

高性能硅基复合锂离子电池负极制备及电化学性能

张 猛¹, 李 进², 苏少鹏², 张佃平¹

(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: 因硅具有高达 4 200 mA·h/g 的理论嵌锂容量, 成为目前最具有发展前景的锂离子电池负极材料。但是, 因硅材料在嵌脱锂过程中存在巨大的体积膨胀($\geq 300\%$), 制约了其作为锂离子电池负极的商业化应用。通过采用静电纺丝技术和碳源前驱体包覆相结合的方法, 经过碳化处理制备的 C@Si/C 硅基复合负极。使用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对材料的物相结构和微观形貌进行了表征, 采用热重分析实验研究了聚乙烯吡咯烷酮包覆后所得材料质量随温度的变化情况, 通过 Raman 测试考察了碳化后所得硅基负极材料的石墨化程度。对所制备的硅基负极材料进行了恒电流充放电、循环伏安及交流阻抗谱分析。结果表明: 经碳包覆后的静电纺丝 Si/C 纤维相较于未包覆前, 电化学性能有了明显提升。在 0.1 A/g 的电流密度下, 首次放电容量可达到 1 401.4 mA·h/g, 首次 Coulombic 效率高达 70.22%, 经 100 圈循环后容量仍保持在 582.6 mA·h/g, 倍率测试结果表明, 经过 1.0 A/g 的大电流密度测试后, 在 0.1 A/g 的电流密度下, 仍具有 622.2 mA·h/g 的可逆容量。

关键词: 硅基; 复合负极; 静电纺丝; 锂离子电池

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2591-08

网络出版时间: 2022-08-24



Preparation and Electrochemical Performance of Anode for High-Performance Silicon-Based Composite Lithium-Ion Battery

ZHANG Meng¹, LI Jin², SU Shaopeng², ZHANG Dianping¹

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

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

Abstract: Silicon has become the most promising anode material for lithium-ion batteries since its theoretical lithium intercalation capacity is as high as 4 200 mA·h/g. However, its commercial application as a negative electrode for Li-ion batteries is limited due to the huge volume expansion ($\geq 300\%$) during intercalation and delithiation. In this paper, a C@Si/C silicon-based composite anode was prepared by an electrospinning technique with carbon source precursor coating. The phase structure and microstructure of the material were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The change of the quality of the obtained material after polyvinylpyrrolidone coating with temperature was investigated by thermo-gravimetric analysis. Graphite transformation degree of the silicon-based negative electrode material obtained after carbonization was determined by Raman spectroscopy. The prepared silicon-based anode materials were analyzed by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammetry and alternating current impedance spectroscopy. The results show that the electrochemical performance of the carbon-coated electrospun Si/C fibers is improved compared to the uncoated fibers. At a current density of 0.1 A/g, the first discharge capacity can reach 1 401.4 mA·h/g, the first coulombic efficiency is as high as 70.22%, and the capacity remains at 582.6 mA·h/g after 100 cycles. The results of rate test show that after a large current density test of 1.0 A/g, C@Si/C silicon-based composite anode still has a reversible capacity of 622.2 mA·h/g at a current density of 0.1 A/g.

Keywords: silicon-based; composite anode; electrospinning; lithium-ion battery

收稿日期: 2022-03-22。 修订日期: 2022-04-02。

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(2020AAC03007)。

第一作者: 张 猛(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张佃平(1981—), 男, 副教授。

Received date: 2022-03-22. Revised date: 2022-04-02.

First author: ZHANG Meng (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 1125213289@qq.com

Correspondent author: ZHANG Dianping (1981—), male, Associate Professor.

