

硅/还原氧化石墨烯纳米复合材料的制备及储锂性能

王 鸣^{1,2}, 曾永浩¹, 何 跃¹, 方鹏飞¹, 王晓亮^{1,2}, 沈 丁^{1,2}

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000;

2 辽宁省矿物高值化与储能材料重点实验室, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 以商业纳米 Si 颗粒(60 nm)和天然鳞片石墨为原料, 采用静电原位自组装和水热还原的方法, 设计开发了具有三维笼状导电网络结构的硅/还原氧化石墨烯(Si/rGO)纳米复合材料, 以该复合材料为锂离子电池负极材料, 研究了 Si/rGO 纳米复合材料储锂性能及储能机理。结果表明: 纳米 Si 颗粒均匀地分布在 rGO 三维笼状导电网络结构中, 在锂离子嵌入/脱出过程中, 该网络结构有效地抑制了纳米 Si 颗粒的体积膨胀, 并且提供了更多的离子传输通道。在 0.1 A/g 电流密度下, Si/rGO 纳米复合材料的首次放电比容量达到了 1 246 mA·h/g, 第 5 次循环 Coulombic 效率为 98.2%, 容量保持率达到 95.5%, 表明纳米复合材料具有较快的稳定性。200 次循环后, 可逆容量保持在 852 mA·h/g, Coulombic 效率稳定在 99.9%, 容量保持率达到 68.4%。

关键词: 硅/还原氧化石墨烯; 三维导电网络结构; 储锂性能; 负极材料

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1689-08

网络出版时间: 2023-05-29



Preparation and Lithium Storage Properties of Silicon/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites

WANG Ming^{1,2}, ZENG Yonghao¹, HE Yue¹, FANG Pengfei¹, WANG Xiaoliang^{1,2}, SHEN Ding^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 2. Key Laboratory of Mineral High Value Conversion and Energy Storage Materials of Liaoning Province, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: Silicon has attracted wide attention due to its high theoretical specific capacity. However, the huge volume change and poor reaction kinetics in the lithiation process lead to a serious deterioration of its structure, a continuous capacity attenuation and a poor magnification performance, thus restricting its practical application. To solve these problems, silicon/reduced graphene oxide (Si/rGO) nanocomposites with a three-dimensional cage-like conductive structure were designed by an *in-situ* electrostatic self-assembly and hydrothermal reduction method with commercial Si nano-particles with the size of 60 nm and natural flake graphite. The lithium ion storage performance and energy storage mechanism of Si/rGO nanocomposite were investigated. The results show that Si nano-particles are uniformly encapsulated into a three-dimensional cage-like conductive network structure of rGO, effectively limiting the volume expansion of nano-Si particles and providing the more ion transport channels in the process of lithium ion intercalation/detachment. The specific capacity of Si/rGO nanocomposites is 1 246 mA·h/g at 0.1 A/g. The Coulomb efficiency is 98.2% and the capacity retention is 95.5% from fifth cycle, indicating that the nanocomposite has a fast stability behavior. The reversible capacity remains 852 mA·h/g, the Coulomb efficiency is 99.9%, and the capacity retention is 68.4% after 200 cycles.

Keywords: silicon/reduced graphene oxide nanocomposite; three-dimensional conductive network structure; lithium storage performance; anode material

收稿日期: 2022-11-25。 修订日期: 2022-11-30。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51974152, 51874167); 辽宁省中央引导地方科技发展基金项目(2022JH6/100100047); 辽宁省教育厅科学研究面上项目(LJKZ0363); 辽宁工程技术大学学科创新团队项目(LNTU20TD-09, LNTU20TD-16)。

第一作者: 王 鸣(1982—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-11-25. Revised date: 2022-11-30.

First author: WANG Ming (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangming@lntu.edu.cn.

自 20 世纪 90 年代以来, 锂离子电池(LIBs)被广泛应用于便携式电子、储能、电动汽车等领域^[1–3]。锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长、环境友好、无记忆效应等优点而受到广泛关注^[4–5]。

硅(Si)的理论比容量高达 $4200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}(\text{Li}_{22}\text{Si}_5)$, 是传统碳材料的 10 倍以上, 同时, Si 的充放电电压平台较低(约 $0.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$)。基于以上优点, Si 在 LIBs 负极材料中具有广阔的应用前景^[6–8]。然而, 充电和放电的过程中, Si 的体积变化高达 300% 以上, 巨大的体积效应会产生严重的机械应力, 这将导致 Si 颗粒的破碎和分散, 降低活性物质之间的电导性能。这导致了活性物质可逆容量的快速衰减^[9–10]。此外, 破碎后的 Si 颗粒继续暴露新的表面, 与电解质发生反应形成新的 SEI 膜, 导致大量的电解质损失和容量降低^[11]。同时, Si 是一种半导体, 导电性很差, 导电性仅为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ ^[12]。这些都限制了 Si 基锂离子电池负极材料的发展。

为了提高 Si 的电化学性能, 研究者们做了大量的工作^[13–15]。Liu 等^[16]利用透射电子显微镜(TEM)对不同尺寸的 Si 纳米颗粒进行了原位锂化实验。他们发现, 当纳米 Si 颗粒的尺寸大于 150 nm 时, Si 纳米颗粒的表面开始开裂, 而小于 150 nm 的纳米 Si 颗粒的表面不会开裂, 电化学性能显著提高。Cen 等^[17]利用纳米级的机械强度来减缓 Si 的体积膨胀, 他们制备了不同粒径的 Si 纳米颗粒。结果表明: 粒径小于 100 nm 的 Si 颗粒有助于释放内应力, 减缓 Si 的体积膨胀, 从而缩短 Li^+ 的扩散距离, 有利于提高其电化学性能。然而, Si 的体积膨胀和导电性差的问题仍然需要解决。

