

# 硅/石墨烯/碳复合材料的制备及其储锂性能研究

浦旭清<sup>1</sup> 王开松<sup>1</sup> 王佳磊<sup>1</sup> 谢 宇<sup>1</sup> 陈介民<sup>2</sup> 沈 超<sup>2</sup> 许 宁<sup>2\*</sup> 岳 鹿<sup>3\*</sup>

(1.安徽理工大学机械工程学院,淮南 232001;2.盐城工学院机械工程学院,盐城 224051;  
3.江苏省新型环保重点实验室,盐城 224051)

**摘 要** 通过氧化、PDDA-PSS-PDDA 改性、包覆石墨烯、复合对苯二胺、800℃碳化,从而制得硅/石墨烯/碳复合材料,并对其形貌及性能进行了研究。结果表明,石墨烯含量为 200mL 时,制备的复合材料作为锂离子电池负极材料表现出良好的电化学性能,首次可逆充电比容量为 957.2mAh/g,循环 100 次后,比容量可稳定在 761.0mAh/g。

**关键词** 改性,石墨烯,锂离子电池,电化学性能

## Preparation and Li storage property of Si/graphene/C composite

Pu Xuqing<sup>1</sup> Wang Kaisong<sup>1</sup> Wang Jiale<sup>1</sup> Xie Yu<sup>1</sup> Chen Jiemin<sup>2</sup> Shen Chao<sup>2</sup>  
Xu Ning<sup>2</sup> Yue Lu<sup>3</sup>

(1.Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001;2.Yancheng Institute of  
Technology, Yancheng 224051;3.Key Laboratory for Advanced Technology in Environment  
Protection of Jiangsu Province, Yancheng 224051)

**Abstract** Silicon/graphene/carbon composites were prepared by oxidation, PDDA-PSS-PDDA modification, graphene cladding, ursol compounding and carbonization at 800℃. The structure and performance of composites were studied. The results showed that when the graphene content was 200mL, the composites had good electrochemical performance as cathode material for lithium ion batteries. The first discharge capacity of composite was 957.2mAh/g, and after 100 cycles it remained the capacity of 761.0mAh/g.

**Key words** modification, graphene, lithium-ion battery, electrochemical performance

在可再充电池中,锂离子电池已经成为了主流,广泛应用于储能领域中<sup>[1]</sup>。在锂离子电池中,负极材料对其使用寿命影响很大。目前商用锂离子电池一般采用石墨作为负极材料,但石墨的理论比容量仅为 372mAh/g<sup>[2]</sup>,无法满足能量密度要求较高领域的需求。因此,寻找可替代石墨的高比容量、长寿命的负极材料是锂离子电池的一个重要研究方向。在众多的负极材料中,硅材料具有出众的嵌锂容量,在电化学嵌脱锂过程中不容易团聚,放电平台高于目前广泛应用的碳基材料,电极表面不易形成锂枝晶等优点,因而备受关注<sup>[3]</sup>。但硅在锂离子嵌入/脱嵌过程中,会产生 400% 的体积膨胀以及很低的本征电导率等问题<sup>[4]</sup>。同时,硅于常规电解液中不易产生固体电解质界面(SEI)膜,这导致初始电池库伦效率很低、循环寿命短等问题<sup>[5]</sup>。近年来,由于石

墨烯(GO)具有相对较低的质量、良好的导电性、小体积变化、合理的锂嵌入容量,给高性能锂离子电池的实现带来了可能<sup>[6-8]</sup>。本研究以纳米硅为原材料,通过对硅进行改性、石墨烯复合来制备均匀的硅/石墨烯复合材料,再通过进一步的包覆碳源,制备出三维硅/石墨烯/碳复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

纳米硅粉(粒度<150nm,分析纯),徐州捷创有限公司;浓盐酸(化学纯),江苏彤晟化学试剂有限公司;对苯二胺(PPD,化学纯),国药集团化学试剂有限公司;聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA,分析纯),Aldrich 化学试剂有限公司;氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;聚苯乙烯磺酸钠

