

低成本硅纳米管/碳复合材料的制备及储锂性能

杨绍斌¹, 赵玲敏¹, 赵明远², 董 伟¹

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000;

2. 辽宁工程技术大学矿业学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要:以天然硅酸盐矿物还原制备硅负极材料, 即可以继承天然矿物结构来提高硅材料的电化学性能, 又具有低成本的特点。以天然埃洛石铝热还原的产物为原料, 沥青为碳源, 采用简单的蒸发溶剂的方法制备了硅碳复合材料。结果表明: 硅是以直径为 30 nm 左右的纳米管形式存在, 碳层均匀地包覆在硅纳米管上, 使得硅碳复合材料的直径增大, 碳层厚度约为 7 nm, 碳以无定形结构存在, 碳包覆还导致比表面积下降。电化学测试表明, 与硅纳米管相比, 当包覆碳含量(质量分数)为 15% 时电化学性能最好, 首次充放电容量分别为 1 387.8 mA·h/g 和 1 615.7 mA·h/g, 首次 Coulombic 效率达到 85.9%。不但保持住了硅纳米管的首次充放电效率, 循环性能得到大幅度提升, 与硅纳米管的循环 200 次容量保持率 38% 相比, 包覆碳含量为 15% 的循环 200 次容量保持率提高了 45.8%。包覆碳含量为 15% 的硅/碳复合材料的 500 次循环后比容量为 1 065.6 mA·h/g。容量保持率为 76.8%。

关键词:埃洛石; 硅/碳复合材料; 硅纳米管; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1875-08

网络出版时间: 2022-05-30



Preparation and Lithium Storage Properties of Low Cost Silicon Nanotube/Carbon Composites

YANG Shaobin¹, ZHAO Lingmin¹, ZHAO Mingyuan², DONG Wei¹

(1. College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China;

2. College of Mines, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: The preparation of silicon anode materials *via* reduction of silicate minerals can improve the electrochemical properties and reduce the production cost. In this paper, silicon-carbon composites were prepared by a simple evaporation solvent method with natural halloysite aluminothermic reductive product as a raw material and asphalt as a carbon source. The results show that silicon exists in the form of nanotubes with a diameter of approximately 30 nm. The carbon layer is uniformly coated on the silicon nanotubes, which increases the diameter of the silicon carbon composite. The thickness of the carbon layer is approximately 7 nm. The carbon exists in an amorphous structure, and the carbon coating leads to the decrease of the specific surface area. According to the results of electrochemical tests, the optimum electrochemical performance of silicon-carbon composites can be obtained at a mass fraction of coated carbon of 15%, *i.e.*, the first charge and discharge capacities of 1 387.8 mA·h/g and 1 615.7 mA·h/g, respectively, and the first coulomb efficiency of 85.9%. The silicon-carbon composites maintain the first charge discharge efficiency of silicon nanotubes, and greatly improve the cycle performance. Compared with the 200 cycles capacity retention rate of silicon nanotubes of 38%, the 200 cycles capacity retention rate of silicon-carbon composites coated with a carbon content of 15% is increased by 45.8%. The specific capacity of silicon-carbon composites coated with a carbon content of 15% is 1 065.6 mA·h/g after 500 cycles. The capacity retention rate is 76.8%.

Keywords: halloysite; silicon/carbon composite; silicon nanotube; lithium-ion battery; anode material

锂离子电池广泛应用于便携式设备、电动汽车和储能领域。然而, 基于传统石墨负极在能量密度

方面的局限性越来越突出^[1-2]。硅由于其理论容量 (4 300 mA·h/g) 和工作电位低 (<0.4 V vs. Li/Li⁺) 而备

收稿日期: 2021-11-08。 修订日期: 2022-01-11。

基金项目: 国家自然科学基金(51774175, 51874167, 21808095)。

第一作者: 杨绍斌(1963—), 男, 教授。

Received date: 2021-11-08. Revised date: 2022-01-11.

First author: YANG Shaobin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lgdysb@163.com

受关注,但硅负极在锂化/脱锂过程中的巨大体积变化导致活性材料粉碎和电解质中固态电解质膜(SEI)的不断生成,进而导致硅负极容量衰减。与此同时硅是半导体材料,本征电导率低,极化大,作为负极时材料时不利于快速充放电^[3-4]。

近年来,天然矿物还原制备硅材料是一种经济有效的制备方法,可以借助天然矿物的结构大幅度提高硅材料的循环性能。Wang 等^[5]以硅藻土为原料,采用镁热还原法制备多孔硅,首次充电比容量 1 826 mA·h/g,在 0.05 A/g 的电流密度下,30 次循环后容量 240 mA·h/g,保持率为 13.1%。Miao 等^[6]以斜发沸石为原料,采用镁热还原法制备纳米多孔硅首次充电比容量 1 768.5 mA·h/g,在 0.2 C 的电流密度下,200 次循环后容量保持率为 65.4%。Ryu 等^[7]以天然黏土为原料,采用镁热还原法制备超薄硅纳米片,首次充电比容量 996.4 mA·h/g,在 0.4 A/g 的电流密度下,200 次循环后容量保持率为 31%。Lin 等^[8]以球状高硅沸石为原料,采用铝热还原法制备出的硅负极材料首次放电比容量为 3 826.7 mA·h/g,在 0.5 A/g 电流密度下,50 次循环后比容量为 2 663 mA·h/g,容量保持率为 69.6%。赵明远等^[9]以管状埃洛石为原料,采用铝热还原法制备出硅纳米管负极材料,在 2 A/g 电流密度下,200 次循环后比容量为 1 197.6 mA·h/g,容量保持率为 38%。

