

# 石墨烯和碳纳米管对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶负极材料的改性

毕文彦<sup>a</sup>, 王明亮<sup>a</sup>, 王秋芬<sup>a</sup>, 缪娟<sup>a</sup>, 万剑峰<sup>b</sup>

(河南理工大学 a.化学化工学院;b.机械与动力工程学院,河南 焦作 454000)

**摘要:**为了缓解二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)负极材料的体积膨胀开裂,改善其电化学性能,通过溶胶-凝胶法制备出三维网状结构的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶纳米材料及其石墨烯改性材料(rGO/SiO<sub>2</sub>)和碳纳米管改性材料(CNT/SiO<sub>2</sub>),研究石墨烯和碳纳米管改性对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶负极材料的储锂性能影响.利用 X 射线衍射分析仪、光电子能谱仪和扫描电子显微镜进行表征.电化学性能研究表明,石墨烯和碳纳米管改性提高了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶负极材料的导电性、充放电比容量和库伦效率,其中 CNT/SiO<sub>2</sub> 提升作用更加显著,循环稳定性最好.因此,在减轻材料体积膨胀和结构开裂、粉化,增加 SiO<sub>2</sub> 气凝胶负极材料的导电性方面,碳纳米管改性优于石墨烯改性.

**关键词:**锂电池;二氧化硅;气凝胶;石墨烯;碳纳米管

**中图分类号:**O646

**文献标志码:**A

锂离子电池在人类的生产、生活领域中的应用越来越广泛,为了进一步提高其能量效率,降低电极材料成本,提高其使用安全性,国内外很多学者对锂离子电池电极材料进行不断地研究开发<sup>[1-3]</sup>.其中硅是目前已知理论比容量(4 200 mAh/g)最高的锂电池负极材料.作为最具潜力的新一代高容量锂离子电池负极材料,硅成为锂离子电池材料的研究热点.但由于其巨大的体积效应(>300%),导致在实际应用过程中电化学性能退化严重,针对这一问题学者从不同角度进行了广泛的研究<sup>[1-7]</sup>.目前,许多研究表明硅作为负极材料循环稳定性欠佳.如, YANG X L 等<sup>[8]</sup>测试了硅粉(<100 nm)作为锂电池负极材料的充放电性能,5 次循环容量损失近 90%, NG S H 等<sup>[9]</sup>测试了纳米晶体硅(<100 nm),20 次循环后容量衰减至 47 mAh/g.随着研究深入,人们发现采用先进的合成工艺,如酸侵蚀 Al-Si 合金制备多孔纳米硅<sup>[10-11]</sup>,喷雾热解法合成球碳包覆材料<sup>[9]</sup>等,可以使硅材料的容量保持率得到明显的提高,但对设备和工艺条件要求较高.因此,采用简单工艺制备出具有良好循环稳定性的硅负极材料,对硅负极材料的工业化应用具有重要意义.

本文通过溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶纳米材料及其石墨烯、碳纳米管改性材料,对比研究石墨烯、碳纳米管掺杂改性,对高孔洞率、低密度、高比表面积的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶纳米负极材料电化学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 SiO<sub>2</sub> 气凝胶及其改性材料的制备

通过溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶纳米材料及其石墨烯、碳纳米管改性材料,所用试剂均为分析纯.制备方法如下.

(1)SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备:取正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)和去离子水的物质的量之比为 1:6:4,在磁力搅拌器上搅拌混合均匀,加入草酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)调节 pH 值至 3.5,并在 35 °C 下搅拌 40 min.然后加入氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)(质量分数 28%),调节 pH 至 7,等形成凝胶后,加入一定量的无水乙醇

收稿日期:2019-03-22;修回日期:2019-05-22.

基金项目:河南省科技攻关项目(162102310152;162102210067)

作者简介:毕文彦(1978-),女,河南南阳人,河南理工大学讲师,博士,主要研究方向为应用化学, E-mail: bwyan99@yeah.net.

通信作者:王秋芬(1969-),女,河南焦作人,河南理工大学副教授,博士,主要研究方向为新能源器件的研制和应用, E-mail:1246777323@qq.com.

老化 24 h, 然后加入正己烷, 溶剂置换 48 h, 每 12 h 更换一次正己烷. 之后加入质量分数 10% 的三甲基氯硅烷/正己烷溶液表面改性 72 h, 最后分别在 50 °C 和 80 °C 下干燥 2 h, 在 120 °C 和 150 °C 下干燥 1 h 得到 SiO<sub>2</sub> 气凝胶.

(2) 石墨烯(北京德科岛金科技有限公司)改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶(rGO/SiO<sub>2</sub>)的制备: 称取 0.2 g 的石墨烯, 通过超声溶解到 34.56 g 的无水乙醇中, 然后将混合均匀的乙醇溶液加入到 26.04 g 正硅酸乙酯中, 加入 9 g 的去离子水, 搅拌, 调节 pH 值, 凝胶, 老化, 溶剂置换, 表面改性, 干燥. 方法同(1), 制备石墨烯改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶.

