



工程硕士学位论文

硅碳复合材料的制备及其锂离子电池负极性能研究

Preparation of Silicon-Carbon Composites and Their Anode
Performance for Lithium-ion Batteries

作 者 吕文辉

导 师 孙晓明 教授

副导师 张国新 教授

山东科技大学

二〇二〇年六月

中图分类号 TM912

学校代码 10424

UDC 621.3

密 级 公 开

山东科技大学

工程硕士学位论文

硅碳复合材料的制备及其锂离子电池负极性能研究

Preparation of Silicon-Carbon Composites and Their Anode
Performance for Lithium-ion Batteries

作 者 吕文辉 入学时间 2017 年 9 月

导 师 孙晓明 职 称 教授

副 导 师 张国新 职 称 教授

申请学位 工程硕士 所在学院 电气与自动化工程学院

学科（类别） 电气工程 方向（领域） 新能源

答辩日期 2020.06.07 提交日期 2020.07.18

学位论文使用授权声明

本人完全了解山东科技大学有关保留、使用学位论文的规定，同意本人所撰写的学位论文的使用授权按照学校的管理规定处理。

作为申请学位的条件之一，学校有权保留学位论文并向国家有关部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版；有权将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库发表，并可以以电子、网络及其他数字媒体形式公开出版；允许学校档案馆和图书馆保留学位论文的纸质版和电子版，可以使用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文；为教学和科研目的，学校档案馆和图书馆可以将公开的学位论文作为资料在档案馆、图书馆等场所或在校园网上供校内师生阅读、浏览。

（保密的学位论文在解密后适用本授权）

作者签名：吕文辉

日期：2020年7月18日

导师签名：孙同立

日期：2020年7月18日

学位论文原创性声明

本人呈交给山东科技大学的学位论文，除所列参考文献和世所公认的文献外，全部是本人攻读学位期间在导师指导下的研究成果。除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

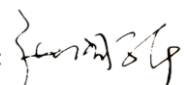
若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：吕文辉

2020 年 7 月 18 日

学位论文审查认定书

研究生 **吕文祥** 在规定的学习年限内，按照培养方案及个人培养计划，完成了课程学习，成绩合格，修满规定学分；在我的指导下完成本学位论文，论文中的观点、数据、表述和结构为我所认同，论文撰写格式符合学校的相关规定，同意将本论文作为申请学位论文。

导师签名：

日 期：2020.07.18

摘 要

储能技术的研究和发展一直受到世界各国的重视。电力储能系统已被视为电力系统安全经济运行的重要环节。目前, 电力储能电池主要以锂电池为主, 如何提高锂基储能电池的容量是当下研究的热点。硅作为当前最有可能实现大规模商业化的锂电池负极材料之一, 具有比容量高、工作电压高、原料储量丰富等优点, 在锂基储能电池负极方向具有重要的研究意义。但硅基材料在循环过程中体积变化大, 容量衰减快, 严重制约其发展及应用。本文通过将硅纳米材料与功能碳材料进行复合, 极大的改善硅材料的储锂性能。

本文采用 80~100 nm 的硅颗粒作为原料, 通过在纳米硅颗粒表面进行碳包覆来缓解硅材料在循环过程中的体积膨胀。本文创新性地使用聚偏二氯乙烯 (PVDC) 为碳源, 利用硅材料与 PVDC 之间发生的限域化学反应, 制备了一种核壳结构的 Si@C 复合材料, 该核壳结构可以显著提高硅材料的电化学性能。具体的, 在混合过程中, 高分子态的 PVDC 首先吸附在纳米硅颗粒表面形成高分子膜, 高分子膜经高温热解后可在纳米硅表面形成超薄的包覆碳层。这种超薄碳层可以有效缓解纳米硅颗粒在循环过程中体积膨胀的问题, 同时也避免了纳米硅颗粒的团聚。进一步, 我们将制备的 Si@C 复合材料组装成扣式电池进行测试, 在 200 mA g^{-1} 的电流密度下, 其首圈放电比容量可达 1785.9 mAh g^{-1} , 100 圈循环后可保持 878.5 mAh g^{-1} 。此外, 扣式电池电化学阻抗测试表明, 具有碳层包覆的纳米硅材料和纯硅相比, 其接触电阻明显减小, 这得益于超薄的碳层为电子传输提供了优良的通道, 在不同电流密度下均显示出不错的倍率性能。

为了进一步提升硅碳复合材料的电化学性能, 本文对上述核壳结构进行优化。在 Si@C 复合材料的制备过程中加入鳞片石墨, 并改进工艺, 制备了 Si/G@C 复合材料, 进一步提高复合材料的导电性。具体的, 采用液相球磨高效的将纳米硅颗粒与鳞片石墨均匀混合, 高温热解 PVDC 可以将纳米硅颗粒原位碳包覆且与鳞片石墨紧密联接。该结构可以有效抑制纳米硅颗粒的团聚, 且充分发挥导电缓冲基体的作用, 使 Si/G@C 复合材料的电化学性能相对于 Si@C 复合材料有明显的提升。此外, 调整 Si/G@C 复合材料中硅含量的占比后发现, Si₃₀/G@C (即 Si 占 30 wt.%) 复合材料所组装的扣式电池具有相对较高的放电比容量和良好的循环稳定性及倍率性能, 在 200 mA g^{-1} 的电流密度下循环 100 圈后仍能保持 745.6 mAh g^{-1} 的放电比容量, 相应的单圈容量衰减率只有 0.21% 且不同电流密度下均表现出较好的循环性能。

关键词: 硅碳复合材料; 阳极改性; 碳包覆; 高温热解

Abstract

The research and development of energy storage technology has always been valued by countries all over the world. Electric energy storage system has been regarded as an important link for safe and economic operation of electric power system. At present, electric energy storage batteries are mainly lithium batteries, and how to increase the capacity of lithium-based energy storage batteries is a hot topic in current research. As one of the most likely lithium battery anode materials that is most likely to be commercialized on a large scale, silicon has the advantages of high specific capacity, high operating voltage, and abundant raw material reserves. It has important research significance in the direction of lithium-based energy storage batteries. However, the volume of silicon-based materials changes greatly during the cycle, and the capacity decays quickly, which seriously restricts its development and application. In this paper, by combining silicon nanomaterials with functional carbon materials, the lithium storage performance of silicon materials is greatly improved.

In this paper, silicon particles of 80~100 nm are used as raw materials, and the volume expansion of silicon material during the circulation process is relieved by carbon coating on the surface of the nano silicon particles. This paper innovatively uses polyvinylidene chloride (PVDC) as a carbon source and uses the restricted chemical reaction between silicon material and PVDC to prepare a Si@C composites with a core-shell structure. The core-shell structure can be Significantly improved the electrochemical performance of silicon materials. Specifically, during the mixing process, the polymer-state PVDC is first adsorbed on the surface of the nano-silicon particles to form a polymer film, and the polymer film can form an ultra-thin coated carbon layer on the surface of the nano-silicon after pyrolysis at high temperature. This ultra-thin carbon layer can effectively alleviate the problem of volume expansion of nano-silicon particles during circulation, and also avoid the agglomeration of nano-silicon particles. Further, we assembled the prepared Si@C composites into a coin battery for testing. At a current density of 200 mA g⁻¹, the specific discharge capacity of the first cycle can reach 1785.9 mAh g⁻¹, which can be maintained 878.5 mAh g⁻¹ after 100 cycles. In addition, the button cell electrochemical impedance test shows that the contact resistance of the nano-silicon material coated with carbon layer is significantly reduced compared to pure silicon, thanks to the ultra-thin carbon layer provides an excellent channel for electron transmission, showing good rate performance at different current densities.

In order to further improve the electrochemical performance of silicon carbon composites, this paper optimizes the core-shell structure. In the preparation process of Si@C composites, flake graphite was added, and the process was improved, and Si/G@C composites was prepared to further improve the conductivity of the composite material. Specifically, liquid-phase ball

milling is used to efficiently mix the nano-silicon particles with flake graphite uniformly. High-temperature pyrolysis PVDC can coat the in-situ carbon of the nano-silicon particles and tightly connect with the flake graphite. This structure can effectively inhibit the agglomeration of nano-silicon particles, and fully play the role of conductive buffer matrix, so that the electrochemical performance of Si/G@C composites is significantly improved compared to Si@C composites. In addition, after adjusting the proportion of silicon content in the Si/G@C composites, it was found that the coin battery assembled with the Si₃₀/G@C (Si accounts for 30 wt.%) composites has a relatively high discharge specific capacity and good cycle stability and rate performance, it can still maintain the discharge specific capacity of 745.6 mAh g⁻¹ after 100 cycles at a current density of 200 mA g⁻¹, and the corresponding single-turn capacity attenuation rate is only 0.21%, and it shows good cycle performance under different current densities.

Keywords: Silicon-carbon composite material; Anode modification; Carbon coating; High temperature pyrolysis

目 录

图清单.....	I
表清单.....	IV
1 绪 论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 硅基负极材料国内外研究现状.....	1
1.3 论文主要工作.....	6
2 硅碳复合材料的制备及锂离子电池组装流程.....	7
2.1 引言.....	7
2.2 实验材料与设备.....	7
2.3 Si@C复合材料的制备方法.....	8
2.4 Si/G@C复合材料的制备方法.....	9
2.5 电极的制备及扣式电池组装流程.....	11
2.6 复合材料的物理性能表征方法.....	12
2.7 复合材料的电化学性能表征方法.....	12
2.8 本章小结.....	14
3 纳米硅材料的表征及电化学性能测试.....	15
3.1 引言.....	15
3.2 纳米硅材料的组成及形貌表征.....	15
3.3 纳米硅材料的电化学性能测试.....	17
3.4 本章小结.....	20
4 Si@C复合材料的表征及电化学性能测试.....	22
4.1 引言.....	22
4.2 Si@C复合材料的组成及形貌表征.....	22
4.3 Si@C复合材料的电化学性能测试.....	25
4.4 本章小结.....	30
5 Si/G@C复合材料的表征及电化学性能测试.....	32
5.1 引言.....	32
5.2 Si/G@C复合材料的组成及形貌表征.....	33
5.3 Si/G@C复合材料的电化学性能测试.....	35
5.4 不同硅含量对Si/G@C复合材料的影响.....	40
5.5 本章小结.....	47
6 硅基锂离子储能电池在电力系统中的应用.....	48
6.1 引言.....	48

6.2 电网储能电池的分类.....	48
6.3 硅基锂电池在电网中的应用	50
6.4 本章小结.....	51
7 总结与展望.....	52
7.1 总结.....	52
7.2 展望.....	52
参考文献	
作者简历	
致 谢	
学位论文数据集	

Contents

List of Figures	I
List of Tables	IV
1 Introduction	1
1.1 Research background and significance	1
1.2 Research status of silicon-based anode materials at home and abroad	1
1.3 The main content of this thesis	6
2 Preparation of silicon-carbon composites and Li-ion battery assembly	7
2.1 Introduction	7
2.2 Experimental materials and equipments	7
2.3 Method for preparing Si@C composites	8
2.4 Method for preparing Si/G@C composites	9
2.5 Electrode preparation and coin battery assembly	11
2.6 Method for characterizing the physical properties of composites	12
2.7 Method for characterizing the electrochemical performance of composites	12
2.8 Summary of this chapter	14
3 Characterization and electrochemical performance testing of nano silicon material	15
3.1 Introduction	15
3.2 Composition and morphology characterization of nano silicon material	15
3.3 Electrochemical performance test of nano silicon material	17
3.4 Summary of this chapter	20
4 Characterization and electrochemical performance testing of Si@C composites	22
4.1 Introduction	22
4.2 Composition and morphology characterization of Si@C composites	22
4.3 Electrochemical performance test of Si@C composites	25
4.4 Summary of this chapter	30
5 Characterization and electrochemical performance test of Si/G@C composites	32
5.1 Introduction	32
5.2 Composition and morphology characterizations of Si/G@C composites	33
5.3 Electrochemical performance test of Si/G@C composites	35
5.4 Effects of silicon contents on Si/G@C composites	40
5.5 Summary of this chapter	47
6 Effect of different silicon content on Si/G@C composites	48
6.1 Introduction	48
6.2 Classification of grid energy storage batteries	48

6.3 Application of silicon-based lithium battery in power grid.....	50
6.4 Summary of this chapter	51
7 Conclusion and Prospect.....	52
7.1 Conclusion.....	52
7.2 Prospective	52
References	
Author's Resume	
Acknowledgements	
Thesis Data Collection	

图清单

图序号	图名称	页码
图 1.1	锂离子电池工作原理图	1
Fig. 1.1	Working principle diagram of lithium-ion battery	1
图 1.2	硅与锂在室温和高温下的脱嵌曲线	2
Fig. 1.2	Delithiation curves of silicon and lithium at room temperature and high temperature	2
图 1.3	硅颗粒锂合金化过程中的体积膨胀效应示意图	3
Fig. 1.3	Main degradation mechanisms of Si anodes originating from the large volume expansion of Si during lithiation	3
图 2.1	Si@C复合材料合成示意图	8
Fig. 2.1	Graphical abstract for the preparation of Si@C composites	8
图 2.2	Si/G@C复合材料制备流程图	9
Fig. 2.2	Scheme for the preparation of Si/G@C composites	9
图 2.3	Si/G@C复合材料合成示意图	9
Fig. 2.3	Graphical abstract for the preparation of Si/G@C composites	9
图 2.4	Si/G@C复合材料制备流程图	10
Fig. 2.4	Scheme for the preparation of Si/G@C composites	10
图 2.5	锂离子电池装配示意图	11
Fig. 2.5	Assembly diagram for coin-type Lithium ion battery	11
图 3.1	纳米硅XRD衍射图	15
Fig. 3.1	XRD pattern of nano silicon	15
图 3.2	纳米硅拉曼光谱	16
Fig. 3.2	Raman spectrum of nano silicon	16
图 3.3	(a-d)纳米硅SEM图；(d)纳米硅EDS图	16
Fig. 3.3	(a-d) SEM images of nano silicon； (d) Element mapping of nano silicon	16
图 3.4	纳米硅第1、30、50圈充放电曲线	17
Fig. 3.4	Charge-discharge curves of nano silicon for the 1st, 30th and 50th cycles	17
图 3.5	纳米硅前三圈循环伏安曲线	18
Fig. 3.5	The first three CV cycles of nano silicon	18
图 3.6	纳米硅循环性能曲线	18

Fig. 3.6	Cycling stability curve of nano silicon	18
图 3.7	纳米硅倍率性能曲线	19
Fig. 3.7	Rate performance of nano silicon	19
图 4.1	Si@C复合材料XRD衍射图	22
Fig. 4.1	XRD profiles of Si@C composites	22
图 4.2	Si@C复合材料拉曼光谱	23
Fig. 4.2	Raman spectrum of Si@C composites	23
图 4.3	(a) Si@C复合材料SEM图; (b) Si@C复合材料TEM图	24
Fig. 4.3	(a) SEM image of Si@C composites; (b) TEM image of Si@C composites	24
图 4.4	纳米硅和Si@C复合材料的TGA曲线	24
Fig. 4.4	TGA curves of Si nano silicon and Si@C composites	24
图 4.5	Si@C复合材料第1、5、10圈充放电曲线	25
Fig. 4.5	Charge-discharge curves for the 1st, 5th and 10th cycles of Si@C composites	25
图 4.6	Si@C复合材料前三圈循环伏安曲线	26
Fig. 4.6	The first three CV cycles of Si@C composites	26
图 4.7	Si@C复合材料循环性能曲线	26
Fig. 4.7	Cycling stability curve of Si@C composites	26
图 4.8	Si@C复合材料倍率性能曲线	28
Fig. 4.8	Rate performance of Si@C composites	28
图 4.9	Si@C复合材料和纳米硅的电化学阻抗谱	29
Fig. 4.9	EIS profiles of the Si@C composites and nano silicon	29
图 5.1	石墨结构图	32
Fig. 5.1	Structure diagram of graphite	32
图 5.2	Si/G@C复合材料XRD衍射图	33
Fig. 5.2	XRD pattern of Si/G@C composites	33
图 5.3	Si/G@C复合材料的拉曼光谱	33
Fig. 5.3	Raman spectrum of Si/G@C composites	33
图 5.4	(a-d) Si/G@C复合材料SEM图	34
Fig. 5.4	(a-d) SEM images of Si/G@C composites	34
图 5.5	纳米硅、Si@C和Si/G@C复合材料的TGA曲线	35

Fig. 5.5	TGA curves of nano silicon, Si@C and Si/G@C composites	35
图 5.6	Si/G@C复合材料的前三圈充放电曲线	35
Fig. 5.6	The first three charge-discharge cycles of Si/G@C composites	35
图 5.7	Si/G@C复合材料的前三圈循环伏安曲线	36
Fig. 5.7	The first three CV cycles of Si/G@C composites	36
图 5.8	Si/G@C复合材料循环性能曲线	37
Fig. 5.8	Cycling stability curve of Si/G@C composites	37
图 5.9	Si/G@C复合材料倍率性能曲线	38
Fig. 5.9	Rate performance of Si/G@C composites	38
图 5.10	Si@C和Si/G@C复合材料电化学阻抗谱	39
Fig. 5.10	EIS profiles of the Si@C and Si/G@C composites	39
图 5.11	不同硅含量Si/G@C复合材料XRD衍射图	40
Fig. 5.11	XRD patterns of Si/G@C composites with different silicon contents	40
图 5.12	不同硅含量Si/G@C复合材料拉曼光谱	41
Fig. 5.12	Raman spectra of Si/G@C composites with different silicon contents	41
图 5.13	(a-d)不同硅含量Si/G@C复合材料SEM图	41
Fig. 5.13	(a-d) SEM images of Si/G@C composites with different silicon contents	41
图 5.14	不同硅含量Si/G@C复合材料充放电曲线	42
Fig. 5.14	Charge-discharge cycles of Si/G@C composites with different silicon contents	42
图 5.15	(a-d)不同硅含量Si/G@C复合材料循环性能曲线	43
Fig. 5.15	(a-d) Cycling stability curves of Si/G@C composites with different silicon contents	43
图 5.16	(a-d)四种不同硅含量Si/G@C复合材料倍率性能曲线	45
Fig. 5.16	Rate performance curves of Si/G@C composites with different silicon contents	45
图 5.17	不同硅含量Si/G@C复合材料电化学阻抗谱	46
Fig. 5.17	EIS profiles of the Si/G@C composites with different silicon contents	46

表清单

表序号	表名称	页码
表 2.1	实验试剂及药品	7
Table. 2.1	Experimental reagents and materials	7
表 2.2	测试实验仪器及设备	8
Table. 2.2	Characterization instruments and equipments	8
表 3.1	纳米硅循环性能数据	19
Table. 3.1	Cycling performance information of nano silicon	19
表 3.2	纳米硅倍率性能数据	20
Table. 3.2	Rate performance information of nano silicon	20
表 4.1	三种材料循环性能数据对比	27
Table. 4.1	Comparison of cycling performance information of three selected materials	27
表 4.2	Si@C复合材料倍率性能数据	29
Table. 4.2	Rate performance information of Si@C composites	29
表 5.1	三种材料循环性能数据对比	37
Table. 5.1	Comparison of cycling performance information of selected materials	37
表 5.2	Si/G@C复合材料倍率性能数据	38
Table. 5.2	Rate performance information of Si/G@C composites	38
表 5.3	不同硅含量Si/G@C复合材料循环性能数据	44
Table. 5.3	Cycling performance information of Si/G@C composites with different silicon contents	44
表 5.4	不同硅含量Si/G@C复合材料倍率性能数据	46
Table. 5.4	Rate performance information of Si/G@C composites with different silicon contents	46
表 6.1	不同储能技术参数比较	48
Table. 6.1	Parameters comparison of different energy storage technologies	48

1 绪 论

1 Introduction

1.1 研究背景及意义 (Research background and significance)

进入 21 世纪以来,以化石燃料为基础的现代工业在飞速发展过程中带来一系列严重的环境问题。为了人类社会的可持续发展,如何开发太阳能、风能、潮汐能等绿色可再生清洁能源是世界各国长期重视的研究课题。然而,这些清洁能源存在着间歇性和局域性、不稳定性等特点,难以大规模并入电网中有效利用。因此,如何将清洁能源进行高效的转换及储存,已经成为当今新能源领域技术发展的紧迫任务^[1]。

电化学储能的二次电池体系是实现能源转换和储存的重要途径之一。其中,锂离子电池兼有能量密度大、循环寿命长、工作电压高等优点,是最具前景的储能技术之一。目前,锂离子电池已经在便携式消费类电子产品领域实现广泛应用,同时也在现今如火如荼的电动汽车产业和电网储能产业等领域展现出巨大潜力。随着便携式电子产品和电动车技术的迅猛发展,市场对高能量密度、长使用寿命、高安全性的锂离子电池的需求急剧增加,这使得开发具有高容量、高稳定性以及价格低廉的新型锂离子电池电极材料成为当前的研究重点^[2]。

1.2 硅基负极材料国内外研究现状 (Research status of silicon-based anode materials at home and abroad)

1.2.1 金属合金系类负极材料

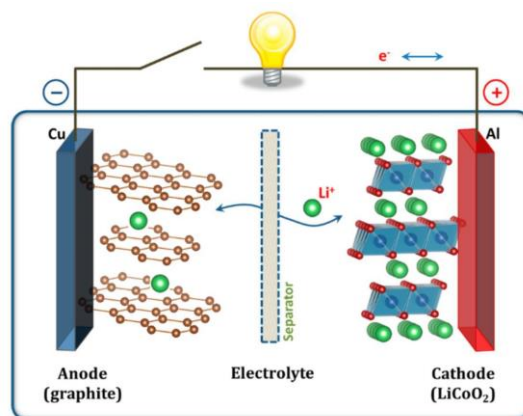


图1.1 锂离子电池工作原理图

Fig. 1.1 Working principle diagram of lithium-ion battery

图 1.1 为锂离子电池的工作原理图^[3]。在电池充电过程中,正极材料中的锂离子从八面体位置中脱出来进入电解液,通过迁移进入负极并嵌入石墨的层状结构中,此时正极材料中的三价钴离子被氧化成四价钴离子。产生的电子通过外电路进入负极形成 LiC_6 化合物。放电时,锂离子从石墨层状结构中脱出,嵌入正极材料的层状结构中,四价钴离子被

还原成三价钴离子，电池恢复到初始状态。在充放电过程中，锂离子周而复始地在正极和负极之间移动，因此有人把它称之为“摇椅式”电池^[4]。

碳在自然界中广泛存在，种类多且结构复杂。目前，用于应用于锂离子电池负极材料的碳类材料可分为石墨及硬碳、软碳。在充电过程中，碳类材料直接把锂离子储存于碳层内，放电时释放，碳负极为锂离子提供了嵌入及脱出空间。碳类负极材料是第一代锂离子电池负极材料，但其容量不高制约着锂离子电池的发展，并且锂离子电池负极表面容易形成锂枝晶，影响其安全性，因此人们一直寻找新一代的负极材料代替石墨负极。

金属合金类材料作为锂离子电池负极材料，具有较高的比容量，比如硅的理论比容量为 4200 mAh g^{-1} ，锡为 990 mAh g^{-1} ，都远高于石墨 (372 mAh g^{-1})。金属单质类材料与石墨类不同的是嵌锂电位较高 ($0.05 \sim 1.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$)^[5]，硅的首次嵌锂电位低，但是循环中锂的脱锂电位约为 0.45 V 。它的电位明显高于金属锂的沉积电位，能有效避免锂枝晶在大倍率充放电过程析出。虽然合金类材料有以上优点，但是目前还没有真正实现商业化，这主要是因为金属合金类材料在锂离子的嵌入和脱出过程中，金属合金母体存在结构和体积的剧烈变化。锂离子在嵌入金属合金材料过程中，金属合金母体不但要吸收大量锂离子，为了平衡电荷的，而且还需吸收大量电子，因此体积膨胀巨大，大约能够达到原来的 300% ，产生的机械应力使电极材料在循环中被逐渐粉碎，致使其结构遭到破坏，丧失活性物质间的电接触，令其容量大幅度下降及循环稳定性下降^[6]。

1.2.2 硅基负极材料的储锂机制

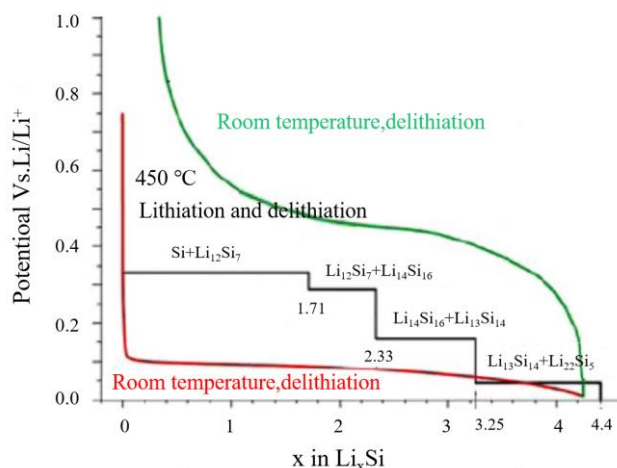


图1.2 硅与锂在室温和高温下的脱嵌曲线

Fig. 1.2 Delithiation curves of silicon and lithium at room temperature and high temperature

硅材料，具有极高的理论储锂容量 (4200 mAh g^{-1} , $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$)，以及锂合金化电压适中和生产资源丰富等优点，被认为是最有潜力的新一代负极材料。因此，对硅基材料探索最为广泛。根据图 1.2 硅与锂在室温和高温下的脱嵌曲线可知，Li 与 Si 可以形成 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 Li_7Si_3 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 等合金相^[10]。其中的最高含锂相为 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ，对应的 Si 作为储锂活性材料的最高理论容量为 4200 mAh g^{-1} ，是商用石墨负极材料理论容量 (372 mAh g^{-1}) 的十倍以上。

硅在温度为 450°C 电化学锂化时经历了如黑色曲线所示的四个相变过程： $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 Li_7Si_3 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 。在常温的测试条件下，晶体硅在首次锂化过程中只存在如红色曲线所示的一个长平台，晶体 Si 与 Li 反应并生成非晶的 Li_xSi 相，其中 x 随着储 Li 容量增加而增大。常温下 Si 锂化的最终产物是 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ，对应的理论比容量为 3579 mAh g^{-1} 。通常情况下电池是在常温下使用，因此探究硅基材料在常温下的锂合金化机理及其非晶化过程将更具有实际意义^[11]。

