

无纺布结构柔性硅基负极原位制备及电化学性能

张佃平^{1,2}, 苏少鹏², 张 猛¹, 李 进²

(1. 宁夏大学机械工程学院, 银川 750021; 2. 宁夏光伏材料重点实验室, 银川 750021)

摘 要: 针对硅材料嵌脱锂过程中体积膨胀容易导致负极材料粉化和与集流体脱落而使电池容量快速衰减、导电性差等问题, 以自制的纳米硅为主要材料, 采用静电纺丝的方法原位制备了具有无纺布结构的柔性硅基负极, 对其物性与结构形貌和电化学性能进行了系统研究。结果表明: 所制备的无纺布结构的硅基负极具有非常好的柔性, 聚乙烯吡咯烷酮裂解后的碳主要以无定形碳的形式存在, Si/C 复合的硅基负极纤维膜具有高的比表面积并存在大量介孔结构。在 0.1 A/g 充放电电流密度下, 首圈放电容量可以达到 2 086.7 mA·h/g, 初始 Coulombic 效率高达 81.1%, 放电容量经过 100 圈循环后仍能维持在 500 mA·h/g 以上。

关键词: 无纺布; 硅基负极; 静电纺丝; 锂离子电池

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2110-09

网络出版时间: 2022-07-01



In-situ Preparation and Electrochemical Properties of Non-woven Flexible Silicon Anode

ZHANG Dianping^{1,2}, SU Shaopeng², ZHANG Meng¹, LI Jin²

(1. School of Mechanical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. Ningxia Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Silicon anode materials pulverization and decudation from the collector can lead to the battery capacity fast attenuation and low conductivity due to the volume expansion of silicon during the lithiation/delithiation process. We prepared a kind of non-woven flexible silicon-based anode by an *in-situ* electrospinning method with nanosilicon self-controlled, and investigated the morphology, structure and electrochemical performance. The results show that the prepared non-woven silicon-based anode has a superior flexibility, and carbon after polyvinyl pyrrolidone cracking mainly exists in the form of amorphous carbon. The Si/C composite silicon-based anode fiber film has a high specific surface area and a structure with massive mesopores, and the first-cycle discharge capacity can reach 2 086.7 mA·h/g at a charge-discharge current density of 0.1 A/g, the initial Coulomb efficiency is 81.1%, and the discharge capacity can still maintain > 500 mA·h/g after 100 cycles.

Keywords: non-woven fabric; silicon-based anode; electrospinning; lithium-ion battery

近几年随着各类电子设备的大量应用以及储能电站的建设, 特别是新能源电动汽车的快速发展, 对高能量密度和长循环寿命锂离子电池的需求提出了更高的要求^[1]。目前商业化的石墨负极作为锂离子电池中重要的组成部分, 由于其较低的理论容量难以满足对高容量锂离子电池的日益增长的需求, 硅材料以已知的最高理论比容量 4 200 mA·h/g 成为

最具潜力的锂电池负极材料, 成为各国锂电池行业研究人员关注和研究的热点^[2-4]。虽然, 硅作为锂离子电池负极材料可以获得较高的嵌锂容量, 但是存在两个比较关键的问题制约了其商业化应用: 一方面其导电性欠佳 (石墨电子导电率为 $1\sim 10^4\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而硅材料的电子导电率为 $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[5-6]; 另一方面, 硅在锂离子插入/脱出过程存在严重的体积

收稿日期: 2022-02-13。 修订日期: 2022-03-22。

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(2020AAC03007)。

第一作者: 张佃平(1981—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李 进(1964—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-02-13. Revised date: 2022-03-22.

First author: ZHANG Dianping (1981—), male, Doctoral candidate.

E-mail: zhangdp@nxu.edu.cn

Correspondent author: LI Jin (1964—), female, Professor.

E-mail: li-jin@163.com

膨胀收缩问题, 体积变化率最高达到 300%~400%, 导致硅粉化和固体电解质膜重复生长(SEI 膜)^[7]。针对这些问题, 目前比较主流的做法有, 使硅纳米化^[8-10], 或者是以硅为基体进行不同结构的构筑等^[11-21]。

通过对硅颗粒进行碳包覆后形成核壳结构的 Si/C 复合硅基负极, 硅颗粒外层碳壳的存在不仅提高了硅基负极的电导率, 部分抑制硅核在嵌脱锂离子过程中的体积膨胀, 而且还阻止了硅颗粒与电解液的直接接触, 防止了因 SEI 膜的过量生长而大量消耗锂离子, 造成不可逆容量的增加^[22]。核壳型结构的 Si/C 复合硅基负极材料可以使用多种类型的碳源前驱体, 通过多种方法进行构筑^[22-27]。所以, 核壳型结构的构筑方法受到研究者的广泛关注。Shen 等^[22]使用聚丙烯腈(PAN)为碳源的前驱体, 采用乳液聚合的方法制得具有核壳结构的 Si/C 复合硅基负极。经过电化学性能测试表明, 以聚丙烯腈对纳米硅颗粒进行包覆后经过高温热解形成的这种核壳结构 Si/C 负极经过 20 圈循环后, 其容量仍可以达到初始容量的 50%左右, 说明, 使用聚丙烯腈对纳米硅的表面处理对硅基负极容量的衰减有一定的抑制作用。采用同样的实验工艺, Hwa 等^[24]将前驱体聚丙烯腈换成聚乙烯醇(PVA)作为碳源, 硅纳米颗粒经过包覆后得到的 Si/C 核壳结构的复合硅基负极材料的碳层厚度在 5~10 nm 之间, 展示出了优异的循环稳定性, 同时也表明, 选用不同的高分子聚合作为碳源所得到的 Si/C 核壳结构硅基负极的电化学性能也有较大的区别。在以上研究的基础上, Wang 等^[25]采用球磨的方式, 以柠檬酸为碳源前驱体, 非晶硅颗粒为核芯, 制备了具有两层壳层结构 Si@SiO_x@C 复合硅基负极材料。该材料表现出优异电化学性能的同时, 外层的炭层对硅嵌脱锂过程中的体积膨胀也具有一定的缓冲作用, 从而进一步地提高了嵌锂容量保持率。Ji 等^[28]采取静电纺丝技术, 以 PAN 和左旋聚乳酸(PLLA)为主要碳源前驱体, 在没有添加粘结剂和导电剂的情况下, 制得可用于锂离子电池负极的 Si/C 复合纤维材料。电化学性能测试结果表明, 此种材料展示出了较优异的电化学性能, 特别是在 200 mA/g 的高电流密度下, 首次放电容量高达 1 100 mA·h/g。

