changhao<sup>3</sup>, WANG Chen<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710016, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Light Chemical Auxiliary Chemistry and Technology, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. The Oil and Gas Process Research Institute, Changqing Oilfield Branch, China National Petroleum Corporation, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Three-dimensional silicon-carbon anode materials were prepared via ball milling and high-temperature calcination using nano silicon and artificial graphite as active substances, clay as binder and conductive carbon black as conductive agent, and characterized by SEM, Raman spectrum, XRD, XPS, and TEM. The effect of silicon doping amount (based on the mass of artificial graphite, the same below) on the electrochemical properties of three-dimensional silicon carbon anode material was investigated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), constant current charge-discharge and rate tests with these anode materials installed in lithium-ion batteries. The results demonstrated that the three-dimensional Si/C-2 prepared from silicon doping amount of 20%, with an orderly and stable three-dimensional skeleton structure, exhibited the optimal electrochemical performance. The Si/C-2 electrode displayed first charge and discharge specific capacities of 1754.7 and 1816.5 mA·h/g, respectively, reversible capacities of 1816.5, 1386.5, 872.2 and 566.3 mA·h/g at 0.1, 0.2, 0.5 and 1.0 C, respectively, and specific capacity retention of 91.6% when the rate capability was restored to 0.1 C. After 100 cycles at 100 mA/g current density, the Si/C-2 electrodes showed a reversible specific capacity of 1757.5 mA·h/g and

收稿日期: 2024-07-24; 定用日期: 2024-09-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240582

基金项目: 陕西省青年科技新星项目 (2023KJXX-046); 陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目 (2024QCY-KXJ-131)

作者简介: 李培枝 (1982—), 女, 讲师, E-mail: 3323276259@qq.com. 联系人: 王晨 (1987—), 女, 教授, E-mail: wangchenhg@sust.edu.cn.

a capacity retention of 96.8%. The clay formed a skeleton structure under high-temperature calcination, and the pyrolytic carbon wrapped on the surface of silicon prevented direct contact between nanosilicon and electrolyte, which was conducive to the stable formation of solid electrolyte intermediate-phase film and reduced electrolyte consumption. Furthermore, the three-dimensional skeleton structure effectively mitigated the volumetric expansion of the electrodes during cycling, thereby enhancing the electrochemical performance of the electrodes.

**Key words:** lithium-ion batteries; anode materials; nano silicon; three-dimensional structure; electrochemical properties; functional materials

近年来, 电动汽车和储能器件的高速发展, 对锂离子电池的储能技术提出了更高的要求<sup>[1]</sup>。负极材料作为锂离子电池的主要存储组件<sup>[2]</sup>, 很大程度上决定了电池的容量和循环性能, 而目前商用的负极材料石墨因为理论比容量较低<sup>[3]</sup>, 已经无法满足人们对于高能存储的需要, 因此, 寻找更高能量密度的负极材料, 成为研究人员的主要任务。在众多负极材料中, 硅基材料具有丰富的储量和高理论比容量 (4200 mA·h/g), 有望替代石墨成为最有前途的负极材料, 受到了研究者的广泛关注<sup>[4-5]</sup>。然而, 硅基材料在脱/嵌锂过程中存在严重的体积效应<sup>[6]</sup>, 不仅会导致活性材料粉碎甚至脱落, 还会造成固体电解质中间相 (SEI) 膜的反复形成, 不断消耗电解液和 Li<sup>+</sup>, 影响电极的循环性能; 而硅基阳极固有的导电性差、容量衰减快、库仑效率低等问题, 进一步降低了锂离子电池的循环寿命<sup>[7]</sup>, 难以满足人们对高能存储的需求。

为了克服硅基阳极的问题, 研究人员进行了大量研究。目前, 减小硅的粒径被认为是一种有效的办法, 研究发现, 将硅的尺寸缩小到纳米级, 如纳米线、纳米管等纳米结构<sup>[8-9]</sup>可以快速缓解活性材料在充放电过程中产生的应力, 缩短 Li<sup>+</sup>传输路径, 使活性物质与电解液充分接触。此法虽然抑制了体积膨胀问题, 但硅的低导电率问题还是对电池的循环起到了阻碍作用。因此, 寻求导电性好、力学性能稳定的负极材料成为首要任务。构建具有良好导电性的三维结构, 成为研究者的一个新的研究方向。三维碳材料不仅可以提高导电性, 还可以缓冲硅在充放电过程中与电解质的相互作用。

本文以纳米硅和人造石墨为活性物质、黏土为黏结剂、导电炭黑为导电剂, 通过简单的球磨法和高温煅烧法制备了三维硅碳负极材料, 考察了不同硅掺杂量 [  $m(\text{纳米硅})/m(\text{石墨})$ , 下同 ] 的三维硅碳负极材料的结构特征以及电化学性能。以期构建一种简单且成本较低的三维结构硅碳复合材料的制备方法, 为解决目前电极在循环过程中的体积膨胀和硅的低导电率问题提供思路。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

