

DOI: 10.11949/0438-1157.20250494

气相沉积硅碳中硅结晶度对电化学性能的影响

袁新烨¹, 邢显博^{2,3}, 刘登华³, 丁伟涛³, 范博瑞¹, 钟华¹, 韩凯¹

(¹中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410000; ²中南大学粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410000; ³胜华新材料科技(眉山)有限公司, 四川 眉山 620000)

摘要: 硅作为高能量密度锂离子电池的新一代负极材料, 其商业化应用的关键技术路径之一是与碳材料复合构建核壳结构的硅碳材料。如何实现硅晶粒形态的精确控制是当前硅碳材料产业化量产过程中的难题之一。采用化学气相沉积法将纳米/亚纳米尺寸硅均匀沉积在多孔碳基体中制备气相沉积硅碳复合材料, 通过调控最终碳层封装温度实现了硅结晶度的可控调节。结果表明, 拉曼光谱技术较X射线衍射方法在硅结晶度表征方面具有更高的灵敏度与准确率优势; 碳层封装温度影响硅碳中硅的结晶度水平, 硅结晶度升高会对材料的整体电化学性能有负面影响。碳层封装温度在550℃时制备的硅碳表现出1599 mAh·g⁻¹的首圈放电容量和91.62%的首次库仑效率, 升高到800℃时降低到了709 mAh·g⁻¹和80.97%。研究结果为气相沉积硅碳材料量产过程实现硅结晶度的准确控制提供了可靠方法, 可实现高性能低结晶度硅碳负极量产过程中的高精度一致性管控。

关键词: 电化学; 复合材料; 粉体; 硅负极; 气相沉积硅碳; 拉曼光谱; 锂离子电池

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2025) 12-6708-10

Effect of silicon crystallinity on electrochemical performance for chemical vapor deposited silicon-carbon composites

YUAN Xinye¹, XING Xianbo^{2,3}, LIU Denghua³, DING Weitao³, FAN Borui¹, ZHONG Hua¹, HAN Kai¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410000, Hunan, China; ² Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410000, Hunan, China; ³ Shenghua New Materials Technology Co., Ltd., (Meishan), Meishan 620000, Sichuan, China)

Abstract: Silicon, as a new generation anode material for high-energy-density lithium-ion batteries, is a key technological path for its commercial application by combining it with carbon materials to construct core-shell silicon-carbon materials. Achieving precise control over the morphology of silicon grains is one of the challenges in the current industrial-scale mass production of silicon-carbon materials. Silicon was uniformly deposited into a porous carbon matrix *via* chemical vapor deposition (CVD), followed by modulating the crystallinity of silicon through controlled carbon encapsulation temperatures. Systematic characterization revealed that Raman spectroscopy exhibits superior sensitivity and accuracy over X-ray diffraction in quantifying silicon crystallinity. The carbon encapsulation temperature was found to exert a significant influence on the crystallinity of silicon, with elevated crystallinity levels markedly degrading the overall electrochemical performance. Specifically, elevation of

收稿日期: 2025-05-06 修回日期: 2025-07-15

通信作者: 韩凯(1986—), 男, 博士, 教授, kaihan@csu.edu.cn

第一作者: 袁新烨(2001—), 男, 硕士研究生, 232311099@csu.edu.cn

基金项目: 湖南省杰出青年科学基金项目(2023JJ10062); 中南大学研究生自主探索创新项目(2025ZZTS0232)

引用本文: 袁新烨, 邢显博, 刘登华, 丁伟涛, 范博瑞, 钟华, 韩凯. 气相沉积硅碳中硅结晶度对电化学性能的影响[J]. 化工学报, 2025, 76(12): 6708–6717

Citation: YUAN Xinye, XING Xianbo, LIU Denghua, DING Weitao, FAN Borui, ZHONG Hua, HAN Kai. Effect of silicon crystallinity on electrochemical performance for chemical vapor deposited silicon-carbon composites[J]. CIESC Journal, 2025, 76(12): 6708–6717

carbon encapsulation temperature from 550°C to 800°C induced a 55.7% capacity loss (1599→709 mAh·g⁻¹) and 10.65% efficiency decay (91.62%→80.97%) in initial cycling, quantitatively demonstrating the crystallinity-dependent degradation mechanism in silicon-carbon anodes. These findings confirm that Raman spectroscopy serves as a precise diagnostic tool for optimizing CVD process parameters, enabling high-precision consistency control in the mass production of high-performance, low-crystallinity silicon-carbon anodes.

Keywords: electrochemistry; composite materials; powders; silicon anode; CVD silicon-carbon; Raman spectroscopy; lithium-ion batteries

引言

随着新能源汽车与规模化储能系统加速向高能量密度方向迭代升级,锂离子电池体系正面临日益严峻的性能瓶颈挑战。在此背景下,负极作为锂离子电池的核心组件,传统石墨负极受限于其 372 mAh·g⁻¹ 的理论比容量^[1],已难以匹配新一代高能量密度电池体系需求^[2]。在新型负极材料体系中,硅基材料凭借其卓越的理论比容量(4200 mAh·g⁻¹)^[3]、较低的锂化电位[0.37 V (*vs* Li/Li⁺)]^[4]以及自然丰度高(地壳含量 26.4%)^[5]、成本低的特点成为下一代负极材料^[6]。市场应用方面,当前的硅负极主要应用在 3C 消费类电子产品中,在新能源汽车等动力电池的实际应用中仍存在几个需要解决的问题^[7]。硅在锂化过程中产生的巨大体积膨胀(约 300%)所导致的嵌锂体积膨胀效应,该现象不仅会引发活性物质粉化失效,同时触发固态电解质界面(SEI)的反复破裂-再生,进而加剧界面副反应^[8];还会破坏电极材料的电子传导网络而导致电导率急剧降低^[9];并且在硅的低工作电位下[< 0.5 V (*vs* Li/Li⁺)]会加速液态电解质的还原和分解^[10]。针对硅基负极存在的固有缺陷已经提出了包括使用新型黏结剂、添加负极 SEI 膜添加剂^[11]等解决方案,其中通过结构工程设计或与多元材料复合来提升其电化学性能已成为当前研究的主流方案^[12]。其中,通过微观调控将硅的尺寸纳米化并设计成纳米球^[13]、纳米片^[14]、纳米团簇^[15]、纳米线^[16]等结构是一种便捷有效的策略。然而,该策略同时引入多重技术挑战:纳米化虽能有效缓解锂化过程中的应力累积和体积膨胀,但急剧增大的比表面积会显著加速界面副反应并降低库仑效率;此外,复杂的制备工艺与高昂的合成成本也严重制约其产业化进程^[12]。

