

# 海藻酸水凝胶法制备锂离子电池 Si/rGO/C 负极材料及其电化学性能

孙亚洲, 陈丁琼, 彭月盈, 张义永, 赵金保\*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 新能源汽车动力电源技术  
国家地方联合工程实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 硅材料的理论比容量大 (4200 mAh/g), 是最具希望的下一代锂离子电池负极材料之一。但是硅材料巨大的体积效应 (> 300%), 较差的导电性严重影响其电化学性能, 阻碍其实际应用。为此, 采用海藻酸水凝胶充当固定剂和碳源, 将硅纳米颗粒和氧化石墨烯组装起来, 制备了硅/还原氧化石墨烯/碳 (Si/rGO/C) 复合材料, 采用粉末 X 射线衍射 (XRD)、拉曼 (Raman) 光谱、同步热分析 (TGA)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 等表征材料的结构、化学组成及形貌, 并对材料进行了电化学性能测试。结果表明: 还原氧化石墨烯 (rGO) 在复合材料内部构建了分散良好的导电网络, Si 纳米颗粒填充在导电网络中并通过碳层牢固的锁定在 rGO 片层上。rGO 有效缓冲了 Si 纳米颗粒在充放电时的体积变化, 并且与碳层的复合作用显著提高了复合材料的导电性, 因此, Si/rGO/C 复合材料用作锂离子电池负极时表现出优异的电化学性能: 以 1.0 A/g 电流密度循环 100 圈, 保持约 1000 mAh/g 的高可逆容量以及 77.6% 的容量保持率。

**关键词:** 硅基复合材料; 海藻酸水凝胶; 还原氧化石墨烯; 负极材料; 锂离子电池

**中图分类号:** TM911

**文献标志码:** A

随着电动汽车的快速推广, 作为电能储存装置的锂离子电池 (LIB) 应具有较大的能量密度和输出功率以及较小的重量。目前, 锂离子电池常用的负极材料为石墨, 其理论储锂比容量仅为 372 mAh/g, 限制了锂离子电池的进一步发展。近些年来有很多材料用于锂离子电池负极的研究, 其中, 硅 (Si) 具有理论储锂比容量高 (4200 mAh/g), 储量足及对环境无害等特点, 引起了研究者的广泛关注。但是, Si 在商业化过程中存在着许多不足, 如: Si 在充放电过程中存在巨大的体积变化 (> 300%), 这容易引起 Si 发生粉末化, 进而导致 Si 与铜箔 (集流体) 发生分离、丧失导电接触, 电池容量也就会迅速衰减; 此外, Si 是典型的半

收稿日期: 2017-11-18

录用日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21321062)

\* 通信作者: jbzha@xmu.edu.cn

导体，导电性较差<sup>[1-4]</sup>。

为了解决 Si 的这些固有问题，一种常用的方法是制备纳米结构的 Si 材料（Si 纳米球<sup>[3]</sup>，Si 纳米线<sup>[5]</sup>和多孔 Si 材料<sup>[6]</sup>），但是这并未改善 Si 的导电性问题，且纳米化的 Si 容易自团聚，导致电池容量衰减。另外一种可行的方法是将 Si 与电化学活性/惰性材料复合，制备新的复合材料—Si/M/C，其中 M 主要为金属元素（铜，银等）或特殊的碳材料（碳纳米管，石墨烯）<sup>[7-10]</sup>。M 和碳（C）组分可对 Si 提供双重保护，有效地提高了复合材料的结构稳定性和导电性。值得注意的是，还原氧化石墨烯（rGO）作为一种特殊的碳材料，具有二维结构，较大的比表面积（约 2600 m<sup>2</sup>/g），优异的导电、导热性能以及良好的机械性能，已经引起了研究者的关注并广泛应用于各种材料的制备<sup>[11]</sup>。近些年人们开发了多种制备 Si/rGO/C 复合材料的制备方法，包括球磨法<sup>[12]</sup>、静电吸引法<sup>[13]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[14]</sup>和喷雾干燥法<sup>[15]</sup>等。但这些制备方法都存在一些问题，如：所需设备特殊，原料价格偏贵，制备过程所需条件严格、费时等。因此，仍需寻找一种原料便宜，制备过程简单有效的方法。

海藻酸钠（SA）是褐藻的主要成分，价格低廉，且是一种线性多糖共聚物，分子链由  $\beta$ -D 甘露糖醛酸（M 嵌段）和  $\alpha$ -L-古洛糖醛酸（G 嵌段）这两种立体异构体组成。据文献报道：SA 含有的大量极性官能团（-COO<sup>-</sup>, -OH）可与 Si 表面的氧化层（SiO<sub>x</sub>）形成氢键<sup>[16]</sup>，有助于 Si 纳米颗粒与海藻酸盐在溶液中更紧密的接触，抑制 Si 纳米颗粒的自团聚。此外，在水溶液中，不同分子链位置上的 G 嵌段能够与二价阳离子（Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>）迅速发生离子交换反应，生成不溶于水的具有三维网状结构的海藻酸水凝胶<sup>[17]</sup>。海藻酸水凝胶因其制备过程简单、无毒等优点，已经被广泛用于组织工程和药物载体的研究。