作者简介:浦旭清(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂电池负极材料。

联系人:许宁,博士,教授。

岳鹿,博士,副教授。

(PSS, 分析纯), Aldrich 化学试剂有限公司; 石墨烯(分析纯), 常州第六元素材料科技股份有限公司; 过硫酸铵(化学纯), 天津孚晨化学试剂; 无水乙醇(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

X-射线衍射仪(X'Pert3 Powder 型), 荷兰 PANalytical 公司; 傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS-670 型), 美国 NICOLET 公司; 透射电子显微镜(JEM-1400plus 型), 日本电子株式会社; 超级净化手套箱(1220/750/900), 米开罗那(中国)有限公司; 高精度电池性能测试系统(CT-3008-5V30mA-S4 型), 深圳市新威尔电子有限公司。

## 1.2 硅/石墨烯/碳复合材料的制备

### 1.2.1 Si@SiO<sub>2</sub> 材料的制备

将粒度小于 150nm 的硅粉颗粒均匀放置于刚玉瓷舟中(温度到达 600℃ 时放入, 计时 1h 后取出)进行氧化生成 Si@SiO<sub>2</sub> 复合材料, 然后取出标记存放。

### 1.2.2 PDDA-PSS-PDDA 改性 Si@SiO<sub>2</sub> 材料

取上述 Si@SiO<sub>2</sub> 复合材料, 加入 100mL 的去离子水、1.0285g PDDA 和 5.85g 氯化钠, 超声 1h, 磁力搅拌 6h 后, 抽滤; 再将滤饼分散至 PSS 溶液中(取 0.36g PSS 加入 100mL 的去离子水中, 超声 30min), 超声 1h, 磁力搅拌 6h 后, 抽滤; 然后将滤饼分散至 PDDA 溶液(1.0285g PDDA 和 5.85g 氯化钠加到 100mL 去离子水中, 超声 30min), 超声 1h, 磁力搅拌 6h 后, 抽滤, 制成 PDDA-PSS-PDDA 改性 Si@SiO<sub>2</sub> (以下简称改性 Si@SiO<sub>2</sub>) 材料。

### 1.2.3 石墨烯水溶液的制备

称取 1.0g 石墨烯分散在 1000mL 的去离子水中进行超声处理; 超声 3h 后, 磁力搅拌 2h, 再超声 3h; 然后以 3000r/min 离心处理 4min, 之后取上层清液备用。石墨烯水溶液制备过程中保持温度在 0~5℃。

### 1.2.4 改性 Si@SiO<sub>2</sub> 与石墨烯复合

将 PDDA-PSS-PDDA 改性 Si@SiO<sub>2</sub> 材料和石墨烯水溶液进行复合, 步骤如下: 将上述制备的改性 Si@SiO<sub>2</sub> 材料与 100mL 去离子水混合超声 1h; 同时超声处理上述制备的石墨烯水溶液, 改性 Si@SiO<sub>2</sub> 材料与石墨烯水溶液的比例分别为 0.1g/100mL、0.1g/200mL、0.1g/300mL; 在石墨烯溶液搅拌的情况下加入改性 Si@SiO<sub>2</sub> 去离子水溶液, 持续搅拌 1h; 静置 1h 后, 抽滤; 然后在 70℃ 下真空干燥 2h; 干燥后研磨, 称重存放, 制备出 3 种不同改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯样品。

### 1.2.5 改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯复合 PPD

取 0.2g 的 PPD 分散在 40mL 的去离子水中, 在冰水中超声搅拌 1h; 再加入上述制备的改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯 50mL, 超声处理 10min; 然后转入圆底烧瓶中, 在冰浴条件下磁力搅拌 60min; 随后滴加 20 滴浓盐酸, 继续搅拌 20min; 再将 10mL 的过硫酸铵水溶液(0.75g 过硫酸铵加入 10ml 去离子水中, 冰水中超声 10min)加入上述溶液中, 继续搅拌 24h(在继续搅拌的 24h 中, 前 12h 务必保证冰浴条件, 后 12h 可不冰浴); 然后抽滤, 用去离子水洗涤 3 次, 干燥, 研磨, 称重。上述反应为重氮化反应, 即改性 Si@SiO<sub>2</sub> 经石墨烯包覆后再重氮化, 得到了改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯/聚苯胺(PAN)复合材料。

