

2018-06-28

Preparations and Electrochemical Performances of Carbon Coated Silicon/Graphite Composites

Tian-yi GAO

Zheng-liang GONG

College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,, zlgong@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Tian-yi GAO, Zheng-liang GONG. Preparations and Electrochemical Performances of Carbon Coated Silicon/Graphite Composites[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(3): 253-261.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170728

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss3/7>

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.170728

Artical ID:1006-3471(2018)03-0253-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(3): 253-261

Http://electrochem.xmu.edu.cn

碳包覆硅/石墨复合材料的制备及其电化学性能

高天一, 龚正良*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文以工业硅粉(600目)为原料,通过高能球磨和热解包碳方法制备了碳包覆纳米硅,在此基础上采用简单的机械球磨方法制备了碳包覆/石墨复合材料,并系统研究了碳包覆量及硅/石墨比例对碳包覆硅/石墨复合材料电化学性能的影响.与商业纳米硅粉/石墨复合材料相比,工业硅粉/石墨复合材料的循环性能及倍率性能均得到改善.通过高能球磨和热处理法得到的碳包覆材料为无定形碳和晶态硅材料的复合,所获碳包覆硅材料一次颗粒的粒径在 100~200 nm 左右.碳包覆量对材料的电化学性能有着重要影响,Si/C-2-1 复合材料表现出高的可逆比容量、良好的倍率性能和循环稳定性,在 0.1C 倍率下,可逆比容量高达 492.6 mAh·g⁻¹,循环 100 周后容量保持率达 85.8%,1C 电流密度下放电比容量达 369.7 mAh·g⁻¹,为 0.1C 的 73.9%.提高碳包覆硅/石墨复合材料中硅含量的比例可以提升其比容量,当硅含量达到 20%时,Si/C-2-3 复合材料在 0.1C 倍率下可逆比容量达到 600.4 mAh·g⁻¹,但材料循环性能有所下降,说明石墨在稳定硅/碳复合材料循环性能方面发挥着非常重要的作用.

关键词: 锂离子电池;负极材料;硅基复合材料;碳包覆

中图分类号: O646;TM911

文献标识码: A

锂离子电池具有能量密度高、功率密度高、环境友好的优点,近年来已占据了便携式电子设备的市场,在储能和动力电池的领域是锂离子电池日后的主要发展方向^[1-2].其中,负极材料的工作电压及容量是影响电池能量密度的重要因素.传统石墨负极材料具有较好的电化学性能,也是目前使用得最广泛的负极材料,但是其比容量比较低,只能达到 372 mAh·g⁻¹ 左右^[3].因此,为提高碳负极材料的容量通常将之与高容量材料复合.其中,硅材料由于其理论比容量极高(4200 mAh·g⁻¹)、嵌脱锂平台较低、地壳含量丰富、安全性好等优点受到了广泛关注^[4].但硅材料在充放电过程中巨大的体积变化(> 300%)会导致电极材料粉碎,进而影响其循环性能^[5],同时硅材料的低导电性(6.7 × 10⁻⁴ S·cm⁻¹)也会影响其倍率性能.此外,从电极脱落的硅会导致固体电解质界面膜(solid electrolyte imterface, SEI)的破坏,进而暴露于电解液中与电解液反应不断地形成 SEI,从而导致容量的快速衰减^[6].研究表明,当硅材料的粒径尺寸减小至纳米

级时,能有效减少硅材料在充放电过程中的体积变化,有助于减少其膨胀过程中产生的机械应力,从而提高硅材料的循环性能^[2,7].目前,研究的纳米化硅材料主要有纳米颗粒^[8-9]、硅纳米线^[10-11]、硅纳米管^[12]以及硅纳米薄膜材料^[13]等.但制备这些纳米级材料的合成步骤通常较为复杂,成本较高,难以商用.因此,如何简化合成步骤降低成本成为制备高容量锂离子电池负极材料的难题.近年来,硅/石墨复合材料由于其结合了硅和石墨的优点并且克服了其缺点,成为高比容量负极材料发展的重要方向,受到广泛关注.Yu 等通过高温热解蔗糖、石墨、硅的混合物获得复合材料,在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下容量为 522.6 mAh·g⁻¹,500 mA·g⁻¹ 电流密度下容量为 306.9 mAh·g⁻¹,循环 20 周后容量保持率为 93.9%^[14].Zhang 等通过球磨法制备了硅/石墨/多壁碳纳米管的复合材料,首周放电容量达到 2274 mAh·g⁻¹,20 次循环后保留了 584 mAh·g⁻¹ 的容量^[15].

本文以工业硅粉(600目)为原料,通过高能球

收稿日期:2017-7-31,修订日期:2017-9-17 * 通讯作者, Tel:(86-592)2880703, E-mail: zlgong@xmu.edu.cn

福建省自然科学基金项目(No. 2014J05019)、国家自然科学基金项目(No. 21303147)和厦门大学校长基金(No. 20720150090)资助

磨和热处理方法制备了碳包覆纳米硅,在此基础上采用简单的机械球磨方法制备了硅/石墨复合材料,并与商业化纳米硅为原料采用同样方法制备的纳米硅/石墨复合材料进行了对比,系统研究了不同碳包覆量及不同比例的硅/石墨复合材料的电化学性能及其影响因素.

1 实验

1.1 实验原料

工业硅粉(600目,德州市晶火技术玻璃有限公司);纳米硅粉(阿法埃莎化学有限公司,平均粒径约为100 nm);天然石墨(贝特瑞新能源材料股份有限公司).