本研究采用简单的海藻酸水凝胶技术制备了 Si/rGO/C 复合材料。海藻酸水凝胶在生成过程中起到固定剂的作用，将 Si 纳米颗粒和氧化石墨烯（GO）组装起来，从而锁定了 Si 纳米颗粒和 GO 的位置，加强了 Si 纳米颗粒与 rGO 的接触。采用粉末 X 射线衍射（XRD）、拉曼（Raman）光谱、同步热分析（TGA）、扫描电镜（SEM）和透射电镜（TEM）等测试，表征了材料的结构、化学组成及形貌，并对材料进行了电化学性能测试，研究了复合材料的结构及电化学性能，验证了该方法制备负极材料的可行性。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

纳米 Si 粉（粒径为 80~120 nm，上海水田材料科技有限公司），氧化石墨烯（GO，用改良的 Hummer 方法制备<sup>[13]</sup>），SA（阿拉丁试剂有限公司，化学纯），无水氯化钙（CaCl<sub>2</sub>，

阿拉丁试剂有限公司，化学纯），以上试剂均直接使用无需进行纯化处理。

惰性气氛手套箱（MB10，德国布劳恩公司），粉末 XRD 仪（Rigaku MiniFlex 600，日本理学公司），Raman 光谱仪（HR800，法国 HORIBA 公司），TGA 仪（SDT-Q600，美国 TA 仪器公司），SEM（HITACHI S-4800，日本日立公司），TEM（F30-HR，荷兰 Philips-FEI 公司），电化学工作站（CHI-1030C，上海辰华仪器有限公司），电化学工作站（Solartron 1287，英国输力强公司），新威电池测试系统（CT-3008W/5MA，深圳新威尔电子有限公司）。

## 1.2 复合材料的制备和表征

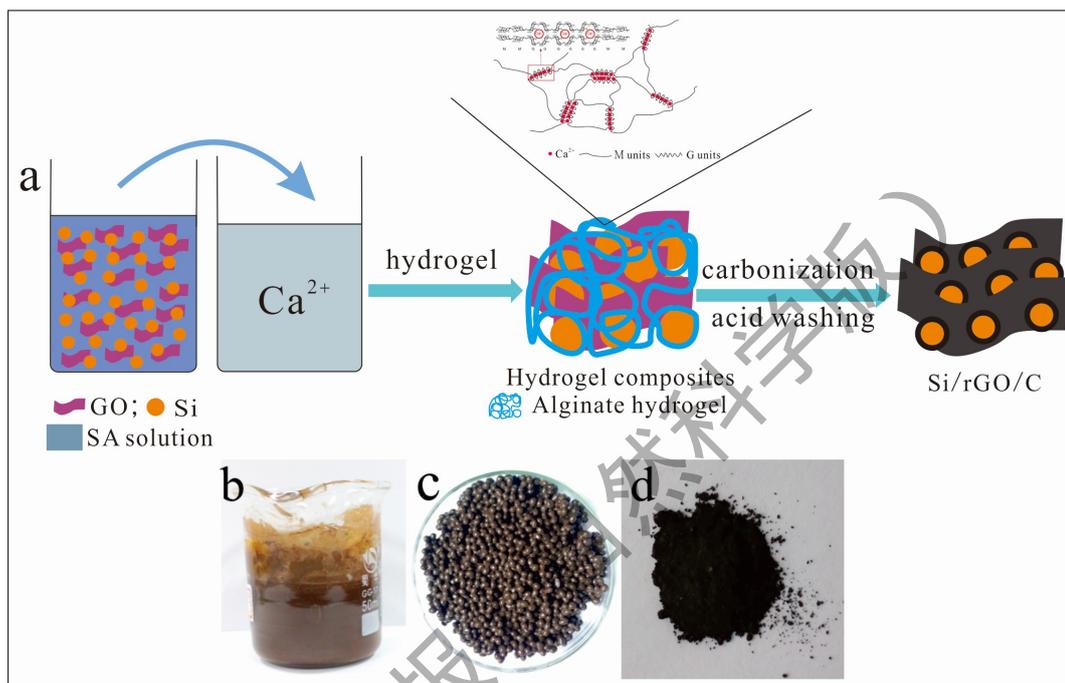
Si/rGO/C 复合材料的制备过程如图 1 所示：首先，将 0.3 g 纳米 Si 粉和 0.3 g GO 先后加入到 60 mL 去离子水中，超声分散 2 h 后加入 0.6 g SA，继续搅拌 6 h 以获得分散均匀的溶液 A（如图 1b 所示）；其次，用蠕动泵以 2 mL/min 的速率将溶液 A 滴加到 0.2 mol/L CaCl<sub>2</sub> 溶液中，同时搅拌，可以看到含有 Si 纳米颗粒和 GO 的海藻酸水凝胶球（Si/GO/SA 水凝胶球，如图 1c 所示）快速形成，然后继续搅拌 2 h 使 SA 与 Ca<sup>2+</sup> 充分交联。得到的 Si/GO/SA 水凝胶球用去离子水反复清洗后冷冻干燥 12 h 以去除水分，再将其置于管式炉中，在氢/氩（10% H<sub>2</sub>）气氛保护下 800 °C 高温处理 3 h（升温速率为 5 °C/min）；自然冷却后得到的材料加入到 15%（质量分数）的 HCl 溶液中，搅拌 1 h 去除杂质（Na<sup>+</sup>，Ca<sup>2+</sup>），然后过滤，用去离子水多次洗涤，在 80 °C 真空条件下烘 3 h 后即得 Si/rGO/C 复合材料。另外，通过相同的方法合成 Si/C 复合材料（不含 rGO）以探讨 rGO 的作用。以上所有实验均在室温下进行。

