引用:宋旭杰,岳小林,周建华. 纳米硅@壳聚糖@沥青核壳复合材料的制备及其锂离子电池负极性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(6): 921-930.

Citation: Song Xujie, Yue Xiaolin, Zhou Jianhua. Preparation and lithium-ion battery anode performance of nano-Si@chitosan@pitch core-shell composite materials[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(6): 921-930.

文章编号 1672-6634(2026)06-0921-10 **DOI** 10.19728/j.issn1672-6634.2026030016

纳米硅@壳聚糖@沥青核壳复合材料的制备及其锂离子电池负极性能研究

宋旭杰,岳小林,周建华

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院,广西 桂林 541004)

摘要 硅负极材料凭借其极高的理论比容量($Li_{22}Si_5$ 合金相对应 4 200 mA·h·g^{-1})、较低的工作电压和地球上丰富的原材料储备成为锂离子电池负极材料的研究热点。但是,硅材料存在本征电导率低、脱嵌锂过程中体积膨胀严重的问题,阻碍了硅负极材料规模化应用。为此,先通过溶胶-凝胶法制备壳聚糖衍生碳包覆纳米硅多孔复合材料,再通过溶液浸渍法使用沥青进行二次碳包覆,在复合材料表面形成硬质碳层,制得纳米硅@壳聚糖@沥青(Si@G@P)复合材料,对材料的结构、形貌和性能进行研究。结果表明:当硅、壳聚糖、沥青的质量比为 1∶1∶0.15 时,所得材料的沥青碳层致密均匀、厚度适中;在 0.1 A/g 的电流密度下,首次放电比容量为 2 033.0 mA·h·g^{-1},首次库伦效率达 84.4%;在 0.5 A/g 电流密度下循环充放电 100 次后,剩余比容量可达 864.6 mA·h·g^{-1},容量保持率优异,展示出良好的电化学性能,可为高能量密度硅碳负极材料的产业化应用提供一定的参考价值。

关键词 锂离子电池;纳米硅;壳聚糖;沥青碳包覆

中图分类号 TB332;TM912 **文献标志码** A

Preparation and lithium-ion battery anode performance of nano-Si@chitosan@pitch core-shell composite materials

SONG Xujie, YUE Xiaolin, ZHOU Jianhua

(School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract Silicon anode materials have become a research hotspot for lithium-ion battery anodes owing to their ultrahigh theoretical specific capacity (4 200 mA·h·g^{-1} for $Li_{22}Si_5$ alloy), low operating voltage, and abundant natural reserves. However, the intrinsically low conductivity and severe volume expansion during lithiation/delithiation impede the large-scale application of silicon anodes. In this work, a chitosan-derived carbon-coated nano-silicon porous composite was prepared via a sol-gel method, followed by a secondary carbon coating using pitch through a solution immersion to form a rigid carbon layer on the composite surface, resulting in a nano-Si@chitosan@pitch (Si@G@P) core-shell composite. The structure,

收稿日期:2026-03-19

基金项目:国家自然科学基金项目(52562026);广西尖锋行动计划(桂科 JF2504850014);自治区级大学生创新创业训练计划项目(S202410595207)资助

通信作者:周建华,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:太阳能界面蒸发、气凝胶功能材料,E-mail:jianhuazhou@guet.edu.cn。

morphology, and properties of the material were systematically characterized. The results show that when the mass ratio of nano-Si, chitosan and pitch is 1∶1∶0.15, the pitch-derived carbon layer is dense, uniform, and appropriately thick. The composite delivers an initial discharge specific capacity of 2 033.0 mA·h·g^{-1} at a current density of 0.1 A/g, coupled with an initial Coulombic efficiency of 84.4%. A reversible capacity of 864.6 mA·h·g^{-1} is retained after 100 cycles at 0.5 A/g. It exhibits excellent electrochemical performance, providing valuable insights for the widespread application of high-capacity silicon-carbon anode materials.

Keywords lithium-ion batteries; nano-silicon; chitosan; pitch carbon coating

0 引言

在全球“双碳”目标引领下,新能源产业已成为国家能源战略的核心支柱,其中储能技术的发展显得尤为关键。传统锂离子电池以石墨作为负极材料,但其较低的理论容量已难以满足发展需求,寻找更高能量密度的新型负极替代体系,已经成为锂离子电池领域的研究热点。在各类负极材料中,硅(Si)因其卓越的理论比容量、较低的工作电位(约 0.4 V vs. Li/Li^+)以及良好的产业化前景,被公认为发展高能量密度锂离子电池的首选负极材料[1-3]。尽管 Si 材料优势显著,但其产业化仍面临两大技术瓶颈:(1) Si 在循环充放电过程中体积膨胀率超三倍,导致电极粉化并最终丧失电接触性能;(2) Si 的低导电性,且与电解液易发生副反应,造成首次库伦效率低、循环寿命短等问题。现阶段大量的研究工作聚焦于纳米结构化和复合化等策略,以应对这些挑战。纳米尺度的 Si 材料能够更好地适应机械应力,Liu 等人发现 Si 纳米颗粒存在一个约 150 nm 的临界尺寸,即小于此尺寸的纳米颗粒在第一次嵌锂时不容易裂开,而更大的颗粒则会因为嵌锂带来的膨胀效应产生裂纹,最终破碎[4-5]。

将 Si 与碳基质复合则可以增强导电性并提供结构缓冲。不同碳材料被广泛用于 Si 碳复合材料研究,其中生物质衍生碳凭借绿色、可持续的优势,沥青基碳则凭借高电导率、高机械强度和低成本的特点,二者均成为硅碳负极改性的研究热点[6-7]。Kim 等人以纳米 Si 和石墨为原材料、四氢呋喃为分散剂,通过烘干后高温碳化制备了 Si/石墨复合材料;该材料在 0.2 C 倍率下循环 100 圈后,比容量保持 710.2 mA·h·g^{-1},容量保持率为 80%[8]。Park 等人通过喷雾热解得到 3D 多孔 SiCNT@PC 微球,进一步进行浸润沥青碳化,所得样品在 0.1 A/g 电流密度下循环充放电 200 圈后,比容量为 1 201.3 mA·h·g^{-1}[9]。Zhou 等人通过双碳层结构设计制备了 Si@C@CoNC 负极,在 0.5 A/g 下循环 300 周后,可逆比容量为 967.5 mA·h·g^{-1},显示出优异的容量保持能力[10]。