E-mail: zhangdp@nxu.edu.cn

随着全球污染问题愈发严重以及广泛使用的化石能源逐渐枯竭,世界各国都在致力于寻找一种可持续发展的绿色新能源^[1-3]。目前技术应用比较成熟的风能和太阳能发电得到了长足发展,但是,由于风能和太阳能等这类新能源所存在的间歇性、地域性和波动性等问题,需要大量的储能装置进行调峰^[3-4]。再就是,电动汽车和各类电子设备的大量和广泛应用,对动力电池的需求也越来越多,特别是对高能量密度、循环稳定性好和循环寿命长等优点的电池^[5]。锂离子电池因具有能量密度高、放电电位低、循环寿命长、环境友好等优点,目前广泛应用于电动汽车及电子设备等领域^[2,6]。但是,当前商业化使用的锂离子电池负极材料主要是以石墨为主,并且其实际容量已接近其理论比容量(372 mA·h/g),已经满足不了如前所述的储能和动力电池对高能量密度电池的要求,迫切需要开发具有更高比容量的负极材料^[1,7]。

因硅具有高达 4 200 mA·h/g 的理论嵌锂容量,远高于目前商用的石墨负极,成为目前研究的重点^[1-2]。但是硅在作为锂电池负极时,在充放电过程中会发生严重的体积膨胀,同时硅是半导体,导电性较差,导致循环容量急剧衰减以及电化学性能较差。为了解决这些问题,当前的许多研究主要集中在纳米级硅化合物的制备上,其中主要包括多孔硅结构^[8]、硅薄膜结构^[9-10]、核壳状结构^[11-13]等。Cai 等^[11]使用 Stober 法制备了一种 Si@void@C 核壳状硅基复合材料,该材料以 Si 纳米颗粒作为核心,通过多巴胺的原位聚合高温碳化制得碳层,所制得材料在 0.1 A/g 的电流密度下具有 1 319.5 mA·h/g 的首圈放电容量,经 100 次循环后容量保持率可达 78.4%;Zhang 等^[13]以碳酸钙作为牺牲层,乙炔作为碳的前驱体,通过稀盐酸去除碳酸钙,制备了一种蛋黄壳结构的 C@void@Si(CVS)硅基负极材料,该结构材料的外层碳壳与内部的硅纳米颗粒存在有空隙,有着良好的结构性能,在 0.25 A/g 的高电流密度下,200 次循环后仍具有 1 100 mA·h/g 的可逆容量,在 1.0 A/g 和 2.0 A/g 的更高电流密度下仍保持有 830 mA·h/g 和 700 mA·h/g 的首圈可逆容量,有着优异的倍率性能。以上说明,经碳包覆过的硅基电极材料不仅能够有效改善电池在充放电循环过程中的结构稳定性,也明显提升了其电化学性能。

本工作以课题组先前所制备的静电纺丝纤维无纺布作为基体,利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)可溶于有机溶液的效应对静电纺丝纤维进行包覆,在其纤维

外部形成了具有一定厚度的 PVP 包覆层,再对其进行干燥、碳化等处理,制得了具有碳壳层包覆的静电纺丝纤维复合材料。由于该复合材料有着特殊的碳壳层结构,应用于锂离子电池负极时相较于未经包覆处理的纤维体有着更为稳定的电化学性能。同时碳壳层的存在也有效抑制了硅材料在循环时的膨胀效应,提高了材料的导电性以及电化学性能。

1 实验

1.1 材料与试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分子量为 1 300 000,阿拉丁试剂;纳米硅粉,自制(厘米级多晶硅,质量分数大于等于 99.99%,宁夏东梦新材料有限公司);无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,分析纯,自制;导电炭黑,试剂级,深圳科晶智达科技公司;聚偏二氟乙烯(PVDF),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),纯度 99.5%,上海麦克林生化科技有限公司;电解液(LiPF₆),电池级,溶剂体积占比为 V[碳酸乙烯酯(EC)]:V[碳酸甲乙酯(EMC)]:V[碳酸二甲酯(DMC)]=1:1:1,这 3 种溶剂购自宁波杉杉新材料科技有限公司;泡沫镍,工业级,合肥科晶材料技术有限公司;聚丙烯微孔薄膜,电池级,美国 Celgard 公司;金属锂片,电池级,天津中能锂业有限公司;扣式电池组件,CR2032,深圳微锋电子有限公司;高纯氩气,纯度 99.999%,宁夏银川宁丰制氧厂。