1.2.3 硅基负极的主要问题

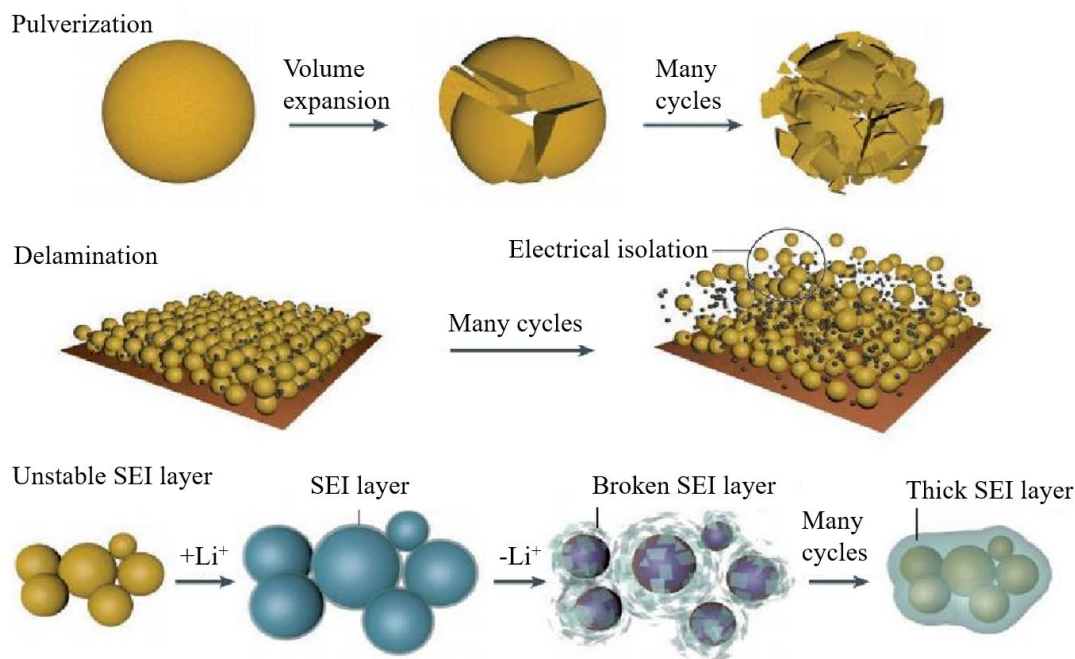


图1.3 硅颗粒锂合金化过程中的体积膨胀效应示意图

Fig. 1.3 Main degradation mechanisms of Si anodes originating from the large volume expansion of Si during lithiation

如图 1.3 所示^[12-14]，硅的体积膨胀效应引起的主要问题可以分三个方面：（1）对单个硅颗粒来说，硅颗粒的严重粉化（Pulverization）；（2）对电极结构来说，电极结构的坍塌（Delamination）以及活性材料与集流体失去电接触（Electrical Isolation）；（3）对材料与电解液来说，固液界面膜（Solid-Electrolyte-Interface）不稳定。具体情况如下：

（1）材料粉化

硅颗粒在锂合金化/去合金化过程中会产生材料内部应力，当该应力大于硅颗粒的断裂强度时，硅颗粒开始出现裂纹。由于嵌锂是从硅颗粒表面开始，且硅颗粒表面的锂硅合金相本身较脆，故裂纹一般从表面生成，在后续的反反复复充放电过程中不断扩展、增加，导致硅颗粒的不断粉化。研究人员发现，硅材料在锂合金化过程中是否发生粉化与硅颗粒的尺寸紧密相关，当球形硅纳米颗粒的直径小于 150 nm ^[15]，以及硅纳米线的长度小于 300 nm ^[16] 时，纳米硅材料的粉化现象会减轻。这一研究结果为高循环稳定性硅负极材料的开发提供了理论指导。

（2）电极结构坍塌

常用的电极一般由活性材料与导电剂均匀混合后，在粘结剂的作用下涂覆在集流体上。在锂合金化过程中，硅颗粒体积剧烈膨胀，电极结构中的硅颗粒间互相挤压；而在去锂合金化过程中，电极中的锂硅合金颗粒纷纷收缩。这一效应将导致硅颗粒极易脱离集流体，失去电接触而不再具有储锂活性^[17]。

（3）固液界面膜不稳定

硅的锂合金化反应电位较低，相对于有机电解液处于热力学不稳定状态。与石墨负极类似，硅表面也存在着一层由有机电解液（如碳酸酯 EC 类）在 1.0 V 左右还原分解而形成的 SEI 膜^[18]。SEI 膜是离子导体，电子绝缘体，可以阻止电解液的持续还原分解从而保证电池正常工作。因此，硅负极材料上有一层致密且均匀的 SEI 膜对循环稳定性起到了决定性的作用。

除上述提及由硅体积膨胀所引起三个方面的问题之外，硅是一种半导体材料，相比其他负极材料如金属锡和石墨，其较低的本征电导率（ $6.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ）^[19]也是一个不容忽视的问题^[19]。

1.2.4 改善硅基负极材料电化学性能的方法

为解决硅基负极材料存在的以上问题，研究者们采取了各种各样的技术方法对硅材料的结构和组成进行大量的探索。目前主要的研究方向包括：纳米硅材料、非晶硅材料、硅基复合材料。

（1）纳米硅材料

纳米硅颗粒的理论研究表明，当硅颗粒的尺寸从微米级别减小到纳米级别时，在锂合金化体积膨胀过程中承受的机械应力会明显减小，硅材料的粉化现象能够得到缓解从而相应的电极结构的机械稳定性会显著提高。李泓^[20]等人用纳米硅粉与导电炭黑制得复合负极材料，其 0.2 C 放电第 10 周的可逆容量仍保持在 1700 mAh g^{-1} ，且循环性能明显优于未经处理的普通微米硅粉。将充放电电流密度增大到 1 C 后，纳米硅材料电极依然可以保持良好的充放电稳定性，表明其具有良好的倍率充放电能力。Cho^[21]等人采用四氯化硅和硬脂基三甲基溴化铵为原料，在高温高压的反应釜中制备了平均粒径为 10 nm 左右的纳米硅颗粒。该方法制备的纳米硅颗粒分散性良好，作为锂离子电池负极材料测试时首次比容量可高达 3380 mAh g^{-1} 且有良好的充放电稳定性，在 0.2 C 放电下 40 个循环后容量可保持在 81%。材料倍率性能和循环稳定性的提高，得益于硅纳米颗粒的两个效应：一是高比表面积纳米颗粒具有更多与电解液接触的反应位点，反应活性提高；二是直接减少了锂离子的扩散距离，显著加速了硅与锂的合金化反应^[22]。然而，仅仅通过细化硅颗粒至纳米尺度，只能是相比于微米尺度的硅循环性能有所提升，并无法完全抑制硅材料本质上的严重体积效应。再者，纳米硅材料本身具有较大的比表面能，其在电极制备过程中容易团聚形成微米级的二次颗粒，在充放电过程中因为失去电接触而失效，并导致长循环性能不佳，并且巨大的表面积会使材料的首圈库伦效率降低^[23]。

（2）非晶硅材料

从硅纳米线和硅纳米薄膜的锂合金化机理研究中发现, 非晶硅相比晶体硅, 具有各个方向均匀膨胀的特点。这一特质主要是因为非晶硅没有晶体硅锂化过程中的择优取向效应。再者, 非晶硅亦无需先破坏晶体中的 Si-Si 键才能进行锂合金化反应, 且反应相对更为平缓 and 稳定。但制备非晶硅纳米线和纳米薄膜的磁控溅射、化学气相沉积和激光法气相沉积等方法均存在着产率低, 而难以实现规模化应用的问题。相比之下, 高能球磨法具有简单易行、成本低、产出高等特点, 是更具有应用前景的制备方法。Sohn^[24]等人采用普通微米硅为原材料, 通过高能球磨将硅颗粒有效细化, 并在其表层得到部分非晶硅。相比原始的硅粉, 球磨后的硅材料循环稳定性有很大的提升。然而, 单独球磨硅的制备方法, 存在颗粒细化不明显、耗费时间长易引入杂质等缺点。Obrovac^[25]等人将普通硅通过高能球磨与其他材料 (如 Ni、Al、Cu) 等复合, 制备了一系列具有纳米晶、非晶结构的硅基复合材料, 并有良好的循环稳定性和体积能量密度。除此之外, 该课题组还致力于改进球磨工艺和提高材料的细化效率, 并与 3M 公司合作提出了硅基材料商业应用的详尽评估方法。因此, 如何高效细化硅的颗粒尺寸, 得到具有纳米晶、非晶结构的硅材料, 是改善硅基负极材料电化学性能并实现实际应用的重要探索方向^[26]。

（3）硅基复合材料

通常与硅复合的金属分为两类: 一类是不能储锂的惰性金属 (如 Fe、Ni、Cu) 或金属碳化物 (B_4C 、 SiC); 另一类是可以储锂的活性金属 (如 Al、Sn、Mg)。理想的硅/惰性金属复合材料的结构是硅颗粒分散在惰性金属基体中, 其中惰性金属或金属碳化物可以缓冲硅在锂合金化过程中的体积膨胀, 从而提高整体复合电极的循环稳定性。使用的惰性金属必须具有高电子和离子导通性以及一定的机械强度, 才能承受硅体积膨胀产生的内部应力。在硅/活性金属复合材料体系中, 通常选用锂合金化反应电位与锂不同的活性金属。因此, 硅/活性金属复合材料中两种组元的体积膨胀分别发生在不同电位下, 由此可以相互缓解膨胀所产生的内应力, 从而有效提高复合材料的循环稳定性。目前的研究表明, 此类硅/活性金属复合材料体系的储锂容量相对较高, 但其循环稳定性均不太理想^[27]。

碳类材料具有良好的导电性和结构稳定性, 并且来源丰富、合成成本低。大量研究工作表明, 石墨、碳纳米管、热解碳和新型的石墨烯等碳材料, 均可以通过不同制备方法与硅材料进行复合, 有效的缓解硅的体积膨胀效应, 并提高锂离子和电子导通性, 有效改善其电化学性能^[28]。因此, 硅碳复合材料一直是硅基复合材料的主要研究方向。Wang^[29]等人以纳米硅和中间相碳微球 (MCMB) 为原材料, 通过球磨法制备了 Si/MCMB 复合材料。该复合材料在循环过程中, 体积几乎不变的 MCMB 可以有效缓冲纳米硅颗粒的体积膨胀, 在前 10 个循环内相比纳米硅材料放电容量有明显优势。Rajendran^[30]等人使用 CVD 的方法制备了多壁碳纳米管 (MWCNT), 与微米硅复合后制得 Si/MWCNT 复合材料。其中, 碳纳米管可以在电极结构中构建三维导电网络, 有效提高了微米硅的电子导通性和嵌锂活性。然而, 在上述两种方法中, 硅与碳类材料均是简单的机械混合, 没有形成真正意义上

的硅碳复合材料，没有充分发挥碳材料缓冲体积膨胀的作用和提高锂离子及电子导通的作用^[31]。因此，该类复合材料在长循环中，硅颗粒容易脱离碳基体而失去反应活性，导致电极的容量迅速降低。

1.3 论文主要工作 (The main content of this thesis)

本论文的主要工作是使用聚偏二氯乙烯 (PVDC) 为碳源，以鳞片石墨作为载体，与纳米硅通过不同方法制备成硅碳复合材料，完善和提高其用作锂离子电池负极活性物质的充放电性能。

(1) 本文采用 80~100 nm 的硅颗粒作为实验原料。首先对其进行 SEM、TEM、XRD、Raman、TGA 等表征，观察其形貌及组成。然后将纳米硅制备电极，组装电池，通过循环伏安测试研究锂合金化及去锂合金化的形成电位，并研究其循环稳定性和倍率性能。

(2) 以 PVDC 为碳源，将纳米硅和 PVDC 通过高温焙烧制备了 Si@C 复合材料。将复合材料进行 SEM、TEM、XRD、Raman、TGA 等测试，对其形貌和组成进行表征。将复合材料制备成电极，与金属锂、电解液组装成扣式电池测试其充放电性能、库仑效率、循环性能和倍率充放电性能，采用循环伏安曲线分析复合材料的可逆性、嵌锂电位、脱锂电位、SEI 膜形成电位，采用交流阻抗谱分析复合材料的在锂离子电池各阶段阻抗。

(3) 为了进一步提高 Si@C 复合材料的电化学性能，对其结构和组成进行优化，引入具有优异导电性能和力学性能的鳞片石墨，采用球磨-加热-高温焙烧工艺制备了 Si/G@C 复合材料，通过 SEM、XRD、Raman、TGA 等测试，对 Si/G@C 复合材料的形貌和成分进行表征。然后把制备的复合材料组装成扣式电池测试，检测其充放电性能、库仑效率、循环性能和倍率充放电性能，采用循环伏安曲线分析复合材料的可逆性、嵌锂电位、脱锂电位、SEI 膜形成电位，分析复合材料的电化学阻抗谱，对各阶段的阻抗进行分析。最后探究不同硅含量对 Si/G@C 复合材料的影响，通过 SEM、XRD、Raman 等表征，观察随着硅含量的减少，复合材料的形貌及成分组成的变化情况。通过充放电曲线来分析复合材料的脱嵌锂电位的变化，以及通过循环稳定性测试和倍率性能测试，来探究随着硅含量的减少，材料的容量和大电流密度下复合材料的稳定性。

2 硅碳复合材料的制备及锂离子电池组装流程

2 Preparation of silicon-carbon composites and Li-ion battery assembly

2.1 引言 (Introduction)

锂离子电池之所以能够商品化，是因为一些嵌锂的化合物可以代替锂负极。其中应用最为广泛的是碳负极材料，锂离子和石墨的结合方式是放电时锂离子嵌入到石墨中，充电时锂离子从石墨中脱出^[32]。石墨的循环稳定性非常好，但容量很低，一直制约着锂离子电池的发展。对于硅基负极材料的研究还不够成熟，并不能很好的解决其循环过程中的体积膨胀问题，通过将其与其他材料复合，来改善硅基负极材料循环稳定性差和导电性差的缺点。理想化的锂离子电池负极材料需要具备：（1）良好放充电可逆性及循环稳定性；（2）具有较高比容量；（3）能够良好与电解质相溶；（4）安全且环境友好；（5）资源多且价格低等^[33]。现在已使用的材料很难全部满足以上要求，所以需要研发新的负极材料。本章介绍了两种硅碳复合材料的制备与电池组装。

2.2 实验材料与设备 (Experimental materials and equipments)

文本所使用的主要实验试剂与材料如表 2.1 所示。

表 2.1 实验试剂与药品
Table. 2.1 Experimental reagents and materials

名称 (分子式)	纯度	产品供应商
聚偏二氯乙烯 PVDC ($\text{CH}_2\text{-CCl}_2$) _n	2000 目	美国苏威
N-N 二甲基甲酰胺 DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)	AR	科龙
鳞片石墨 (C)	电池级	安耐吉化学试剂
纳米硅 (Si)	80~100 目	广通新材料科技有限公司
锂片 (Li)	电池级	北京有色金属研究总院
隔膜 (Celgard 2500)	电池级	美国 Celgard 公司
去离子水 (H_2O)	99.9%	-
导电炭黑 (C)	AR	先丰纳米
海藻酸钠	AR	天赐材料股份有限公司
无水乙醇 (CH_2OH)	99.7%	-
铜箔 (Cu)	AR	科晶集团
氩气	99.99%	科晶集团
碳酸乙烯酯	AR	Sigma-Aldrich

本文所使用的主要实验仪器设备如表 2.2 所示。

表 2.2 测试实验仪器及设备
Table. 2.1 Characterization instruments and equipments

设备名称	型号	产品供应商
X 射线测试仪	D8 ADVANCE 型	德国 BRUKER/AXS
拉曼测试仪	Lab RAM ARAMIS	法国 Oxxius 公司
扫描电镜仪	S-4800	HITACHI
电子天平	HZK-FA210	福州华志仪器
恒温加热磁力搅拌器	MYP11-2	上海梅颖浦仪器
全方位行星球磨机	MSK-SFM-LN-192	深圳科晶
超声波清洗仪	JP-020	深圳洁盟设备
开启式气氛管式炉	GSL-1100X-XX-S	深圳科晶
涂布机	MSK-AFI-2	合肥科晶
压片机	YP-60	金孚伦
切片机	MSK-T10	合肥科晶
新威电池测试系统	BTS-5V1A	深圳新威仪器
电化学工作站	CHI760E	上海辰华仪器
管式炉	OTF-1200X	科晶材料技术有限公司
移液枪	-	北京大龙
实验室超纯水设备	TS-DI-10L/H	东莞市奇泉水处理设备
手套箱	Vigor	威格科技

2.3 Si@C 复合材料的制备方法 (Method for preparing Si@C composites)

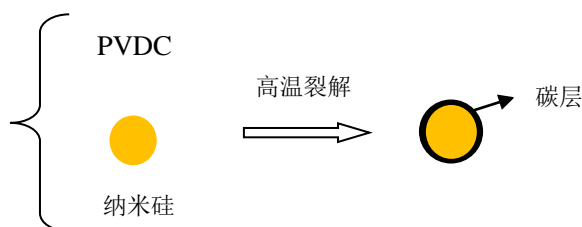


图2.1 Si@C复合材料合成示意图

Fig. 2.1 Graphical abstract for the preparation of Si@C composites

图 2.1 是 Si@C 复合材料的合成示意图。图中黄色的颗粒代表纳米硅颗粒，PVDC 是一种白色的粉末，在制作硅碳复合材料时，首先将 PVDC 加入 N-N 二甲基甲酰胺（DMF）中，经过充分的搅拌之后形成透明粘稠的液体，随后加入超声后的纳米硅粉，使 PVDC 溶液与纳米硅粉充分混合在一起达到悬浊液的状态，将悬浊液进行真空烘干，将干燥后得到

的固体在氩气保护下进行高温裂解，将焙烧得到的产物进行充分的研磨、过筛，最终得到表面包裹着碳层的纳米硅颗粒，为方便表示，我们将其标记为 Si@C 复合材料。

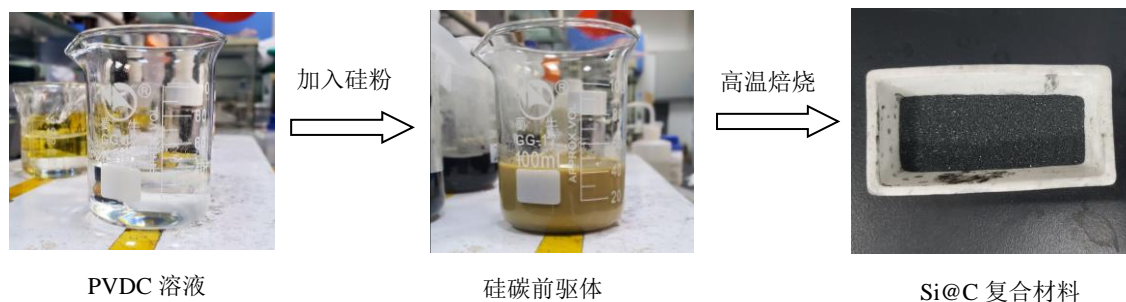


图2.2 Si/G@C复合材料制备流程图

Fig. 2.2 Scheme for the preparation of Si/G@C composites

如图 2.2 Si @C 复合材料制备流程图所示，具体步骤如下：

(1) 将 PVDC 溶于 N-N 二甲基甲酰胺 (DMF)，放在烧杯中磁力搅拌 12 h，配成质量分数为 5% 的溶液，然后将纳米硅超声 1 h 加入其中，磁力搅拌 6 h。其中纳米硅粉与 PVDC 的质量比为 3 : 1。

(2) 然后将烧杯中的悬浊液放入瓷舟中，在真空烘箱中进行烘干，将溶剂 N-N 二甲基甲酰胺加热挥发，条件是 120℃ 下烘干 24 h。

(3) 然后将干燥后的前驱体在 700℃ 的氩气下恒温 2 h 使其热解，升温速率 7℃ min⁻¹。随炉自然冷却至室温后将得到的产物用玛瑙研钵研磨后过筛待用，产物用 Si@C 表示。

2.4 Si/G@C 复合材料的制备方法 (Method for preparing Si/G@C composites)

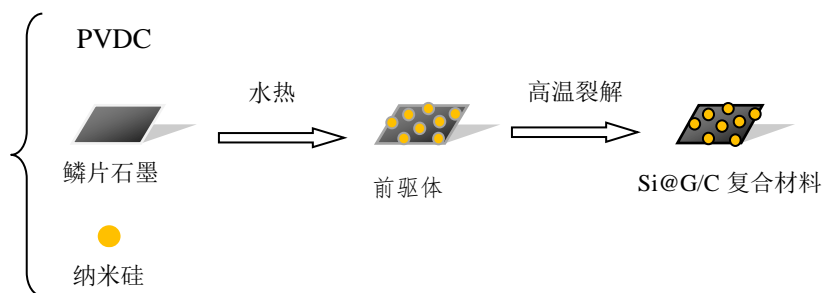


图2.3 Si/G@C复合材料合成示意图

Fig. 2.3 Graphical abstract for the preparation of Si/G@C composites

图 2.3 是 Si/G@C 复合材料的合成示意图。图中黄色的颗粒代表纳米硅颗粒，PVDC 是一种白色的粉末，鳞片石墨是一种鳞片状的固体石墨。在制作 Si/G@C 复合材料时，首先称取适量的 PVDC 加入 DMF 中，经过充分的搅拌之后形成透明粘稠的液体，随后将超声后的纳米硅粉、PVDC 溶液和鳞片石墨倒入球磨罐中，使其混合均匀。然后将混合好的前驱体倒入高压反应釜中，进行水热反应，充分反应后取出放入瓷舟中，然后将反应的产物在氩气保护下进行高温裂解，将焙烧得到的产物进行充分的研磨、过筛，最终得到以鳞

片石墨为基体，不定形碳包裹着纳米硅的复合材料，为方便表示，我们将其标记为 Si/G@C 复合材料。

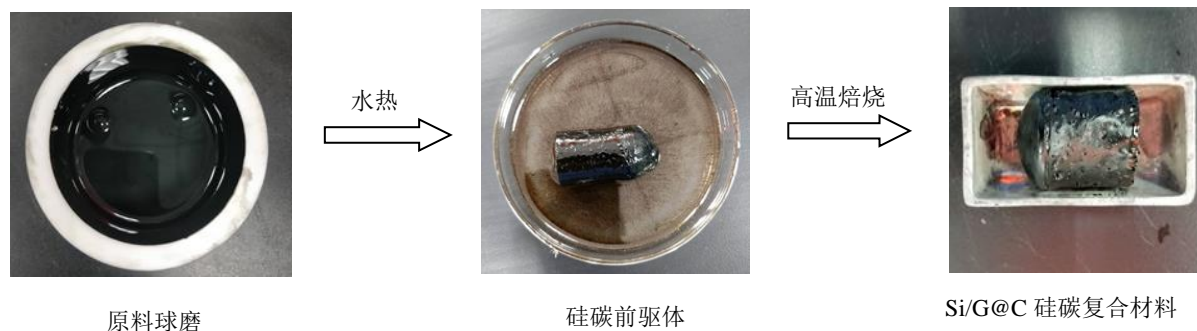


图2.4 Si/G@C复合材料制备流程图

Fig. 2.4 Scheme for the preparation of Si/G@C composites

如图 2.4 Si/G@C 复合材料制备流程图所示，具体步骤如下：

(1) 首先称取适量的 PVDC，将其溶于 N-N 二甲基甲酰胺（DMF）配成质量分数为 5% 的溶液，然后称取适量的纳米硅粉和鳞片石墨，将配好的 PVDC 溶液、纳米硅粉和鳞片石墨加入球磨罐中，转速设置 180 r min^{-1} ，球磨 6 h。机械球磨是减小材料颗粒粒径和均匀混合材料的有效手段。本文使用的球磨机为行星式球磨机。以 N-N 二甲基甲酰胺为液相球磨介质，采用液相研磨，玛瑙球与物料的质量比为 2:1。纳米硅粉和鳞片石墨，在一定转速和球磨时间下进行机械球磨后，使两者充分混合反应，球磨这一步骤进行的目的是将原料均匀混合。

(2) 将球磨后的产物倒入 50 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内，并将反应釜密封，放入恒温干燥箱内，加热到 180°C ，保持此反应温度 12 h，停止恒温干燥箱加热电源，反应釜随炉自然冷却至室温。

(3) 将前驱体从反应釜内取出，移至瓷舟中，随即放入到管式炉内，将两边的阀门拧紧，通入氩气以除去炉内的空气。然后设定程序：将温度以 7°C min^{-1} 升至 700°C ，并保持 2 h，然后让其自然冷却至室温。本文中的高温热处理主要指将制备的硅碳前驱体进行高温焙烧，前驱体中的碳源（PVDC）在热处理的过程中转换成无定形热解碳。复合材料的组分可以通过热重分析计算得到。

(4) 将高温热解的产物放入研钵中粉碎，就得到所需要的 Si/G@C 硅碳复合材料。可以进行电极的制备和电池测试。

在硅碳前驱物的制备过程中，高能球磨的主要作用有以下几个方面：一、将团聚的二次纳米硅颗粒充分打散，并将它们均匀分散在鳞片石墨的表面或间隙；二、将鳞片石墨适当的破碎，增加鳞片石墨比表面积和孔隙，有利于纳米硅颗粒的分散和粘附；三、将 PVDC 溶液均匀的包覆在鳞片石墨和纳米硅颗粒表面。球磨时间的长短材料的形貌有很大影响，球磨时间过短。纳米硅颗粒和 PVDC 溶液分散得不够均匀，会导致包覆不均；球磨时间过长，杂质会增多，同时鳞片石墨粒度下降，会导致材料的比表面积增大，SEI 膜的形成会

消耗更多锂离子，另外，球磨时间过长会破坏鳞片石墨的结构，出现溶剂的共嵌入作用，导致容量衰减更快^[34]。

2.5 电极的制备及扣式电池组装流程 (Electrode preparation and coin battery assembly)