1.2 复合材料的制备

本文采用高能球磨法制备碳包覆硅材料.首先,称取0.47 g蔗糖溶于适量无水乙醇中,在磁力搅拌器上搅拌溶解;称取4 g工业硅粉,加入到溶有蔗糖的烧杯中,搅拌分散,然后超声分散1 h;随后将混合物置于高能球磨罐中,500 r·min⁻¹球磨24 h;将球磨得到的混合物在真空干燥箱中60 °C恒温干燥12 h,然后在氩气气氛保护下在管式炉中将干燥的混合物在600 °C煅烧3 h,其中,升温速率为2 °C·min⁻¹;自然冷却后,收集热解得到的材料即为Si@C材料,标记为Si@C-1.称取蔗糖0.94 g、工业硅粉4 g使用相同的方法所获得的Si@C材料标记为Si@C-2.

将上述方法制得的碳包覆硅材料0.2 g与天然石墨1.8 g加入40 mL乙醇中,超声分散1 h,将所得混合物500 r·min⁻¹球磨24 h.将所得混合物在60 °C下搅拌蒸干,进一步在80 °C下真空干燥12 h,得

到硅/石墨复合材料.分别使用两种材料Si@C-1、Si@C-2,相同方法制备含天然石墨比例为90%、90%、85%、80%的碳包覆硅/石墨复合材料,所得材料分别标记为Si/C-1-1、Si/C-2-1、Si/C-2-2、Si/C-2-3.作为对比,以商业纳米硅粉为原料,采用相同方法制备含天然石墨比例为90%的纳米硅/石墨复合材料,标记为nm-Si/C-1.所制备材料具体设计比例及实验条件如表1所示.

1.3 材料的表征

使用日本理学公司生产的Rigaku Ultima IV X射线衍射仪进行测试,管电流为30 mA,管电压为40 kV,扫描速率为10°·min⁻¹,测试角度范围为10°~90°;使用SUPRA 55型场发射扫描电子显微镜对所制备的材料形貌进行表征;使用美国FEI公司生产的Tecnai G2 Spirit型透射电子显微镜进行TEM测试;使用Vario EI III元素分析仪(德国,Elementar)进行碳元素分析.

1.4 材料电极的制备及电化学性能测试

以上述方法制得的硅基复合材料为活性材料,丁苯橡胶、羧甲基纤维素作为粘结剂、乙炔黑作为导电剂,按质量比80:5:5:10以水为分散剂球磨混合3 h,将制得的浆均匀涂布在15 μm的铜箔上,在80 °C真空烘箱中干燥12 h,20 MPa下压片,得到电极片.以金属锂作为对电极,Celgard 2300为隔膜,1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC + DMC(体积比1:1)加入10wt% FEC添加剂作为电解液,在氩气手套箱中组装成CR 2025型扣式电池.充放电测试在蓝电CT 2001A(中国武汉)电池测试系统上进行,测试温度为30 °C.

表1 制备材料具体设计比例及实验条件

Tab.1 The experimental conditions and compositions of materials prepared

| Material | Experimental material | C/wt% | Si/wt% |
|-----------|------------------------------------|-------|--------|
| Si@C-1 | industrial silicon powder; sucrose | 5 | 95 |
| Si@C-2 | industrial silicon powder; sucrose | 10 | 90 |
| nm-Si/C-1 | nano silicon powder; graphite | 90 | 10 |
| nm-Si/C-2 | nano silicon powder; graphite | 80 | 20 |
| Si/C-1-1 | Si@C-1; graphite | 90 | 10 |
| Si/C-2-1 | Si@C-2; graphite | 90 | 10 |
| Si/C-2-2 | Si@C-2; graphite | 85 | 15 |
| Si/C-2-3 | Si@C-2, graphite | 80 | 20 |

使用上海辰华仪器有限公司生产的CHI 660D型电化学工作站进行循环伏安测试,扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 $0.005 \sim 2.0 \text{ V}$.阻抗测试在Princeton Applied Research公司生产的VersaSTAT MC Multichannel Potentiostat/Galvanostat上进行,采用的交流激励信号的振幅为 $\pm 5 \text{ mV}$,频率范围为 $0.01 \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 1 为工业硅粉及所制备碳包覆硅材料的 XRD 谱图.在工业硅粉的 XRD 谱图中, 28.3° 、 47.1° 、 55.9° 、 69.0° 、 76.3° 和 87.9° 处的衍射峰为晶态硅的衍射峰,表明该商品工业硅粉是晶态硅.在Si@C-1和Si@C-2材料的XRD谱图中,没有观察到碳的衍射峰,说明热解蔗糖所得的碳材料是无定型碳.在制备的Si@C-1与Si@C-2材料的XRD谱图中只有晶态硅的衍射峰,无其它杂质峰.与工业硅粉原料相比,Si@C-1和Si@C-2材料的衍射峰强度明显下降,同时峰宽变宽,说明通过高能球磨有效降低了硅的粒径.

图 2 为天然石墨及碳包覆硅/石墨复合材料的 XRD 谱图.在制备的碳包覆硅/石墨 XRD 谱图中, 26.5° 、 42.3° 、 44.5° 及 54° 处的衍射峰为石墨的衍射峰, 28.3° 、 47.1° 、 55.9° 、 69.0° 、 76.3° 和 87.9° 处的衍射峰为晶态硅的衍射峰.石墨(002)和硅(111)强度比随材料中硅/碳比例的增大而减少.在制备的碳包覆硅/石墨复合材料的 XRD 谱图中只有晶态硅和石墨碳的衍射峰,无其它杂质峰.