硅碳复合材料作为硅基负极性能优化的重要解决方案,已被学术界系统性研究,并在锂电产业界中成为重点开发的硅负极体系。在制备工艺层

面,化学气相沉积(CVD)技术凭借其优异的结构可控性^[17],已成为工业化制备高性能硅碳复合材料的主流技术路径^[18-19]。其工艺流程为:在多孔碳骨架中通过硅烷的吸附和热分解,均匀沉积纳米硅颗粒,从而制备出能有效缓解硅体积膨胀且具有优异循环稳定性的硅碳材料,这种硅碳材料是目前产业界重点开发应用的硅负极材料。碳材料的三维多孔结构可以为电子和锂离子提供快速扩散通道,具有优异的电子和离子导电性;且碳材料具有良好的力学性能,可以缓解硅的体积膨胀^[20];碳与硅具有良好的相容性^[21-22],两种材料能紧密结合,进一步确保复合体系的结构完整性。

值得注意的是,晶体硅(c-Si)固有的各向异性特性导致其锂化/脱锂过程中产生剧烈的各向异性体积变化,由此引发的累积应力会显著破坏电极结构稳定性并加速性能失效^[23]。相比之下,非晶硅(a-Si)在锂化过程中的体积膨胀率显著降低且应力分布更为均匀,从而赋予电极更优的结构耐久性与循环稳定性,进而发挥出更好的电化学性能^[24]。晶体硅的锂化电位低于绝大部分预锂化试剂,这大大增加了其预锂化难度,不利于后端预锂化处理^[25]。常规 XRD 表征技术基于布拉格衍射原理,仅对长程有序的大尺寸晶体结构敏感[检测限>5%(质量分数)],而通过 CVD 制备的硅碳复合材料中非晶态纳米硅占比可达 90%~99%(质量分数),因此传统 θ - 2θ 扫描模式难以精确解析其物相。相比之下,拉曼光谱是一种基于原子与分子振动的非弹性散射光谱的前沿分析手段,能够通过材料在原子尺度的指纹光谱响应提供其独特的局域结构信息^[26]。拉曼光谱对于固体结构细微的不同相能体现出明显的峰位和峰强差异,并且其测试操作简单快捷、成本低^[27],能够精确地进行结晶度表征。

拉曼光谱通过探测材料中独特的声子振动模式,成为区分硅负极晶态与非晶态的关键技术。其原理是入射光子与材料相互作用:部分能量激发晶

格振动(声子),剩余能量以频率略低的光子形式散射出来,这种能量位移被定义为拉曼位移^[28]。在晶体硅的长程有序结构中,动量守恒定律仅允许动量为零的声子参与此过程,因为光子的动量可忽略不计,这使得能量为 64 meV 的光学声子具有零动量,从而在拉曼位移 520 cm^{-1} 处形成尖锐的特征峰;而在非晶硅的长程无序结构中,动量选择定则被放宽,允许多种声子模式和能量参与拉曼散射,因此在 480 cm^{-1} 附近形成一个宽峰^[29]。这种 520 cm^{-1} 尖锐峰与 480 cm^{-1} 宽峰的鲜明对比,为快速、无损地鉴定硅负极材料中的晶态与非晶态组分提供了直接依据。

本研究采用 CVD 法,通过硅烷的热分解在多孔碳中均匀沉积硅,成功制备了一种气相沉积硅碳复合材料。通过对比分析 480 cm^{-1} (a-Si) 与 520 cm^{-1} (c-Si) 拉曼特征峰的强度比,实现了复合材料中硅结晶度的定量化表征,并系统研究了硅结晶度变化对硅碳材料电化学性能的影响。

1 实验材料和方法

1.1 材料制备

以生物质多孔碳(孔容为 $0.78\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,微孔占比 88%)为基体,在回转炉内使用硅烷在多孔碳基体中沉积硅(控制硅与碳的质量比为 1:1,沉积温度为 450°C);随后通入气态碳源(乙炔)并改变碳层包覆温度对其进行碳层封装,此时的封装温度会影响硅的结晶度。最后,制备出不同硅结晶度的气相沉积硅碳复合材料。具体实验过程为:将 1 kg 多孔碳放置于回转炉中,通入硅烷与氮气(体积比 1:4)的混合气体,其中硅烷气体流速为 $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在 460°C 下进行化学气相沉积,持续 8 h。随后,切换为乙炔与氮气(体积比 1:4)的混合气体,乙炔气体流速为 $1.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,将炉温升至 550°C ,进行持续 3 h 的包覆处理,制备出的硅碳命名为 Si@C- 550°C (整个沉积与包覆过程中,旋转速率约 $2\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)。

1.2 电池制作

电极制备采用羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶(SBR)为黏结剂,导电炭黑(super-P)和单壁碳纳米管(SWCNT)为导电剂,去离子水为溶剂,活性物质为气相沉积硅碳。按照活性物质:黏结剂:导电剂的质量比为 91:4:5,在适量去离子水中搅拌混匀制备电极浆料。使用平板涂布机在铜箔上涂布一

定厚度的浆料,在鼓风干燥箱内经 60°C 烘干后裁成直径为 12 mm 的圆形极片,测得极片活性物质面载量约为 $2.3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。使用金属锂片为对电极、Celgard2400 型隔膜、硅碳负极电解液(添加有 2% FEC, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 的 EC/EMC/DEC),在氩气手套箱内组装 CR2016 型扣式半电池。

1.3 电池测试

电池活化 2 圈:首圈以 $150\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电到 0.005 V 后静置 5 min,然后以 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电到 0.005 V 后静置 5 min,再以 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电到 0.005 V,最后以 $150\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 充电到 1.5 V;第二圈活化以 $150\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 充放电。电化学阻抗(EIS)测试频率范围为 0.01~100000 Hz,振幅为 0.005 V。恒电流间歇滴定法(GITT)测试的电流大小为 $500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$,每充/放电 2 min,静置 20 min。

2 实验结果与讨论

回转炉内气相沉积硅碳的制备过程如图 1 所示。为系统研究硅结晶度对材料性能的影响规律,通过精确调控碳层封装温度参数(600°C 、 700°C 、 800°C)分别制备了系列硅碳材料,根据其碳层封装温度依次命名为 Si@C- 600°C 、Si@C- 700°C 和 Si@C- 800°C 。