采用 XRD、Raman 光谱、比表面积测试、SEM 和 TEM 获得复合材料的化学成分、形貌等信息。在空气气氛，测试温度为 30 ~ 800 °C，升温速率为 10 °C/min 条件下，对复合材料进行热重分析，获得了 Si 组分的定量信息。采用电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）仪，获得了复合材料中杂质的残留定量信息。

## 1.3 电化学性能测试

将制备的复合材料、乙炔黑（导电剂）和丁苯橡胶/羧甲基纤维素（黏结剂）按照质量比 60:30:5:5 混合，加入一定量的去离子水后充分搅拌 3 h，所得浆料倒到铜箔上均匀涂布，然后在 80 °C 下真空干燥 10 h，最终得到含有复合材料的工作电极。以金属锂片作为对电极，Celgard 2400 为隔膜，1 mol/L 六氟磷酸锂（LiPF<sub>6</sub>）溶解于碳酸乙烯酯（EC）/碳酸二乙酯（DEC）/碳酸二甲酯（DMC）（体积比 1:1:1）溶剂且含有 5%（质量分数）氟代碳酸乙烯酯（FEC）添加剂的混合有机溶液为电解液，在手套箱（氩气氛围）中组装 CR2016 型扣式电池。电池静置 12 h 后在电池测试系统上进行恒流充放电测试，测试的电压范围为 0.01 ~ 1.5 V

(vs Li/Li<sup>+</sup>)。循环伏安 (CV) 测试通过 CHI660D 型电化学工作站获得, 扫描速率为 0.1 mV/s, 电压范围为 0.01~1.5 V (vs Li/Li<sup>+</sup>)。采用 Solartron 1287 型电化学工作站在 0.1~10<sup>5</sup> Hz 频率范围内对电池进行了交流阻抗测试。本文中扣式电池的充放电比容量是按照工作电极中活性物质的总质量计算, 测试环境温度为 25 °C。



(a) Si/rGO/C 复合材料的制备过程; (b) Si/GO/SA 混合溶液; (c) Si/GO/SA 水凝胶球; (d) Si/rGO/C 复合材料。

图 1 复合材料的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of composite preparation

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

#### 2.1.1 物相分析

纳米 Si 粉、Si/C、Si/rGO/C 复合材料的 XRD 谱图如图 2 (a) 所示, 可以看出, Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料与纳米 Si 一致, 在 28.4°, 47.4°, 56.2°, 69.2° 和 76.5° 出现衍射峰, 分别对应于晶体 Si 的 (111), (220), (311), (400) 和 (331) 晶面, 且没有出现新的衍射峰<sup>[18]</sup>。从 ICP-AES 分析结果 (表 1) 可知, Si/C 及 Si/rGO/C 复合材料中 Na 和 Ca 的质量分数均低于 0.5%, 说明制备复合材料过程中杂质基本清除。为了说明复合材料中碳组分的存在, 对以上 3 种材料进行了 Raman 测试, 如图 2 (b) 所示。与纳米 Si 的 Raman 谱

图相比, Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料除在  $517\text{ cm}^{-1}$  出现了 Si 的特征峰外, 在  $1340$  和  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近出现了新的分别代表无序化碳结构和有序石墨化结构的 D 峰和 G 峰, Si/rGO/C 复合材料的 D/G 峰强度明显大于 Si/C 复合材料, 这与 rGO 的存在有关<sup>[9]</sup>。因此, 可以确认在经过高温碳化后, 干燥的海藻酸凝胶转化为碳层。由图 3 热重分析可知, Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的 Si 组分的质量分数分别为 72.4%和 57.5%。

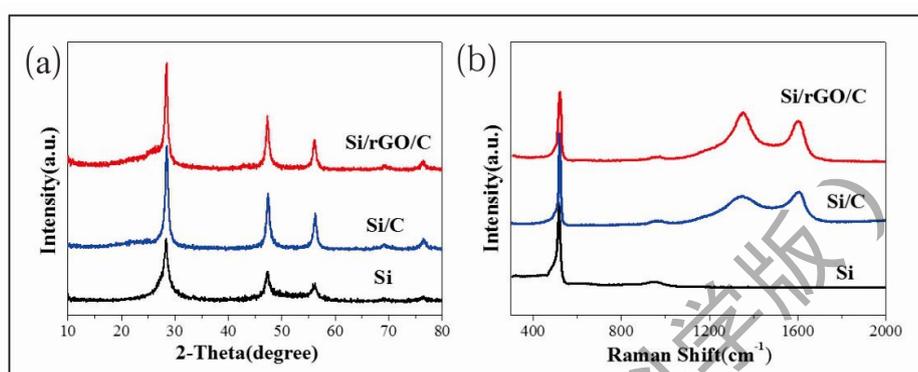


图 2 纳米 Si 粉、Si/C、Si/rGO/C 复合材料的 XRD (a) 和 Raman 谱图 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of Si, Si/C, Si/rGO/C