本工作以自行搭建的静电纺丝系统为纺丝设备, 使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与纳米硅的混合溶液为纺丝液进行无纺布结构的硅基负极结构材料

构筑, 经过干燥、预氧化成型和高温碳化处理等步骤制备出了没有粘结剂和集流体的负极极片并对其进行物性研究和电化学性能分析。经过分析发现, 所制备的 Si/C 复合负极纤维膜具有无纺布结构和很好地柔性, 并存在大量介孔结构与具备高的比表面积, 这为锂离子与电子的迁移和电荷交换提供了有利条件, 电话化学测试结果表现出较优异的电化学性能, 展示出了具备高性能锂离子电池负极的潜能。

1 实验

1.1 原料及纺丝液制备

纳米硅为自制($D_{90} < 70$ nm), 硅含量大于 99.99%。PVP 购自上海麦克林生化科技有限公司, 医药级。无水乙醇购自国药集团化学试剂有限公司, 纯度大于 99.5%。商用 LiPF₆ 锂离子电池用电解液, 购自宁波杉杉新材料科技有限公司。去离子水为自制。

纺丝液制备过程为: 首先, 称取 0.3 g 自制的纳米硅, 在纳米硅粉中加入 0.05 mol/L 浓度的氢氟酸溶液, 磁力搅拌 30 min 后, 用去离子水清洗、离心、真空干燥, 然后进行研磨和过筛后得到实验用的纳米硅粉备用。将酸洗后的纳米硅粉投入到 15 mL 无水乙醇和 5 mL 去离子水的混合溶液中, 使用超声分散仪强力分散 2 h 后, 称取 2.4 g PVP 粉末加入到纳米硅混合溶液中, 以 30 °C 恒温水浴的方式磁力搅拌 12 h, 待 PVP 完全溶解并与纳米硅混合均匀制得 Si/PVP 前驱体溶液作为纺丝液。

1.2 纺丝示意流程及 Si/C 硅基负极的制备过程

纺丝液在注射泵的作用下进行纺丝液的连续供给, 喷嘴与收集板之间因高压电源的存在形成高压, 纺丝液在高压作用下形成纤维并完成纺丝过程。纺丝前使用一个 5 mL 容积的注射器抽取适量 Si/PVP 前驱体混合溶液, 并固定在注射泵上。打开高压电源和注射泵进行纺丝参数设置, 将高压电源输出电压调节为 12 kV, 纺丝液进给速度设定为 3 μ L/min, 调整喷嘴与收集板间的距离为 10 cm, 对纺丝系统开机进行纺丝预热 30 min 后待纺丝过程稳定后进行纺丝物的收集, 获得 Si/PVP 纤维膜。

纺丝完成以后, 首先将 Si/PVP 纤维膜在 60 °C 真空干燥 12 h。然后, 在空气环境中, 以 1 °C/min 的升温速率缓慢将温度升高至 280 °C, 保持恒温进行预氧化处理 1 h, 冷却至室温。将预氧化处理后的纤维膜在氩气氛围下, 以 800 °C 碳化处理 30 min 获

得 Si/C 复合的硅基负极纤维膜。

1.3 材料表征

使用热重(TG)分析方法检测 Si/PVP 纤维膜碳化过程中质量变化情况, 温度范围是室温~1 000 °C, 升温速度为 0.1—200 °C/min。采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab)表征材料的物相结构, 辐射源为 Cu 靶 K_{α} 射线, 管电压为 30 kV, 管电流为 20 mA, $\lambda=1.540 5 \text{ \AA}$, 扫描角度范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 85^{\circ}$, 步速为 $0.02 (^{\circ})/\text{min}$ 。使用高性能比表面积分析仪(ASAP 2460, 美国产)测试材料在液氮温度下的氮气吸附/脱附等温线, 并计算出材料的比表面积, 孔径分布, 总孔容积等参数。利用激光 Raman 光谱仪(DXR, 美国产)来分析材料的碳包覆层石墨化程度。微观形貌使用 Hitachi Regulus8100 冷场发射扫描电镜进行了观察。

1.4 电化学实验

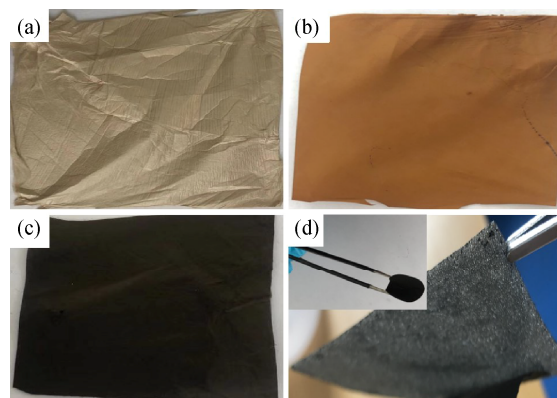
实验中使用极片冲裁机从碳化后的 Si/C 复合的硅基负极纤维膜上直接冲裁出了 14 cm 的圆形极片作为负极。在充满高纯氩气气氛手套箱中装配 CR2032 型扣式半电池, 对电极为金属锂片, 隔膜型号为 Celgard 2400, 直径为 18 mm, 装配过程中添加适量的 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC-EMC-DMC}$ (体积比 1:1:1) 电解液。电池静置 48 h 后, 使用电池测试系统(LAND CTR2001A)对组装电池在设定电流密度下进行恒流充放电、循环和倍率性能测试, 电压范围为 0.0~3.0 V。循环伏安和阻抗实验在电化学工作站(CHI660E)上进行, 电位扫描范围为 0.01~1.50 V (vs. Li/Li^+), 扫描速率为 0.2 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 物性分析