石墨烯是一种由单层碳原子组成的二维纳米碳材料, 具有优异的机械柔性和高导电性, 以及稳定的物理化学性能^[18–19]。此外, 石墨烯可以有效缓解 Si 的体积膨胀, 有利于提高 Si/石墨烯纳米复合材料的电化学性能^[20–23]。石墨烯和纳米 Si 颗粒都具有较高的比表面积, 且易于团聚。在大多数已报道的 Si/石墨烯纳米复合材料中, Si 与石墨烯之间的有效接触较少, 且复合材料的不可逆容量较大。因此, 如何减少 Si、石墨烯的团聚以及限制纳米 Si 颗粒的体积膨胀成为 Si/石墨烯纳米复合材料研究的重点。

本工作以商业纳米 Si 颗粒(60 nm)和天然鳞片石墨为原料, 采用静电自组装和水热还原相结合的方法, 制备了硅/还原氧化石墨烯(Si/rGO)纳米复合材料, 利用 X 射线衍射(XRD)、比表面积测试法(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜

(TEM)、扫描透射电子显微镜(STEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、交流阻抗(EIS)及恒流充放电测试等, 表征了 Si/rGO 纳米复合材料的微观结构, 研究了复合材料的储锂性能。

1 实验

采用改进的 Hummer's 法制备氧化石墨烯(GO)^[24], 将纳米 Si 颗粒和 CTAB 以 1:1 的质量比加入乙醇溶液中并超声, 用 NaOH 调节氧化石墨烯溶液的 pH 值至 8~10, 使氧化石墨烯呈电负性, 然后将氧化石墨烯加入到纳米 Si 溶液中, 持续搅拌, 表面带负电的氧化石墨烯与带正电的纳米 Si 颗粒通过静电相互吸引形成 Si/GO 纳米复合材料, 然后洗涤、过滤、干燥。将制备好的 Si/GO 溶液加入反应釜中(180°C , 12 h), 冷却至常温后将制备得到的 Si/rGO 纳米复合材料取出并烘干。将 Si/rGO 纳米复合材料(活性物质)、乙炔黑和 PVDF 以质量比 8:1:1 搅拌均匀后涂抹在铜箔上, 然后真空干燥, 压片, 最后在手套箱中组装成 2025 型号纽扣电池。实验具体流程如图 1 所示。

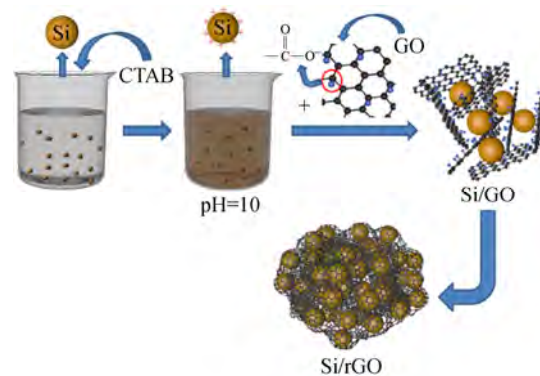


图 1 Si/rGO 纳米复合材料的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of the preparation of Si/rGO nanocomposite

2 结果与讨论

2.1 Si/rGO 纳米复合材料的微观结构表征

图 2a 为商业 Si、rGO 和 Si/rGO 纳米复合材料的 XRD 谱。从图 2a 可以看出, 在 24.5° 处出现类似“馒头”峰形的衍射峰, 与石墨晶体的尖峰衍射峰有明显的不同, 通过对比 PDF 标准卡片(JCPDF 74-2330)可知为 rGO (002)特征峰。rGO 与纯纳米 Si 复合后, 在 24.5° 、 28.4° 、 47.3° 、 56.2° 处出现衍射峰, 分别对应纯 Si 的(111)、(220)、(311)特征峰以及 rGO 的(002)的特征峰^[25]。Si/rGO 复合材料 Si 的衍射峰与标准 PDF 卡中位置完全一致, 并且各个