表 1 Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料中 Ca, Na 的 ICP-AES 测试结果

Tab.1 ICP-AES results of Ca, Na in the Si/C and Si/rGO/C composites

材料	Ca (质量分数%)	Na (质量分数%)
Si/C	0.31	0.015
Si/rGO/C	0.2	0.021

### 2.1.2 材料的形貌分析

图 4 是纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的形貌图。从图 4 (a) ~ (f) 可以看出: 纳米 Si 颗粒的粒径大约为  $100\text{ nm}$ , 有团聚现象; Si/C 复合材料表面与纳米 Si 粉相比更加粗糙, 并出现堆积的现象, 结合上述 Raman 分析, 这是由海藻酸凝胶高温碳化后纳米 Si 颗粒嵌入到碳层中导致的; Si/rGO/C 复合材料的形貌特征发生显著变化, 呈现出三维结构且表面基本没有裸露的纳米 Si 颗粒。从图 4 (g) ~ (h) 可以看出, rGO 分散在材料内部, 形成了导电网络, Si 颗粒分布在 rGO 片层间, 绝大部分的纳米 Si 颗粒被碳层和 rGO 片层包裹, 且不同纳米 Si 颗粒之间还有一些空隙, 这都有利于缓冲纳米 Si 在充放电循环中的体积变化。材料的比表面积测试表明: 纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的比表面积分别为  $38.3$ ,  $149.0$  和  $134.5\text{ m}^2/\text{g}$ 。纳米 Si 颗粒的粒径虽然最小, 但是比表面积也最小, 这与 SEM 图是一致的,

说明纳米 Si 具有严重的自团聚。经过包覆碳后，Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的比表面积均得到大幅提高，说明在制备过程中纳米 Si 颗粒得到了良好的分散，碳层和 rGO 的加入抑制了纳米 Si 在制备复合材料过程中的自团聚。较大的比表面积有利于复合材料与电解液的充分接触，促进活性物质的最大化利用。

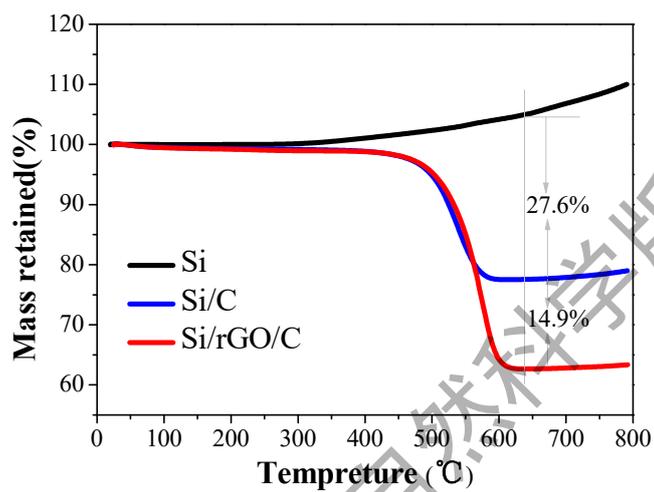


图 3 纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的 TGA 图

Fig. 3 The TGA curves of nano-Si, Si/C and Si/rGO/C composites

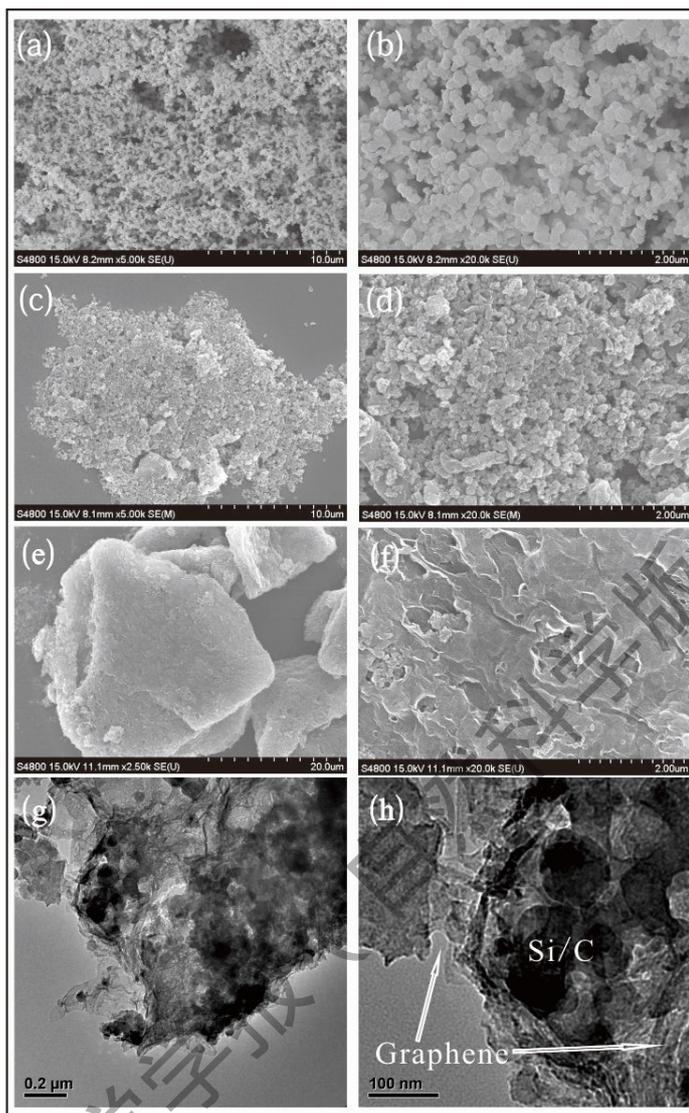


图 4 纳米 Si (a, b)、Si/C (c, d)、Si/rGO/C(e, f)复合材料的 SEM 图以及 Si/rGO/C 的 TEM 图 (g, h)