为了更好改善硅负极容量衰减问题,Si/C 复合材料因能显著提高 Si 的结构稳定性和有效提高其导电性而备受青睐^[10]。Ma 等^[11]通过镁热还原反应得到硅碳复合材料,在 1 A/g 的电流密度下首次放电比容量达到 2 122 mA·h/g,经过 100 次循环后比容量可以达到 796 mA·h/g,容量保持率为 88.3%。Mishra 等^[12]使用多孔二氧化硅作为硅源,通过镁热还原反应最终成功制备了多孔硅/碳复合材料。在 1.2 A/g 的电流密度下首次放电比容量达到 2 100 mA·h/g,经过 250 次循环后,复合材料的可逆容量为 1 880 mA·h/g,容量保持率为 89%。Furquan 等^[13]将沙粒作为硅源,采用镁热还原法制备出 Si/C 复合负极材料。在 1 A/g 的电流密度下第 2 圈放电比容量达为 2 290 mA·h/g,50 次循环后,复合材料的可逆容量为 2 170 mA·h/g,容量保持率为 94.8%。但是反应过程中的放热效应会使热量聚集进而导致电极结构崩塌,该方法受反应温度高(≥ 650 °C),成本高,能耗大。

赵明远等^[9]使用天然埃洛石作为原料,采用熔

盐体系将二氧化硅低温铝热还原为硅材料,硅的循环性能大幅的提升。在赵明远等工作基础上,以低成本的沥青为碳源,通过简单的高温热解,制备了硅/碳复合材料。硅/碳复合材料作为锂离子电池的负极材料时,表现出优异的电化学性能:首次充电比容量为 1 615.7 mA·h/g,在 2 A/g 高电流密度下,500 次循环后,电极的可逆容量可保持在 1 065.6 mA·h/g。

1 实验

1.1 材料制备

以埃洛石(西安茗创达科技有限公司)铝热还原的硅为原料,用 Si-H 表示。制备方法见文献[9]。以沥青为无定形碳包覆的碳源(无锡市德氟隆防腐设备有限公司),粒度为 3~5 μm ,固定碳为 41% (质量分数)。固定碳含量测试方法为:将 1 g 沥青放入坩埚中并置于管式炉中。在氩气的保护下,将炉温以 10 °C/min 的升温速率提高到 800 °C,保持 2 h,然后冷却至室温,计算含碳量的百分比。

硅/碳复合材料的制备:将 0.5 g 埃洛石还原 Si 粉和 0.064 g 沥青分散在四氢呋喃溶剂中,在 60 °C 恒温水浴锅中搅拌,直至四氢呋喃挥发掉,制得沥青包覆的 Si-H。将沥青涂覆的 Si-H 放入坩埚中并置于管式炉中。在氩气的保护下,将炉温以 10 °C/min 的升温速率提高到 800 °C,保持 2 h,然后冷却至室温,得到最终产物为硅/碳复合材料,用 Si-H/C 表示。0.064 g 沥青的固定碳含量为 5%,产物命名为样品 Si-H/C-5。通过重复上述制备方法,制备了不同包覆碳的样品,样品的表示方法如上,分别为样品 Si-H/C-10、样品 Si-H/C-15 和样品 Si-H/C-20。

1.2 材料表征

热失重采用 STA449 型热分析仪(德国耐驰公司)。表面形貌分析采用 SU-8010 型扫描电子显微镜(SEM,日本仪德公司)。微观结构分析采用 JOEL-JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM,日本电子公司)。晶体结构采用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司)。成分分析采用 Senterra R200-L 型 Raman 光谱分析仪(德国 Bruker Optics 公司)。N₂ 吸附-脱附等温线采用 AutosorbiQ 型吸附仪(美国康塔仪器公司)。

2 结果与讨论

2.1 样品制备

埃洛石是一种 1:1 层状硅酸盐矿物,由内层的铝氧八面体和外层的硅氧八面体组成。天然埃洛石

单元层中氧化铝八面体的尺寸小于二氧化硅四面体, 导致其趋于卷曲, 形成管结构。基于天然埃洛石的纳米管 Si/C 复合材料的制备过程, 将 Al、 AlCl_3 以及埃洛石放入水热反应釜中 260°C 加热, 得到的还原产物用 HCl 和 HF 去除副产物及多余杂质, 最终成功保留纳米管结构^[9]。以沥青为碳源, 在四氢呋喃溶液中溶解硅纳米管。在四氢呋喃挥发之后, 沥青均匀包覆在硅纳米管上。在高温下, 沥青迅速分解生成碳, 碳均匀地包覆在硅纳米管上, 最终制备出 Si-H/C。