本文提出了一种新型双层碳包覆纳米 Si 复合材料,选用壳聚糖作为第一包覆层,沥青作为第二包覆层。壳聚糖是自然界储量仅次于纤维素的天然高分子多糖,其主要原料提取自虾、蟹等甲壳类生物的外壳。其分子链上富含氨基、羟基及乙酰氨基等活性基团,赋予其良好的生物活性与可修饰性,能够通过烷基化、酰化等反应构建三维网络结构。壳聚糖高温碳化后制备的衍生碳,具有多级孔隙结构与氮掺杂特性。Prasanna 等人以天然生物高分子壳聚糖为 C 源和 N 源,通过水热法制备了 N-C@m-Si 复合材料,XPS 明确证实氮原子以吡啶氮和石墨氮的形式成功掺杂到 C 骨架中,有效提高了材料的导电性[11]。沥青是一种由复杂多环芳烃组成的碳前驱体,主要来源于石油或煤焦油加工副产物。沥青分子结构中含有丰富的稠环芳烃和轻组分,通过高温碳化可转化为无定形 C 层[11-14]。在高温碳化过程中,沥青中的稠环芳烃可通过缩聚和芳构化形成连续碳骨架,该碳层具有高导电性、弹性及化学稳定性,能够有效缓冲 Si 核的体积膨胀,同时可将内核与电解液物理隔绝开[15-16]。

本文创新性地将壳聚糖与沥青碳包覆层协同整合,有以下优点:(1) 壳聚糖碳化后形成的氮掺杂多孔碳网络具有丰富的孔隙和良好的导电性,并为 Si 的体积膨胀提供了初始的缓冲空间。沥青作为“刚性”外壳,碳化后形成连续、致密的碳层,如同坚固的铠甲,对内部的膨胀形成有效约束,防止活性物质颗粒粉化和结构崩塌。(2) 氮掺杂提升了材料的本征电子导电性,致密的碳层物理阻挡了电解液,从而可有效降低循环过程中有害副反应的发生。(3) 壳聚糖储量丰富、原料可再生,符合绿色化学发展方向。沥青是石油或煤焦油加

工副产物，来源广泛、成本低廉[12,15]。

1　实验部分

1.1　样品制备

将 1 g 壳聚糖溶解于 100 mL 的乙酸溶液（体积分数为 2%）中，然后加入 1 g 纳米 Si 粉（粒径 50～150 nm），在 60 ℃水浴中加热搅拌至完全溶解并分散均匀，超声除泡，再加入 3 mL 质量分数为 25%的戊二醛水溶液作为交联剂，继续在 25 ℃下搅拌 10 min，使壳聚糖交联将纳米硅包裹形成壳聚糖@纳米 Si 水凝胶前驱体，再采用冷冻干燥除去水凝胶中的水分。随后在 N_2 气氛围保护下 1 050 ℃高温碳化 2 h，形成单层碳样品（Si@G）。按一定比例将 Si@G 与沥青粉末混合并溶于一定量的四氢呋喃溶液中，然后在 70 ℃下旋转蒸发得到混合样品。将混合样品在氮气气氛 600 ℃下保温 2 h，随后升温至 1 050 ℃高温碳化 2 h，得到最终样品 Si@G@P，命名为 Si@G-X，其中 X 为沥青占纳米硅的质量分数（X%＝0、10%、15%和 25%）。

1.2　结构、成分及性能表征

用 X 射线衍射仪（XRD，D8-ADVANCE）和拉曼光谱（HORIBA LabRAM HR Evolution）分析样品的成分和晶体结构；使用扫描电子显微镜（SEM，日本电子 JSM-7610F）和透射电子显微镜（TEM，日本电子 JEM-2100F）观察样品的表面形貌和内部微观结构；在武汉蓝电测试系统（CT2001A）上进行恒流充放电测试；利用上海辰华 CHI660E 电化学工作站对电池进行电化学性能测试，CV 测试电压范围为 0.01～1.5 V，扫描速率为 0.1、0.2、0.3 和 0.4 mV/s；电化学阻抗谱（EIS）测试中交流电压振幅为 10 mV，频率范围为 0.1～10^6 Hz。

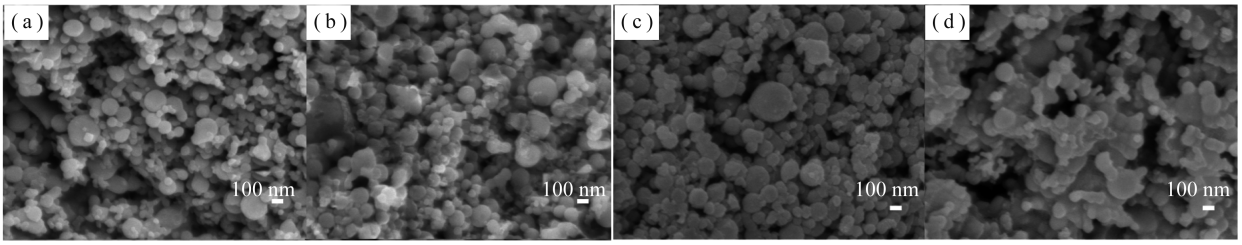
1.3　电池组装

将 Si@G-X 复合材料、Super-P 导电剂以及黏结剂（苯乙烯-丁二烯橡胶、羧甲基纤维素钠复配体系）按照质量比 8∶1∶1 均匀分散于去离子水中，搅拌形成均一稳定的浆料。将所得浆料通过刮涂方式均匀涂覆于铜箔集流体表面，在 80 ℃下真空干燥 12 h。极片尺寸为 12 mm 圆片。电池组装过程在严格控氧控水（水和氧含量均低于 1×10^{-7}）的氩气气氛手套箱中进行。扣式电池结构包括：Si@G-X 复合材料工作电极、金属锂片对电极（阳极）、聚丙烯隔膜、科路得公司生产的专用硅碳负极电解液以及相应的垫片与弹簧片。电池堆叠顺序严格遵循 CR2032 标准电池壳体的装配要求，最终使用封口机进行密封。