图 1 给出了 Si/PVP 纤维膜在预氧化和碳化过程中随着温度的变化其外观形貌的变化情况。由图 1 可以看出, 纤维膜的厚度均匀性比较好, 从外观来看, 特别是在没有进行预氧化前与日常使用的布匹比较相似。图 1a 为纺丝后经过真空干燥的 Si/PVP 纤维膜, 颜色呈金灰色, 表面褶皱比较严重, 但是经过 280 °C 高温预氧化后, 表面的褶皱基本上消除。从预氧化后的纤维膜图 1b 可以看出, 表面变得非常平整, 并且颜色也有金灰色变成了棕褐色, 说明在预氧化处理过程中纤维在高温的作用下发生了一定的形状和性状改变。图 1c 为碳化后的纤维膜, 对比图 1b 可以看出, 纤维膜的表面没有发生大的变化, 还保持比较好的平面度, 说明预

氧化的定型作用还是非常有效的, 但是颜色由棕褐色变成了黑色, 说明 Si/PVP 纤维膜发生了碳化。从图 1d 左上角的插图可以看出, 由碳化后的纤维膜冲裁所得的圆形极片具有很好的柔性, 用镊子夹起后可以如纸片一样反复张合。从图 1 还可以看出, 整片的纤维膜可以进行 180°的折叠, 说明所制备的 Si/C 复合的硅基负极纤维膜具备作为柔性电极的可能。



(a) Original nanofiber film, after pre-oxidized at 280 °C of (b), (c) carbonized composite film of Si/PVP, working electrode with diameter 14 mm punched from the carbonized film of (d)

图 1 不同温度下的静电纺丝纤维膜照片

Fig. 1 Photos of Si/PVP electrospinning fiber films at different stages

图 2a 为碳化后的 Si/C 纤维膜的 XRD 谱, 在 28.8° , 48.4° , 56.3° , 70.2° 和 78.4° 处的 5 个衍射峰分别对应硅(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面^[29–30]。从衍射峰的强度看, 硅保持了较好的晶体结构, 没有发现碳的明显衍射峰, 不过在 $20^{\circ}\sim 27^{\circ}$ 之间有 1 个比较宽的衍射峰, 对应碳的衍射角, 衍射峰的强度不强, 说明材料中碳的存在主要是以无定形碳为主, 这主要是因为本实验中 PVP 的最高碳化温度不足以使其晶体化^[31]。为了进一步地说明 PVP 完全碳化, 实验中对 PVP 粉末材料和静电纺丝的 Si/PVP 纤维膜进行了热重试验, 对二者的热重试验结果进行了对比分析, 实验结果如图 2b 所示。从图 2b 可以看出, PVP 粉末与 Si/PVP 纤维膜的热重曲线基本一致, 说明整个热重过程主要是 PVP 发生了裂解导致质量减少, Si 在实验过程中质量基本不发生变化。从图 2b 可以进一步地看出, 在 100 °C 以内两种材料的质量约减少了 19%, 这主要是材料中水分和其他溶剂的蒸发, 在 100 °C 到 380 °C 之间, 两种材料的质量基本没有发生变化, 说明在这一

温度区间 PVP 的化学性质比较稳定, 当超过 380 °C 后两种材料的质量急剧减少, 并且在很短的温度范围内又恢复到了稳定状态, 质量的减少变的非常缓慢, 超过 800 °C 后两种材料的质量基本不再发生变化, 也即到 480 °C 时 PVP 的裂解过程基本结束, 说明本实验中 PVP 完全碳化为无定形碳。

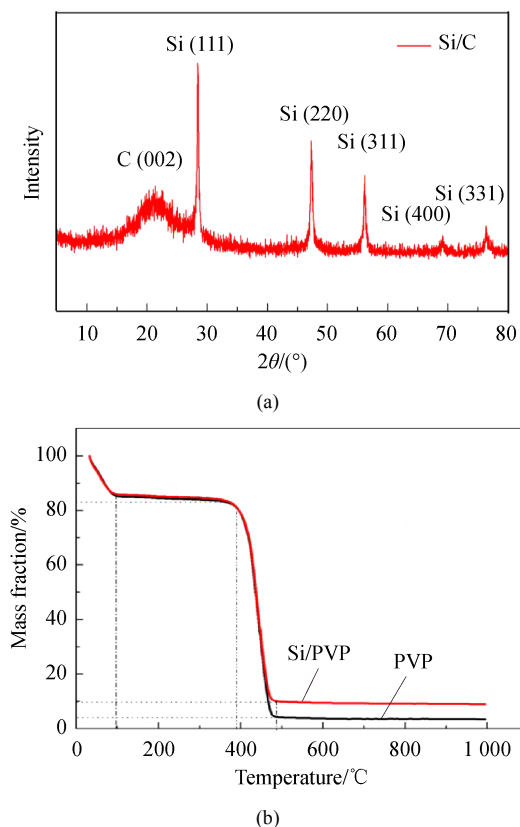


图 2 Si/C 硅基负极材料的 XRD 谱(a)和 Si/PVP 纤维膜的 TGA 曲线(b)

Fig. 2 XRD pattern of Si/C (a) and TGA curves of Si/PVP (b)

为了更进一步地分析碳化后的 Si/PVP 纤维膜的石墨化程度, 对碳化后的 Si/C 复合的硅基负极纤维膜进行了 Raman 光谱试验, 结果如图 3 所示。图 3 中在 1370 cm^{-1} 和 1587 cm^{-1} 有 2 个吸收峰分别对应的是无定型碳材料的 GC, 分别属于 PVP 裂解后所生成无定型碳的无序 D 带和石墨 G 带。其中, D 峰对应于对称六边形石墨晶格的破坏情况, G 峰对应的是 C—C 键的对称拉伸振动情况^[32]。Si/PVP 纤维膜碳化后的石墨化程度与 I_D/I_G 值的大小有关, I_D/I_G 值越大石墨化程度越高, 经过计算, 此种材料的 I_D/I_G 值为 0.83, 说明 PVP 裂解的碳主要以无定形碳为主, 或者是即使部分石墨化但也存在大量的石墨晶格的破坏, 并且无定形碳以短