电池的极片制备方法为：

(1) 首先将活性物质纳米硅粉、粘结剂海藻酸钠和导电剂乙炔黑，按质量比 7 : 1.5 : 1.5 比例称量好。先将粘结剂海藻酸钠放入小烧杯中，再加入适量去离子水，在磁力搅拌器上搅拌 1 h 使其完全溶解。

(2) 然后将活性物质粉末缓缓加入烧杯中，磁力搅拌 3 h 使其慢慢溶解，再将导电剂乙炔黑缓缓加入烧杯中，在磁力搅拌器上搅拌 3 h 形成黑色浆料。最后将充分混合的浆料平铺于集流体铜箔上，用涂布机均匀的涂于集流体上，涂布厚度 100 μm ，然后放入真空干燥箱内 80℃ 真空干燥 12 h。

(3) 利用压片机将干燥好的涂片冲孔成直径为 12 mm 的圆形标准试验极片备用。称重后放入真空烘箱中在 100℃ 下烘干 10 h，烘干后及时称量电极片的重量，这样可以避免空气中的水分的影响，将称量好的电极片再放入真空干燥箱内 80℃ 真空干燥 6 h，取出后放入充满氩气的手套箱中备用。

(4) 将电极片重量减去空白铜箔的重量，再按照混合物料中活性物质占总质量的百分比来计算，就可以得到每个电极上的活性物质量。电极片每次称量 10 次，取平均值作为数据记录。

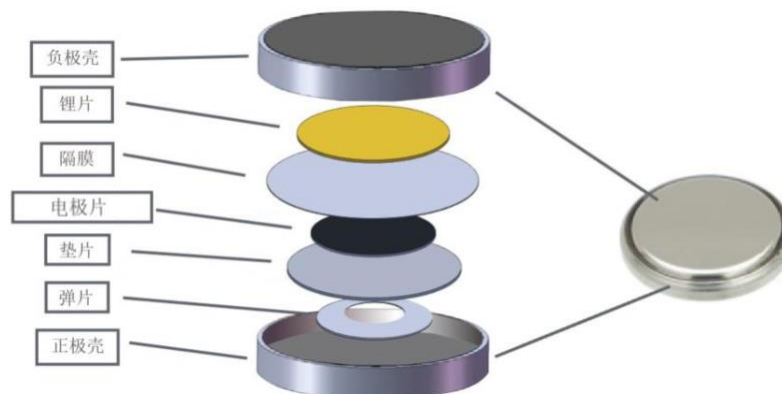


图2.5 锂离子电池装配示意图

Fig. 2.5 Assembly diagram for coin-type Lithium ion battery

如图 2.5 所示，在组装电池时，所用的电池壳为 2025 型的扣式电池壳；对电极为金属锂圆片，直径为 16 mm，隔膜为聚丙烯，直径为 18 mm；电解液成分为 EC、DEC、EMC，混合体系（体积比为 3 : 3 : 4）， LiPF_6 浓度为 1 mol L^{-1} 。电池装备整个过程都在手套箱中进行。电池装备步骤如下：

(1) 首先将锂片表面清理干净，用细砂纸轻轻打磨至锂片表面露出金属光泽；

(2) 把已经放入手套箱中的电极片, 用镊子小心的夹出放入正极壳中, 并且调整电极片的位置在电池壳的正中, 滴入电解液;

(3) 在电极片上盖上隔膜, 并滴入电解液, 使隔膜充分浸润;

(4) 在隔膜上放入金属锂片, 再次滴入电解液, 随后依次放入金属垫片和弹片以使电极之间紧密结合;

(5) 盖上负极壳, 将组装的电池放在封口机上, 将电池密封, 最后将组装好的电池和其他垃圾一起从手套箱中取出, 准备测试。

2.6 复合材料的物理性能表征方法 (Method for characterizing the physical properties of composites)

(1) X 射线衍射图谱分析

X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ^[35] 是一种表征材料组成的常用方法。本文中样品 XRD 图谱均在 Bruker D8 Advance 衍射仪上测定, 测试参数: 铜靶, 管电压 20 kV, 管电流 40 mA, 扫描电压范围 10~90°, 扫描速度 0.02° s⁻¹。

(2) 扫描电子显微镜测试

扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy) ^[36] 的原理是经过多次聚焦的极细电子束与样品表面作用产生特定物理的信号, 通过对这些物理信号进行处理, 实现样品表面形貌观察以及材料成分定性分析。

(3) 透射电子显微镜

透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy) ^[37] 可以得到放大倍数比 SEM 更高的图像。粉末样品测试前在无水乙醇中超声 30 min, 然后将含有粉末的悬浊液滴加到铜网上, 晾干后装入仪器进行测试。

(4) 拉曼光谱测试

拉曼光谱 (Raman spectra) ^[38], 是基于拉曼散射效应, 用于分析分子结构研究的表征手段。本文采用法国 Horiba 公司的 Lab RAM HR Evolution 激光拉曼分析仪, 波长为 532 nm。

(5) 热重分析

热重分析是 (Thermogravimetric analysis) ^[39] 主要运用于测定材料的分解温度等。测试条件: 氧气气氛, 5°C min⁻¹ 的升温速率, 温度区间 (25~900°C)。

2.7 复合材料的电化学性能表征方法 (Method for characterizing the electrochemical performance of composites)

(1) 恒流充放电测试

恒流充放电测试 (Constant Current Charge-Discharge) ^[40] 是一种最常用的分析电池电化学性能的测试方法, 可用于分析电极材料的充放电特性、倍率充放电性能以及循环稳定性等。在本文中, 所用扣式电的充放电测试都是在新威充放电测试仪 CT-3008 上进行的, 电压测试范围为 0~1.5 V。循环性能测试: 充放电循环过程是将电池在某一个固定的电流

密度下进行恒电流充放电 100 次循环，观察其衰减。倍率性能测试为：充放电循环过程分别按照不同的电流密度下分别进行 10 次循环，观察不同电流密度下表现出来的容量。本文所有的电池充放电测试温度均为室温下（ $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ）。

采用扣式电池对硅碳复合材料的循环性能和倍率性能进行考察时，由于电极的质量较小，难免会产生称量误差。同样，由于电池材料对环境、季节因素（湿度、温度等）比较敏感，为了尽量减小、避免误差，在实验过程中，我们都采用同一批次制备、组装的电极、电池考察性能，以尽可能的减小数据误差。因此，在实验过程中有时会出现相同条件下电池的性能数据在不同的考察环境下性能会有一定差异。后文出现这种情况时不再赘述。另外，对于电池循环曲线中的波动，原因很可能是气温的影响，温度高，活性物质硅的活性强，化学反应剧烈，表现出更高的容量；温度低，活性物质的活性低，化学反应缓慢，表现出的容量低。

将组装完成的的电池静止 24 h，采用（LAND-CT2001A）多通道测试进行扣式电池的充放电容量测试，电压范围是 0~1.5 V，然后取三组结果的平均值。锂电池充放电的常用概念主要如下：

放电（discharge）：锂离子嵌入负极活性材料，相应的容量称为嵌锂容量，对应硅材料的硅锂合金化过程，对应碳材料为锂离子嵌入碳层的过程，这个过程吸收大量电子，即放电容量，也叫可逆容量。

充电（charge）：锂离子从负极活性材料中脱出，相应的容量称为脱锂容量，对应硅材料的硅锂合金去合金化过程，对应碳材料为锂离子脱出碳层的过程，这个过程释放大电子，即充电容量。

合金类材料和锂离子的结合方式和碳材料与锂离子的结合方式从原理上有明显不同。碳材料在充放电循环过程中发生的是锂离子的嵌入与脱出过程，充电时锂离子嵌入到碳材料中，放电时，锂离子从负极脱出；而合金类材料与锂离子发生的是合金化与去合金化过程，充电时，合金类材料和锂离子发生合金化反应，放电时，合金类材料发生去合金化反应，两者的反应方式有本质的区别。由于嵌入、脱出锂离子的概念已经被大家广泛接受使用，逐渐成为了习惯性的说法，所以很多场合还是习惯性地使用嵌入/脱出锂离子的概念来描述合金类材料与锂离子的合金化/去合金化过程。为了方便表述，这里对本文出现的“充电/放电”、“合金化/去合金化”和“嵌锂/脱锂”的概念表示的过程作统一说明：“放电-嵌锂-合金化”表示同一过程；“充电-脱锂-去合金化”表示同一过程；“可逆”过程对应“脱锂”过程。

（2）循环伏安测试

本文用循环伏安法（Cycle Voltammetry）^[41]是测试电极材料电化学行为的一种常用手段。本文中电池采用的的循环伏安测试是在电化学工作站 CHI 660D 上进行，电压扫描范围为 0~2 V，扫描速率为 1 mV s^{-1} 。

（3）电化学阻抗谱

电化学阻抗谱（Electrochemical Impedance Spectroscopy）^[42]通常由欧姆阻抗、锂离子在表面层中的迁移、法拉第电荷传递阻抗、锂离子固相扩散、活性材料中的电荷累积（嵌入电容）组成，上述过程在不同的频率区域出现，其形状均有所不同。锂离子电池在不同荷电状态、不同循环次数下的电化学交流阻抗谱的形状和大小随电池荷电状态及循环次数发生变化。因此，利用上述变化建立电池的等效电路可对寿命做出判断。本文扣式电池测试所使用的 EIS 测试设备为上海辰华电化学工作站，测试交流微扰幅值为 5 mV，频率范围为 100 kHz~0.01 Hz^[43]。

2.8 本章小结（Summary of this chapter）

本章介绍了 Si@C 复合材料和 Si/G@C 复合材料的制备以及电极片的制作和扣式电池的组装。通过将纳米硅粉和 PVDC 溶液进行搅拌，将高分子聚合物 PVDC 包裹于纳米硅表面，随后进行高温热解得到不定形碳包裹的纳米硅颗粒，制备了 Si@C 复合材料。在此基础上添加鳞片石墨并改进工艺，将磁力搅拌改用高能球磨，并在其中加入鳞片石墨，使之充分混合均匀，随后放入高温高压反应釜中加热使之充分反应，最后经过高温焙烧得到不定形碳包裹的纳米硅颗粒和鳞片石墨，记为 Si/G@C 复合材料。然后通过混浆和涂布将材料制备成电极片裁剪备用，将电极片与锂片组成扣式电池。最后还介绍了硅碳复合材料的物理表征方法，有 X 射线衍射图谱分析、扫描电子显微镜测试、透射电子显微镜、拉曼光谱测试和热重分析。材料的电化学表征方法有电化学交流阻抗测试、恒流充放电测试和循环伏安测试。

3 纳米硅材料的表征及电化学性能测试

3 Characterization and electrochemical performance testing of nano silicon material

3.1 引言 (Introduction)

目前锂离子电池负极材料的分类主要有：碳类材料、金属合金类和其他类负极材料。其中硅基负极材料作为当前最有可能实现大规模商业化的负极材料之一，因具有比容量高、工作电压高、原料储量丰富等优点，在储能电池负极方向有着重要的研究意义^[44]。

硅负极材料由于具有超高理论比容量，较低的电位平台，安全不易燃易爆，地球上含量丰富和对环境友好等优点，受到学者们广泛的关注。但硅材料在循环过程中剧烈的体积变化，会造成颗粒内应力增大，使得活性物质逐渐粉碎从极片上脱落，造成容量快速衰减，而且硅材料导电性也较差，这些缺点制约了硅负极材料的商业化应用。使用纳米硅材料可以降低充放电过程中材料体积的绝对膨胀，减小应力对材料结构以及电极结构的破坏，改善循环性能^[45]。

3.2 纳米硅材料的组成及形貌表征 (Composition and morphology characterization of nano silicon material)

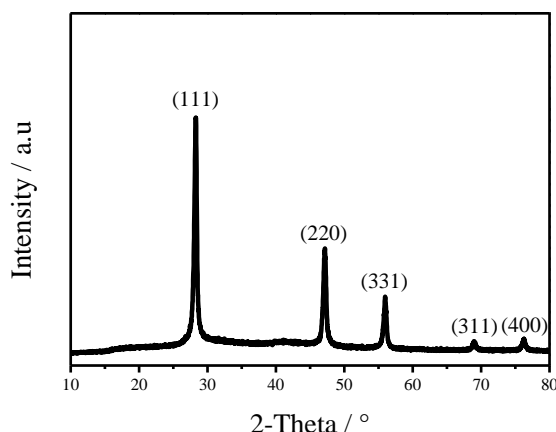


图3.1 纳米硅XRD衍射图

Fig. 3.1 XRD pattern of nano silicon

实验中所使用的纳米硅为商业 80~100 nm 纯硅，上图 3.1 是纳米硅的 XRD 衍射图。在图中可以看到，图中有五个明显的特征衍射峰，对应的 2θ 分别为 28.44° 、 47.31° 、 56.12° 、 69.15° 和 76.43° ，这与单质硅的 (111)、(220)、(331)、(311) 和 (400) 晶面相对应，和标准图谱上的相一致。并且硅的衍射峰峰型尖锐，衍射强度大，说明硅的结晶度较好。另外，在 XRD 图中没有出现氧化硅或二氧化硅等硅氧化物杂质相的衍射峰，说明所采用的纳米硅中没有杂质存在，其纯度较高，在存储过程中没有出现明显氧化。为了进一步证实所用硅的纯度，又对其进行拉曼光谱表征。

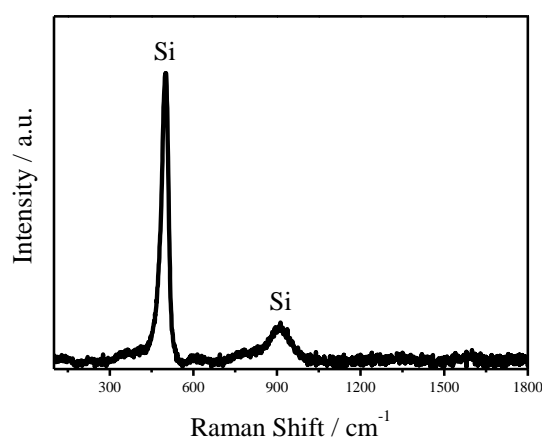


图3.2 纳米硅拉曼光谱

Fig. 3.2 Raman spectrum of nano silicon

图 3.2 是纳米硅材料拉曼光谱，图中 518 cm^{-1} 和 952 cm^{-1} 的特征峰分别对应硅的一阶峰和二阶峰。除此之外并没有发现其他物质的特征峰，进一步证明了纳米硅材料中没有其他杂质存在。特别是没有发现氧化硅和二氧化硅的衍射峰，因为纳米硅材料在存储过程中极易被氧化，会在纳米硅颗粒的表面生成一层氧化硅和二氧化硅，氧化硅或二氧化硅都不导电，对材料的循环性能和倍率性能有着严重的影响。通过 XRD 图和拉曼光谱表征共同确定了所使用的原料为高纯度的纳米硅。

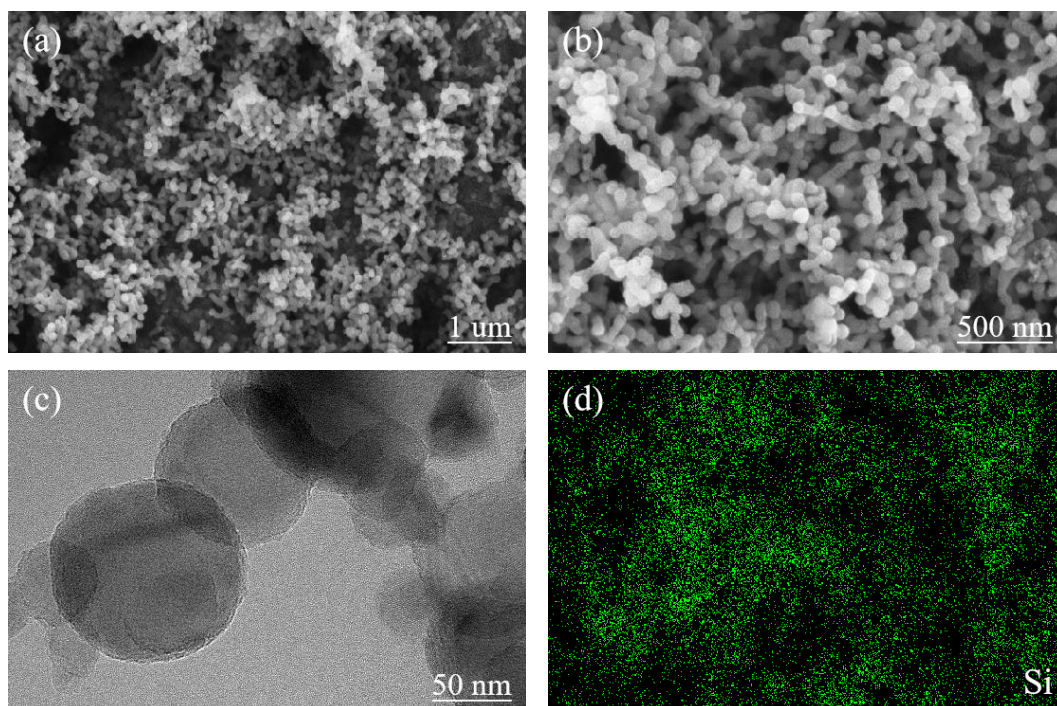


图3.3 (a-d)纳米硅SEM图；(d)纳米硅EDS图

Fig. 2.3 (a-d) SEM images of nano silicon; (d) Element mapping of nano silicon

上图是不同放大倍率下纳米硅的扫描电镜图像和 EDS 图，图 3.3(a)是 $1\text{ }\mu\text{m}$ 放大倍率下纳米硅的形貌，图 3.3(b)是 500 nm 放大倍率下纳米硅的形貌，图 3.3(c)是 50 nm 放大倍率下纳米硅的形貌。从图 3.3(a-b)可以清楚的看到纳米硅颗粒存在一定程度的团聚现象。因

为纳米颗粒具有很高的表面能，当材料粒径为纳米尺寸时，表面原子的比例迅速增加，处于高度活化状态，导致表面原子配位数不足和高表面能，从而使这些原子极易与其他原子相结合而稳定下来，故存在一定程度的团聚现象。在使用时进行 30 min 的超声可以很好的将其分散开来，团聚现象对材料的循环也有重要的影响，团聚会形成较大的二次颗粒，使活性物质失活，材料循环性能恶化，所以使用之前必须将团聚的纳米颗粒进行超声使其分散开来。图 3.3(c)中可以看出，纳米硅的粒径大约为 80~100 nm，纳米硅颗粒大小均匀，呈球形。图 3.3(d)是纳米硅的 EDS 能谱图，可以看出纳米硅分散均匀。

3.3 纳米硅材料的电化学性能测试 (Electrochemical performance test of nano silicon material)

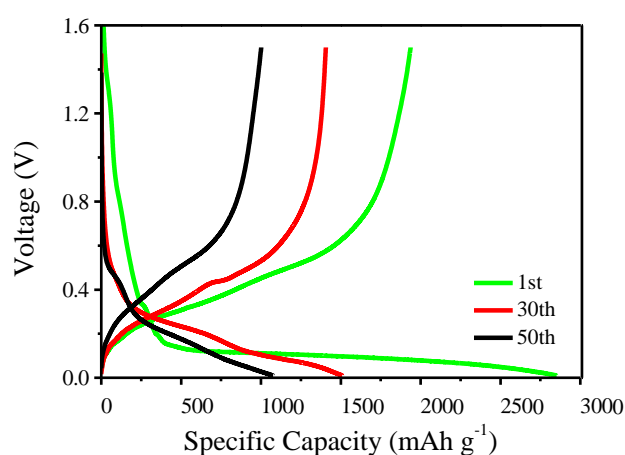


图3.4 纳米硅第1、30、50圈充放电曲线

Fig. 3.4 Charge-discharge curves of nano silicon for the 1st, 30th and 50th cycles

图 3.4 是纳米硅第 1、30、50 圈充放电曲线，其中电流密度为 200 mA g^{-1} ，电压窗口为 0.01~1.5 V。由上图可知，纳米硅材料的第一圈放电曲线在 0.9 V 电位左右开始出现倾斜的电位平台，这是因为在首次放电过程中电解液与活性物质接触生成 SEI 膜，SEI 膜理想的形成过程是在首次充放电过程中产生，这层固液界面膜对于电池的循环稳定性有着非常重要的意义，因为硅在脱嵌锂的过程中体积会反复膨胀与缩小，所以 SEI 膜就会反复破裂生成，生成新的 SEI 膜就要消耗电池中的电解液和锂离子，造成不可以容量增加，另外，过厚的 SEI 膜也会阻碍锂离子和电子的迁移，对于电池的倍率性能有严重影响。而 0.2 V 电位以下较宽的放电平台，为纳米硅材料的嵌锂过程；在充电曲线中，于 0.2~0.6 V 范围有一电位平台，该电位范围内主要发生锂离子从纳米硅材料中脱出的过程。在第 30 圈充放电曲线中，平台电位差有所加大并且长度变短，说明纳米硅材料极化加剧，可逆性降低，可逆容量也随之快速衰减，在第 50 圈充放电循环后，纳米硅材料的可逆比容量已经衰减到 1000 mAh g^{-1} 左右。随着充放电循环过程的进行，充放电平台电位差会越来越大，这是由于纳米硅材料在锂离子嵌入与脱出过程中体积反复膨胀与收缩，造成活性物质颗粒相互挤压并从集流体上脱落，活性物质与集流体之间失去电接触，活性物质硅的含量减少，可逆容量快速衰减。

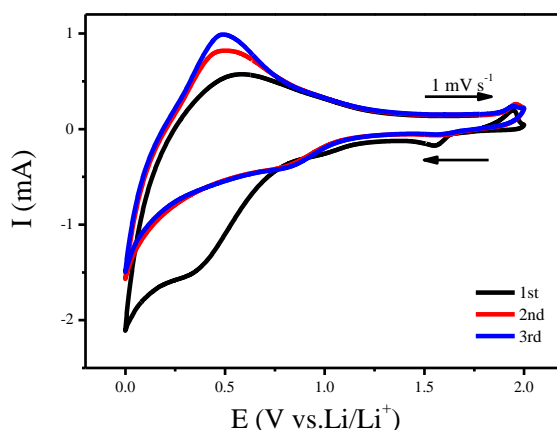


图3.5 纳米硅前三圈循环伏安曲线

Fig. 3.5 The first three CV cycles of nano silicon

图 3.5 是纳米硅前三圈循环伏安曲线，扫速 1 mV s^{-1} ，电压范围 $0 \sim 2 \text{ V}$ 。在第一圈的负向扫描中，从 0.9 V 开始出现还原峰，对应着硅碳复合材料在首圈充放电过程中 SEI 膜的形成，这与图 3.4 中 0.9 V 电位左右开始出现倾斜平台相对应。在 0.2 V 有一个大的还原峰，对应着纳米硅材料和锂离子结合锂合金化的过程，这与图 3.4 中 0.2 V 电位以下较宽的放电平台相对应。在第一圈的正向扫描中， 0.4 V 左右的氧化峰，是硅锂合金去锂合金化的过程，这与图 3.4 中 $0.2 \sim 0.6 \text{ V}$ 范围的电位平台相对应。

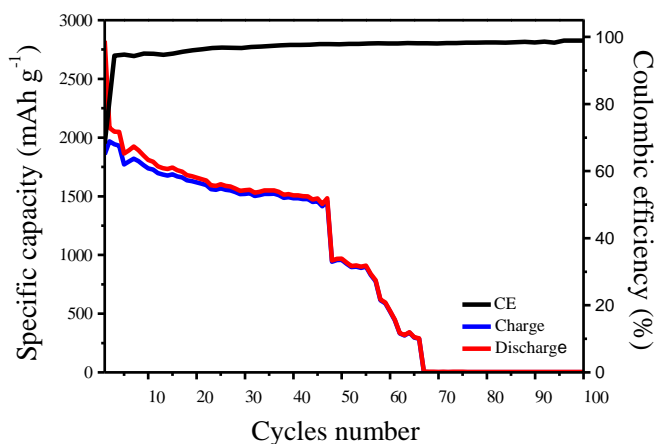


图3.6 纳米硅循环性能曲线

Fig. 3.6 Cycling stability curve of nano silicon

图 3.6 是纳米硅材料循环性能曲线。前 5 圈循环采用 100 mA g^{-1} 的电流密度进行充放电循环使电极材料进行充分活化，随后使用 200 mA g^{-1} 的电流密度进行充放电测试考察纳米硅材料的循环性能，电压窗口为 $0.01 \sim 1.5 \text{ V}$ 。从图中可以看到，纳米硅材料的首次放电比容量和充电比容量分别为 $2825.1 \text{ mAh g}^{-1}$ 和 $1927.4 \text{ mAh g}^{-1}$ ，库伦效率为 68.2% 。活性物质只含有纯硅的电极材料循环稳定性很差，在循环过程中硅的容量衰减速度很快，前四十多圈还能够保持电极结构相对稳定，第 45 圈时，放电比容量已衰减至 1500 mAh g^{-1} 左右，而此之后，可逆容量迅速衰减，循环性能恶化，第 60 圈时，放电比容量只有 500 mAh g^{-1}

左右，第 67 圈时，容量几乎衰减为 0，电极材料完全丧失活性。由于电极结构的不稳定，纳米硅材料的单圈放电衰减率也出现波动，详细数据见下表 3.1。

表3.1 纳米硅循环性能数据
Table. 3.1 Cycling performance information of nano silicon

圈数	1	2	3	40	60	100
放电比容量(mAh g ⁻¹)	2825.1	2083.9	2051.1	...	1508.2	523.6	3.4
充电比容量(mAh g ⁻¹)	1927.4	1967.4	1942.8	...	1483.4	517.9	1.9
库伦效率(%)	68.2	94.4	94.7	...	98.3	98.9	58.0
单圈放电衰减率(%)	-	26.2	15.7	...	0.6	11.9	17.6

纯硅的循环性能很差，容量衰减迅速。这是因为在循环过程中硅的体积膨胀过大。前四十多圈时，化学反应深度比较浅，只是表层的硅参与反应，体积膨胀在可接受范围内；随着充放电次数的增加，化学反应深度加深，深层的硅参与反应，此时活性物质的体积能达到原始材料的 3 倍，硅材料反复膨胀缩小，超过粘结剂的承受范围，导致活性物质粉碎后从电极上脱落，与集流体失去电联系，活性物质完全失活，可逆容量迅速降低。纳米硅的库伦效率随着循环过程的进行逐渐提高，在 20 圈循环后趋于稳定，这是由于硅材料经过多次循环后活性物质大量减少，绝对体积膨胀减小，结构趋于稳定。纯硅虽然充放电比容量较高，但是在脱嵌锂过程中存在巨大的体积膨胀效应，导致容量衰减过快，不适合单独作为负极材料来使用。

