

无溶剂法低温制备双碳包覆多孔硅碳负极材料及储锂性能研究

易国刚^{1,2}, 吴耀应², 俎喜红²

(1. 广东省南华节能和低碳发展研究院, 广州 510635; 2. 广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 针对锂离子电池硅碳负极体积膨胀大、循环稳定性差、导电性不佳、能耗高等问题, 本研究以纳米硅为活性物质、石墨为导电载体、沥青为碳前驱体、氯化钾为造孔模板剂, 采用绿色节能的无溶剂法在较低温度下制备了多孔硅碳负极材料 P-Si@G@C, 并研究了其作为锂离子电池负极的性能, 对比分析了不同结构硅碳负极的性能差异, 阐明了构效关系。结果表明, 用石墨载体锚定硅纳米颗粒(Si@G), 有利于提高电极材料整体导电性, 加快电子传输速率, 并抑制纳米硅的体积膨胀; 在 Si@G 表面包覆多孔碳壳层, 大大减少了硅的体积膨胀, 并加快了锂离子和电子的传输速率。相比 Si@G 和未造孔的 Si@G@C 硅碳负极材料, P-Si@G@C 负极材料所构建的电池呈现出更优异的电性能。电池的首次库仑效率高达 85.8%; 在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 A·g⁻¹ 电流密度下, 电池比容量分别高达 1403.6、1291.7、1206.1、1093.6、868.4 和 609.5 mAh·g⁻¹, 且比容量恢复率达 98.3%, 倍率性能优异; 在 1.0 A·g⁻¹ 下循环 200 圈仍具有 770.7 mAh·g⁻¹ 的比容量, 表现出优异的长循环稳定性。

关键词: 锂离子电池; 硅碳负极; 双碳包覆; 多孔壳层; 储锂机制

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1379-08

Non-solvent and Low-temperature Preparation of Porous Silicon-carbon Anodes for Enhanced Lithium Storage

YI Guogang^{1,2}, WU Yaoying², ZU Xihong²

(1. Guangdong Nanhua Energy Conservation and Low Carbon Development Institution, Guangzhou 510635, China; 2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To solve the problems of large volume expansion, poor cycling stability, low electrical conductivity and high energy consumption of silicon-anode materials, a porous silicon-carbon anode material (P-Si@G@C) was prepared by a non-solvent low-temperature method with nano-silicon as active substance, graphite as conductive carrier, asphalt as carbon precursor, and potassium chloride as pore-forming agent. Structure and performance of P-Si@G@C anode were systematically studied by comparing with a series of silicon-carbon anodes. The results showed that insertion of silica nanoparticles in graphite matrix (Si@G) could improve the electrical conductivity of the whole material which is beneficial for electron transport, and the graphite matrix could alleviate the volume expansion of silica nanoparticles. Then the porous carbon shell coated on the surface of Si@G greatly reduced the volume expansion of nano-silicon, and improved the diffusion rate of lithium ion and electron transport rate. Compared with

收稿日期: 2025-02-24; 收到修改稿日期: 2025-05-16; 网络出版日期: 2025-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(22378075); 广东省自然科学基金(2023A1515011851)

National Natural Science Foundation of China (22378075); Guangdong Provincial Natural Science Foundation (2023A1515011851)

作者简介: 易国刚(1982-), 男, 正高级工程师. E-mail: tadd.yi@gdnhec.com

YI Guogang (1982-), male, professor. E-mail: tadd.yi@gdnhec.com

通信作者: 俎喜红, 教授. E-mail: xhzu@gdut.edu.cn

ZU Xihong, professor. E-mail: xhzu@gdut.edu.cn

Si@G and unperforated Si@G@C anodes, the P-Si@G@C anode presented the best electrical performance with initial Coulombic efficiency of 85.8%. At the current density of 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, and 5.0 A·g⁻¹, the specific capacities of P-Si@G@C anode were 1403.6, 1291.7, 1206.1, 1093.6, 868.4, and 609.5 mAh·g⁻¹, respectively. Its recovery rate of specific capacity reached 98.3%, displaying excellent rate performance. The specific capacity still remained 770.7 mAh·g⁻¹ after 200 cycles at 1.0 A·g⁻¹, showing good long-cycle stability.

Key words: lithium-ion battery; silicon-carbon anode; dual-carbon coating; porous shell; lithium storage mechanism

石墨作为传统的锂离子电池负极材料,其理论比容量低(372 mAh·g⁻¹),已无法满足市场对高能量密度电池的需求^[1],因此亟须开发出一种能量密度高、安全性好、环保无污染的锂离子电池负极材料。近年来,硅基负极材料因具有理论容量高(4200 mAh·g⁻¹)、工作电位低(0.2~0.4 V)、安全性能好和储量丰富等优点而得到广泛关注,是最有望大规模应用的下一代锂离子电池负极材料^[2]。然而,硅的本征导电率低,体积膨胀大(>300%),导致固体电解质界面(SEI)膜反复形成和电极材料坍塌,甚至电极材料从集流体中脱落,从而造成倍率性能和循环稳定性差^[3-4]。目前,解决硅基负极电导率低、体积膨胀大等问题的方法主要包括硅基材料纳米化、硅碳复合等^[5-10]。构建纳米片、纳米颗粒和多孔结构等纳米级结构硅材料,通过降低颗粒尺寸来有效缩短电子和离子传输路径,减小体积变化时的内应力,避免结构破裂或粉碎,进而提高循环稳定性。然而,单纯硅纳米化仍无法有效缓解嵌锂/脱锂过程中的体积膨胀和硅本征导电率低的问题^[11]。碳基材料在嵌锂/脱锂过程中体积变化小、循环稳定性好、导电性优异、成本低,而且与硅化学性质相近,故碳材料是改善硅负极稳定性的理想选择^[12-14]。