2　结果与讨论

2.1　形貌分析

图 1 显示不同沥青包覆比例下材料形貌的演变规律，图 1(a)为未进行沥青二次包覆碳化的 Si@G 样品的 SEM 图像，样品呈现出典型的热解碳包覆硅基复合材料的形貌特征，这种多孔团聚结构有利于缩短离子传输路径，同时壳聚糖衍生碳包覆层虽能在一定程度上缓解纳米硅在充放电过程中巨大的体积变化，但样品存在颗粒尺寸不均一，结构较为疏松的缺陷。图 1(b)为样品经 10%沥青包覆改性后的 SEM 图像，可以观察到颗粒的分散性有所改善，颗粒表面被一层较薄且相对均匀的碳层覆盖，颗粒轮廓变得略微圆滑。如图 1(c)所示，Si@G-15 样品包覆效果更为显著，颗粒表面的碳包覆层更加连续、均匀，沥青形成的致密碳层可以有效缓解硅体积膨胀问题；颗粒之间通过碳层相互连接，物理分隔更好，可形成更为完整的导电网络框架。



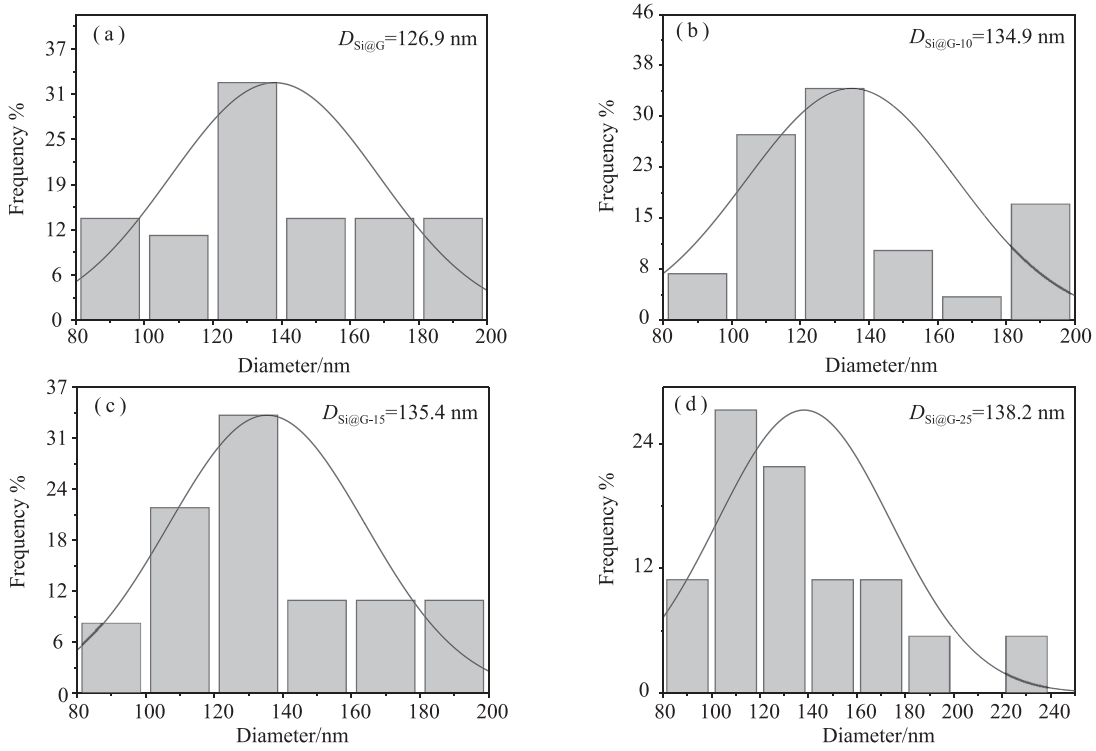
注：(a) Si@G；(b) Si@G-10；(c) Si@G-15；(d) Si@G-25。

图 1　样品的 SEM 图像

Fig. 1　SEM images of samples

图 1(d)为 25%高沥青包覆比例的 Si@G-25 样品的 SEM 图像,可以看出碳包覆层明显过厚,颗粒被厚实的碳层紧密包裹,碳层连成一片,单个颗粒的轮廓难以分辨,导致有效储锂活性位点减少。

图 2 为各样品粒径分布统计结果。Si@G 样品的平均粒径(D)为 129.6 nm。引入沥青后,Si@G-10 和 Si@G-15 样品的平均粒径分别为 134.9 和 135.4 nm。而当比例进一步提高到 25%时,Si@G-25 样品的平均粒径增大至 138.2 nm。并且,样品粒径分布区间由窄而均匀逐步转变为宽且分散,该规律性变化主要归因于不同沥青添加量对颗粒团聚与生长行为的差异化调控作用。



注:(a) Si@G;(b) Si@G-10;(c) Si@G-15;(d) Si@G-25。

图 2 样品的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of samples

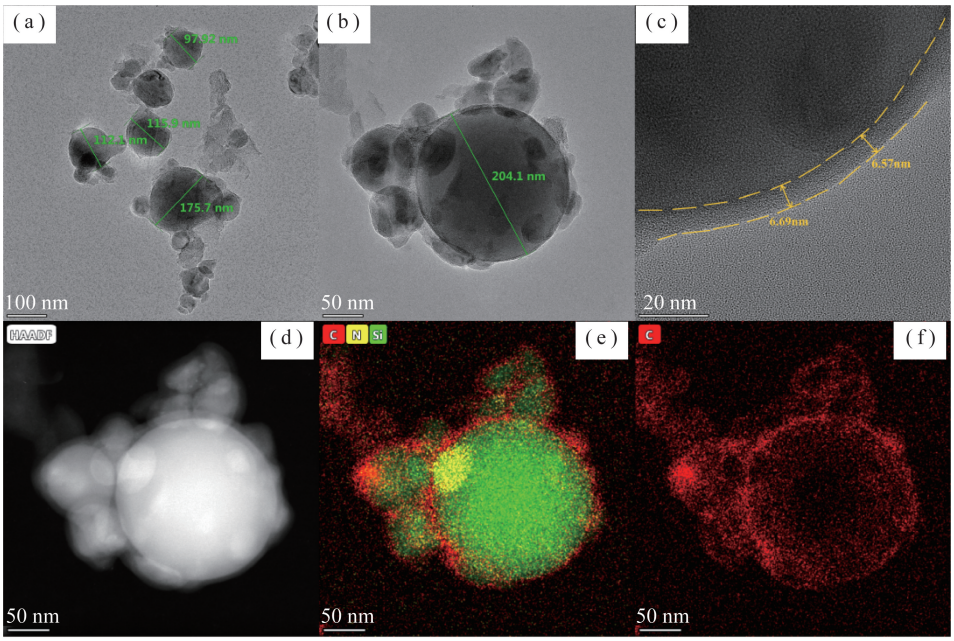
图 3(a~c)为 Si@G-15 样品的 TEM 图像。可以看出,壳聚糖与沥青协同碳化在纳米 Si 颗粒表面生成一层厚度均匀且完整的衍生碳壳。图 3(c)显示纳米硅颗粒表面碳包覆层平均厚度约为 6.63 nm。从图 3(d~f)中 EDS 结果看出,C 元素信号完整覆盖硅颗粒,表明碳层成功构建;同时氮元素在碳层中呈均匀弥散分布,表明来源于壳聚糖的 N 原子在碳化过程中已成功掺杂进入碳基质,形成了均匀的氮掺杂碳结构。