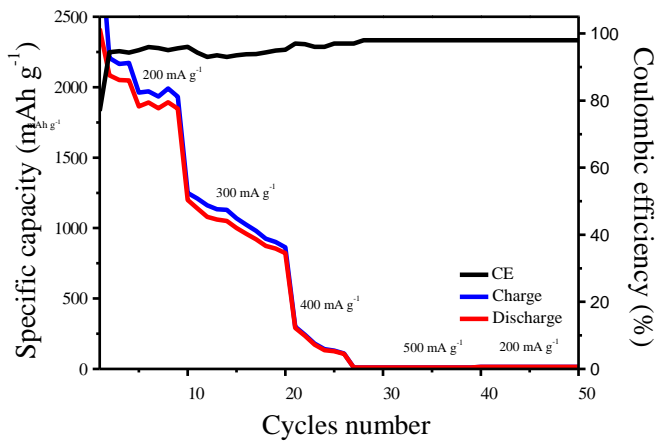


图3.7 纳米硅倍率性能曲线
Fig. 3.7 Rate performance of nano silicon

图 3.7 是纳米硅倍率性能曲线。分别在 200 mA g⁻¹、300 mA g⁻¹、400 mA g⁻¹、500 mA g⁻¹ 电流密度下各循环 10 圈的循环曲线，电压窗口为 0.01~1.5 V。在 200 mA g⁻¹ 的电流密度下，纳米硅材料的放电比容量为 2000 mAh g⁻¹ 左右；当电流密度增加到 300 mAh g⁻¹ 后，放电比容量只有 1000 mAh g⁻¹ 左右；继续增大电流密度到 400 mA g⁻¹，放电比容量急剧衰减，只有不到 100 mAh g⁻¹；随着电流密度的增加，硅材料导电性差的问题越来越明显，锂离子和电子在纳米硅颗粒之间的传输越来越困难，导致材料的放电比容量迅速衰减。当电流密度

增加到 500 mA g^{-1} 时，放电比容量几乎为 0。当电流再次减小到 200 mA g^{-1} 时，放电比容量也无法恢复到一个较高的水平，因为这时电极结构已经严重破坏，纳米硅颗粒因为体积膨胀而破碎，活性物质之间相互失去接触，完全丧失活性。纳米硅材料的详细倍率性能数据见下表 3.2。

表3.2 纳米硅倍率性能数据
Table. 3.2 Rate performance information of nano silicon

电流密度	200 mA g^{-1}	300 mA g^{-1}	400 mA g^{-1}	500 mA g^{-1}	200 mA g^{-1}
平均放电比容量(mAh g^{-1})	1895.4	972.5	82.4	2.6	6.7
相对比容量	1	51.3	4.3	1.3	3.5

纳米硅材料电化学性能衰减的主要原因体现在电极体系中电子传输通道的破坏，而造成这种现象的根本原因是微观粒子体积膨胀造成宏观颗粒的破裂，进而破坏电极结构。这种失效方式概括为“电子传输通道中断”模式^[47]。当锂离子嵌入纳米硅颗粒之后，硅颗粒体积变化产生的机械力会使得硅颗粒发生破裂，硅颗粒间形成间隙，电子不能直接在硅颗粒之间传输，而必须通过其它相接触的硅颗粒之间进行传输，这样就会造成电子传输阻力增大。当硅颗粒破裂程度较严重时，会产生部分孤立的硅颗粒，与四周的硅颗粒相隔绝，此时电子传输到这种硅颗粒上进行反应的几率就会大大减小，因此这种硅颗粒的电化学活性就会大大下降。在充放电循环过程中，上述几种情况同时、反复的出现，从而导致了纳米硅材料的电化学性能迅速衰减。纳米硅材料导电性差，不适合进行大电流的充放电。

3.4 本章小结 (Summary of this chapter)

将硅的颗粒尺寸细化到纳米级时，其在锂合金化过程中的体积膨胀会显著减小，从而提高电极的容量和循环性能。然而，纳米硅颗粒具有较大的表面能，容易发生团聚从而导致容量的衰减，从而抵消了纳米颗粒的优势。除此之外，仅通过纳米化硅材料对导电性差的问题也无明显改善^[48]。

本章的主要工作是纳米硅材料的表征和电化学性能的测试，将纳米硅材料进行 SEM、XRD、Raman 等测试，对其形貌和组成进行表征；将复合材料制备成电极，与金属锂、电解液组装成半电池测试复合材料的充放电性能、库仑效率、循环性能；采用充放电曲线分析复合材料的可逆性、嵌锂电位、脱锂电位、SEI 膜形成电位。

通过 XRD 表征的得出：硅的衍射峰主要出现在 2θ 分别为 28.44° 、 47.31° 、 56.12° 、 69.15° 和 76.43° 。经过电池测试系统得到：纯硅材料的首次放电容量是 $2825.1 \text{ mAh g}^{-1}$ ，首次充电理论容量为 $1927.4 \text{ mAh g}^{-1}$ ，首次充放电过程的库仑效率仅为 68.2%，有很大的不可逆容量。原因主要是在循环过程中硅负极材料出现很大的体积膨胀效应，因此产生内部机械应力，使材料的结构遭到破坏，且颗粒间失去电接触，因此使该材料失去活性。第二次循环中，材料的容量已经极低，而且充放电平台不断倾斜，说明物质内结构发生变化。后期循

环中，保持稳定。循环 67 周后，嵌入及脱出容量几乎为 0，这说明材料已经失效，没有利用价值。这就需要进行进一步的改善。

将硅与其他材料通过合适的制备方法进行复合得到硅基复合材料，利用其他材料的物理特性来改善单质硅的电化学性能。其中，较为理想的方法是将纳米硅颗粒与结构稳定且导电性能优异的基体材料复合，在充分发挥硅材料高容量的同时，用基体材料缓解硅的体积膨胀效应并提供电子和锂离子的传输通道。硅基复合材料是高容量锂离子电池负极材料的重要发展方向^[49]。

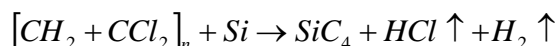
4 Si@C 复合材料的表征及电化学性能测试

4 Characterization and electrochemical performance testing of Si@C composites

4.1 引言 (Introduction)

在对锂离子电池性能需求日益增长的今天，人们对电极材料提出更高的要求。硅碳复合材料最有希望替代目前的碳负极，应用于下一代高性能锂离子电池。因此，开发电化学性能优异的硅碳复合材料变得十分迫切。

PVDC，学名“聚偏二氯乙烯”，是一种软化温度在 160~200℃的热塑性聚合物，具有头尾相连的线性聚合链。PVDC 分子中的氯原子有疏水性，不会形成氢键，氧分子和水分子很难在 PVDC 分子中移动，从而使其具有优良的阻氧性和阻湿性，且其阻氧性不受周围环境湿度的影响^[50-51]。将其用做碳源包覆纳米硅，可以形成碳包覆硅的核壳结构，在硅和热解碳之间形成致密的 Si/C 界面，超薄的碳层可以很好的抑制纳米硅的体积膨胀，避免电极结构破坏，不定形碳的导电性也能改善复合材料的导电性，从而提高复合材料的循环性能和倍率性能。以下是 PVDC 和纳米硅反应的化学式：



4.2 Si@C 复合材料的组成及形貌表征 (Composition and morphology characterization of Si@C composites)

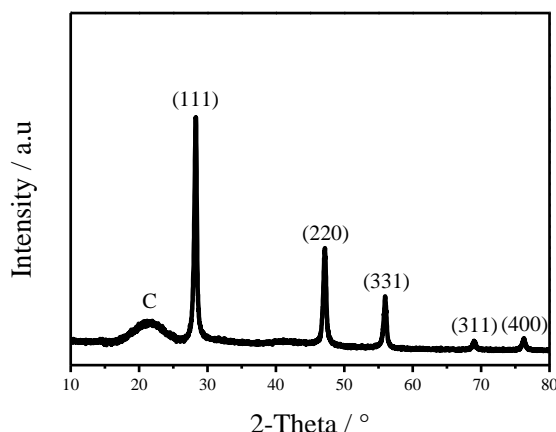


图4.1 Si@C复合材料XRD衍射图

Fig. 4.1 XRD profiles of Si@C composites

图 4.1 是 Si@C 复合材料的 XRD 图。2θ 等于 20~25°处的衍射峰对应于高温热解过程中来自 PVDC 热解的无定形碳。2θ 等于 28.44°、47.31°、56.12°、69.15°和 76.43°的衍射峰为硅的衍射峰，与单质硅的 (111)、(220)、(311)、(400) 和 (331) 晶面对应，衍射峰峰型尖锐，衍射强度大，说明硅材料的结晶度较好。Si@C 复合材料的衍射峰包含

了由 PVDC 热解形成的不定形碳和晶体硅的特征衍射峰，说明反应产物为两者的混合物。从 Si@C 复合材料的 XRD 图中并没有发现 SiC 的衍射峰，说明在高温裂解的过程中并没有 SiC 形成。文献^[52]中报道 Si 与聚偏氟乙烯（PVDF）在 700℃ 会发生反应生成 SiC，是因为 PVDF 中 F 的刻蚀作用可以去除 Si 颗粒表面的氧污染，加速硅材料与热解碳的反应形成 SiC。Cl 元素与 F 元素属于同一主族，故 PVDC 与 PVDF 化学性质相似，而 Si@C 复合材料的 XRD 图观察不到 SiC 的衍射峰，我认为可能是以下原因造成：除了文献中提到的 F 元素的刻蚀作用，还有就是文献中在做实验的过程中使用了还原性 Ar/H₂ 气氛，这对去除 Si 表面氧化物杂质也有一定贡献。而本文实验过程中使用的是惰性氩气，这很可能是本文实验中合成的硅碳复合材料中没有形成 SiC 的原因。从这里的差别也可以看到，仅仅含有 Cl 元素或 F 元素还不能对纳米硅颗粒表面的氧污染起到去除作用，还必须借助于还原性气氛的辅助作用。

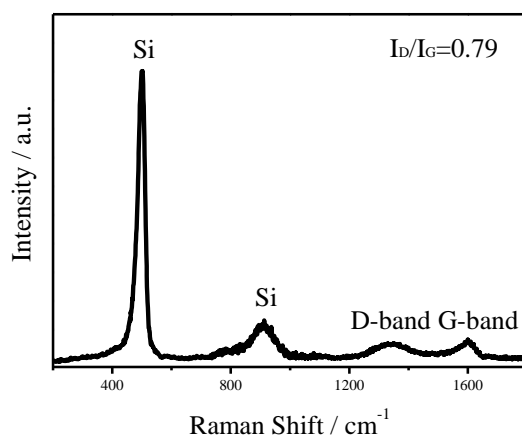


图4.2 Si@C复合材料拉曼光谱

Fig. 4.2 Raman spectrum of Si@C composites

为了进一步观察不定形碳的存在，对材料进行拉曼光谱表征，图 4.2 是 Si@C 复合材料的拉曼光谱，从图中可看到晶体硅的一阶（518 cm⁻¹）和二阶峰（952 cm⁻¹）。在 1364 cm⁻¹ 和 1601 cm⁻¹ 附近出现较宽的 D 带峰和 G 带峰，为典型的不定形碳的衍射峰，这是由高分子聚合物 PVDC 经过高温热解而得到的。拉曼光谱中的 D 带峰和 G 带峰分别对应于碳的无序化和有序化结构，D 峰是由于碳结构缺陷和杂质引起的紊乱。G 峰是由 C-C 间的伸缩振动而产生的，G 带代表 sp² 杂化碳原子的内部振动。不定形度可以由 D 峰（缺陷和有序）和 G 峰（石墨有序）的峰值比表示，这个比值越大，说明碳材料的有序程度越低^[53]。图中 I_D/I_G=0.79，说明形成的不定形碳的无序化程度较高。由高分子聚合物聚偏二氯乙烯热解产生的碳被称为硬碳，这种碳的无序化程度较高，在 2500℃ 下也难以石墨化。硬碳类材料的充放电平台没有石墨的低而平，存在电压滞后；嵌锂容量接近 400 mAh g⁻¹，但不可逆容量大，首次充放电效率低。除此之外也没有发现其他物质的特征峰。由材料的表征 XRD 图和拉曼光谱共同证实了新合成的 Si@C 复合材料是硅和不定形碳的物理混合，没有生成其他化合物。

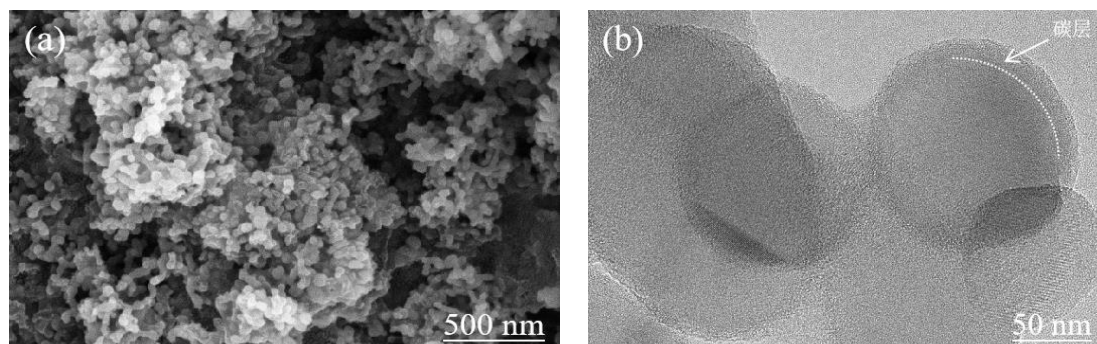


图4.3 (a)Si@C复合材料SEM图; (b)Si@C复合材料TEM图

Fig. 4.3 (a) SEM image of Si@C composites; (b) TEM image of Si@C composites

图 4.3(a)是 Si@C 复合材料在 500 nm 放大倍率下的 SEM 图像,与图 3.3(c)中没有进行碳包覆的纳米硅颗粒的 SEM 图像相比, Si@C 复合材料的粒径更大,纳米硅颗粒均匀分散在由 PVDC 热解而成的不定形碳中,被不定形碳紧密的包覆起来,这种碳壳包覆的纳米硅结构能够有效的抑制纳米硅材料在充放电循环过程中发生的团聚现象,并且对于缓解纳米硅材料在充放电循环过程中的体积膨胀问题和改善纳米硅材料的导电性是有非常利的。为了进一步验证复合材料核壳结构的存在,需要更高放大倍率下的 TEM 图像进行观察,图 4.3(b)是单个 Si@C 复合材料在 50 nm 放大倍率下的 TEM 图像,从图中可以清晰的看到硅碳复合材料的核壳结构,在圆形的纳米硅表面包覆着一层不定形碳,碳层的厚度约为 20~30 nm,碳层均匀包覆在纳米硅颗粒表面。考虑到碳材料通常都具有良好的电子导电性并且质地比较柔软的特点,因此可以判断 Si@C 复合材料的导电性会较好,并且对缓解纳米硅材料在充放电循环过程中的体积膨胀有一定的作用。另外,由于碳壳的存在,可以在一定程度上阻止纳米硅颗粒的团聚。

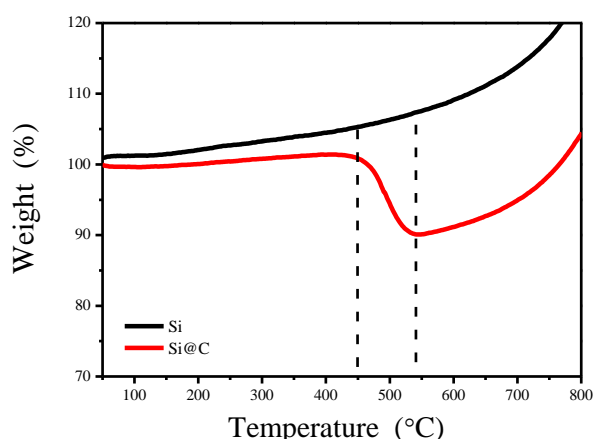


图4.4 纳米硅和Si@C复合材料的TGA曲线

Fig. 4.4 TGA curves of Si nano silicon and Si@C composites

TGA 表征了 Si@C 复合材料的组成和热稳定性,图 4.4 是在氧气气氛下, 5°C/min 升温速率下得到的纳米硅和 Si@C 复合材料的 TGA 曲线,从图中可以看出纳米硅在热处理的过程中随着温度的升高开始被氧化成二氧化硅,质量增加, 600°C 以上质量开始加速升高。Si@C 复合材料的失重区间主要在 450~550°C,对应着 Si@C 复合材料中由 PVDC

热解而形成的不定形碳在空气中燃烧变成二氧化碳,质量减少;550℃以上 Si@C 复合材料的质量有所升高,对应着组分中纳米硅在氧气气氛下的氧化,变成二氧化硅。从 TGA 数据中可以计算出 Si@C 复合材料的组分, Si@C 复合材料中不定形碳和纳米硅的组分比例分别为 17.4% 和 82.6%。

4.3 Si@C 复合材料的电化学性能测试(Electrochemical performance test of Si@C composites)

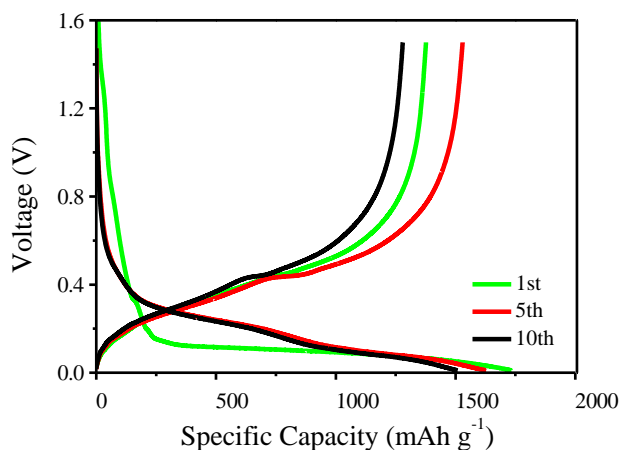


图4.5 Si@C复合材料第1、5、10圈充放电曲线

Fig. 4.5 Charge-discharge curves for the 1st, 5th and 10th cycles of Si@C composites

图 4.5 是 Si@C 复合材料的第 1、5、10 圈充放电曲线。其中电流密度为 200 mA g^{-1} , 电压窗口为 0.01~1.5 V。由上图可知, Si@C 复合材料在第一圈放电过程中, 从 0.9 V 开始有一个小的倾斜电位平台, 而在第 5、10 圈的放电过程中此平台消失, 故此处电压平台主要是活性物质硅与电解液接触形成 SEI 膜的过程, 对应于图 4.6 中 Si@C 复合材料的前三圈循环伏安曲线中的首次负向扫描中的还原峰, SEI 膜的形成对于电池的首圈库伦效率影响很大, 形成的 SEI 膜越多, 消耗的电解液和锂离子就越多, 不可逆容量越大, 对应的首圈库伦效率就越低。对于纳米硅材料, 由于其巨大的表面积需要形成大量的 SEI 膜, 故其首圈效率一直很低, 将纳米硅材料用不定形碳包覆, 可以形成二次颗粒, 减小纳米硅材料的表面积, 这是改善首圈库伦效率低的一个方法。另外, 不定形碳的包覆也可以缓解纳米硅颗粒在充放电过程中的团聚^[54]。

在 0.2 V 以下的平台, 主要发生锂离子嵌入纳米硅和热解碳的过程, 锂离子嵌入硅材料中形成 Li_xSi 合金, 对应于图 4.6 中 0.2 V 左右的还原峰。该放电平台相对于纳米硅的嵌锂平台有所上升, 主要因为在 0.1~0.2 V 主要发生锂离子嵌入热解碳的过程, 在热解碳中的锂离子达到一定浓度后才向硅材料中进行扩散, 0.1 V 以下主要是硅锂合金化的过程。在复合材料的充电曲线中, 0.4 V 左右的电位平台则对应硅的脱锂过程, 对应于图 4.6 中正向扫描 0.4 V 左右的氧化峰。

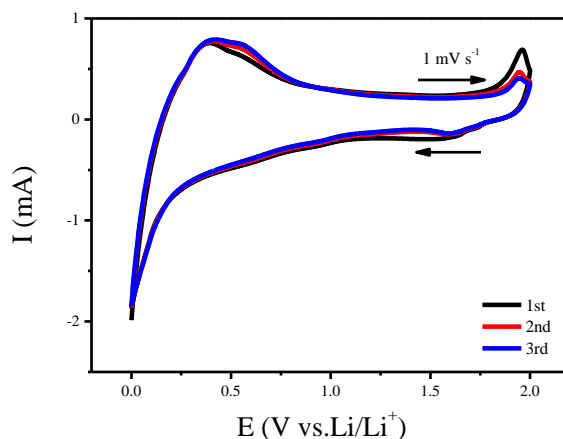


图4.6 Si@C复合材料前三圈循环伏安曲线

Fig. 4.6 The first three CV cycles of Si@C composites

图 4.6 是 Si@C 复合材料前三圈循环伏安曲线，扫速 1 mV/s，电压范围 0~2 V。第一圈的负向扫描中，在 0.9 V 左右有一个小的还原峰，对应着硅碳复合材料在首圈充放电过程中 SEI 膜的形成，随着电压继续减小，电流急剧增大，这对应着纳米硅材料的锂合金化和热解碳的嵌锂过程。在正向扫描中，0.4 V 左右有一个突起的氧化峰，这对应着硅碳复合材料的去锂合金化和热解碳的脱锂过程。电化学反应是电子的得失过程，而电子在电场驱动下参与反应的时候必须要有载体才能流通。因此，维持电化学反应持续进行的前提条件之一就是要尽可能的提高电子载体的结构稳定性。对于电极材料而言，活性材料本身既是参与反应的物质，同时也是电子流通的载体。硅材料进行充放电循环时往往会发生结构的变化、甚至坍塌，从而失去承载电子流通的功能，从而造成电化学反应过程的延迟或中断。

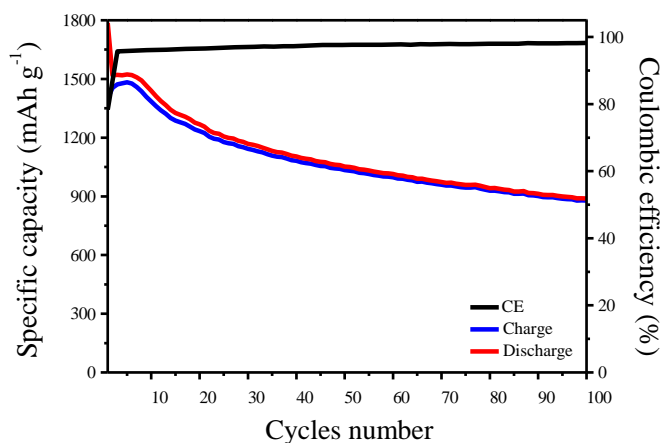


图4.7 Si@C复合材料循环性能曲线

Fig. 4.7 Cycling stability curve of Si@C composites

图 4.7 为 Si@C 复合材料的循环性能曲线，前 5 圈循环采用 100 mA g⁻¹ 的电流密度进行充放电循环使电极材料进行充分活化，随后使用 200 mA g⁻¹ 的电流密度进行充放电测试考察 Si@C 复合材料的循环性能，电压窗口为 0.01~1.5 V。活性物质的量根据 Si@C 复合材料的质量计算。由上图可以看出，Si@C 复合材料的首次放电比容量为 1785.9 mAh g⁻¹，

充电比容量 $1399.9 \text{ mAh g}^{-1}$ ，首圈库伦效率为 78.4%。经过 10 圈左右的循环，库伦效率逐渐增大到 97% 以上。Jeff Dahn^[55]等人对硅基材料在锂化过程中的晶体结构变化进行了深入的探讨，揭示了晶体硅在常温下的锂合金过程具有逐步非晶化的特征。该研究假设晶体 Si 为球型颗粒，晶体 Si 在首次锂化过程中，仅有外层部分 Si 锂化形成无定型 Li_xSi 合金 (Li_xSi)，同时伴随着一定程度的体积膨胀。在随后的去合金化过程中，外层的非晶 Li_xSi 失去 Li 变成非晶 Si，颗粒的结构逐步转变成外层为非晶 Si 内部为晶体 Si。在进一步继续锂合金化过程中，更多的晶体 Si 参与锂化反应，从而在颗粒表面生成更多的非晶 Li_xSi ，在后续的循环中，不断有晶体 Si 可以与 Li 反应，最终将全部生成非晶 Li_xSi ，发挥出全部容量的同时体积也膨胀至最大。该研究也揭示了 Si 颗粒电极的活化现象，即 Si 并不是在第一个循环就能全部与 Li 进行可逆反应，而是有明显的逐步反应的特征。在前 5 圈的循环过程中 Si@C 复合材料出现了活化现象，可逆容量最大值为 $1483.3 \text{ mAh g}^{-1}$ 。

100 圈循环后，放电比容量为 878.5 mAh g^{-1} ，容量保持率达到为 63%，循环性能较纯硅有明显改善。从上图可以看出，Si@C 复合材料的循环性能曲线前期衰减速度较快，是因为充放电循环开始，化学反应刚开始进行，纳米硅材料的体积变化剧烈，电极破坏严重，不可逆容量很大，材料衰减较快；随着循环的不断进行，由于 PVDC 热解碳形成的碳壳存在，可以在一定程度上缓解纳米硅材料的体积膨胀，不可逆容量减小，电极结构趋于稳定，容量衰减变慢。电池首圈的库伦效率较低，不可逆容量较大，这是因为纳米硅材料巨大的表面积需要消耗大量的电解液和锂离子来形成 SEI 膜，并且伴随着一些不可逆的副反应。而在随后的第 5、10 圈中，充电比容量先增加然后减少，对应活化-衰减过程，活化现象可能是前几次循环形成了较厚的 SEI 膜阻碍了锂离子的扩散，经过几次循环之后活性物质才被充分的利用起来^[56]。