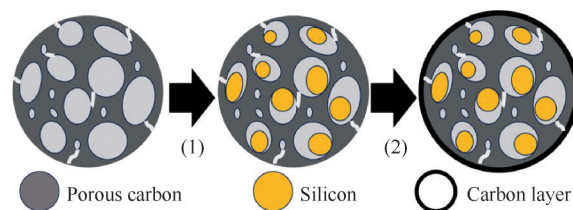


图 1 气相沉积硅碳复合材料制备示意图:(1)多孔碳沉积硅;(2)对硅碳进行碳层包覆

Fig.1 Schematic diagram of the preparation of silicon-carbon composite materials *via* CVD: (1) The process involves flowing silane gas, thermally decomposing it, and depositing silicon into the porous carbon structure; (2) Thermally driven carbon deposition from a gaseous precursor to form an encapsulating layer

CVD 制备的四种硅碳材料的扫描电镜(SEM)形貌和 EDS 元素分布如图 2(a)~(d)和图 2(e)~(h)所示。硅碳颗粒整体呈块状,尺寸大小为 $5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$;颗粒表面较光滑平整,表明碳层封装效果良好。碳层可有效阻隔硅活性物质与电解液的直接接触,抑制副反应引发的活性物质不可逆消耗。由 EDS 元素

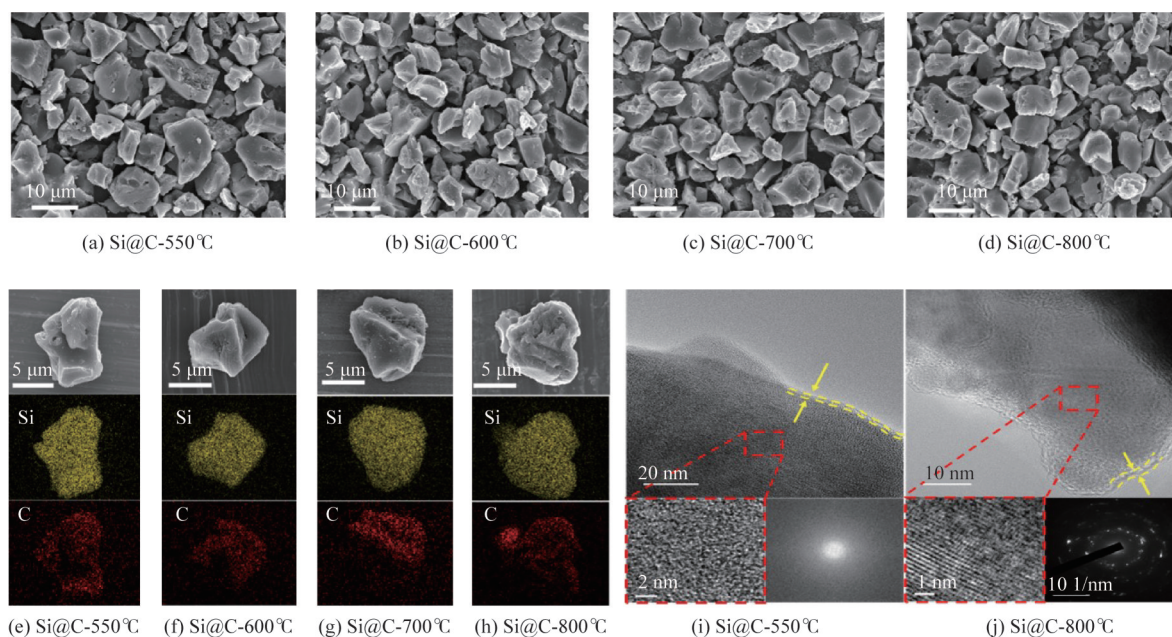


图2 硅碳材料的SEM图和EDS元素分布以及TEM表征分析

Fig.2 SEM images, EDS elemental mapping, and TEM characterization analysis of silicon-carbon materials

分布图可以看出,硅在多孔碳中分布均匀。图2(i)透射电镜(TEM)图显示, Si@C-550°C中的硅和碳都呈现高度非晶态,达到了预期的沉积效果;图2(j)中 Si@C-800°C样品中硅因为经过高温而发生了明显的晶化,出现明显的晶格条纹,初步说明碳层封装温度对硅结晶度有明显影响;TEM图测量得硅碳封装的碳层厚度在2.5 nm左右。通过激光粒度仪测得硅碳的粒径如表1所示, Si@C-550°C、Si@C-600°C、Si@C-700°C、Si@C-800°C的平均粒径 D_{50} 分别为7.8、7.7、7.9、7.7 μm ,表明不同碳层封装温度对硅碳颗粒的粒径没有明显影响。通过对比四种硅碳,不同的碳层封装温度对硅碳颗粒的形貌、尺寸和元素分布没有明显影响,但对硅的结晶度有着显著影响。

表1 硅碳的粒度

Table 1 Particle size of silicon-carbon

样品	粒度/ μm		
	D_{10}	D_{50}	D_{90}
Si@C-550°C	4.1	7.8	13.4
Si@C-600°C	4.1	7.7	13.5
Si@C-700°C	4.0	7.9	14.0
Si@C-800°C	3.8	7.7	13.8

Si@C-550°C和Si@C-800°C的X射线光电子能谱(XPS)全谱如图3(a)所示,两种硅碳都有明显的O 1s、C 1s和Si 2p峰。C 1s峰强度大于Si 2p,这进一

步表明碳层的封装效果良好,同时检测到硅碳表面有少量吸附的氧。图3(b)中Si@C-550°C的Si 2p精细谱图中, Si 2p_{1/2}和Si 2p_{3/2}峰位在100.23 eV和99.63 eV处,并且注意到出现了较微弱的处于101.43 eV处的Si—C键峰,这是因为硅颗粒在多孔碳中形成了Si—C键的界面层。图3(c)中Si@C-800°C的Si—C键峰明显变强,说明在800°C的高温下硅碳中的Si—C界面层生长;在103.28 eV处出现了Si—O键峰,这是因为高温下硅碳表面吸附的氧扩散进入内部与硅发生反应生成了硅的氧化物。

图4(a)是硅碳的XRD谱图,硅碳在 $2\theta=28.4^\circ$ 处观察到一个非晶态的硅衍射峰,在 56.1° 附近呈现出扁平的宽峰结构;随着碳层封装温度的提高, 28.4° 处的硅峰逐渐变得尖锐,证明硅的结晶度随温度升高而有所提高。但受限于纳米非晶/晶体混合相的复杂性,难以实现结晶度的定量分析。值得注意的是, Si@C-800°C出现了明显的碳化硅(SiC)衍射峰,表明在该温度条件下,硅碳材料内部已生成显著比例的碳化硅。并且由于硅与碳的反应消耗了部分硅,导致硅峰强度明显减弱。