### 1.2.6 碳化

将上述制备的改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯/PAN 复合材料置于瓷器舟中, 在氩气气氛中、800℃ 下烧结 3h, 得到了硅/石墨烯/碳复合材料。图 1 为硅/石墨烯/碳复合材料的制备流程图。根据复合石墨烯的量, 将制备出的样品分别记为 Si-PPD、Si-100GO-PPD、Si-200GO-PPD、Si-300GO-PPD。

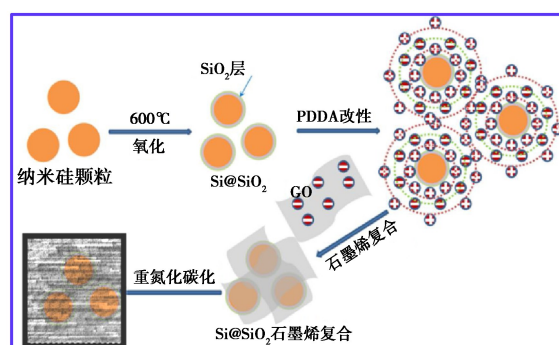


图1 硅/石墨烯/碳复合材料的制备流程图

## 1.3 电极膜的制备

将所制得的 3 个硅/石墨烯/碳复合材料样品以及未跟石墨烯复合的 1 个样品, 共计 4 个样品分别按照一定比例称取之后与乙炔碳混合, 用玛瑙研钵研磨 5min, 使样品与碳黑充分混合; 然后加入粘结剂羧甲基纤维素钠(CMC), 混合均匀, 研磨 10min; 然后加入一定量的超纯水研磨 15min, 最后将混合完成的物质均匀地涂抹在铜箔上。

将所涂膜的铜箔放置在真空干燥箱中, 在 70℃ 下干燥 5h, 使电极片干燥除去水分, 并使铜箔上的活性物质均匀分布; 再将电极片用辊压机碾压, 以达到一定的孔隙率; 然后, 用冲片机(coin cell 2025, 直径为 12mm 的电极片)将电极片裁成所需要的直径; 接着继续在真空干燥箱中 70℃ 下干燥 6h 以上,

使电极片上微量水分蒸发;最后将电极片配装在电池上并运行测试性能。本实验中,电池电解液为氟代碳酸乙烯酯(FEC)(质量分数为 5%)电解液;电池使用的隔膜为 celgard 2400 型号的聚丙烯微孔膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 X 射线衍射(XRD)分析

图 2 为不同样品的 XRD 谱图。由图可见, Si 于  $28.4^\circ$ 、 $47.4^\circ$ 、 $54.8^\circ$ 、 $58.8^\circ$  及  $73.5^\circ$  衍射峰分别表示为硅的(111)、(220)、(311)、(400)以及(331)晶面,这些衍射峰在 Si@SiO<sub>2</sub>、改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯、改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯/PAN,以及硅/石墨烯/碳复合材料的 XRD 谱图中全部出现。同时,在改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯材料的 XRD 谱图上可以看出,在  $20^\circ \sim 24^\circ$  之间有个弱的宽峰,这并不是石墨烯的典型衍射尖峰,从而表明,石墨烯碳化之后形成的碳是无定形的。

