doi:10. 6043/j issn 0438-0479. 201711015

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:硅材料具有高理论比容量(4 200 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%)和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进行组装,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、热重分析(TGA)、比表面积测试、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,并对材料进行电化学性能测试.结果表明: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地锁定在 rGO 片层上.rGO 与碳层的复合作用有效缓冲了 Si 纳米颗粒在充放电时的 体积变化,并且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1 000 mAh/g 的高可逆比容量以及 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:TM 911 文献标志码:A 文章编号:0438-0479(2018)04-0463-08

随着电动汽车的快速推广,作为电能储存装置的 锂离子电池应具有较大的能量密度和输出功率以及 较小的质量.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 (4 200 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 也会随之迅速衰减;此外,Si 是典型的半导体,导电性 较差^[1-4].

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^[3]、Si 纳米线^[5] 和多孔 Si 材料^[6]),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;

- 引文格式:孙亚洲,陈丁琼,彭月盈,等.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[J].厦门大学学报 (自然科学版),2018,57(4):463-470.
- Citation: SUN Y Z, CHEN D Q, PENG Y Y, et al. Alginate hydrogel-assisted synthesis and electrochemical properties of Si/ rGO/C composite for lithium-ion battery anode material[J].J Xiamen Univ Nat Sci.2018,57(4):463-470.(in Chinese)



http://jxmu.xmu.edu.cn

另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/N/C,其中 N 主要为金

属元素(铜,银等)或特殊的碳材料(碳纳米管,石墨

 $(K)^{[7-10]}$.N和碳(C)组分可对 Si 提供双重保护,有效

地提高复合材料的结构稳定性和导电性.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2 600 m^2/g)、优异的导电和

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^[11].近年来人 们开发了多种 Si/rGO/C 复合材料的制备方法,包括

球磨法[12]、静电吸引法[13]、溶胶-凝胶法[14]和喷雾干

燥法[15]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,仍需寻找一种原料价格便宜、制备

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β-D-甘露糖醛酸

过程简单有效的方法.

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(21321062)

^{*}通信作者:jbzhao@xmu.edu.cn

(M 嵌段)和 α -L-古洛糖醛酸(G 嵌段)这两种立体异 构体组成.已有研究表明 SA 含有的大量极性官能团 (—COO、—OH),可与 Si 表面的氧化层(SiO_x)形成 氢键^[16],有助于 Si 纳米颗粒与海藻酸盐在溶液中更 紧密地接触,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 (Ca²⁺、Cu²⁺)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^[17].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,采用粉末 X 射线衍射(XRD)、拉曼 (Raman)光谱、热重分析(TGA)、比表面积测试、扫描 电镜(SEM)和透射电镜(TEM)等表征复合材料的结 构、化学组成及形貌,并对复合材料进行电化学性能 测试,研究了复合材料的结构及电化学性能,以验证 该方法制备锂离子电池负极材料的可行性.

1 实 验

1.1 试剂和仪器

纳米 Si 粉(粒径为 $80 \sim 120 \text{ nm}$,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^[13]制备),SA(化学纯,阿拉丁试剂有限公司),无水 氯化钙(CaCl₂,化学纯,阿拉丁试剂有限公司),以上 试剂均直接使用,无需进行纯化处理.

乙炔黑(电池级)、丁苯橡胶(SBR,工业级)和羧甲 基纤维素(CMC,工业级)购自广州松柏化工有限公 司,六氟磷酸锂(LiPF₆)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙 酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)和氟代碳酸乙烯酯 (FEC)均为电池级,购自张家港国荣华泰有限公司.

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),同步热分 析仪(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(CHI660D,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(a) 所示: 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(图 1(b));用蠕动泵以 2 mL/min 的速率将溶液 A 滴加到 0.2 mol/L CaCl₂ 溶 液中,同时搅拌,可见含有 Si 纳米颗粒和 GO 的海藻 酸水凝胶球(图 1(c))快速形成,继续搅拌 2 h 使 SA 与 Ca²⁺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



(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

于管式炉中,在 $H_2/Ar(体积比 1:9)$ 气氛保护下以 5 °C/min 的速率升温至 800 °C,高温处理 3 h;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⁺,Ca²⁺),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(图 1(d)).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 上操作如无说明均在室温下进行.

