

流化床 CVD 硅碳负极的制备与性能优化

杨林涛, 陶刚义, 杜晓辉

(内蒙古兴洋科技股份有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 010400)

摘要 为应对硅基负极材料在循环中体积膨胀的挑战, 本研究利用流化床化学气相沉积 (CVD) 方法, 以多孔碳为基底, 硅烷 (SiH_4) 为硅源, 乙炔 (C_2H_2) 为碳源, 成功制备了系列纳米硅/碳复合材料; 系统地研究了硅烷沉积温度、沉积时间、碳包覆温度及时间等关键工艺参数对材料硅含量及储锂性能的影响规律, 以期为高性能硅碳负极的规模化制备提供工艺方案和理论参考。实验结果显示, 在精细调控工艺参数下, 可制备出硅含量高达 56 wt% 的复合材料, 该材料展现出了高比容量 ($1\ 807\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、高首效 (85.7%) 及出色的循环性能 (在 $500\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 经过循环 150 次后容量保持率为 77%)。

关键词 硅碳负极; 化学气相沉积 (CVD); 流化床; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标志码: A

DOI:10.3969/j.issn.2097-3365.2026.03.022

0 引言

鉴于电动汽车和便携电子器件对锂离子电池能量密度需求的日益增长, 研发新型高容量负极材料已成为焦点领域^[1]。硅因其高比容量和自然丰度被视为理想候选材料, 但其循环过程中的体积膨胀导致电极结构破坏和容量衰减。硅碳复合材料通过碳基质缓冲硅的体积变化, 可显著改善循环稳定性^[2]。然而, 如何实现硅纳米颗粒在碳载体中的均匀分散及稳定包覆仍是技术难点。本研究基于化学气相沉积法, 以多孔碳为基体, 通过优化工艺条件, 成功制备出具有高容量和长循环寿命的硅碳负极材料, 并系统研究了电池制备工艺对性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料制备

以山东圣泉 ZLD-2 多孔碳 (500 g) 为基体, 置于流化床反应器中。在 N_2 载气 (流量 $10\ \text{L}/\text{min}$) 氛围下, 升温至设定温度 ($520\sim 580\ ^\circ\text{C}$) 后通入硅烷进行化学气相沉积。沉积完成后, 在特定温度 ($540\sim 580\ ^\circ\text{C}$) 下通入乙炔进行碳包覆。通过精确控制硅烷流量 ($0.9\sim 1.2\ \text{L}/\text{min}$)、沉积时间 ($335\sim 530\ \text{min}$)、乙炔流量 ($1.2\sim 1.5\ \text{L}/\text{min}$) 和包覆时间 ($25\sim 100\ \text{min}$) 来调控材料硅含量与包覆层结构。最终产物在氮气保护下冷却到室温后取出。

1.2 电池组装与性能测试

浆料制备采用 92 wt% 硅碳材料、2 wt% PVDF 粘结剂、4 wt% KB 导电剂和 1 wt% SCNT。极片负载量控制

在 $0.7\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 采用 CR2032 型扣式电池, 电解液为 $1\ \text{M}\ \text{LiPF}_6$ in DEC/DMC/EC (1:1:1) 添加 10 wt% FEC。电池在新威测试系统上进行恒流充放电测试, 电压范围 $0.01\sim 1.5\ \text{V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对硅碳材料储锂性能的影响

首先, 通过不同温度下的典型充放电曲线, 对比材料的首效及后续循环性能。在 $520\ ^\circ\text{C}$ 沉积温度下, 材料的首次充电比容量约为 $1\ 440\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次放电比容量约为 $1\ 046\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为 72.2%。后续循环中曲线重合度高, 可逆比容量维持在约 $1\ 000\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 体现了良好的电化学可逆性。当温度升至 $550\ ^\circ\text{C}$ 时, 首次充电比容量降至约 $1\ 200\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电比容量约为 $823\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为 68.2%; 后续循环仍保持稳定, 但容量水平有所降低。在 $580\ ^\circ\text{C}$ 条件下, 首次充电比容量进一步下降至约 $1\ 120\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电比容量约为 $733\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为三者最低 (65.3%); 后续循环容量较低, 但曲线平稳。对比显示, $520\ ^\circ\text{C}$ 在首次可逆容量与首效之间取得了最佳平衡。其次, 循环性能结果进一步凸显了温度的影响。 $520\ ^\circ\text{C}$ 组展现出最高的初始放电比容量 (接近 $1\ 000\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 但其容量衰减最为迅速, 约 20 次循环后即降至 $200\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。 $550\ ^\circ\text{C}$ 组的初始放电比容量约为 $850\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 虽低于前者, 却表现出最优的循环稳定性, 容量衰减平缓, 40 次循环后仍能维持约 $400\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $580\ ^\circ\text{C}$ 组的初始放电比容量约为