目前,许多研究致力于构建高性能锂离子电池硅碳负极材料,常见结构包括核壳结构^[15]、蛋黄壳结构^[16-18]、多孔结构^[19]、嵌入结构^[20-22]等。核壳结构硅碳负极材料通过在硅颗粒表面形成碳包覆层,有效减轻硅颗粒在充放电过程中的体积膨胀,并有效抑制硅和电解液之间的不良反应,有利于形成稳定的 SEI 膜,提高电池首次库仑效率^[5]。但单一的碳壳层尚无法长时间承受嵌锂/脱锂过程中体积变化带来的内应力^[4, 15]。蛋黄壳结构通过在硅和碳层之间预留一定空间作为缓冲层,可有效减轻硅体积膨胀产生的机械应力,进而抑制长循环过程中电极材料坍塌^[23],但碳壳层厚度和结构设计、预留空腔大小、振实密度以及蚀刻工艺等方面仍需深入研究。多孔硅碳复合材料可很好地缓冲硅体积膨胀产生的机械应力,在解决硅材料体积膨胀方面效果显著。

然而,多孔硅碳负极材料通常需利用中间模板制备,用氢氟酸(HF)蚀刻硅和二氧化硅,得到多孔结构^[19, 24-27]。HF 有毒且腐蚀性极强,大大增加了操作难度和制备成本。此外,也可以通过喷雾干燥工艺和镁热还原法制备微米级多孔硅碳复合材料(M-pSi@C)并将其作为锂离子电池负极^[19]。然而,该制备过程复杂,包括喷雾干燥和镁热还原等多个步骤,并且使用 HF 刻蚀得到多孔碳,危险性高,难以工业化^[12]。多孔硅碳复合材料还可通过低熔点元素(如硫)挥发来构建,但会带来环境污染。这些方法普遍存在制备工艺复杂、成本高和环境污染等一系列问题,极大限制了硅碳复合材料的大规模工业化应用,亟需开发工艺简单、成本低廉、绿色低碳且电化学性能优异的多孔硅碳复合材料制备方法。

本研究利用纳米硅为活性物质,石墨为导电载体锚定纳米硅颗粒,并以价格低廉的沥青为碳前驱体,绿色价廉的氯化钾为造孔模板剂,通过球磨煅烧制备了双碳包覆多孔硅碳复合材料,对比研究了其作为锂离子电池负极的电性能,得到了最佳的无溶剂制备工艺,并揭示了其储能机制和构效关系。

1 实验方法

1.1 试剂

硅粉由上海麦克林有限公司提供,平均粒径为 30 nm。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯)由上海阿拉丁股份有限公司提供。沥青、石墨、羧甲基纤维素(C₈H₁₅NaO₈, M_w=2000)和铜箔由东莞科路得新能源有限公司提供。氯化钾(KCl, 分析纯)由上海阿拉丁股份有限公司提供。氮气(纯度>99.999%)由广州粤佳气体有限公司提供。

1.2 纳米 Si 的活化

称量 2.5 g CTAB,溶于 250 mL 去离子水中。加入 1.0 g 硅粉后,搅拌溶液,超声 30 min,真空过滤,在 60 °C 干燥 12 h,得到带正电的活性纳米 Si。

1.3 Si@G 和 Si@G@C 复合材料的制备

将 1 g 活性纳米 Si 与 0.5 g 石墨均匀混合,球磨

后得到 Si@G 复合材料。其中,球磨罐、球磨珠的材质为天然玛瑙,球磨珠的直径为 5~8 mm,固体粉末与球磨珠的质量比为 1:25,以 550 r/min 转速球磨 5 h(以下均使用相同球磨条件)。

将 1.5 g Si@G 复合材料与 1.0 g 沥青混合均匀,球磨后所得产物在 N₂ 气氛下以 5 °C·min⁻¹ 速率升温至 650 °C 并退火 3 h。材料冷却至室温后,用去离子水、无水乙醇洗涤数次,在 60 °C 干燥 12 h,得到外碳层未造孔的 Si@G@C 复合材料。

1.4 多孔 Si@G@C(P-Si@G@C)复合材料的制备

将 1.5 g Si@G 复合材料、1.0 g 沥青(软化点 287 °C)和 2 g KCl 混合均匀,球磨后所得产物在 650 °C 的 N₂ 气氛下煅烧 3 h,升温速率为 5 °C·min⁻¹。材料冷却至室温后,用去离子水水洗除去 KCl,真空抽滤,将固体产物在 60 °C 干燥 12 h,得到 KCl 造孔的 P-Si@G@C 复合材料。

1.5 材料表征

采用 Hitach SU8220 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 Thermo Scientific Talos F200X 型场发射透射电子显微镜(TEM)表征材料的微观形貌。采用 Thermo Fisher Scientific DXR 型激光拉曼分析仪、Thermo Fisher Scientific Escalab 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)、Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)、耐驰仪器制造有限公司 STA449F5 型同步热重分析仪表征材料的物相结构及化学组成。采用 Micromeritics Instrument Corporation ASAP 2460 型比表面积分析仪表征材料比表面积和孔径。

1.6 半电池组装与电化学性能测试

将所制备的负极活性材料、导电炭黑(Super P)、羧甲基纤维素以 7:2:1 的质量比混合均匀,加入去离子水,研磨后得到均匀流动的浆料。用无水乙醇擦拭玻璃基底、涂布器、铜箔。在玻璃基底喷洒无水乙醇后,将干净的铜箔平铺其上。使用间隙为 100 μm 的涂布器将浆料均匀涂布在铜箔上。涂布好的电极片在 80 °C 干燥 10 h,使用极片冲片机冲压,得到 φ12 mm 的圆形极片。称量质量后,将电极片转移至手套箱内备用。电极片负载的活性材料质量为 1.0~1.5 mg。