(3) 碳纳米管(单壁, 北京德科岛金科技有限公司)改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶(CNT/SiO<sub>2</sub>)的制备: 称取 0.2 g 的碳纳米管, 方法同(2), 制备碳纳米管改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶.

## 1.2 电池电化学性能测试

电池的组装及测试, 由于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料黏性较低, 为保证制备的电极材料能够稳定地附着在铜箔上, 按照 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料(SiO<sub>2</sub> 或 rGO/SiO<sub>2</sub> 或 CNT/SiO<sub>2</sub>)、导电碳黑、聚偏氟乙烯质量之比为 60 : 15 : 25 准确称取样品, 倒入玛瑙研钵中充分研碎, 将研磨均匀的粉末倒入预先加入 N-甲基吡咯烷酮和聚偏氟乙烯的称量瓶中, 加入磁子在恒温加热磁力搅拌器中搅拌 4 h 制成浆料; 以铜片为集流体, 将浆料均匀涂覆在铜箔上, 真空烘干后冲压成圆形电极极片. 以锂片为对电极, 以所制备的材料为负极在手套箱中组装电池, 组装好的扣式电池放置于室温的环境中静止 12 h, 然后进行恒流充放电测试(BT2013A, 武汉市蓝博测试设备有限公司). 恒流充放电测试时电压范围为 0.01~3.00 V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌和结构表征

为了考察不同改性对于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶物相结构的影响, 对 3 种气凝胶材料进行了 XRD 测试(X'Pert PRO X 射线衍射分析仪, Panalytical 公司, 荷兰). 图 1 是 SiO<sub>2</sub>, rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图. 从图 1 可以看出, 样品在 20°~25° 范围内仅有凸宽峰, 在其他位置没有明显的特征衍射峰, 表明样品是典型的非晶态无定形结构. 随着 rGO 和 CNT 的掺杂改性, SiO<sub>2</sub> 气凝胶的结构并未产生明显的变化.

为了进一步确定 SiO<sub>2</sub> 气凝胶及其改性材料的化学组分, 进行了 XPS 测试(K Alpha X-射线电子能谱仪, Thermal Fisher Scientific, 美国). 图 2 是

SiO<sub>2</sub>, rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 的 XPS 全谱图以及 C 1s, O 1s 和 Si 2p 的图谱. 从图 2(a) 中可以看出, 改性前后 3 种材料中均含有 Si, C 和 O 3 种元素. 改性前的碳源于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶制备过程中的副产物以及溶剂置换时引入的碳, 改性后除了气凝胶中碳外还有石墨烯和碳纳米管改性引入的碳. 由图 2(b) 可知, C 1s 的特征峰位于 285~290 eV, 对应于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶<sup>[12]</sup>、还原石墨烯<sup>[13-14]</sup> 和单壁碳纳米管<sup>[15-16]</sup> 的 C-C、C=C 和 C-O 的谱峰. 由图 2(c) 可知, O 1s 图谱的特征峰出现在 530~534 eV, 对应于 Si-O 的谱峰<sup>[12]</sup>. 图 2(d) 的特征峰位于 102~110 eV, 其峰值与 Si 2p 的 Si-O 相一致<sup>[12]</sup>. 在每条曲线中, GE/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 的结合能都稍高于 SiO<sub>2</sub>, 而在 102 eV (Si-C)<sup>[17]</sup> 和 532 eV (Si-O-C)<sup>[18]</sup> 处未出现新的峰, 结果进一步验证了石墨烯和碳纳米管对 SiO<sub>2</sub> 的改性属于物理混合, 并未与碳形成共价键, 是通过范德华力相互作用.

为了对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料改性前后的结构进行表征, 用 N<sub>2</sub> 吸附-脱吸附法测定了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的多孔结构和比表面积(IQC 康塔物理化学吸附分析仪, 美国). 图 3 是 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线(图 3a) 和孔径分布图(图 3b). 根据 IUPAC 气体吸附等温线的分类标准, SiO<sub>2</sub> 气凝胶的吸附等温线属于第 IV 型, 该曲线类型存在明显的 H3 滞后环, 这主要是由于毛细孔作用所致. 测试结果 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的比表面积高达

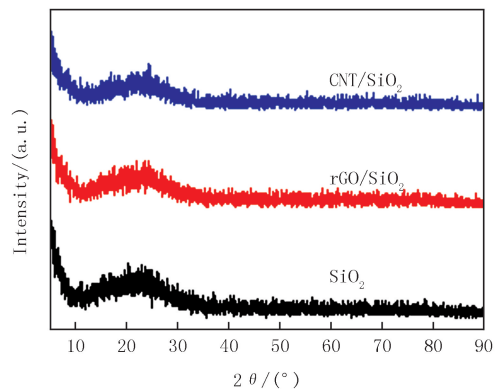


图 1 SiO<sub>2</sub>, rGO/SiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>/CNT 的 XRD 图