作者简介: 杨林涛 (1986-), 男, 硕士研究生, 中级化工工程师, 研究方向: 硅烷及硅基电子材料。

750 mAh · g⁻¹，循环稳定性介于两者之间，40 次循环后容量大约为 350 mAh · g⁻¹。在库仑效率方面，三组材料均从第二次循环起迅速上升并趋近于 100%，且后续循环中保持稳定，表明电极界面副反应得到有效控制，循环可逆性良好。

硅烷沉积温度是调控硅碳复合材料性能的关键因素。较低温度（520 °C）有利于获得较高的首次可逆容量，但可能牺牲结构稳定性，导致循环性能较差；较高温度（550 °C、580 °C）虽使初始容量有所降低，却促进了更稳定复合材料结构的形成，从而显著改善循环寿命。

2.2 包覆时间、温度对硅碳材料储锂性能的影响

探究碳包覆条件，保持其他工艺条件（N₂ 载气流量为 10 L/min，SiH₄ 硅烷沉积温度为 520 °C、流量为 1.2 L/min、时间为 360 min）不变。制备了四种在不同温度和流量下进行乙炔裂解碳包覆的硅碳材料，分别为：（1）包覆温度 540 °C、流量 1.2 L/min、时间 75 min；（2）包覆温度 560 °C、流量 1.2 L/min、时间 75 min；（3）包覆温度 540 °C、流量 1.5 L/min、时间 80 min；（4）包覆温度 580 °C、流量 1.5 L/min、时间 80 min。在空气中对四种材料进行煅烧，称量并计

算得到硅含量分别为 51.0 wt%、49.6 wt%、49.5 wt% 和 49.2 wt%^[3]。随着包覆温度和通入乙炔总量的增加，硅含量逐渐下降，这是因为更多的乙炔裂解导致碳包覆量增加（见图 1、图 2）。

2.3 高性能硅碳材料性能表征

本研究确定了硅碳复合材料的最优制备工艺参数：沉积温度 520 °C，沉积时间 435 min；包覆温度 540 °C，乙炔流量 1.5 L/min，包覆时间 90 min。在此优化工艺下，成功制备出硅含量高达 56 wt% 的硅碳复合材料。通过 X 射线衍射（XRD）对材料结构进行表征，结果显示，该材料的 XRD 图谱在 20° 至 30° 范围内呈现一个宽泛的弥散包，此为典型的非晶态结构特征，未观察到尖锐的晶体硅衍射峰，证实所制备的材料具有纳米非晶态结构。这种结构有利于缓解嵌锂脱锂过程中的体积膨胀，从而提升材料的电化学稳定性^[4]。

该硅碳材料的电化学性能通过充放电测试与循环性能测试进行评估。在 100 mA · g⁻¹ 的电流密度下，材料首次充电比容量高达 1807 mAh · g⁻¹，首次放电比容量为相应值，计算得出的首次库仑效率（ICE）达到 85.7%。如此高的首效表明材料表面的固体电解质界面（SEI 膜）形成过程中的不可逆损耗较低，体现了优化