Si@G-15 样品的 EDS 谱图如图 4 所示。该样品中 C 和 Si 的原子分数分别为 61.20%和 24.47%,说明 C 和 Si 为材料的主要组成元素。C 元素主要来源于壳聚糖和沥青经高温碳化形成的碳壳;Si 元素则作为高容量活性核心。N 和 O 的原子分数分别为 2.35%和 11.98%,直接证实了壳聚糖前驱体在碳化过程中成功实现了 N 掺杂,这不仅改变了碳层的电子结构以提升导电性,也为材料引入了更多的活性位点。这些元素的协同作用,最终赋予该复合材料优异的电化学性能。

2.2 XRD 与 Raman 分析

样品的 XRD 图谱如图 5(a)所示,所有样品均在 28.4°、47.3°、56.1°、69.1°和 76.4°出现尖锐的衍射峰,对应 Si 的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面[16],与标准卡片 PDF＃00-027-1402 对应。确认材料主体为结晶良好的晶体 Si,未生成 SiC 或 SiO_2。图 5(b)为样品的 Raman 光谱。位于 520 cm^{-1} 处的尖锐峰对应晶体 Si 的一阶光学声子模,其峰形对称,说明硅核内部的应力分布较为均匀。1 343 cm^{-1} 处的 D 峰来源于石墨边缘或缺陷的振动,反映材料的无序度;1 578 cm^{-1} 处的 G 峰则来自 sp^2 杂化碳原子的面内伸缩振动,代表石墨化的有序度[17]。用 I_D/I_G 比值能反映碳材料石墨化程度,样品 Si@G、Si@G-10、Si@G-15、Si@G-25 的 I_D/I_G 比值分别为 1.09、1.07、1.02 和 0.98,表明随着沥青添加比例提升,样品石墨化程度逐渐升高,

这归因于壳聚糖热解时杂原子与链结构阻碍石墨微晶生长，而沥青属易石墨化软碳前驱体[15,18]。



注：(a～c) TEM 图像；(d ～f) EDS 元素分布图。

图 3　Si@G-15 样品的 TEM 及 EDS 表征图像

Fig. 3　TEM and EDS characterization images of Si@G-15 sample

2.3　样品循环性能及倍率性能测试

Si@G-*X* 系列复合材料的循环性能如图 6(a)所示。恒流充放电测试的电压窗口设置为 0.01～1.5 V，容量保持率以第 2 圈放电比容量作为计算基准。前五圈在电流密度 100 mA/g 下小电流活化，随后在 500 mA/g 下进行长循环测试。样品 Si@G 的初始放电容量为 2 394.3 mA·h·g^{-1}，首次库仑效率达 84.9%；在 100 圈循环后容量保持率急剧衰减至 24.4%；其较高的比容量和库仑效率源于壳聚糖碳化后 N 原子原位掺杂形成高导电网络，较差循环稳定性则源于碳层的机械强度不足。样品 Si@G-10 的首次库仑效率为 80.1%，循环 100 圈后容量保持率仅小幅提升至 28.4%；该样品性能受限的主要原因是沥青碳层过薄且不连续，无法与壳聚糖衍生碳层形成匹配的包覆结构。样品 Si@G-25 的初始放电容量降低至 1 833.3 mA·h·g^{-1}，容量保持率提升至 39.9%，可逆容量为 643.9 mA·h·g^{-1}；其高稳定性归因于厚碳层提供的强机械支撑，但过厚的包覆层大幅稀释了活性物质比例。样品 Si@G-15 综合性能最优，首次放电容量为 2 033.0 mA·h·g^{-1}，首次库仑效率为 84.4%，略低于 Si@G，这是因为沥青碳化后形成的是保护性碳层，本身储锂活性很低，在首次锂化过程中，用于形成硅锂合金的可逆容量对应的质量占比变小，而用于构建 SEI 膜的不可逆锂消耗对应的电极总质量不变，因此导致首次库仑效率轻微降低[19]。100 圈循环后，Si@G-15 的可逆容量为 864.6 mA·h·g^{-1}，容量保持率提升至 47.3%；这归因于厚度适中、连续性良好的沥青碳层，在保留壳聚糖 N 掺杂碳高导电性优势的同时，通过沥青碳层构建刚性缓冲网络可有效缓解硅体积效应[20-22]。

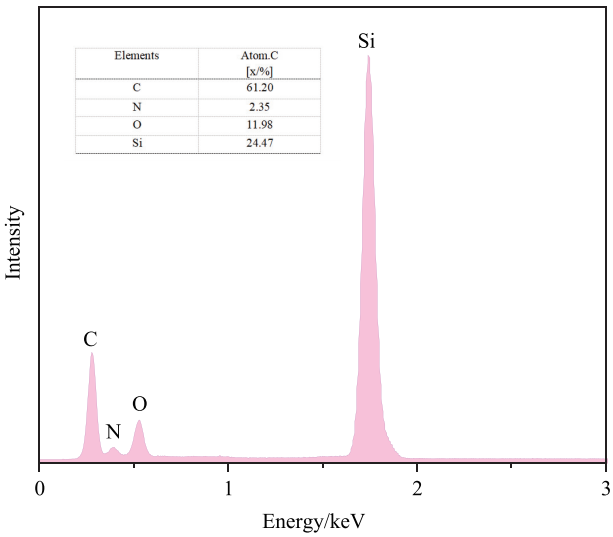
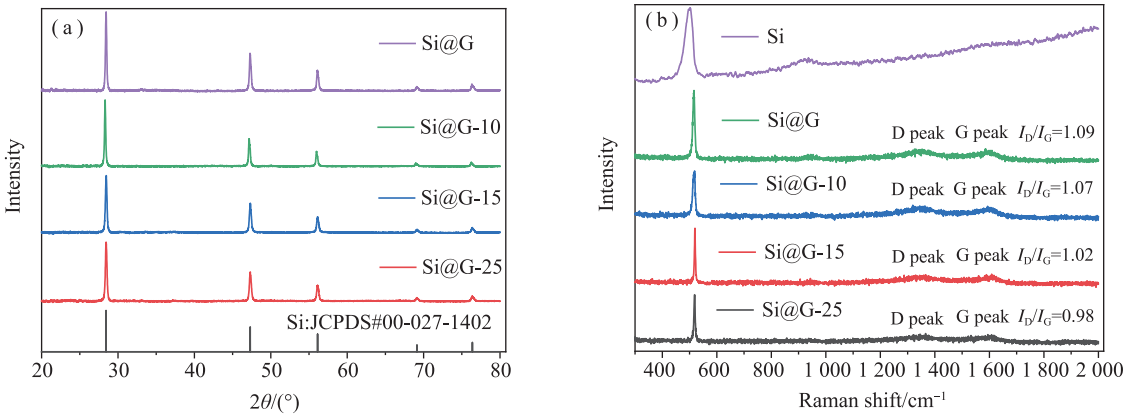