对样品 Si-H/C-5、样品 Si-H/C-10、样品 Si-H/C-15、样品 Si-H/C-20 进行热重分析, 气氛为空气, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试结果见图 1。碳燃烧引起的质量损失首先出现在 400°C , 最后在 750°C 趋于稳定, 样品 Si-H/C-5、样品 Si-H/C-10、样品 Si-H/C-15、样品 Si-H/C-20 在 800°C 的质量损失率依次为 95.03%、90.15%、85.07%、80.31%。

用 SEM 对样品 Si-H、样品 Si-H/C 以及 500 圈后的样品 Si-H/C-15 的形貌进行了表征(图 2), 其中图 2a 的样品 Si-H 来源于文献[9]。由图 2 可见, 粒径分布非常均匀, 直径小于 100 nm 。包覆沥青碳的 Si-H/C 仍然呈现管状结构, 并且随着碳含量的增加而逐渐黏附。500 圈后的样品 Si-H/C-15 虽有

些体积膨胀, 但仍能保持管状, C 层在硅纳米管周围形成了一层壳层, 在充放电循环中能起到很好的缓冲作用。

样品 Si-H/C-15 的 TEM 分析见图 3a 和图 3b, 可以清楚地观察到复合材料中的管状结构。图 4c 中的高分辨 TEM 照片表明, 晶面间距为 0.31 nm 对应 Si(111)晶面, 由图 3c 中的选区电子衍射(SAED)证实有明显的 Si 衍射环, 表明 Si 为晶态。由图 3c 可见, 在 Si-H 外部均匀地包覆了厚度约为 7 nm 的碳层, 并且碳层中的碳为无定形态。

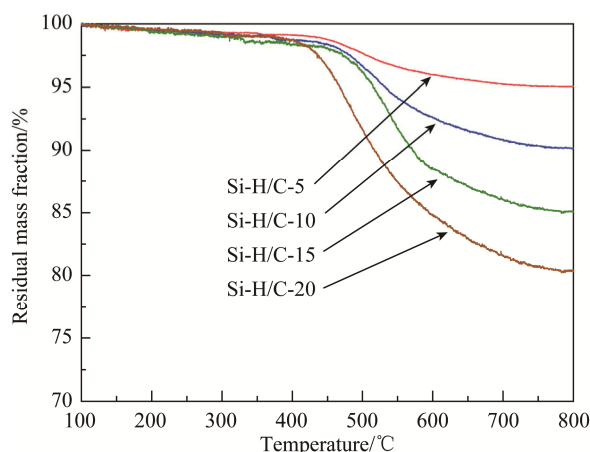


图 1 Si-H/C 的热重曲线

Fig. 1 Thermal gravity curves of Si-H/C

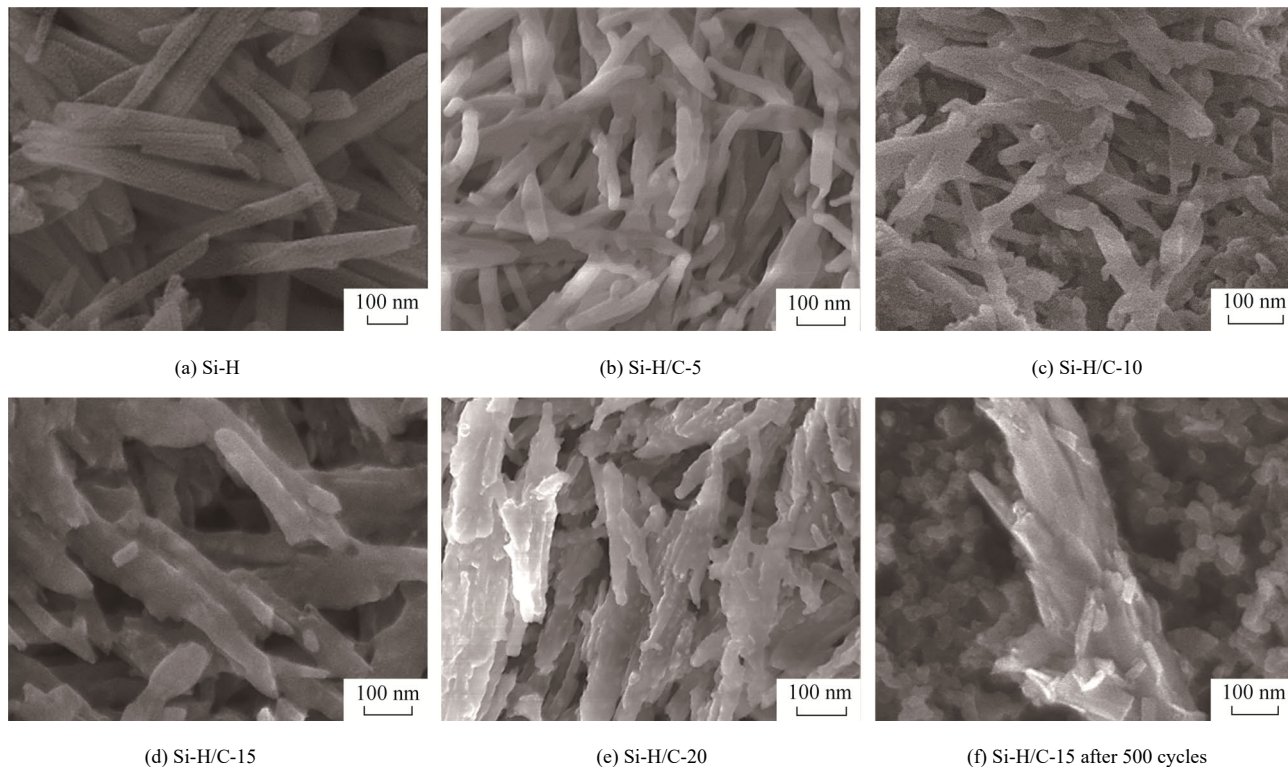
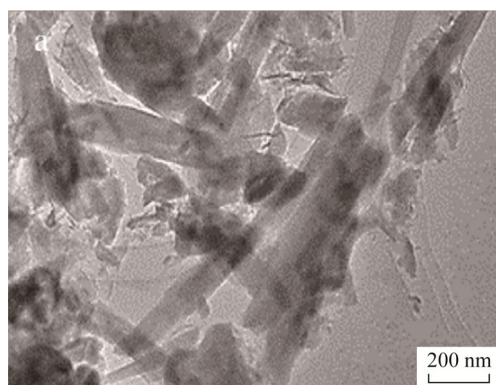
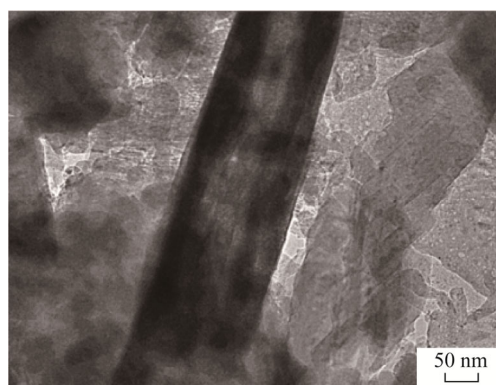


