

2020-02-28

## Lithium Storage Performance of High Capacity Material Si@CpZS in Lithium Ion Batteries

Qing-nuan ZHANG

Fang-fang ZHANG

Hong-xia LI

Bing-jun YANG

Xiao-cheng LI

Juan YANG

1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;  
yangjuan@licp.cas.cn

---

### Recommended Citation

Qing-nuan ZHANG, Fang-fang ZHANG, Hong-xia LI, Bing-jun YANG, Xiao-cheng LI, Juan YANG. Lithium Storage Performance of High Capacity Material Si@CpZS in Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(1): 121-129.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190226

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss1/4>

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.190226

Article ID:1006-3471(2020)01-0121-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(1): 121-129

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 高容量材料 Si@C<sub>PZS</sub> 在锂离子电池中的 储锂性能研究

张庆暖<sup>1,2,a</sup>, 张芳芳<sup>1,2,a</sup>, 李红霞<sup>1</sup>, 杨兵军<sup>1</sup>,  
李小成<sup>1</sup>, 杨娟<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100080)

**摘要:** 本文通过简单的溶胶-凝胶法以聚环三磷腈-4,4'-磺酰基二苯酚聚合物(PZS)为碳源通过在硅纳米颗粒表面包覆碳层, 成功构筑了核壳结构的 Si@C 复合材料. 通过对不同厚度碳层包覆的 Si@C<sub>PZS</sub> 的储锂性能进行研究, 发现当硅表面 PZS 衍生碳厚度为 10 nm 时具有最佳的储锂性能, 且经过长达 290 圈的循环后容量仍然保持在 940 mAh·g<sup>-1</sup>, 并且利用 X 射线衍射图谱、热重、比表面孔径测定仪及透射电镜等分析手段对样品进行了结构和组分分析. 本文进一步将 Si@C<sub>PZS</sub> 复合材料作为石墨的添加剂, 结果表明 30% 的 Si@C<sub>PZS</sub> 复合材料可将石墨负极的容量提升至 700 mAh·g<sup>-1</sup>.

**关键词:** Si@C; 负极; 锂离子电池; 石墨添加剂

**中图分类号:** O646; TQ174

**文献标识码:** A

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、安全性好等优点, 已广泛应用于通信、交通、电网储能等多种领域<sup>[1]</sup>. 随着科技生活的发展, 人们对储能器件的要求不断提高, 高能量密度以及长循环寿命是锂离子电池发展的主要方向<sup>[2]</sup>. 负极为石墨(372 mAh·g<sup>-1</sup>)、正极为锂金属盐(< 170 mAh·g<sup>-1</sup>)的传统锂离子电池通常具有较低的比容量以及较低的电池能量密度<sup>[3]</sup>, 为了进一步提升锂离子电池的能量密度, 开发具有更高比容量的电极材料至关重要.

目前, 三元材料的引入使得正极的比容量已提升至 190 mAh·g<sup>-1</sup>, 进一步提升的空间极其有限<sup>[4]</sup>, 研发高比容量的负极材料成为提高锂离子电池能量密度的重要解决方案. 近年来, 硅因其超高的理论比容量(3579 mAh·g<sup>-1</sup> Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>)、较低的脱嵌锂电位和丰富的储量而备受瞩目, 被认为是下一代锂离子电池负极的首选材料<sup>[5]</sup>. 然而, 硅材料在脱嵌锂时体积变化高达 300%, 超大的体积变化将会引起电极表面 SEI 膜破裂重生、材料粉化、活性物质与集流体脱落等一系列问题, 从而导致较低的库

仑效率和较差的循环稳定性<sup>[6]</sup>. 另外, 硅作为半导体, 其电子传导率(10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>)和离子扩散系数(10<sup>-14</sup> ~ 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)较低, 电子和 Li<sup>+</sup> 在硅基电极材料中的迁移速率较慢, 严重限制了硅负极材料的倍率性能<sup>[7]</sup>.

在硅体系中引入导电性良好的碳材料可以提高硅电极的导电性并缓解硅在脱嵌锂过程中的体积膨胀问题, 进而提升硅负极的综合储锂性能<sup>[8-9]</sup>. 目前, 大多数研究工作通过在硅碳材料中引入间隙为硅的膨胀提供空间, 进而提高硅的循环稳定性<sup>[10]</sup>. 研究者构筑了蛋黄-核壳结构<sup>[11]</sup>、二级微米结构<sup>[12]</sup>、类石榴果模型<sup>[13]</sup>、百花果模型<sup>[14]</sup>等结构, 这些结构大幅度提高了硅基电极的循环稳定性, 同时也引入了新的问题, 例如: 间隙的构筑需要使用 SiO<sub>2</sub> 等模板, 去除模板时需要使用 HF 等剧毒性化学药品<sup>[15]</sup>, 过程复杂且污染环境; 同时, 间隙的存在会降低材料的振实密度, 不利于体积容量的发挥; 另外, 硅与碳之间间隙的存在, 使得 Si/C 的接触面积有限, 不利于电极的倍率性能. 因此, 探索一种简单、高比容量、高倍率且具有长循环稳定性硅碳

材料的方法十分重要。

本文报道了一种简单制备硅碳负极材料的方法。通过溶胶-凝胶法在纳米硅粉(30 ~ 50 nm)的表面原位生长一层聚环三磷腈-4,4'-磺酰基二苯酚聚合物 (PZS), PZS 经高温碳化后转化为微孔碳沉积于纳米硅表面, 生成具有核壳结构的 Si@C 复合材料。以 PZS 作为碳源而制备的碳材料具有较高的室温离子电导率和锂离子迁移数等优良的电化学性能, 并且具有较宽的电化学稳定性窗口, 是优良的锂离子电池电极候选材料<sup>[6]</sup>。具有核壳结构的 Si@C 复合材料的制备过程如图 1 所示, 电化学性能表征结果显示, 该复合材料具有长的循环寿命以及高的储锂容量。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