程有序为主, 石墨以长程有序为主, 作为电极材料具有更好的导电性^[33]。图 3 中除了 D 峰和 G 峰之外, 在位于 516 cm^{-1} 还有 1 个较强的吸收峰, 这一较强的吸收峰主要来源于晶体 Si 的 Si—Si 键拉伸模式的声学声子吸收^[34]。Raman 光谱测试结果的碳主要以无定形碳为主并且硅具有较好的晶体结构与图 2 中 Si/C 硅基负极材料的 XRD 谱的结果一致。

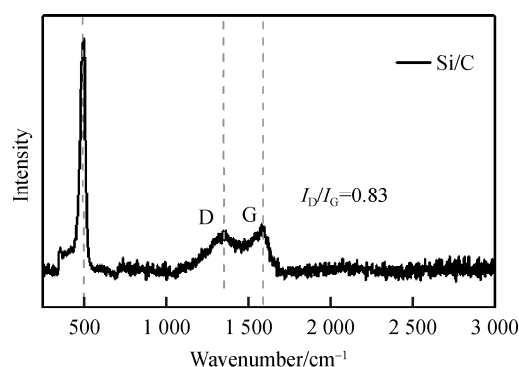


图 3 Si/C 复合的硅基负极纤维膜的 Raman 光谱
Fig. 3 Raman spectra of Si/C fiber film composites

为了进一步地分析 Si/PVP 纤维膜经过预氧化定型和碳化的内部微观结构特点, 使用高性能比表面积分析仪对碳化后的 Si/C 复合的硅基负极纤维膜进行了比表面积(SSA)和孔径分布测试, 实验结果如图 4 所示。图 4a 给出了 Si/C 复合的硅基负极纤维膜材料的 N_2 吸附-脱附等温曲线。依据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定的分类来看, 这条等温曲线为典型的 IV 型等温线, 含有 III 型(即 H3 型)滞后环。图 4a 中相对压力下的回滞曲线反映出材料中有大量介孔的存在, 经过分析其比表面积为 $171.8\text{ m}^2/\text{g}$, 由材料中存在大量介孔和相对较高的比表面积这两个结构特点, 说明所制备的 Si/C 复合的硅基负极纤维膜因高的比表面积可以比较容易地与电解液充分的接触, 大量介孔的存在可以更容易地促进锂离子与电子间电荷的传输与交换, 进而提升电极材料的电化学性能。另一方面, 较多介孔的存在可以为充放电过程中提供更多的电荷交换的活性位点, 以及多孔结构可以缓冲和为纳米硅在脱嵌锂过程中的体积膨胀提供一定的空间^[35]。孔径分布如图 4b 所示, 测试结果表明表面材料的平均孔径为 3.22 nm , 说明此种纤维膜具有较好的致密性, 作为负极材料可以有利于提高单位体积的比容量, 作为高比容量锂离子电池负极材料成为可能。

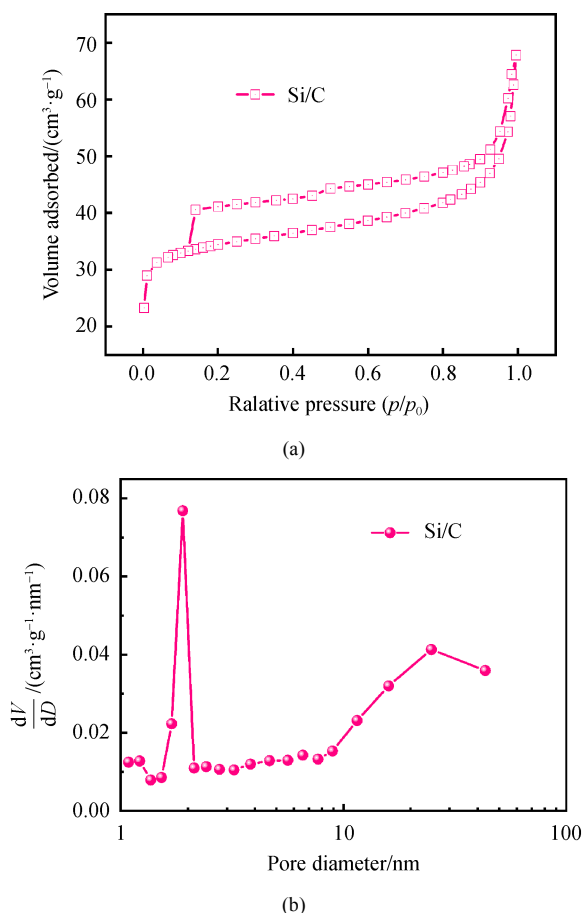


图 4 Si/C 硅基负极材料的(a)吸附-脱附等温曲线与对应的(b)孔径分布

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherms curves (a) and corresponding to (b) pore size distribution map of Si/PVP

图 5 为静电纺丝后得到的 Si/PVP 纤维膜和碳化后的 Si/C 复合硅基负极纤维膜的 SEM 照片与 TEM 照片。图 5a 为 Si/PVP 纤维膜的表面 SEM 照片。由图 5a 可以清楚的看出,纤维成无序化堆积并且表面比较平整,类似于无纺布结构,并且从图 5b 其侧面 SEM 照片可以看出,纤维堆积方式为层次分明的层状结构。图 5c 为经过 800 °C 高温碳化后纤维膜的 SEM 照片,可以看出,表面无序化堆积方式的无纺布结构与图 5a 一致,堆积结构没有发生太大改变,但是纤维的外形发生了比较大变化,图 5a 中原本相对光滑的纤维外观出现了比较多的珠状结构,原因是在碳化过程中纳米硅的物性和结构没有发生变化,纳米硅的形状保持与 PVP 的裂解形成的碳层共同作用的结果。为了进一步说明纤维上珠状结构出现的这一原因,对纤维放大,如图 5d 所示,白色框内可以明显看到纳米硅颗粒,这一原因由纤维的 TEM 照片也可以进一步的证实。如图 5e 所示,白色圆圈内的纳米硅颗粒在靠近纤维边缘处仅有薄薄一层碳壳包覆,纳米硅由突出壳层的趋势从而形成纤维上的珠状结构使原本相对光滑的 Si/PVP 纤维变成了具有珠状结构的 Si/C 纤维。通过以上分析,利用静电纺丝技术,使用自制的纳米硅成功的制备了具有无纺布结构的 Si/PVP 纤维膜,其经过预氧化定型和高温碳化后获得了具有碳层包覆纳米硅结构纤维的 Si/C 复合硅基负极纤维膜,并且这种纤维膜继承了无纺布结构。