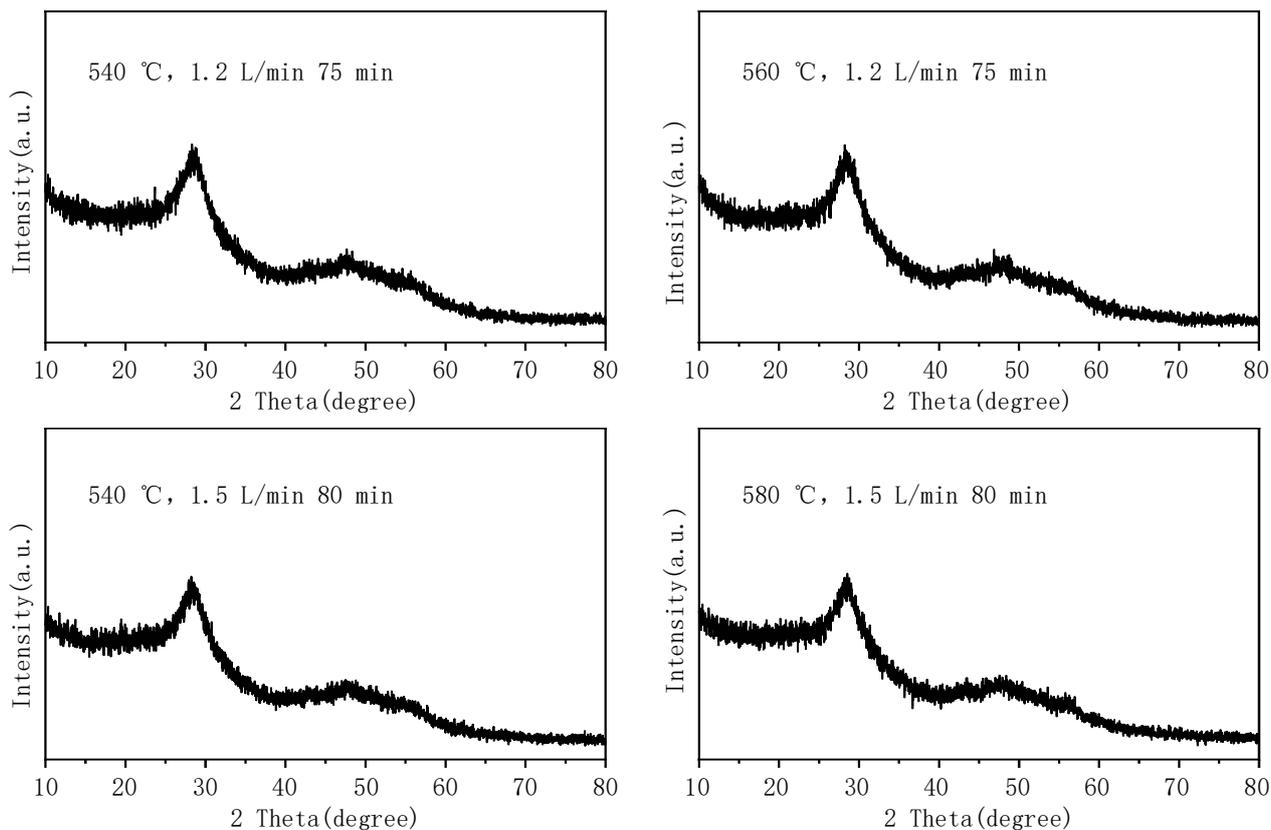


图 1 不同碳包覆条件下制备的硅碳材料性能—XRD 图谱

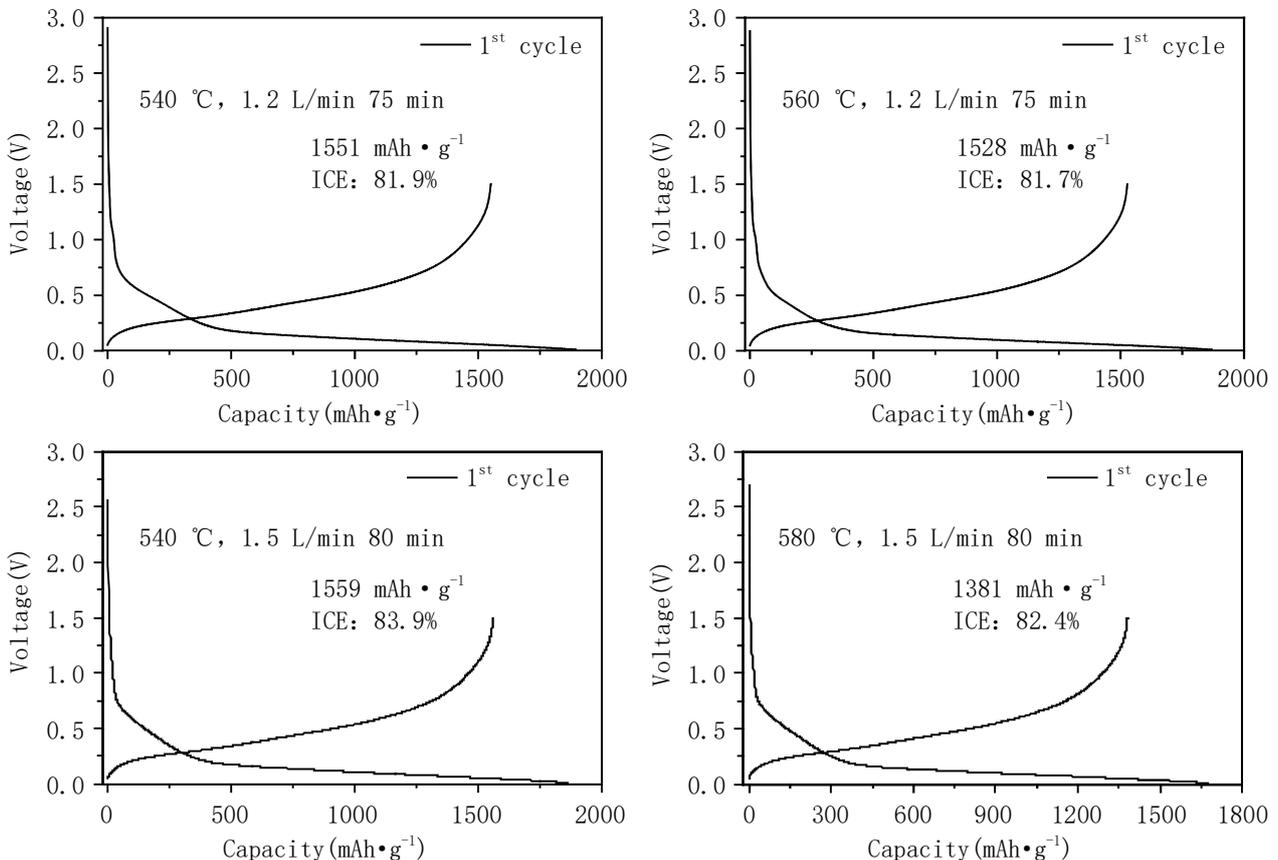


图2 不同碳包覆条件下制备的硅碳材料性能—100 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线

的制备工艺有效减少了副反应的发生。在后续的第二和第三次循环中，其充放电曲线几乎完全重合，显示出电极反应优异的可逆性与循环稳定性^[5]。

为深入评估材料的长期循环性能，在 200 mA·g⁻¹ 和 500 mA·g⁻¹ 两种较高的电流密度下进行了循环测试。测试结果表明，该材料展现出卓越的容量保持能力。在 200 mA·g⁻¹ 的电流密度下循环 110 次后，材料的放电比容量保持率高达 79%。即使将电流密度提升至 500 mA·g⁻¹ 并循环 150 次后，其容量保持率依然维持在 77% 的水平。两条循环曲线均显示出库仑效率从首次循环后迅速上升并很快稳定在 99% 以上，证明了循环过程的高度可逆性。优异的倍率性能和循环稳定性共同表明，该 56 wt% 高硅含量的纳米非晶态硅碳材料能够有效耐受不同倍率的充放电冲击，结构保持完整，具有显著的综合性能优势。

3 结束语