在氩气保护的手套箱中,采用制备的电极片为工作电极,金属锂为对电极,聚丙烯为隔膜,碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)的混合液(EC:DEC=1:1(体积比),FEC 的体积分数为 10%)为电解液,组装 CR2032 扣式电池。将封装好的扣式电池静置数小时,采用 Bio-Logic(VMP-3e 型)、深圳新威尔电子有限公司 CT-

4008T-5V10MA-164 电池测试系统测试阻抗、循环伏安(CV)、倍率、长循环等电化学性能。

2 结果与讨论

2.1 P-Si@G@C 复合材料的制备与表征

为抑制纳米硅体积膨胀并提高电极材料导电性,进而提升电极材料的倍率性能和循环稳定性,本研究采用图 1(a)所示的技术路线制备了双碳包覆多孔硅碳负极材料 P-Si@G@C。首先,利用石墨为导电载体,通过无溶剂球磨技术将 CTAB 活化后的纳米硅嵌入石墨基体制得 Si@G 复合材料,从而抑制了纳米硅体积膨胀并提升电极材料导电性。然后,基于沥青软化点低的特点,将沥青/KCl 混合物在无溶剂情况下利用球磨产生的热量软化沥青使其产生流动性,进而均匀包裹 Si@G 表面。在 650 °C N₂ 气氛下煅烧 3 h(比传统方法煅烧温度低、时间短)后,再用去离子水清洗以除去 KCl,制得多孔碳外壳层。在抑制纳米硅体积膨胀的同时,可阻止纳米硅与电解液接触,避免反复形成 SEI 膜,进而提高电池倍率性能和可逆容量。所形成的纳米孔还可缓解硅体积膨胀产生的内应力,并有利于锂离子扩散和电解质渗透。因此,该制备方法简单,无需大量溶剂,碳源廉价易得,极具工业化应用前景。图 1(b)是纳米硅镶嵌于石墨并进一步用沥青包覆煅烧所得 Si@G@C 复合材料的 SEM 照片。由图可知, Si 纳米颗粒均匀镶嵌在块状石墨上,外表面包覆了均匀致密的碳层。图 1(c)是采用 KCl 造孔制备的多孔外碳层包覆的 P-Si@G@C,其内部纳米硅均匀镶嵌于石墨上,外层为多孔碳壳层。

通过 TEM 和高分辨率 TEM(HRTEM)表征 P-Si@G@C 复合材料的形貌和微观结构。如图 2(a, b)所示,镶嵌于石墨表面的纳米硅被沥青衍生碳紧密包覆,且纳米硅高度结晶,晶格间距为 0.31 nm 的晶格条纹对应 Si 的(111)晶面,与文献[28-29]报道一致。晶体硅的选区电子衍射(SAED)图像也证实了硅的存在^[30],衍射环对应硅(111)、(220)、(311)晶面(图 2(c)),表明最终产物 P-Si@G@C 中的纳米硅为多晶结构。根据图 2(d~h)的 TEM 照片和 EDS 元素分布图可知,元素硅呈纳米粒子状分布于碳壳层内,而碳、氧、氮元素均匀分布并包裹纳米硅,其中,氮元素来源于沥青材料,进一步证明了镶嵌于石墨表面的纳米硅被沥青衍生碳紧密包覆。

进一步通过 XRD、拉曼光谱等研究 Si@G、Si@G@C 和 P-Si@G@C 三种硅碳负极材料的组成和晶体结构。图 3(a)显示所有样品在 2θ=28.5°、

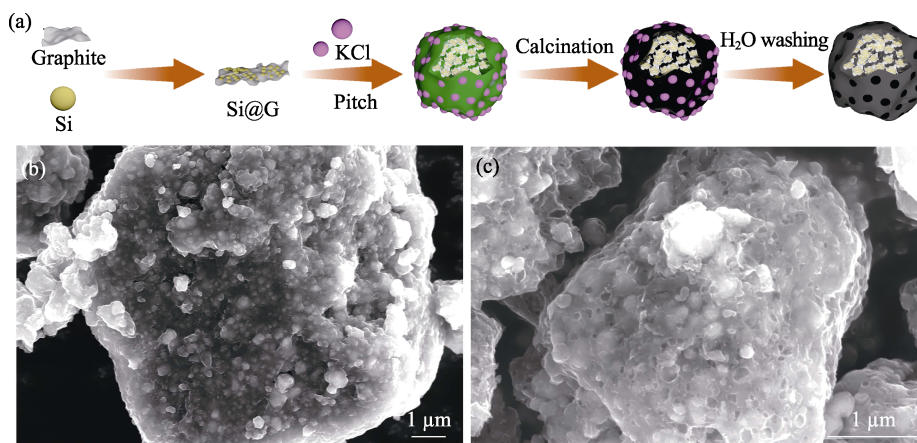


图 1 (a) P-Si@G@C 复合材料的制备示意图; (b) Si@G@C 和(c) P-Si@G@C 复合材料的 SEM 照片
Fig. 1 (a) Schematic of preparation of P-Si@G@C composite; (b, c) SEM images of (b) Si@G@C and (c) P-Si@G@C