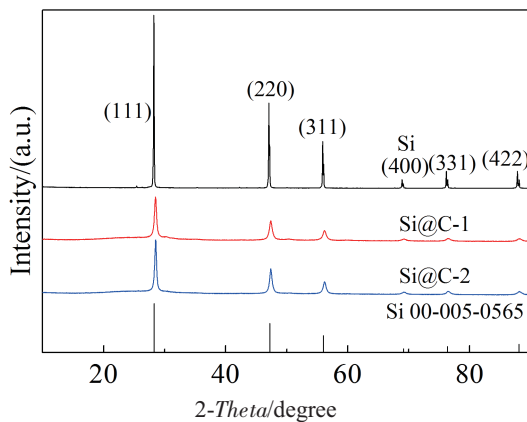


图 1 工业硅粉和碳包覆硅材料的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of the industrial silicon powder and Si@C materials

表 2 示出了碳包覆硅材料的碳元素分析结果.从表 2 得出,Si@C-1和Si@C-2材料中硅的含量分别为99.2%和95.9%,碳包覆量比例分别为1.8%和4.1%. nm-Si/C-1、Si/C-1-1、Si/C-2-1、Si/C-2-2和

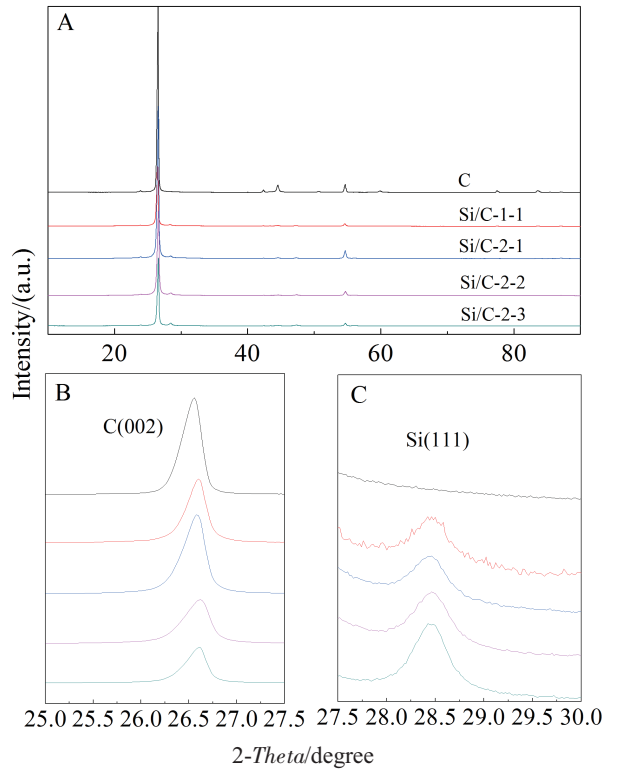


图 2 天然石墨及碳包覆硅/石墨复合材料的 XRD 谱图 (A)及图中 C(002)和 Si(111)晶面的放大图(B,C)
Fig. 2 XRD patterns of the natural graphite and Si/graphite composite materials (A), and the enlarged curves of C(002)(B), and Si(111)(C)

表 2 碳包覆硅、纳米硅/石墨、碳包覆硅/石墨复合材料的碳元素分析

Tab. 2 The carbon contents of Si@C, nm-Si/C and Si/C materials

| Material | C/wt% |
|-----------|-------|
| Si@C-1 | 1.812 |
| Si@C-2 | 4.135 |
| nm-Si/C-1 | 89.35 |
| Si/C-1-1 | 88.35 |
| Si/C-2-1 | 88.28 |
| Si/C-2-2 | 84.18 |
| Si/C-2-3 | 79.26 |

Si/C-2-3 中碳的含量分别为 89.35%、88.35%、88.28%、84.18% 和 79.26%，硅的含量分别为 10.65%、11.65%、11.72%、15.82 和 20.73%，与材料设计的合成比例接近。

图 3 为工业硅粉及所制备碳包覆硅材料的 SEM 和 TEM 照片。如图 3 所示，该商品工业硅粉的颗粒由微米级不规则颗粒组成，粒径大小分布不均匀。通过高能球磨所制得的碳包覆硅材料粒径尺寸显著降低，由较小的一次纳米颗粒团聚而成的二次微米颗粒组成。Si@C-1 的一次颗粒粒径大小约为 150~200 nm，团聚较为明显；Si@C-2 的一次颗粒粒径大小约为 100~200 nm，团聚减轻，可以明显地观察到一次颗粒。SEM 和 TEM 结果表明，高能球磨是一种制备纳米硅的简单可行方法，可以有效把工业微米硅的粒径尺寸降低到 100 nm 左右，而表面碳包覆可以抑制纳米硅颗粒的团聚现象。

图 4 为天然石墨及所制备的碳包覆硅/石墨复合材料的扫描电镜照片。如图所示，球磨后石墨的球形结构遭到破坏，破裂成片状。通过机械球磨法混合制得的碳包覆硅/石墨复合材料，硅与片状石墨均匀分布，说明通过简单机械球磨制备了分散良好的碳包覆硅/石墨复合材料。