纳米硅 (Si, 粒径 100 nm), 电池级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 黏土, 工业品, 河北铎巨建材有限公司; 锂片, 电池级, 东莞科路得科技有限公司; 导电炭黑 (Super P)、人造石墨、LiPF<sub>6</sub> 电解液 [ 1.0 mol/L,  $V(\text{碳酸乙烯酯}) : V(\text{碳酸二甲酯}) : V(\text{碳酸二乙酯}) = 1 : 1 : 1$  ]、聚丙烯微孔膜 (Celgard 2400), 电池级, 深圳科晶股份有限公司。

无水乙醇, AR, 天津市富宇精细化工有限公司; 高纯氩气 (质量分数  $\geq 99.9\%$ ), 西安越峰天易气体有限公司。

ND8-L 型行星式球磨机, 南京南大天尊电子有限公司; OTF-1200X 型高温管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; Super 1220/750/900 型高纯氩气手套箱, 米开罗那 (上海) 工业智能科技股份有限公司; Land-CT2001A 型蓝电电池测试系统, 武汉蓝电科技有限公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; DXRxi 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪 (Raman), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱 (XPS), 日本 Shimadzu 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪 (BET), 美国 Micromeritics 公司; Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 三维硅碳负极材料制备

首先, 称取 4 g 纳米硅/石墨 (硅掺杂量分别为人造石墨质量的 10%、20%、30%)、3 g Super P、3 g 黏土 (三者质量比为 4 : 3 : 3) 混合均匀; 然后加入 10 mL 无水乙醇和 20 mL 去离子水, 使用行星式球磨机 (玛瑙球直径 6 mm) 在 300 r/min 下球磨 3 h, 于圆型模具中 (圆孔直径 1.1 cm, 槽深 0.5 mm) 定型 (室温) 后得到极片; 最后, 将极片在 100 °C 真

空干燥箱中烘干后再置于高温管式炉中,  $N_2$  气氛下以升温速率  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $700\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 3 h, 分别制备了 3 种不同硅掺杂量的三维硅碳负极材料, 分别记为 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3。其制备过程如图 1 所示。



图 1 三维硅碳负极材料的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of three-dimensional silicon-carbon anode material

### 1.2.2 半电池组装

半电池的组装在高纯氩气手套箱中进行, 其中水、氧体积分数  $\leq 1 \times 10^{-7}$ , 使用锂片为对电极、 $\text{LiPF}_6$  为电解液、聚丙烯微孔膜为隔膜, 将装好的电池在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中活化 24 h 后进行电化学性能测试。

### 1.3 表征与测试

SEM 测试: 加速电压  $3.0\text{ kV}$ , 工作电流  $10\text{ }\mu\text{A}$ 。Raman 测试: 波数范围  $3000\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 。XRD 测试: 扫描范围为  $5^\circ\sim 80^\circ$ , 工作电压  $40\text{ kV}$ , 工作电流  $40\text{ mA}$ , 扫速速率  $10\text{ }^\circ/\text{min}$ 。XPS 测试:  $\text{Al K}_\alpha$  为射线源, 并以  $\text{C 1s}$  ( $284.8\text{ eV}$ ) 为基准对数据进行校正。TEM 测试: 工作电压  $200\text{ kV}$ 。BET 测试: 采用 BET 法测定材料的比表面积和孔径分布。

电化学性能测试: 采用电化学工作站进行循环伏安 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 测试。其中, CV 测试的电压窗口  $0.01\sim 3.00\text{ V}$ , 扫描速率  $0.01\text{ mV/s}$ 。EIS 测试频率范围  $100\text{ kHz}\sim 10\text{ MHz}$ , 交流电位振幅  $10\text{ mV}$ , 扫描速率  $5\text{ mV/s}$ 。使用蓝电电池测试系统进行恒电流充放电测试和倍率性能测试, 在电流密度  $100\text{ mA/g}$ 、电压范围  $0.01\sim 3.00\text{ V}$  条件下对电池进行恒流充放电测试。在  $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.5$  和  $1.0\text{ C}$  倍率下进行倍率性能测试。

所有电化学性能测试均在室温 ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 SEM 分析

图 2 为 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 的 SEM 图。

从图 2 可以看出, 当硅掺杂量为 10% 时, Si/C-1 电极的部分纳米硅嵌入到石墨层中, 但仍有一部分还浮于表面, 且没有形成有序的三维骨架结构 (图 2a、b); 当硅掺杂量为 20% 时, Si/C-2 形成了有序稳定的三维骨架结构, 且纳米硅均匀地嵌入到三维结构中, Super P 均匀地分散在电极表面, 形成完整的导电层 (图 2c), 骨架结构的存在有利于缓解电极在循环过程中纳米硅的体积膨胀问题<sup>[10]</sup>; 当硅掺杂量