Fig. 4 SEM images of nano-Si (a, b), Si/C(c, d), Si/rGO/C (e, f) and TEM images of Si/rGO/C (g, h)

## 2.2 材料的电化学性能

图 5 (a) 是纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料在 0.2 A/g 电流密度下的首次充放电曲线。从图中可看到，3 种材料首次放电比容量分别为 4035.8，2722.2 和 2208.5 mAh/g，对应的首次库伦效率为 77.6%，73.7% 和 70.1%；且在 0.1 V 左右均出现了明显的放电平台，这对应于典型的晶体 Si 嵌锂转化为无定形态  $\text{Li}_x\text{Si}$  的过程<sup>[9]</sup>；此外，Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的充放电平台均与 Si 相同，并没有其他明显的平台出现。值得注意的是，随着碳以及 rGO 的加入，Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的首次库伦效率依次小幅降低，主要原因如下：1) 碳在首圈充放电时有较大的不可逆容量，经测试，碳层的首次库伦效率只有 27.2%；2) rGO 首

圈充放电时存在较大的不可逆容量<sup>[9]</sup>。

图 5 (b) 和 (c) 为纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料分别在 0.2 和 1.0 A/g 电流密度下的循环性能图。从图 5 (b) 可看出, 在 0.2 A/g 电流密度下, 纳米 Si 虽然拥有最大的首圈放电容量, 但是循环时容量从约 4000 mAh/g 快速衰减至 100 mAh/g 以下, 这主要是由纳米 Si 的自团聚以及充放电过程中巨大的体积效应和较差的导电性导致的; 而 Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的循环性能则有较大提高, 其中 Si/rGO/C 复合材料具有最优的循环性能: 充放电 100 圈其容量依然能够保持 1160.2 mAh/g, 其库伦效率经过 5 圈循环后即稳定在 98 % 以上。如图 5 (c) 所示, 在 1.0 A/g 电流密度下, 3 种材料循环性能的变化趋势与 0.2 A/g 时相同, Si/rGO/C 复合材料依然具有最优的循环性能, 经过 100 圈循环其容量基本保持在 1000.0 mAh/g 左右, 容量保持率为 77.6%。

材料的倍率性能测试如图 5 (d) 所示, 纳米 Si 在电流密度大于 1.0 A/g 时, 其容量几乎为零; Si/rGO/C 复合材料表现出最优的倍率性能: 在 6.0 A/g 电流密度下, 其容量保持在 640.0 mAh/g 左右, 且电流密度重新回到 0.2 A/g 时, 其放电比容量能够迅速恢复至 1388.0 mAh/g 左右并保持稳定, 表现出优异的大电流放电性能和循环可逆性能。

为了进一步说明复合材料中 rGO 的作用以及电极中所含乙炔黑 (导电剂) 对材料电化学性能的影响, 制备了与 Si/rGO/C 复合材料碳含量相近的 Si/C-1 复合材料 ( $m(\text{SA}) : m(\text{Si}) = 3:1$ , Si 组分的质量分数约为 63.8%) 以及乙炔黑占比为 20% 和 10% 的 Si/rGO/C 电极, 其循环性能对比如图 5 (e) 所示。在 1.0 A/g 电流密度下, Si/C-1 复合材料充放电 100 圈后放电容量为 602.8 mAh/g, 容量保持率仅为 56.0 %, 与 Si/C 复合材料相近; Si/rGO/C 复合材料具有最优的循环性能。因此, rGO 的加入进一步改善了复合材料的电化学性能。Si/rGO/C - 20 % 电极与 Si/rGO/C 电极的放电容量及容量保持率均相似; Si/rGO/C - 10 % 电极 100 次循环后放电容量为 820.4 mAh/g, 容量保持率为 76.5 %, 与 Si/rGO/C 电极相比, 其放电容量有所下降, 而容量保持率类似。说明适当比例的导电剂有利于活性物质发挥出最佳的电化学性能。另外, 本文采用的极片活性物质 Si 的电极载量约为 0.366 mg/cm<sup>2</sup>。