2.2 材料的电化学测试及结果分析

图 5 对比了纳米硅/石墨复合材料 nm-Si/C-1 与碳包覆硅/石墨复合材料 Si/C-1-1 和 Si/C-2-1 在 0.1C 倍率下的首周充放电曲线(A)以及循环性能图(B)。nm-Si/C-1、Si/C-1-1 和 Si/C-2-1 材料中具

有相似的硅/石墨比例，硅含量分别为：10.65%、11.65%、11.72%。如图所示，nm-Si/C-1、Si/C-1-1 和 Si/C-2-1 的首周放电容量分别为 558.7、630.6 和 736.3 mAh·g⁻¹，充电比容量分别为 439.1、398.5 和 492.6 mAh·g⁻¹，库仑效率分别为 78.6%、63.2% 和 66.9%，100 周循环后容量保持率分别为 81.4%、79.9% 和 85.8%。总的来说，通过高能球磨结合高温原位碳包覆制备的碳包覆硅材料与石墨复合后的放电比容量和循环稳定性已接近或超过商业化纳米硅与石墨复合材料，尤其是 Si/C-2-1 的放电比容量和循环稳定性都要明显优于 nm-Si/C-1，可逆比容量为 492.6 mAh·g⁻¹，同时表现出良好的循环稳定性。从 Si/C-1 和 Si/C-2 的研究结果来看，优化碳包覆硅材料的制备工艺（如包覆碳源及热解温度等）和碳包覆量可以提高碳包覆硅/石墨复合材料的首次库仑效率，提高首次库仑效率的同时也将进一步提高复合材料的可逆比容量和循环稳定性。硅材料循环过程中的大的体积变化以及不稳定的 SEI 膜的形成是导致其低的库仑效率和循环稳定性的关键因素，表面包覆碳以后有利于硅负极表面形成稳定的 SEI 层，从而有效提高材料的库仑效率和循环稳定性。

图 6 比较了纳米硅/石墨复合材料与碳包覆硅/石墨复合材料在 0.1C 倍率下的充放电曲线，从图中可以看出 3 种复合材料电极具有相似的充放电曲线。在首次放电过程中，从 1.5 V 开始有一个倾斜的放电平台，这与电解液分解和 SEI 膜形成有关；在 0.20 V 以下有一个长的、平坦的放电平台，这是锂离子嵌入晶态硅和石墨的平台，从第二周

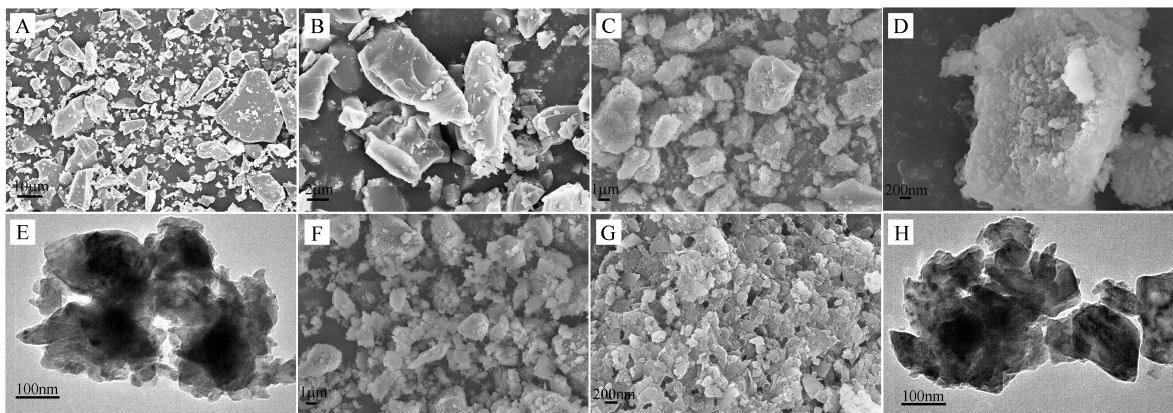


图 3 扫描电镜照片：工业硅粉(A,B)、Si@C-1(C,D)和 Si@C-2(F,G)；透射电镜照片 Si@C-1(E)和 Si@C-2(H)

Fig. 3 SEM images of industrial silicon powder (A, B), Si@C-1 (C, D) and Si@C-2 (F, G); TEM images of Si@C-1 (E) and Si@C-2 (H)

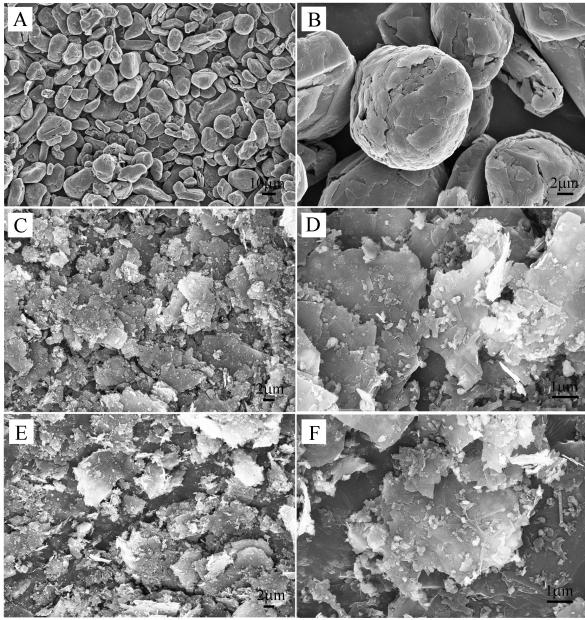


图 4 扫描电镜照片:天然石墨(A,B)、Si/C-1-1(C,D)和 Si/C-2-1(E,F)