图 2 Si-H、Si-H/C 及充放电循环 500 圈后的 Si-H/C-15 的 SEM 照片

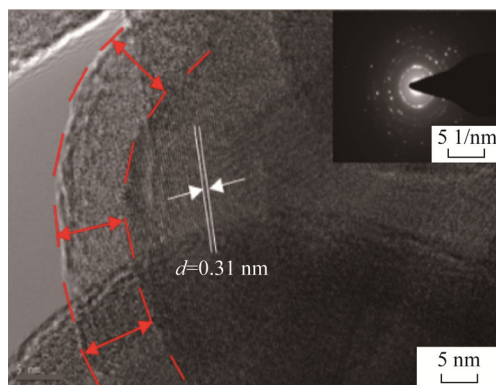
Fig. 2 SEM images of Si-H, Si-H/C and Si-H/C-15 after 500 charge-discharge cycles



(a) TEM



(b) TEM



(c) HRTEM and SAED

图3 Si-H/C-15的TEM照片和HRTEM照片和SAED图
Fig. 3 TEM images and high-resolution (HR) TEM images and selected area electronic diffraction (SAED) of Si-H/C-15

Si-H和Si-H/C复合材料的XRD谱如图4所示,其中, Si-H具有多个尖锐的衍射峰,并且显示出明显的晶体结构^[9]。在Si-H/C的XRD谱中,仍能观察到与Si-H相同的Si衍射峰,说明在制备过程中硅纳米管的晶体性质没有发生变化。同时,在 22° 的衍射角附近有较宽的衍射峰,属于沥青高温分解形成的无定形碳,这与TEM分析结果一致。

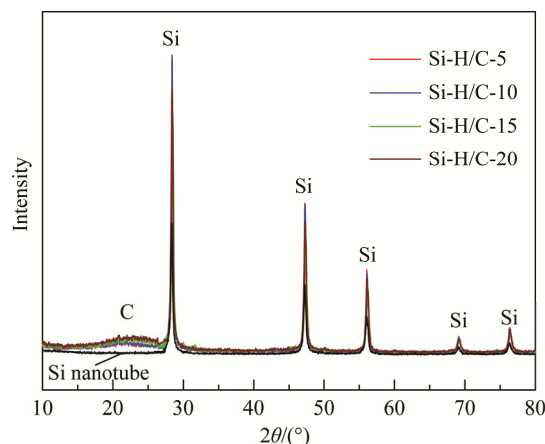


图4 Si-H和Si-H/C的XRD谱
Fig. 4 XRD patterns of Si-H and Si-H/C

利用Raman光谱分析了Si-H和Si-H/C。如图5所示,每个样品的Si特征光谱峰出现在约 501 cm^{-1} 。同时,2个弱宽峰位于 301 cm^{-1} 和 938 cm^{-1} 对应Si的TA(X)和TO(L)泛音,这可能是由于Si直径减小所致。与Si-H相比, Si-H/C在 1345 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处有2个新的宽峰,分别对应于D和G峰。另外, D峰与G峰的峰强比代表了复合材料中碳的石墨化程度。Si-H/C-5、Si-H/C-10、Si-H/C-15、Si-H/C-20峰值强度比为0.98、0.99、1.05、1.03,说明复合材料中碳为无定形碳。