在直径为12 mm的圆形模具内对硅碳分别施加2、4、6 t的压力并测量其粉末电阻,结果如图4(b)所示。碳层封装温度的增加使硅碳的电阻率呈现总体降低的现象,这是因为温度的升高不仅导致硅结晶度的增加,而且使碳材料也从非晶态向晶态转变,提高了硅碳整体的导电性。进一步对硅碳的拉

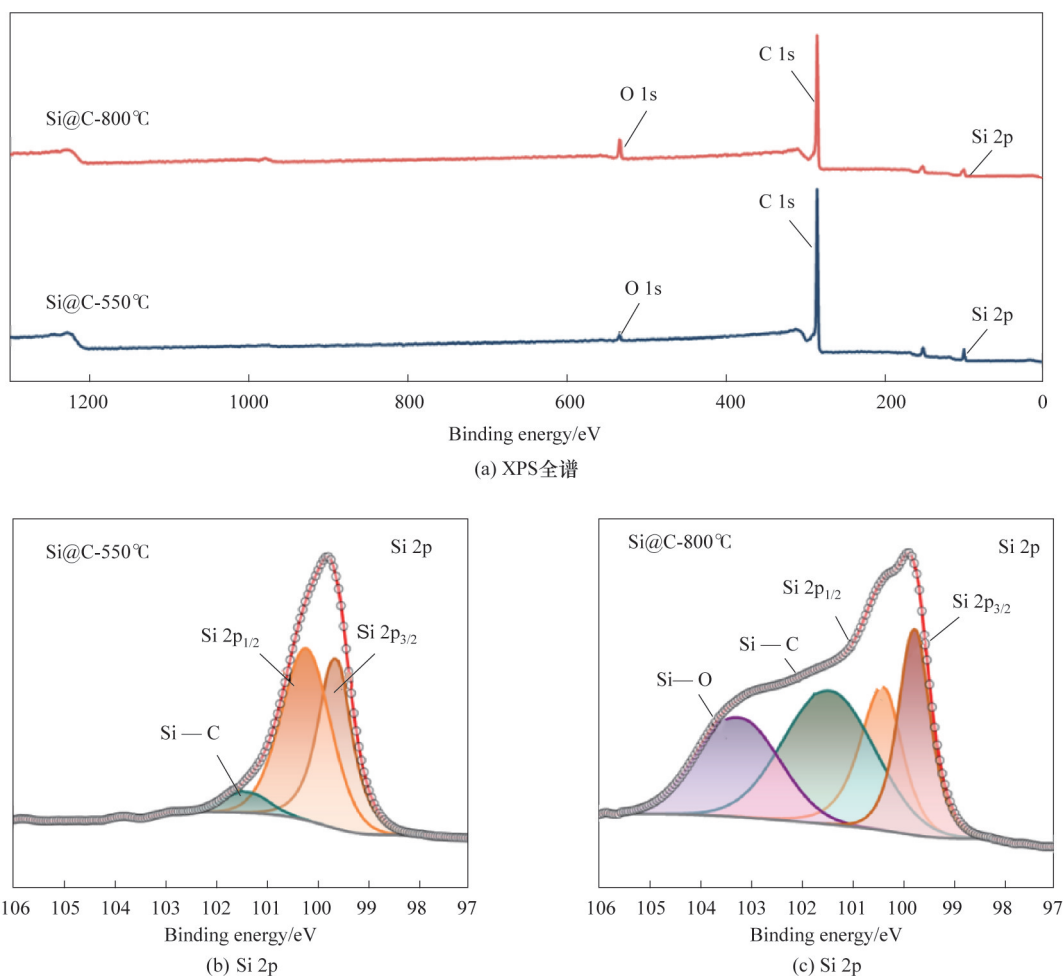


图3 Si@C-550°C和Si@C-800°C的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra of Si@C-550°C and Si@C-800°C

曼光谱[图4(c)]进行分析:由于硅碳外表面碳层的存在,中碳的D峰和G峰的信号强度显著高于硅特征峰的信号强度。图4(f)中计算得到的 I_D/I_G 值呈现总体增加的趋势(由0.85增至1.00),表明碳材料缺陷增多,有序程度降低。

图4(d)展示了基于拉曼光谱技术的硅结晶度定量分析过程。对硅的一阶拉曼特征峰($100\sim 600\text{ cm}^{-1}$)进行高分辨扫描,随后采用高斯函数对其分峰拟合^[30],实现非晶/晶体硅混合相的定量表征: 150 cm^{-1} 附近的峰值是硅的横向声学模(TA模); 310 cm^{-1} 附近是硅的类纵向声学模(LA模); 400 cm^{-1} 附近是纵向光学模(LO)的特征峰; 480 cm^{-1} 附近是硅的类横向光学模式(TO模),为a-Si的特征峰; $510\sim 520\text{ cm}^{-1}$ 的峰值对应于硅晶粒的光学声子散射,是c-Si的特征峰^[31]。

由于气相沉积的硅碳材料结构复杂且硅颗粒尺寸为纳米级,硅的拉曼峰位受粒径影响向低波数方向移动而产生红移现象,粒径越小,红移越明

显^[32]。测得的a-Si峰相对于 480 cm^{-1} 的位置有显著红移,出现在 $460\sim 470\text{ cm}^{-1}$;同时,c-Si是在碳层封装的高温过程中由原始a-Si转变而来,晶粒尺寸不大于a-Si颗粒,其拉曼特征峰也有明显的红移现象,出现在 $510\sim 520\text{ cm}^{-1}$ 。

采用式(1)计算硅的晶化率^[33]。

$$f_c = \frac{I_g}{I_g + YI_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中, f_c 为硅晶化率; I_g 和 I_a 分别表示c-Si和a-Si的高斯拟合峰积分强度; Y 表示非晶相与微晶相之间的比例常数,固定为0.9。计算结果如图4(e)所示,Si@C-550°C、Si@C-600°C、Si@C-700°C、Si@C-800°C的晶化率分别达到7.3%、13.1%、17.8%、31.6%,证实碳层封装温度升高与硅晶化程度呈显著正相关。为了便于计算硅碳颗粒中c-Si的粒径,将其硅颗粒简化为球形,对于粒径在4 nm以内的部分采用键极化模型来计算硅的粒径[式(2)]。