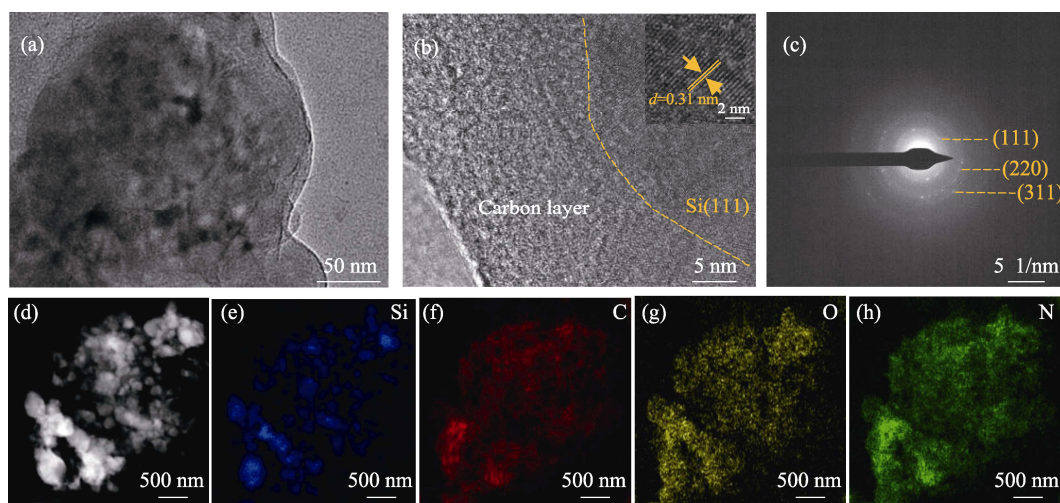


图 2 P-Si@G@C 的(a) TEM 照片、(b) HRTEM 照片、(c) SAED 图像、(d-h) TEM 照片及 EDS 元素分布图

Fig. 2 (a) TEM image, (b) HRTEM image, (c) SAED pattern, (d-h) TEM image and their corresponding EDS elemental maps of P-Si@G@C

47.3°、56.2°、69.2°和 76.4°处有衍射峰, 分别对应立方硅晶体(JCPDS-27-1402)的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面^[28]。Si@G、Si@G@C、P-Si@G@C 样品在 $2\theta = 26.9^\circ$ 处的衍射峰对应石墨(JCPDS-41-1487)的(002)晶面。Si@G@C 和 P-Si@G@C 的石墨衍射峰强度低于 Si@G, 这意味着 Si@G 复合材料被沥青衍生的无定形碳均匀包裹, 削弱了石墨的衍射峰强度。为了探索硅碳复合材料中碳材料的石墨化程度, 测试了 Si@G@C、P-Si@G@C 的拉曼光谱图(图 3(b))。517 和 955 cm^{-1} 附近的峰与 Si 相关, 1380 和 1595 cm^{-1} 处的峰对应无定形碳(D 峰)和石墨(G 峰)^[31]。Si@G@C 和 P-Si@G@C 的 I_D/I_G (D 峰和 G 峰的强度比)分别为 0.99 和 1.00。两者的石墨化程度接近, 说明使用 KCl 对复合材料的石墨化程度无影响。图 3(c)是 Si@G、Si@G@C 和 P-Si@G@C 复合材料的热重曲线。将样品在空气气氛中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下样品质量略微减小, 这是由水分蒸发而

引起。在 $500\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重归因于样品中无定形碳或石墨发生燃烧, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 后样品质量基本保持不变。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 后样品质量略有增加, 这是由于纳米硅颗粒被部分氧化。通过计算可知, Si@G、Si@G@C 和 P-Si@G@C 中碳含量分别为 16.94%、43.95%和 44.77%, Si 含量分别为 83.06%、56.05%和 55.23%。P-Si@G@C 复合材料中硅含量略微降低, 可能是水洗造孔过程引起的。图 3(d)是 Si@G@C 和 P-Si@G@C 复合材料的 N_2 吸附/解吸曲线, 插图是二者的孔径分布图。由图可知, P-Si@G@C 的比表面积远大于 Si@G@C。Si@G@C 表面几乎无孔, P-Si@G@C 表面主要以微孔和介孔为主, 伴有少量大孔。通过对比可知, 去除模板剂 KCl 后 P-Si@G@C 形成了丰富的孔隙结构。高孔隙率有利于锂离子扩散和缓解 Si 在充放电过程中体积变化产生的内应力, 进而抑制因体积膨胀引起的电极材料坍塌^[32]。图 4 是 P-Si@G@C 复合材料的 XPS 全谱图及其 Si、C、O 高分辨 XPS 谱图。由图 4(a)