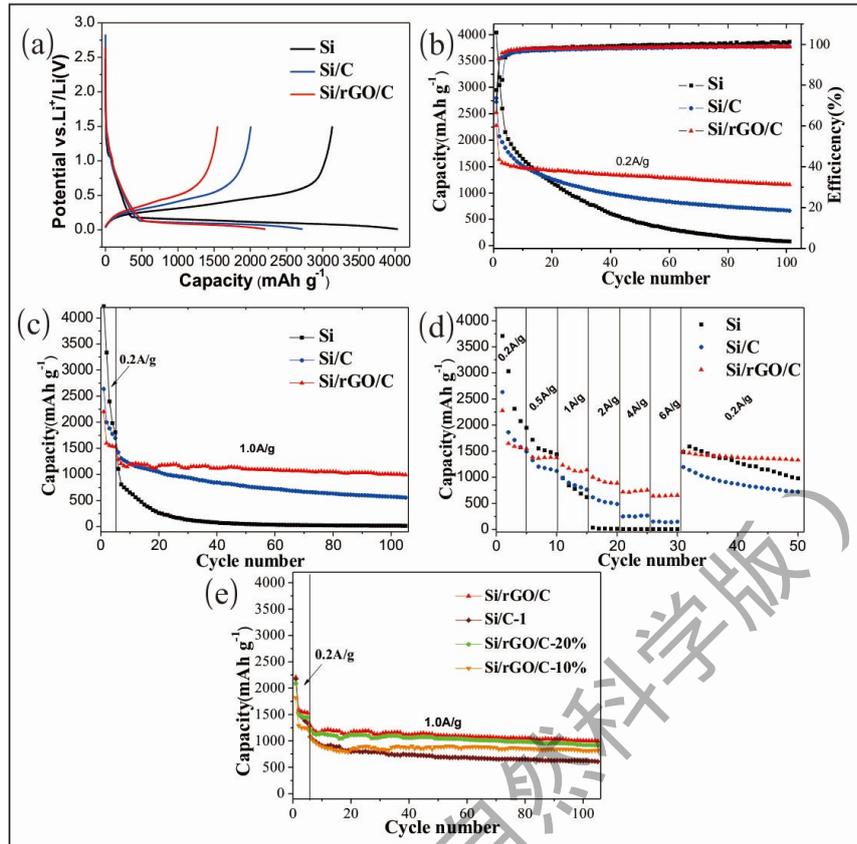
表 2 为不同方法制备的 Si/rGO/C 复合材料循环性能对比, 与其他方法相比, 该海藻酸水凝胶法制备的复合材料具有较好的循环性能和容量保持率。

为了进一步研究 Si/rGO/C 复合材料的充放电过程, 对材料进行了循环伏安 (CV) 测试, 如图 6 (a) 所示。首圈放电时, 在 1.1 V 附近出现一个小的阴极峰, 且在后续的电池循环中消失, 表明在该电位下电极表面生成了固体电解质界面膜 (SEI) <sup>[7, 9]</sup>。同时, 由于形成 SEI 膜是不可逆的过程, 因此该阴极峰也说明在首次充放电时具有一定的不可逆容量从而导致首

圈库伦效率的降低。随后在 0.01V 左右均出现了明显的阴极还原峰，并且在后续循环中仍然存在，代表放电过程中  $\text{Li}_x\text{Si}$  的生成<sup>[7]</sup>。另外，可以看到随着循环次数的增加，首圈出现在 0.1 V 附近的阴极峰逐渐转移至 0.2 V，这表明复合材料中晶体 Si 逐渐向无定型 Si 转化<sup>[20]</sup>。在充电过程中，0.35 和 0.53 V 分别出现了阳极峰，对应  $\text{Li}_x\text{Si}$  的去锂化过程。随着扫描次数的增加，峰电流强度逐渐加强，说明伴随着电池的充放电循环，电化学活性物质不断的被活化<sup>[7, 21, 22]</sup>。

为了说明 rGO 和碳的加入对材料电导率的影响，对材料进行了交流阻抗 (EIS) 测试，如图 6 (b) 所示。3 个样品的 EIS 曲线均由一个半圆 (高频区) 和一个斜线 (低频区) 组成。其中，半圆的直径代表电极与电解质之间的电荷传输阻抗 (Rct)<sup>[9, 13]</sup>。纳米 Si 电极的 Rct 最大，这与 Si 导电性差有关。相比于纳米 Si 电极，Si/C 电极的 Rct 大幅下降，表明碳的加入有利于提高材料的电子传输。Si/rGO/C 电极的 Rct 最小，说明 rGO 和碳相互作用，双重提高了材料的导电性，实现了复合材料设计之初所要达到的目的。材料的导电性的提高对于材料电化学性能是至关重要的，这与材料的循环性能和倍率性能的改善相对应。

图 7 为纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料电极极片在充放电循环前后的 SEM 图。从图中，特别是黄色框中的局部图可知，纳米 Si 电极充放电循环前后出现明显的不同，100 次循环后电极出现较大裂痕，进而导致活性物质之间导电脱离；Si/C 电极出现严重的碎片化，分解成很多小碎片，相当一部分的活性物质之间脱离接触；相对于纳米 Si 电极和 Si/C 电极，Si/rGO/C 电极 100 次循环后大部分活性物质依然紧密接触，碎片化得到了一定的缓解，表现出较好的结构稳定性。



(a) 首圈充放电曲线; (b), (c) 循环性能; (d) 倍率性能; (e) rGO 及导电剂对 Si/rGO/C 复合材料电化学性能的影响.