峰的强度关系几乎没有发生变化,表明添加 rGO 并没有改变 Si 粒子的晶体结构,成功制备了 Si/rGO 纳米复合材料。

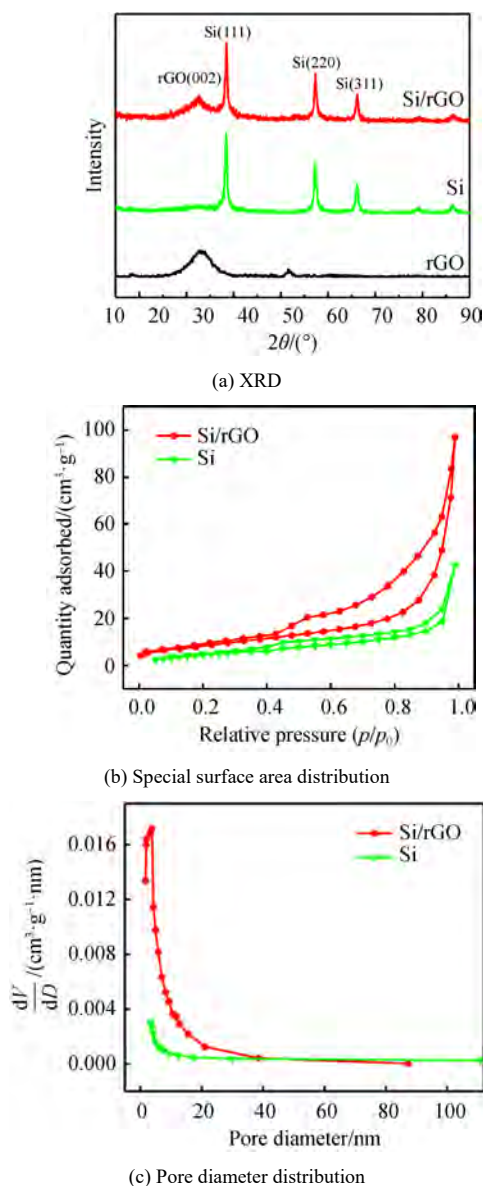


图 2 rGO、Si 和 Si/rGO 纳米复合材料的 XRD 谱、比表面积和孔径分布

Fig. 2 XRD patterns, special surface area distribution and pore size distribution of rGO, Si and Si/rGO nanocomposite

图 2b 为 Si/rGO 纳米复合材料的 N_2 吸附/脱附等温线以及孔径大小分布谱。根据 BJH 脱附模型分析可知,纯 Si 的比表面积为 $11.1 \text{ m}^2/\text{g}$, Si/rGO 纳米复合材料的比表面积为 $95.3 \text{ m}^2/\text{g}$,远高于纯 Si 的比表面积。从孔径分布(图 2c)中可以得出, rGO 的加入使得 Si/rGO 复合材料拥有更好的孔径分布及大小。纯 Si 的平均孔径为 3.4 nm , Si/rGO 纳米复合材

料的平均孔径为 6.1 nm 。表明 Si/rGO 纳米复合材料具有更大的比表面积和孔径,有利于活性物质与电解液充分接触,进而可以缩短 Li^+ 的电子传输路径,提高材料的电化学性能。

图 3 为原始态 Si 颗粒, 0.1 A/g 下 200 次循环前后 Si/rGO 纳米复合材料的 SEM 照片。从图 3a 可以看出, Si 颗粒分散不均匀,大部分 Si 颗粒团聚在一起,与 rGO 复合后如图 3b 所示。从图 3b 可以看出许多的细小的纳米 Si 颗粒附着在 rGO 片层上,这些 Si 颗粒大小不一,大多尺寸小于 100 nm 。Si 纳米颗粒分散良好,没有发生集中团聚现象,这与在制备 Si/GO 复合材料时加入 CTAB 产生静电吸附效应有关,即带负电的片层状的 GO 表面为带正电的纳米 Si 颗粒提供了许多附着点。从图 3b 还可以看

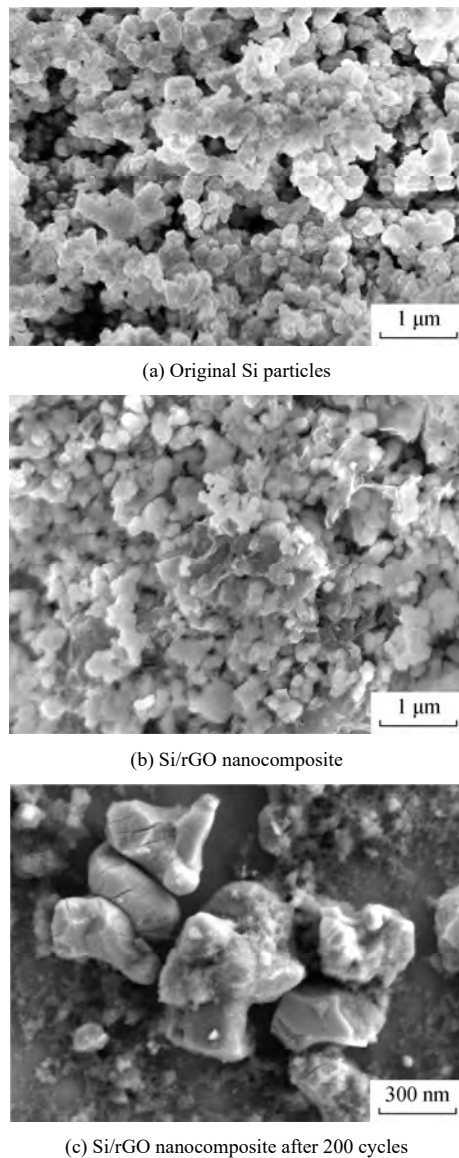


图 3 样品的表面形貌
Fig. 3 SEM images of the sample

出 rGO 的片层很薄, Si 纳米颗粒的周围被 rGO 三维笼状导电网络结构紧紧包围, 结构紧密, 复合良好。图 3c 为 Si/rGO 纳米复合材料在 0.1 A/g 下经过 200 次循环后的 SEM 照片, 可以观察到部分 Si 纳米颗粒破碎, 但仍有较多的 Si 纳米颗粒被包裹在 rGO 三维笼状导电网络结构中, 这是 Si/rGO 纳米复合材料在 0.1 A/g 下循环 200 次后仍具有优异比容量的原因。rGO 的三维笼状导电网络结构成功地限制了纳米 Si 颗粒的体积膨胀。