表4.1 三种材料循环性能数据对比
Table. 4.1 Comparison of cycling performance information of three selected materials

	Si	Si@C	文献
首圈放电比容量(mAh g^{-1})	2825.1	1785.9	1328.8
首圈充电比容量(mAh g^{-1})	1927.4	1399.9	1056.9
首圈库伦效率(%)	68.2	78.4	79.5
100 圈后容量(mAh g^{-1})	0	878.5	700 左右
100 圈后容量保持率(%)	0	63	67 左右

表 4.1 对比了纯硅、Si@C 复合材料和文献^[52]中硅碳复合材料的循环性能。相比于纯硅的循环性能，Si@C 复合材料表现出良好的电化学性能，虽然初始容量不如纯硅，但库伦效率有所提高，这是因为不定形碳的包覆减小了纳米硅的表面积，减少了电解液和锂离子的消耗。在液相球磨环境中，PVDC 可以很好地吸附在硅颗粒表面，形成更加均匀、致密的包覆层，对于固相球磨而言，仅仅是个混合过程，PVDC 在硅颗粒表面的包覆效果要差一些。从不可逆损失来看，虽然 Si@C 复合材料首次库伦效率较纯硅有所提升，但和其

他种类的电池相比还是不高,这种现象在硅材料中普遍存在,主要是由硅结构的不可逆相变以及副反应消耗一部分锂造成的^[57]。例如,首次充放电过程中硅从晶态向非晶态的不可逆相变、电解液在电极表面的还原分解或表面钝化膜的形成、硅表面的氧污染以及在电解液中锂与氧的结合。与原始纳米硅相比,经过表面碳包覆后,纳米硅材料的循环稳定性得到明显改善。与类似文献相比, Si@C 复合材料的初始容量远高于类似文献中的报道,且库伦效率相差不大,这得益于制备工艺的改良,但 100 圈后的循环保持率却不如文献中的报道,这是因为材料制备过程中硅和 PVDC 质量的比值还需要进一步优化。

尽管采用纳米硅材料制备的各种复合材料能够有效抑制颗粒破裂和促进锂离子传输,但是较高的比表面积和不适宜的孔隙结构导致低首周效率、低压实密度等缺陷。将在 80~100 nm 的硅颗粒表面包覆上一层不定形碳,能够缓解纳米硅体积变化导致的机械应力、促进形成稳定 SEI 膜、提高材料压实密度和能量密度,从而提高硅基负极材料的稳定性和首周库伦效率。

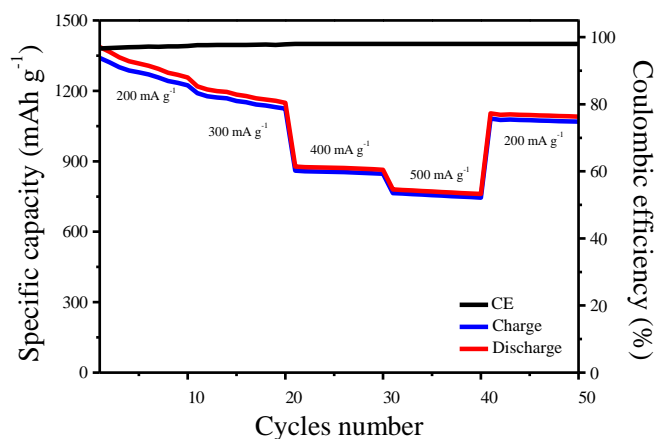


图4.8 Si@C复合材料倍率性能曲线

Fig. 4.8 Rate performance of Si@C composite

图 4.8 为 Si@C 复合材料分别在 200 mA g⁻¹、300 mA g⁻¹、400 mA g⁻¹、500 mA g⁻¹ 电流密度下各循环 10 圈的循环性能曲线,电压窗口为 0.01~1.5 V。在 200 mA g⁻¹ 的电流密度下,放电比容量为 1340.7 mAh g⁻¹,因为 200 mA g⁻¹ 是相对较小的电流密度,所以电化学反应进行缓慢,活性物质能够进行充分的反应,锂离子有充分的时间进行迁移,可以嵌入到更深层的硅材料中形成硅锂合金,可逆容量能达到一个较高的数值。当电流密度增加到 300 mA g⁻¹ 后,放电比容量减小到为 1215.6 mAh g⁻¹,400 mA g⁻¹ 电流密度下,放电比容量为 867.3 mAh g⁻¹,电流进一步增加到 500 mA g⁻¹ 后,放电比容量为下降为 764.8 mAh g⁻¹,为初始比容量的 57.0%。随着电流密度的增加,锂离子和电子在电极和电解液中的迁移速度加快,化学反应深度减弱,锂离子只能与表面的硅材料进行反应,电化学反应不能充分进行,放电比容量和小电流下相比,也随之下降。另外,电流密度增大,会导致电极电解液界面吸附大量电解质离子,从而导致界面处电解质离子浓度迅速下降,从而浓差极化必然增大,化学反应深度降低,导致比容量随电流密度增加而降低^[58]。当电流密度重新减小到

200 mA g⁻¹ 后，放电比容量恢复到 1034.5 mAh g⁻¹，相当于初始可逆容量的 77.1%。Si@C 复合材料的详细倍率性能数据见下表 4.2。

表4.2 Si@C复合材料倍率性能数据
Table. 4.2 Rate performance information of Si@C composite

电流密度	200 mA g ⁻¹	300 mA g ⁻¹	400 mA g ⁻¹	500 mA g ⁻¹	200 mA g ⁻¹
放电比容量(mAh g ⁻¹)	1340.7	1215.6	867.3	764.8	1034.5
相对比容量(%)	100	90.7	64.7	57.0	77.1

相比于纯硅在大电流密度下几乎为 0 的容量表现，Si@C 复合材料的倍率性能明显优于纯硅。硅碳复合材料倍率性能的改善是因为质地柔软的不定形碳均匀包裹在纳米硅颗粒表面，有效缓解了纳米硅在不同电流密度下循环时的体积膨胀问题，当电流密度由大减小时，仍能够保持较为理想的可逆容量。导电碳层同样增加了 Si@C 复合材料的导电性，更利于锂离子和电子的迁移，使其经过不同密度电流的循环后仍能显示出不错的放电比容量，表现出良好的倍率性能。纯硅在大电流密度下则几乎完全失去电化学活性，经过碳包覆后倍率性能大大提高。

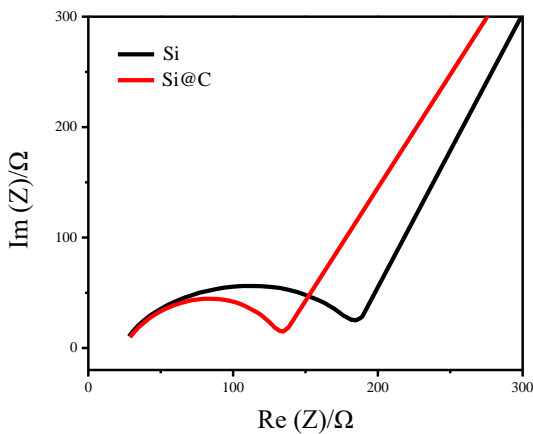


图4.9 Si@C复合材料和纳米硅的电化学阻抗谱
Fig. 4.9 EIS profiles of the Si@C composites and nano silicon

为了进一步分析影响上述纳米硅和 Si@C 复合材料性能的原因，对相同循环次数的扣式电池进行了电化学阻抗谱测试。图 4.9 对比了 Si@C 复合材料和纳米硅的电化学阻抗谱，开路电压为 5 mV，测试状态为 100 圈循环后的嵌锂态。Si@C 复合材料和纳米硅的电化学阻抗谱都由高频区的半圆弧和低频区的直线组成，高频区的半圆弧是模拟的电荷传递阻抗（R_{ct}），低频区的直线是模拟的锂在材料体相扩散的 Warburg 阻抗（Z_w）^[59]。从图中可以看出两种材料的电解质溶液电阻几乎相同（30 Ω 左右）。从高频区圆弧表示的电荷传递阻抗来看，Si@C 复合材料的电荷传递阻抗在 110 Ω 左右，明显小于纳米硅材料的电荷传递阻抗（160 Ω 左右），说明碳包覆之后提高了纳米硅的导电性，减小了电池电阻。这与上述 Si@C 复合材料的性能优于纳米硅材料是相互一致的。由此可见，阻抗的差异对纳米硅和 Si@C 的性能影响较大。超薄碳层的包覆使纳米硅被相互分隔，长循环后团聚的现象被

有效抑制了，而碳材料电导率较好的特点也进一步提高了材料导电性，降低了电池阻抗，因而能提高电化学性能。纯硅材料本征电导率低，可能是导致该材料循环稳定性差的原因。在该材料颗粒表面包覆一层薄而均匀、高导电性的碳层，增加了纯硅材料的导电性和结构稳定性，从而显著地提高了该材料的充放电可逆性。

通过热裂解高分子聚合物 PVDC 得到热解碳然后与纳米硅材料进行复合，是制备硅碳复合材料的一种重要方法。一般的合成步骤是将纳米硅颗粒超声然后分散到有高分子聚合物的溶液中，然后通过高温热解碳化有机物前驱体得到硅碳复合材料。其中，高分子聚合物在溶液中与纳米硅颗粒充分混合均匀后，在热解碳化过程中变为无定形碳。在此种复合材料中，无定形碳一方面可以提供电子和锂离子的通道，另一方面可以抑制纳米硅材料脱锂后的团聚以及循环过程中活性物质的脱落^[60]。虽然此方法可以实现对纳米硅颗粒有效的碳包覆，但是不定形碳会带来较高的首次不可逆容量，并且无定型碳对纳米硅的体积膨胀缓冲效应有限。无定形碳在硅碳基复合材料的中的作用主要表现在以下几个方面：一、无定形碳为纳米硅提供锂离子和电子通道；二、无定型碳具有约 250 mAh g^{-1} 的稳定容量；三、不定形碳将纳米硅颗粒分割包围，使之不与电解液直接接触，并且缓冲纳米硅材料体积变化产生的机械力；四、不定形碳也可以作为粘结剂，将纳米硅材料和导电剂紧密牢固地粘结在一起。

4.4 本章小结 (Summary of this chapter)

对于硅材料而言，其电化学性能衰减的原因之一就是颗粒体积变化造成颗粒破裂、粉化，进而颗粒间的接触性下降，使得电子导电性下降。既然这种破坏效应是由颗粒破碎后彼此失去接触造成的。那么，如果将这些颗粒限制在一定空间内，则即使硅在体积变化后发生破碎，有限的空间也可以将破碎后的颗粒聚拢在一起，不至于颗粒间相互分离而失去接触造成颗粒间的电子流通途径中断，这样的话就能维持活性物质作为电子流通载体的结构稳定性。同时，也是为了满足电子导电性的需要，则要求用来构成“有限空间”的物质也必须是电子良导体，并且本身在反应过程中不会发生明显的结构变化。而碳材料可以满足上述条件^[61]。一方面碳材料通常具有较好的导电性，可用来提高复合材料的导电性；另一方面碳材料质地较软，这有利于缓解硅的体积变化，提高硅颗粒的结构稳定性。通过采用高温热解的方法，可以将硅颗粒分散到碳材料中，形成以导电碳为载体、硅镶嵌在其中的复合材料。此外，通过化学方法将金属单质引入到碳载体中可以进一步提高复合材料的导电性，从而有利于电化学反应的进行^[62]。

本章通过将纳米硅颗粒分散在 PVDC 溶液中并随后进行高温热解，成功合成了 Si@C 复合材料。XRD 和 Raman 证明了硅和碳的物理复合，SEM 和 TEM 图像验证了材料的核壳结构和超薄碳层的存在。由于碳层的存在，Si@C 复合材料表现出不错的循环稳定性和倍率性能。复合材料的初始放电比容量为 $1785.9 \text{ mAh g}^{-1}$ ，并且在 200 mA g^{-1} 的电流密度下 100 圈循环后容量保持率达到 63% 并且显示出不错的倍率性能。电化学阻抗谱表明，与

原始纳米硅相比，Si@C 复合材料的导电碳壳降低了电池阻抗，缓冲了硅的体积变化，提高了电池的循环性能和倍率性能。

阻碍硅负极材料商业化的主要问题便是嵌锂过程中较大的体积变化和不稳定的、持续生长的 SEI 膜。为了解决上述问题，从材料设计角度目前较成熟的硅基负极材料有纳米硅碳复合材料、氧化亚硅和无定形硅合金。除了材料设计外，预锂化一方面能够使材料预先膨胀，更重要的是补充 SEI 消耗的锂源，也是硅负极应用的关键支撑技术。

5 Si/G@C 复合材料的表征及电化学性能测试

5 Characterization and electrochemical performance testing of Si/G@C composites

5.1 引言 (Introduction)

在常温下，一般认为硅的理论容量是 3579 mAh g^{-1} （对应 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 相），但充放电时硅伴随着巨大的体积变化，导致电极结构的崩塌和材料电化学活性的丧失，电极的容量随之大幅度下降甚至完全失效^[63]。上一章中研究了硅碳复合材料，这一章中在制备过程中添加石墨来进一步改善材料的电化学性能。对于石墨的选择，如果从粒径来考虑，理想的粒径分布是硅颗粒的尺寸小于石墨尺寸，石墨颗粒之间形成的孔隙与硅颗粒膨胀后的尺寸相当，这样就能利用这个空间来容纳硅颗粒的体积变化。利用硅材料的高容量和碳载体低体积效应，得到循环性能稳定的复合材料的关键在于实现硅与碳的有效复合。

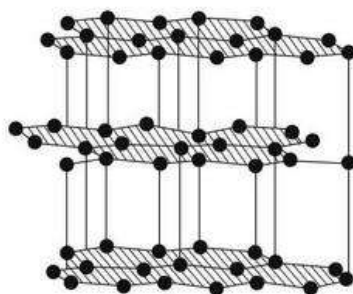


图5.1 石墨结构图

Fig. 5.1 Structure diagram of graphite

石墨是六角碳网的层状晶体结构，如上图 5.1 所示^[64]，是由碳原子以 sp^2 的杂化方式结合而成，层与层之间是范德华力，所以层间的结合力小于层内的，因此石墨层间容易插入一些原子、离子及基团来形成层间化合物。石墨材料具有完整的晶体结构，在锂离子的脱嵌过程中，晶体结构稳定，体积膨胀系数小。并且石墨是优良的导体，具有良好的离子导电率和电子导电率。可以利用石墨的结构稳定及良好的导电性这两个优点来改善 Si@C 复合材料的性能，并且由于热解反应可以使石墨的外表面也包覆上一层不定形碳，避免了石墨在电解液中剥离的可能，另外稳定的电极结构也会改善硅碳复合材料的循环性能。鳞片石墨 (Flake Graphite) 呈鳞片状，是在高强度的压力下变质而成的，有大鳞片和细鳞片之分^[65]。因其结晶粗大，破碎后呈鳞片状，故称鳞片石墨。它具有很强的异向性质，其六角形碳网面与鳞片的表面接近平行，晶体粒径大于 $1 \mu\text{m}$ ，一般为 $0.05\sim 1.5 \text{ mm}$ ^[66]。硅基复合材料中添加鳞片石墨的主要作用有以下几个方面：一能够缓冲硅的体积变化，有利于维持整体电极的稳定；二是有利于硅在碳中的均匀分散；三是减小复合材料的电压滞后；四是在一定程度上减少首次循环的不可逆容量，提高材料的首次充放电效率；五是石墨本身可以提供约 300 mAh g^{-1} 的稳定可逆容量。

5.2 Si/G@C 复合材料的组成及形貌表征 (Composition and morphology characterizations of Si/G@C composites)

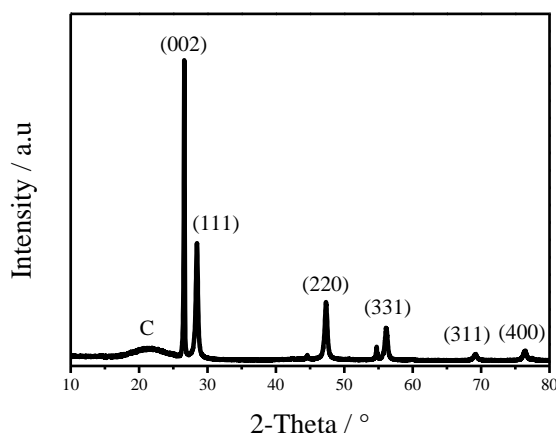


图5.2 Si/G@C复合材料XRD衍射图
Fig. 5.2 XRD pattern of Si/G@C composites

图 5.2 为 Si/G@C 复合材料的 XRD 图。由图可见，在 2θ 为 26.5° 的位置出现了石墨(002)晶面的衍射峰，峰形尖锐。位于 28.44° 、 47.31° 、 56.12° 和 69.15° 处都出现了单质硅的衍射峰，与 PDF 卡片 27-1402 的硅衍射峰基本一致。图中没有出现硅氧化物的衍射峰，说明材料在制备过程中硅和石墨仍然保持着原有的晶体结构，并没有生成其他化合物。除此之外，Si/G@C 复合材料中硅的 (111) 和 (220) 衍射峰在球磨过程中并无明显变化。可能的原因是 Si 颗粒的尺寸本身已经较小 (80~100 nm)，在与柔软的鳞片石墨共同球磨的过程中较难进一步细化。

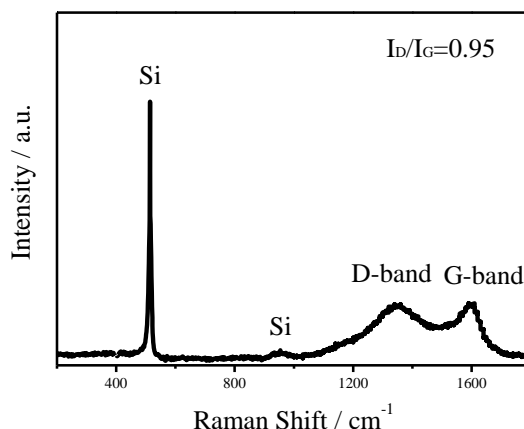


图5.3 Si/G@C复合材料的拉曼光谱
Fig. 5.3 Raman spectrum of Si/G@C composites

图 5.3 是 Si/G@C 复合材料的拉曼光谱。四个分别位于 518 cm^{-1} 、 952 cm^{-1} 、 1338 cm^{-1} 和 1582 cm^{-1} 的特征峰对应了硅的一阶峰、二阶峰、石墨的 D 带峰和 G 带峰。其中，D 带峰对应了石墨中的无定形碳、石墨边缘以及其他缺陷；G 带峰对应了石墨片层中六个碳原子组成的有序碳环结构；D 带峰与 G 带峰的峰值之比 (I_D/I_G) 则表征了碳结构的无序程度，

图中 $I_D/I_G=0.95$, 与 Si@C 复合材料中 I_D/I_G 的值 0.79 相比, 由于引入了大量鳞片石墨, I_D/I_G 的比值有所升高, 说明碳的无序化程度降低。纳米颗粒本身就非常小, 仅仅通过液相球磨很难将其细化, 并且实验中采用的球磨机的转速仅有 180 r/min, 不足以将纳米级别的硅材料进一步细化, 所以硅材料的衍射峰和 Si@C 复合材料中的衍射峰强度差别不大。

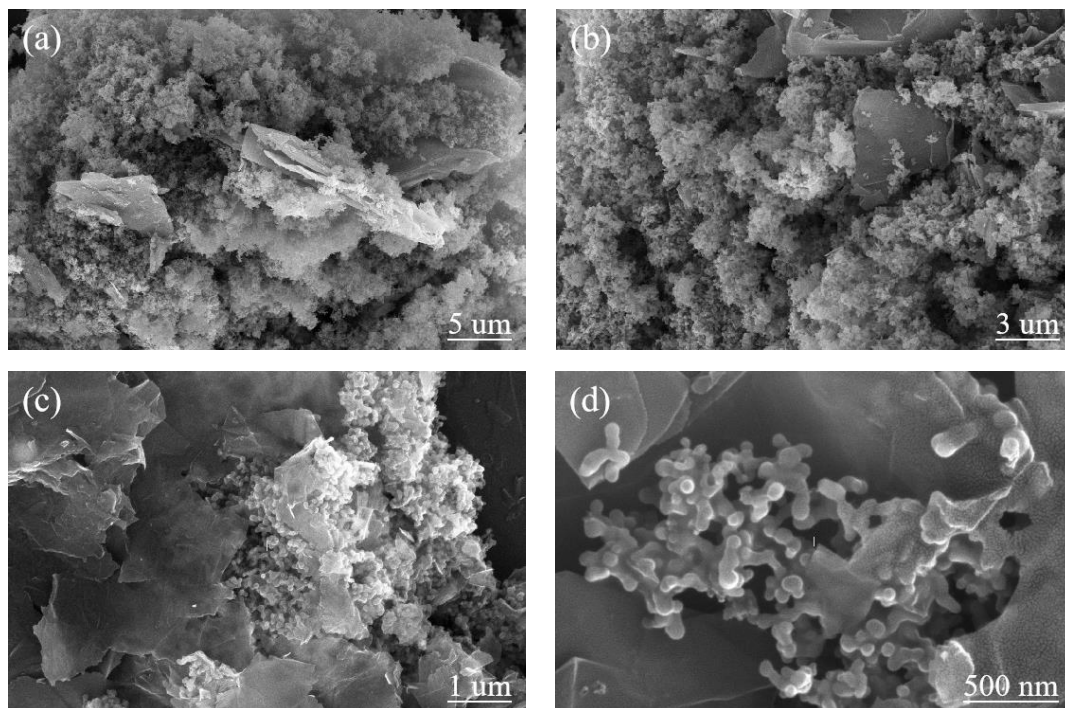


图5.4 (a-d)Si/G@C复合材料SEM图

Fig. 5.4 (a-d) SEM images of Si/G@C composites

图 5.4 是 Si/G@C 复合材料的 SEM 图。(a)图是在 5 μm 放大倍率下复合材料的形貌, (b)图是在 3 μm 放大倍率下复合材料的形貌, (c)图是在 1 μm 放大倍率下复合材料的形貌, (d)图是在 500 nm 放大倍率下复合材料的形貌。从图中可以看出, 大量的纳米硅颗粒均匀分散在鳞片石墨基体表面, 不定形碳将纳米硅颗粒与鳞片石墨基体紧密包覆起来, 硅作为活性物质, 均匀的分布在鳞片石墨基体表面, 能够提升材料的嵌锂深度, 保证材料的能量密度。这种具有包覆结构并且掺杂着大量鳞片石墨的硅碳复合材料, 能有效的缓冲硅在嵌锂过程中的体积膨胀, 防止其膨胀过程中由于应力过大而与集流体分离, 失去电接触。另外, 鳞片石墨的优良导电能力可以提高复合材料的电子导电性从而提高 Si/G@C 复合材料的稳定性和导电性。

在 PVDC 热解碳的粘结作用下, 纳米硅附着在鳞片石墨表面形成类球形二次颗粒, 较好地改善了纳米硅颗粒容易团聚的问题; 同时, 纳米硅和鳞片石墨交错形成微孔结构, 这种结构增加了复合材料中嵌锂位置数量, 可以缓解硅材料在脱嵌锂过程中的体积变化, 使 Si/G@C 复合材料在充放电过程中结构仍能保持相对稳定。

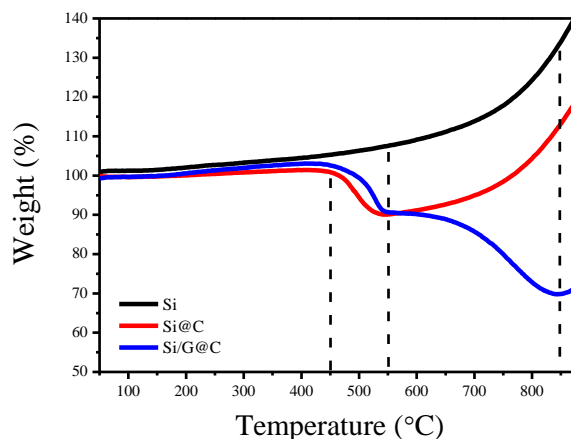


图5.5 纳米硅、Si@C和Si/G@C复合材料的TGA曲线

Fig. 5.5 TGA curves of nano silicon, Si@C and Si/G@C composites

图 5.5 是纳米硅、Si@C 和 Si/G@C 复合材料的 TGA 曲线。Si@C 复合材料的失重区间主要在 450~550°C, 550°C 以上纳米硅和 Si@C 复合材料的质量都有所升高, 对应着组分中纳米硅在氧气气氛下被氧化。Si/G@C 复合材料有两个失重区间, 450°C~550°C 主要对应组分中由 PVDC 热解而成的不定形碳在氧气中的燃烧; 600°C 以上的失重对应于鳞片石墨的燃烧, 850°C 以上 Si/G@C 复合材料的质量开始上升, 说明鳞片石墨已经燃烧殆尽, 纳米硅继续被氧化, 质量开始增加。由数据可以计算出 Si/G@C 复合材料中纳米硅、不定形碳和鳞片石墨的组分分别为 36.0%、18.2% 和 45.8%。

5.3 Si/G@C 复合材料的电化学性能测试 (Electrochemical performance test of Si/G@C composites)

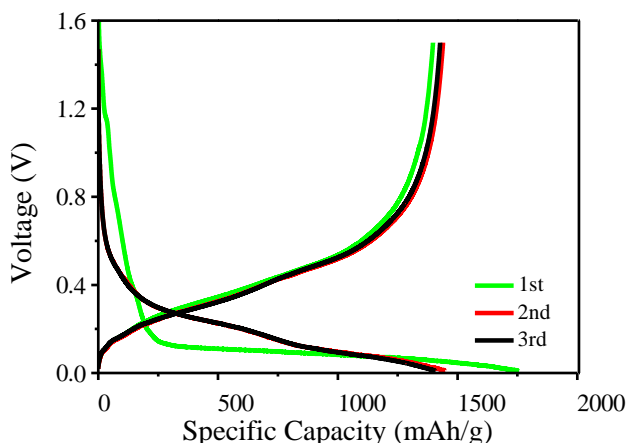


图5.6 Si/G@C复合材料的前三圈充放电曲线

Fig. 5.6 The first three charge-discharge cycles of Si/G@C composites

图5.6是Si/G@C复合材料的充放电曲线。在200 mA g⁻¹ 的电流密度下对 Si/G@C 复合材料进行充放电循环测试, 电压窗口为 0.01~1.5 V。其前三圈充放电比容量-电压曲线如上图所示。在首次放电曲线中, 0.9 V 左右开始倾斜的放电平台对应首次放电过程中 SEI 膜的形