1.2 碳包覆 Si/C 纳米纤维的制备

首先将 0.3 g 纳米硅粉与 0.1 g 石墨粉置于 25 mL 烧杯中,然后沿杯壁缓慢加入 15 mL 的无水乙醇和 5 mL 的去离子水,随后使用超声分散仪分散 4 h。在分散均匀的硅与石墨混合液中加入 2.4 g PVP,使用磁力搅拌机在室温条件下搅拌 30 h,得到混合均匀的胶体状纺丝溶液。使用 250 mL 的塑料注射器吸入一定量的纺丝溶液,并将注射器安装到静电纺丝机上,设置纺丝电压为 13 kV,接收距离为 10 cm,纺丝溶液推进速率为 5 mL/s。将所收集到的静电纺丝纤维膜在 260 °C 真空干燥预处理 12 h,随后将其放入管式炉中在氩气氛围下碳化,碳化温度为 500 °C。将碳化过的静电纺丝纤维膜冲压为 14 mm 的负极极片作为对照组备用。

将碳化后的静电纺丝纤维膜使用行星磨机粉碎,过 400 目筛(孔径约 38 μm),过筛后的纤维段尺寸均在 38 μm 以下。取粉碎过筛的纤维粉末 0.2 g

置于 20 mL 无水乙醇中, 加入 0.04 g PVP, 室温条件下磁力搅拌 20 h。然后对混合均匀的液体在 180 °C 干燥 12 h, 最后在氩气氛围中碳化处理, 碳化温度为 550 °C, 制得 C@Si/C 纳米纤维材料, 制备示意图如图 1 所示。以所制备的 C@Si/C 纳米纤维材料为活性剂, 与导电剂(导电黑)、黏结剂(PVDF)

以 8:1:1 的质量比混合均匀后滴加 NMP 溶剂, 接着继续研磨至糊状, 用药勺将上述浆料均匀的涂敷在裁剪好的直径为 14 mm 的泡沫镍圆片上, 放入真空干燥箱中在 120 °C, 干燥 12 h。取出后用压片机压实得到边缘整齐、形状完好的电极片。将上述电极片放入真空干燥箱 120 °C 干燥 12 h 备用。

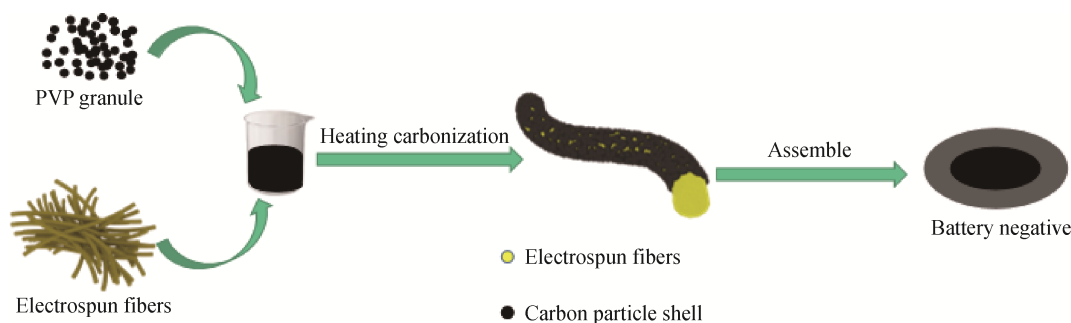


图 1 C@Si/C 纳米纤维制备流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of C@Si/C nanofibers

1.3 电池组装与电化学性能测试、材料表征

使用自行搭建的静电纺丝实验装置制备纺丝纤维。采用日本理学 D/max 2200 PC 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, X 射线源为 Cu 靶 K_{α} 线, 扫描范围为 15°~80°, 扫描速率 5 (°)/min。采用美国 Perkin Elmer 型热重分析仪对样品进行热重分析。采用美国 Thermo Fisher DXR 型激光 Raman 光谱仪分析样品物相。采用日本电子株式会社 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜, 加速电压为 3 kV, 分析样品的形貌。