本研究通过优化流化床 CVD 工艺，成功制备出高性能硅碳负极材料。硅烷沉积温度 520 °C、乙炔包覆温度 540 °C、包覆时间 90 min 为最优工艺条件，可实现硅含量 56 wt% 且结构稳定。材料比容量达 1 800 mAh·g⁻¹，

ICE 超过 85%，在 500 mA·g⁻¹ 大电流下循环 150 次容量保持率 77%，优于商业样品。

参考文献:

- [1] 桑元. 流化床化学气相沉积法制备高质量氮化钛粉体研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所),2020.
- [2] 杨旭,程心雨,刘荣正,等.流化床-化学气相沉积法制备金属涂层包覆燃料颗粒[J].清华大学学报:自然科学版,2021,61(04):361-366.
- [3] 刘荣正,赵健,刘马林,等.基于流化床化学气相沉积的碳化硅材料制备,性能及其在核领域的应用[J].硅酸盐学报,2020(03):381-390.
- [4] 桑元,向茂乔,宋焱,等.流化床化学气相沉积法制备近化学计量比的TiN粉体[J].化工学报,2020,71(06):2743-2751.
- [5] 程心雨,刘泽兵,刘荣正,等.碳化硅包覆层的流化床-化学气相沉积制备工艺研究[C]//中国核科学技术进展报告(第八卷)第3册核材料核化学与放射化学铜系物理论与化学,2023.