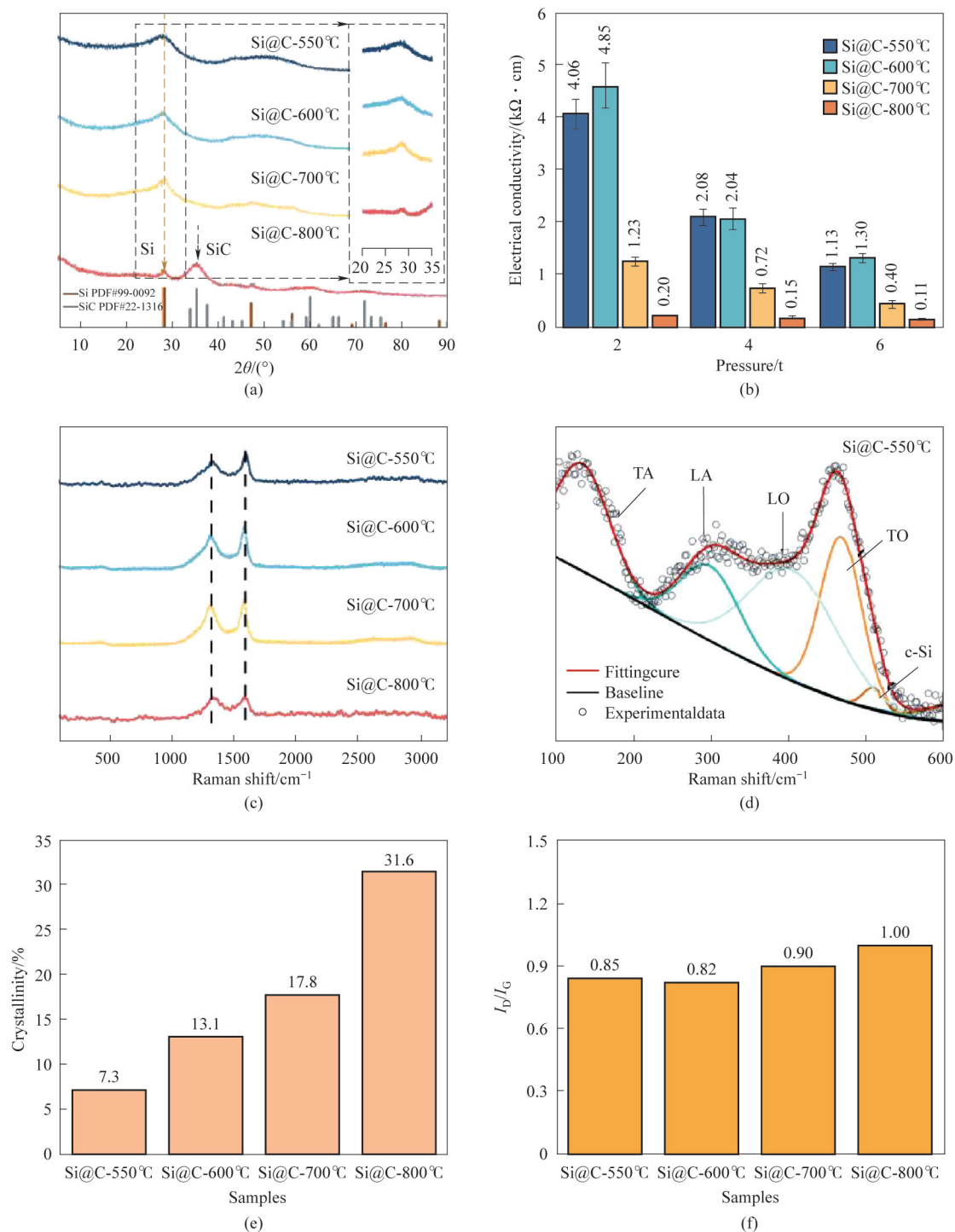


图4 (a)硅碳的XRD谱图;(b)硅碳的粉末电阻;(c)硅碳的拉曼光谱;(d)硅特征峰拟合谱;(e)计算得硅碳中硅结晶度;(f)硅碳中碳拉曼 I_D/I_G 值

Fig.4 (a) The XRD patterns of Si@C; (b) Powder electrical resistivity; (c) Raman spectroscopy; (d) Deconvolution and fitting of the first-order Raman characteristic peak of silicon; (e) The crystallization rate of silicon; (f) The I_D/I_G ratio of carbon in silicon-carbon

$$\Delta\omega = -A\left(\frac{\alpha}{L}\right)^\gamma \quad (2)$$

式中, $\Delta\omega$ 表示 520 cm^{-1} 与 c-Si 对应的峰位的差值 (红移为负值); α 代表晶体硅的晶格常数 ($\alpha = 0.357 \text{ nm}$); L 表示纳米硅的晶粒尺寸; A 和 γ 为用于

模型拟合的经验常数, 当纳米硅颗粒近似为球形时, $A = 47.41 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1.44^{[34]}$ 。计算得到的粒径分别为 1.635 、 2.071 、 1.735 和 2.424 nm , 表明随着碳层封装温度的升高, 硅颗粒中的晶粒逐渐生长变大但仍为纳米颗粒。