Fig.1 The XRD patterns of rGO/SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/CNT

876.65 m<sup>2</sup>/g,而石墨烯(rGO)和碳纳米管(CNT)改性后 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料的比表面积稍微减小,分别为 855.18 m<sup>2</sup>/g和 858.47 m<sup>2</sup>/g.高比表面积可以提供大的电化学反应场所,提高比容量和倍率性能.从图 3b 中孔径分布曲线可以看出, SiO<sub>2</sub> 气凝胶纳米材料的孔径主要分布于 0~5 nm 范围之内,平均孔径大小为 3 nm 左右,该纳米材料存在明显的孔隙结构,说明 SiO<sub>2</sub> 气凝胶可以为一些体积膨胀和锂离子的迁移提供足够的空隙.因石墨烯(rGO)和碳纳米管(CNT)掺量非常少,改性后的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料的吸附量(图 3(a))只有很少的减小,碳纳米管改性材料比石墨烯改性材料相对减少更弱,孔径分布(图 3(b))变化也很小.说明少量石墨烯(rGO)和碳纳米管(CNT)掺杂改性对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的孔结构影响很小.

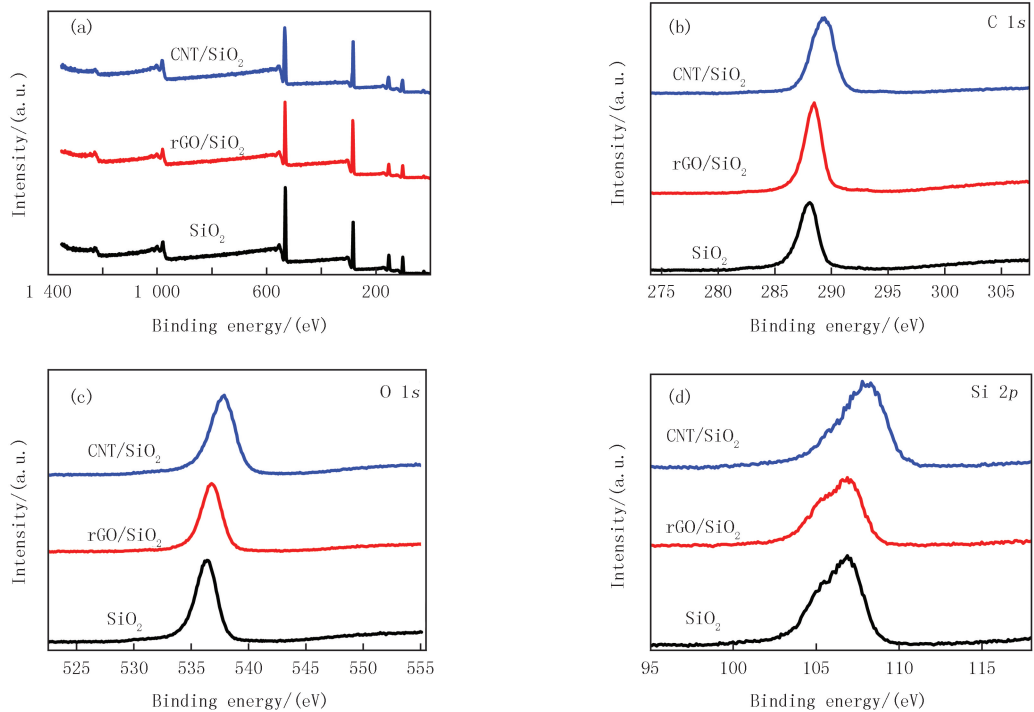


图 2 样品的 XPS (a) 全谱图, (b) C 1s, (c) O 1s 和 (d) Si 2p 的图谱

Fig.2 The XPS of samples: (a) Survey spectra, (b) C 1s, (c) O 1s and (d) Si 2p

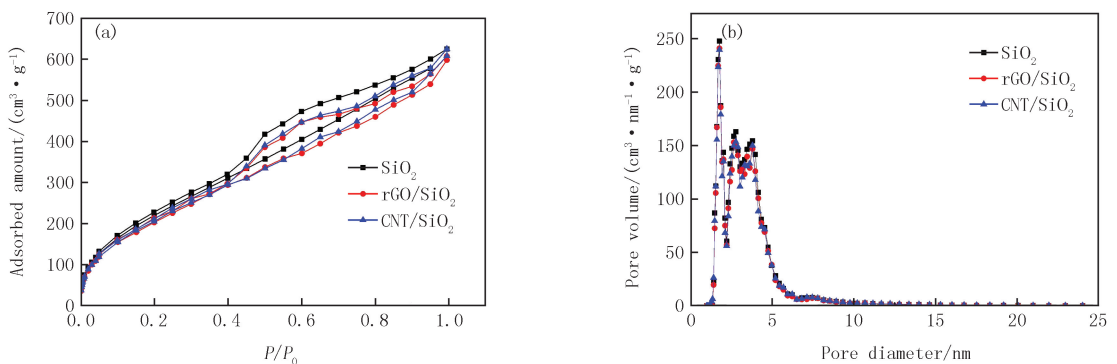


图 3 样品的 (a) 氮吸附-脱附曲线和 (b) 孔径分布图

Fig.3 (a) The nitrogen adsorption-desorption isotherm and (b) the pore diameter distribution of SiO<sub>2</sub>, GE/SiO<sub>2</sub> and CNT/SiO<sub>2</sub>