采用粉末 XRD、Raman 光谱、比表面积测试、 SEM 和 TEM 对复合材料的化学成分、形貌等进行表 征.在空气气氛、测试温度为 30~800 ℃、升温速率为 10 ℃/min 条件下对复合材料进行 TGA.采用电感耦 合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)仪,测定复合材 料中杂质的质量分数.

1.3 电化学性能测试

将制备的复合材料、乙炔黑(导电剂)和 SBR/ CMC(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3h,将所得浆料均匀涂 布在铜箔上,然后在 80 ℃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,含 1 mol/L LiPF。和 5% (质量分数)FEC 的 EC/DEC/DMC(体积比 1:1:1) 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,测试电压范围为 0.01~ 1.5 V (vs Li⁺/Li).采用 CHI660D 型电化学工作站 测定循环伏安(CV)曲线,扫描速率为 0.1 mV/s,电 压范围为 0. 01~1. 5 V (vs Li⁺/Li).采用 Solartron 1287 型电化学工作站在 0.1~10⁵ Hz 频率范围内对 电池进行交流阻抗测试.本文中扣式电池的充放电 比容量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 ℃.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 物相分析

图 2(a) 为纳米 Si、Si/C、Si/rGO/C 复合材料的 XRD 谱图,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^[18].采用 ICP-AES 法测得 Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料中 Na 的质量分数分别为 0. 015%和 0. 021%, Ca 的质量分 数分别为 0.31%和 0.20%,均低于 0.5%,说明在复 合材料的制备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 Raman 光谱 测试,结果如图 2(b)所示: 与纳米 Si 相比, Si/C 和 Si/ rGO/C 复合材料除在 517 cm⁻¹出现了 Si 的特征峰 外,在1 340和1 580 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,且 Si/ rGO/C复合材料的 D 峰和 G 峰的峰强度明显大于 Si/C 复合材料,这与 rGO 的存在有关^[9].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 的 TGA 结果可知, Si/C 和 Si/rGO/C 复合材 料中 Si 的质量分数分别为 72.4%和 57.5%;再根据 所采用电池极片复合材料的负载量,经计算可得其 Si 组分的电极载量分别约为 0. 423 和 0. 366 mg/cm².

2.1.2 形貌分析

图 4 为纳米 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 颗粒的粒径约 为 100 nm,有团聚现象;Si/C 复合材料表面与纳米 Si 相比更加粗糙,并出现堆积现象,结合上述 Raman 光 谱结果分析,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)和(h)可以看出,rGO 分散在材料内部,形成了导电网络,纳米 Si 颗粒分布 在 rGO 片层间,绝大部分被碳层和 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 测试结果表明: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 $134.5 \text{ m}^2/g.$ 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 存在严重的自团聚.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;且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.





2.2 材料的电化学性能

图 5(a)为纳米 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,可以看出:3 种材料首次放电比容量分别为4 035.8,2 722.2 和 2 208.5 mAh/g,计算得到对应的首次库伦效率分别 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 Li_xSi 的过程^[9];此外,Si/C 和 Si/rGO/C 复合材料的充放电平台均与纳米 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,主要原因是: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 http://jxmu.xmu.edu.cn





容量^[19].

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.如图 5(b)所示:在 0. 2 A/g 电流密度下,纳米 Si 虽 然具有最大的首圈放电比容量,但是循环时比容量从 约4 000. 0 mAh/g 快速衰减至 100. 0 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 圈其比 容量依然能够保持1 160. 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 圈循环后其比容量基本保持在



(a)首圈充放电曲线;(b),(c)电流密度分别为 0.2 和 1.0 A/g 下的循环性能;
(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

1 000. 0 mAh/g 左右,容量保持率为 77.6%.