为 30% 时, Si/C-3 颗粒间形成团簇 (图 2d), 不利于电子转移和离子扩散动力学<sup>[11]</sup>, 且部分纳米硅裸露在外面, 这会导致活性物质与电解液直接接触, SEI 膜反复形成, 消耗大量电解液, 影响了电池的循环稳定性。因此, 硅掺杂量为 20% 制备的 Si/C-2 为最佳三维硅碳负极材料。

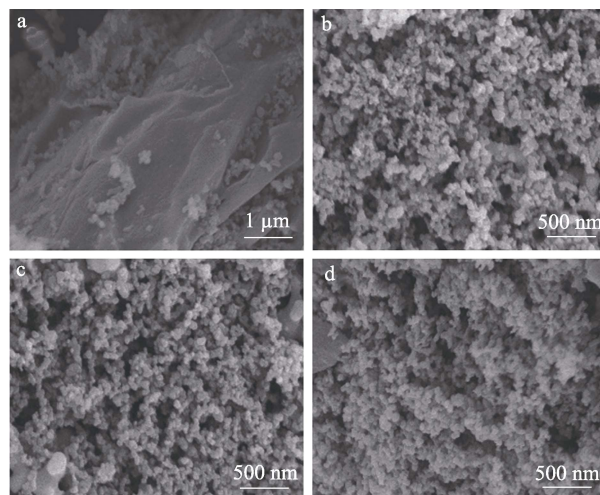


图 2 Si/C-1 (a、b)、Si/C-2 (c)、Si/C-3 (d) 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of Si/C-1 (a, b), Si/C-2 (c), Si/C-3 (d)

#### 2.1.2 Raman 和 XRD 分析

图 3 为 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 的 Raman 和 XRD 谱图。

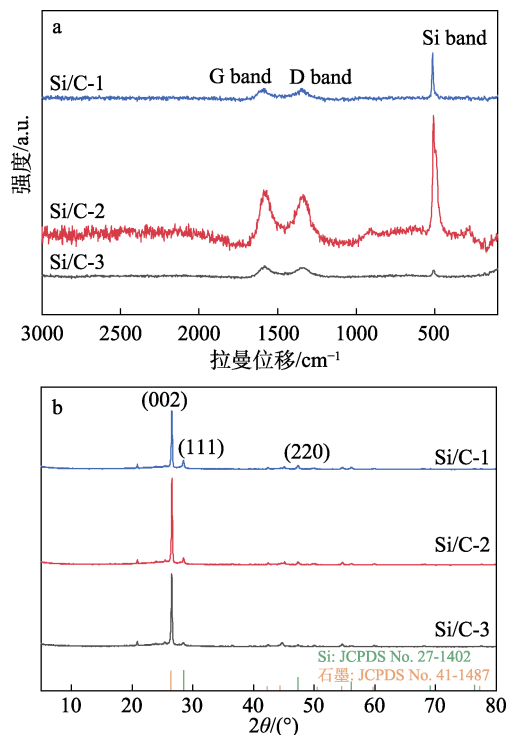


图 3 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 的 Raman 谱图 (a) 和 XRD 谱图 (b)

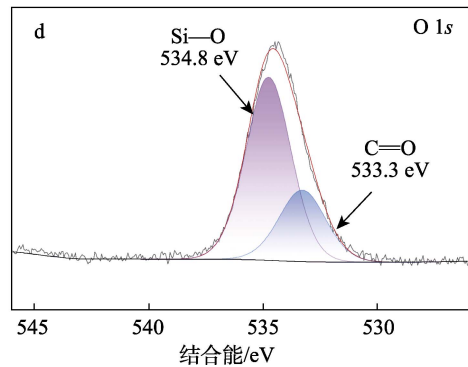
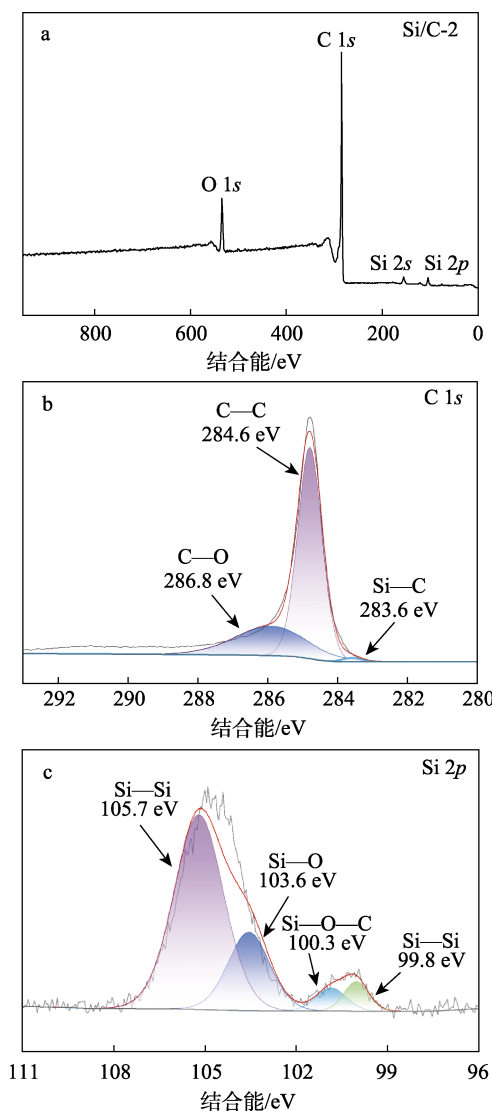
Fig. 3 Raman spectra (a) and XRD patterns (b) of Si/C-1, Si/C-2, Si/C-3