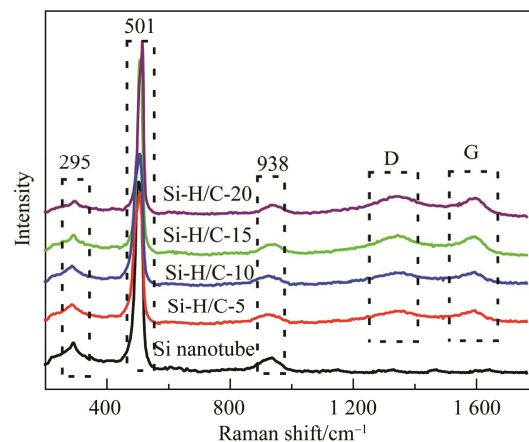


图5 Si-H和Si-H/C的Raman光谱
Fig. 5 Raman spectra of Si-H and Si-H/C composites

Si-H/C-15的氮吸附和脱附等温线如图6a所示, Si-H/C-15的等温线属于特征IV型。当相对压力 $p/p_0 > 0.8$ 时,氮吸附量迅速增加,表明样品中存在介孔。图6b是相应的孔径分布分析结果,主要孔径分布在约2~30 nm。表1为Si-H^[9]和不同碳含量Si-H/C的比表面积、孔体积和平均孔径测试结果。随着碳含量的增加,比表面积、孔体积和平均孔径逐渐减小。这是包覆的碳材料填充了Si-H孔隙的结果,使Si-H的比表面积 $51.6\text{ m}^2/\text{g}$ 降低到 $40.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

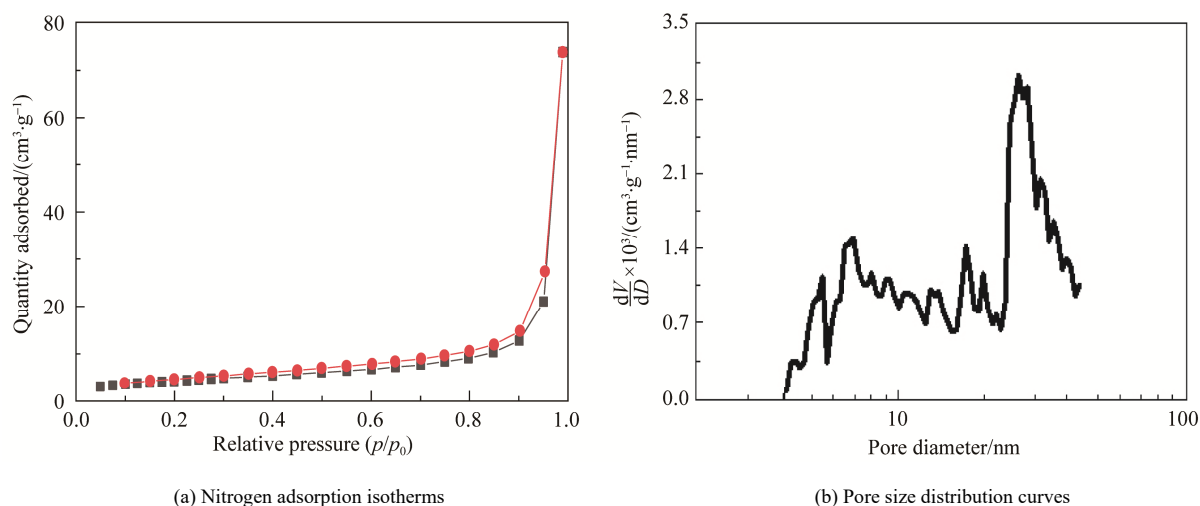


图 6 Si-H/C-15 的氮吸附等温线和孔径分布曲线

Fig. 6 Nitrogen adsorption isotherms and pore size distribution curves of Si-H/C-15

表 1 Si-H 和 Si-H/C 的比表面积、孔体积和平均孔径
Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of Si-H and Si-H/C

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	Reference
Si-H	51.6	0.20	34.61	[9]
Si-H/C-5	37.3	0.13	34.45	This work
Si-H/C-10	33.9	0.11	32.83	This work
Si-H/C-15	31.8	0.10	29.95	This work
Si-H/C-20	29.5	0.09	29.38	This work

2.2 电化学测试及结果分析

Si-H/C 及 Si-H^[9]的首次充放电曲线如图 7a 所示, Si-H/C 首次嵌锂过程在 1.2 V 和 0.8 V 附近出现电压平台, 对应于电解液分解及 SEI 膜的形成。首次 Coulombic 效率的计算结果见表 2。首次充放电效率呈现先上升后下降的趋势, 在样品 Si-H/C-15 出现最大值。Si-H/C-15 的首次充放电容量分别为 1 387.8 mA·h/g 和 1 615.7 mA·h/g, 首次 Coulombic 效率达到最大值 85.9%。原因是包覆碳的增加降低了复合材料的比表面积, 减少了不可逆容量损失, 从而提高了首次 Coulombic 效率。当包覆碳含量由 15% 增加到 20% 时首次 Coulombic 效率有所下降, 这可能是由于随着碳含量的增加逐渐粘附, 结构稳定性相对于 15% 的较差导致锂离子消耗形成 SEI。样品 Si-H/C-15 虽然与 Si-H 的充放电比容量 2 855.4 mA·h/g 和 3 321.9 mA·h/g 相比大幅的下降, 但首次 Coulombic 效率相等。样品 Si-H/C-15 保持了 Si-H 首次 Coulombic 效率高的优点。