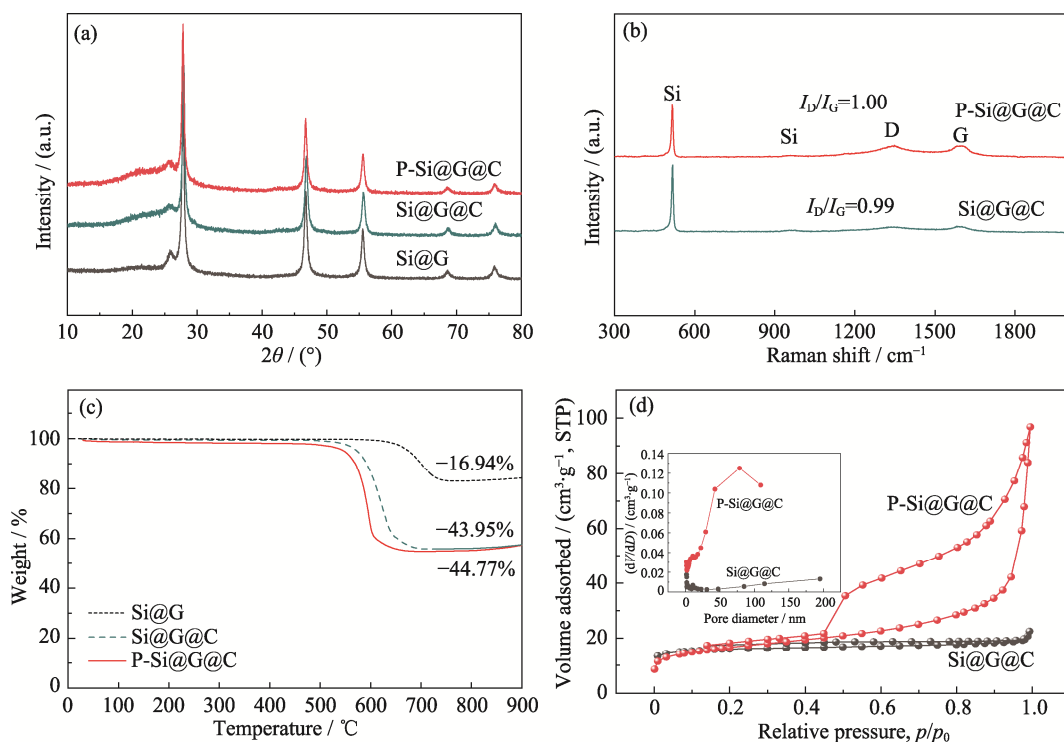


图3 不同复合材料的结构表征

Fig. 3 Structure characterization of different composite materials

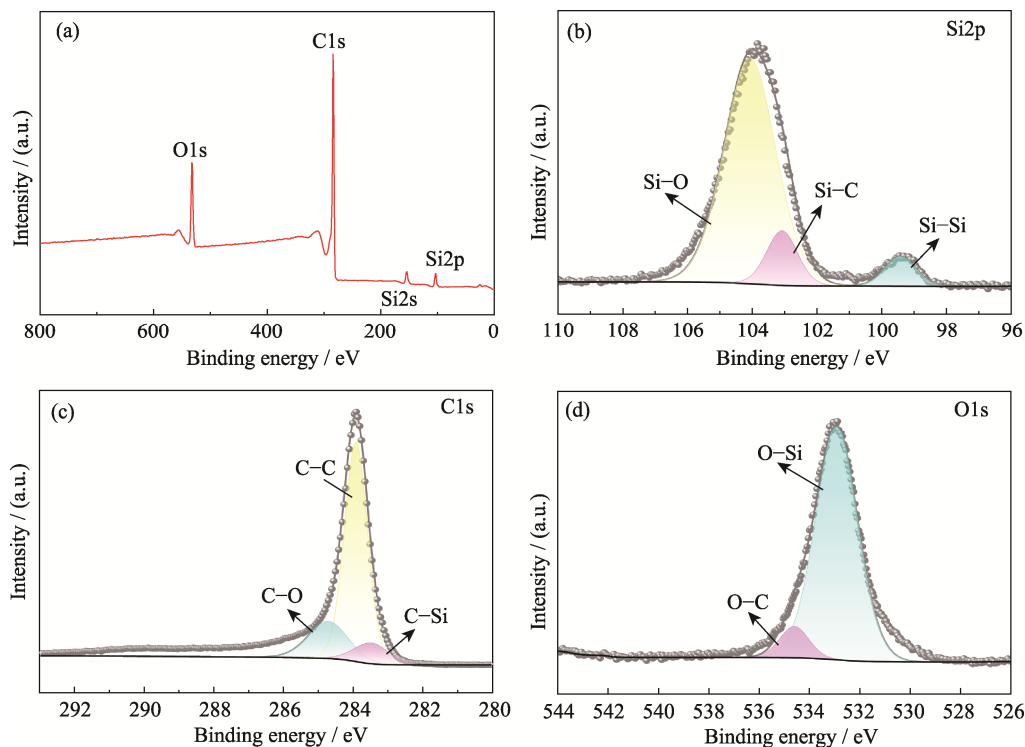
(a) XRD patterns; (b) Raman spectra; (c) Thermogravimetric curves; (d) N₂ adsorption-desorption isotherms

图4 P-Si@G@C 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of P-Si@G@C

(a) Total; (b) Si2p; (c) C1s; (d) O1s

可清晰看到 Si、C、O 元素的信号峰。在图 4(b) Si2p 高分辨 XPS 谱图中, 99.3 eV 处的峰归因于 Si-Si 键, 103.1 eV 处的峰归因于 Si-C 键, 104.2 eV 处的峰归

因于 Si-O 键^[33]。少量存在的 Si-C 键归因于硅和石墨在球磨过程中相互作用, 将纳米硅紧密嵌入石墨中。存在 Si-O 键说明暴露在空气中的硅表面发生了

轻微氧化^[34]。在图 4(c) C1s 高分辨 XPS 谱图中, 283.4、283.9、284.7 eV 分别对应 C-Si、C-C、C-O 键的信号峰^[35]。类似地, 在图 4(d) O1s 高分辨 XPS 谱图中, 532.9、534.6 eV 分别对应 O-Si、O-C 键的信号峰。没有观察到 K 和 Cl 元素的信号峰, 说明 KCl 模板已被水洗除去。

2.2 P-Si@G@C 复合负极材料的电化学性能

图 5(a)是 P-Si@G@C 电池前四个循环的 CV 曲线。在首圈阴极扫描过程中, 0.70 V 附近出现一个宽还原峰, 这归因于 SEI 膜的形成过程^[36]。该宽峰在随后的曲线中消失, 说明 SEI 膜形成后保持稳定。在首圈 CV 曲线中, 0.01 V 附近的阴极峰归因于 Si 和 Li 合金化过程, 具体反应方程式为:



在第 2 至第 4 圈 CV 曲线中, 0.20 V 处出现了新的阴极峰, 对应非晶硅与锂形成硅锂合金过程。在阳极扫描过程中, 0.30 和 0.50 V 处出现的阳极峰是 Li-Si 合金转变为非晶 Si 的过程^[37]。随着 CV 循环次数的增加, 峰面积逐渐增大, 表明电极材料在嵌锂/脱锂过程中被逐步活化^[38]。图 5(b)是 P-Si@G@C 电池前三圈的充放电曲线。在首次充放电过程中, 放电比容量为 $1562.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电比容量为 $1340.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库仑效率高达 85.8%。图 5(c)