从图 3a 的 Raman 谱图可以看出, 512  $\text{cm}^{-1}$  处的强峰对应于晶体 Si 的衍射特征峰; 1364、1592  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰分别对应于无定形碳 D 带和石墨碳的 G 带, D 带和 G 带的强度比 ( $I_D/I_G$ ) 可用来描述碳的石墨化程度, 评估材料的电导率<sup>[12-13]</sup>, 其值越低, 电导率越高。经计算, Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 的  $I_D/I_G$  分别为 1.17、1.08、1.18, 说明 Si/C-2 的电子传输速率最快, 增强了电化学性能。

从图 3b 的 XRD 谱图可以看出, Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 具有相同的衍射峰,  $2\theta=26.38^\circ$ 、 $28.44^\circ$  处峰分别对应于石墨 (JCPDS No. 41-1487) 的(002)晶面和晶体硅 (JCPDS No. 27-1402) 的(111)晶面, 说明负极材料中既有硅成分, 又有石墨成分, 表明在高温煅烧下, 绝大部分的 Si 和 C 保持了原来的晶体结构<sup>[14]</sup>, 只有极少量的 Si 和 C 发生了转化, 因其含量太少, 故无法检测到 Si—C 衍射峰。

### 2.1.3 XPS 分析

图 4 为 Si/C-2 的 XPS 谱图。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨谱图; c—Si 2p 高分辨谱图; d—O 1s 高分辨谱图

图 4 Si/C-2 的 XPS 谱图  
Fig. 4 XPS spectra of Si/C-2

从图 4 可以看出, Si/C-2 的 XPS 全谱存在 C 1s、Si 2s、Si 2p、O 1s 峰 (图 4a), 表明 Si/C-2 中含有 C、Si、O 3 种元素。在 C 1s 高分辨谱图中 (图 4b), 结合能 283.6 eV 处峰与 Si—C 有关, 表明硅和石墨在球磨过程中可能产生少量的 Si—C 键, 结合能 284.6、286.8 eV 处峰分别对应于 C—C、C—O 键; 在 Si 2p 高分辨谱图中 (图 4c), 结合能 99.8、100.3、103.6、105.7 eV 处峰分别对应于 Si—Si、Si—O—C、Si—O、Si—Si 键<sup>[15]</sup>; 在 O 1s 高分辨谱图中, 结合能 533.3、534.8 eV 处峰对应于 C=O、Si—O 键。XPS 表征结果证实, 三维硅碳负极材料 Si/C-2 被成功制备。

### 2.1.4 TEM 及元素分布分析

图 5 为 Si/C-2 的 TEM 图和元素分布图。

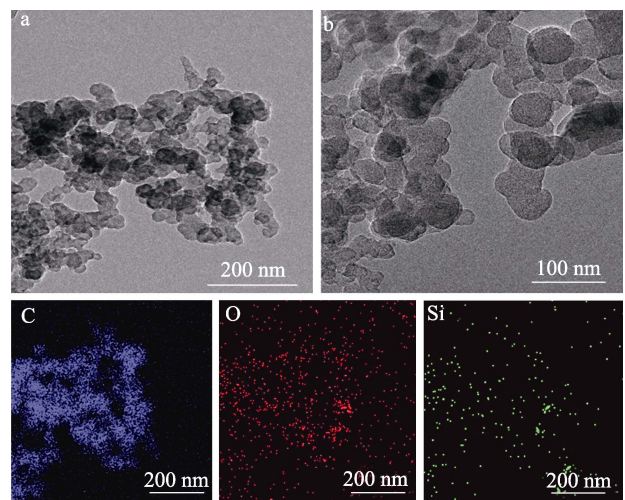


图 5 Si/C-2 的 TEM 图 (a、b) 和元素分布图  
Fig. 5 TEM images (a, b) and elemental distribution of Si/C-2