图 4　Si@G-15 样品的 EDS 谱图

Fig. 4　EDS spectrum of Si@G-15

Si@G-*X* 系列材料的倍率性能如图 6(d)所示。在 0.1 A/g 电流密度下，各样品均表现出较高的初始放电容量。随着电流密度从 0.2 A/g 增至 0.5 A/g，不同样品的容量衰减行为差异显著：Si@G 的容量衰减最

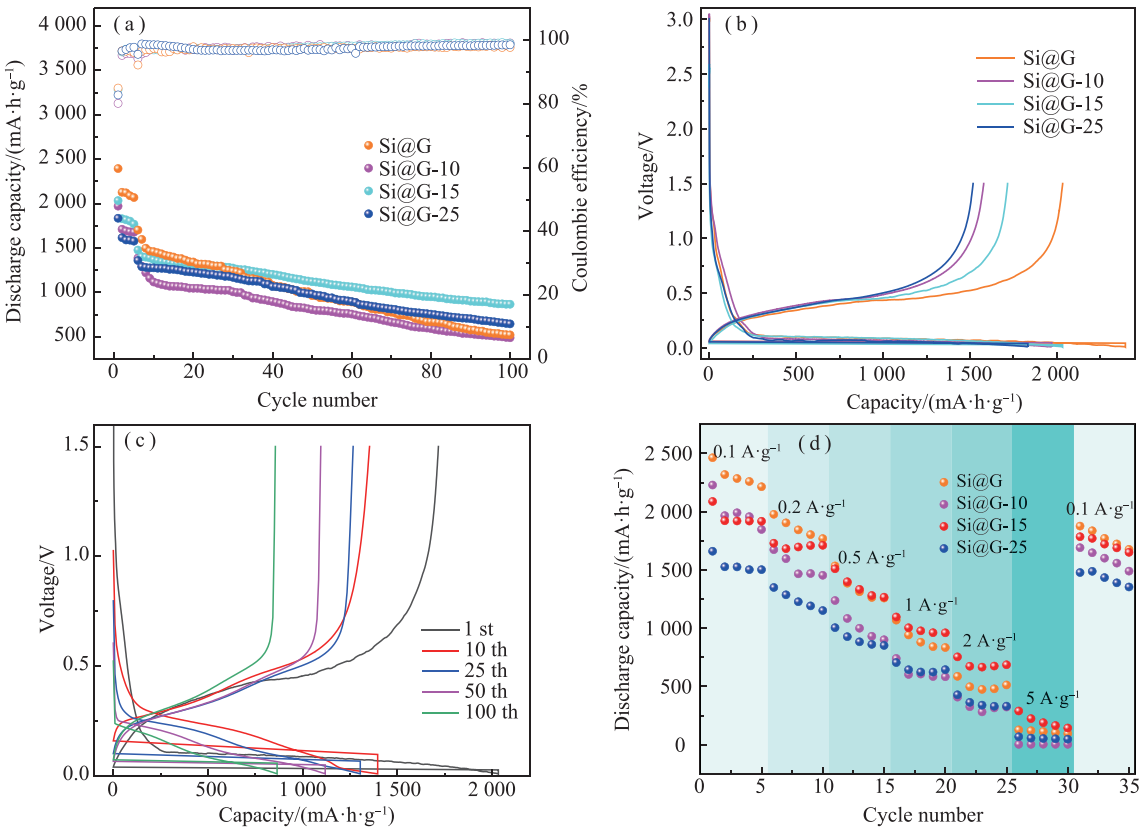
快,表明其单一的壳聚糖碳层虽导电性强,但机械强度有限,大电流下电极极化严重;样品 Si@G-10 的衰减有所降低,但其不连续沥青碳层对动力学改善有限[22-25]。Si@G-15 表现出最优的倍率性能,尤其在 2 A/g 和 5 A/g 的大电流下,其可逆容量明显高于其他样品。这得益于其厚度适中的沥青衍生碳层,该碳层与壳聚糖氮掺杂碳协同构建了坚固且连续的三维导电网络,显著提升了材料的电子电导率。更重要的是,当电流密度从 5 A/g 切换回 0.1 A/g 时,Si@G-15 的放电容量能够恢复至接近初始值的高水平,而 Si@G-25 的恢复程度略低,Si@G 的恢复能力最差。这充分表明,Si@G-15 的碳包覆结构在提供高速电子传输通路的同时,相较于 Si@G-25 更薄的层厚有利于锂离子的快速扩散,且在经历大电流冲击后,其微观结构完整性保持最佳,活性物质与导电网络的有效接触得以维持。