在 2 A/g 的电流密度下测定了 Si-H/C 的循环性

能, 如图 7b 所示。Si-H^[9]和 Si-H/C 的循环性能计算结果见表 2。样品 Si-H/C-15 相较于 Si-H 首圈容量下降了 50% 以上, 这是因为碳的理论容量较低, 碳的引入致使硅所占的活性物质的量降低, 必然会损失一部分容量, 难以重现硅基材料的优势。随着包覆碳含量的增加, Si-H/C 复合材料的 500 次的循环性能呈现先上升后下降的趋势, 在样品 Si-H/C-15 时出现最大值。样品 Si-H/C-15 的首次放电比容量为 1 387.8 mA·h/g, 200 次循环后比容量为 1 163.1 mA·h/g。容量保持率为 83.8%; 500 次循环后比容量为 1 065.6 mA·h/g。容量保持率为 76.8%。与 Si-H 的 200 次容量保持率 38% 相比^[9], 样品 Si-H/C-15 的 200 次容量保持率提高了 45.8%。Si-H/C 循环稳定性大幅度提高。这是因为: 1) Si-H/C 管状结构可以在循环过程中缓解负极材料的破碎和脱落; 2) 碳包覆在 Si 纳米管外起到了良好的稳定作用, 在长循环过程中能够缓解内部 Si-H 的体积膨胀对复合材料结构的破坏, 最终表现出良好的循环性能。

与文献相关工作相比结果见表 3, 本工作制备方法简单, 但是制备材料的首次循环效率最高, 循环性能最好。在锂电池的制造过程中, 首次 Coulombic 效率十分重要, 涉及到正极材料的利用率, 本工作设计的材料能够保证高利用率的同时获得最好的循环性能, 达到实用化水平。

在 0.1、0.2、0.5、1.0 A/g 和 2.0 A/g 的电流密度下, 测定了样品 Si-H/C-15 作为锂离子电池负极的倍率性能, 如图 7c 所示。随着电流密度从 0.1 A/g 增加到 2.0 A/g, 样品 Si-H/C-15 的充电比容量从循环

表 2 Si-H/C 和 Si-H 的电化学循环性能对比

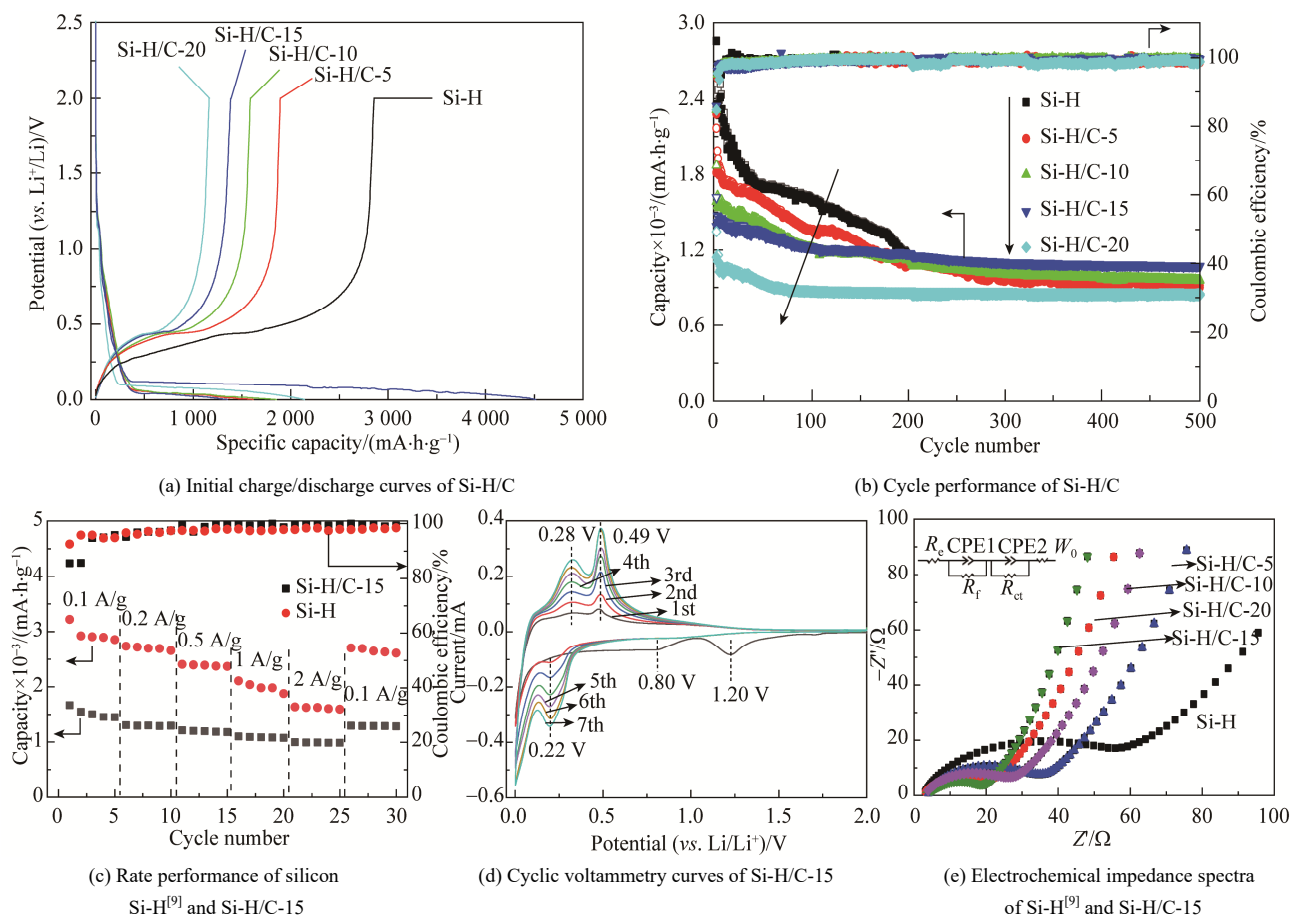
Table 2 Comparison results of electrochemical cycle performance of Si-H/C and Si-H