材料的倍率性能测试结果如图 5(d) 所示:纳米 Si 在电流密度大于 1.0 A/g 时,其比容量几乎为零; Si/rGO/C复合材料表现出最优的倍率性能,在 6.0 A/g 电流密度下其比容量保持在 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 1 388.0 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(SA):m(Si)=3:1,Si 组分的质量分数约 为 63.8%)以及乙炔黑质量分数分别为 20%和 10% 的 Si/rGO/C 电极,其循环性能如图 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 电比容量为 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,可见 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 极的放电比容量及容量保持率均相似;Si/rGO/C-10% 电极 100 次循环后放电比容量为 820.4 mAh/g, 容量保持率为 76.5%,与 Si/rGO/C 电极相比,其放 电比容量有所下降,而容量保持率类似.这说明适当比 例的导电剂有利于活性物质发挥出最佳的电化学性 能.表1为不同方法制备的 Si/rGO/C 复合材料的循 环性能对比,与其他方法相比,本文中采用海藻酸水 凝胶法制备的 Si/rGO/C 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,对该材料进行了 CV 测试,结果如图 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)^[7,9].同时,由于形成 SEI 是不可逆的过程,所以该阴极峰也说明电极在首次充 放电时具有一定的不可逆容量从而导致首圈库伦效 率较低.随后在 0.1 V 左右均出现了明显的阴极峰,并 且在后续循环中仍然存在,代表放电过程中 Li_eSi 的 生成^[7].另外,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^[20].充电过程中,在 0.35 和 0.53 V 分别出现了阳极峰, 对应 Li_xSi 的去锂 化过程.随着循环次数的增加,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 被活化[7,21-22].

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,结果如图 6(b)所

表 1

不同方法制备 Si/rGO/C 复合材料的循环性能对比

Tab. 1 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 ⁻¹)	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 电极前 5 圈充放电 CV 曲线(a)以及纳米 Si、Si/C、Si/rGO/C 电极的 EIS 测试(b) Fig. 6 CV curves of Si/rGO/C electrode in the initial five cycles (a), and EIS tests of nano-Si, Si/C and Si/rGO/C electrodes (b)

示:3 个样品的 EIS 曲线均由一个半圆(高频区)和一 条斜线(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 $(R_{et})^{[9,13]}$.纳米 Si 电极的 R_{et} 最大,这与纳米 Si 导电性差有关;与纳米 Si 电极相 比,Si/C 电极的 R_{et} 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 R_{et} 最小,说明 rGO 和碳相互作用,共同提高了材料导电性,实现了 复合材料设计之初所要达到的目的.材料导电性的提 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 电极极片在充 放电循环前后的 SEM 图.从图中,特别是黑色框中的 局部区域可见: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



图 7 纳米 Si、Si/C 和 Si/rGO/C 电极极片 100 次循环前后的 SEM 图 Fig 7 Surface SEM images of the nano-Si,Si/C and Si/rGO/C electrodes before and after 100 cycles

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;与纳米 Si 电极和 Si/C 电极相比,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.

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 Si 和 GO 进行组 装,制备了电化学性能优异的 Si/rGO/C 电池负极材 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 颗粒通过碳层牢固地锁定在 rGO 片层上.碳层和 rGO 对纳米 Si 颗粒提供了双重保护, 显著提高了复合材料的导电性,缓冲了纳米 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 比容量保持在 1 000.0 mAh/g 左右,容量保持率为 77.6%;电流密度增大至 6.0 A/g 时,其比容量依然 有 640.0 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 电池负极材料的有效途径.

参考文献:

- [1] CHANG J, HUANG X, ZHOU G, et al. Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a highperformance 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] SZCZECH 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 demagnesiation of Mg₂Si 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.
- [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 Electro—analytical 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.

- [21] LUAIS 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 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.

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 of lithium-ion batteries because of its high theoretical capacity (4 200 mAh/g). However, the huge volume change (>300%) and poor electronic conductivity seriously affect its electrochemical performance and hinder its practical application. In this study, the silicon/reduced graphene oxide/carbon (Si/rGO/C) anode composite was synthesized via the alginate hydrogel process; the alginate hydrogel was used as the stabilizer and carbon source, and it bundled both the Si nanoparticles and graphene oxide (GO) together and transformed to the carbon layer after high temperature carbonization. The structure, chemical composition and morphology of the composite were characterized using powder Xray diffraction (XRD), Raman spectrum, thermogravimetric analysis (TGA), specific surface area test, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and the electrochemical properties of the composite were tested. The results showed that inside the Si/rGO/C composites, the rGO sheets were highly disperse as a conductive network and the Si nanoparticles were firmly locked on the rGO sheets with the carbon layer. The carbon layer and rGO significantly improved the electrical conducti – vity of the composite, serving as a buffer for the large volume change of Si nanoparticles. The Si/rGO/C composite used as an anode material demonstrated superior electrochemical properties, which delivered a high reversible capacity of about 1 000, 0 mAh/g and 77. 6% capacity retention at 1, 0 A/g current density after 100 cycles.

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