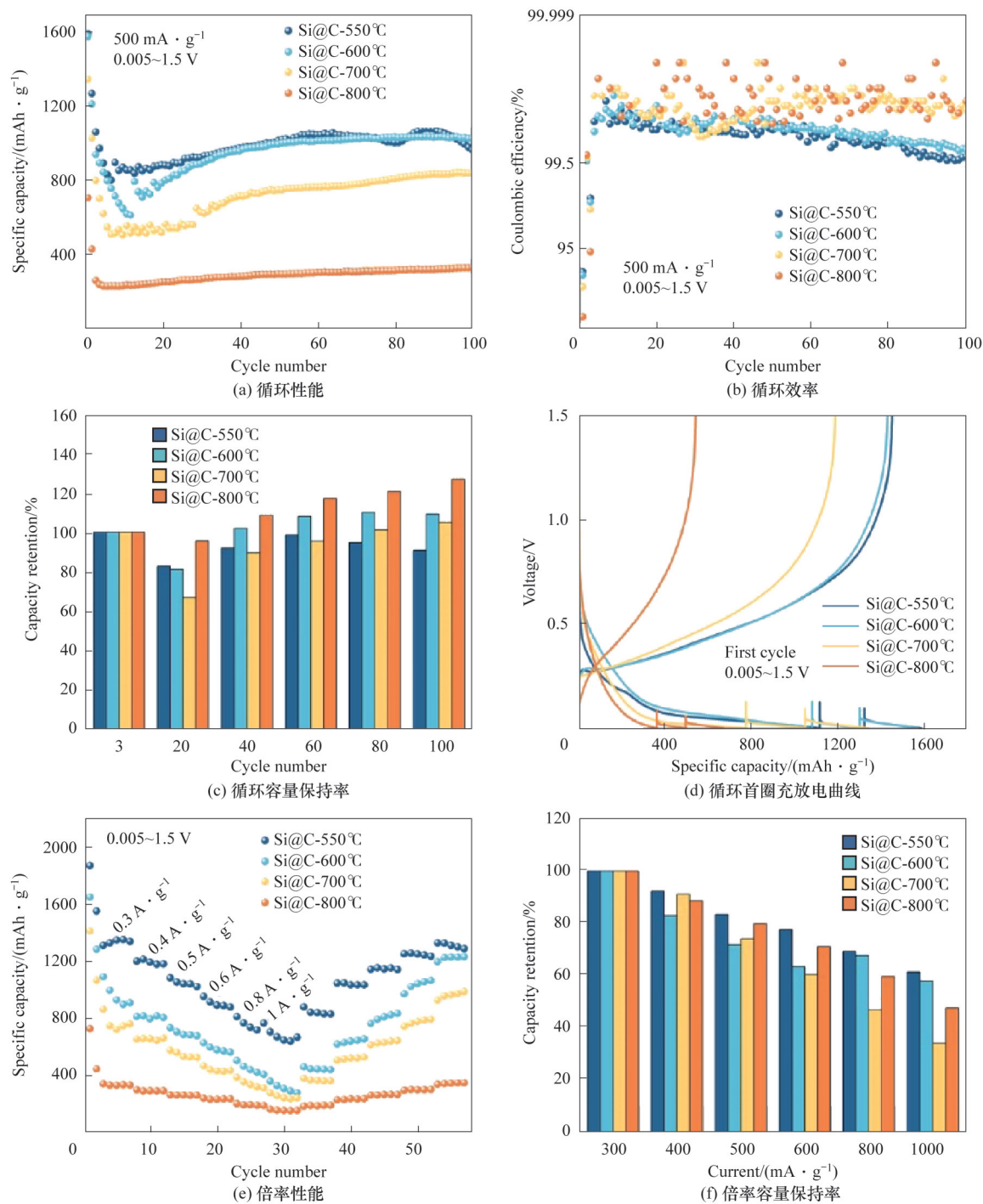


图5 硅碳的电化学性能

Fig.5 Electrochemical performance of Si@C

电化学性能方面,在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒电流密度下进行循环性能测试,结果如图 5(a)~(d)所示。在 100 圈的循环中[图 5(a)及表 2],低硅结晶度的 Si@C-550°C 和 Si@C-600°C 在循环容量和首圈效率上的差异不明显,但均高于高硅结晶度的 Si@C-700°C 和 Si@C-800°C。在循环效率上[图 5(b)],低硅结晶度硅碳的库仑效率低于高硅结晶度硅碳,高硅结晶度硅

表 2 不同充电电压下的库仑效率

Table 2 Coulomb efficiency of silicon-carbon at different charging voltages

样品	首圈放电容量/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	库仑效率		
		0.8 V	1.0 V	1.5 V
Si@C-550°C	1599	79.98%	86.96%	91.62%
Si@C-600°C	1586	79.02%	85.83%	91.04%
Si@C-700°C	1354	75.34%	82.98%	88.68%
Si@C-800°C	709	64.77%	73.94%	80.97%

碳的库仑效率在循环中维持在一个较高水平,且在100圈循环中没有明显衰减。从容量保持率上看[图5(c)],适当的硅结晶度有利于提高循环后期的容量保持率。 $\text{Si@C-800}^\circ\text{C}$ 因为硅结晶度最高并且含有大量具有良好机械强度的 $\text{SiC}^{[35]}$,其容量保持率比其他硅碳更高更稳定。结合图5(d)和表2可以看出,在

首圈循环过程中,对比充电到0.8、1.0和1.5 V时的库仑效率,低硅结晶度硅碳之间的差异较低,且高于高硅结晶度的硅碳。

同样的活化步骤后,分别以300、400、500、600、1000 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行倍率性能测试,结果如图5(e)、(f)所示, $\text{Si@C-550}^\circ\text{C}$ 能在上述电流下分别发挥出