是 Si@G、Si@G@C、P-Si@G@C 电池的倍率性能。随着电流密度逐渐增大, 电池的比容量相应降低。P-Si@G@C 电池具有最佳的倍率性能, 在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比容量高达 1403.6、1291.7、1206.1、1093.6、868.4 和 609.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度恢复到 0.2 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比容量恢复到 1269.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 比容量恢复率达 98.3%, 表明 P-Si@G@C 具有良好的结构稳定性和充放电可逆性。相比而言, 无孔的 Si@G@C 呈现出相对较低的容量恢复能力, 这是由光滑致密的沥青衍生外碳层阻碍了锂离子的扩散而引起。三种电池在 0.01 Hz~100 kHz 的 EIS 谱图(图 5(d))中, 在相对高频区范围内为半圆, 在低频区范围内为倾斜的直线。由高频区的半圆计算得到 Si@G、Si@G@C、P-Si@G@C 的电荷转移阻抗 R_{ct} 分别为 75.8、68.4 和 49.1 Ω , 表明 P-Si@G@C 比 Si@G、Si@G@C 具有更快的电子传递速率, 故引入石墨提高了复合材料的导电性。在低频区, 三种电极材料的斜率均大于 45° , 表明低频区锂离子传输受电解液和电极材料内部控制。其中, 无孔的 Si@G@C 电极材料的斜率相对较大, 且其低频区的实部阻抗急剧上升, 理论上与其光滑致密的外碳层不利于锂离子在电极材料内部扩散有关。相比而言, P-Si@G@C 电极材料的斜率相对较小, 表明多孔外碳层结构可以缩短

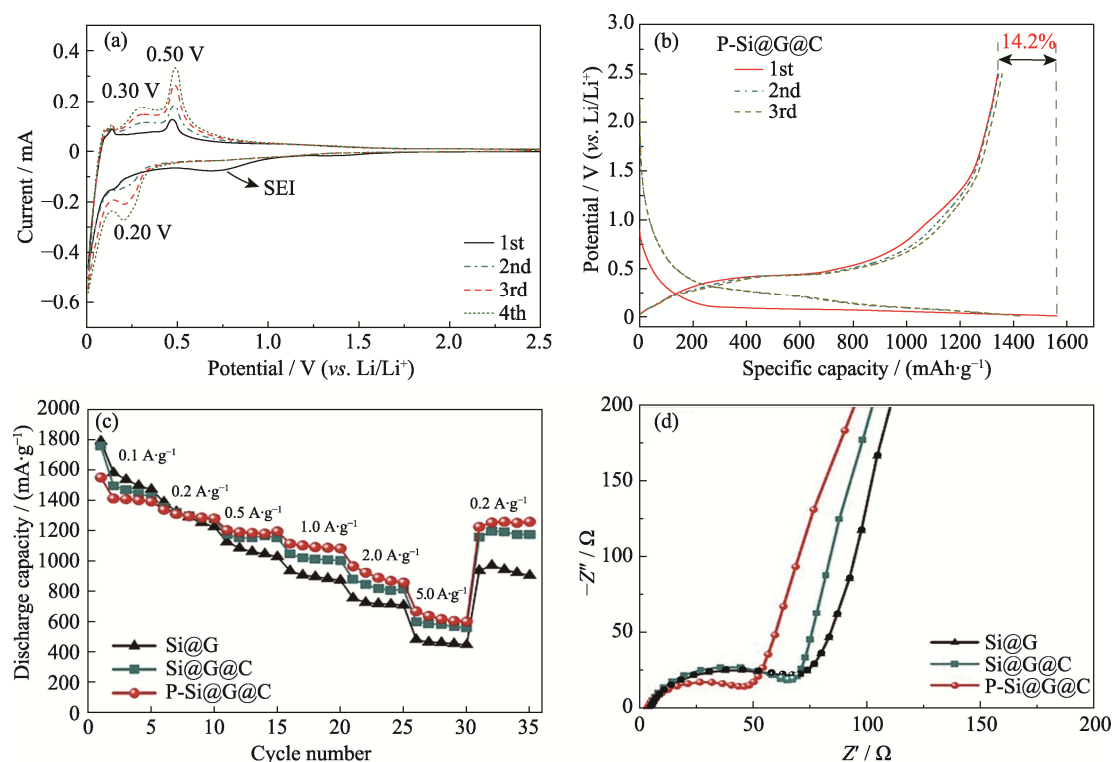


图 5 不同负极材料电池的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of batteries with different anode materials

(a) CV curves of initial 4 cycles of P-Si@G@C battery; (b) Charging-discharging curves of initial 3 cycles of P-Si@G@C battery; (c) Rate performances and (d) EIS spectra of Si@G, Si@G@C and P-Si@G@C batteries

离子/电子传输路径, 提高锂离子传输速率, 有利于提升电极材料的倍率性能^[39-40]。

为进一步研究多孔结构和热解碳对电极材料储锂性能的影响, 在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下研究了 Si@G、Si@G@C、P-Si@G@C 电池的循环稳定性。如图 6(a)所示, 在循环 100 圈后, 三种电池的比容量大小顺序为 $\text{Si@G} < \text{Si@G@C} < \text{P-Si@G@C}$, 分别为 507.6 、 675.2 、 $903.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为石墨和沥青热解碳组成的双碳包覆协同抑制了硅的体积膨胀, 而氯化钾作为造孔模板剂制备的多孔结构可以缓解 Si 体积膨胀产生的内应力, 进而抑制电极材料坍塌, 确保了多孔硅碳复合电极材料的结构完整性。图 6(b)为 P-Si@G@C 电池在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的长循环稳定性。经过 200 圈长循环后, P-Si@G@C 电池仍能保持 $770.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 比 Si@G@C 电池循环 100 圈时的比容量高 $95.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 比石墨负极的理论比容量高 1 倍多。