图 4 是 SiO<sub>2</sub> 气凝胶及其改性负极材料表面形貌的 SEM 图(QUANTA 400 热场发射扫描电子显微镜, FEI 公司, 美国).由图 4a 可知, SiO<sub>2</sub> 气凝胶表面颗粒呈不均匀分布,有少量较大颗粒团聚在一起,凝胶网络呈稀疏状态.图 4b 是石墨烯改性 SiO<sub>2</sub> 气凝胶负极材料 rGO/SiO<sub>2</sub> 的表面形貌 SEM 图,从图 4b 可以看出二维的石墨烯片分散在 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒之间,这在一定程度上能阻止 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的团聚,同时 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分散在石墨烯片之间,能够阻止石墨烯自身的堆积,进而改善复合材料的结构稳定性和电化学性能.图 4c

是碳纳米管改性  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料  $\text{CNT}/\text{SiO}_2$  的表面形貌 SEM 图,从图 4c 可以看出碳纳米管分散在  $\text{SiO}_2$  气凝胶当中,一维管状结构的碳纳米管对  $\text{SiO}_2$  气凝胶结构起到一定的支撑作用。

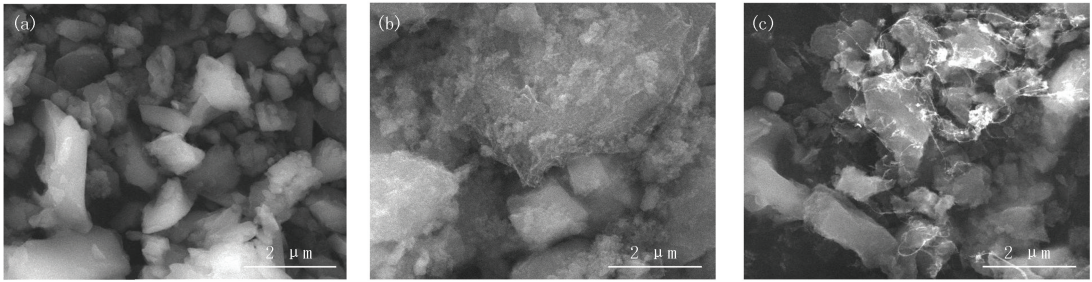


图 4 (a) $\text{SiO}_2$ 、(b) $\text{rGO}/\text{SiO}_2$  和 (c) $\text{CNT}/\text{SiO}_2$  的 SEM 图

Fig.4 The SEM images of (a) $\text{SiO}_2$ , (b) $\text{rGO}/\text{SiO}_2$  and (c) $\text{CNT}/\text{SiO}_2$

## 2.2 电化学性能分析

为了研究  $\text{SiO}_2$  气凝胶在锂化过程中循环稳定性,将其组装成扣式电池并在电压区间  $0.01\sim 2.50\text{ V}$  以  $0.2\text{ mV/s}$  扫描速率进行循环伏安扫描 (CHI760E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司),结果如图 5 所示.从图 5 可以看出,除首次放电 (图 5 1st) 外,在后续的充电过程 (图 5 2nd~5th) 中,氧化峰的位置比较集中并且彼此重合.稳定的循环伏安曲线和稳定的阳极和阴极峰意味着材料具有较好的循环性能,说明  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料的可逆性比较好。

为了进一步分析改性前后的充放电性能,对由  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{rGO}/\text{SiO}_2$  和  $\text{CNT}/\text{SiO}_2$  作为锂离子电池的负极材料组装的扣式电池在  $120\text{ mA/g}$  的电流密度下进行首次充放电测试 (图 6)。

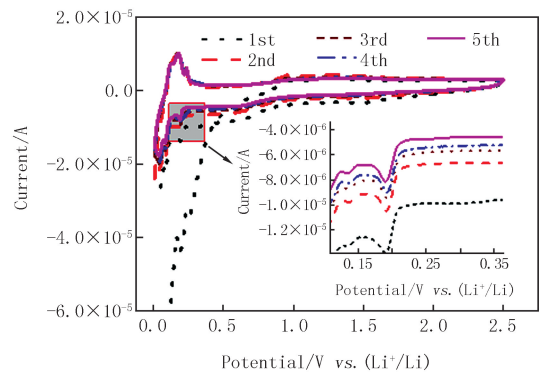


图 5  $\text{SiO}_2$  气凝胶在  $0.2\text{ mV/s}$  扫描速率下的循环伏安曲线  
Fig.5 The CV curves of  $\text{SiO}_2$  at scan rate of  $0.2\text{ mV/s}$