Fig. 4 SEM images of natural graphite (A, B), Si/C-1-1 (C, D) and Si/C-2-1 (E, F)

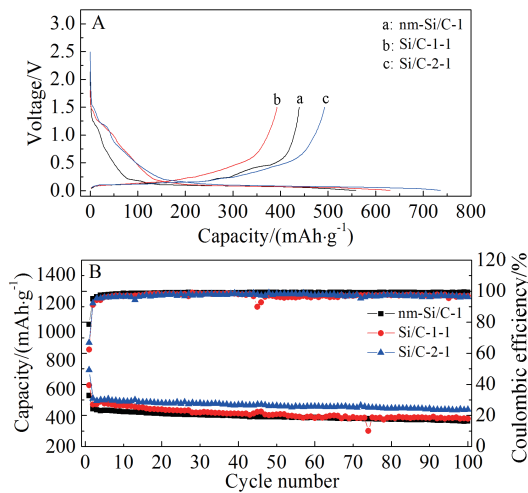


图 5 纳米硅/石墨复合材料与碳包覆硅/石墨复合材料在 0.1C 倍率下的首周充放电曲线图(A)及循环性能图(B)

Fig. 5 The initial charge-discharge (A) and cycling performance (B) curves of nm-Si/C, Si/C-1-1 and Si/C-2-1 at 0.1C rate

开始可以明显观察到一个在 0.40 V 以下的倾斜平台. 该放电平台是石墨所不具有的, 根据文献^[16-17]报道, 这是晶态硅在首次嵌脱锂后变成无定型硅的原因. 在充电过程中, 在 0.5 V 附近可以观察一

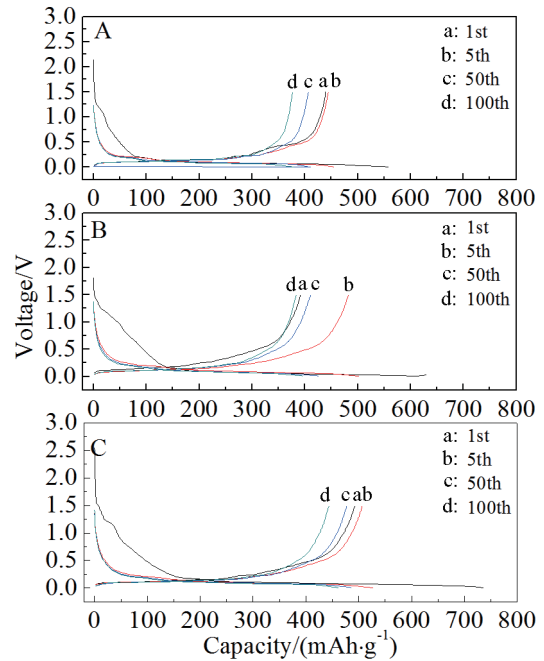


图 6 在 0.1C 倍率下的充放电曲线: nm-Si/C-1 (A)、Si/C-1-1 (B) 和 Si/C-2-1 (C)

Fig. 6 The charge-discharge curves of nm-Si/C-1 (A), Si/C-1-1 (B) and Si/C-2-1 (C) at 0.1C rate

个石墨所不具有的明显充电平台, 对应于锂离子从 Li_xSi 合金中脱出.

图 7 为纳米硅/石墨复合材料 nm-Si/C-1 与碳包覆硅/石墨复合材料 Si/C-1-1 和 Si/C-2-1 的循环伏安曲线. 从图中可以看出, 3 种材料表现出相似的循环伏安行为, 同时也存在着一些明显的差异. 3 种材料在首次阴极扫描过程中, 在 1.20 和 0.70 V 处出现了两个还原峰, 根据文献报道, 这两个还原峰是电解液分解和 SEI 膜形成的反应峰, 这两个还原峰从第二周开始就消失了, 表明 SEI 膜主要是在首次嵌锂过程中生成. 锂离子嵌入石墨和硅的反应主要发生在 0.25 V 以下; 首次阴极扫描和随后的阴极扫描过程存在明显差异, 第二周以后在 0.15 V 处出现了较为明显的还原峰, 表明第 2 周以后的嵌锂反应与首次嵌锂反应存在着差异, 对应于首次嵌锂之后硅发生的不可逆晶形转变, 从晶态变为非晶态. 在阳极扫描过程中, 在 0.12、0.20、0.28 和 0.50 V 附近出现 4 个氧化峰, 对应 Li⁺ 从石墨和硅中脱出. Si/C-2-1 位于 0.15 V 处的还原峰更加明显, 同时 0.28 V 处的氧化峰往低电位迁移与 0.2 V 处氧化峰融合为一个峰. 如前所述, 0.15 V 处的还原峰的出现与首次嵌锂之后晶态硅到非晶态硅的