3 结论

本研究开发了一种适合大规模制备和商业化应用的无溶剂双碳包覆多孔硅碳负极 P-Si@G@C 的

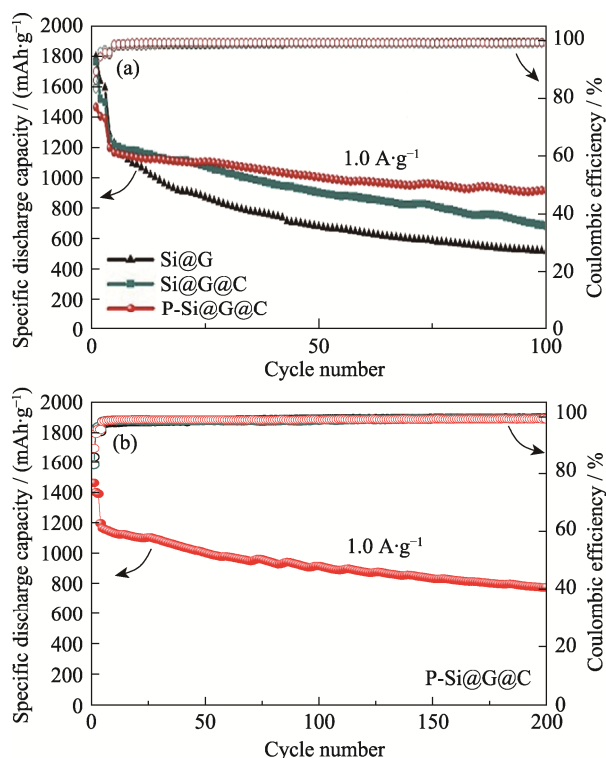


图 6 (a) Si@G、Si@G@C 和 P-Si@G@C 电池在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 100 圈的循环性能; (b) P-Si@G@C 电池在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 200 圈的长循环性能

Fig. 6 (a) Cycling performances of Si@G, Si@G@C and P-Si@G@C batteries at $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ for 100 cycles; (b) Long cycling performance of P-Si@G@C battery at $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ for 200 cycles

无溶剂制备方法, 该方法具有绿色低碳、成本低廉等优势。选用石墨为导电载体和基材, 通过球磨法将高理论容量的纳米硅嵌入石墨以抑制纳米硅的体积膨胀并提高电极材料整体导电性, 再利用易石墨化且成本低廉的沥青与环保无毒的氯化钾造孔剂共混球磨并高温煅烧, 形成多孔碳壳层包覆 Si@G, 进而制备了双碳包覆多孔硅碳复合材料 P-Si@G@C。

1) 该硅碳负极材料的多孔外碳层具有丰富的孔隙。一方面可缓解硅体积膨胀产生的内应力, 避免电极材料坍塌, 增强电极材料循环稳定性; 另一方面该多孔外碳层可缩短锂离子的扩散距离和电子传输路径, 提升电极材料的倍率性能。

2) 制备的 P-Si@G@C 多孔硅碳负极材料表现出高达 85.8% 的首次库仑效率, 在 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 200 圈仍有 $770.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量, 明显优于 Si@G 和 Si@G@C 硅碳负极材料。

3) 相比 Si@G 和 Si@G@C 硅碳负极材料, P-Si@G@C 多孔硅碳负极呈现更佳的倍率性能, 尤其是在大电流密度下, 具有一定的快充特性, 且具有良好的结构稳定性和容量恢复能力。

本研究为无溶剂法制备高容量硅碳负极材料提供了一种工艺简单、成本低廉、绿色低碳的策略, 为开发高稳定、高容量的硅碳负极提供了有效的绿色低碳且节能的途径。

参考文献:

- [1] DING J W, JI D F, YUE Y Z, *et al.* Amorphous materials for lithium-ion and post-lithium-ion batteries. *Small*, 2024, **20**(5): 2304270.
- [2] JELLA G, PANDA D K, SAPKOTA N, *et al.* Electrochemical performance of polymer-derived silicon-oxycarbide/graphene nanoplatelet composites for high-performance Li-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2023, **15**(25): 30039.
- [3] KIM M J, LEE I, LEE J W, *et al.* A novel structured Si-based composite with 2D structured graphite for high-performance lithium-ion batteries. *Small*, 2024, **20**: 2405005.
- [4] SUN L, LIU Y X, SHAO R, *et al.* Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2022, **46**: 482.
- [5] LI P, ZHAO G, ZHENG X, *et al.* Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications. *Energy Storage Mater.*, 2018, **15**: 422.
- [6] LIU W J, SU S X, WANG Y, *et al.* Constructing a stable conductive network for high-performance silicon-based anode in lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2024, **16**: 10703.
- [7] SHI H F, ZHANG W Y, WANG D H, *et al.* Facile preparation of silicon/carbon composite with porous architecture for advanced lithium-ion battery anode. *J. Electroanal. Chem.*, 2023, **937**: 117427.
- [8] LI H, YAO B H, LI M, *et al.* Three-dimensional carbon nanotubes buffering interfacial stress of the silicon/carbon anodes for long-cycle lithium storage. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2024, **16**: 53665.
- [9] GAO J F, LIU Y, CHEN J Q, *et al.* Fabrication of honeycomb-like amorphous carbon-encapsulated Si nanoparticles/graphene composite