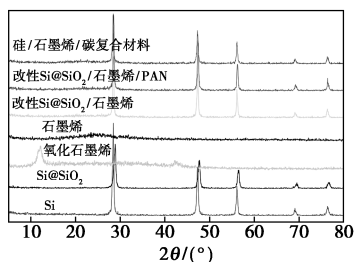


图 2 不同样品的 XRD 谱图

### 2.2 样品的红外光谱(FT-IR)分析

图 3 为改性 Si@SiO<sub>2</sub> 及 PDDA、PSS 的 FT-IR 谱图。由图可见,对于 PDDA 样品,在  $3440\text{cm}^{-1}$  处的峰主要归因于  $\text{—NR}^{3+}$  的伸缩振动,在  $2800 \sim 3000\text{cm}^{-1}$  之间的峰归因于 C—H 的弯曲,改性 Si@SiO<sub>2</sub> 在这两处也存在峰;对于 PSS 样品,  $1125\text{cm}^{-1}$  和  $1038\text{cm}^{-1}$  处的峰分别归因于磺酸盐基团的对称和非对称伸缩振动,改性 Si@SiO<sub>2</sub> 在这两处同样也存在峰,说明 PDDA-PSS-PDDA 对其改性成功。

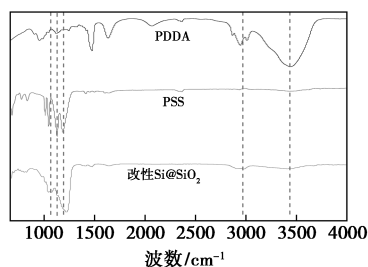


图 3 改性 Si@SiO<sub>2</sub> 及 PDDA、PSS 的 FT-IR 谱图

图 4 为不同样品的 FT-IR 谱图。由图可见,在石墨烯 FT-IR 谱图中  $1620 \sim 1680\text{cm}^{-1}$  处为 C=C 键。参照改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯、改性 Si@SiO<sub>2</sub>/石墨烯/PAN、硅/石墨烯/碳复合材料的 FT-IR 谱图,在  $1680\text{cm}^{-1}$  附近均存在一个弱的吸收峰,可见改性 Si@SiO<sub>2</sub> 已复合上石墨烯。

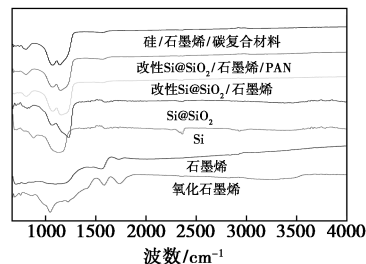


图 4 不同样品的 FT-IR 谱图

### 2.3 样品的形貌分析

图 5 为氧化前后的硅颗粒的透射电镜(TEM)图,图(a)和(b)为纯硅颗粒的 TEM 图,纯硅经氧化之后变成如图(c)和(d)具有 SiO<sub>2</sub> 层的硅颗粒。由图(d)可以明显看出,在硅颗粒表面存在均匀厚度约为  $10 \sim 13\text{nm}$  的 SiO<sub>2</sub> 层。虽然硅颗粒表面的 SiO<sub>2</sub> 层会牺牲一些储锂能力,但是 SiO<sub>2</sub> 会充当保护层减缓硅的体积膨胀<sup>[9]</sup>。