注:(a) XRD 图谱;(b) Raman 光图。

图 5 Si@G 系列样品的 XRD 图谱与 Raman 光图

Fig. 5 XRD patterns and Raman spectra of Si@G-*X* samples



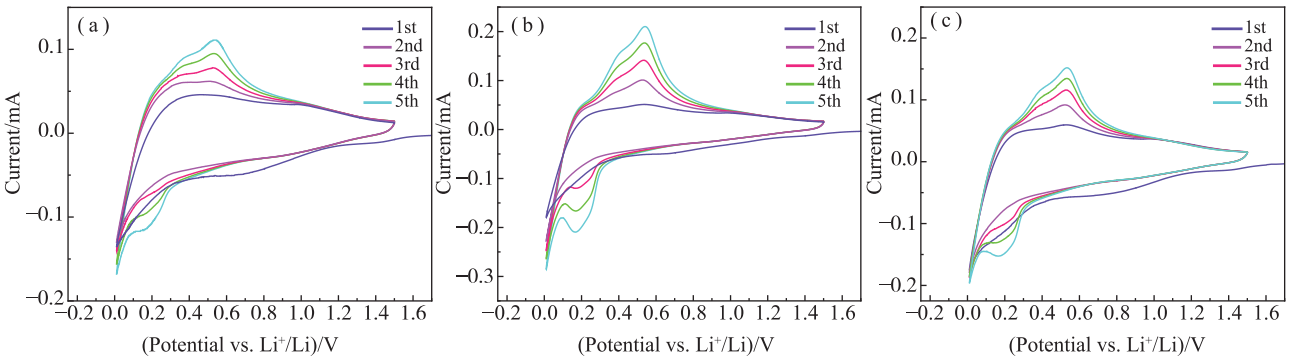
注:(a) 循环性能;(b) 首次充放电曲线;(c) Si@G-15 样品不同圈数的充放电曲线;(d) 倍率性能。

图 6 Si@G 系列样品的电化学性能表征

Fig. 6 Electrochemical performances of Si@G series samples

2.4　样品电化学性能测试

为进一步研究样品电极的电化学行为，测试了各样品循环伏安曲线(CV)，如图 7(a～c)所示。0.1～0.3 V 电位区间出现阴极峰，对应锂离子与硅形成 Li_xSi 合金相，在 0.4～0.6 V 电位区间出现阳极峰，对应 Li_xSi 的脱锂反应。对比各样品 CV 曲线发现，样品 Si@G-15 曲线在前五次循环中重叠度最高，氧化还原峰(0.2/0.5 V)强度与位置稳定，表明由沥青质量分数为 15%时形成的连续、致密碳层有效缓冲了硅的体积膨胀，确保了电极反应的高度可逆性与界面稳定性。



注：(a) Si@G-10；(b) Si@G-15；(c) Si@G-25。

图 7　在扫速 0.1 mV/s 下 Si@G 系列样品的 CV 曲线

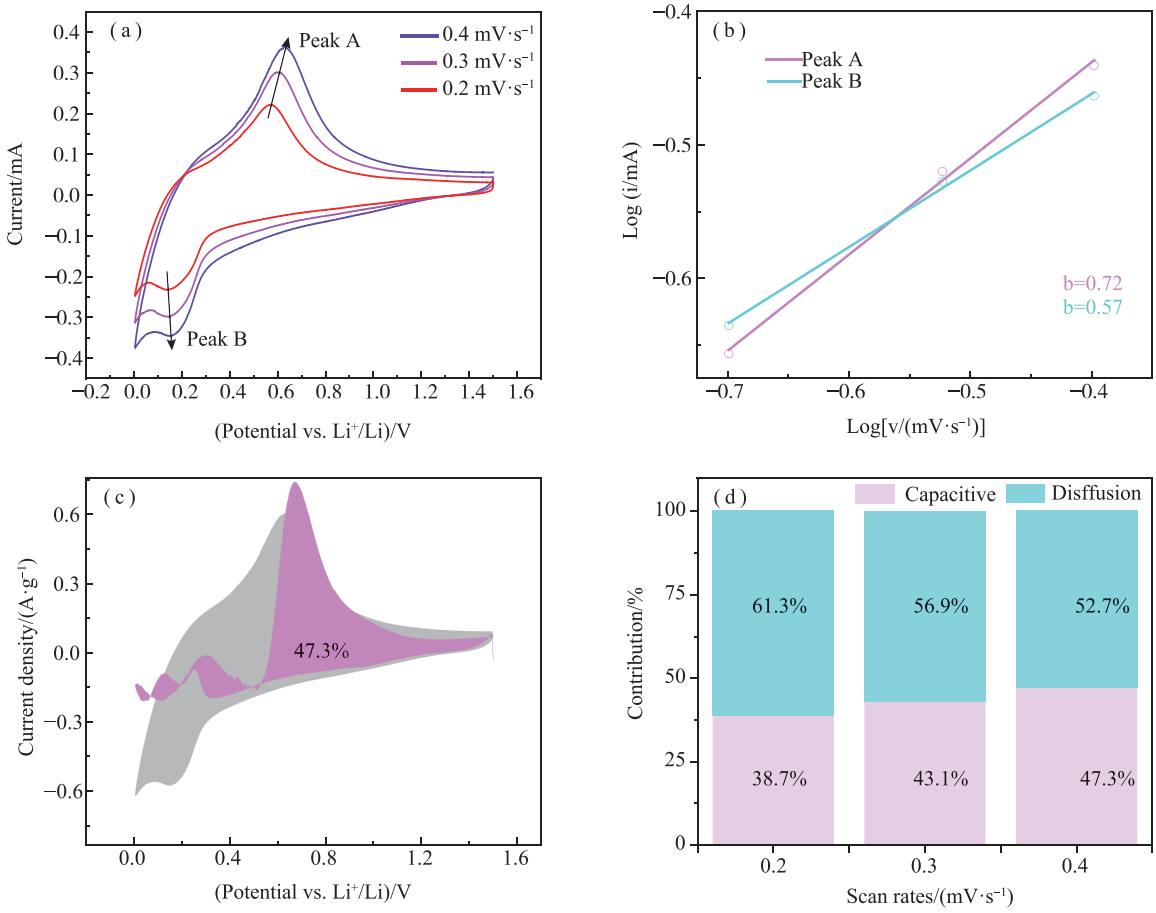
Fig. 7　CV curves of Si@G series samples at a scan rate of 0.1 mV/s

Si@G-15 样品在不同扫描速率下的 CV 曲线如图 8(a)所示，对不同扫速下氧化还原峰电流分析，根据公式 $b=\lg i/\lg v$ 计算得到 b 值；式中 i 为响应电流大小，v 为扫描速度。拟合结果如图 8(b)所示，当 b 值接近 0.5 时，表明电极反应以体相扩散控制为主，储能机制为锂离子在材料晶格内部的嵌入/脱出反应，该过程对应于传统电池型储能特征。当 b 值接近 1 时，则表明电极反应以表面电容行为为主导。Si@G-15 的 b 值(0.57～0.72)显著大于 0.5，这证明锂离子的储存过程包含了大量的快速表面控制反应，而非单一受扩散速率限制的体相嵌入过程[26]。这种动力学特征源于其多孔碳提供的丰富反应界面，从反应动力学层面合理解释了该材料优异的倍率性能[27]。为了进一步量化赝电容贡献的比例，通过公式 $i=K_1V+K_2V^{1/2}$ 进行分析；式中 i 为特定电位(V)下的电流，K_1V 为赝电容电流贡献，$K_2V^{1/2}$ 为离子扩散控制电流贡献。拟合结果如图 8(c，d)所示，统计了 Si@G-15 在 0.2、0.3 及 0.4 mV/s 扫速下的赝电容贡献率。结果表明，赝电容贡献率随扫速增加而呈现上升趋势：在最低扫速 0.2 mV/s 时，贡献率为 38.7%；而当扫速提升至 0.4 mV/s 时，贡献率为 47.3%。