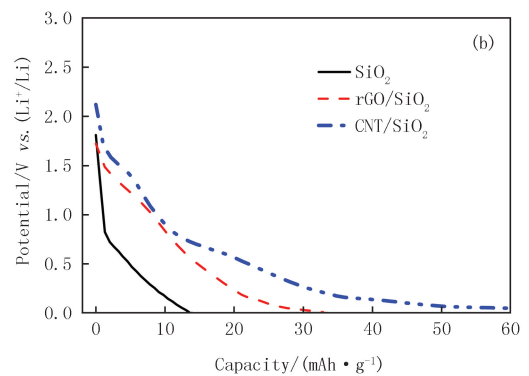
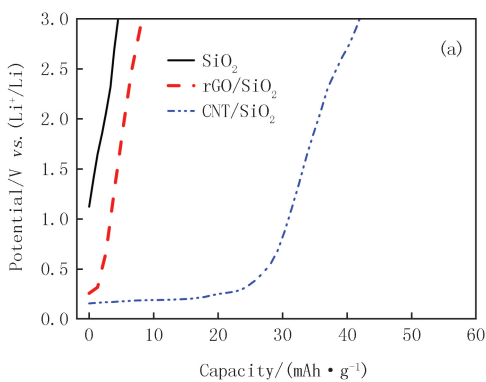


图 6  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{rGO}/\text{SiO}_2$  和  $\text{CNT}/\text{SiO}_2$  在  $120\text{ mA/g}$  电流密度下的首次充 (a) 放 (b) 电曲线

Fig.6 The first charge (a) and discharge (b) curves of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{rGO}/\text{SiO}_2$  and  $\text{CNT}/\text{SiO}_2$  at a current density of  $120\text{ mA/g}$

由  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料的充放电曲线可以看出,在  $1.5\sim 2.0\text{ V}$  存在一个放电平台,该平台是  $\text{Li}^+$  的嵌入过程,  $\text{SiO}_2$  首次充电比容量和放电比容量分别为  $4.5\text{ mAh/g}$  和  $13.5\text{ mAh/g}$ ,库伦效率为  $33.3\%$ .分析其容量较低,库伦效率不高的原因可能是因为  $\text{SiO}_2$  气凝胶本身虽然其比表面积较大,但是导电性不好.由图 6 可以看出改性  $\text{SiO}_2$  气凝胶材料  $\text{rGO}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CNT}/\text{SiO}_2$  的首次充放电曲线趋势与  $\text{SiO}_2$  气凝胶相似,但是充放电容量明显提高,表明通过少量掺杂石墨烯和碳纳米管可以改善  $\text{SiO}_2$  气凝胶的导电性,使得充放电比容量有较大的提高.其中石墨烯改性  $\text{rGO}/\text{SiO}_2$  的首次充放电容量分别为  $8.3\text{ mAh/g}$  和  $32.9\text{ mAh/g}$ ,碳纳米管改性  $\text{CNT}/\text{SiO}_2$  的首次充放电容量分别为  $41.9\text{ mAh/g}$  和  $86.3\text{ mAh/g}$ ,碳纳米管改性  $\text{CNT}/\text{SiO}_2$  充放电

比容量明显高于石墨烯改性 rGO/SiO<sub>2</sub>、CNT/SiO<sub>2</sub> 的首次库伦效率为 48.6% 也高于 rGO/SiO<sub>2</sub> 的 25.2%, 说明碳纳米管的掺杂改性对于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶性能的提升效果更加显著。

为了研究 SiO<sub>2</sub> 气凝胶材料作为锂电池负极材料的循环稳定性, 分别测试了 SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 作为锂离子电池负极材料的循环性能和倍率性能(图 7)。由 3 种样品的循环性能图(7a)可以看出, 当充放电电压范围在 0.01~3.00 V 之间, 电流密度为 120 mA/g 时, 200 次循环后, SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 的充电比容量分别为 10.3 mAh/g、19.4 mAh/g 和 89.5 mAh/g, 放电比容量分别为 10.3 mAh/g、19.4 mAh/g 和 90.5 mAh/g, 可见, 少量石墨烯和碳纳米管掺杂改性后, 充放电容量明显提高。与首次充放电相比, SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 的容量保持率分别是 76.3%、59.0% 和 103.7%。与文献[6-7]中纯硅粉(<100 nm)的情况相比, 纯 SiO<sub>2</sub> 气凝胶由于导电性不佳, 首次放电比容量不高, 但是具有较高的容量保持率。CNT/SiO<sub>2</sub> 是 3 种复合物中可逆容量最高, 循环稳定性最好, 容量保持率最高的材料, 200 次循环容量保持率可以达到 103.7%。