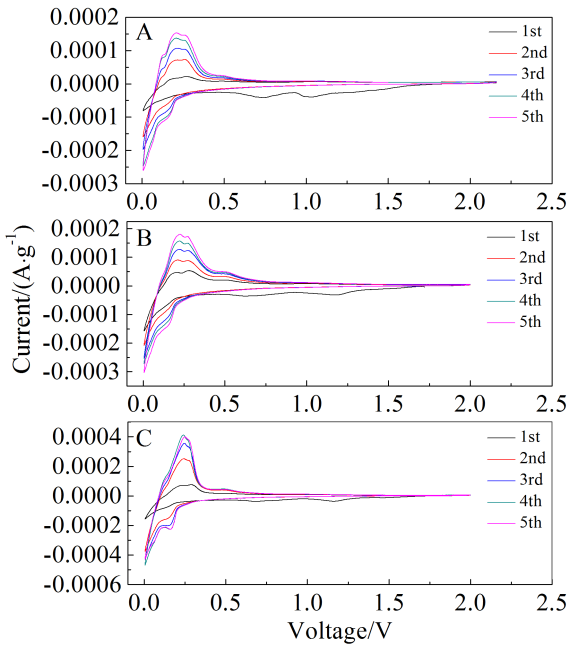


图 7 nm-Si/C-1 (A)、Si/C-1-1 (B) 及 Si/C-2-1 (C) 的循环伏安特性曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of nm-Si/C-1 (A), Si/C-1-1 (B) and Si/C-2-1 (C)

转变相关,表明 Si/C-2-1 中硅的电化学活性更高.

图 8 对比了碳包覆硅材料, nm-Si/C-1、Si/C-1-1 和 Si/C-2-1 材料的第 2 周的循环伏安曲线. 如图所示,与石墨复合后,碳包覆硅材料位于 0.33 和 0.52 V 的脱锂峰往低电位偏移,0.33 V 的氧化峰与石墨的脱锂峰融合到一起,0.52 V 的氧化峰降低至 0.5 V 左右. 脱锂峰往低电位偏移说明与石墨复合后降低了锂离子嵌脱过程的极化,有利于硅

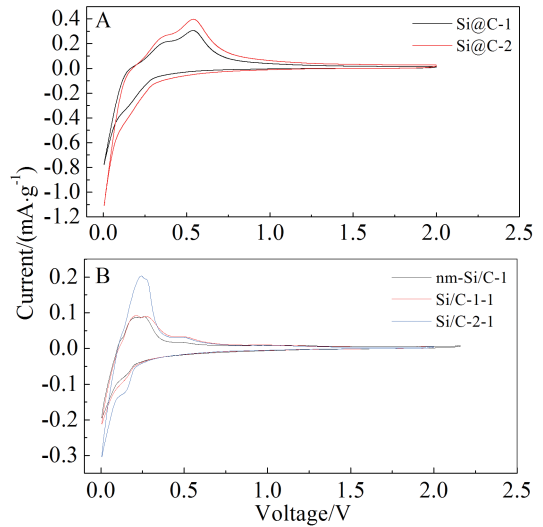


图 8 第二周循环伏安特性曲线图:碳包覆硅(A)、硅/石墨复合材料(B)

Fig. 8 The second cycle voltammograms of Si@C-1 and Si@C-2 (A), and nm-Si/C-1, Si/C-1-1 and Si/C-2-1 (B)

材料电化学性能的发挥.

图 9 为 Si@C-2、Si/C-2-1 材料的电化学阻抗谱. 从图 9 可以很明显看出,相比于碳包覆硅材料循环 50 周后,界面阻抗 R_{SEI} 和传荷阻抗 R_{ct} 均显著增大. 经过与石墨复合的碳包覆硅/石墨材料 Si/C-2-1 循环过后, R_{SEI} 的增加很少, R_{ct} 可观察到明显的增加,但其增加幅度也要显著低于碳包覆硅材料. 说明碳包覆硅材料与石墨复合后可以形成较为稳定的 SEI 层,同时电极/电解液界面也更为稳定.

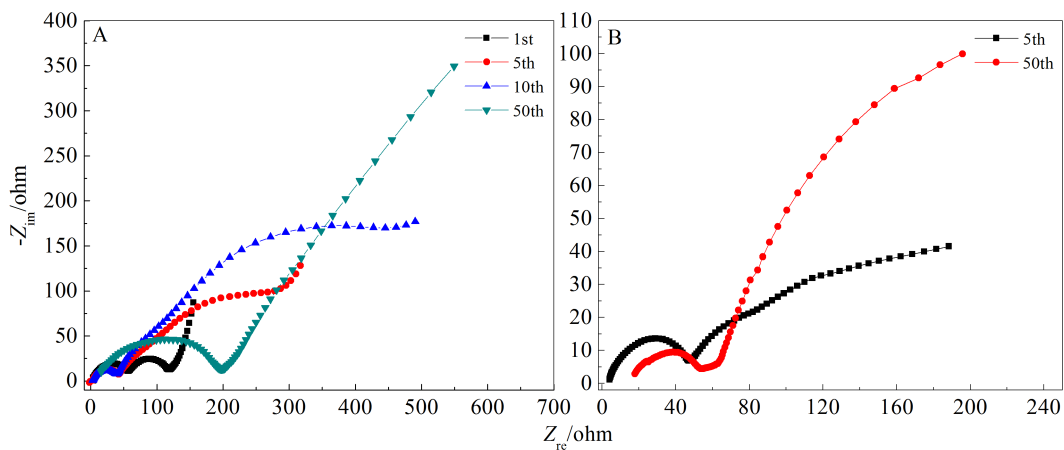


图 9 Si@C-2(A)和 Si/C-2-1(B)电极 0.1C 循环到不同周数的电化学阻抗谱

Fig. 9 Impedance spectra of Si@C-2 (A) and Si/C-2-1 (B) electrodes after different cycles at 0.1C rate