成和电解液的分解，此平台在随后的两圈中没有出现，说明 SEI 膜只在首圈放电时产生。0.1 V 左右较长的放电平台对应着晶体硅与锂的合金化过程和鳞片石墨的嵌锂反应还有热解碳的嵌锂过程。在充电曲线中，充电平台出现在 0.4 V 左右，这是锂离子从锂硅合金中脱出和无定形硅形成的过程，还伴随着鳞片石墨和热解碳的脱锂反应。此后的充放电循环是无定形硅与锂的可逆电化学过程，对应的嵌锂过程发生在 0.2 V 左右。后续循环的充放电曲线均有相似的曲线形状，其平均锂合金化和去合金化电位分别为 0.2 V 和 0.4 V，说明化学反应的可逆性较好。

从图中来看，第二圈的充电比容量要大于第一圈的充电比容量，充放电电压差也逐渐减少，这些都说明了纳米硅材料随着循环进行的活化过程，活化现象可能是第一圈充放电过程中形成了较厚的 SEI 膜阻碍了锂离子的扩散，第二圈充放电时活性物质才被充分的利用起来。Si/G@C 复合材料的前三次充电比容量相差不大，说明材料的与 Si@C 复合材料相比稳定性大大提高，硅与鳞片石墨、不定形碳复合之后，大大提高了硅的电导性，鳞片石墨和不定形碳对缓冲硅在脱嵌锂过程中的体积膨胀有明显效果，从而改善了硅的电化学稳定性。

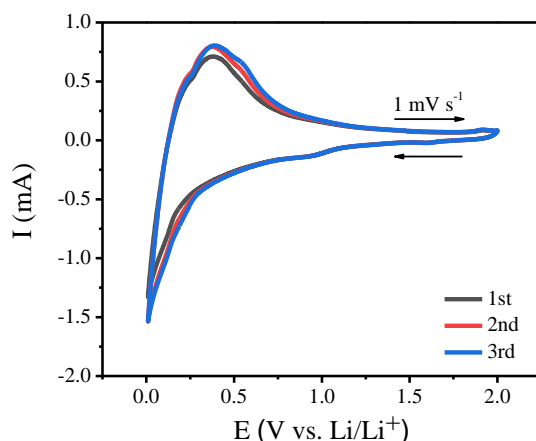


图5.7 Si/G@C复合材料的前三圈循环伏安曲线

Fig. 5.7 The first three CV cycles of Si/G@C composites

图 5.7 是 Si/G@C 复合材料的前三圈循环伏安曲线。从图中可以看到，在首次阴极扫描中，循环伏安曲线于 0.9 V 电位左右出现一个较小的还原峰，该峰是电解液与活性物质接触生成 SEI 膜的过程，而 0.2 V 处尖锐的还原峰，对应复合材料中鳞片石墨和纳米硅材料的嵌锂过程。在阳极扫描过程中，循环伏安曲线在 0.4 V 处有一个凸起的氧化峰，对应着鳞片石墨和锂硅合金的脱锂过程。这几次扫描的氧化峰和还原峰峰形相似，对应的电位范围基本相同，峰值强度和峰值电流增加程度不大，表明复合材料极化较小，可逆性较高。Si/G@C 复合材料长循环过程中的容量衰减，主要归因于团聚的纳米硅颗粒因体积效应脱离鳞片石墨基体而失去电化学储锂活性。然而，硅材料在锂合金化/去合金化过程中巨大的体积膨胀效应会导致 SEI 膜被破坏，不断裸露出新的硅颗粒表面。此副反应在循环中不仅会持续消耗电池内部有限的电解液形成新的 SEI 膜，导致 SEI 膜不断增厚；还会阻碍电解

液中的锂离子向硅颗粒内部扩散并引起电极内阻增大。总而言之，SEI 不稳定将导致电极材料失效和电解液消耗两方面的问题，此二者都会大大降低整个电池的寿命。

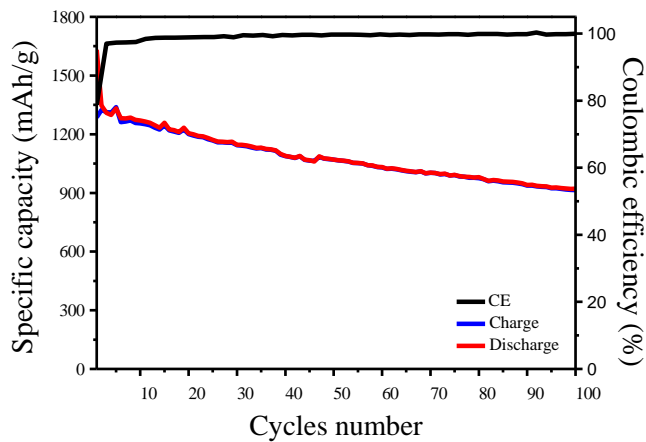


图5.8 Si/G@C复合材料循环性能曲线

Fig. 5.8 Cycling stability curve of Si/G@C composites

图 5.8 是 Si/G@C 复合材料循环性能曲线。前 5 圈循环采用 100 mA g⁻¹ 的电流密度进行充放电循环，随后使用 200 mA g⁻¹ 的电流密度进行充放电测试考察 Si/G@C 复合材料的循环性能，电压窗口为 0.01~1.5 V。从图中可以看出，在首次循环过程中，Si/G@C 复合材料表现出 1631.6 mAh g⁻¹ 的放电比容量，对应于 79% 的首圈库伦效率，首次不可逆容量较大，主要来源一是鳞片石墨和纳米硅巨大的比表面积需要消耗更多的锂离子和电解液来形成 SEI 膜的，二是由 PVDC 热解而来的无定形碳因为表面更多缺陷而导致的较低的首次效率。在随后的循环中，Si/G@C 复合材料的库伦效率逐渐增加到 98%，并且在 10 圈充放电循环后稳定在 99% 以上，说明 Si/G@C 复合材料制备的电极具有良好的充放电效率，电极极化较小。和 Si@C 复合材料相比，虽然首圈的充放电比容量略有下降，考虑到 Si/G@C 复合材料中硅含量只有 36%，可见鳞片石墨的加入能够充分发挥硅材料的容量。纳米硅、Si@C 复合材料和 Si/G@C 复合材料的详细循环数据见下表 5.1。

表5.1 三种材料循环性能数据对比

Table. 5.1 Comparison of cycling performance information of selected materials

	Si	Si@C	Si/G@C
首圈放电比容量(mAh g ⁻¹)	2825.1	1785.9	1631.6
首圈充电比容量(mAh g ⁻¹)	1927.4	1399.9	1288.9
库伦效率(%)	68.2	78.4	79
100 圈放电比容量(mAh g ⁻¹)	0	878.5	914.7
100 圈容量保持(%)	0	63	71

由于鳞片石墨的加入，使硅碳复合材料的柔韧性进一步增强，在鳞片石墨和不定形碳的共同作用下，共同抑制硅的体积膨胀，使 Si/G@C 复合材料表现出优异的循环稳定性，在 100 圈充放电循环后保持 914.7 mAh g⁻¹ 的放电比容量，容量保持率为 71%，对比相同条

件下Si@C复合材料100圈充放电循环后的放电比容量878.5 mAh g⁻¹，容量保持率为 63%，循环稳定性得到进一步提升。与 Si@C 复合材料相比，Si/G@C 复合材料优异的循环稳定性主要归功于鳞片石墨良好的韧性和导电性能，鳞片石墨在 Si/G@C 复合材料中均匀分布，构成复合材料的骨架，纳米硅通过表面包覆的碳层与鳞片石墨紧密联系在一起，鳞片石墨良好的韧性能够有效缓解硅材料在充放电过程中因体积膨胀效应产生的应力作用，维持材料结构完整性，此外，鳞片石墨优异的电导率保证了复合材料与集流体的有效电接触，有利于维持电极结构的完整性。

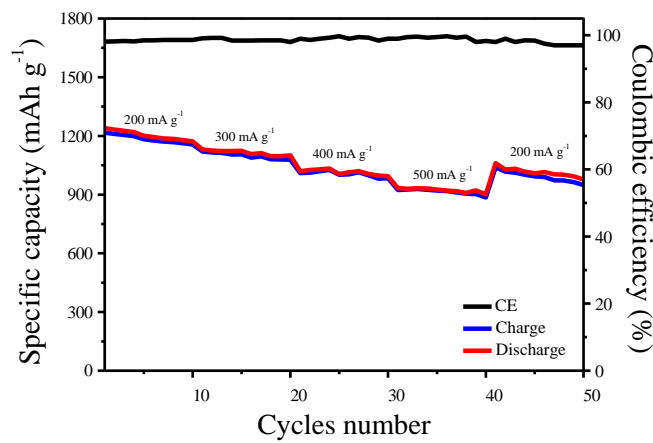


图5.9 Si/G@C复合材料倍率性能曲线
Fig. 5.9 Rate performance of Si/G@C composite

图 5.9 为 Si/G@C 复合材料倍率性能曲线。将 Si/G@C 复合材料依次在 200 mA g⁻¹、300 mA g⁻¹、400 mA g⁻¹ 和 500 mA g⁻¹ 电流密度下进行充放电循环测试，电压窗口为 0.01~1.5 V，测试其不同电流密度下的充放电性能。Si/G@C 复合材料在 200 mA g⁻¹ 的电流密度下放电比容量为 1216.8 mAh g⁻¹，在 300 mA g⁻¹、400 mA g⁻¹ 和 500 mA g⁻¹ 电流密度下的放电比容量分别为 1120.3 mAh g⁻¹、1009.5 mAh g⁻¹ 和 923.6 mAh g⁻¹，对应的容量保持率为 92%、83% 和 76%。Si/G@C 复合材料在 500 mA g⁻¹ 的电流密度下，放电比容量仍高达 923.6 mAh g⁻¹，为初始容量的 75.9%，对比 Si@C 复合材料在 500 mA g⁻¹ 的电流密度下，放电比容量仅为 764.8 mAh g⁻¹，只有初始比容量的 57%，在大电流密度下充放电的容量保持率得到显著提升。第 51 圈当电流密度再次调整为 200 mA g⁻¹ 时，Si/G@C 复合材料的放电比容量能够恢复为 1039.2 mAh g⁻¹，为初始容量的 85%。对比相同条件下 Si@C 复合材料当电流密度再次调整为 200 mA g⁻¹ 时，1034.5 mAh g⁻¹ 的放电比容量，仅为初始容量的 77%。Si/G@C 复合材料详细倍率数据见下表 5.1。

表5.2 Si/G@C复合材料倍率性能数据
Table. 5.2 Rate performance information of Si/G@C composites

电流密度	200 mA g ⁻¹	300 mA g ⁻¹	400 mA g ⁻¹	500 mA g ⁻¹	200 mA g ⁻¹
平均放电比容量(mAh g ⁻¹)	1216.8	1120.3	1009.5	923.6	1039.2
相对比容量(%)	100	92	83	76	85

在 Si@C 复合材料中加入鳞片石墨, 经过大电流充放电后, Si/G@C 复合材料的容量保持率有了明显提高, 一方面是不定形碳和鳞片石墨在复合物内部构建了良好的导电网络和大量迁移途径; 另一方面纳米级别的硅颗粒降低了锂离子迁移距离。故 Si/G@C 复合材料对比相同条件下 Si@C 复合材料, 倍率性能得到进一步增强。相同质量下 Si/G@C 复合材料中主要活性物质硅的含量明显少于 Si@C 复合材料中硅的含量, 相当于把 Si@C 复合材料中的一部分活性物质硅用鳞片石墨代替, 但 Si/G@C 复合材料的放电比容量却与 Si@C 复合材料的相差不大, 这是因为 Si@C 复合材料中虽然活性物质硅的含量较多, 但活性物质并没有完全参与脱嵌锂反应, 只有表层的活性物质硅参与锂离子的交换, 而 Si/G@C 复合材料中硅的含量虽然少, 但是由于鳞片石墨和不定形碳的缓冲和导电作用, 可以使更多的活性物质硅参与到锂离子的交换反应, 实际容量的表现与 Si@C 复合材料相差不大。

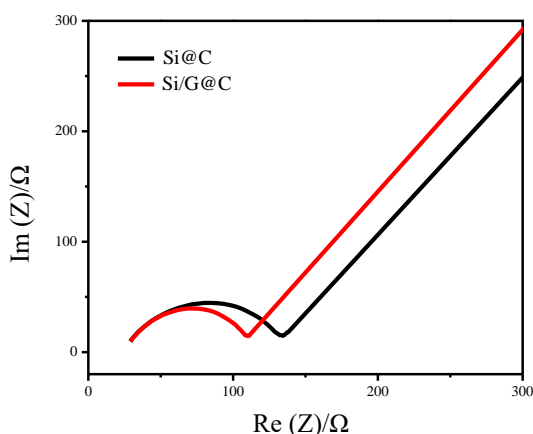


图5.10 Si@C和Si/G@C复合材料电化学阻抗谱

Fig. 5.10 EIS profiles of the Si@C and Si/G@C composites

电化学阻抗谱通常由欧姆阻抗、锂离子在表面层中的迁移阻抗、法拉第电荷传递阻抗、锂离子固相扩散阻抗、活性材料中的电荷累积（嵌入电容）组成, 上述阻抗在不同的频率区域出现, 其形状均有所不同。锂离子电池在不同荷电状态、不同循环次数下的电化学交流阻抗谱的形状和大小随电池荷电状态及循环次数发生变化^[68]。因此, 利用上述变化建立电池的等效电路可对寿命做出判断。

为了研究 Si/G@C 复合材料与 Si@C 复合材料之间阻抗及电荷传递之间的差异, 本文对相同循环次数的扣式电池进行了电化学阻抗谱表征, 结果见图 5.10。图中对比了 Si/G@C 复合材料与 Si@C 复合材料材料的电化学阻抗谱, 开路电压为 5 mV, 测试状态为 100 圈循环后的嵌锂态。与 Si@C 复合材料相比, Si/G@C 复合材料的电荷转移阻抗 R_{ct} 在 80 Ω 左右, 明显小于 Si@C 复合材料的电荷转移阻抗 R_{ct} (110 Ω 左右), 这些结果表明通过硅、不定形碳和鳞片石墨的复合, 提高了材料的导电性, 减小了电荷传递阻抗, 独特的结构也有效提高了 SEI 膜的稳定性, 降低 SEI 膜的阻抗, 对于提升 Si/G@C 复合材料的电化学性能有着非常重要的帮助。

5.4 不同硅含量对 Si/G@C 复合材料的影响 (Effects of silicon contents on Si/G@C composites)

硅在复合材料中主要作为活性物质进行脱嵌锂反应，硅碳复合材料中硅含量的高低必将影响复合材料的物理性能和电化学性能。探索和优化复合材料各组分的比例对 Si/G@C 复合材料电化学性能的提高十分重要。本章将探究不同硅含量对硅碳复合材料物理性能和电化学性能的影响。在第二章实验的基础上改变纳米硅在复合材料中的占比，在总质量一定的情况下，纳米硅的质量分别占硅碳复合材料总质量的 50%、40%、30%、和 20% 下进行对比实验制备 Si/G@C 复合材料，制备工艺在 2.4 节最优条件下进行，制备的硅碳复合材料分别标记为 Si₅₀/G@C、Si₄₀/G@C、Si₃₀/G@C 和 Si₂₀/G@C，探究不同硅含量对 Si/G@C 复合材料的影响。

5.4.1 不同硅含量对 Si/G@C 复合材料形貌的影响

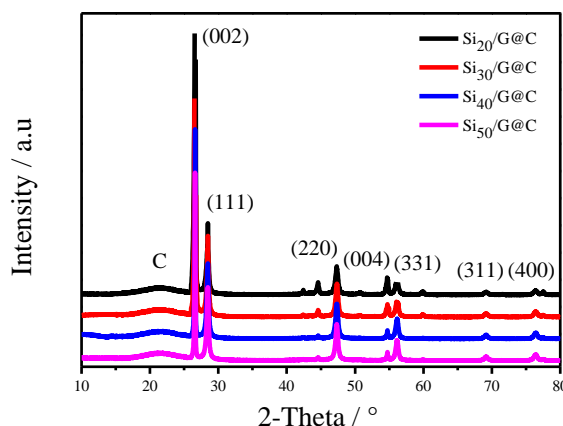


图5.11 不同硅含量Si/G@C复合材料XRD衍射图

Fig. 5.11 XRD patterns of Si/G@C composites with different silicon contents

图 5.11 是不同硅含量的 Si/G@C 复合材料 XRD 图。由上图可知，Si/G@C 复合材料中都有鳞片石墨和纳米硅材料的特征衍射峰， 2θ 等于 26.5° 和 54.5° 处为鳞片石墨 (002) 和 (004) 衍射峰， 2θ 等于 28.5° 、 47.5° 、 56.2° 、 69.3° 、 76.5° 为硅衍射峰分别对应硅的 (111)、(220)、(331)、(311) 和 (400) 晶面，除此之外并没有发现其他物质的衍射峰，由此说明鳞片石墨和纳米硅材料在经过高温焙烧后都仍保持晶体结构。随着 Si/G@C 复合材料中纳米硅含量的增加，硅的特征衍射峰强度明显随之增强，而鳞片石墨特征衍射峰强度相应减弱。而由 PVDC 热解而成的不定形碳的峰几乎没有变化。在这四种硅碳复合材料中，由于都未产生 SiC，所以复合材料的 XRD 图中也都未观察到 SiC 化合物的峰。

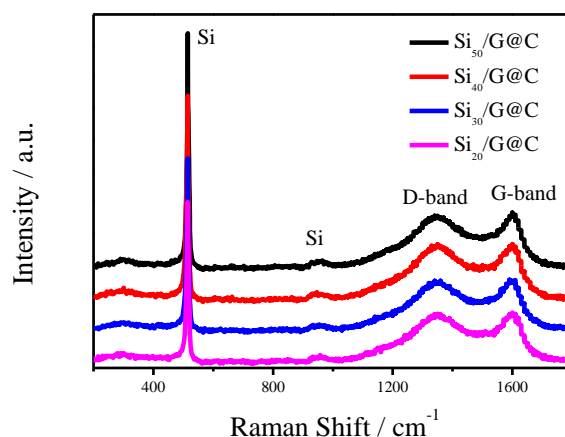


图5.12 不同硅含量Si/G@C复合材料拉曼光谱

Fig. 5.12 Raman spectra of Si/G@C composites with different silicon contents

图 5.12 是四种不同硅含量 Si/G@C 复合材料的拉曼光谱。由上图可知，位于 518 cm^{-1} 和 952 cm^{-1} 的特征峰分别对应着硅的一阶峰和二阶峰，其中 $\text{Si}_{50}/\text{G@C}$ 复合材料中硅含量最多，相对应的衍射峰的强度最大； $\text{Si}_{20}/\text{G@C}$ 复合材料中硅含量最少，相对应的衍射峰的强度最小。 1338 cm^{-1} 和 1582 cm^{-1} 的特征峰对应了碳的 D 带峰和 G 带峰，在不同含量的硅碳复合材料中变化不大。

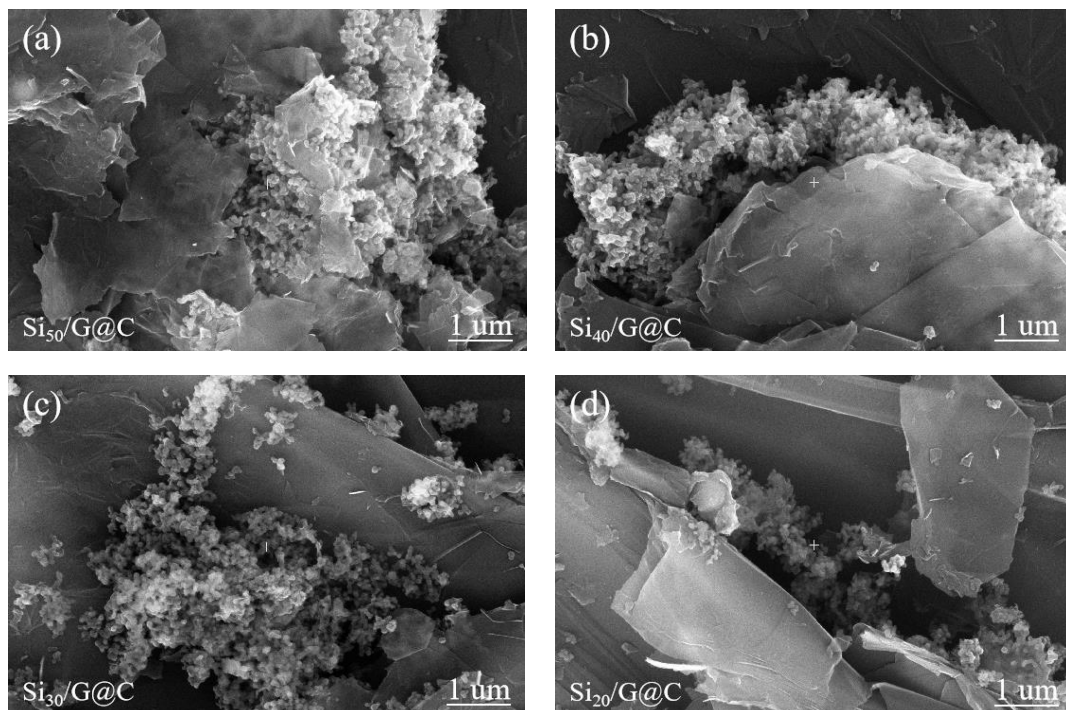


图5.13 (a-d)不同硅含量Si/G@C复合材料SEM图

Fig. 5.13 (a-d) SEM images of Si/G@C composite with different silicon contents

图 5.13 是四种不同硅含量 Si/G@C 复合材料 $1\text{ }\mu\text{m}$ 放大倍率下 SEM 图像，由图可知，四组复合材料具有类似的复合形貌，纳米硅颗粒填充于鳞片石墨层间和表面，被无定形碳紧紧包裹。可以看到随着 Si/G@C 复合材料中硅含量的增加，鳞片石墨层间的纳米硅颗粒越多， $\text{Si}_{50}/\text{G@C}$ 复合材料中鳞片石墨的空隙被纳米硅颗粒填满，并被无定形碳包裹，随着

硅含量的降低，鳞片石墨空隙之间的纳米硅颗粒也减少，Si₂₀/G@C 复合材料中鳞片石墨空隙之间的纳米硅颗粒最少，空隙为在循环过程中硅颗粒的体积膨胀提供了缓冲空间。

5.4.2 不同硅含量对 Si/G@C 复合材料循环性能的影响

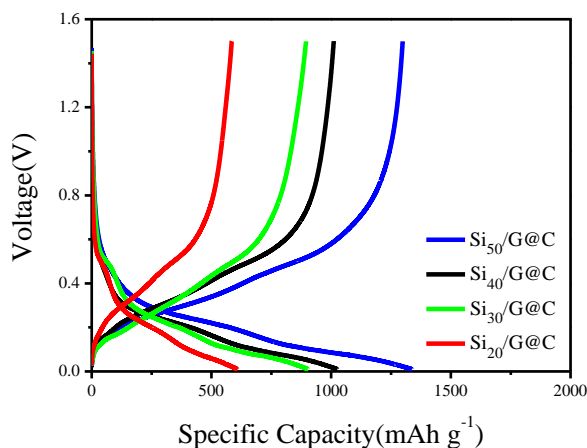


图5.14 不同硅含量Si/G@C复合材料充放电曲线

Fig. 5.14 Charge-discharge cycles of Si/G@C composites with different silicon contents

图 5.14 是 Si₅₀/G@C、Si₄₀/G@C、Si₃₀/G@C 和 Si₂₀/G@C 复合材料的充放电曲线图。其中电流密度为 200 mA g⁻¹，电压窗口为 0.01~1.5 V。图中可以看到，在放电过程中，0.2 V 以下的平台，主要有三部分组成：一是纳米硅的合金化的过程，二是锂离子嵌入鳞片石墨的过程，三是不定形碳材料的嵌锂过程。不同含量的复合材料的充放电曲线相似，但容量有所差异，Si₂₀/G@C 复合材料的放电平台最短，因为其中的主要活性物质的含量最少；Si₅₀/G@C 复合材料中硅的含量最高，故其放电平台最长。

在充电曲线中主要有三个阶段，0.2 V 以下的平台主要是鳞片石墨中锂离子脱出的过程，0.2~0.5 V 电位平台为硅的脱锂即去合金化过程，而 0.5 V 以上的区间为热解碳的脱锂过程。由于鳞片石墨和热解碳的质量比容量较低，故 0.2 V 以下和 0.5 V 以上的充电平台较短，而硅是活性物质中提供容量的主要物质，故 0.2~0.5 V 的电位平台最长。随鳞片石墨添加量的提高，复合材料从 Si₅₀/G@C 到 Si₂₀/G@C，充放电平台电位差逐渐增大且长度有所减小，而复合材料的比容量也随之降低。

随着鳞片石墨含量的提高，复合材料的首次放电比容量有所降低，但首次库伦效率呈先上升后下降的规律。这是由于随着鳞片石墨含量不断增加，硅含量下降，而硅是复合材料中提供主要容量的活性物质，导致复合材料能够嵌入锂离子的位置减少，首次放电比容量不断降低；而随着鳞片石墨增加，复合材料首次库伦效率先增加后降低。这是因为在复合材料 Si₅₀/G@C 中，鳞片石墨含量较少，硅颗粒出现较严重的团聚，颗粒间导电性较低，嵌入到复合材料中的锂离子无法顺利脱出，形成不可逆容量；在复合材料 Si₄₀/G@C 中，随着石墨含量的提高，硅颗粒团聚较少，均匀的包覆的在鳞片石墨表面，复合材料比表面积减小，不可逆容量降低；而在 Si₂₀/G@C 中，由于鳞片石墨含量过多，鳞片石墨凹凸不