200 目硅粉 (Si, 上海国药试剂有限公司, 99%)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH, 利安隆博华医药化学有限公司, 分析纯)、三聚氯化磷腈(Cl<sub>6</sub>N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>, Sigma-aldrich, 分析纯)、4,4'-二羟基二苯砜(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S, Sigma-aldrich, 分析纯)、三乙胺(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N, 利安隆博华医药化学有限公司, 分析纯)。

样品的微观形貌和结构通过透射电镜(TEM, FEI Tecnai F30, America)进行表征; 样品的物相结构通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Cu 靶 K<sub>α</sub> 射线, PANalytical-Empyrean, Netherlands, λ = 0.154178 nm) 进行检

测, 扫描电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围为 10° ~ 90°; 样品的碳含量通过热重分析仪于空气气氛中进行检测, 温度范围为从室温升温至 800 °C, 升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>; 孔结构通过比表面积分析仪 (ASAP 2020) 进行测定。使用 LAND 多通道电池测试系统 (CT2001A) 和 CHI660E 电化学工作站 (上海辰华) 测试电极性能。

### 1.2 Si@C<sub>PZS</sub> 的制备

将 100 mg 纳米 Si 粉超声分散在甲醇溶液中, 在持续的搅拌下将 20 mL 含有 50 mg (100 mg、150 mg) 三聚氯化磷腈和 113 mg (226 mg、339 mg) 4,4'-磺酰基二苯酚的甲醇溶液逐滴加入上述含 Si 的悬浊液中。5 min 后, 加入 1 mL 三乙胺并持续搅拌 18 h。反应结束后将沉淀物进行离心, 并用甲醇溶液洗涤, 之后放入真空烘箱中 80 °C 进行真空干燥, 得到 Si@PZS 复合物。将不同比例的 Si@PZS 复合物置于管式炉中真空条件下 900 °C 碳化 2 h, 所得三种样品根据三聚氯化磷腈的添加量分别标记为 Si@C<sub>PZS50</sub>、Si@C<sub>PZS100</sub> 和 Si@C<sub>PZS150</sub>。

### 1.3 电化学测试

将制备得到的 Si@C<sub>PZS</sub> 与乙炔黑、海藻酸钠粘结剂按照 7:2:1 的比例与水混合, 研磨均匀制成浆料涂覆在铜箔上, 110 °C 真空干燥 12 h。铜箔上活性物质负载量约为 1.0 mg·cm<sup>-2</sup>, 以金属锂片为对电极, Celgard2300 膜为隔膜, 1 mol·L<sup>-1</sup> LiFP<sub>6</sub> +

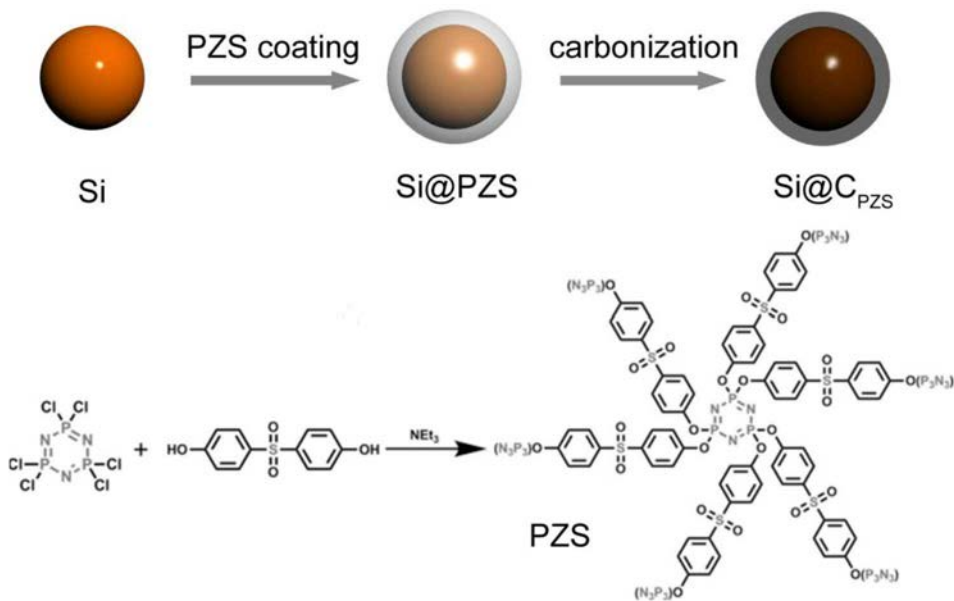


图 1 Si@CPZS 的制备示意图

Fig. 1 Preparation route of Si@CPZS

EC/DEC(1:1 *v/v*) + 5wt% FEC + 1.4wt% VC 为电解液,以 Si@C<sub>PZS</sub> 复合材料为工作电极,于手套箱内装配成 2032 纽扣式电池,研究其储锂性能,测试电压窗口为 0.01 V ~ 1.50 V. 作为石墨的添加剂时,含有不同 Si@C<sub>PZS</sub> 添加量的石墨作为活性物质与乙炔黑、海藻酸钠粘结剂按照 8:1:1 的比例进行电极片的涂覆,并按照同样的条件进行纽扣电池的组装.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的成分及结构分析

图 2(A)为 Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 三种样品的 XRD 表征. 样品在 28.4°、47.3°、56.1°、69.1°、76.3°和 88°处尖锐的峰为硅的特征峰,分别代表 Si(111)、(220)、(311)、(400)、(331)和(422)晶面. 此外,在 20° ~ 25°之间有一较宽的峰,代表着 PZS 聚合物经高温碳化转化而成的非晶碳. 通过热重分析,三个样品中的碳含量分别为 3.5%、14.8%和 27.5%(如图 2(B)所示). 在样品的 TG 曲线中,500 °C ~ 700 °C 之间的质量损失代表着 PZS 衍生碳在空气中的分解. 700 °C 之后样品质量呈现出增加的趋势,此为 Si 在高温下氧化的过程.