为进一步观察 Si/rGO 纳米复合材料的微观结构, 图 4a 为 Si/rGO 纳米复合材料的 TEM 照片以及 rGO 和 Si 的选区电子衍射, 由图 4a 可见, 一些较暗的球形部分被包裹在较亮的片层中, 根据内置图 I 和 II 可以得知较暗的球形部分为 Si 纳米颗粒, 较亮的片层为 rGO。图 4b 为 Si/rGO 纳米复合材料的

STEM 图像。从图 4b 可以看出, 纳米 Si 颗粒被嵌入到 rGO 三维笼状导电网络结构中, 这符合对 Si/rGO 纳米复合材料微观结构的设计(如图 4b 内置图和图 1)。图 4c 和 4d 分别是 Si 和 rGO 的 HRTEM。从图 4c 可观察到 Si(111)晶面的原子排列, 这与图 4a 内置图 I 中 Si 的选区电子衍射和图 2a 的 XRD 相对应。由图 4d 可见, 制备的 rGO 纳米片包裹了 Si 颗粒。据报道, 石墨(002)晶面的层间距为 $3.5 \text{ \AA}$ ^[26]。根据对所制备的 rGO 的层间距(d)的测量, 得到 $d_{\text{ave}}=0.352 \text{ nm}$, 这表明制备的 rGO 的晶面取向为 (002), 这与 XRD 和 rGO 的选区电子衍射相对应。本工作制备的 rGO 片层很小, 很薄, 增加了复合材料的比表面积, 为纳米 Si 颗粒提供更多的活性位点, 使锂离子更容易嵌入到 rGO 三维笼状导电网络结构中, 进而提高锂离子的扩散速率。

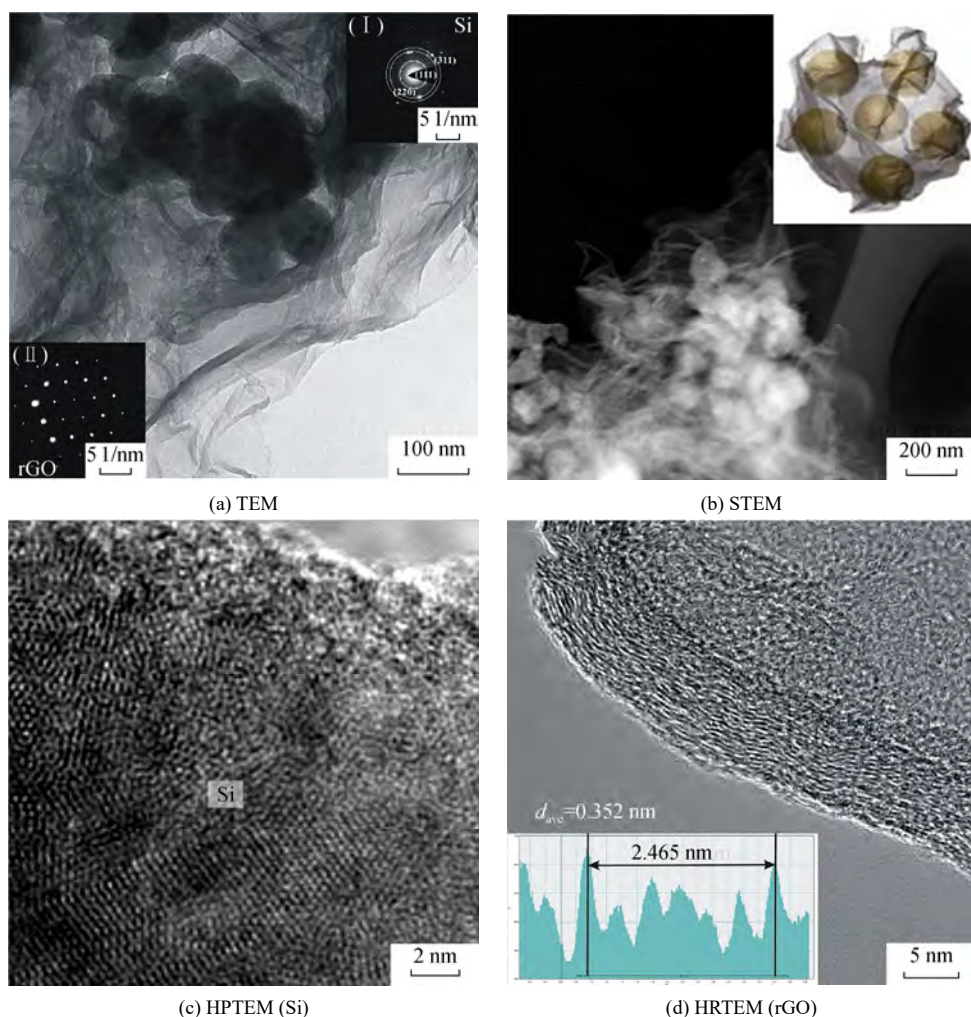


图 4 Si/rGO 纳米复合材料的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of Si/rGO nanocomposites

2.2 电化学性能

图 5a 为 Si/rGO 纳米复合材料在 0.1 A/g 条件下

的第 1、2、5 次和 10 次充放电曲线。由图 5a 可见, Si/rGO 纳米复合材料在 0.4~0.5 V 位置处存在嵌锂

平台, 复合材料的第 1、2、5 次和 10 次首次放电比容量分别为 1246、901、892 mA·h/g 和 887 mA·h/g, 充电比容量分别为 931、898、890 mA·h/g 和 886 mA·h/g, 首次 Coulombic 效率为 75.9% (不可逆容量为 315 mA·h/g)。纳米复合材料经过第 2~10 次循环后, 放电比容量下降了约 1.5%, 表明复合材料在充放电过程中很快的形成了 SEI 膜, 达到了快速稳定的状态。