Sample	Discharge capacity in first cycle/ (mA·h·g ⁻¹)	Charge capacity in first cycle/ (mA·h·g ⁻¹)	First Coulombic efficiency/%	Charge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)(Cycle)	Capacity retention rate/% (Cycle)
Si-H ^[9]	3 321.9	2 855.4	85.9	1 197.6 (200)	41.9 (200)
Si-H/C-5	2 165.2	1 807.9	83.5	910.6 (500)	50.4 (500)
Si-H/C-10	1 865.5	1 580.1	84.7	950.5 (500)	60.2 (500)
Si-H/C-15	1 615.7	1 387.8	85.9	1 065.6 (500)	76.8 (500)
Si-H/C-20	1 344.3	1 139.9	84.8	840.6 (500)	74.4 (500)

表 3 本工作和文献中的 Si/C 复合材料性能对比结果

Table 3 Comparison on performances of Si/C composites between previous reports and this work

Anode material	Charge capacity in first cycle/(mA·h·g ⁻¹)	First Coulombic efficiency/%	Number of cycle (Capacity after cycle/(mA·h·g ⁻¹))	Current density/(A·g ⁻¹)	Retention rate/%	Reference
Si/C	1 413.0	79.4	700 (670.0)	2.00	91.7	[7]
Si/C	1 200.0		1 000 (1 160.0)	2.10	96.0	[14]
Si/C	1 387.8	85.9	500(1 065.6)	2.00	76.8	This work
			200/(1 163.1)	2.00	83.8	
			100/(1 218.7)	2.00	87.8	
Si@C	548.0	60.0	103/(397.0)	0.40	75.0	[15]
Si/C	1 252.6	68.0	100/(830.0)	0.40	66.2	[16]
Si/C	1 302.5	70.9	200/(1 257.0)	0.84	87.5	[6]
Si/C	2 108.0		200/(1 113.0)	0.10	52.8	[17]
Si/C	901.0		200/(657.0)	1.00	73.7	[11]
Si@void@C	3 000.0		500/(1 040.0)	2.00	34.7	[18]



R_e is electrolyte resistance; CPE1 is solid electrolyte interface (SEI) capacitance; CPE2 is electric double layer capacitance; R_f is SEI membrane impedance; R_{ct} is charge transfer impedance; W_0 is diffusion impedance.

图 7 Si-H^[9]和 Si-H/C 的电化学性能
Figure 7 Electrochemical properties of Si-H^[9]and Si-H/C

第 2 圈的 $1\,478.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 下降到循环第 21 圈的 $1\,109.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。当电流密度恢复到 0.1 A/g 时, 充电比电容量可以恢复到 $1\,389.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 为第 2 圈循环比容量的 93.9%。在相同条件下, Si-H 放电比容量从 0.1 A/g 时的 $2\,921.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 下降到 2.0 A/g 时的 $1\,633.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。比容量的恢复率为 92.5%^[9]。这说明样品 Si-H/C-15 比 Si-H 在循环中具有更好的电化学可逆性。

样品 Si-H/C-15 的循环伏安曲线如图 7d 所示。在 1.2 V 和 0.8 V 附近观察到宽的还原峰, 该峰在后续循环中消失, 这与电解液的还原分解及活性粒子表面形成 SEI 膜有关。在 0.1 V 附近出现的还原峰对应于材料的嵌锂过程。在 0.28 V 和 0.49 V 的 2 个氧化峰对应材料脱锂过程。随着循环的进行, 氧化峰位置保持不变, 峰强逐渐增大; 在还原过程中, 在 0.22 V 左右出现了 1 个嵌锂过程的新还原峰, 随着扫描次数的增加, 峰值随循环进行逐渐增大, 表明样品 Si-H/C-15 电极材料在循环过程中逐渐被激活。