图 5 纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的电化学性能

Fig. 5 The electrochemical properties of nano-Si, Si/C and Si/rGO/C composites

表 2 不同方法制备 Si/rGO/C 复合材料的循环性能对比

Tab.2 Comparison of the cycling performance of the Si/rGO/C composites prepared by different methods

制备方法	测试条件 (温度, 电流密度)	循环次数	循环后比容量/ (mAh · g <sup>-1</sup> )	容量保持率/%	参考文献
球磨法	25 °C, 0.2 A/g	300	645.0	82.1	[12]
喷雾干燥法	25 °C, 0.1 A/g	70	928.0	—	[15]
溶胶-凝胶法	25 °C, 0.5 A/g	100	749.0	85.2	[14]
静电吸引法	25 °C, 0.2 A/g	100	935.8	71.9	[13]
海藻酸水凝胶法	25 °C, 1.0 A/g	100	994.5	77.6	本文

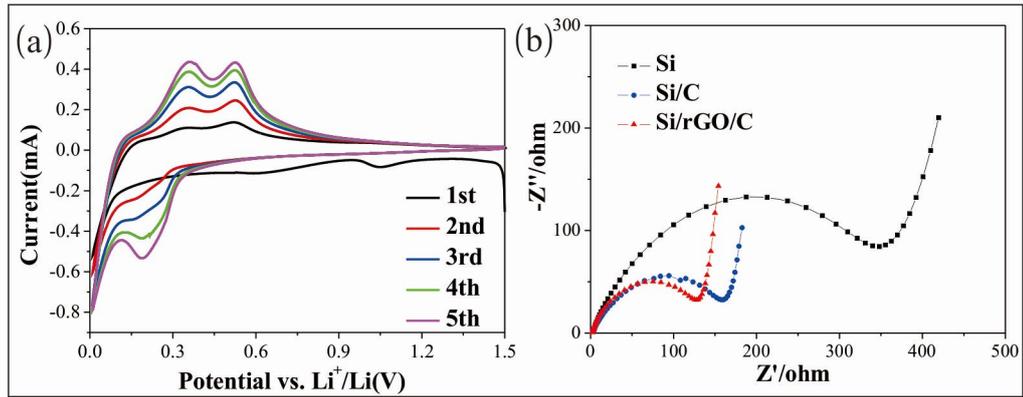


图 6 Si/rGO/C 复合材料电极前 5 圈充放电循环循环伏安 (CV) 测试 (a) 以及纳米 Si、Si/C、Si/rGO/C 复合材料电极的交流阻抗 (EIS) 测试 (b)

Fig. 6 CV curves of Si/rGO/C electrode in the initial five cycles (a); EIS tests of nano-Si, Si/C and Si/rGO/C electrodes (b)

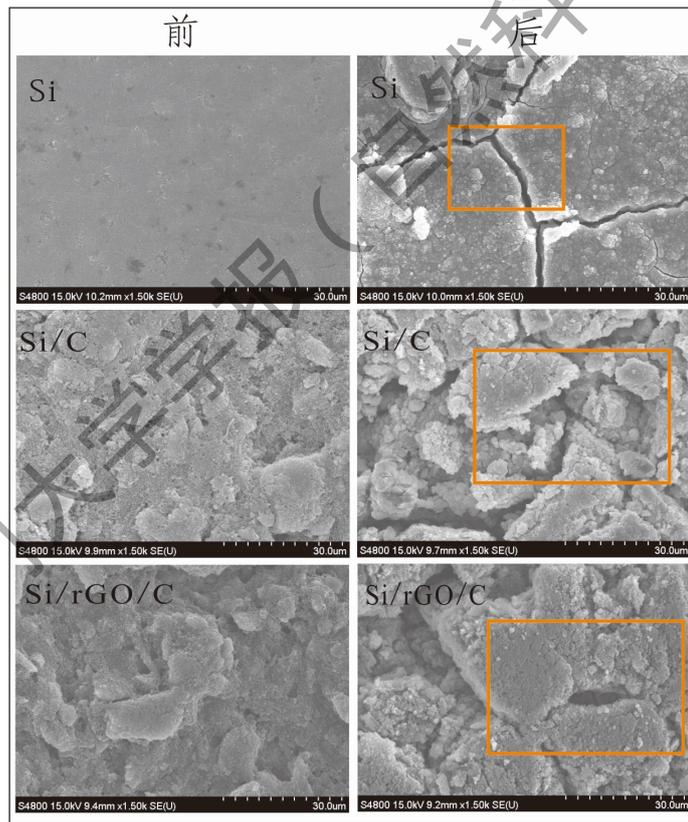


图 7 纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料电极极片循环前后的 SEM 图

Fig. 7 Surface SEM images of the nano-Si electrode, Si/C electrode and Si/rGO/C electrode before and after 100 cycles

### 3 结论

本研究采用操作简单、造价便宜且无毒的海藻酸水凝胶充当固定剂和碳源，将纳米硅和

GO 组装起来, 制备了电化学性能优异的 Si/rGO/C 负极材料。在 Si/rGO/C 复合材料内部, rGO 作为导电网络高度分散, 且纳米 Si 颗粒通过碳层牢固的锁定在 rGO 上。碳层和 rGO 对纳米 Si 颗粒体提供了双重保护, 显著提高了复合材料的导电性, 缓冲了 Si 在充放电循环中的体积变化, 大幅提高了材料的电化学性能。该复合材料在 1.0 A/g 电流密度下循环 100 圈, 放电容量保持在 1000 mAh/g 左右, 容量保持率为 77.6 %; 电流密度增大至 6.0 A/g, 其容量依然有 640 mAh/g 左右, 展现出优异的循环性能和倍率性能。因此, 这种海藻酸水凝胶方法是一种合成锂离子电池电极材料的有效途径。