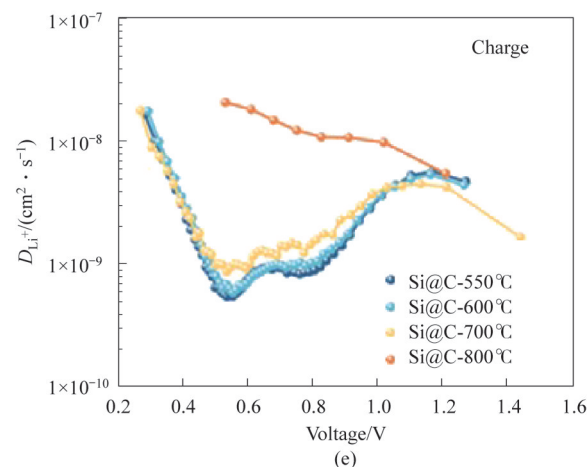
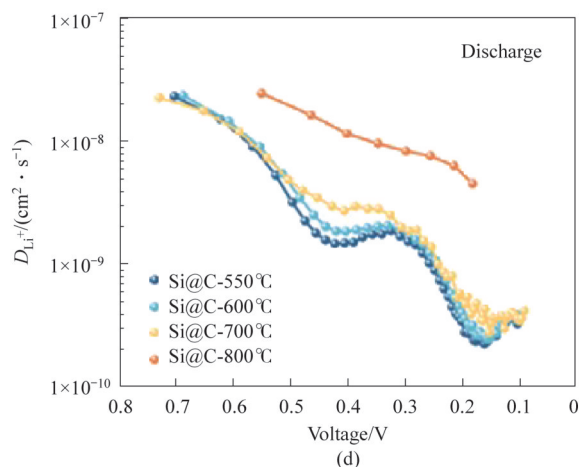
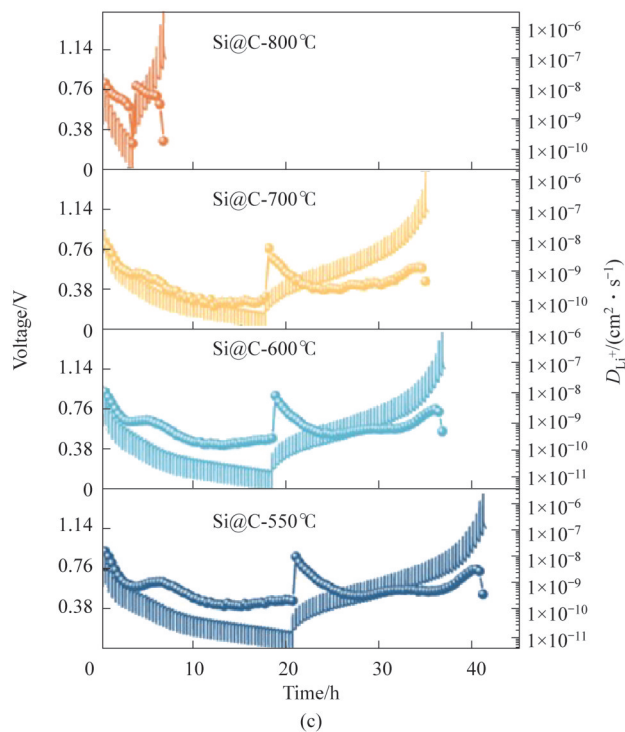
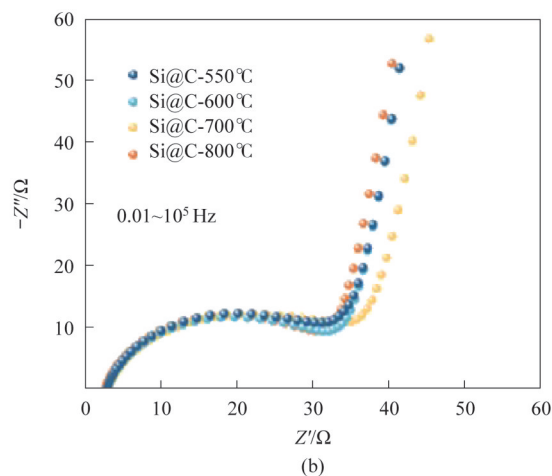
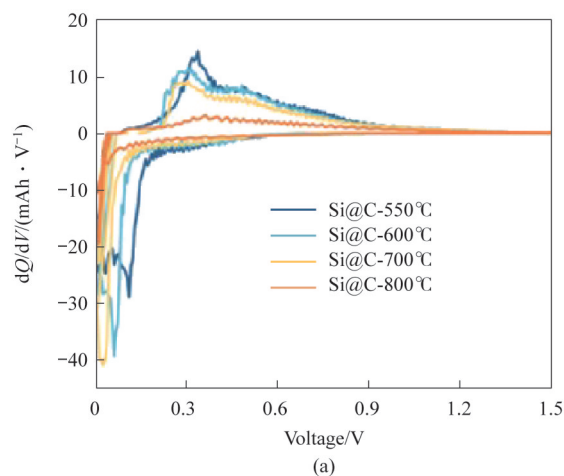


图6 (a)首圈充放电 dQ/dV 曲线;(b)EIS阻抗谱图;(c)GITT测试和 D_{Li^+} ;(d)和(e)分别为 D_{Li^+} 随放电和充电电压变化的曲线
Fig.6 (a) dQ/dV curve of the first charge-discharge cycle; (b) EIS Nyquist plot; (c) GITT curves and D_{Li^+} ; (d) and (e) the D_{Li^+} vs voltage profiles during discharge and charge, respectively

1285.9、1186.9、1071.4、997.9、891.1、789.1 mAh·g⁻¹ 的放电容量。对比这四种硅碳的倍率性能可以发现,硅结晶度的升高同样会使不同倍率的放电容量下降,同时也会降低其容量保持率。

为进一步分析比对不同硅结晶度的硅碳材料间的电化学性能差异,作首圈的微分电压曲线(dQ/dV)如图6(a)所示。在放电过程中,Si@C-550℃在0.11 V和0.03 V处为双锂化峰,Si@C-600℃的则在0.06 V和0.02 V处,而Si@C-700℃只在0.03 V左右有明显的单锂化峰,Si@C-800℃则降低到了0.01 V。说明在首圈放电锂化过程中,硅结晶度的升高会使其锂化电位降低。但在第一次嵌锂时,硅与锂结合形成锂硅合金后脱锂,晶体硅都会转变为非晶硅^[36],硅结晶度的升高对硅负极的预锂化有着较大影响。

EIS 阻抗谱中[图6(b)],Si@C-550℃与Si@C-600℃由于硅结晶度较低,其阻抗差距较小;Si@C-700℃因为硅结晶度的升高,阻抗有所增加,而Si@C-800℃由于大量SiC的存在使其阻抗降低。

采用GITT在500 mA·g⁻¹的电流密度下测试硅碳的锂离子扩散系数(D_{Li^+}),结果如图6(c)所示。Si@C-550℃、Si@C-600℃和Si@C-700℃的 D_{Li^+} 都在10⁻¹⁰~10⁻⁸ cm²·s⁻¹,Si@C-800℃的 D_{Li^+} 则主要在10⁻⁸ cm²·s⁻¹左右且保持在一个较高水平。四种硅碳的 D_{Li^+} 都随其充放电的电位变化曲线分别如图6(d)、(e)所示,在放电过程中硅碳的 D_{Li^+} 都随电位的降低而总体降低。高硅结晶度的Si@C-800℃的 D_{Li^+} 相比另外三种硅碳有提高。

通过系统性电化学性能评估,不同硅结晶度的硅碳复合材料呈现显著的性能差异。相较于其他三种硅碳复合材料,高硅结晶度硅碳尽管展现出较低体积电阻率与更优锂离子扩散系数,但在循环及倍率性能等重要指标上,低硅结晶度的硅碳体系仍具有综合性能优势。

3 结 论

(1)采用化学气相沉积法成功制备了具有碳层封装的核壳结构气相沉积硅碳复合负极材料。通过调控碳层封装温度(550~800℃),实现了硅碳中硅结晶度的调节,并基于拉曼光谱对硅结晶度进行了高精度检测和定量表征。

(2)实验结果表明,当封装温度为550℃时,硅碳中硅的晶化率仅为7.3%;随着封装温度升高到

800℃,硅的晶化率达到了31.6%,同时也伴随SiC大量生成,这导致其电化学性能降低。这表明碳层封装温度会影响硅碳中硅的结晶度,同时硅的结晶度升高对其电化学性能有负面影响。