图 10 所示为具有相同硅/石墨比例的纳米硅/石墨复合材料 nm-Si/C-1 与碳包覆硅/石墨复合材料 Si/C-1-1 及 Si/C-2-1 的倍率性能比较图。如图所示,随着充放电倍率的增加,nm-Si/C-1 和 Si/C-1-1 材料的放电容量均明显下降,表现出较差的倍率性能。而 Si/C-2-1 材料的放电容量仅出现小幅下降,表现出良好的倍率性能。在 1C 电流密度下其放电比容量仍高达 $369.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为 0.1C 的 73.9%;1C 倍率充放电后,电流密度回到 0.1C 时,容量保持在初始容量的 95%以上,表现出良好的稳定性。Si/C-2-1 良好的倍率性能和循环稳定性得益于较高的碳包覆量(4.1%)提高了材料电导的同时有效抑制了纳米硅颗粒的团聚。

以上研究结果表明,碳包覆量为 4.1% 的 Si@C-2 材料所制备的碳包覆硅/石墨复合材料表现出较好的电化学性能。因此,作者以 Si@C-2 材料为基础进一步研究了硅/石墨比例对碳包覆硅/石墨复合材料电化学性能的影响。图 11 为不同硅/石墨比例的碳包覆硅/石墨复合材料在 0.1 C 倍率下的首周充放电曲线图(A)以及(B)循环性能图。Si/C-2-1、Si/C-2-2 和 Si/C-2-3 硅的含量分别为 11.72%、15.82 和 20.73%。如图所示,Si/C-2-1、Si/C-2-2 和 Si/C-2-3 的首周放电容量分别为 736.3 、 857.4 、 $955.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电比容量分别为 492.6 、 527.3 和 $600.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率分别为 66.9%、61.5%和至 62.8%,100 周循环后容量保持率分别为 85.8%、78.9%和 74.8%。表明适当的提高工业硅粉含量的比例可以提高复合材料的容量,但是当硅含量过高时,其本身循环稳定性及库仑效率均

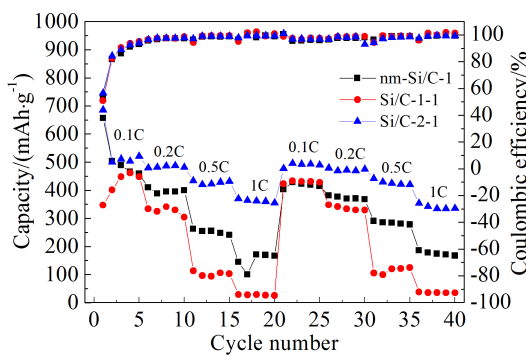


图 10 nm-Si/C-1、Si/C-1-1 及 Si/C-2-1 的倍率性能及库仑效率比较图
Fig. 10 The comparisons in rate performance and Coulombic efficiency of nm-Si/C-1, Si/C-1-1 and Si/C-2-1

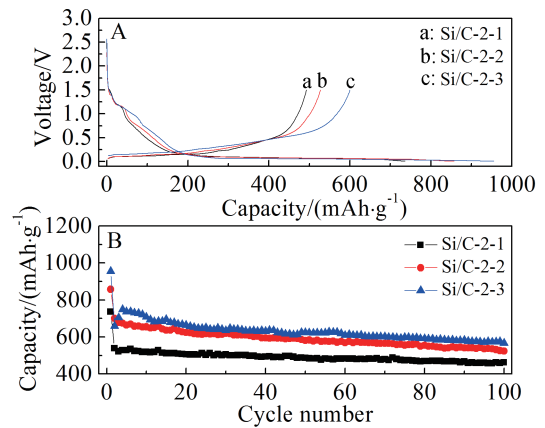


图 11 Si/C-2-1、Si/C-2-2 和 Si/C-2-3 在 0.1C 倍率下的首周充放电曲线图(A)与循环性能图(B)
Fig. 11 The initial charge-discharge(A) and cycling performance (B) curves of Si/C-2-1, Si/C-2-2 and Si/C-2-3 materials at 0.1C rate

有所降低。

图 12 为不同硅/石墨的碳包覆硅/石墨复合材料倍率性能比较图。如图所示,随着充放电倍率的增加,与 Si/C-2-1 材料相比,Si/C-2-3 材料的放电容量下降显著,表现出较差的倍率性能。因此,增加工业硅粉/石墨复合材料的硅含量虽然可以提升材料的容量,但同时材料的首周库仑效率、循环稳定性及倍率性能均有所下降。因此,仍需进一步优化碳包覆硅/石墨复合材料中硅/石墨的比例,以获得最优的综合性能。

3 结论

本文以工业硅粉(600 目)为原料,通过高能球

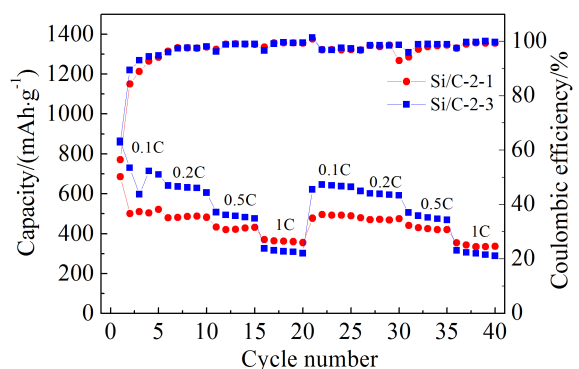


图 12 Si/C-2-1 和 Si/C-2-3 的倍率性能及库仑效率比较图
Fig. 12 The comparisons in rate performance and Coulombic efficiency of Si/C-2-1 and Si/C-2-3