为了研究 SiO<sub>2</sub> 气凝胶负极材料及其改性材料在大电流密度下的电化学性能, 将其组装成扣式电池分别在不同的电流密度下进行充放电测试, 结果如图 7b 所示。从图 7 中可以看出, 当电流密度由 120 mA/g 逐渐增加到 600 mA/g, 石墨烯和碳纳米管掺杂改性后的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶负极材料倍率性能与 SiO<sub>2</sub> 气凝胶相比, 都有所提高, 其中 CNT/SiO<sub>2</sub> 提高更加显著, CNT/SiO<sub>2</sub> 在三者中具有最好的倍率性能。

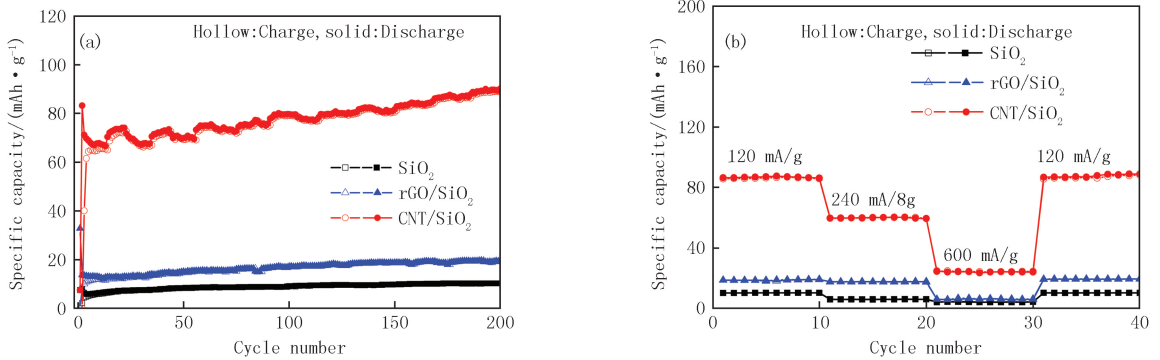


图 7 SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 的 (a) 循环性能图和 (b) 倍率性能图

Fig. 7 (a) The cycling performance and (b) the rate capabilities of SiO<sub>2</sub>, rGO/SiO<sub>2</sub> and CNT/SiO<sub>2</sub>

为了更好的评估 SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 负极材料的锂离子扩散性能并阐述倍率性能和循环稳定性, 对 200 次充放电循环后的 SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 负极材料进行了交流阻抗(EIS)测试(图 8)。EIS 测试在恒电位 0.5 V 下进行, 频率扫描范围为 0.01~100 kHz。由图 8 可以看出 SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 3 种材料的 EIS 曲线都是由一个高频区域的半圆和一条低频区域的斜线所组成。高频区的半圆是电极和电解质相界面之间电荷转移阻抗, 斜线部分代表了锂离子在电解液中的扩散。SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 3 种材料的

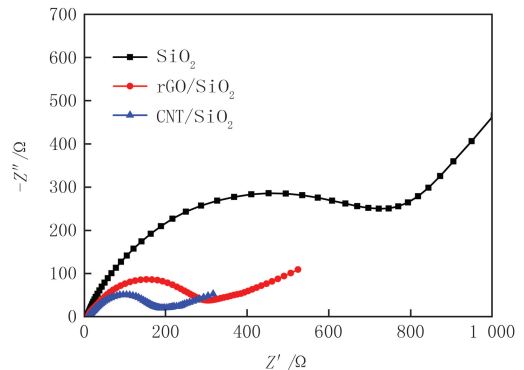


图 8 SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 的交流阻抗谱

Fig. 8 The EIS of SiO<sub>2</sub>, rGO/SiO<sub>2</sub> and CNT/SiO<sub>2</sub>

的交流阻抗谱半圆直径呈减小趋势, 表示 SiO<sub>2</sub>、rGO/SiO<sub>2</sub> 和 CNT/SiO<sub>2</sub> 3 种电极和电解质相界面之间电阻依次减小, 导电性依次增加。其中与石墨烯相比, 碳纳米管掺杂改性提高导电性的效果更加显著。

碳与硅元素属于同一主族, 化学性质相近, 易于结合, 而且石墨烯和碳纳米管具有优异的导电性、高比表面积和良好的化学稳定性, 在充放电过程中体积变化较小, 具有较好的循环稳定性能, 因此石墨烯和碳纳米管改性后的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶导电性有很大提高。石墨烯、碳纳米管掺杂改性可以提高原有电极的电子电导率, 加