以 Si@C<sub>PZS 100</sub> 样品为例来分析样品中碳的孔径信息,图 2(C)为 Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 三种样品的 N<sub>2</sub> 等温吸脱附曲线,其比表面积分别为 44.1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>、162 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 212.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. 可以看出,曲线均为第 I 类等温曲线,在  $P/P_0 = 0.01 \sim 0.10$  范围内有较陡的毛细凝聚现象,说明样品内部均有较多的微孔结构. 通过 Horvath-Kawazoe(HK)法测定微孔分布,结果如图 2(D)所示,从这个孔径分布图中可以发现,硅表面包覆 PZS 衍生碳后, Si@C<sub>PZS 100</sub> 样品在 1 nm 处出现大量的微孔,证明了微孔碳的存在.

为了观察该 Si/C 材料的形貌和硅表面碳层的厚度,对 Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 进行了扫描电镜和透射电镜表征,如图 3 所示. 从三个样品的光学照片可以看出, Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 三个样品的颜色分别为暗绿色、灰色和黑色,表明样品中的碳含量越来越多. SEM 照片显示三个样品的颗粒均为球状结构,无大块团聚现象. 由 TEM 表征图可以看到, PZS 碳均匀的包覆在硅球的表面,并且 Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 三个样品表面碳层的厚度分别为 4 nm、10 nm 和 20 nm. 这说明硅表面碳层的厚度可以通

过调节 PZS 聚合物的单体添加量来控制.

### 2.2 电化学性能表征及分析

为了测试具有不同厚度碳层样品的储锂性能,对 Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 三个样品进行了系统的电化学性能测试. 图 4 (A) 为样品 Si@C<sub>PZS 100</sub> 的循环伏安曲线(CV)图,扫描区间 0.01 V ~ 1.50 V. 在首圈扫描中,1.1 V 和 0.55 V 处出现两个特征峰,这两个峰在后来的循环过程中消失,可能为无定型碳表面官能团与 Li<sup>+</sup> 的不可逆反应和 SEI 膜的形成过程<sup>[7]</sup>. 0.01 V 处尖锐的峰代表着锂离子嵌入晶体硅形成 Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> 合金的过程<sup>[18]</sup>. 在阳极过程中,0.32 V 和 0.51 V 处的峰代表着 Li<sub>2</sub>Si 的脱锂过程<sup>[19]</sup>. 随着扫描圈数的增加,峰强度逐渐增大,说明在循环过程中电极材料逐渐被活化. 图 4(B)为三个样品的首次充放电曲线,样品 Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub>、Si@C<sub>PZS 150</sub> 的首次放电比容量(按活性物质总质量计算得到)分别为 3081 mAh·g<sup>-1</sup>、2643.3 mAh·g<sup>-1</sup> 和 2221.4 mAh·g<sup>-1</sup>,首次库仑效率分别为 84.4%、80.6%和 78.0%. 可见,随着碳含量的增加, Si@C<sub>PZS</sub> 复合材料的比容量呈降低的趋势. 另外,电极材料的首次库仑效率随着 PZS 衍生碳含量的提高而逐步降低,这主要是由于碳表面官能团与电解液的不可逆反应造成的,并且,一般认为材料的比表面积越大,形成的 SEI 膜越多,首次库仑效率也就越低,图 2(C)的比表面测试结果也证明了这一点.

具有不同碳层厚度的三个样品的循环稳定性及容量保持率如图 4(C)和(D)所示,在 500 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下,样品 Si@C<sub>PZS 50</sub> 具有较差的循环稳定性,经过 293 圈循环后,比容量为 774 mAh·g<sup>-1</sup>. 样品 Si@C<sub>PZS 150</sub> 在循环 200 圈时具有较高的容量保持率,但是在 200 圈之后容量衰减有加快的趋势,循环到 240 圈时,比容量剩余 888 mAh·g<sup>-1</sup>. 而同样的条件下样品 Si@C<sub>PZS 100</sub> 经过 290 圈较长的循环后容量仍然保持 940 mAh·g<sup>-1</sup>,展现了较好的循环稳定性. Si@C<sub>PZS 100</sub> 的循环稳定性优于 Si@C<sub>PZS 50</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 的原因在于,当 Si 表面 PZS 衍生碳的厚度为 10 nm 时就已经可以有效地缓解充放电时带来的应力,从而避免结构的破裂和 SEI 膜的反复生成,保证电极较长的循环稳定性. 图 5(A)、(B)、(C) 为 Si@C<sub>PZS 50</sub> 电极循环后的电极形貌图; 图 5 (D)、(E)、(F) 为 Si@C<sub>PZS 100</sub> 电极循环后的电极形貌图;图 5(G)、(H)、(I) 为 Si@C<sub>PZS 150</sub> 电极循环后的电极形貌图. 可以看出 Si@C<sub>PZS 50</sub> 电极样品有明显的