为了进一步研究复合材料的充放电性能, 图 5b 为 Si、rGO 和 Si/rGO 纳米复合材料在不同电流密度下的倍率性能。结果表明, 纯 Si 的首次放电比容量远高于 rGO 和 Si/rGO 纳米复合材料 (Si ~ 2245 mA·h/g ; rGO ~ 856 mA·h/g ; Si/rGO ~ 1246 mA·h/g)。随着充放电循环次数的增加, 纯 Si 的容量迅速衰减, 在较高的电流密度 (1 A/g 和 5 A/g) 条件下几乎没有容量。尽管制备的 rGO 的首次放电比容量较低 (856 mA·h/g), 但在 5 A/g 条件下循环 10 次后的容量仍保持在 267.3 mA·h/g, 即使在 5 A/g 条件下 40 次循环后, 比容量仍能恢复到 432 mA·h/g (0.1 A/g), 与第 20 次循环 (0.1 A/g) 的容量相当, 表明 rGO 具有良好的快速稳定性。对于 Si/rGO 纳米复合材料, 其比容量和倍率性能均高于纯 Si 和所制备的 rGO。Si/rGO 在 0.1、0.2、0.5、1.0、5.0 A/g、0.1 A/g 下的比容量分别达到 887.9、728.8、609.7、496.9、300.0、849.4 mA·h/g。不同电流密度 (0.1~5.0 A/g) 下的容量保持率分别为 82.1%、83.7%、81.5%、60.4%。当电流密度从 5 A/g 降至 0.1 A/g 时, 第 101 次的比容量增加到 856 mA·h/g, 接近第 20 次的容量 (862.7 mA·h/g)。与商业纯 Si 相比, Si/rGO 纳米复合材料具有更优异的快速稳定性。这是由于在充电过程中, rGO 三维笼状导电网络结构 (如图 4b) 限制了 Si 原子的体积膨胀。在不同的电流密度下, Si/rGO 纳米复合材料的容量都得到了较大的提高, 这表明 rGO 的加入可以有效地改善纯 Si 的倍率性能。

图 5c 为商业纯 Si、制备的 rGO 和 Si/rGO 纳米复合材料在 200 次充放电循环的 Coulombic 效率。rGO 的首次 Coulombic 效率为 43.0%, 第 2 次循环的 Coulombic 效率为 91.1%。Si 的首次 Coulombic 效率为 67.5%, 其较低的原因是由于首次充放电时电极表面形成的 SEI 膜消耗了大量的锂离子。3 次循环后, Coulombic 效率提高到 96% 以上。Si/rGO 纳米复合材料的首次 Coulombic 效率为 75.9%, 第 2 次循环的 Coulombic 效率为 94.8%, 第 5 次循

环后 Coulombic 效率接近 99.9%。Si/rGO 纳米复合材料具有良好的 Coulombic 效率主要是由于纳米 Si 颗粒被 rGO 三维笼状导电网络结构完全包裹, 有效地限制了电解液与纳米 Si 颗粒之间的接触, 从而减少了电解液消耗, 更有利于在电极表面形成稳定的 SEI 膜。

图 5d 为商业 Si、制备的 rGO 和 Si/rGO 纳米复合材料的 EIS (交流阻抗) 谱。由图 5d 可以看出, 3 条曲线都是由 1 个半圆和 1 条近似直线组成的。EIS 谱与 X 轴的交点代表溶液阻抗 (R_s), 高频区的半圆半径代表着电极材料的电荷转移阻抗 (R_{CT}), 低频区的直线斜率代表了 Li^+ 在固体活性材料中的扩散引起的 Warburg 阻抗 (Z_w), 半圆半径越小、斜率越大, 材料的阻抗越小。结果表明, rGO、Si 和 Si/rGO 纳米复合材料在高频区的电荷转移阻抗分别为 24.4、93.2 Ω 和 51.9 Ω 。在低频区, Si/rGO 的斜率远大于 Si, Si/rGO 纳米复合材料 Warburg 阻抗要小于纯 Si。与商业纯 Si 相比, 由于 rGO 三维笼状导电网络结构能在充放电过程中提供更多的锂离子传输路径, 加速了 Si/rGO 纳米复合材料的锂离子存储, 更有利于锂离子的快速嵌入和脱出, 从而提高了复合材料的电化学性能。

表 1 等效电路的拟合参数
Table 1 Fitting parameters of equivalent circuit

Specimen	R_s/Ω	Z_w/Ω	R_{CT}/Ω
Si/rGO	7.6	8.4	51.9
rGO	5.3	5.9	24.4
Si	9.2	15.4	93.2

R_s : Intersection of the EIS spectrum and the X axis represents the solution impedance; R_{CT} : Semicircle radius in the high frequency region represents the charge transfer impedance; Z_w : Linear slope in the low frequency region represents the Warburg impedance caused by the diffusion of Li^+ in solid active materials.