从图 5a 和 b 可以看出, Si/C-2 是由大量的纳米片组成的, 这与 SEM 表征 (图 2c) 结果一致。热解炭层的存在可以防止纳米硅和电解液直接接触, 避免 SEI 膜的反复形成, 还可以提高材料的导

电性,促进了  $\text{Li}^+$  的传输,加快了电化学反应进程<sup>[16]</sup>。从元素分布图可以看出, Si/C-2 中含有 C、Si、O 3 种元素,且都均匀分布,表明 Si/C-2 形成了稳定的三维骨架结构,这与 SEM (图 2c)、XPS 表征 (图 4a) 结果一致。

### 2.1.5 BET 分析

图 6 为 Si/C-2 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图。

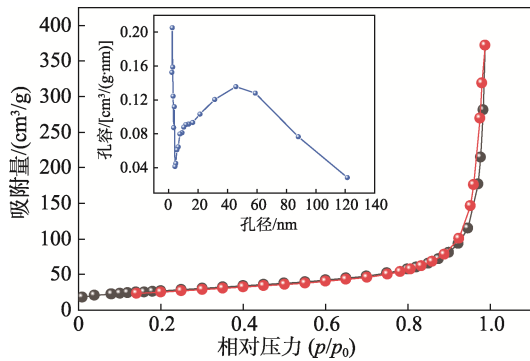


图 6 Si/C-2 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线(插图为孔径分布曲线)  
Fig. 6  $\text{N}_2$  adsorption-desorption curve of Si/C-2 (inset is pore size distribution curve)

从图 6 可以看出, Si/C-2 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线呈现 III 型等温线的特征。通过 BET 计算, Si/C-2 的比表面积为  $96 \text{ m}^2/\text{g}$ 。从 Si/C-2 的孔径分布图(插图)可以看出,孔隙主要分布在  $40\sim 60 \text{ nm}$ 。较大的比表面积可以增加电极材料与电解液的接触面积,缩短  $\text{Li}^+$  的传输路径,加快电子的传输速率,从而提高电池的电化学性能<sup>[17]</sup>。

## 2.2 电化学性能分析

### 2.2.1 循环伏安曲线

图 7 为 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的前 3 圈 CV 曲线。

从图 7 可以看出,在第 1 圈循环中, Si/C-1、Si/C-3 的 CV 曲线不太平稳,而 Si/C-2 电极的 CV 曲线较为稳定。在 Si/C-2 电极的阴极扫描中,位于  $0.60 \text{ V}$  处特征峰归因于 Si 和  $\text{Li}^+$  发生合金化反应形成了  $\text{Li}_x\text{Si}$ <sup>[18-19]</sup>;在阳极扫描中,  $0.45 \text{ V}$  处氧化峰归因于  $\text{Li}_x\text{Si}$  的氧化。

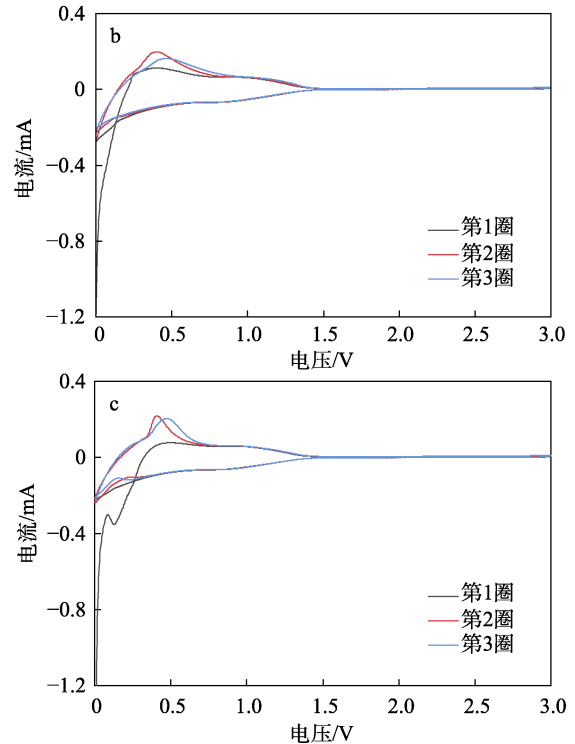
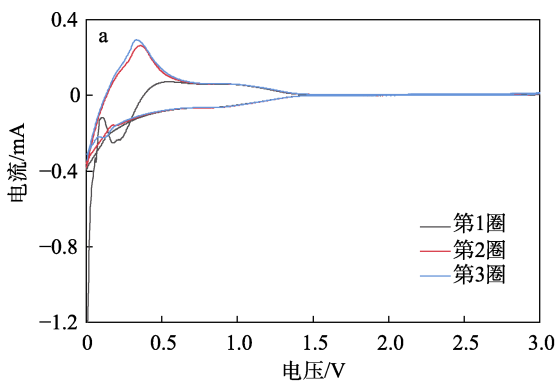