开裂现象, 并且电极在经过多次循环之后出现较多孔隙, 说明 4 nm 较薄的碳层不足以应对 Si 在脱嵌锂时产生的应力, 造成活性物质之间的电接触减弱, 导致较差的循环稳定性. Si@C<sub>PZS 150</sub> 电极在宏观上更好的保持了平整的形貌, 但其微观上球状颗粒却有结块和开裂的现象, 这可能与生成了更多的 SEI 膜有关. 即, 当材料中的衍生碳含量过多时, 一方面, 使得电极容量降低, 另一方面碳增多导致碳中的官能团消耗电解液中的 Li<sup>+</sup> 增多, 使得电极容量衰减. Si@C<sub>PZS 100</sub> 电极经过较长的循环后, 样品有融合的现象, 但更微观的结构上活性物质仍然保持球状结构, 无破裂和脱落的迹象, 仍与集流体保持较好的电接触. 因此, 当 Si 表面 PZS 衍生碳厚度为 10 nm 时, 复合材料具有最佳的循

环性能. 除此之外, Si@C<sub>PZS 100</sub> 还表现出了最佳的倍率性能, 如图 4(E) 所示, 当电流密度为 0.2 A·g<sup>-1</sup>、0.5 A·g<sup>-1</sup>、1 A·g<sup>-1</sup>、2 A·g<sup>-1</sup>、3 A·g<sup>-1</sup> 和 5 A·g<sup>-1</sup> 时, Si@C<sub>PZS 100</sub> 的比容量分别为 2238.5 mAh·g<sup>-1</sup>、1839.4 mAh·g<sup>-1</sup>、1409.4 mAh·g<sup>-1</sup>、965 mAh·g<sup>-1</sup>、672.5 mAh·g<sup>-1</sup> 和 480.4 mAh·g<sup>-1</sup>. 当电流密度减小至 0.2 A·g<sup>-1</sup> 时, Si@C<sub>PZS 100</sub> 电极展现出 1884 mAh·g<sup>-1</sup> 的高比容量, 高于 Si@C<sub>PZS 50</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 电极.

通过与已有文献报道的其他硅碳复合材料相比, 本文制备的 Si@C<sub>PZS 100</sub> 电极材料的性能处于较高水平(如表 1 所示). Si@C<sub>PZS 100</sub> 的高比容量、长循环寿命以及较好的倍率性能得益于外层包覆的微孔碳. 碳层均匀地包覆在硅颗粒表面, 避免硅与电解液直接接触, 减少了副反应的发生并缓冲了硅

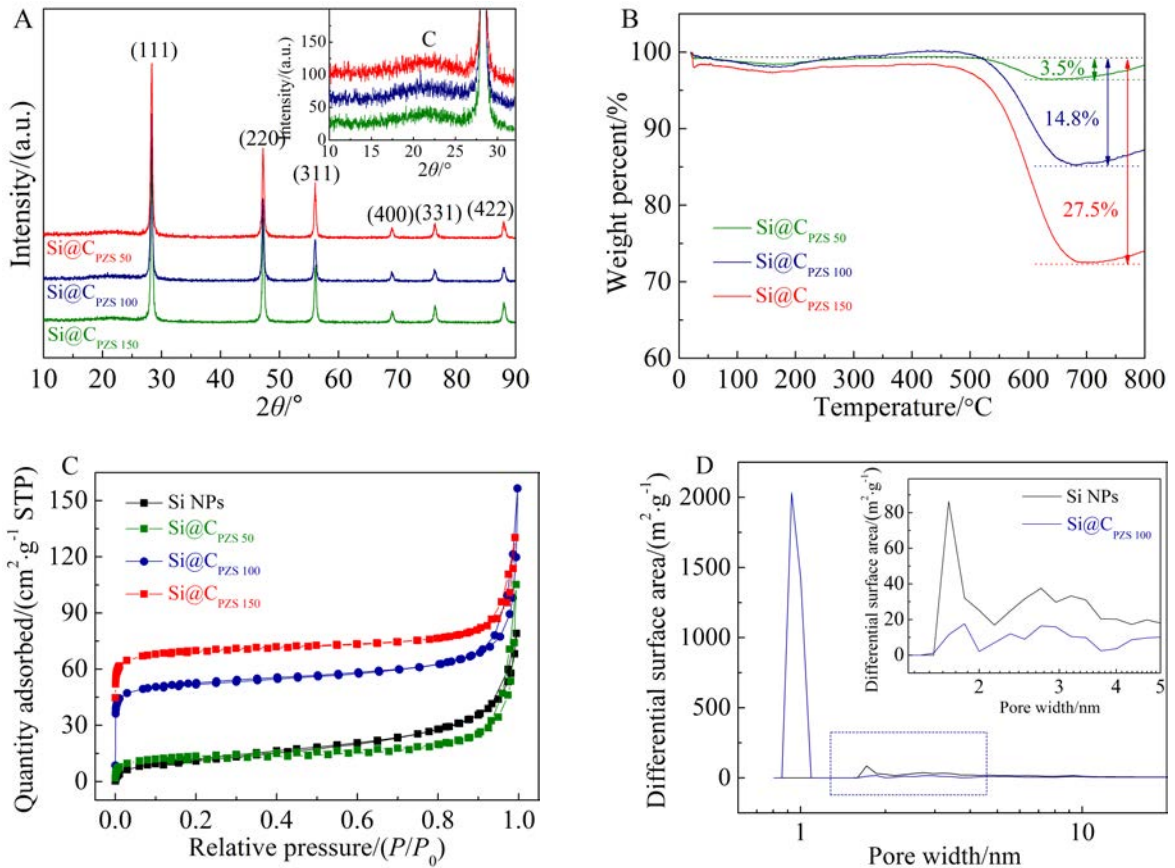


图 2 (A) Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 的 XRD 图谱. 插图为碳特征峰所在位置的放大图; (B) Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 Si@C<sub>PZS 150</sub> 的 TG 曲线; (C) Si@C<sub>PZS 50</sub>、Si@C<sub>PZS 100</sub>、Si@C<sub>PZS 150</sub> 与 Si 纳米颗粒的 N<sub>2</sub> 等温吸附脱附曲线; (D) Si@C<sub>PZS 100</sub> 与 Si 纳米颗粒的孔径分布曲线. 插图为大图中方框位置的放大图.