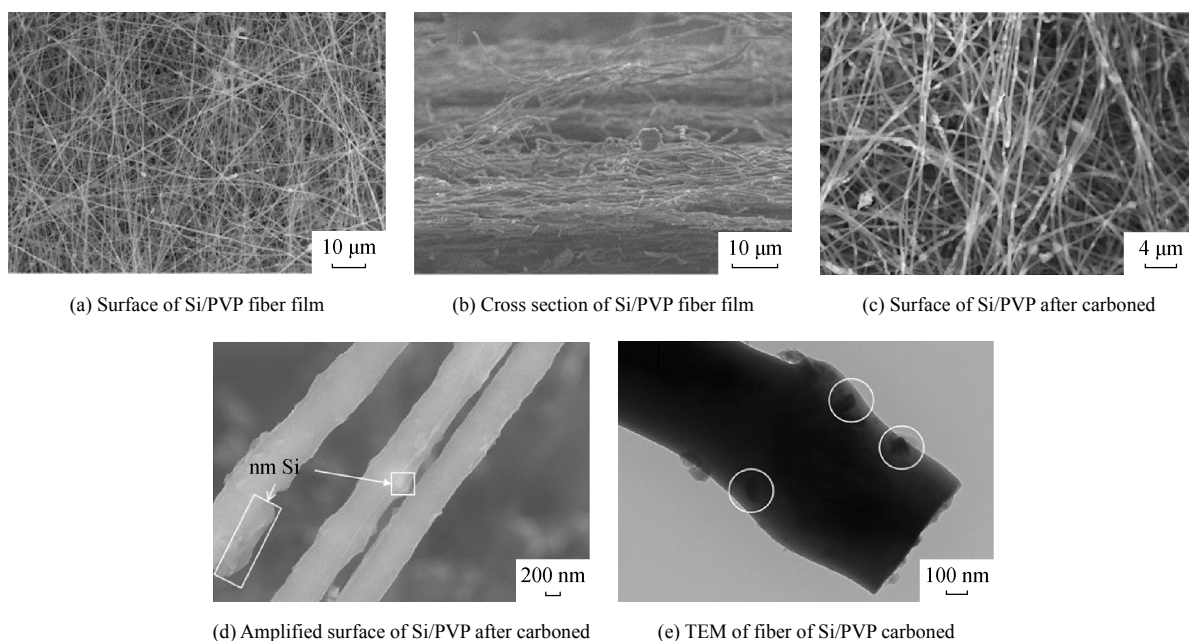


图 5 静电纺丝纤维膜不同截面的 SEM 照片和 TEM 照片

Fig. 5 SEM and TEM images of electrospinning fibers film

2.2 电化学性能分析

图 6 为无纺布结构 Si/C 复合硅基负极纤维膜的循环伏安和恒流充放电测试曲线。由图 6a Si/C 复合硅基负极纤维膜的前 3 圈循环伏安(CV)曲线可以看出, 所有的氧化还原峰与 Si 的嵌脱锂电位一一对应。在第 1 圈循环曲线还原过程 0.52 V 电位附近出现 1 个比较宽的还原峰(放电), 这一还原过程主要对应着电解质的分解和固体电解质界面(SEI)膜的形成^[36-38]。第 1 圈循环曲线的氧化段在接近 0.6 V 电位有 1 个比较弱的氧化峰, 对应的是硅锂化合物的脱锂过程^[39], 说明脱锂反应不是很活跃, 这与图 6b 首圈 Coulomb 效率相对较低的结果一致。第 2 圈和第 3 圈循环曲线的还原过程中, 在 0.52 V 电位附近没有发现明显的还原峰, 说明在这两圈循环过程中没有或很少生成 SEI 膜, 证明第 1 圈生成的 SEI 膜具有较好地稳定性, 结合图 5 中纤维的结构, 说明纳米硅较好地被碳层所包覆。并且, 从整体来看, 前 3 圈的循环曲线具有很好的相似性, 说明所制备的无纺布结构 Si/C 复合硅基负极纤维膜具有比较出色的充放电循环可逆性。

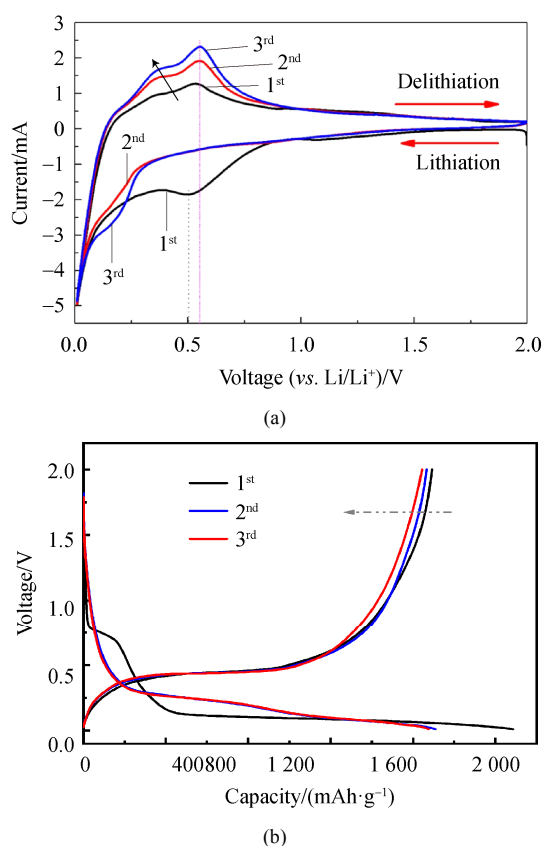


图 6 Si/C 纤维膜负极的(a) CV 曲线和(b)充放电曲线
Fig. 6 (a) CV curves and (b) capacity of Si/C film anodes