(3)针对气相沉积硅碳材料工业化生产过程中硅结晶度的检测控制问题,本研究提出的拉曼光谱检测方法较常规XRD更为灵敏精确,可为硅碳中硅结晶度的监测提供技术支撑,对于规模化气相沉积硅碳产品的质量控制具有重要意义。

参考文献

- [1] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(16): 6688–6694.
- [2] Zhong H, Liu D H, Yuan X Y, et al. Advanced micro/nanostructure silicon-based anode materials for high-energy lithium-ion batteries: from liquid- to solid-state batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2024, **38**(9): 7693–7732.
- [3] Zülke A, Korotkin I, Foster J M, et al. Parametrisation and use of a predictive DFN model for a high-energy NCA/gr-SiO_x battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**(12): 120522.
- [4] Cheng Z L, Jiang H, Zhang X L, et al. Fundamental understanding and facing challenges in structural design of porous Si-based anodes for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(26): 2301109.
- [5] Li Z L, Yang Y Z, Wang J, et al. Sandwich-like structure C/SiO_x@graphene anode material with high electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, **29**(11): 1947–1953.
- [6] Qi Y, Wang G, Li S, et al. Recent progress of structural designs of silicon for performance-enhanced lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **397**: 125380.
- [7] 邱治文, 吴爱民, 王杰, 等. Si基锂离子电池负极材料研究进展[J]. *化工进展*, 2021, **40**(S1): 253–269.
- [8] Qiu Z W, Wu A M, Wang J, et al. Research progress of Si-based anode materials for Li-ion battery[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, **40**(S1): 253–269.
- [9] McDowell M T, Lee S W, Harris J T, et al. *In situ* TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres[J]. *Nano Letters*, 2013, **13**(2): 758–764.
- [10] Chae S, Choi S H, Kim N, et al. Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(1): 110–135.
- [11] Jin Y, Li S, Kushima A, et al. Self-healing SEI enables full-cell cycling of a silicon-majority anode with a coulombic efficiency exceeding 99.9%[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10**(2): 580–592.
- [12] 程伟江, 汪何琦, 高翔, 等. 锂离子电池硅基负极电解液成膜添加剂的研究进展[J]. *化工学报*, 2023, **74**(2): 571–584.
- [13] Cheng W J, Wang H Q, Gao X, et al. Research progress on film-forming electrolyte additives for Si-based lithium-ion batteries[J]. *CIESC Journal*, 2023, **74**(2): 571–584.
- [14] Zhang Y X, Wu B R, Mu G, et al. Recent progress and

- perspectives on silicon anode: synthesis and prelithiation for LIBs energy storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **64**: 615–650.
- [13] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, et al. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(7): 2949–2954.
- [14] Huang X, Cen D C, Wei R, et al. Synthesis of porous Si/C composite nanosheets from vermiculite with a hierarchical structure as a high-performance anode for lithium-ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(30): 26854–26862.
- [15] Salah M, Hall C, Alvarez de Eulate E, et al. Compressively stressed silicon nanoclusters as an antifracture mechanism for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(35): 39195–39204.
- [16] Pang D, Weng W, Zhou J, et al. Controllable conversion of rice husks to Si/C and SiC/C composites in molten salts[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **55**: 102–107.
- [17] Wang W, Kumta P N. Nanostructured hybrid silicon/carbon nanotube heterostructures: reversible high-capacity lithium-ion anodes[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 2233–2241.
- [18] 孙国庆, 李海波, 丁志阳, 等. 硅基负极材料的研究进展[J]. *化工学报*, 2025, **76**(7): 3197–3211.
- Sun G Q, Li H B, Ding Z Y, et al. Research progress of silicon-based anode materials[J]. *China Industrial Economics*, 2025, **76**(7): 3197–3211.
- [19] Li H D, Li H Y, Lai Y Z, et al. Revisiting the preparation progress of nano-structured Si anodes toward industrial application from the perspective of cost and scalability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(7): 2102181.
- [20] Sun C, Sun L, Zhang Y X, et al. Reduced graphene oxide-modified NiCo-phosphates on Ni foam enabling high areal capacitances for asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **90**: 255–263.
- [21] Bai L Q, Zhang Y H, Tong W S, et al. Graphene for energy storage and conversion: synthesis and interdisciplinary applications[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2020, **3**(2): 395–430.
- [22] Shen X H, Tian Z Y, Fan R J, et al. Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, **27**(4): 1067–1090.
- [23] Zhao Y J, Ding C H, Hao Y N, et al. Neat design for the structure of electrode to optimize the lithium-ion battery performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(32): 27106–27115.
- [24] Keles O, Karahan B D, Eryilmaz L, et al. Superlattice-structured films by magnetron sputtering as new era electrodes for advanced lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, **76**: 105094.
- [25] Quan L J, Su Q L, Lei H Z, et al. Integrated prelithiation and SEI engineering for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *National Science Review*, 2025, **12**(7): nwaf084.
- [26] Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J P. Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2010, **110**(3): 1278–1319.
- [27] Jones R R, Hooper D C, Zhang L W, et al. Raman techniques: fundamentals and frontiers[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, **14**(1): 231.
- [28] Smit C, Swaaij V, Donker H, et al. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**: 3582–3588.
- [29] Brenot R, Vanderhaghen R, Drevillon B, et al. Contactless electronic transport analysis of microcrystalline silicon[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **337**(1/2): 63–66.
- [30] Ma Z X, Liao X B, Kong G L, et al. Raman scattering of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂[J]. *Science in China Series A: Mathematics*, 2000, **43**(4): 414–420.
- [31] Tsu D, Chao B, Ovshinsky S, et al. Effect of hydrogen dilution on the structure of amorphous silicon alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**: 1317–1319.
- [32] Richter H, Wang Z P, Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon[J]. *Solid State Communications*, 1981, **39**(5): 625–629.
- [33] Yue G Z, Lorentzen J D, Lin J, et al. Photoluminescence and Raman studies in thin-film materials: transition from amorphous to microcrystalline silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(4): 492–494.
- [34] Zi J, Büscher H, Falter C. Raman shifts in Si nanocrystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, **69**: 200–202.
- [35] Wang C D, Li Y, Ostrikov K, et al. Synthesis of SiC decorated carbonaceous nanorods and its hierarchical composites Si@SiC@C for high-performance lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **646**: 966–972.
- [36] Li Y C, Zheng X Y, Cao Z, et al. Unveiling the mechanisms into Li-trapping induced (ir)reversible capacity loss for silicon anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, **55**: 660–668.