Fig. 2 (A) XRD patterns of Si@C<sub>PZS 50</sub>, Si@C<sub>PZS 100</sub> and Si@C<sub>PZS 150</sub>. Inset is the enlarged view of C band; (B) TG curves of Si@C<sub>PZS 50</sub>, Si@C<sub>PZS 100</sub> and Si@C<sub>PZS 150</sub>; (C) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Si@C<sub>PZS 50</sub>, Si@C<sub>PZS 100</sub>, Si@C<sub>PZS 150</sub> and Si NPs; (D) The pore size distribution curves of Si@C<sub>PZS 100</sub> and Si NPs. Inset: the enlarged view of the pore size distribution in the region indicated by the dashed line.

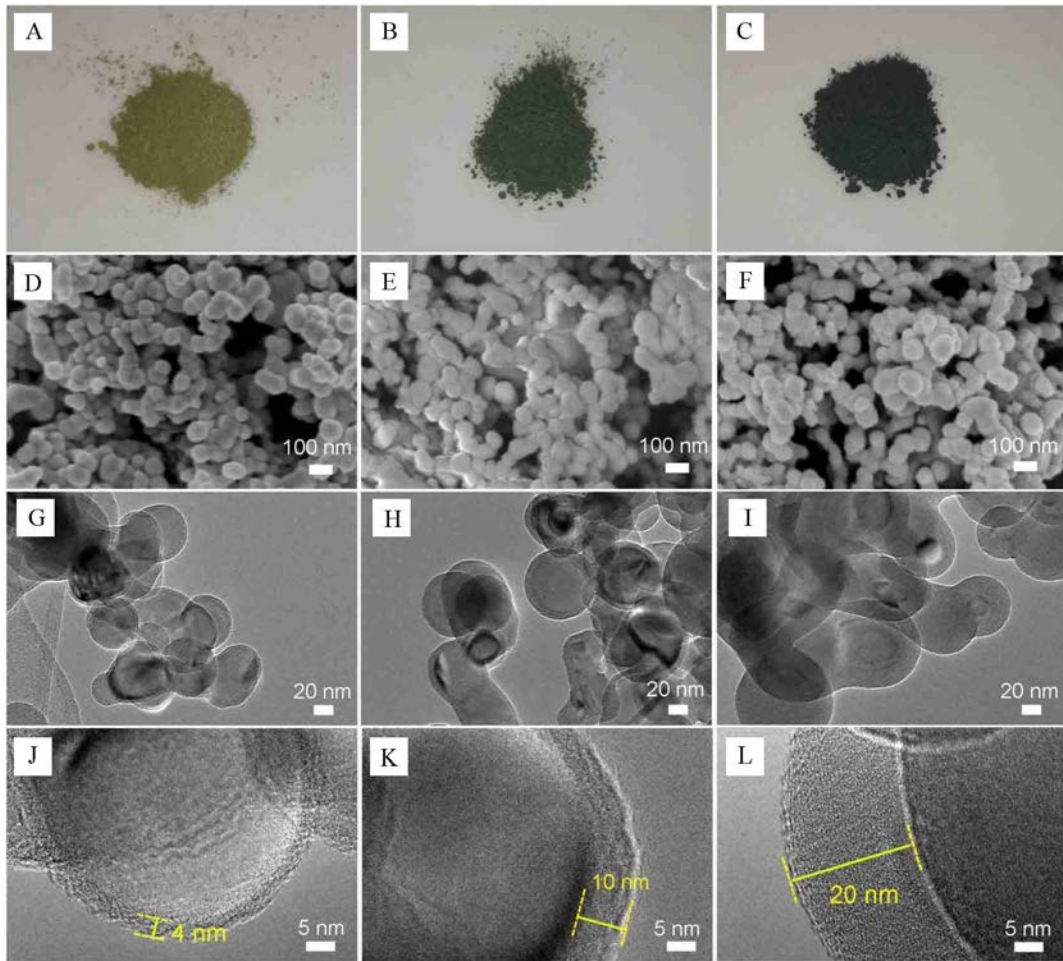


图 3 (A, D, G, J) Si@C<sub>PZS 50</sub>、(B, E, H, K) Si@C<sub>PZS 100</sub> 和 (C, F, I, L) Si@C<sub>PZS 150</sub> 的光学照片、SEM 图像和 TEM 图像  
Fig. 3 Optical, SEM and TEM images of Si@C<sub>PZS 50</sub> (A, D, G, J), Si@C<sub>PZS 100</sub> (B, E, H, K) and Si@C<sub>PZS 150</sub> (C, F, I, L).