由图 6b 无纺布结构 Si/C 复合硅基负极纤维膜的前 3 圈充放电曲线可以看出, 前 3 圈的放电容量分别为 2 086.7 mA·h/g、1 710 mA·h/g、1 676.8 mA·h/g, 并且其初始 Coulomb 效率高达 81.1%, 说明静电纺丝技术所构筑的 Si/C 核壳结构可以较好地改善材料的嵌锂容量及其循环可逆性。此外, 在第 1 次放电曲线中存在 2 个电压平台, 在 0.5 V 以上的电压平台对应 SEI 膜的形成过程, 与图 6a 中的结果基本一致, 从第 2 次放电开始, 电压平台基本在 0.2 V 以下, 说明无纺布结构 Si/C 复合硅基负极纤维膜具有较低的嵌锂电位。

图 7a 为无纺布结构 Si/C 复合硅基负极纤维膜的倍率性能, 分别以电流密度 100、200、500 mA/g 和 1 000 mA/g, 最后又恢复到 100 mA/g, 每一个电流密度下充放电 10 次进行倍率性能测试, 由图 7a 中测试结果可以看出, 即使在 1 000 mA/g 电流密度下此种材料仍具有 420 mA·h/g 以上的容量, 每一充放电电流密度下的 Coulomb 效率非常稳定, 基本保持在 97%以上, 说明该材料在不同的充放电密度下都具有较稳定的循环性能。对倍率性能结果进一步地分析可以发现, 当电流密度重新恢复到 100 mA/g 时, 放电比容量由初始的 1 626.5 mA·h/g 下降到 1 274.6 mA·h/g, 容量衰减了接近 22%, 究其原因, 可能是有个别纳米硅颗粒有少部分表面未被碳层完全包覆所造成, 这与图 5e TEM 所显示的部分纳米硅碳层厚度比较薄的情况相一致。图 7b 给出了无纺布结构 Si/C 复合硅基负极纤维膜 100 次的循环曲线。可以看出, 材料的初始放电容量为 2 086.7 mA·h/g, 第 2 次放电容量为 1 710 mA·h/g, Coulomb 效率为 81.1%, 前 30 圈的容量衰减速度最快, 结合 Si/C 复合硅基负极纤维膜的 SEM 照片和 TEM 照片进一步地说明, 部分纤维膜中的纳米硅存在碳层厚度比较薄, 或者是部分纳米硅存在裸露现象, 这 2 种情况都会容易导致纳米硅与电解液的直接接触而致使 SEI 膜的重复再生; 过了 40 圈后容量衰减的速度有所放缓, 这一变化进一步地说明, 此种结构的 Si/C 复合硅基负极纤维膜虽然可能存在部分纳米硅颗粒碳层较薄或者是部分裸露的现象, 但是数量并不多且经过一定的循环后趋于循环稳定状态。由循环 100 圈后容量仍能维持在 500 mA·h/g 以上, 可以推断材料中大部分硅颗粒还是被碳层较好地包覆。另外, 由循环过程的 Coulomb 效率可以看出, 虽然材料的容量经过 100 圈循环后有较大幅度的衰减, 但是整个循环过程

中 Coulomb 效率保持非常稳定, 大多在 98% 以上。

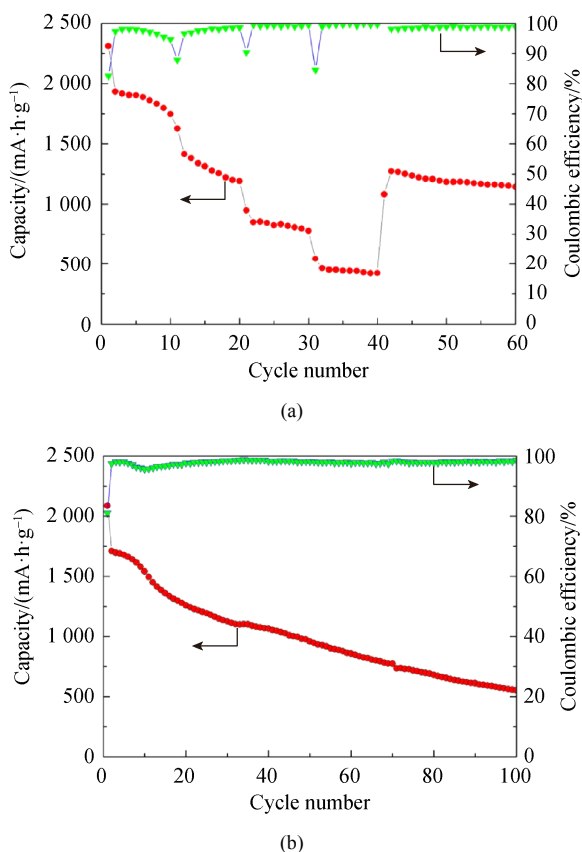


图 7 Si/C 纤维膜负极的(a)倍率性能和(b)循环曲线
Fig. 7 Rate performance (a) and (b) cycle performance of the Si/C film electrodes