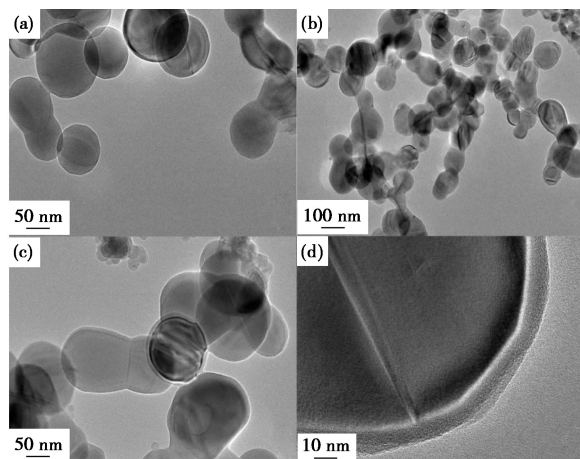


图 5 氧化前(a、b)后(c、d)的硅颗粒的 TEM 图

图 6 为 Si@SiO<sub>2</sub> 改性前后与石墨烯复合的 TEM 图。由图可见,图(a)和(b)中改性后的纳米硅颗粒均匀地分散在带皱纹的无定型石墨烯片中,没有明显的硅颗粒置于石墨烯片之外。带有皱褶的石墨烯片之间可以形成一个三维网状结构,将硅颗粒很好地容纳其中,提高了材料的导电性,同时抑制了硅的体积膨胀,从而使材料的循环稳定性得到了提高。图(c)和(d)中未改性的纳米硅颗粒和石墨烯混合,并未出现复合迹象。这两者的对比说明了改



性后,通过静电力的作用有利于  $\text{Si}@\text{SiO}_2$  与石墨烯的复合。

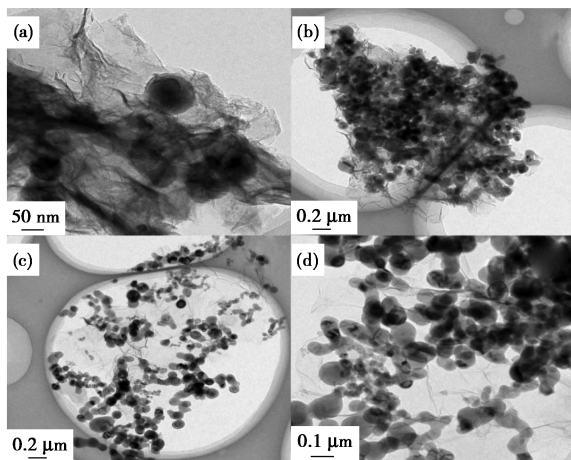


图 6  $\text{Si}@\text{SiO}_2$  改性前(c,d)后(a,b)与石墨烯复合的 TEM 图

改性  $\text{Si}@\text{SiO}_2$  与石墨烯复合后,再进行重氮化碳化,得到了硅/石墨烯/碳复合材料,通过透射电镜在不同分辨率下观察其微观形貌,见图 7。图(a)和(b)的分辨率分别为  $0.2\mu\text{m}$  和  $0.1\mu\text{m}$ ,由图可见,包覆石墨烯的硅颗粒表面还包裹上了一层絮状碳源,增大了材料的比表面积,有效地减缓了硅的体积膨胀,在充电过程中可嵌入更多的锂离子,从而提高了材料的可逆比容量,提升了材料的循环性能。

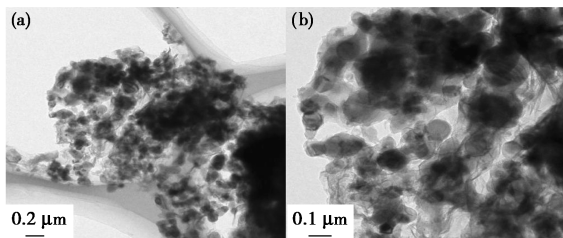


图 7 硅/石墨烯/碳复合材料的 TEM 图  
[(a)分辨率为  $0.2\mu\text{m}$ ; (b)分辨率为  $0.1\mu\text{m}$ ]

#### 2.4 电池循环性能测试分析

实验中,测试系统以  $200\text{mA/g}$  恒电流法测试负极材料的电化学性能,电压范围为  $0.01\sim 1.50\text{V}$ 。图 8 反映了不同石墨烯含量的硅/石墨烯/碳复合材料的循环性能(实心代表放电比容量,对应的空心代表充电比容量)。结合表 1 对比 4 种样品,大致可以发现石墨烯复合的越多,硅/石墨烯/碳负极材料的锂电池首次放电比容量越低,说明石墨烯在一定程度上会降低硅基电池的可逆比容量。同时如图 8 所示,尽管未复合石墨烯的 Si-PPD 材料初始比容量较高,但循环稳定性极差,可逆比容量衰减严重。而复合了石墨烯的材料,整个电池循环性能充放电曲