的体积效应;碳层直接与硅表面接触,增强了 Si/C 之间的结合强度,可以更有效地保持硅在循环过程中的结构完整;另外,PZS 聚合物热分解产生的微孔结构缩短了离子传输路径,有利于锂离子快速通过碳层与内部的硅发生反应,进而提高材料的倍率性能<sup>[9]</sup>。

### 2.3 Si@C<sub>PZS</sub> 作为石墨的添加剂

通常情况下,硅碳材料被用作一种添加剂用来提升石墨负极的容量。在此,作者同时也研究了 Si@C<sub>PZS</sub> 复合材料作为一种添加剂在石墨中的应用。将综合储锂性能最好的 Si@C<sub>PZS 100</sub> 添加到石墨中,添加 Si/C 复合材料之后的石墨负极储锂性能如图 6 所示。当添加量为 10%、20% 和 30% 时,负极容量可由 350 mAh·g<sup>-1</sup> 提升至 430 mAh·g<sup>-1</sup>、540 mAh·g<sup>-1</sup> 甚至能达到 700 mAh·g<sup>-1</sup> 以上,并且库仑效率在循环数圈之后可达到 99% 以上,当添加量

为 20% 时,在 2 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下,石墨基硅碳负极的容量有 168.8 mAh·g<sup>-1</sup>,是纯石墨负极容量 (52.2 mAh·g<sup>-1</sup>) 的 3 倍。因此,作为添加剂 Si@C<sub>PZS</sub> 复合材料能使传统石墨负极的倍率得到明显的提升,展现出了 Si@C<sub>PZS</sub> 复合材料较好的应用前景。

### 3 结论

本文通过原位聚合并碳化的方法成功地在硅纳米颗粒表面均匀生长了不同厚度的微孔碳。研究发现,作为锂离子电池负极材料,Si 表面包覆 10 nm 厚度的 PZS 衍生碳时具有最佳的综合储锂性能:经过 290 圈较长的循环后,Si@C<sub>PZS 100</sub> 容量能保持在 940 mAh·g<sup>-1</sup>,且库仑效率高达 99.8%。该复合材料可用作石墨的添加剂,10%、20% 和 30% 的添加量能将商业石墨负极的容量由 350 mAh·g<sup>-1</sup> 提升到 430 mAh·g<sup>-1</sup>、540 mAh·g<sup>-1</sup> 和 700 mAh·g<sup>-1</sup>,展现出良好的应用前景。

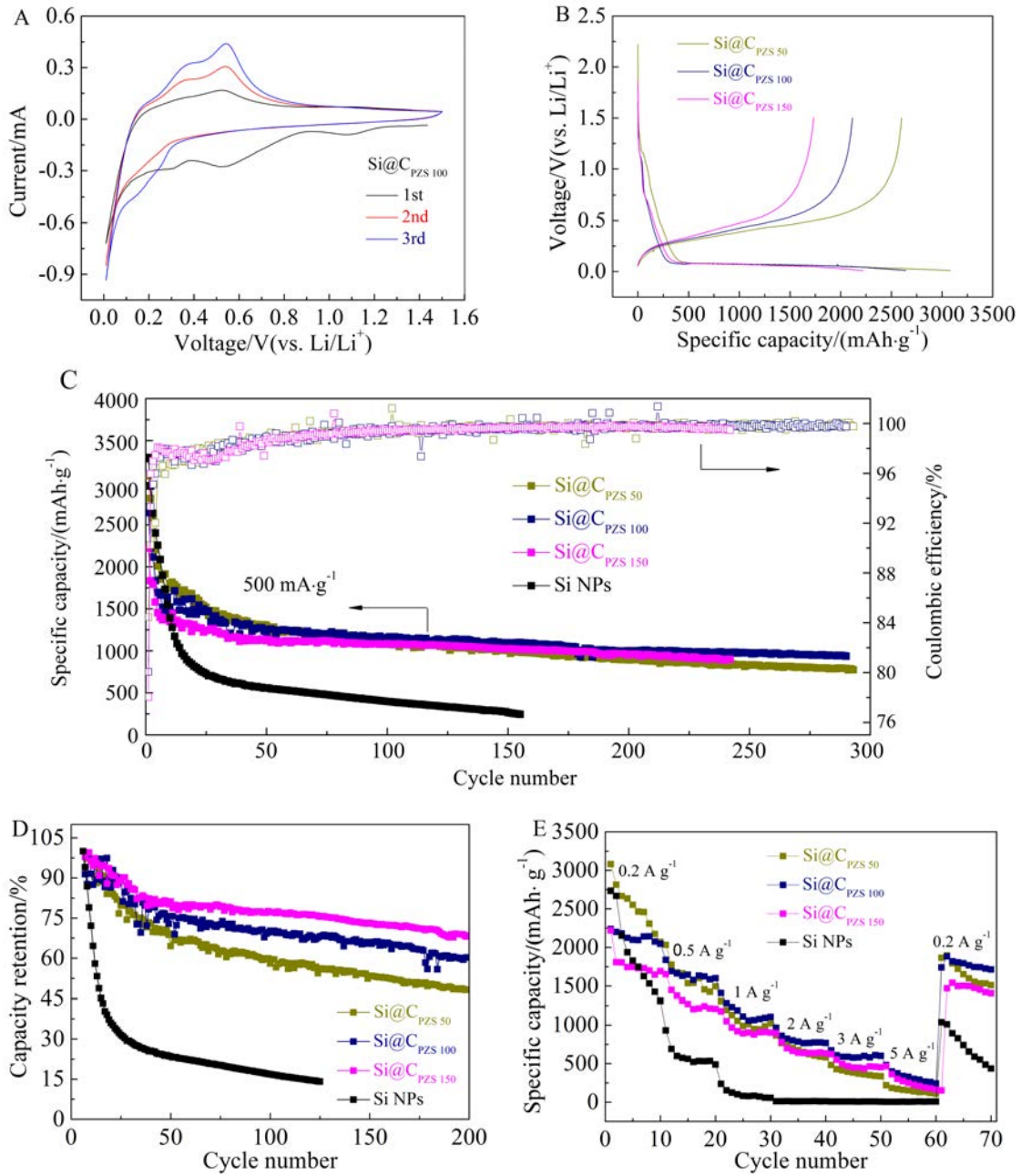


图 4 (A)  $\text{Si@C}_{\text{PZS } 100}$  的 CV 图,扫描速率  $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\text{Si@C}_{\text{PZS } 50}$ 、 $\text{Si@C}_{\text{PZS } 100}$  和  $\text{Si@C}_{\text{PZS } 150}$  的(B)充放电曲线、(C)循环性能、(D)容量保持率、(E)倍率性能

Fig. 4 (A) CV curves of  $\text{Si@C}_{\text{PZS } 100}$  at a sweep rate of  $0.2 \text{ mV s}^{-1}$ ; (B) The first charge/discharge profiles; (C) Cycle performance; (D) the corresponding capacity retention and (E) rate capability curves of  $\text{Si@C}_{\text{PZS } 50}$ ,  $\text{Si@C}_{\text{PZS } 100}$  and  $\text{Si@C}_{\text{PZS } 150}$ .