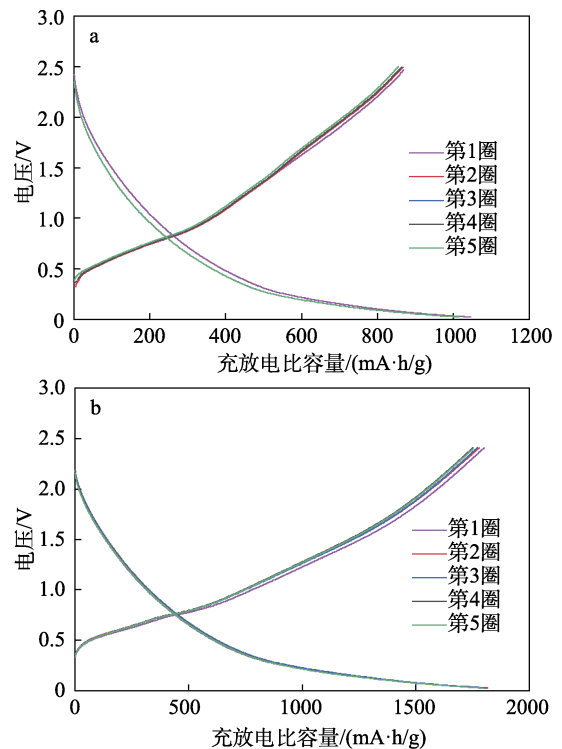
图 7 Si/C-1 (a)、Si/C-2 (b)、Si/C-3 (c) 电极的前 3 圈 CV 曲线

Fig. 7 CV curves for the first three turns of Si/C-1 (a), Si/C-2 (b) and Si/C-3 (c) electrodes

在后续的第 2、3 圈循环中,峰值强度增大,可归因于电极被电解质渗透,且电极的 CV 曲线几乎重合,表明制备的三维电极 Si/C-2 具有良好的稳定性和电化学可逆性。

### 2.2.2 充放电循环曲线

图 8 为 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的充放电循环曲线。



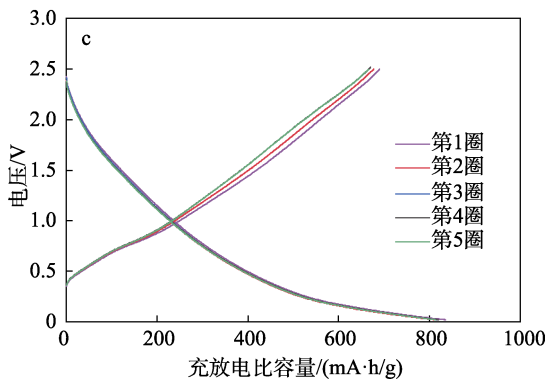


图 8 Si/C-1 (a)、Si/C-2 (b)、Si/C-3 (c) 电极前 5 圈的充放电曲线  
Fig. 8 Charge-discharge curves for the first five turns of Si/C-1 (a), Si/C-2 (b) and Si/C-3 (c) electrodes

从图 8 可以看出，Si/C-2 电极前 5 圈的充放电比容量均高于 Si/C-1、Si/C-3 电极。Si/C-2 首次充、放电比容量分别为 1754.7 和 1816.5 mA·h/g, 在随后的循环（第 2、3、4、5 圈）中，比容量增大，循环性能趋于稳定<sup>[20]</sup>。Si/C-2 电极比容量高可归因于三维骨架结构的建立有效地缓解了电极在循环过程中的体积膨胀问题，提高了循环稳定性。

2.2.3 EIS 曲线

图 9 为 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的 EIS 曲线。

EIS 曲线中，高频区（半圆）和低频区（斜线）共同组成奈奎斯特图<sup>[21]</sup>，电荷在电极与电解质界面上的传输难易程度由半圆直径决定<sup>[22]</sup>，它对应的是电荷传递电阻 ( $R_{ct}$ )，半圆的直径越小表明  $R_{ct}$  越小；斜线斜率与离子在负极活性材料中的传输速率有关，斜线的斜率越大表明材料的扩散阻抗越小。

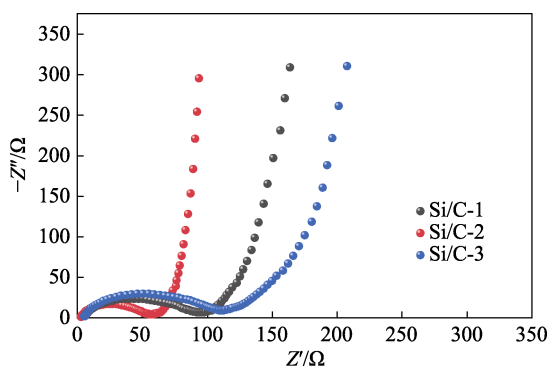


图 9 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的电化学交流阻抗谱  
Fig. 9 Electrochemical AC impedance spectra of Si/C-1, Si/C-2 and Si/C-3 electrodes