Si-H/C 的首次循环后的交流阻抗谱图如图 7e 所示, 交流阻抗谱曲线是高频区和中频区的半圆和低频区的斜线组成, 其拟合值大小如表 4 所示, 其中 R_e 为电解质电阻, R_f 为 SEI 膜阻抗, R_{ct} 为电荷转移阻抗, W_0 为扩散阻抗, CPE1 为 SEI 电容, CPE2 为双电层电容。当使用 Si-H 作为负极材料时, R_{ct} 显示出最大的阻抗^[9], Si-H/C 的电解质电阻和电荷转移电阻均小于相应的 Si-H 电阻。这是由于硅材料的固有电导率较低, Si-H/C 材料的电导率优于 Si 材料。SEI 膜阻抗随碳含量的增加而减小, 这是因为碳含量得增加使复合材料比表面积减小, 导致 SEI 阻抗越来越小。

表 4 Si-H/C 的拟合交流阻抗值
Table 4 Fitting Nyquist values of Si-H/C

Sample	R_e/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
Si-H ^[9]	2.9	3.6	53.9
Si-H/C-5	2.2	3.1	42.8
Si-H/C-10	1.9	2.7	38.1
Si-H/C-15	1.7	2.4	33.3
Si-H/C-20	1.6	2.2	34.8

3 结论

综上所述, 以天然埃洛石铝热还原的产物为原料, 沥青为碳源, 采用低成本、环境友好的合成方

法, 成功制备了具有硅碳复合材料。硅是以直径为 30 nm 左右的纳米管形式存在, 碳层均匀地包覆在硅纳米管上, 使得硅碳复合材料的直径增大, 碳层厚度约为 7 nm , 碳以无定形结构存在, 碳包覆还导致比表面积下降。电化学测试表明, 与 Si-H 相比当包覆碳含量为 15% 时电化学性能最好, 样品 Si-H/C-15 的首次充放电容量分别为 $1\,387.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $1\,615.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次 Coulombic 效率达到 85.9%。不但保持住了 Si-H 的首次充放电效率, 循环性能得到大幅度提升, 与 Si-H 的 200 次容量保持率 38% 相比, 样品 Si-H/C-15 的 200 次容量保持率提高了 45.8%。样品 Si-H/C-15 的 500 次循环后比容量为 $1\,065.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。容量保持率为 76.8%。

参考文献:

- [1] LIN L D, XU X N, CHU C X, et al. Mesoporous amorphous silicon: A simple synthesis of a high-rate and long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(45): 14063–14066.
- [2] 张瑞, 姜训勇. 金属硅的储锂性能[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(2): 159–164.
ZHANG Rui, JIANG Xun Yong. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(2): 159–164.
- [3] LIU N, WU H, MCDOWELL M T, et al. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(6): 3315–3321.
- [4] CHOI S, KWON T W, COSKUN A, et al. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries[J]. *Science*, 2017, 357: 279–283.
- [5] WANG M S, FAN L Z, HUANG M, et al. Conversion of diatomite to porous Si/C composites as promising anode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2012, 219: 29–35.
- [6] MIAO R, YANG J, WU Y N, et al. Nanoporous silicon from low-cost natural clinoptilolite for lithium storage[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(70): 56772–56779.
- [7] RYU J, HONG D, CHOI S, et al. Synthesis of ultrathin Si nanosheets from natural clays for lithium-ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2843.
- [8] LIN N, HAN Y, ZHOU J, et al. A low temperature molten salt process for aluminothermic reduction of silicon oxides to crystalline Si for Li-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(11): 3187–3191.
- [9] 赵明远, 杨绍斌, 董伟, 等. 基于埃洛石的硅纳米管制备及储锂性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1457–1465
ZHAO Mingyuan, YANG Shaobin, DONG Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1457–1465.
- [10] JUNG Y S, LEE K T, OH S M. Si-carbon core-shell composite anode in lithium secondary batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(24): 7061–7067.
- [11] MA Y, TANG H, ZHANG Y, et al. Facile synthesis of Si-C

- nanocomposites with yolk-shell structure as an anode for lithium-ion batteries[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 704: 599–606.
- [12] MISHRA K, ZHENG J, PATEL R, et al. High performance porous Si@C anodes synthesized by low temperature aluminothermic reaction[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 269: 509–516.
- [13] FURQUAN M, KHATRI BAIL A R, VIJAYALAKSHMI S, et al. Efficient conversion of sand to nano-silicon and its energetic Si-C composite anode design for high volumetric capacity lithium-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2018, 382(1): 56–68.
- [14] LIU N, LU Z, ZHAO J, et al. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(3): 187–192.
- [15] RUTTERT M, HOLTSTIEGE F, HUSKER J, et al. Hydrothermal-derived carbon as a stabilizing matrix for improved cycling performance of silicon-based anodes for lithium-ion full cells[J]. *Beilstein J Nanotech*, 2018, 9: 2381–2395.
- [16] JIANG Y, CHEN S, MU D, et al. A three-dimensional network structure Si/C anode for Li-ion batteries[J]. *J Mater Sci*, 2017, 52: 10950–10958.
- [17] 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]. *J Energy Chem*, 2019, 32: 124–130.
- [18] ZHOU Z, LONG P, LIU Y, et al. From sand to fast and stable silicon anode: Synthesis of hollow Si@void@C yolk-shell microspheres by aluminothermic reduction for lithium storage[J]. *Chin Chem Lett*, 2019, 30(3): 610–617.