电池组装时, 使用金属锂片作为参比电极, Celgard 2300 聚丙烯膜作为电池隔膜, 选用溶质为 1.0 mol/L 的 LiPF_6 , 溶剂体积比为 $V(\text{EC}):V(\text{EMC}):V(\text{DMC})=1:1:1$ 的电解液。电池组装在充满氩气氛围的手套箱(JMS-1X 型, 南京九门自控技术公司)完成, 氧含量和水含量均需小于 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 。电池组装完成后静置 48 h, 然后, 采用 CT2001A-LANHE 蓝电电池测试仪(深圳科晶智达科技有限公司)进行恒流充放电测试。使用 CHI660E 电化学工作站(武汉华威科创科技有限公司)对电池进行电化学阻抗(EIS)和循环伏安(CV)测试, 交流阻抗频率为 10 mHz~10 kHz, 循环伏安扫描速率为 0.1 mV/s, 电压范围为 0.01~3.00 V。

2 结果与讨论

2.1 材料物性分析

图 2 为 C@Si/C 纺丝纤维的热重分析结果。由

图 2 可见, 在 0~10 min, 温度从室温上升至 120 °C 左右, 材料的质量变化约在 8%, 该阶段主要以水和乙醇的蒸发为主; 在随后的 10~50 min, 温度逐渐上升至 350 °C, 在此阶段质量损失曲线趋于平缓, 略有下降, 说明在该阶段材料的质量比较稳定, 主要是部分残留水分及乙醇的蒸发以及外层 PVP 的初步分解; 当温度由 350 °C 持续加热至 550 °C 时, 材料的质量随着温度的升高急剧减少, 说明在此阶段材料中的 PVP 大量分解, 当温度超过 450 °C 时, 曲线趋于平缓, 近似于一条直线, 说明 PVP 材料已基本分解完毕, 材料完全碳化, 残留质量约为 25%^[14]。

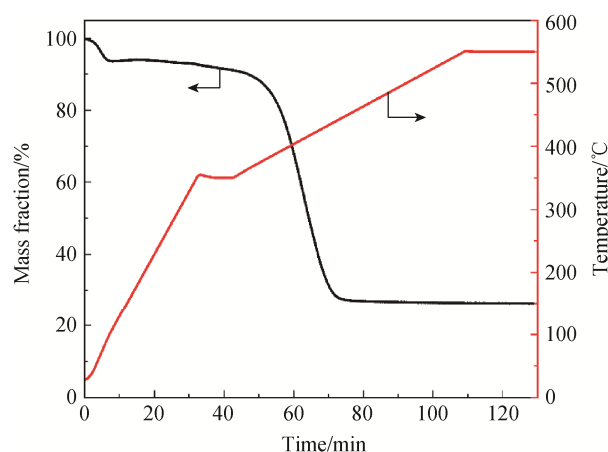


图 2 C@Si/C 纳米纤维电极的热重分析曲线

Fig. 2 Thermogravimetric analysis curves of C@Si/C nanofibers

图 3 为碳包覆 C@Si/C 纳米纤维材料的 XRD 谱。由图 3 可见, 在 $2\theta=28.6^\circ$ 、 47.4° 和 56.3° 处均存

在有明显的衍射峰, 分别对应于硅的(111), (220)和(311)晶面, 并且与纳米硅的衍射峰对应比较一致。而与纳米硅的衍射峰对比可以发现, (331)、(400)处的衍射峰并未显现, 这是由于经碳包覆后硅的碳壳层较厚而致使硅的衍射峰不明显^[15–16]。在 $20^\circ \sim 25^\circ$ 和 26° 处同时存在有 1 个宽峰和碳的衍射峰, 衍射峰为碳的(002)晶面, 为实验过程中所添加石墨材料的衍射峰, 而所存在的宽峰主要是静电纺丝以及后续 PVP 包覆所碳化形成的无定形碳, 晶体结构较差, 呈无定形态留存^[15, 17]。