采用电化学阻抗谱研究了沥青碳层对复合材料电化学动力学行为的影响，测试了循环 100 圈后各样品的阻抗，如图 9(a)所示。在中高频区域出现的半圆弧对应电荷转移阻抗(R_{ct})，半圆直径越小，表明材料的电荷转移动力学性能越优异。样品 Si@G-15 具有最小的 R_{ct}，表明其中适量的沥青包覆形成了连续致密的导电网络，显著降低了电极/电解液界面的电荷传输能垒[16,24]；Si@G-25 的 R_{ct} 略高，说明过厚的碳层延长了离子迁移路径，但仍优于未包覆沥青的样品。Si@G-10 的 R_{ct} 最大，甚至高于未包覆的 Si@G，这与其不完整的碳层结构密切相关，存在缺陷的碳层不仅无法提供有效保护，反而破坏了原有壳聚糖碳层的导电连续性，导致界面阻抗增加。该结果与循环性能数据高度吻合，解释了 Si@G-15 具有较好循环稳定性及倍率性能的原因。

通过对样品 Si@G 与 Si@G-15 进行 100 次循环前后的 EIS 测试，对比了其界面阻抗演变规律，结果如图 9(b)所示，循环后二者 R_{ct} 均有所增加，但增幅差异显著。Si@G 电极的 R_{ct} 对应的半圆直径大幅增加，表明其电极/电解液界面在循环过程中发生严重劣化，SEI 膜持续破裂并反复重构。相比之下，Si@G-15 电极的 R_{ct} 增幅显著低于 Si@G。这一现象表明 Si@G-15 的电极界面在长期循环中具有更高的稳定性。该结果与其优异的循环容量保持率相一致，可归因于其中适量的沥青衍生碳层有效缓冲了活性物质的体积变化，

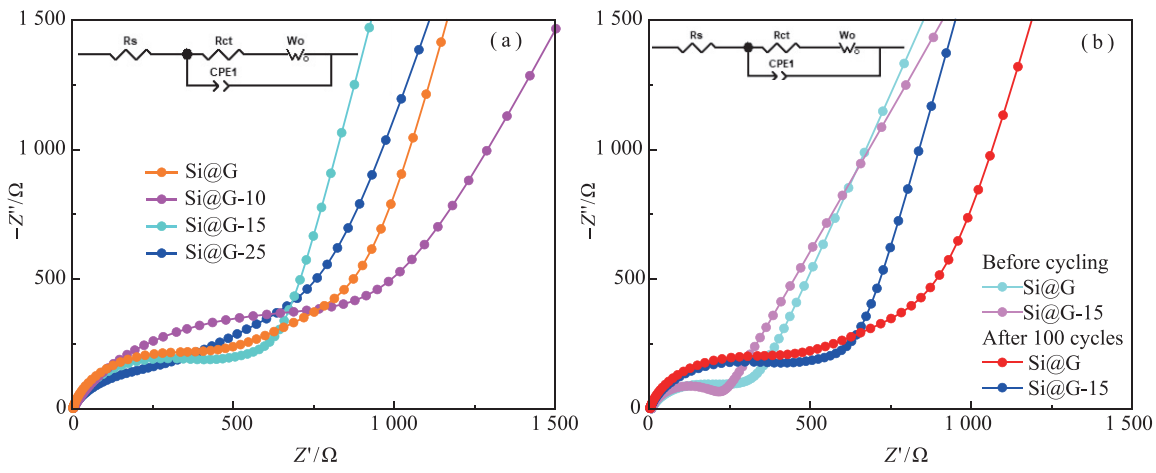
从而抑制了 SEI 膜的过度生长与破坏。此外,本工作与近期报道的同类硅碳负极材料对比如表 1 所示。



注:(a) 不同扫速下的 CV 曲线;(b) lg$i$ 与 lg$v$ 关系曲线;(c) 在 0.4 mV/s 扫速下的赝电容贡献;(d) 不同扫速下的赝电容贡献率。

图 8　Si@G-15 样品的动力学分析

Fig. 8　Kinetic analysis of Si@G-15 sample



注:(a) 循环 100 圈后的电化学阻抗谱图;(b) Si@G 与 Si@G-15 循环前后的阻抗变化谱图。

图 9　Si@G-*X* 样品的 EIS 谱图

Fig. 9　EIS spectra of Si@G-*X* samples

表 1　本工作与文献报道材料的性能和制备方法对比

Tab. 1　Comparison of electrochemical performance and synthetic methods of reported materials and this work

核心结构	关键材料与工艺	首次放电比容量	首次库仑效率	100 圈后循环性能	参考文献
硅纳米颗粒弥散在壳聚糖衍生碳微球(3～10 μm)内部	壳聚糖、尿素一步乳化交联法形成微胶囊，后高温热解	1 108.9 mA·h·g^{-1} (0.1 A/g)	79.9%	剩余容量：1 024 mA·h·g^{-1} (0.1 A/g)；容量保持率：92.4%	[12]
纳米硅被壳聚糖衍生碳包覆并固定在片状石墨的表面	壳聚糖、石墨溶胶-凝胶法后碳化	1 136.1 mA·h·g^{-1-} (0.1 A/g)	83.1%	剩余容量：658.5 mA·h·g^{-1} (0.5 A/g)；容量保持率：69.8%	[19]
核壳式双层碳包覆	壳聚糖、沥青溶胶-凝胶法＋溶液浸渍二次碳化	2 033.0 mA·h·g^{-1} (0.1 A/g)	84.4%	剩余容量：864.6 mA·h·g^{-1} (0.5 A/g)；容量保持率：47.3%	本文

3　结论

本文在纳米硅表面形成双层碳包覆结构并验证了其优越性。这种双碳壳层有效抑制电池充放电过程中纳米硅的体积膨胀，同时也降低了界面电荷转移阻抗。Si@G-15 材料展现出最佳的循环稳定性和比容量，在电流密度为 0.5 A/g 条件下 100 次循环后，可逆容量仍保持在 864.6 mA·h·g^{-1}。通过这种简易合成策略制备的电极材料具有高比容量、优异的倍率性能和出色的循环稳定性，为开发硅基负极材料提供了重要指导。

参　考　文　献

[1] Shi Q T, Zhou J H, Uiian S, et al. A review of recent developments in Si/C composite materials for Li-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 735-754.