平的表面不能被硅颗粒完全包覆，二次颗粒比表面积较大，首次放电过程中电解液与活性物质颗粒表面生成 SEI 膜，消耗可逆锂离子数目增多，导致复合材料首次库伦效率下降。

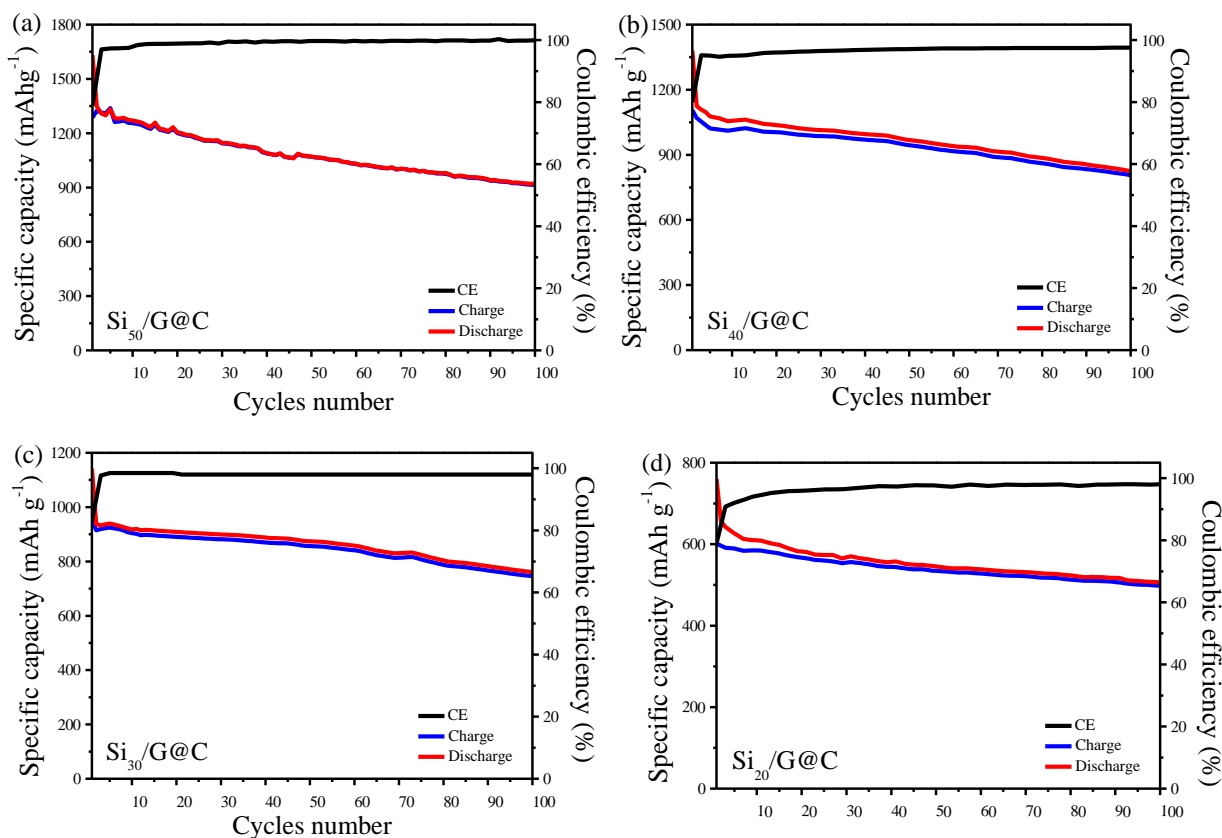


图5.15 (a-d)不同硅含量Si/G@C复合材料循环性能曲线

Fig. 5.15 (a-d) Cycling stability curves of Si/G@C composites with different silicon contents

图 5.15(a-d)分别为 $\text{Si}_{50}/\text{G}@\text{C}$ 、 $\text{Si}_{40}/\text{G}@\text{C}$ 、 $\text{Si}_{30}/\text{G}@\text{C}$ 和 $\text{Si}_{20}/\text{G}@\text{C}$ 复合材料的循环性能曲线。前 5 圈循环采用 100 mA g^{-1} 的电流密度进行充放电循环以使电极材料进行充分活化，随后使用 200 mA g^{-1} 的电流密度进行充放电测试考察复合材料的循环性能，电压窗口为 $0.01\sim 1.5 \text{ V}$ 。从图 6.5(a)可知，复合材料 $\text{Si}_{50}/\text{G}@\text{C}$ 具有较高的首次放电比容量，但在循环过程容量衰减较快，经 100 圈充放电循环后，放电比容量为 914.7 mAh g^{-1} ，容量保持率为 70%，平均每次循环容量衰减率为 0.3%。因为硅含量高，硅颗粒团聚严重，复合材料导电性差降低，鳞片石墨添加量较低不足以缓冲硅的体积膨胀，导致在循环过程中容量衰减速度较快。由图 5.15(b)可知，在复合材料 $\text{Si}_{40}/\text{G}@\text{C}$ 中，由于鳞片石墨含量的增加，首次放电比容量下降，但循环稳定性有所增强，经过 100 圈循环之后，放电比容量为 804.8 mAh g^{-1} ，容量保持率为 73%，平均每次循环容量衰减率为 0.27%。如图 5.15(c)所示， $\text{Si}_{30}/\text{G}@\text{C}$ 复合材料中，首次放电比容量相比于前两种复合材料进一步下降，在第 5 圈充放电循环之后容量保持相对稳定，经过 100 圈循环之后，放电比容量能够保持在 745.6 mAh g^{-1} ，容量保持率为 79%，平均每次循环容量衰减率仅为 0.21%。图 5.15(d)显示，在 $\text{Si}_{20}/\text{G}@\text{C}$ 复合材料中，由于鳞片石墨含量最高，不定型碳和鳞片石墨可以较好缓冲硅的体积膨胀，材料结构能够维持相对稳定，循环稳定性较好，经过 100 圈循环后仍具有 497.3 mAh g^{-1} 的放电比容

量，容量保持率高达 83%，平均每次循环容量衰减率只有为 0.17%，表现出优异的循环稳定性，但由于硅含量过低导致复合材料整体容量偏低，实际用途不大。四种不同硅含量 Si/G@C 复合材料循环性能详细数据见下表 5.3。

表5.3 不同硅含量Si/G@C复合材料循环性能数据
Table. 5.3 Cycling performance information of Si/G@C composites with different silicon contents

	Si ₅₀ /G@C	Si ₄₀ /G@C	Si ₃₀ /G@C	Si ₂₀ /G@C
首圈放电比容量(mAh g ⁻¹)	1658.2	1361.8	1139.7	707.23
首圈充电比容量(mAh g ⁻¹)	1306.7	1094.9	941.4	596.2
首圈库伦效率(%)	78.8	80.4	82.6	84.3
100 圈后容量(mAh g ⁻¹)	914.7	804.8	745.6	497.3
容量保持(%)	70.0	73.5	79.2	83.4
单圈容量衰减率(%)	0.30	0.27	0.21	0.17

硅含量在 30%时，复合材料中的石墨基体基本上能够缓冲硅的体积变化使复合材料电极保持结构的相对稳定，因此都具有较好的稳定性和较高的充放电效率。硅含量较少的复合材料制备的电极，尽管具有很强的机械稳定性，但其首次可逆容量较小，经过可逆嵌脱锂容量和循环稳定性之间进行优化选择，硅含量为 30%的复合材料具有相对高的可逆脱嵌锂容量和比较稳定的循环性能。

电极中的硅含量对电化学性能影响较大，硅含量较少时，体积变化效应相对较小，有利于提高硅的储锂容量，但是容量保持率较低；硅含量较多时，储锂容量有所降低，但是循环后期的容量保持率较高。而提高电极密度则有利于电化学循环性能的提高。通过控制充放电截止电压和控制硅的储锂容量可以改变硅的循环性能。其中，提高合金化过程的截止电压可以提高硅的循环性能。在集流体/活性物质涂层界面上加入碳材料可以缓减界面上的应力、提高界面稳定性、减小界面接触电阻、提高电化学性能^[70]。

综上所述，对比四种材料，Si₃₀/G@C 复合材料在保证相对较高放电比容量的同时，其单圈容量衰减率仅为 0.21%。

理想的负极电极材料是具有高的质量比容量和体积比容量，在长循环的过程中容量不衰减或衰减较小。硅作为超高比容量的负极材料，容量衰减很快，不能单独作为负极材料，将其与鳞片石墨混合并用无定形碳进行包覆，能够改善这一缺点。鳞片石墨的添加量是一个值得研究的问题，过多的鳞片石墨虽然能有效缓解硅的体积膨胀，但复合材料的容量会降低；过少的鳞片石墨虽能保证容量，但并不能对硅的膨胀起到作用。这就需要在复合材料的容量和衰减率之间找到一个平衡点，既要保证复合材料的容量不能太低又要使其衰减的不要太快。

5.4.3 不同硅含量对 Si/G@C 复合材料倍率性能的影响

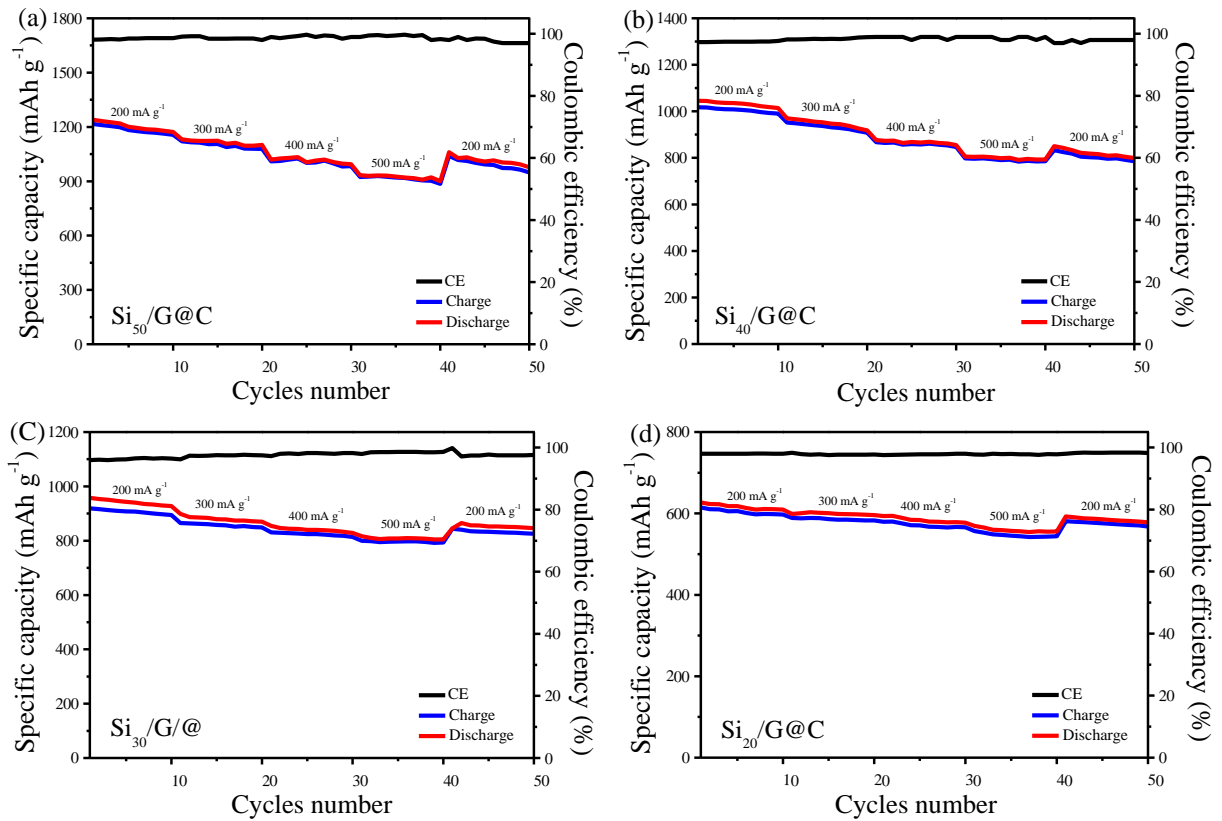


图5.16 (a-d)四种不同硅含量Si/G@C复合材料倍率性能曲线

Fig. 5.16 (a-d) Rate performance curves of Si/G@C composites with different silicon contents

为了进一步测试四种复合材料的倍率性能，我们对其进行了不同电流密度的循环充放电循环测试。如图 5.16 所示，电流密度在 200 mA g^{-1} 至 500 mA g^{-1} 之间变化，测试电压窗口为 $0.01 \sim 1.5 \text{ V}$ ，四种复合材料均能稳定的进行循环充放电。值得注意的是，如图 5.16(a-b) 所示， $\text{Si}_{50}/\text{G@C}$ 和 $\text{Si}_{40}/\text{G@C}$ 复合材料在电流密度达到 500 mA g^{-1} 时，容量降低比较快，这是由于材料中鳞片石墨的含量较低，不能对硅的体积膨胀起到很好的抑制，放电比容量只有 923.7 mAh g^{-1} 和 798.2 mAh g^{-1} 。此外， $\text{Si}_{50}/\text{G@C}$ 和 $\text{Si}_{40}/\text{G@C}$ 复合材料经过 500 mA g^{-1} 的大电流充放电循环后，当电流密度再次调整到 200 mA g^{-1} 时，放电比容量只能可以恢复到 $1039.8 \text{ mAh g}^{-1}$ 和 833.2 mAh g^{-1} ，为初始容量的 82% 和 85%。这表明 $\text{Si}_{50}/\text{G@C}$ 和 $\text{Si}_{40}/\text{G@C}$ 复合材料在快速充放电过程中（即硅颗粒的快速膨胀和收缩过程），电极结构的稳定性和电化学活性均受到影响。

如图 5.16(c-d)所示， $\text{Si}_{30}/\text{G@C}$ 和 $\text{Si}_{20}/\text{G@C}$ 两种复合材料在电流密度变化过程中，放电比容量衰减并不明显， 500 mA g^{-1} 的大电流充放电循环后，放电比容量也能达到 799.3 mAh g^{-1} 和 556.8 mAh g^{-1} ，容量衰减率较小，当电流密度再次调整到 200 mA g^{-1} 时，放电比容量能达到 844.1 mAh g^{-1} 和 580.7 mAh g^{-1} ，为初始容量的 89% 和 92%，与初始容量相差不大，显示出良好的倍率性能。这两种复合材料中都含有大量的鳞片石墨，这对缓解硅的

体积膨胀和增强材料的导电性起着重要的作用。四种不同硅含量 Si/G@C 复合材料的详细倍率性能数据如下表 5.4 所示。

表5.4 不同硅含量Si/G@C复合材料倍率性能数据

Table. 5.4 Rate performance information of Si/G@C composites with different silicon contents

	200 mA g ⁻¹	300 mA g ⁻¹	400 mA g ⁻¹	500 mA g ⁻¹	200 mA g ⁻¹
Si ₅₀ /G@C	1249.7	1075.3	1022.5	923.7	1039.8
Si ₄₀ /G@C	1029.4	937.1	861.9	798.2	833.2
Si ₃₀ /G@C	931.8	865.2	826.4	799.3	844.1
Si ₂₀ /G@C	618.4	572.9	564.8	556.8	580.7

鳞片石墨的加入对于改善 Si/G@C 复合材料的循环稳定性是至关重要的，对减少复合材料的首次不可逆容量，提高复合材料的稳定性有积极的作用。同时，我们认识到，PVDC 热解碳在复合体构造中也是不可缺少的。首先，结构紧密牢固的 PVDC 热解碳将纳米硅颗粒与鳞片石墨包裹粘结在一起，实现了硅与碳的有效复合，这种结构中碳载体不仅仅能够缓冲硅的体积变化，另一个重要的方面就是碳为硅提供了一个连续的立体网状电接触，即使硅材料有一定的体积变化，这种网状结构也能将硅束缚其中并提供良好的锂离子和电子导电性，保持电极的稳定。

综上所述，四种材料对比，Si₅₀/G@C 和 Si₄₀/G@C 两种材料经过大电流充放电后容量保持率相对较低；Si₃₀/G@C 和 Si₂₀/G@C 相比，倍率性能相差不大，但 Si₃₀/G@C 的初始放电比容量为 948.4 mAh g⁻¹，远远高出 Si₂₀/G@C 的初始放电比容量 617.5 mAh g⁻¹。故 Si₃₀/G@C 复合材料具有相对较高的放电比容量和良好的倍率性能。

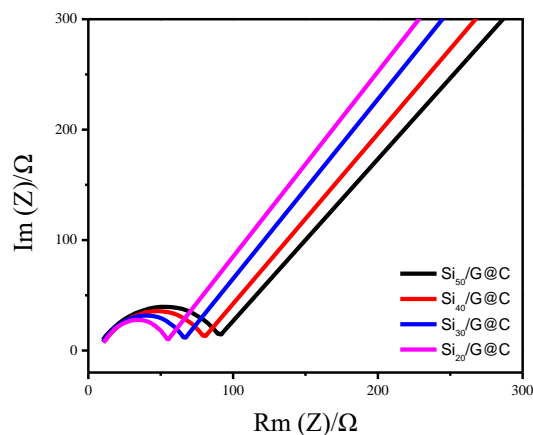


图5.17 不同硅含量Si/G@C复合材料电化学阻抗谱

Fig. 5.17 EIS profiles of the Si/G@C composites with different silicon contents

图 5.17 为 Si₅₀/G@C、Si₄₀/G@C、Si₃₀/G@C 和 Si₂₀/G@C 的电化学阻抗谱。其中开路电压为 5 mV，测试状态为 100 圈循环后的嵌锂态。从图中可以看出，Nyquist 曲线均由高频区半圆和低频区斜线组成。其中高频区半圆对应电荷转移阻抗，低频区斜线则代表锂离子在电极材料中的扩散过程。通过分析对比，Si₂₀/G@C 高频区半圆直径最小，说明 Si₂₀/G@C

电荷转移阻抗小于 $\text{Si}_{30}/\text{G@C}$ 、 $\text{Si}_{40}/\text{G@C}$ 和 $\text{Si}_{50}/\text{G@C}$ 。硅含量低，鳞片石墨含量高意味着复合材料电子电导率较高，电极反应电阻小，此外，还表明材料内部颗粒之间具有良好的电接触，良好的电接触有利于锂离子的迁移和电子的传输，使得材料在大电流密度下进行充放电依旧能够保持良好的电极稳定性，活性物质不易脱落，能够很好的在粘结剂的作用下与导电炭黑紧紧附着于集流体上。

5.5 本章小结 (Summary of this chapter)

硅材料作为锂离子电池的负极材料，有着其他材料不可比拟的理论比容量。当形成合金为 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 时，所对应的理论容量为 4200 mAh g^{-1} 。但是在充放电过程中，由于体积膨胀导致材料严重的粉化和脱落^[69]。为了提高硅的稳定性，目前采取的主要措施是减小活性体的颗粒度，采用纳米级的颗粒。另一方面就是采取复合的方法：把硅与惰性物质或者在充放电过程中体积变化小的物质复合在一起，这样在充放电过程中硅材料就会以惰性材料作为基体，有效控制材料的体积膨胀和失效。鳞片石墨导电性好，结晶度高，具有良好的层状结构，在锂的嵌入和脱嵌过程中，体积膨胀系数小，并且离子导电率和电子导电率高。PVDC 热解碳，是一种高分子聚合物的热解碳。这类碳通常在 2500°C 以上的高温也难石墨化，虽然首次不可逆容量较高，不过在以后的循环中，容量趋于稳定。可以作为硅外层的包覆材料。合成以硅材料为核心，PVDC 热解碳为外层包覆体的材料，鳞片石墨复合其中作为良好的导电剂及缓冲基体，可以有效抑制硅在充放电过程中的粉化。

本章主要通过液相球磨-加热-热解的方法，用纳米硅粉、鳞片石墨和 PVDC，制备了具有碳包覆硅并紧密附着于鳞片石墨基体结构的 Si/G@C 复合材料。得出以下结论：

液相球磨能够高效的将纳米硅颗粒均匀分散在鳞片石墨基体中，热解高分子聚合物 PVDC 可以将纳米硅颗粒原位碳包覆并且与鳞片石墨紧密联接。纳米硅颗粒均匀分散于鳞片石墨表面和缝隙并且有不定形碳的包裹可以有效抑制纳米硅颗粒的团聚，且充分发挥导电缓冲基体的作用，使 Si/G@C 复合材料的循环性能和倍率性能有明显的提升。其中 Si/G@C 复合材料的初始放电比容量为 $1285.7 \text{ mAh g}^{-1}$ ，在 100 圈循环后保持 914.7 mAh g^{-1} 的放电比容量，容量保持率为 71%，对比相同条件下 Si@C 复合材料 100 圈充放电循环后的放电比容量 878.5 mAh g^{-1} ，容量保持率为 63%，循环稳定性得到进一步提升。 Si/G@C 复合材料在 500 mA g^{-1} 的电流密度下，放电比容量仍高达 923.6 mAh g^{-1} ，为初始容量的 75.9%，表现出良好的倍率性能

通过调整 Si/G@C 复合材料中硅含量的占比，探究了四种不同比例的复合材料在小电流密度下的循环性能和在不同电流密度下的倍率性能。综合来看， $\text{Si}_{30}/\text{G@C}$ 复合材料具有相对较高的放电比容量和良好的循环稳定性及倍率性能，在 100 圈循环后仍能保持 745.6 mAh g^{-1} 的放电比容量，相应的单周容量衰减率仅为 0.21%，并且在不同电流密度下表现出优异的循环性能。

6 硅基锂离子储能电池在电力系统中的应用

6 Application of silicon-based lithium ion energy storage battery in power system

6.1 引言 (Introduction)

储能技术在现代电力系统中的作用日益凸显，储能电池则是大规模储能技术的重要发展方向。目前比较成熟的储能电池体系有铅酸电池、锂离子电池、液流电池和钠硫电池，不同的电池体系应用到电网储能中都存在优势和存在^[68]。本章重点介绍了锂离子电池储能技术的研究现状、技术优势及现存挑战等。通过比较，认为在进一步提高现有电池性能、降低储能价格的同时，亟需发展下一代能满足大规模储能应用的电化学储能新体系。

6.2 电网储能电池的分类 (Classification of grid energy storage batteries)

大规模储能技术大致可分为机械储能（飞轮储能、抽水蓄能和压缩空气储能）、电能直接存储（超级电容和超导电磁储能）和电化学储能（二次电池和液流电池）3 类。各种不同储能方式的储能特性均不相同，表 6.1 比较了几种储能技术的相关参数^[69]。其中，电化学储能具有能量密度高、响应时间快、维护成本低、灵活方便等优点，成为目前大规模储能技术的发展方向^[72]。

表6.1 不同储能技术参数比较
Table. 6.1 Parameters comparison of different energy storage technologies

储能技术	成熟程度	容量 (MWh)	功率 (MW)	效率 (%)	寿命 (周期)	功率成本 (美元 kW ⁻¹)
压缩空气储能	示范	250	50	70~89	>10000	1950~2150
改性铅酸电池	示范	3.2~48	1~12	75~90	4500	2000~4600
钠硫电池	商业化	7.2	1	75	4500	3200~4000
全钒液流电池	示范	4~40	1~10	65~70	>10000	3000~3310
锌溴液流电池	示范	5~50	1~10	60~65	>10000	1670~2015
铁镉液流电池	实验	4	1	75	>10000	1200~1600
锂离子电池	示范	4~24	1~10	90~94	4500	1800~4100

电化学储能即通过电化学反应完成电能和化学能之间的相互转换，从而实现电能的存储和释放。自从 1836 年丹尼尔电池问世以来，电池科学得到了迅速的发展。室温电池如铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池和液流电池，高温电池如钠硫电池和 ZEBRA 电池等相继发展起来^[70]。目前铅酸电池和锂离子电池等多类电池已实现了大规模产业化，特别是高比能量的锂离子电池在电动汽车领域被认为具有较好的发展前景。然而，从面向电网大规模储能的角度来看，需要更高容量的电化学储能体系能满足大规模储能市场的要求，另外还要考虑价格和寿命因素。然而，现有电化学储能技术还不能在各个方面上满足

上述要求。因此,在进一步提高现有电化学储能装置性能、降低储能价格的基础上,发展下一代性能优异的电化学储能新体系显得尤为重要。

三元锂电池,也被命名为三元锂聚合物电池,是指使用 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 作为阳极的电池技术。这是第一个最成功的锂电池技术,广泛应用于移动电子和电动汽车行业。典型的制造商是三星、LG 化学、松下等^[71]。三元锂电池的循环寿命超过 3000 个循环。它的能量密度在所有锂电池技术中排名第一,大约 250 kWh m^{-3} 。安全是三元锂技术的主要瓶颈。自 2016 年首次出现三星电池爆炸事故以来,三元锂电池的安全风险一直在讨论中。由于阳极聚合物的复合结构不稳定,在工作电池中化学溶液的温度和 PH 值的增加会导致产生天然气的潜在风险,最终导致爆炸。在中国,工业和信息化部停止了在电动汽车和大型存储项目中使用三元锂电池的应用。目前针对对三元锂电池技术的安全风险已经在进行详细的调查。在调查完成之前,这项禁令仍然适用^[72]。用硅碳材料作为三元锂电池的阴极,能够进一步提升三元锂电池的容量,更适用于大规模电网储能。

磷酸铁锂电池,简称 LFP,是指使用 LiFePO_4 作为阳极的锂电池技术。自 1996 年由 NTT(日本)首次创建以来,它被公认为最安全的锂电池技术。典型的制造商是宁德时代、比亚迪、亿纬等^[73]。LFP 拥有超过 3500 次的长周期寿命。在所有锂电池技术中,它的使用寿命排名第一。LFP 电池的能量密度在 200 kWh m^{-3} 左右。LFP 也显示了快速充电/放电响应的优点。百分之百放电深度的 LFP 电池的最低充电时间是 2 小时左右。在短时间放电操作中,它能保持近 100% 的容量^[74]。这种良好的操作特性使 LFP 成为快速响应系统的理想技术,如频率控制。磷酸铁锂电池循环寿命长但能量密度低,将其与硅碳复合材料相结合,组装成全电池既能保证循环寿命又能提高能量密度,是未来发展的方向之一。