快锂电池嵌入脱出过程中电子转移和扩散的速率。

为了研究  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{rGO/SiO}_2$  和  $\text{CNT/SiO}_2$  负极材料的循环稳定性,对在电流密度  $120 \text{ mA/g}$ ,充放电 200 次循环后的电极材料的结构情况进行了 SEM 表征,如图 9 所示。图 9a 显示  $\text{SiO}_2$  气凝胶的网格球状结构在 200 次循环后局部坍塌,球体发生了扭曲并发生了团聚,表明在充放电循环过程中  $\text{SiO}_2$  气凝胶的粉化、团聚现象严重。EIS 和 SEM 表征进一步解释了  $\text{SiO}_2$  气凝胶纳米材料作为锂电池负极材料时,虽然具有较低的嵌锂电位、较高的理论比容量和较大的比表面积,但是由于充放电过程中存在体积膨胀、开裂、团聚和结构粉化现象,导致材料内阻大、导电性差,因而充放电比容量不高。由图 9b 和图 9c 可以看出石墨烯和碳纳米管改性后,减弱了气凝胶结构的粉化。石墨烯具有二维片状结构,易形成夹层,可以提高  $\text{SiO}_2$  气凝胶结构的稳定性,而碳纳米管则是一维管状结构,具有优良的机械强度、较高的纵横比和灵活的结构,对材料起到了支撑作用,更加有利于提升  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料的结构稳定性,减弱  $\text{SiO}_2$  气凝胶作为负极材料所导致的体积膨胀、开裂和结构粉化,如图 9c 所示。因此碳纳米管改性对提高  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料的结构稳定性具有更大的优势。EIS 和 SEM 图像进一步解释了碳纳米管掺杂改性后的  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料导电性、充放电容量和循环稳定性优于石墨烯改性  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料的原因。

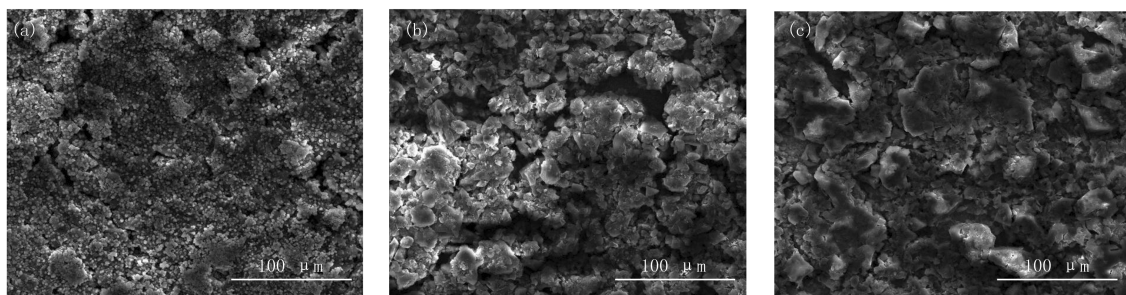


图9 循环200次后(a) $\text{SiO}_2$ 、(b) $\text{rGO/SiO}_2$ 和(c) $\text{CNT/SiO}_2$ 的SEM图

Fig.9 The SEM images of (a) $\text{SiO}_2$ , (b) $\text{rGO/SiO}_2$ , and (c) $\text{CNT/SiO}_2$  after 200 cycles

### 3 结 论

石墨烯和碳纳米管具有优异的导电性、高的比表面积和良好的化学稳定性,与  $\text{SiO}_2$  气凝胶复合改性,可以弥补  $\text{SiO}_2$  气凝胶导电性不佳的缺点,提高其导电性、充放电容量和循环稳定性。200 次循环后, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{rGO/SiO}_2$  和  $\text{CNT/SiO}_2$  的容量保持率分别是 76.3%、59.0% 和 103.7%, $\text{CNT/SiO}_2$  是 3 种  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料中可逆容量最高,循环稳定性最好,容量保持率最高的材料。由于一维管状结构的碳纳米管优异的机械强度、较高的纵横比和灵活的结构,对  $\text{SiO}_2$  气凝胶起到了支撑作用,在提升  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料结构稳定性和导电性,减弱体积膨胀、开裂、粉化方面,碳纳米管对  $\text{SiO}_2$  气凝胶负极材料的改性优于具有二维片状结构的石墨烯。溶胶-凝胶法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶阳极材料工艺简单,制备周期短,材料性能均一,而且可以大规模制备,从这个角度来看,更适宜于工业应用。

### 参 考 文 献

- [1] 牛津,张苏,牛越,等.硅基锂离子电池负极材料[J].化学进展,2015,27(9):1275-1290.  
NIU J,ZHANG S,NIU Y,et al.Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries[J].Progress in Chemistry,2015,27(9):1275-1290.
- [2] 李苞,李凡,代冬梅,等.具有微纳结构的  $\text{FeS}_2$  的制备及其储锂性能研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2018,46(1):64-71.  
LI B,LI F,DAI D M,et al.Synthesis of  $\text{FeS}_2$  materials with micro/nano structure and their Lithium storage performances[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2018,46(1):64-71.
- [3] 陈泽华,麻鹏程,曹建亮,等.锂离子电池负极材料  $\text{SnO}_2$  掺杂石墨烯与多孔碳的改性研究[J].河南理工大学学报(自然科学版),2018,37(5):142-146.  
CHEN Z H,MA P C, CAO J L,et al.Study on lithium ion batteries anode material  $\text{SnO}_2$  doped with graphene and porous carbon[J]. Journal of Henan Polytechnic University(Natural Science),2018,37(5):142-146.
- [4] 李明齐,向卫民,任兆刚,等.硅/天然石墨/沥青炭复合材料的合成及其电化学性能[J].新型炭材料,2011,26(6):446-452.