从图 9 可以看出，Si/C-2 电极对应的电化学阻抗最小。这是因为，高温煅烧重新构建了黏土的骨架结构，这有利于活性物质均匀嵌入，并缓解电极在循环过程中的体积膨胀问题。另外，高温热解炭层均匀地附着在活性物质表面，形成了三维导电网络

络，提升了电极的导电率，加速了电极的反应动力学。

2.2.4 倍率性能分析

图 10 为 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的倍率性能。

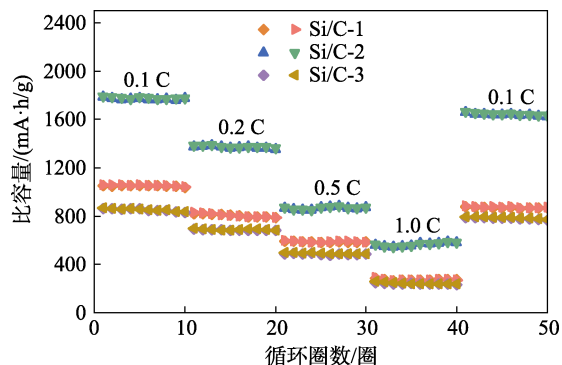


图 10 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的倍率性能  
Fig. 10 Rate capability of Si/C-1, Si/C-2 and Si/C-3 electrodes

从图 10 可以看出，Si/C-2 电极在不同倍率下均表现出较高的可逆比容量，在 0.1、0.2、0.5 和 1.0 C 倍率下，可逆比容量分别为 1816.5、1386.5、872.2 和 566.3 mA·h/g。当倍率再次恢复到 0.1 C 时，比容量仍能恢复到 1664.3 mA·h/g, 容量保持率为 91.6%。相较于 Si/C-2 电极，Si/C-1、Si/C-3 电极在不同倍率下的比容量均较低。这可能是因为，Si/C-1、Si/C-3 没有形成均匀有序的三维骨架结构，导致在循环过程中没有解决体积膨胀问题，而且纳米硅团簇影响了电极的电化学性能<sup>[23]</sup>。

2.2.5 循环性能分析

图 11 为 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极在 100 mA/g 电流密度下的循环性能曲线。

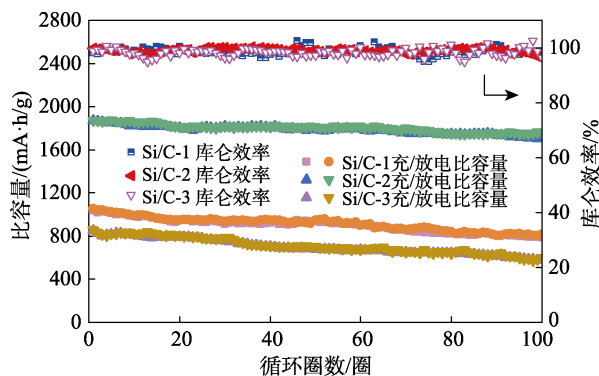


图 11 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的循环性能  
Fig. 11 Cycling performance of Si/C-1, Si/C-2 and Si/C-3 electrodes

从图 11 可以看出，Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的首次放电比容量分别为 1054.8、1816.5、859.8 mA·h/g, 在前 20 圈循环中，可逆比容量分别降至 952.1、1805.9、805.8 mA·h/g, 表明发生了不

可逆过程, 这主要是由于 SEI 膜的形成。循环 100 圈后, Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3 电极的可逆比容量分别为 815.6、1757.5、599.8 mA·h/g, 容量保持率分别为 77.3%、96.8%、69.8%, Si/C-2 电极表现出最佳的循环稳定性。

### 3 结论

本文使用球磨法和高温煅烧法制备了 3 种不同硅掺杂量的三维硅碳负极材料 Si/C-1、Si/C-2、Si/C-3。Si/C-2 形成了有序稳定的三维骨架结构, 并表现出良好的电化学性能, 在 100 mA/g 电流密度下经过 100 圈循环后仍具有 1757.5 mA·h/g 的高可逆比容量; 对其进行倍率测试, 在 0.1、0.2、0.5 和 1.0 C 倍率下, 可逆比容量分别为 1816.5、1386.5、872.2 和 566.3 mA·h/g。当电流密度恢复到 0.1 C 时, 比容量仍能恢复到 1664.3 mA·h/g, 容量保持率为 91.6%; CV 测试结果表明, 三维电极 Si/C-2 的循环可逆性好, 极化作用小; EIS 结果表明, 三维电极 Si/C-2 的阻抗最小, 电荷转移速率更快, 表明 Si/C-2 电极的结构稳定。