图 5e 为纯 Si、制备的 rGO 和 Si/rGO 纳米复合材料在 0.1 A/g 下 200 次的长循环曲线。由图 5e 可见, 纳米 Si 颗粒在充放电过程中比容量急剧下降, Si 的微观结构不稳定, 纳米 Si 颗粒的体积膨胀导致 Si 颗粒的碎裂、粉化和脱落, 其中粉碎的 Si 颗粒不断暴露出新的表面并与电解液反应形成新的 SEI 膜, 导致电解液的大量损失和容量的衰减。制备的 rGO 在 0.1 A/g 下的首次比容量为 759 mA·h/g, 在首次放电过程中, rGO 与电解液充分接触, 形成大量 SEI 膜, 导致电解液大量流失, 容量迅速下降。从第 2 次循环开始, 由于制备的 rGO 具有超高的比表面积, 它保持了良好的结构稳定性。

与商业纯 Si 相比, Si/rGO 纳米复合材料的比容量可以较快趋于稳定, 这种快速稳定性行为与所制备的 rGO 相一致, 这归功于 rGO 的三维笼状导电网络结构有效地限制了纳米 Si 颗粒的体积膨胀。200 次循环后, Si/rGO 纳米复合材料的比容量能

够达到 $852 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 容量保持率可达 94.7% (与第 2 次比容量相比)。在充放电过程中, 这种稳定的微观结构(Si 纳米颗粒被包裹在 rGO 三维笼状导电网络结构中) 具有双重优势, 既保留了 Si 的高比容量又拥有 rGO 的快速稳定。

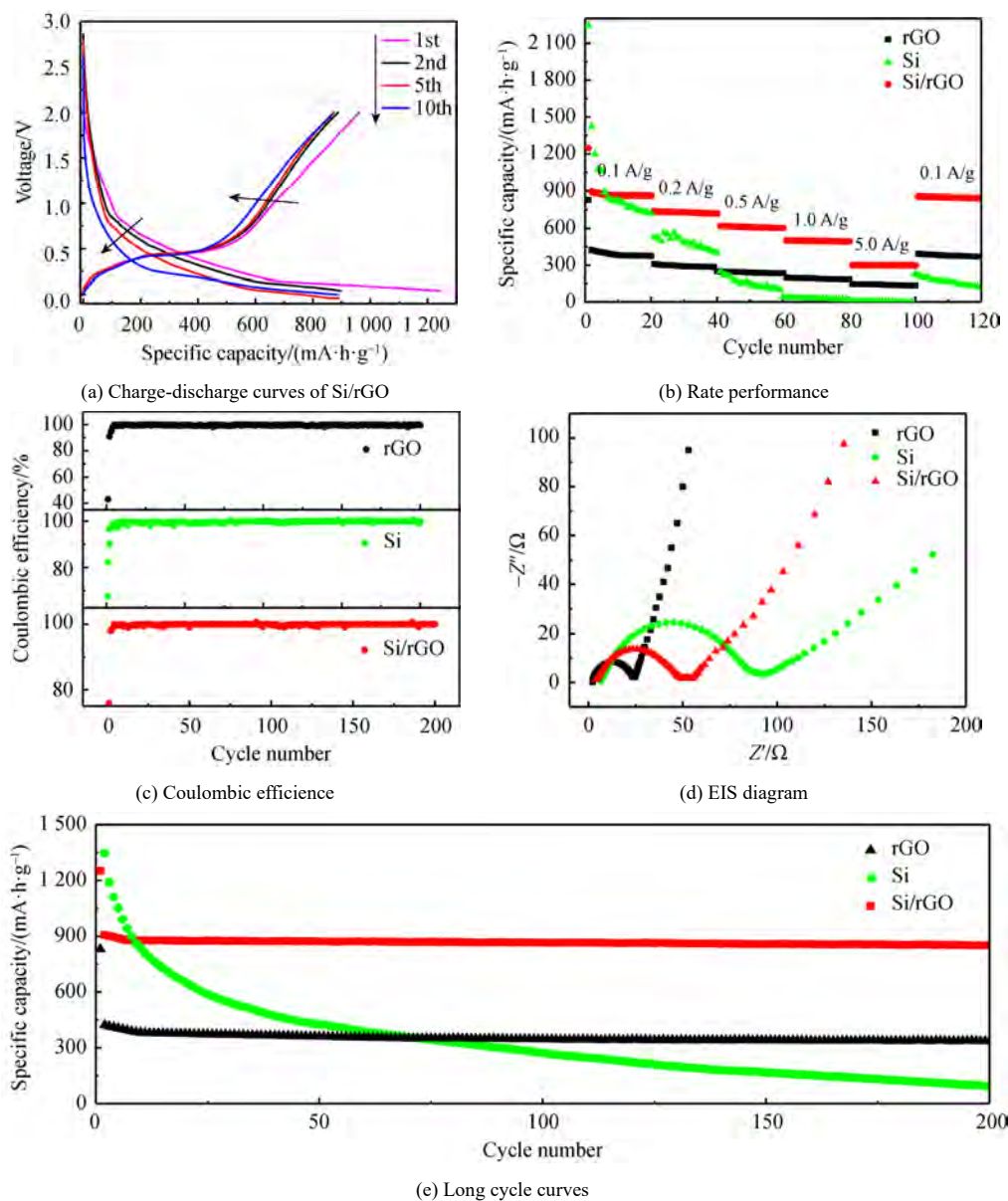


图5 rGO、Si 和 Si/rGO 的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of rGO, Si and Si/rGO nanocomposites

表2总结了近年来几种制备硅/石墨烯纳米复合材料的方法。由前5种方法^[13–15, 27–28]可以看出, 由于 Si 颗粒的尺寸较小或碳含量较低, 镁热还原法、牺牲模板法和化学气相沉积等方法制备的 Si/rGO 纳米复合材料具有良好的储锂性能, 但这些方法存在实验过程复杂、成品率低、成本高、工业化难度大等缺点。相反, 在本研究中, 直接使用更便宜的