- LI M Q, XIANG W M, REN Z Q, et al. Synthesis and electrochemical performance of Si/natural graphite/pitch carbon composites as the anode of a lithium ion battery[J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(6): 446-452.
- [5] GU P, CAI R, ZHOU Y K, et al. Si/C composite lithium-ion battery anodes synthesized from coarse silicon and citric acid through combined ball milling and thermal pyrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3876-3883.
- [6] MU G, DING Z P, MU D B, et al. Hierarchical void structured Si/PANi/C hybrid anode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 300: 341-348.
- [7] LIANG B, LIU Y P, XU Y H. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 469-490.
- [8] YANG X L, WEN Z Y, ZHU X J, et al. Preparation and electrochemical properties of silicon carbon[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(9): A481-A483.
- [9] NG S H, WANG J Z, WEXLER D, et al. Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2006, 45(41): 6896-6899.
- [10] 郝世吉, 李纯莉, 朱凯, 等. 酸浸蚀 Al-Si 合金制备锂离子电池高性能多孔硅负极材料[J]. *电化学*, 2014, 20(1): 1-4.  
HAO S J, LI C L, ZHU K, et al. The Preparation of High Performance Porous Silicon Powders by Etching Al-Si Alloy in Acid Solution for Lithium Ion Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014, 20(1): 1-4.
- [11] 李纯莉, 杨广, 张平, 等. 石墨烯/多孔纳米硅负极的电化学性能[J]. *电化学*, 2015, 21(6): 572-576.  
LI C L, YANG G, ZHANG P, et al. Electrochemical Properties of Graphene/Porous Nano-Silicon Anode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(6): 572-576.
- [12] JO M H, PARK H H, KIM D J, et al. SiO<sub>2</sub> aerogel film as a novel intermetal dielectric[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(3): 1299-1304.
- [13] FU C J, ZHAO G G, ZHANG H J, et al. Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8: 6269-6280.
- [14] WANG Y J, LIU J C, LIU L, et al. High-quality reduced graphene oxide-nanocrystalline platinum hybrid materials prepared by simultaneous co-reduction of graphene oxide and chloroplatinic acid[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 241-248.
- [15] WEPASNICK K A, SMITH B A, BITTER J L, et al. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396(3): 1003-1014.
- [16] VARGA M, IZAK T, VRETENAR V, et al. Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies[J]. *Carbon*, 2017, 111: 54-61.
- [17] LIN H J, LI H J, WANG T Y, et al. Influence of temperature and oxygen on the growth of large-scale SiC nanowires[J]. *CrystEngComm*, 2019, 21: 1801-1808.
- [18] KHUNG Y L, NGALIM S H, SCACCABAROZZ A, et al. Formation of stable Si-O-C submonolayers on hydrogen-terminated silicon (111) under low-temperature conditions[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6: 19-26.

## Modification of SiO<sub>2</sub> aerogel anode materials with graphene and carbon nano-tubes

Bi Wenyan<sup>a</sup>, Wang Mingliang<sup>a</sup>, Wang Qiufen<sup>a</sup>, Miao Juan<sup>a</sup>, Wan Jianfeng<sup>b</sup>

(a.College of Chemistry and Chemical Engineering; b.School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

**Abstract:** In order to alleviate volume expansion and cracking of silicon dioxide anode materials and improve the electrochemical properties, three dimensional reticular silicon dioxide aerogel nanometer material (SiO<sub>2</sub>) and its modification materials of graphene (rGO/SiO<sub>2</sub>) and carbon nano-tubes (CNT/SiO<sub>2</sub>) were prepared respectively by sol-gel method, for studying the influence of graphene and carbon nano-tubes on lithium storage properties of silicon dioxide aerogel anode materials. Three kinds of silicon dioxide aerogel anode materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) analyzer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscope (SEM). The electrochemical analysis showed that the electrical conductivity, charge-discharge specific capacity and coulomb efficiency of silicon dioxide aerogel anode materials were improved by the modification of graphene and carbon nano-tubes. CNT/SiO<sub>2</sub> was improved more significantly than rGO/SiO<sub>2</sub> and it had the best cycling stability. Therefore, in terms of reducing the impact of material volume expansion and structure cracking and pulverization, and increasing the electrical conductivity, the modification of silicon dioxide aerogel with carbon nano-tubes is better than graphene.

**Keywords:** lithium battery; silicon dioxide; aerogel; graphene; carbon nano-tubes