线图趋于平缓,可见石墨烯的复合可以使其可逆比容量的衰减减缓。由此可见,通过复合石墨烯处理的硅基电池,在循环性能上有很大的提升。

由图 8 和表 1 可知,在首次充放电过程中, Si-100GO-PPD、Si-200GO-PPD、Si-300GO-PPD 和 Si-PPD 首次放电比容量分别为  $1739.6$ 、 $1675.8$ 、 $1538.3$  和  $2240.4\text{mAh/g}$ ,首次充电比容量分别为  $905.8$ 、 $957.2$ 、 $796.9$  和  $1255.7\text{mAh/g}$ ,对应的首次库伦效率分别为  $52.1\%$ 、 $57.1\%$ 、 $51.8\%$  和  $56.1\%$ 。材料首次充放电时库伦效率不高,一方面是因为电解液分解在碳材料表面形成 SEI 膜阻碍了锂离子脱嵌<sup>[10]</sup>;另一方面,碳材料表面的一些微孔结构在嵌入锂后不能完全脱出锂离子,造成锂离子的不可逆消耗。从第二次循环开始,样品充放电时的库伦效率均达到  $92\%$  以上;10 次循环之后,样品充放电时的库伦效率都能保持在  $98\%$  以上,说明在首次充放电后,材料的表面形成了稳定的 SEI 膜。各样品第 100 次循环的可逆充电比容量分别为  $712.9$ 、 $761.0$ 、 $635.1$  和  $872.8\text{mAh/g}$ ,容量保持率分别为  $78.7\%$ 、 $79.5\%$ 、 $79.7\%$  和  $69.5\%$ 。可见,样品 Si-200GO-PPD 循环 100 次后容量保持率最高,性能最优。

表 1 负极材料碳化之后相应循环次数的放电比容量

石墨烯/ mL	首次循环充/ 放电比容量/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	50 次循环充/ 放电比容量/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	100 次循环充/ 放电比容量/ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )
100	905.8/1739.6	792.9/796.8	712.9/714.8
200	957.2/1675.8	805.1/811.6	761.0/763.0
300	796.9/1538.3	700.0/704.6	635.1/637.7
0	1255.7/2240.4	1211.8/1237.2	872.8/917.6

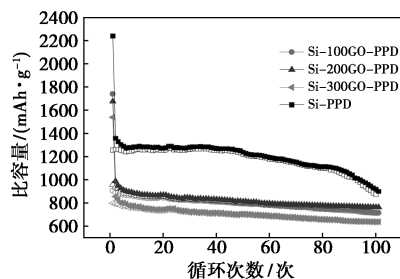


图 8 制备的硅/石墨烯/碳负极材料的电池充放电循环图

实验中测试电池倍率性能采用的充放电电流密度分别为  $200$ 、 $400$ 、 $500$ 、 $1000$ 、 $2000$ 、 $3000$ 、 $200\text{mA/g}$ 。图 9 为各样品的倍率性能曲线(实心为放电比容量,

对应的空心为充电比容量),反映出复合电极的可逆比容量随着电流密度的依次加大而减小,这是因为随着大电流密度下锂离子嵌入脱出,内部结构被破坏导致容量衰减。由图可见,随着石墨烯含量的增加,倍率衰减率减少,表明石墨烯可以增大硅基负极材料的内部结构稳定性。对首次电流密度为 200mA/g 下的充电比容量进行计算, Si-100GO-PPD、Si-200GO-PPD、Si-300GO-PPD 的平均可逆比容量分别为 768.6、938.7、721.4mAh/g。经过高倍率循环后,回到 200mA/g,样品的平均可逆比容量分别为 572.4、731.0、579.3mAh/g,平均可逆比容量保持率依次为 74.5%、77.9%、80.3%。综合倍率性能和循环性能可见, Si-200GO-PPD 的可逆比容量相对较高,循环过程相对稳定,具有相对较好的电化学性能。