为了进一步探究碳化处理后的纺丝纤维负极中

碳的石墨化程度, 对所制得的硅基负极材料进行了 Raman 光谱分析, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 经碳化包覆后的纤维负极在 $1\ 351.21\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 583.45\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 2 个明显的宽峰, 分别对应于无定形碳(D)和有序石墨碳(G), G 的出现表明所形成的碳结构发生了一定程度的石墨化^[18]。通常采用 D 与 G 的强度比(I_D/I_G)来评估碳材料的石墨化程度, 该比值越小意味着材料的石墨化程度越高。而碳化处理后的电极的 I_D/I_G 值约在 1.12 左右, 说明电极的石墨化程度较低, 主要是以无定形碳的形式存在^[19]。

图 5 为静电纺丝 Si/C 纤维和 C@Si/C 纳米纤维

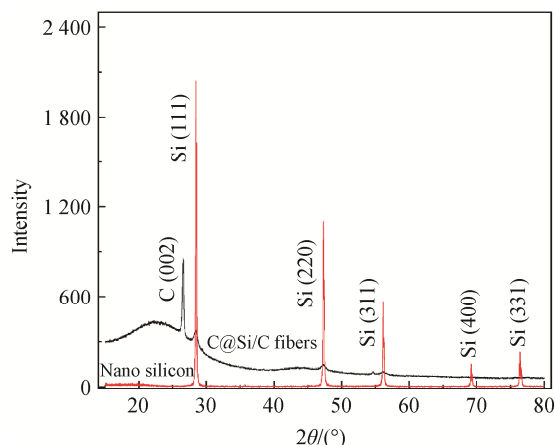


图 3 C@Si/C 纳米纤维的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of C@Si/C nanofibers

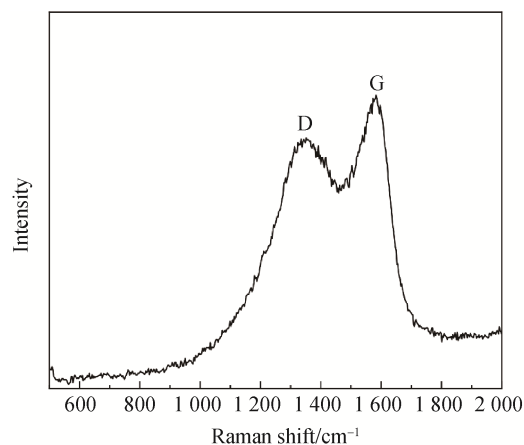
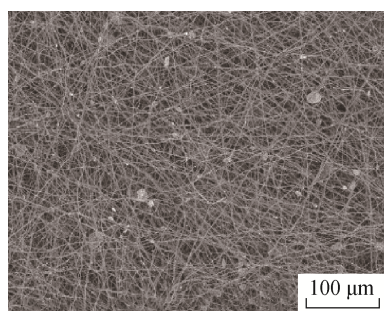
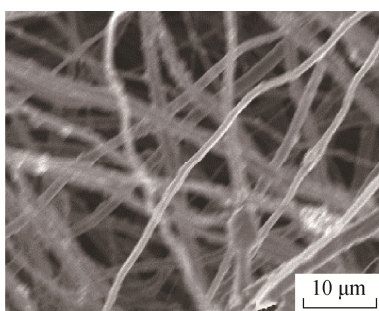


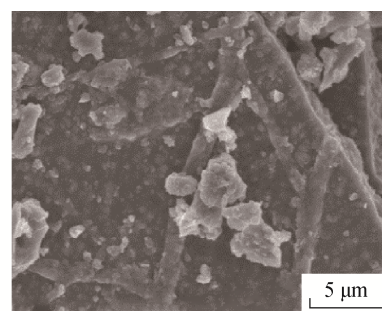
图 4 C@Si/C 纳米纤维的 Raman 光谱分析
Fig. 4 Raman spectra of C@Si/C nanofibers