本文制备的 Si/C-2 在倍率性能、可逆比容量和循环稳定性方面表现出优异的 Li<sup>+</sup>存储性能, 可以为锂离子电池负极材料的研究提供新的思路。

### 参考文献:

- [1] CHEN C Y, LIANG A H, HUANG C L, *et al.* The pitch-based silicon-carbon composites fabricated by electrospraying technique as the anode material of lithium ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156025.
- [2] OU J K, LI B, DENG H X, *et al.* A carbon-covered silicon material modified by phytic acid with 3D conductive network as anode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Powder Technology*, 2023, 34(1): 103891.
- [3] YU Y X, ZHANG Q, TENG N, *et al.* Innovative design of silicon-core mesoporous carbon composite for high performance anode material in advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 989: 174423.
- [4] DING B, AHSAN Z, HUANG X N, *et al.* Preparation and electrochemical properties of high capacity silicon-based composites for lithium-ion batteries[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 261: 116324.
- [5] CHEN C Y, LIANG A H, HUANG C L, *et al.* The pitch-based silicon-carbon composites fabricated by electrospraying technique as the anode material of lithium ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156025.
- [6] YU H, CAI X X, WANG Z R, *et al.* High-performance rechargeable aqueous zinc-iodine batteries via a dual strategy of microporous carbon nanotubes for cathodic iodine immobilization and modified separator[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 684: 133239.
- [7] WANG S (王帅), TANG M (唐梦), CAI Z F (蔡振飞), *et al.* *In situ* synthesis and electrochemical properties of Si/(SiO+Ag) composite anode[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(1): 107-113.
- [8] ZHANG J P, WANG D K, YUAN R L, *et al.* Simple construction of multistage stable silicon-graphite hybrid granules for lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19(17): 2207167.
- [9] YAN Z L, YI S, LI X D, *et al.* A scalable silicon/graphite anode with high silicon content for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2023, 31: 101225.
- [10] ZHANG Q, SONG N J, MA C L, *et al.* Constructing a low-cost Si-NSS@C/NG composite by a ball milling-catalytic pyrolysis method for lithium storage[J]. *Molecules*, 2023, 28(8): 3458.
- [11] GAO J F, LIU Y, CHEN J Q, *et al.* Fabrication of honeycomb-like amorphous carbon-encapsulated Si nanoparticles/graphene composite for superior lithium storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 74: 109351.
- [12] WEI S S, CHEN Q Z, ZHU R L, *et al.* One-pot synthesis of interconnected carbon-coated silicon nanosheets from clay minerals for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Applied Clay Science*, 2024, 254: 107388.
- [13] CAO J, GAO J H, WANG K, *et al.* Constructing globally consecutive 3D conductive network using P-doped biochar cotton fiber for superior performance of silicon-based anodes[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 173: 181-191.
- [14] ZHAO F, ZHAO M, DONG Y, *et al.* Facile preparation of micron-sized silicon-graphite-carbon composite as anode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Powder Technology*, 2022, 404: 117455.
- [15] WANG J H, CHUNG C H, CHI P W, *et al.* Si@C core-shell nanostructure-based anode for Li-ion transport[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(13): 12578-12587.
- [16] YANG X Y, HOU S Y, XU D P, *et al.* Nano-silicon embedded in mildly-exfoliated graphite for lithium-ion battery anode materials[J]. *Advanced Powder Technology*, 2024, 35(5): 104463.
- [17] LIU C X, WANG Z P, WANG Q, *et al.* Fluorine-ion-regulated yolk-shell carbon-silicon anode material for high performance lithium ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 668: 666-677.
- [18] WANG J, GAO C H, YANG Z, *et al.* Carbon-coated mesoporous silicon shell-encapsulated silicon nano-grains for high performance lithium-ion batteries anode[J]. *Carbon*, 2022, 192: 277-284.
- [19] DU J, ZHU R L, CHEN Q Z, *et al.* *In situ* synthesis of stable silicon carbide-reinforced silicon nanosheets from organoclay for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 617: 156566.
- [20] SHI Z X, SHI C Y, SHI H L, *et al.* Lithium-storage properties of SiO<sub>2</sub> nanotubes@C using carbon nanotubes as templates[J]. *Particuology*, 2023, 83: 32-39.
- [21] MU T S, ZUO P J, LOU S F, *et al.* A three-dimensional silicon/nitrogen-doped graphitized carbon composite as high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777: 190-197.
- [22] GONZALEZ I Z, CHIU H C, GAUVIN R, *et al.* Silicon doped carbon nanotubes as high energy anode for lithium-ion batteries[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103158.
- [23] LEE D, KONDO A, LEE S, *et al.* Controlled swelling behavior and stable cycling of silicon/graphite granular composite for high energy density in lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 457: 228021.