商业 Si, 并使用更简单、更快速的静电自组装和水热合成方法。

除 Si 的尺寸大小外, 碳(C+rGO)的质量分数也决定了 Si/rGO 纳米复合材料的储锂性能, 例如, 用 80 nm Si 粉预涂在 rGO 薄膜后直接还原制备的 Si/rGO 纳米复合材料, 碳的质量分数仅为 11%, 在 1 A/g 下 300 次循环后仍能保持 $975 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ^[31]。通过

静电组装和热处理制备的 Si/rGO 纳米复合材料, 由于 Si 颗粒的尺寸(40~50 nm)和碳含量(43.31%)都较小, 在 0.1 A/g 下循环 100 次后, Si/rGO 纳米复合材

料的比容量可达到 1 516 mA·h/g^[32]。在本研究中, 硅颗粒的价格较低, 并且高含量的 rGO, 使得 Si/rGO 纳米复合材料的比容量稳定的较快。

表 2 不同制备方法制备的 Si/rGO 纳米复合材料的对比

Table 2 Comparison of Si/rGO nanocomposites prepared by different preparation methods

Si source	Si Particle size /nm	Carbon content / %	Cycle stability /(mA·h·g ⁻¹)	Preparation method	Reference
SiO ₂	10	20.9	1 165 (2.1 A·g ⁻¹ , 100)	Sol-gel and Magnesium reduction	[13]
SiO ₂	20	36.2(rGO)	450 (0.1 A·g ⁻¹ , 100)	Template-sacrificing method	[27]
SiO ₂	20	35.2	894 (0.2 A·g ⁻¹ , 100)	Magnesium thermic reduction and template method	[14]
SiH ₄	50	40	1 060 (1.4 A·g ⁻¹ , 150)	Chemical vapor deposition	[15]
Montmorillonite	Close to 100	5.2(rGO)	1 548 (0.2 A·g ⁻¹ , 100)	Magnesium thermic and Hydrothermal method	[28]
Si	~35×10 ³	75.1	494 (0.1 A·g ⁻¹ , 100)	Reactive Spray Drying	[29]
Si (Industrial waste)	Close to 100	42.2(rGO)	885 (0.2 A·g ⁻¹ , 100)	Uniform self-assembly supported by surfactants	[30]
Si	50–150	46.0	780 (0.4 A·g ⁻¹ , 50)	High energy ball milling and heat treatment	[18]
Si powder	80	11(rGO)	975 (1.0 A·g ⁻¹ , 300)	rGO film reduced directly by pre-coated Ni template	[31]
Si	40–50	43.31(rGO+C)	1 516 (0.1 A·g ⁻¹ , 100)	Ball milling	[32]
Si	20–50	37(C+rGO))	1 002 (0.1 A·g ⁻¹ , 100)	Electrostatic assembly and heat treatment	[33]
Commercial Si	60	60	852 (0.1 A·g ⁻¹ , 200)	Electrostatic self-assembly and hydrothermal reduction	This study

3 结论

以商业 Si 颗粒(60 nm)和天然鳞片石墨为原料, 采用静电自组装和水热还原法制备了 Si/rGO 纳米复合材料。经过一系列表征可知, Si/rGO 纳米复合材料拥有稳定的微观结构(rGO 三维笼状导电网络结构), 该结构使得复合材料拥有优异的电化学性能。

1) rGO 三维笼状导电网络结构将 Si 颗粒包裹在内, 既能提供更多的离子传输通道, 也能对 Si 颗粒的体积膨胀起到很好的限制作用。通过对 200 次循环后 Si/rGO 纳米复合材料的 SEM 形貌观察可知, rGO 三维笼状导电网络结构一直在限制纳米 Si 颗粒的体积膨胀, 表明 rGO 三维笼状导电网络结构很稳定。

2) Si/rGO 纳米复合材料具有优异的电化学性能。在 0.1 A/g 时, 首次比容量达到 1 246 mA·h/g, 循环 5 次后比容量为 892 mA·h/g, Coulombic 效率接近 99.9%, 表明 Si/rGO 复合材料具有快速稳定性。Si/rGO 纳米复合材料的电荷转移阻抗和 Warburg 阻抗均远小于纯 Si, 有利于锂离子的快速嵌入和脱出, 从而提高了复合材料的电化学性能。经 200 次循环后, Si/rGO 纳米复合材料的比容量仍保持在 852 mA·h/g, 第 5 次循环后容量保持率达到 95.5%。

参考文献:

- [1] LU Y, ZHANG Q, CHEN J. Recent progress on lithium-ion batteries with high electrochemical performance[J]. *Sci Chin Chem*, 2019, 62(5): 533–548.
- [2] WANG M, CHEN Y, YANG C X, et al. High lithium storage performance of Co ion-doped Li₄Ti₅O₁₂ induced by fast charge transport[J]. *Front Chem*, 2022, 10: 919552.
- [3] ZHANG J, ZHENG C, LOU J, et al. Poly (ethylene oxide) reinforced Li₆PS₅Cl composite solid electrolyte for all-solid-state lithium battery: Enhanced electrochemical performance, mechanical property and interfacial stability[J]. *J Power Sources*, 2019, 412: 78–85.
- [4] WEI W, XU J, XU M, et al. Recent progress on Ge oxide anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Sci Chin Chem*, 2018, 61(5): 515–525.
- [5] WANG M, FANG P F, DU L, et al. Preparation and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂@ Porous-C composite as anode of lithium ion battery[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(2): 364–371.
- [6] ZUO X, WANG X, XIA Y, et al. Silicon/carbon lithium-ion battery anode with 3D hierarchical macro-/mesoporous silicon network: Self-templating synthesis via magnesiothermic reduction of silica/carbon composite[J]. *J Power Sources*, 2019, 412: 93–104.
- [7] SAKABE J, OHTA N, OHNISHI T, et al. Porous amorphous silicon film anodes for high-capacity and stable all-solid-state lithium batteries[J]. *Commun Chem*, 2018, 1(1): 1–9.
- [8] LI P, ZHAO G, ZHENG X, et al. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 422–446.
- [9] ZHOU Z, SI W, LU P, et al. A flexible CNT@ nickel silicate composite film for high-performance sodium storage[J]. *J Energy Chem*, 2020, 47: 29–37.
- [10] ZHOU X, LIU Y, DU C, et al. Polyaniline-encapsulated silicon on three-dimensional carbon nanotubes foam with enhanced

- electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 381: 156–163.
- [11] ZHANG X, KONG D, LI X, et al. Dimensionally designed carbon-silicon hybrids for lithium storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(2): 1806061.
- [12] LI J, XIAO X, YANG F, et al. Potentiostatic intermittent titration technique for electrodes governed by diffusion and interfacial reaction[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(1): 1472–1478.
- [13] KANNAN A G, KIM S H, YANG H S, et al. Silicon nanoparticles grown on a reduced graphene oxide surface as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(30): 25159–25166.
- [14] BIAN F, YU J, SONG W, et al. A new magnesium hydride route to synthesize morphology-controlled Si/rGO nanocomposite towards high-performance lithium storage[J]. *Electroch Acta*, 2020, 330: 135248.
- [15] EVANOFF K, MAGASINSKI A, YANG J, et al. Nanosilicon-coated graphene granules as anodes for Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2011, 1(4): 495–498.
- [16] LIU X H, HUANG J Y. *In situ* TEM electrochemistry of anode materials in lithium ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(10): 3844–3860.
- [17] CEN Y, QIN Q, SISSON R D, et al. Effect of particle size and surface treatment on Si/graphene nanocomposite lithium-ion battery anodes[J]. *Electroch Acta*, 2017, 251: 690–698.
- [18] CHEN D, YI R, CHEN S, et al. Facile synthesis of graphene-silicon nanocomposites with an advanced binder for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 254: 65–71.
- [19] LIN G, WANG H, ZHANG L, et al. Graphene nanowalls conformally coated with amorphous/ nanocrystalline Si as high-performance binder-free nanocomposite anode for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 437: 226909. 1–226909. 7.
- [20] DENG B, XU R, WANG X, et al. Roll to roll manufacturing of fast charging, mechanically robust 0D/2D nanolayered Si-graphene anode with well-interfaced and defect engineered structures[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 450–460.
- [21] WU P, GUO C, HAN J, et al. Fabrication of double core-shell Si-based anode materials with nanostructure for lithium-ion battery[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(17): 9094–9102.
- [22] SUN W, HU R, ZHANG H, et al. A long-life nano-silicon anode for lithium ion batteries: Supporting of graphene nanosheets exfoliated from expanded graphite by plasma-assisted milling[J]. *Electroch Acta*, 2016, 187: 1–10.
- [23] WU S, WANG W, LI M, et al. Highly durable organic electrode for sodium-ion batteries via a stabilized α -C radical intermediate[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 1–11.
- [24] YU H, ZHANG B, BULIN C, et al. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method[J]. *Sci Reports*, 2016, 6(1): 1–7.
- [25] ZHANG M, LI L, JIAN X, et al. Free-standing and flexible CNT/(Fe@Si@SiO₂) composite anodes with kernel-pulp-skin nanostructure for high-performance lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compounds*, 2021, 878: 160396.
- [26] FAN L, LIU Q, CHEN S, et al. Soft carbon as anode for high-performance sodium-based dual ion full battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(14): 1602778.
- [27] ZHANG Z, DU Y, LI H. Engineering of a bowl-like Si@rGO architecture for an improved lithium ion battery via a synergistic effect[J]. *Nanotechnology*, 2019, 31(9): 095402.
- [28] MAJEED M K, SALEEM A, MA X, et al. Clay-derived mesoporous Si/rGO for anode material of lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compounds*, 2020, 848: 156590.
- [29] MÜLLNER S, HELD T, Schmidt-Rodenkirchen A, et al. Reactive spray drying as a one-step synthesis approach towards Si/rGO anode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Electroch Soc*, 2021, 168(12): 120545.
- [30] PHAM T K, SHIN J H, KARIMA N C, et al. Application of recycled Si from industrial waste towards Si/rGO composite material for long lifetime lithium-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2021, 506: 230244.
- [31] ZHAO H, XU X, YAO Y, et al. Si nanoparticles veiled with ultrathin rGO film reduced directly by precoated Ni template: Fabrication and electrochemical performance[J]. *Appl Surface Sci*, 2020, 528: 146993.
- [32] ZHANG Y, CHENG Y, SONG J, et al. Functionalization-assisted ball milling towards Si/graphene anodes in high performance Li-ion batteries[J]. *Carbon*, 2021, 181: 300–309.
- [33] CHEONG J Y, JUNG J W, YOUN D Y, et al. Mesoporous orthorhombic Nb₂O₅ nanofibers as pseudocapacitive electrodes with ultra-stable Li storage characteristics[J]. *J Power Sources*, 2017, 360: 434–442.