[2] Zhang H Q, Wang J C, Zhang D, et al. Contemporary advancements and prospective outlook on feasible lithium-ion batteries based on silicon anodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1014: 178763.

[3] Wu Z W, Tao J M, Lin L X, et al. Towards high-performance lithium-ion batteries via voltage modulation of silicon anodes[J]. Carbon Neutralization, 2025, 4(5): e70052.

[4] Liu X H, Zhong L, Huang S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1522-1531.

[5] Alonso-Sánchez P, Hua W C, Thangaian K, et al. Mitigating silicon amorphization in Si-Gr anodes: a pathway to stable, high-energy density anodes for Li-ion batteries[J]. Small, 2025, 21(35): e2504704.

[6] Feng C, Ma X X, Xu D M, et al. Sustainable energy strategy: application of green silicon sources in lithium-ion battery anode materials [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, 230: 116720.

[7] Xiao Z X, Wu H J, Quan L J, et al. Micro-sized CVD-derived Si-C anodes: challenges, strategies, and prospects for next-generation high-energy lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(9): 4037-4052.

[8] Kim N, Papk H, Yoon N, et al. Pitch-derived silicon/carbon composite anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 372: 1-7.

[9] Park G D, Choi J H, Jung D S, et al. Three-dimensional porous pitch-derived carbon coated Si nanoparticles-CNT composite microsphere with superior electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153224.

[10] Zhou J H, Yue X L, Li Z W, et al. Tannic acid-assisted interface engineering of dual-layer carbon encapsulated nano-silicon anodes for high-efficiency lithium-ion storage[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2025, 45: e01482.

[11] Prasanna K, Subburaj T, Jo Y N, et al. Chitosan complements entrapment of silicon inside nitrogen doped carbon to improve and stabilize the capacity of Li-ion batteries[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 3318.

[12] Tang L Q, Li J F, Zhou X Q, et al. Si@C anode with excellent electrochemical performance for lithium-ion batteries: microcapsules composed of N-doped carbon shell and diffusely distributed nano-silicon inside[J]. Vacuum, 2024, 219: 112708.

[13] Hamzelui N, Linhorst M, Martin Nyenhuis G, et al. Chitosan as enabling polymeric binder material for silicon-graphite-based anodes in lithium-ion batteries[J]. Energy Technology, 2023, 11(3): 2201239.

[14] Wang L, Zheng X Y, YU Y L, et al. Scalable synthesis of high-performance Si/CNTs/C anodes for lithium-ion batteries based on recycling of silicon cutting waste[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 952: 117942.

[15] Xue X, Liu X, Lou B, et al. The mitigation of pitch-derived carbon with different structures on the volume expansion of silicon in Si/C composite anode[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 84: 292-302.

[16] Hi X Q, Huang S M, Hou X H, et al. A double core-shell structure silicon carbon composite anode material for a lithium ion battery[J]. Silicon, 2018, 10(4): 1443-1450.

[17] Chen H D, Hou X H, Chen F M, et al. Milled flake graphite/plasma nano-silicon@carbon composite with void sandwich structure for high performance as lithium ion battery anode at high temperature[J]. Carbon, 2018, 130: 433-440.

[18] Zhao Z T, Ye L, Li X L, et al. Nano-silicon/graphite composites caged by mesophase pitch-derived carbon as anode materials for stable lithium storage[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(10): 3655-3663.

[19] 吴强, 李正伟, 周建华, 等. 壳聚糖衍生碳包覆纳米硅复合材料锂离子电池性能研究[J]. 材料导报, 2024, 38(10): 8-13.

[20] Zhou X M, Liu Y. Preparation of core-shell Si/C/graphene composite for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Synthetic Metals, 2024, 309: 117768.

[21] Zhu L C, Yang X B, Yang Z T, et al. Dual-layer carbon-coated silicon composite design for enhanced lithium-ion battery anode performance[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2026, 1007: 119953.

[22] Zhao P, Liu C, Liu B Y, et al. Theoretical mechanisms and experimental validation of hard vs soft carbon coatings for enhanced silicon anode performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509: 161385.

[23] Chen N K, Ma Z F, Li H, et al. Asphalt-based carbon boosts the cyclability and rate capability of SiOC anode for high-performance lithium ion batteries[J]. Ionics, 2022, 28(9): 4177-4184.

[24] Liu W P, Xu H R, Qin H Q, et al. Rapid coating of asphalt to prepare carbon-encapsulated composites of nano-silicon and graphite for lithium battery anodes[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(10): 4382-4394.

[25] Cao R, Li Z W, Sun S Y, et al. A new application of natural rock asphalt in lithium-ion batteries as a novel coating material for natural flake graphite anode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2025, 996: 119446.

[26] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 1597-1614.

[27] Gao R S, Tang J, Zhang K, et al. A sandwich-like silicon-carbon composite prepared by surface-polymerization for rapid lithium-ion storage[J]. Nano Energy, 2020, 78: 105341.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 920 页)

[36] 唐蓝馨, 王芳, 周治, 等. Gd^{3+}掺杂调控 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 高温无铅压电陶瓷的结构与性能[J]. 材料工程, 2024, 52(4): 43-53.

[37] Rehman F, Wang L, Jin H B, et al. Dielectric relaxation and electrical properties of $Sm_{0.5}Bi_{4.5}Ti_3FeO_{15}$ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 709:686-691.

[38] Xu Z J, Chu R Q, Hao J G, et al. Hydrothermal preparation and electrical properties of Aurivillius phase $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ceramic[J]. Ferroelectrics, 2017, 516 (1): 148-155.

[39] Almond D P, Duncan G K, West A R. The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of AC conductivity[J]. Solid State Ionics, 1983, 8 (2): 159-164.

[40] 蒙应知. 钛酸钡基陶瓷的缺陷调控和巨介电机制的研究[D]. 桂林:桂林理工大学, 2022.

[41] 周华将. 超高居里温度 BLSF 陶瓷材料的制备及高温电导机制研究[D]. 成都:成都大学, 2022.

(责任编辑:陈梦圆)