表 1 与具有核壳结构的 Si/C 复合材料的性能对比

Tab. 1 Electrochemical performance comparison of the various Si/C composites with core-shell or yolk-shell structure

Sample	Carbon source	Si content/wt%	Current density/ ( $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Capacity/ ( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Reference
$\text{Si@C}_{\text{PZS } 100}$	PZS	85.2	500	940(290 cycles)	This work
$\text{Si@SiO}_2\text{@C}$	glucose	75	150	1100(60 cycles)	[21]

Sample	Carbon source	Si content/wt%	Current density/ (mA·g <sup>-1</sup> )	Capacity/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	Reference
Si@C	acetylene	15	250	639(200 cycles)	[14]
Si@void@C	dopamine	75	100	804(50 cycles)	[11]
Si@10C	phenolic resins	81.7	500	1006(500 cycles)	[20]

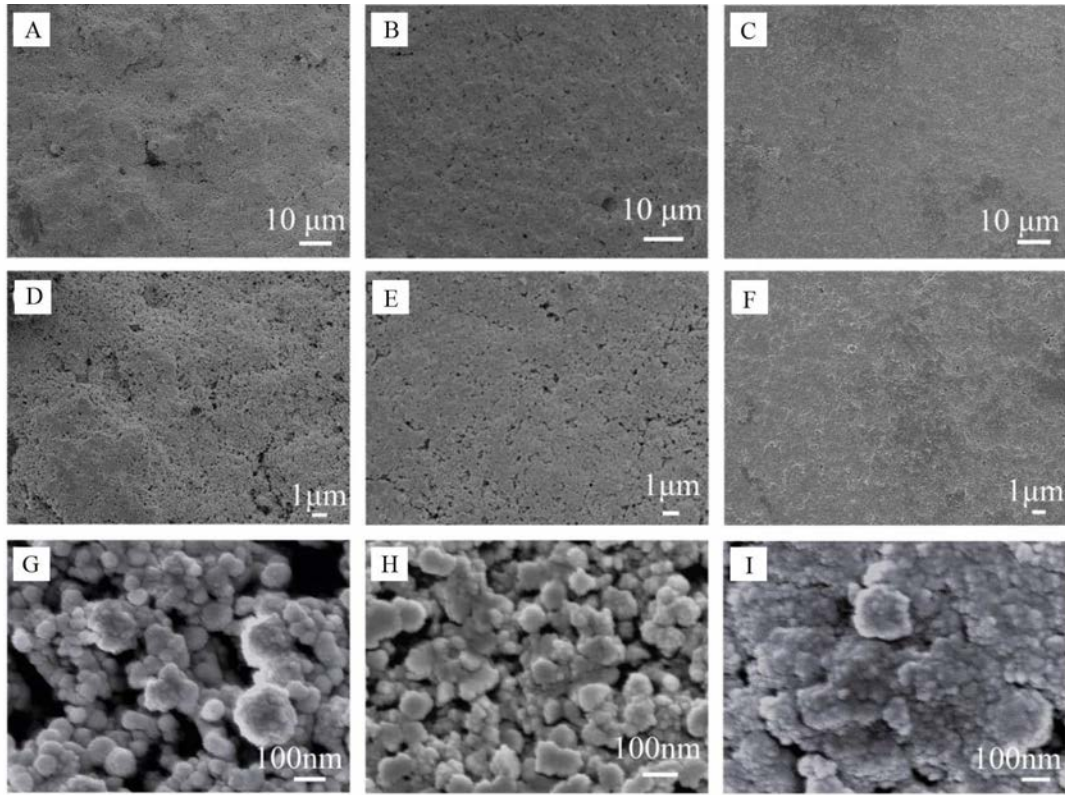


图 5 (A),(B),(C) Si@C<sub>PZS50</sub> 电极循环后的 SEM 图像;(D),(E),(F) Si@C<sub>PZS100</sub> 电极循环后的 SEM 图像;(G),(H),(I) Si@C<sub>PZS150</sub> 电极循环后的 SEM 图像。

Fig. 5 SEM images of (A), (B), (C) Si@C<sub>PZS50</sub>, (D), (E), (F) Si@C<sub>PZS100</sub> and (G), (H), (I) Si@C<sub>PZS150</sub> electrodes after the cycling process.