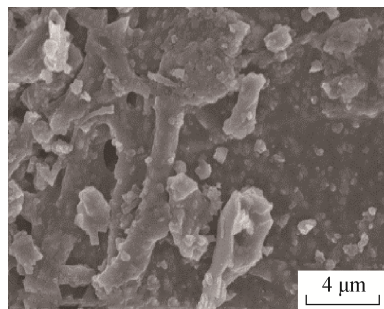
(a) Surface of Si/PVP fiber film



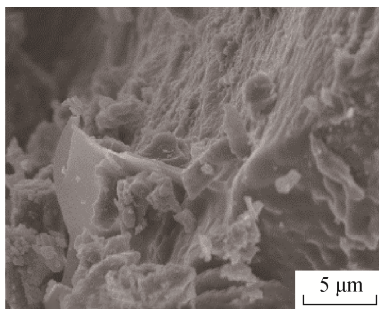
(b) Morphology of a single fiber



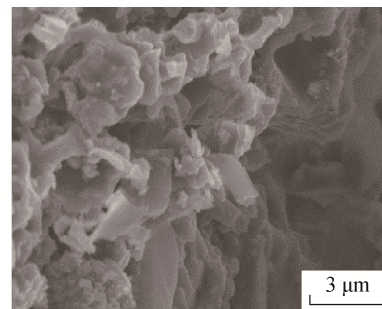
(c) Fiber film surface after carbon coating



(d) Fiber film surface after carbon coating



(e) Cross-section of fiber film after carbon coating



(f) Cross-section of fiber film after carbon coating

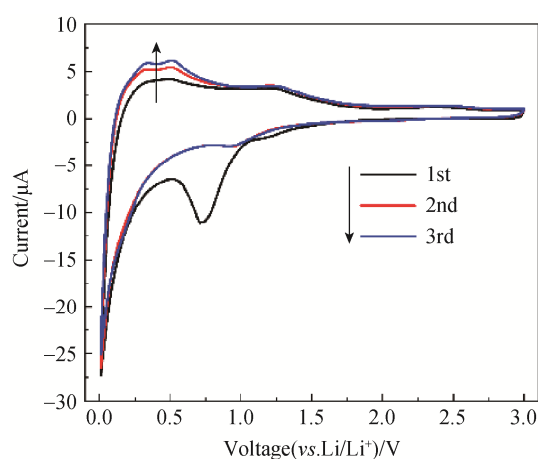
图 5 静电纺丝 Si/C 纤维和 C@Si/C 纳米纤维的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of electrospinning Si/C fibers and C@Si/C nanofibers

材料的 SEM 照片。图 5a 和 5b 为所制备的静电纺丝纤维 SEM 照片。由图 5a 和图 5b 可见, 纤维整体较为光滑, 均匀, 并且呈无序堆积状态, 类似无纺布结构。图 5c 与图 5d 为经由 PVP 碳化包覆后的纤维表面照片。由图 5c 和图 5d 可见, PVP 碳化后可以对纤维体进行较为完整的包覆, 同时碳壳表面较为粗糙, 纤维间存在有大小不一的空隙, 有利于电解液的渗入流动及锂离子的迁移^[1]。图 5e 和图 5f 为包覆纤维的断面照片, 存在有较为明显的柱状体, 说明 PVP 碳化后与纤维体结合较为良好, 且纤维的缝隙间仍有大量的碳层作为填充, 这进一步证实了经 PVP 碳化形成的碳壳具有一定的厚度, 可以提高电极整体的导电性以及硅元素的膨胀具有一定的抑制作用^[16-17, 19]。