## 参考文献:

- [1] CHANG J, HUANG X, ZHOU G et al. Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(5): 758-764.
- [2] SCROSATI B, GARCHE J. Lithium batteries: Status, prospects and future [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(9): 2419-2430.
- [3] SZCZECZAK J R, JIN S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(1): 56-72.
- [4] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [5] CHAN C K, PATEL R N, O'CONNELL M J, et al. Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1443-1450.
- [6] LIANG J, LI X, HOU Z, et al. Nanoporous silicon prepared through air-oxidation de-magnesiumation of Mg<sub>2</sub>Si and properties of its lithium ion batteries [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(33): 7230-7233.
- [7] CHEN D, LIAO W, YANG Y, et al. Polyvinyl alcohol gelation: A structural locking-up agent and carbon source for Si/CNT/C composites as high energy lithium ion battery anode [J]. *J Power Sources*, 2016, 315: 236-241.
- [8] HOU X, ZHANG M, WANG J, et al. Deposition of silver nanoparticles into silicon/carbon composite as a high-performance anode material for Li-ion batteries [J]. *J Solid State Electrochem*, 2015, 19(12): 3595-3604.
- [9] LIN N, ZHOU J, WANG L, et al. Polyaniline-Assisted Synthesis of Si@C/RGO as Anode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(1): 409-414.
- [10] LIN N, ZHOU J, ZHOU J, et al. Synchronous synthesis of a Si/Cu/C ternary nano-composite as an anode for Li ion batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(34): 17544-17548.

- [11] BONACCORSO F, COLOMBO L, YU G, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage [J]. *Science*, 2015, 347(6217): 1246501-1246509.
- [12] SUN W, HU R, ZHANG M, et al. Binding of carbon coated nano-silicon in graphene sheets by wet ball-milling and pyrolysis as high performance anodes for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2016, 318: 113-120.
- [13] LI Q, CHEN D, LI K, et al. Electrostatic self-assembly bmSi@C/rGO composite as anode material for lithium ion battery [J]. *Electrochim Acta*, 2016, 202: 140-146.
- [14] KIM J, OH C, CHAE C, et al. 3D Si/C particulate nanocomposites internally wired with graphene networks for high energy and stable batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(36): 18684-18695..
- [15] TAO H C, XIONG L Y, ZHU S C, et al. Porous Si/C/reduced graphene oxide microspheres by spray drying as anode for Li-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 797: 16-22.
- [16] 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.
- [17] SUN J-Y, ZHAO X, ILLEPERUMA W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels [J]. *Nature*, 2012, 489(7414): 133-136.
- [18] JI L, ZHANG X. Fabrication of porous carbon/Si composite nanofibers as high-capacity battery electrodes [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(6): 1146-1149.
- [19] WANG G, SHEN X, YAO J, et al. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries [J]. *Carbon*, 2009, 47(8): 2049-2053.
- [20] LIN F, NORDLUND D, WENG T C, et al. Phase evolution for conversion reaction electrodes in lithium-ion batteries [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 3358-3364.
- [21] LUIS E, SAKAI J, DESPLOBAIN S, et al. Thin and flexible silicon anode based on integrated macroporous silicon film onto electrodeposited copper current collector [J]. *J Power Sources*, 2013, 242: 166-170.
- [22] SHAO D, TANG D, MAI Y, et al. Nanostructured silicon/porous carbon spherical composite as a high capacity anode for Li-ion batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 15068-15075.

# Alginate Hydrogel-assisted Synthesis and Electrochemical Properties of Si/rGO/C Composite for Lithium-ion Battery Anode Material

SUN Yazhou, CHEN Dingqiong, PENG Yueying, ZHANG Yiyong,

ZHAO Jinbao \*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, State-Province Joint Engineering Laboratory of Power Source Technology for New Energy Vehicle, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Silicon is generally regarded as one of the most promising anode materials for lithium-ion batteries because of its high theoretical capacity (4200 mAh/g). However, the huge volume change (> 300%), poor electronic conductivity seriously affect its electrochemical performance and hinder its practical application. Herein, the Si /reduced graphene oxide/carbon (Si/rGO/C) anode composite was synthesized by the alginate hydrogel process: the alginate hydrogel was used as the stabilizer and carbon source, bundles both the Si nanoparticles and graphene oxide (GO) together and transforms to the carbon layer after high temperature carbonization. The structure, chemical composition and morphology of the composite were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum, synchronous thermal analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and the electrochemical properties of the composite were tested. The results show that inside the Si/rGO/C composites, the rGO sheets is highly dispersed as a conductive network and the Si nanoparticles are firmly locked on the rGO sheets by the carbon layer. The carbon layer and rGO significantly improve the electrical conductivity of the composite, serve as a buffer for the large volume change of Si nanoparticles. The Si/rGO/C composite used as anode material demonstrates superior electrochemical properties. It delivers a high reversible capacity of about 1000.0 mAh/g and 77.6 % capacity retention at 1.0 A/g current density after 100 cycles.

**Key words:** silicon-based composites; alginate hydrogel; reduced graphene oxide; anode composites; lithium-ion battery