铅碳电池是新一代铅酸电池。它结合了超级电容器和铅酸电池的特点。铅炭电池是将具有双电层电容特性的炭材料与海绵铅负极进行合并制作成既有电容特性又有电池特性的铅炭双功能复合电极(简称铅炭电极),铅炭复合电极再与氧化铅正极匹配组装成铅炭电池。铅碳电池百分百放电深度下的循环寿命是 3200,80%放电深度下的循环寿命是 2500 个循环,比传统的铅酸电池要高得多(80%放电深度下的周期约为 1200)。这种循环寿命接近三元锂和磷酸铁锂技术。铅碳电池的另一个主要优点是它对大型系统的低成本。铅碳电池的总价格不到锂电池的一半。从经济方面考虑,这可以显著缩短回收期。另外,安全也是选择铅碳的考虑因素。与锂电池相比,铅碳电池阴极和阳极的化学反应是温和而缓慢的,这使它成为一种更安全的技术。100%放电深度下的铅碳电池的最低充电时间是 5 小时左右,是锂电池的两倍多^[75]。当需要快速放电响应时,铅碳的放电性能比磷酸铁锂低,铅碳电池不适合快速反应系统,如频率控制系统。但对于不需要频繁和快速操作的套利系统,铅碳技术可以满足需求。

应用于电力系统中的储能系统需要兼具功率密度和能量密度两大特点,锂离子电池能量密度高,但需要复杂的管理系统、成本也很高。其他类型的电池都或多或少的存在问题,亟需开发新一代适用于大规模储能的电池系统。

6.3 硅基锂电池在电网中的应用 (Application of silicon-based lithium battery in power grid)

大规模的先进储能技术是未来高比例可再生能源发展的重要保障，特别是在电力领域。储能技术已逐步体现出多种利用价值：电力系统削峰填谷，可再生能源并网，电力调频等辅助服务，分布式电源和微电网。储能应用于电网，主要安装在发输配用电侧，在跟踪计划输出、消纳弃光和削峰填谷等方面起着重要作用。下面主要介绍储能技术在发、配、用电侧消纳弃光场景下的应用价值。

(1) 削峰填谷

削峰填谷作用的发挥，成功地改善了电力系统的日负荷率，大幅度提升了发电设备的使用效率，促使电力系统的运行效率显著提升。在电力的生产过程当中，无论是发电、输电、还是变、配电，都需要在极短的时间内完成，所以，就需要实现发电、供电以及用电的平衡一致。而电力需求的稳定性较差，昼夜之间、四季之间都是存在重大差异的，而要想完全满足不同时段的需求，在储能技术没有合理应用的时期，是很难做到的。储能技术的广泛应用，有效地利用了大量的可再生能源以及分布式资源，电力系统只需要根据市场的平均需求，进行发电，在使用低谷时，将电能储存起来，以备高峰时段转换电能，满足用户需求。这样既可以提供充足的电力，满足人们日益增长的电力需求，还能够有效地降低成本，提高企业的经营效益^[76]。从而更好地实现电力系统的安全性、稳定性以及可靠性。

(2) 供给应急能源，确保系统的可靠性

当出现突发事件，例如：大面积暴雪以及暴雨等。导致电网发生崩溃时，为了保证医院、通信以及消防等重要场所的电力稳定，供电企业会利用储能设备充当临时电源为其供电，并为电网的修复工作争取更多的时间。同时，在电力电子交流技术的应用下，可以实现高质量的有功功率调节以及无功控制，从而将系统中因各种因素影响而导致的功率不平衡问题有效解决，用户的用电质量明显提升^[77]。为解决突发事件，可移动式储能系统对体积和质量有着严格的要求，这就需要高体积比容量和高质量比容量的电池，硅基锂电池可以满足要求。

(3) 分布式的储能系统选择

关于储能的分布式应用，可以有多种技术选择。就目前的储能技术发展水平看，单一的储能技术很难同时满足能量密度、功率密度、储能效率、使用寿命、环境特性以及成本等性能指标，如果将两种或以上互补性强的储能技术相结合，组成复合储能，则可以取得良好的技术经济性能^[78]。在电力系统应用中，要实现系统的稳定控制，电能质量改善和削峰填谷等多时间尺度上的功率控制，可以将超导储能、飞轮储能或超级电容器等功率密度高、储能效率高以及循环寿命长的储能技术与铅酸电池、液流电池或钠硫电池等能量密度高但受制于电化学反应过程的储能技术相结合，以最大程度地发挥各种储能技术的优势，降低全寿命周期费用，提高系统经济性。

在电力系统短时间出现电力不足时,备用电源应立即启动,超级电容器和飞轮储能技术响应快速,能大电流放电,可以作为短时间供电的首选;短时间的缓冲后,如果电网仍然电力不足,则可以启动能长时间供电的备用电源,如抽水蓄能、压缩空气储能等,从而达到不间断供电;而风能、太阳能等绿色新能源发电要求平滑上网,这就需要大规模的储能,保证发出的电力能够平稳地输送到电网,锂电池、钠硫电池就成为良好的选择^[79]。

(4) 促进可再生能源系统的发展

受自然条件限制,可再生能源发电具有很大的随机性,直接并入电网会对系统造成一定的冲击,增加系统不稳定的因素。因此,通过研发高效储能装置及其配套设备,与风电、光伏发电机组容量相匹配,支持充放电状态的迅速切换,确保并网系统的安全稳定已成为可再生能源充分利用的关键。储能技术将在平抑、稳定风能发电或太阳能发电的输出功率和提升新能源的利用价值方面发挥重要作用。风电、光伏等可再生能源发电设备的输出功率会随环境因素变化,储能装置可以及时地进行能量的储存和释放,保证供电的持续性和可靠性。在风力发电中,风速的变化会使原动机输出机械功率发生变化,从而使发电机输出功率产生波动而使电能质量下降。应用储能装置是改善发电机输出电压和频率质量的有效途径,同时增加了分布式发电机组与电网并网运行时的可靠性^[80]。分布式发电系统可以与电网连接,实现向电网的馈电,并可以提供削峰、紧急功率支持等服务。而一些可再生能源分布式发电系统,受环境因素的影响较大,因此无法制订特定的发电规划。如果配置能量储存装置,就可以在特定的时间提供所需的电能,而不必考虑此时发电单元的发电功率,只需按照预先制定的发电规划进行发电。

总之,电力储能技术正朝着转换高效化、能量高密度化和应用低成本化方向发展,其中硅负极材料是发展的方向。通过试验示范和实际运行日趋成熟,在电力系统中发挥出调峰、电压补偿、频率调节、电能质量管理等重要作用,确保了系统安全、稳定、可靠的运行。

6.4 本章小结 (Summary of this chapter)

本章主要介绍了三种电网中常用的储能电池,以及储能电池在电网中的具体应用场景。作为能源革命的关键支撑技术,电化学储能未来发展的前景极其广阔。目前,我国多种电化学储能技术均已进入产业化阶段,还有很多新的储能技术迭代发展。高比容量的锂离子电池是未来电网储能电池的发展方向,石墨负极因其较低的比容量不适合于大规模的电网储能电池,而硅负极作为最有潜力的第二代负极材料,在储能电池领域有着广阔的应用前景。

7 总结与展望

7 Conclusion and Prospect

7.1 总结 (Conclusion)

硅负极材料实用化的过程中存在两个致命问题。一是硅在锂化过程中伴随着巨大的体积膨胀,会造成硅颗粒的破碎、粉化,使其与集流体失去接触,活性物质失活,造成循环容量的急剧下降。二是硅是一种半导体材料,导电率不高。针对上述硅负极存在的两大问题,通过将纳米硅材料与功能碳材料复合,极大的改善了硅材料的缺点。

本文采用 80~100 nm 的硅作为实验的原料,首先对其进行物理表征,观察其形貌及组成,结果表明所采用的纳米硅纯度较高,形状大小均匀,没有明显氧化。然后将纳米硅制备电极,组装电池,测试其循环稳定性和倍率性能,结果表明,纯硅不适合单独作为锂离子电池电极材料。然后将硅材料与碳材料进行复合,把纳米硅粉加入 PVDC 溶液中,磁力搅拌均匀,随后进行高温焙烧,成功制备了 Si@C 复合材料。将其制备电极组装电池,初始放电比容量为 1785.9 mAh g⁻¹,并且在 200 mA g⁻¹ 的电流密度下 100 次循环后容量保持率达到 63%。500 mA g⁻¹ 大电流密度下,放电比容量仍有 764.8 mAh g⁻¹,为初始比容量的 57%,显示出不错的倍率性能。结果表明,与原始纳米硅相比,复合材料的导电碳壳降低了电池阻抗,缓冲了硅的体积变化,提高了电池的循环性能和倍率性能。

为了进一步提高硅碳复合材料的电化学性能,在 Si@C 复合材料的制备的过程中中加入了鳞片石墨,将磁力搅拌改用高能球磨,然后将其放入高温高压反应釜内水热反应,再进行高温焙烧,成功制备了 Si/G@C 复合材料。将其制备电极组装电池,初始放电比容量 1631.6 mAh g⁻¹,并且在 200 mA g⁻¹ 的电流密度下 100 次循环后容量保持率达到 71%,明显高于 Si@C 复合材料。500 mA g⁻¹ 大电流密度下,放电比容量高达 923.6 mAh g⁻¹,倍率性能进一步提升。最后探究了不同硅含量对复合材料电化学性能的影响。其中 Si₃₀/G@C 复合材料具有相对较高的放电比容量和良好的循环稳定性及倍率性能,在 100 圈循环后仍能保持 745.6 mAh g⁻¹ 的放电容量,相应的单周容量衰减率仅为 0.21%,并且在不同电流密度下表现出优异的循环性能。Si₃₀/G@C 复合材料这既保证了复合材料有一个相对较高的容量,又维持了较低的容量衰减率,为大规模储能电池的发展提供了借鉴。

7.2 展望 (Prospective)

硅碳复合材料作为锂离子电池负极材料,展现了良好的循环容量和,但是也存在循环性能较差、库伦效率较低及电极膨胀率较大的问题。在未来的研究工作中,硅碳复合材料应进一步优化结构设计,在保证复合材料优异循环性能、倍率性能的同时,进一步提高复合材料中硅的含量和复合材料的容量,进而加快复合材料的实际应用进程。其中硅含量的占比是一项很有意义的研究课题,本课题中分别试验了四种不同硅含量占比的硅碳复合材料,并给出了不同硅含量的硅碳复合材料的循环性能和倍率性能,这对工业生产中硅含量

的添加量有一定的指导意义。硅碳复合材料应用于全电池中时，硅碳复合材料面临了新的挑战，如何解决极片及电池膨胀带来的安全问题是其获得工业化应用的关键，还有如何提高硅材料在首圈循环中的库伦效率低的问题，这些都是可以通过电解液和负极粘结剂的优化及全电池化成制度的进一步研究，进一步提高含硅全电池的电化学性能，相信不久的将来硅碳复合材料会在储能电池中获得实际应用，锂离子电池也会因纳米级高性能硅碳复合材料的应用而获得能量密度的进一步提升，对于电网来说，大规模储能是未来发展的趋势，加快研发能量密度高、循环寿命长和成本低廉的电池是关键^[81]。

参考文献

- [1] 张治国, 王茹玉. 太阳能利用现状和前景分析[J]. 山东工业技术, 2019, 18(03): 96.
- [2] 金磊, 宋广生. 锂离子电池硅基负极的技术挑战[J]. 通信电源技术, 2019, 36(07): 65-69.
- [3] 林宁. 锂离子电池硅基负极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 北京: 中国科学技术大学, 2016.
- [4] 别依田, 杨军. 锂离子电池硅基负极研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35 (7): 518-527.
- [5] 明海, 明军, 邱景义, 等. 预锂化技术在能源存储中的应用[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(2): 11-21.
- [6] Su X, Wu Q, Li J, et al. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(1): 375-379.
- [7] Yen H, Tsai H, Zhou M, et al. Structurally Defined 3D Nanographene Assemblies Via Botto-up Chemical Synthesis for Highly Efficient Lithium Storage[J]. Advanced Materials, 2016, 28(46): 10250-10256.
- [8] Wang J Z, Zhong C, Chou S L, et al. Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 42(12): 1467-1470.
- [9] Xiang H, Zhang K, Ji G, et al. Graphene/nanosized silicon composites for lithium battery anodes with improved cycling stability[J]. Carbon, 2016, 11(49): 1787-1796.
- [10] Li M Q, Zeng Y. Electrochemical properties of Si-Co-Mn-Al modified graphite sphere composites as negative electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 157(6): A729-A734.
- [11] Xing Y, Cao T, Chen Q, et al. Adsorption of a Polyaromatic Compound on Silica Surfaces from Organic Solvents Studied by Molecular Dynamics Simulation and Afm Imaging[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(9): 5020-5028.
- [12] 陈玮, 聂艳艳, 孙晓刚, 等. 碳化氟化石墨/碳纳米管/纤维素复合纸作为正极的高容量锂氟一次电池. 材料导报, 2019, 33(14): 2293-2298.
- [13] 刘伯男, 徐泉, 褚赓, 等. 锂离子电池高容量硅碳负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(4): 417-421.
- [14] Yun J H, Jeong S k, Nahm K S, et al. Pyrolytic carbon from coffee shells as materials for lithium batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(7): 182-188.
- [15] Choi N S, Profatilova I A, Kim S S, et al. Thermal reactions of lithiated graphite anode in LiPF₆-based electrolyte[J]. Thermochemica Acta, 2018, 480(1): 10-14.
- [16] 曹志颖, 孙红亮, 杨亚洲, 等. 锂离子电池硅碳复合负极材料研究进展[J]. 电源技术, 2018, 42(5): 722-724.
- [17] 杜萍, 高俊奎, 张绍丽. Si/C负极在实际应用中的失效原因分析[J]. 电源技术, 2007, 31(8): 609-613.

- [18] Chan C K, Patel R N. Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes[J]. ACS nano, 2017, 4(3): 1443-1450.
- [19] Kim Y J, Yang H J, Yoon S H. Anthracite as a Candidate for Lithium Ion Battery Anode[J]. Power Sources, 2013, 113(1): 157-165.
- [20] Key B, Hepp A, Kumta N. High Capacity Reversible Silicon Thin Film Anodes for Lithium-ion Batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2015, 6(9): 198-201.
- [21] 沈晓辉, 范瑞娟, 田占元, 等. 锂离子电池硅碳负极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1530-1538.
- [22] 黄祯, 冯国星. 中国科学院高能量密度锂电池研究进展快报[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 172-176.
- [23] Gao B, Bower C, Lorentzen J D, et al. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2015, 327(1-2): 69-75.
- [24] Maranchi J P, Hepp A F, Kumta P N. High Capacity Reversible Silicon Thin Film Anodes for Lithium-ion Batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2014, 6(9): 198-201.
- [25] Shi Y, Guo B, Corr S A, et al. Ordered mesoporous metallic MoO₂ materials with highly reversible lithium storage capacity[J]. Nano letters, 2019, 9(12): 4215-4220.
- [26] 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.
- [27] Liu W R, Guo Z Z, Young W S, et al. Effect of Electrode Structure on Performance of Si Anode in Li-ion[J]. Power Source, 2015, 140(1): 139-144.
- [28] Persson K, Sethuraman V A, Hardwick L J. Lithium Diffusion in Graphitic Carbon[J]. Phys Chem Lett, 2018, (1): 1176-1180.
- [29] 鲁豪祺, 林少雄, 陈伟伦, 等. 锂离子电池硅碳复合材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(4): 595-606.
- [30] Ma C, Zhao Y, Li J. Synthesis and electrochemical properties of artificial graphite as an anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2013, 64(25): 537-556.
- [31] Zhang X, Han S, Fan C, Hard carbon enveloped with graphene networks as lithium ion battery anode[J]. Mater Lett, 2015, 49(13): 259-261.
- [32] Wang W, Fan H F. Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon[J]. Nano Lett, 2017, 13(20): 709-715.
- [33] 李红菊. 锂离子电池球形石墨负极材料倍率性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [34] Ashuri M, He Q, Shaw L L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: Where size, geometry and structure matter[J]. Nanoscale, 2016, 8(1): 74-103.
- [35] 陈素怡, 余林, 孙明等. 锂离子电池硅基负极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2016, 40(11): 2260-2262.

- [36] 郭择良, 伍晖. 锂离子电池硅负极循环稳定性研究进展[J]. 电化学, 2016, 22(5): 499-512.
- [37] Yao B, Zhang J, Kou T, et al. Flexible Electrodes: Paper based Electrodes for Flexible Energy Storage Devices[J]. Advanced Science, 2017, 4(7): 1-32.
- [38] Zhou Z, Xu Y, Liu W, et al. High capacity Si/DC/MWCNTs nanocomposite anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 493(1-2): 563-639.
- [39] Zhou X Y, Tang J J, Yang J, et al. Silicon@carbon hollow core-shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87(10): 663-668.
- [40] Casas C D, Li W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208(1): 74-85.
- [41] 李旭, 孙晓刚, 陈玮, 等. 多孔碳纳米管纸负载中空硅微球作为阳极的高容量锂硅电池[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 307-314.
- [42] Cao X, Chuan X, Li S, et al. Hollow Silica Spheres Embedded in a Porous Carbon Matrix and Its Superior Performance as the Anode for Lithium-Ion Batteries[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2016, 33(2): 110-117.
- [43] Grey C P, Tarascon J M. Sustainability and in situ monitoring in battery development[J]. Nature Materials, 2016, 16(1): 45-56.
- [44] Cao G. Search for better materials for rechargeable electric energy storage[J]. National Science Review, 2017, 45(01): 20-22.
- [45] Chen S, Shen L, Aken P A, et al. Dual-Functionalized Double Carbon Shells Coated Silicon Nanoparticles for High Performance Lithium-Ion Batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29(21): 45-63.
- [46] Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. Power Sources, 2011, 196(1): 13-24.
- [47] Oumellal Y, Delpuech N Z, Mazouzi D, et al. The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries[J]. Mater Chem, 2011, 21(17): 6201-6208.
- [48] 孙学亮, 秦秀娟, 卜立敏等. 锂离子电池碳负极材料研究进展[J]. 有色金属工程, 2011, 63(2): 147-151.
- [49] Szczech J R, Jin S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes[J]. Energy Environ, 2011, 4(1): 56-72.
- [50] Etacheri V, Haik O, Goffer Y, et al. Effect of fluoroethylene carbonate on the performance and surface chemistry of Si-nanowire li-ion battery anodes[J]. Langmuir, 2012, 28(1): 965-976.

- [51] Profatilova I A, Stock C, Schmitz A, et al. Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate[J]. *Power Sources*, 2013, 222(10): 140-149.
- [52] 贾海平. 二次锂离子电池高性能硅基复合电极设计与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2016.
- [53] Zheng Y, Yang J, Wang J, et al. Nano-porous Si/C composites for anode material of lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 52(19): 5863-5867.
- [54] Yang S, Li G, Zhu Q, et al. Covalent binding of Si nanoparticles to graphene sheets and its influence on lithium storage properties of Si negative electrode[J]. *Mater Chem*, 2015, 22(8): 3420-3425.
- [55] Zhou X, Yin Y, Wan L, et al. Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(16): 2198-2200.
- [56] 周冠蔚, 何雨石, 杨晓伟等. 石墨烯及其复合材料在锂离子电池中的应用[J]. *化学进展*, 2012, 24(3): 235-245.
- [57] 卢振明, 赵东林, 刘云芳, 等. 石墨化处理对碳纳米管结构的影响[J]. *材料热处理学报*, 2005, 26(6): 9-11.
- [58] Kim W S, Choi J, and Hong S H. Meso-porous silicon-coated carbon nanotube as anode for lithium-ion battery[J]. *Nano Research*, 2016, 9(7): 2174-2181.
- [59] Wang X L, Han W Q. Graphene enhances Li storage capacity of porous single crystalline silicon nanowires[J]. *Applied Materials*, 2017, 11(2): 3709-3713.
- [60] Wang W, Ruiz I, Guo S, et al. Hybrid carbon nanotube and graphene nanostructures for lithium ion battery anodes[J]. *Nano Energy*, 2014, 3(21): 113-118.
- [61] Xiao Y, Hao D, Chen H, et al. Economical synthesis and promotion of the electrochemical performance of silicon nanowires as anode material in Li-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(5): 1681-1687.
- [62] Brook B W, Bradshaw C A. Key role for nuclear energy in global biodiversity conservation[J]. *Conservation Biology*, 2015, 29(3): 702-712.
- [63] Wang X L, Li G, Seo M H, et al. Carbon-coated silicon nanowires on carbon fabric as self-supported electrodes for flexible lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(11): 9551-9558.
- [64] Chen S Q, Shen L F, Aken P A V, et al. Dual-functionalized double carbon shells coated silicon nanoparticles for high performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21): 605-650.
- [65] 于敬学. 硅和锗基纳米材料的合成及作为锂离子电池负极材料的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

- [66] Maranchi J P, Hepp A F, Evans A G, et al. Interfacial properties of the Si/Cu: active-inactive thin-film anode system for lithium-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(6): A1246-A1253.
- [67] Sehlleier Y H, Dobrowolny S, Xiao L S, et al. High-yield and scalable synthesis of a silicon/aminosilane-functionalized Carbon nanotubes/carbon composite as a high-capacity anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Applied electrochemistry, 2016, 46(2): 229-239.
- [68] 郑重, 袁昕. 电力储能技术应用与展望[J]. 陕西电力, 2014, 42(07): 4-8.
- [69] 余本善, 孙乃达, 焦姣. 储能技术与产业现状及发展趋势[J]. 石油科技论坛, 2017, 45(1): 57-61.
- [70] 李建林, 田立亭, 来小康. 能源互联网背景下的电力储能技术展望[J]. 电力系统自动化, 2015, 39(23): 15-25.
- [71] 李先锋, 张洪章, 郑琼等. 能源革命中的电化学储能技术[J]. 中国科学院院刊, 2019, 12(4): 69-75.
- [72] 何菡娜, 王海燕, 唐有根. 钠离子电池负极材料[J]. 化学进展, 2014, 26(4): 572-581.
- [73] 李建林, 田立亭, 来小康. 能源互联网背景下的电力储能技术展望[J]. 电力系统自动化, 2015, 39(23): 15-25.
- [74] 李建林, 马会萌, 惠东. 储能技术融合分布式可再生能源的现状与发展趋势[J]. 电工技术学报, 2016, 31(14): 11-15.
- [75] 张文亮, 丘明. 储能技术在电力系统中的应用[J]. 电网技术, 2018, 12(07): 1-9.
- [76] 吴贤章, 尚晓丽. 可再生能源发电及智能电网储能技术比较[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(03): 316-320.
- [77] 俞振华. 大容量储能技术的现状与发展[J]. 中国电力企业管理, 2009, 16(19): 26-28.
- [78] 艾欣, 董春发. 储能技术在新能源电力系统中的研究综述[J]. 现代电力, 2015, 32(05): 1-9.
- [79] 周孝信. 能源转型中我国新一代电力系统技术发展趋势[J]. 电气时代, 2018, 14(1): 32-35.
- [80] 杨水丽, 李建林. 电池储能系统参与电网调频的优势分析. 电网与清洁能源, 2013, 29(2): 43-47.
- [81] Zhang W, Chen X, Yong T, et al. Multiwalled carbon nanotube webs welded with Si nanoparticles as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 31(688): 216-224.

作者简历

一、基本情况

姓名：吕文辉 性别：男 民族：汉 出生年月：1995.02 籍贯：山东德州

1. 2013.09-2017.06 济南大学学士
2. 2017.09-2020.06 山东科技大学硕士

二、攻读学位期间发表学术论文情况

1. 吕文辉. 一种加工用二保焊机, 专利号: 2018219312225.

三、攻读学位期间获奖情况

1. 2018 年, 获山东科技大学研究生“新生入学奖学金”
2. 2019 年, 获山东科技大学研究生“学业奖学金”
3. 2020 年, 获山东科技大学研究生“学业奖学金”

四、攻读学位期间研究项目情况

1. 可充放电铝离子电池技术的应用研发与产业化. 青岛市科技创新顶尖人才团队引进计划项目, 编号: 17-2-1-1-zhc, 参加人员。

致 谢

本论文是在孙晓明老师和张国新老师的指导下完成的。孙老师学识渊博、治学严谨、虚怀若谷、平易近人，不仅是我学业上的领路人，更是我做人的楷模。还要感谢张老师对我的课题从选题到研究和撰写论文都倾入了极大的心血，对我的工作和生活都给予了无私的帮助。在此论文完成之际，再次向孙老师和张老师表示衷心的感谢和诚挚的敬意！

感谢实验室的各位同学，感谢他们自始至终的细心指点和无私帮助，使我获益匪浅。大家在实验室共同学习和生活，给我带来了很大的帮助和无尽的快乐。

最后，感谢在百忙之中抽出时间参加论文评阅工作的专家，感谢你们对本论文提出批评和指导意见。

学位论文数据集

关键词*	密级*	中图分类号*	UDC	论文资助
硅碳复合材料；阳极改性；碳包覆；高温热解	公开	TM912	621.3	
学位授予单位名称*	学位授予单位代码*	学位类别*	学位级别*	
山东科技大学	10424	工程硕士	硕士学位	
论文题名*		并列题名*		论文语种*
硅碳复合材料的制备及其锂离子电池负极性能研究		Preparation of Silicon-Carbon Composites and Their Anode Performance for Lithium-ion Batteries		中文
作者姓名*	吕文辉	学号*	201783080032	
培养单位名称*	培养单位代码*	培养单位地址	邮编	
山东科技大学	10424	山东省青岛市	266590	
学科专业*	研究方向*	学制*	学位授予年*	
电气工程	新能源	3 年	2020 年	
论文提交日期*		2020 年 7 月 18 日		
导师姓名*	孙晓明/张国新	职称*	教授/教授	
评阅人	答辩委员会主席*	答辩委员会成员		
	马文忠			
电子版论文提交格式 文本（ <input checked="" type="checkbox"/> ） 图像（ <input type="checkbox"/> ） 视频（ <input type="checkbox"/> ） 音频（ <input type="checkbox"/> ） 多媒体（ <input type="checkbox"/> ） 其他（ <input type="checkbox"/> ）				
推荐格式：application/msword; application/pdf				
电子版论文出版（发布）者	电子版论文出版（发布）地		权限声明	
论文总页数*	78 页			
注：共 33 项，其中带*为必填数据，共 22 项。				