磨和热解包碳方法制备了碳包覆纳米硅,在此基础上采用简单的机械球磨方法制备了碳包覆硅/石墨复合材料.通过高能球磨和热处理法得到的碳包覆材料为无定形碳和晶态硅材料的复合,SEM和TEM测试结果表明,通过高能球磨可降低工业硅粉粒径,获得的碳包覆材料一次颗粒粒径在100~200 nm左右.将碳包覆硅材料与天然石墨复合后可以显著提高材料的电化学性能,获得了具有良好电化学性能的碳包覆硅/石墨复合材料.Si/C-2-1复合材料表现出高的可逆比容量、良好的倍率性能和循环稳定性,在0.1C倍率下可逆比容量高达492.6 mAh·g⁻¹,循环100周后容量保持率达85.8%,1C电流密度下放电比容量高达369.7 mAh·g⁻¹,为0.1C的73.9%.提高碳包覆硅/石墨复合材料中硅含量的比例可以显著提升其容量,当硅含量达到20%时,Si/C-2-3复合材料在0.1C倍率下可逆比容量达到600.4 mAh·g⁻¹,但循环稳定性有所下降,表明石墨与硅的比例在稳定该类材料循环性能方面发挥着非常重要的作用;相比于纳米硅/石墨复合材料,碳包覆硅/石墨复合材料表现出更加优异的电化学性能,可逆比容量和循环稳定性均明显提高,表明采用微米级工业硅为原料,通过高能球磨结合高温原位包碳是制备硅/碳复合材料的一种可行方法.

参考文献(References):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(5): 366-377.
- [3] Matsuo Y, Fumita K, Fukutsuka T, et al. Butyrolactone derivatives as electrolyte additives for lithium-ion batteries with graphite anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119(S1): 373-377.
- [4] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 1003-1039.
- [5] Chen Y, Du N, Zhang H, et al. Facile synthesis of uniform MWCNT@Si nanocomposites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 622: 966-972.
- [6] Michan A L, Leskes M, Grey C P. Voltage dependent solid electrolyte interphase formation in silicon electrodes: Monitoring the formation of organic decomposition products[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(1): 385-398.
- [7] 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.
- [8] Yoo J K, Kim J, Choi M J, et al. Extremely high yield conversion from low-cost sand to high-capacity Si electrodes for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 4(16): 385-398.
- [9] Li C L(李纯莉), Yang G(杨广), Zhang P(张平), et al. Electrochemical properties of graphene/porous nano-silicon anode[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(6): 572-576.
- [10] Cho J H, Li X L, Picraux S T. The effect of metal silicide formation on silicon nanowire-based lithium-ion battery anode capacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 205: 467-473.
- [11] Fu Y P(傅焰鹏), Chen H X(陈慧鑫), Yang Y(杨勇). Silicon nanowires as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2009, 15(1): 56-61.
- [12] Song H C, Wang H X, Lin Z X, et al. Highly connected silicon-copper alloy mixture nanotubes as high-rate and durable anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(4): 524-531.
- [13] Valvo M. Silicon-based nanocomposite for advanced thin film anodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 22(4): 1556-1561.
- [14] Yu J, Zhan H H, Wang Y H, et al. Graphite microspheres decorated with Si particles derived from waste solid of organosilane industry as high capacity anodes for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 228(11): 112-119.
- [15] Zhang Y, Zhang X G, Zhang H L, et al. Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(23): 4994-5000.
- [16] Wang B, Li X L, Zhang X F, et al. Adaptable silicon-carbon nanocables sandwiched between reduced graphene oxide sheets as lithium ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1437-1445.
- [17] Obrovac M N, Christensen L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, 7(5): A93-A96.

Preparations and Electrochemical Performances of Carbon Coated Silicon/Graphite Composites

Gao Tian-yi, GONG Zheng-liang*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: In this work, the carbon coated silicon (Si@C) composite materials were synthesized based on the industrial silicon powder (600 meshes) via a high energy ball milling combining with *in-situ* carbon coating (carbonization) method. The Si@C/graphite (Si/C) composite anode materials were prepared by a simple mechanical ball-milling approach. The effects of carbon coating and the ratio of Si to graphite on electrochemical performances of Si/graphite composite materials were investigated systematically. Compared with the nano-Si/graphite composites, the Si/C composites showed higher reversible capacity, better rate capability and cycle performance. The Si@C materials composited of amorphous carbon and crystal silicon with the primary particles size of 100 ~ 200 nm. The Si/C-2-1 composite also revealed high reversible specific capacity, good rate performance and cycling stability. The Si/C-2-1 exhibited the reversible capacity of 492 mAh·g⁻¹ with a capacity retention of 85.8% after 100 cycles at 0.1C. Moreover, the reversible discharge capacity reached 369.7 mAh·g⁻¹ when cycled at 1C, corresponding to 73.9% of that at 0.1C. The Si/C-2-3 which contained 20% silicon displayed a higher reversible capacity of 600.4 mAh·g⁻¹ when cycled at 0.1C. However, the cycling stability of these composites decreased with increasing Si content, indicating that the graphite content played an important role to improve the cycle performance of the composite.

Key words: lithium ion battery; anode materials; silicon-based composite materials; carbon coating