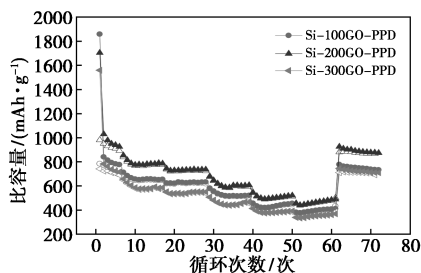


图9 制备的硅/石墨烯/碳负极材料的电池倍率充放电循环图

### 3 结论

本实验旨在研究以改性包覆和复合的方式来提高硅基负极材料的导电性、比容量和循环稳定性,选择复合不同量石墨烯的硅/石墨烯/碳复合材料,对其进行了一系列的研究。通过对复合材料进行 XRD、TEM 等测试分析,再使用电化学工作站以及电池循环性能测试系统得出相关循环性能伏安特性等数据。结论如下:

(1)未改性的硅颗粒与石墨烯混合,并没有复合迹象;经 PDDA-PSS-PDDA 改性后的硅材料与石墨烯复合时,石墨烯成功地复合在硅颗粒表面,形成絮状包裹。可见改性之后的硅颗粒表面形成了一定的静电引力,这有利于石墨烯的复合。

(2)复合不同量石墨烯之后的硅/石墨烯/碳复合材料初始放电比容量与石墨烯的量呈反比。其中复合 100mL 石墨烯的负极材料初始放电比容量为 1739.6mAh/g;复合 200mL 石墨烯的负极材料初始放电比容量为 1675.8mAh/g;复合 300mL 石墨烯的负极材料初始放电比容量为 1538.3mAh/g;

未复合石墨烯的负极材料初始放电比容量为 2240.4mAh/g。

(3)对复合不同量石墨烯样品的硅/石墨烯/碳复合材料的初始放电比容量、50 次循环后的放电比容量、100 次循环放电比容量以及整体循环比容量进行分析比较,可见负极材料的电池循环性能和稳定性有所提高。尤其当复合石墨烯的量为 200mL 时,即 Si-200GO-PPD 材料的比容量及循环性能最好。

(4)0.1g Si@SiO<sub>2</sub> 经石墨烯包覆再经重氮化碳化得到的 Si-100GO-PPD、Si-200GO-PPD 和 Si-300GO-PPD 经称量分别为 0.17g、0.18g、0.20g。由此表明,该制备路线产量高,且原料便宜,操作简单,具有大规模生产的潜力。

### 参考文献

- [1] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, et al. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries [J]. *Science*, 2011, 334(6052): 75-79.
- [2] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(1): 31-35.
- [3] Ng S H, Wang J, Wexler D, et al. Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(41): 6896-6899.
- [4] Chou S L, Wang J Z, Choucair M, et al. Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/grapheme composite [J]. *Electrochemical Communication*, 2010, 12: 303-306.
- [5] Wu H, Yi C. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries [J]. *Nano Today*, 2012(7): 414-429.
- [6] Shao D, Tang D P, Mai Y J, et al. Nanostructured silicon/porous carbon spherical composite as a high capacity anode for Li-ion batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(47): 15068-15075.
- [7] Yue L, Zhang W, Yang J, et al. Designing Si/porous-C composite with buffering voids as high capacity anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 125(12): 206-217.
- [8] Yue L, Zhong H, Tang D, et al. Porous Si coated with S-doped carbon as anode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(4): 961-968.
- [9] Zhang W, Wu L, Du L, et al. Layer-by-layer assembly modification to prepare firmly bonded Si-graphene composites for high-performance anodes [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(6): 4835-4842.
- [10] 杨晓武, 李晓叶. 碳硅复合电极材料在锂离子电池中的应用研究 [J]. *电源技术*, 2017(12): 1688-1690.

收稿日期: 2018-10-23