图 8 为无纺布结构 Si/C 复合硅基负极纤维膜未充放电和进行了 100 次充放电后的电化学阻抗谱。阻抗数据的拟合采用的是图中左上角插图中所给出的等效电路。等效电路中, R_s 为欧姆电阻, 等于本体电解质的电阻, 为电解液、隔膜和接触电阻之和, R_{ct} 代表了界面处的电荷转移电阻, 其值大小表示了电子和离子间电荷转移的难易程度。 W_1 为 Warburg 阻抗, 锂离子的 Warburg 扩散在低频区域以直线反映, CPE1 为常相位角元件。Si/C 复合硅基负极依据等效电路的拟合结果表明, 此种材料的 R_{ct} 值为 147.1Ω , 数值较大的原因主要是由于没有添加导电剂, 加之硅材料本身的本征电导率比较低, 所以导致其电荷转移阻抗相对较低, 后续的研究中可以考虑通过导电剂或者是高导电性兼具嵌锂容量元素的掺杂来进行改性调控。充放电前后负极的 Nyquist 图呈现出相似的特征, 在高频区域曲线呈半圆形, 在低频区域呈一条斜线。高频区的半圆主要与欧姆电阻和电荷转移电阻有关, 低频区域的斜线与 Li^+

电极中的扩散有关^[40]。通过对 100 mHz~100 kHz 频率范围内的阻抗谱进行放大分析, 如图 8 左侧插图所示, 可以明显发现负极在经过 100 次充放电后半圆明显趋向斜线, 说明材料的欧姆电阻和电荷转移电阻经过多次充放电后减小, 这主要是因为纳米硅的粉化, 碳层与纳米硅更多的接触所导致, 这与在低频区经过 100 次充放电循环后材料的阻抗谱斜线段斜率变小的结果是一致的。

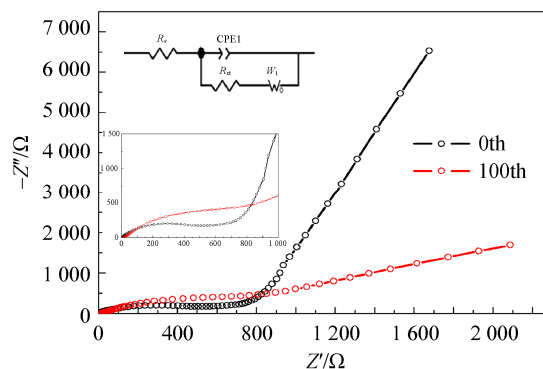


图 8 Si/C 纤维膜负极的 EIS 谱
Fig. 8 EIS curves of the Si/C composite film

3 结论

1) 使用静电纺丝技术制备了 Si/PVP 纳米纤维膜, 经过预氧化定型和高温碳化后制得了具有无纺布结构的 Si/C 复合的柔性硅基负极纤维膜。XRD 和 Raman 测试表明 PVP 碳化后生成的碳主要是以无定形碳为主。

2) 经过 SSA 和孔径分布测试分析发现, 材料中存在大量介孔和相对较高的比表面积, 大量介孔的存在可以更容易地促进电解液的渗透, 并且介孔结构缩短了离子迁移的距离, 有利于电化学反应的进行, 从而提升了电极材料的电化学性能。此外, 多孔结构可以为缓冲纳米硅在脱嵌锂过程中的体积膨胀提供了一定的空间。

3) 以无纺布结构的 Si/C 复合硅基负极纤维膜为母体直接冲裁作为负极极片, 研究了其电化学性能。测试结果表明, 前 3 圈的放电容量分别为 2 086.7、1 710、1 676.8 mA·h/g, 并且其初始 Coulomb 效率高达 81.1%, 说明经过静电纺丝进行结构构筑可以较好地改善材料的嵌锂容量及其循环可逆性。此外, 充放电过程显示, 此种材料从第 2 次放电开始, 嵌锂电压平台基本在 0.2 V 以下, 说明无纺布结构 Si/C 复合硅基负极纤维膜具有较低的嵌锂电位。

参考文献:

- [1] LI Wangwu, PENG Jiao, LI Hui, et al. Architecture and performance of Si/C microspheres assembled by nano-Si *via* electro-spray technology as stability-enhanced anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 903: 163940.
- [2] LI Peng, KIM Hun, SUN Yang-Kook. Diverting exploration of silicon anode into practical way: A review focused on silicon-graphite composite for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 35: 550–576.
- [3] LEBLANC Dominic, HOVINGTON Pierre, ZAGHIB Karim. Silicon as anode for high-energy lithium ion batteries: From molten ingot to nanoparticles[J]. *J Power Sources*, 2015, 299: 529–536.
- [4] 董燕茹, 孔国龙, 张渝, 等. 微米硅-石墨-碳负极的制备及在锂离子电池中的应用[J]. *微纳电子技术*, 2021, 58(5): 379–385.
- [5] DONG Yanru, KONG Guolong, ZHANG Yu, et al. Micronanoelectr Technol(in Chinese), 2021, 58(5): 379–385.
- [6] FULKERSON W, MOORE J P, WILLIAMS R K, et al. Thermoelectric conductivity, electrical resistivity, and Seebeck[J]. *Phys Rev*, 1968, 167(3): 765–782.
- [7] PARK Myounggu, ZHANG Xiangchun, SASTRY Ann-Marie. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(24): 7904–7929.
- [8] ZUO Xiuxia, ZHU Jin, CHENG Ya-Jun. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review[J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 113–143.
- [9] DOMINIC Leblanc, PIERRE Hovington, CHISU Kim, et al. Silicon as anode for high-energy lithium ion batteries: From molten ingot to nanoparticles[J]. *J Power Sources*, 2015, 299: 529–536.
- [10] GE Mingyuan, LU Yunhao, PETER Ercius, et al. Large-scale fabrication, 3D tomography, and lithium-ion battery application of porous silicon[J]. *Nano Lett*, 2014, 14: 261–268.
- [11] ZHU Bin, JIN Yan, TAN Yingling, et al. Scalable production of Si nanoparticles directly from low gradesources for lithium-ion battery anode[J]. *Nano Lett*, 2015, 15: 5750–5754.
- [12] 陈宇龙, 胡仁宗, 刘辉, 等. 等离子体辅助球磨Si-C复合负极材料及其电化学性能研究[J]. *电化学*, 2014, 20(1): 51–55.
- [13] CHEN Yu-long, HU Ren-zong, LIU Hui, et al. *J Electrochem(in Chinese)*, 2014, 20(1): 51–55.
- [14] 马海燕, 周倩, 杨化滨. 高能球磨法制备锂离子电池Si/Co/C负极材料[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2014, 47(1): 87–91.
- [15] MA Haiyan, ZHOU Qian, YANG Huabin. *Acta Sci Nat Univ Nankaiensis(in Chinese)*, 2014, 47(1): 87–91.
- [16] 屈超群, 王玉慧, 姜涛, 等. 静电纺丝法制备Si/C复合负极材料及其性能表征[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(2): 197–202.
- [17] QU Chaoqun, WANG Yuhui, JIANG Tao, et al. *J Inorg Mater(in Chinese)*, 2014, 29(2): 197–202.
- [18] ALIX Iadame, NICOLAS Bibent, CÉLINE Cénac-Morthé, et al. One-pot ball-milling synthesis of a Ni-Ti-Si based composite as anodematerial for Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 245: 497–504.
- [19] ZHOU Xiangyang, CHEN Song, ZHOU Haochen, et al. Enhanced lithium ion battery performance of nano/micro-size Si *via* combination of metal-assisted chemical etching method and ball-milling[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 268: 9–15.
- [20] HSIEH Cheng-che, LIN Yan-Gu, CHIANG Chao-Lung, et al. Carbon-coated porous Si/C composite anode materials *via* two-step etching/coating processes for lithium-ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2020, 46: 26598–26607.
- [21] XIAO Kuikui, TANG Qunli, LIU Zheng, et al. 3D interconnected mesoporous Si/SiO₂ coated with CVD derived carbon as an advanced anode material of Li-ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2018, 44: 3548–3555.
- [22] STEPHEN lawes, QIAN Sun, ANDREW Lushington, et al. Inkjet-printed silicon as high performance anodes for Li-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 313–321.
- [23] MOSER S, KENEL C, WEHNER L A, et al. 3D ink-printed, sintered porous silicon scaffolds for battery applications[J]. *J Power Sources*, 2021, 507: 230298.
- [24] ZHANG Yin, CHENG Yangqin, SONG Jinhua, et al. Functionalization-assisted ball milling towards Si/graphene anodes in high performance Li-ion batteries[J]. *Carbon*, 2021, 181: 300–309.
- [25] HOU Xianhua, ZHANG Miao, WANG Jiyun, et al. High yield and low-cost ball milling synthesis of nano-flake Si@SiO₂ with small crystalline grains and abundant grain boundaries as a superior anode for Li-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 639: 27–35.
- [26] SHEN Xiaohui, TIAN Zhanyuan, FAN Ruijuan, et al. Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery[J]. *J Energy Chem*, 2018, 27: 1067–1090.
- [27] BRENNAN Campbell, ROBERT Ionescu, MAXWELL Tolchin, et al. Carbon-coated, diatomite-derived nanosilicon as a high rate capable Li-ion battery anode[J]. *Scient Rep*, 2016(10): 1–9.
- [28] HWA Yoon, KIM Won-Sik, HONG Seong-Hyeon, et al. High capacity and rate capability of core-shell structured Nano-Si/C anode for Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 71: 201–205.
- [29] WANG Dingsheng, GAO Mingxia, PAN Hongge, et al. High performance amorphous-Si@SiO_x/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization[J]. *J Power Sources*, 2014, 256: 190–199.
- [30] MA Jian-zhong, LIU Yi-hong, BAO Yan, et al. Research advances in polymer emulsion based on core-shell structure particle design[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2013, 197/198: 118–131.
- [31] JEONG Rae Kim, SUNG Won Choi, SEONG Mu Jo, et al. Electrospun PVdF-based fibrous polymer electrolytes for lithiumion polymer batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 69–75.
- [32] JI Liwen, ZHANG Xiangwu. Fabrication of porous carbon/Si composite nanofibers as high-capacity battery electrodes[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1146–1149.
- [33] CUI Li-feng, RICCARDO Ruffo, CHAN Candace K, et al. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high

- current battery electrodes[J]. *Nano Letter*, 2009, 9(1): 491–495.
- [30] JI Liwen, ZHANG Xiangwu. Electrospun carbon nanofibers containing silicon particles as an energy-storage medium[J]. *Carbon*, 2009, 47: 3219–3226.
- [31] DING Y S, LI W N, IACONETTI S, et al. Characteristics of graphite anode modified by CVD carbon coating[J]. *Surface CoatTechnol*, 200(9): 3041–3048.
- [32] TANG H, TU J P, LIU X Y, et al. Self-assembly of Si/honeycomb reduced graphene oxide compositefilm as a binder-free and flexible anode for Li-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(16): 5834–5840.
- [33] ZHOU X Y, TANG J J, YANG J, et al. Silicon@carbon hollow core-shell heterostructures novel anodematerials for lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2013(87): 663–668.
- [34] YANG J P, WANG Y X, CHOU S L, et al. Yolk-shell silicon-mesoporous carbon anode with compact solidelectrolyte interphase film for superior lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 133–142.
- [35] 李兆麟. 锂离子电池氧化亚硅基负极材料的制备与电化学性能研究[D]. 北京科技大学, 2020.
- LI Zhaolin. Preparation and electrochemical properties of silicon suboxide-based anode materials for lithium ion batteries.University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [36] LEE Byoung Sun, SON Seoung-Bum, PARK Kyu-Min, et al. Fabrication of Si core/C shell nanofibers and their electrochemical performances as a lithium-ion battery anode[J]. *J Power Sources*, 2012, 206: 267–273.
- [37] EOM J Y, PARK J W, KWON H S, et al. Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotube/silicon composites produced by ballmilling[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(9): 1678–1684.
- [38] WU Junxiong, QIN Xianying, MIAO Cui, et al. Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotubesilicon composites produced by ballmilling[J]. *Carbon*, 2016, 98: 582–591.
- [39] JAGJIT Nanda, MONI Kanchan Datta, REMILLARD J T, et al. *In situ* Raman microscopy during discharge of a high capacity silicon-carbon composite Li-ion battery negative electrode[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 235–237.
- [40] SUN Wei, HU Renzong, ZHANG Miao, 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.