- for superior lithium storage. *J. Energy Storage*, 2023, **74**: 109351.
- [10] GAO Y J, SONG S S, HE F, *et al.* Controllable synthesis of hollow dodecahedral Si@C core-shell structures for ultrastable lithium-ion batteries. *Small*, 2024, **20**: 2406489.
- [11] LI X Z, ZHANG M, YUAN S X, *et al.* Research progress of silicon/carbon anode materials for lithium-ion batteries: structure design and synthesis method. *ChemElectroChem*, 2020, **7**: 4289.
- [12] LUO W, CHEN X Q, XIA Y, *et al.* Surface and interface engineering of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**: 1701083.
- [13] SU N, QIU J S, WANG Z Y. F-doped carbon coated nano-Si anode with high capacity: preparation by gaseous fluorination and performance for lithium storage. *J. Inorg. Mater.*, 2023, **38(8)**: 947.
- [14] HU M F, HUANG L P, LI H, *et al.* Research progress on hard carbon anode for Li/Na-ion batteries. *J. Inorg. Mater.*, 2024, **39(1)**: 32.
- [15] MA Q, ZHAO Z, ZHAO Y, *et al.* A self-driven alloying/dealloying approach to nanostructuring micro-silicon for high-performance lithium-ion battery anodes. *Energy Storage Mater.*, 2021, **34**: 768.
- [16] ZHANG L, HUANG Q, LIAO X, *et al.* Scalable and controllable fabrication of CNTs improved yolk-shelled Si anodes with advanced in operando mechanical quantification. *Energ. Environ. Sci.*, 2021, **14(6)**: 3502.
- [17] TAO H, FAN L Z, SONG W L, *et al.* Hollow core-shell structured Si/C nanocomposites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2014, **6(6)**: 3138.
- [18] LIU N, LIU J, JIA D, *et al.* Multi-core yolk-shell like mesoporous double carbon-coated silicon nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, **18**: 165.
- [19] SU H, LI X, LIU C, *et al.* Scalable synthesis of micrometer-sized porous silicon/carbon composites for high-stability lithium-ion battery anodes. *Chem. Eng. J.*, 2023, **451**: 138394.
- [20] SUN Y Q, ZU X H, LIU B W, *et al.* Low-cost integrated silicon-carbon anode based on Si-Cu bonds and asphalt-derived carbon towards high-performance lithium-ion battery. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, **6**: 11376.
- [21] KONG X, XI Z, JIANG Y, *et al.* Fe-NC decorated fibrous network-wrapped biomass SiO_x/C with gradient conductive structure for high performance Li-ion battery anodes. *Chem. Eng. J.*, 2023, **477**: 147178.
- [22] PEI Y, WANG Y, CHANG A Y, *et al.* Nanofiber-in-microfiber carbon/silicon composite anode with high silicon content for lithium-ion batteries. *Carbon*, 2023, **203**: 436.
- [23] HU L, LUO B, WU C, *et al.* Yolk-shell Si/C composites with multiple Si nanoparticles encapsulated into double carbon shells as lithium-ion battery anodes. *J. Energy Chem.*, 2019, **32**: 124.
- [24] ZHANG L, HU X, CHEN C, *et al.* In operando mechanism analysis on nanocrystalline silicon anode material for reversible and ultrafast sodium storage. *Adv. Mater.*, 2017, **29**: 1604708.
- [25] ZHAO M, MCCORMACK A, KESWANI M. The formation mechanism of gradient porous Si in a contactless electrochemical process. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4(19)**: 4204.
- [26] DONG H, FU X, WANG J, *et al.* In-situ construction of porous Si@C composites with LiCl template to provide silicon anode expansion buffer. *Carbon*, 2021, **173**: 687.
- [27] CHAE S, XU Y, YI R, *et al.* A micrometer-sized silicon/carbon composite anode synthesized by impregnation of petroleum pitch in nanoporous silicon. *Adv. Mater.*, 2021, **33(40)**: 2103095.
- [28] MU T, ZUO P, LOU S, *et al.* A two-dimensional nitrogen-rich carbon/silicon composite as high performance anode material for lithium ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2018, **341**: 37.
- [29] LI X, YANG D, HOU X, *et al.* Scalable preparation of mesoporous silicon@C/graphite hybrid as stable anodes for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2017, **728**: 1.
- [30] SHIN H J, HWANG J Y, KWON H J, *et al.* Sustainable encapsulation strategy of silicon nanoparticles in microcarbon sphere for high-performance lithium-ion battery anode. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8(37)**: 14150.
- [31] LI P, HWANG J Y, SUN Y K. Nano/microstructured silicon-graphite composite anode for high-energy-density Li-ion battery. *ACS Nano*, 2019, **13(2)**: 2624.
- [32] ZHANG H, ZHANG X, JIN H, *et al.* A robust hierarchical 3D Si/CNTs composite with void and carbon shell as Li-ion battery anodes. *Chem. Eng. J.*, 2019, **360**: 974.
- [33] WEI Q, CHEN Y M, HONG X J, *et al.* Novel bread-like nitrogen-doped carbon anchored nano-silicon as high-stable anode for lithium-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **511**: 145609.
- [34] XIN X, ZHOU X, WANG F, *et al.* A 3D porous architecture of Si/graphene nanocomposite as high-performance anode materials for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2012, **22(16)**: 7724.
- [35] PAN Q, ZUO P, LOU S, *et al.* Micro-sized spherical silicon@carbon@graphene prepared by spray drying as anode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2017, **723**: 434.
- [36] FU L, XU A, SONG Y, *et al.* Pinecone-like silicon@carbon microspheres covered by Al₂O₃ nano-petals for lithium-ion battery anode under high temperature. *Electrochim. Acta*, 2021, **387**: 138461.
- [37] GAO R, TANG J, YU X, *et al.* In situ synthesis of MOF-derived carbon shells for silicon anode with improved lithium-ion storage. *Nano Energy*, 2020, **70**: 104444.
- [38] LU J, LIU S, LIU J, *et al.* Millisecond conversion of photovoltaic silicon waste to binder-free high silicon content nanowires electrodes. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(40)**: 2102103.
- [39] LIU G X, TIAN J X, WAN J, *et al.* Revealing the high salt concentration manipulated evolution mechanism on the lithium anode in quasi-solid-state lithium sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61(12)**: e202212744.
- [40] ZHANG J H, LIU G X, ZHAI P B, *et al.* Stabilizing the interface of Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ and lithium electrodes via an interlayer strategy in solid-state batteries. *Chem. Comm.*, 2025, **61(14)**: 2949.