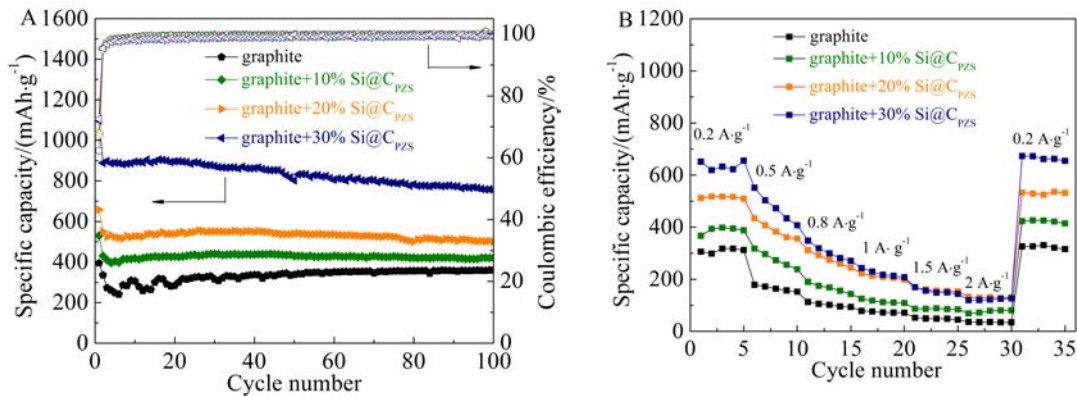


图 6 Si@C<sub>PZS100</sub> 添加量为 10%、20% 和 30% 时石墨基电极的循环性能(A)和倍率性能(B)

Fig. 6 (A) Cycle performance and (B) rate performance curves of the graphite-based anodes with the Si@C<sub>PZS100</sub> additions of 10%, 20% and 30%



**参考文献(References):**

- [1] Lang J W, Zhang X, Liu B, et al. The roles of graphene in advanced Li-ion hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(1): 43-56.
- [2] Casimir A, Zhang H, Ogoke O, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 359-376.
- [3] Lee J K, Oh C, Kim N, et al. Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(15): 5366-5384.
- [4] Woo S G, Han J H, Kim K J, et al. Surface modification by sulfated zirconia on high-capacity nickel-based cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 115-121.
- [5] Zhou X, Han K, Jiang H, et al. High-rate and long-cycle silicon/porous nitrogen-doped carbon anode via a low-cost facile pre-template-coating approach for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 14-24.
- [6] Hassan F M, Elsayed A R, Chabot V, et al. Subeutectic growth of single-crystal silicon nanowires grown on and wrapped with graphene nanosheets: high-performance anode material for lithium-ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13757-13764.
- [7] Liu L H, Lyu J, Li T H, et al. Well-constructed silicon-based materials as high-performance lithium-ion battery anodes [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 701-722.
- [8] Yang T, Li X, Tian X D, et al. Preparation and electrochemical performance of Si@C/SiO<sub>x</sub> as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(7): 699-704.
- [9] Bai X J, Liu C, Hou M, et al. Silicon/CNTs/Graphene free-standing anode material for lithium-ion battery[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(7): 705-712.
- [10] Zhou L, Zhuang Z, Zhao H, et al. Intricate hollow structures: controlled synthesis and applications in energy storage and conversion[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1602914.
- [11] Pan L, Wang H B, Gao D C, et al. Facile synthesis of yolk-shell structured Si-C nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(44): 5878-5880.
- [12] Shen T, Xia X H, Xie D, et al. Encapsulating silicon nanoparticles into mesoporous carbon forming pomegranate-structured microspheres as a high-performance anode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(22): 11197-11203.
- [13] Liu N, Lu Z D, Zhao J, et al. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(3): 187-192.
- [14] Zhang L, Rajagopalan R, Guo H, et al. A green and facile way to prepare granadilla-like silicon-based anode materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(3): 440-446.
- [15] Wu H, Chan G, Choi J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(5): 310-315.
- [16] Zhang J W, Huang X B, Wei H, et al. Enhanced electrochemical properties of polyethylene oxide-based composite solid polymer electrolytes with porous inorganic-organic hybrid polyphosphazene nanotubes as fillers [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(1): 101-107.
- [17] Lin N, Zhou J B, Wang L B, et al. Polyaniline-assisted synthesis of Si@C/RGO as anode material for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 409-414.
- [18] Du F H, Ni Y, Ye Wang Y, et al. Green fabrication of silkworm cocoon-like silicon-based composite for high-performance Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8628-8635.
- [19] Du F H, Ni Y, Wang Y, et al. Green fabrication of silkworm cocoon-like silicon-based composite for high-performance Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8628-8635.
- [20] Luo W, Wang Y X, Chou S L, et al. Critical thickness of phenolic resin-based carbon interfacial layer for improving long cycling stability of silicon nanoparticle anodes [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 255-264.
- [21] Hu Y S, Demir-Cakan R, Titirici M M, et al. Superior storage performance of a Si@SiO<sub>x</sub>/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1645-1649.

## Lithium Storage Performance of High Capacity Material Si@C<sub>PZS</sub> in Lithium Ion Batteries

ZHANG Qing-nuan<sup>1,2,a</sup>, ZHANG Fang-fang<sup>1,2,a</sup>, LI Hong-xia<sup>1</sup>,  
YANG Bing-jun<sup>1</sup>, LI Xiao-cheng<sup>1</sup>, YANG Juan<sup>1\*</sup>

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Carbon layers with different thicknesses were introduced into the surfaces of silicon (Si) nanoparticles by sol-gel method using poly (cyclotriphosphazene-co-4, 4'-sulfonyldiphenol) as the carbon source. Technologies of X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, Brunauer-Emmett-Teller and transmission electron microscopy were employed to analyze the structures and components of the as-prepared Si@C<sub>PZS</sub> composites. Electrochemical performance of Si@C<sub>PZS</sub> with different carbon thicknesses was studied. The results showed that Si@C<sub>PZS</sub> with carbon thickness of 10 nm possessed the best performance. Its capacity remained 940 mAh·g<sup>-1</sup> after 290 cycles under 500 mA·g<sup>-1</sup>. As the additive, the graphite-based anode contained 30% of Si@C<sub>PZS</sub> composite could achieve the specific capacity higher than 700 mAh·g<sup>-1</sup>.

**Key words:** Si@C; anode; lithium ion battery; additive of graphite