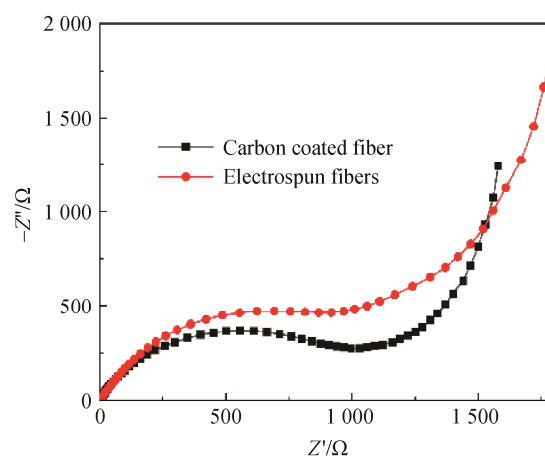
2.2 材料电化学性能

图 6a 为碳包覆纤维负极的循环伏安曲线。由图 6a 可见, 在第 1 圈的还原过程中, 在 0.6 V 左右有 1 个较为明显的还原峰, 这个还原峰所对应的是电解液与电极材料在首次放电过程中生成固体电解质

界面膜(SEI)的过程, 而该还原峰在后续的循环中未再出现, 这说明在首次循环中便已生成了较为稳定的 SEI, 且后续循环中保持稳定^[2, 20-21]。而在脱锂过程中, 在 0.2 V 和 0.5 V 附近出现了 2 个氧化峰, 分别对应的是 Li_xSi 转化为非晶态 Si 的过程, 峰电流的持续增加表明电极材料在充放电循环过程中被逐渐激活^[1-2, 22], 而 1.2 V 处的较宽的氧化峰主要对应的是无定形碳在脱锂过程中的激活^[23]。图 6b 为静电纺丝电极与碳包覆纤维电极在循环前的 EIS 谱。从图 6b 可见, EIS 曲线由作为高频区的 1 个半圆和 1 条位于低频区的近 45° 向上的直线构成。高频区与电极界面阻抗和电荷转移电阻有关, 低频区表示锂离子在电极材料的内部扩散状态, 其中, 低频区的直线轴截距略大于 45°, 这说明存在有一定的电容行为^[18, 24]。由图 6b 可见, 与静电纺丝电极相比, 碳包覆纤维电极高频区的半圆直径更小, 从而说明该电极有着更小的电荷转移阻抗, 证实了经 PVP 裂解所生成的碳壳结构更有利于电子的传导^[22, 25-26]。



(a) CV curves



(b) EIS spectra

图 6 C@Si/C 纳米纤维的循环伏安曲线图(CV)和电化学阻抗(EIS)谱

Fig. 6 Cyclic voltammetry (CV) curves and electrochemical impedance spectra (EIS) of C@Si/C nanofibers

静电纺丝电极和 C@Si/C 纳米纤维电极在 0.01~3.00 V 的电压范围, 0.1 A/g 的电流密度下的循环性能和前 3 圈充放电曲线如图 7a 和图 7c 所示。由图 7a 和图 7c 可见, 静电纺丝电极在初始循环时容量相较于碳包覆电极更高, 首圈放电容量可达 1 799.3 mA·h/g, 而碳包覆纤维电极首圈放电容量略低, 为 1 491.1 mA·h/g。这是由于经碳包覆后, 纤维材料中 Si 元素相对含量占比降低, 从而影响到初始循环容量。在第 20~40 圈循环时, 两者的比容

量已将近持平, (第 20 圈放电容量, 静电纺丝负极: 838.4 mA·h/g, 碳包覆纤维负极: 832.8 mA·h/g, 在 40 圈及往后的循环过程中碳包覆纤维负极的可逆比容量均大于静电纺丝负极, 这是由于经 PVP 碳化形成的碳壳支撑在静电纺丝纤维表面, 有效改善了硅元素在充放电过程中发生的体积膨胀变化, 抑制了 SEI 膜在充放电过程中的反复生成, 而所生成的碳壳也具有一定的嵌锂容量, 从而维持了较为稳定的可逆容量^[1, 11-12]。经过 100 圈循环

后, 碳包覆纤维仍可达到 $624 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电容量, 而静电纺丝纤维仅可保持至 $503 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。另外, 碳包覆纤维负极的首次 Coulomb 效率为 72.23%, 在后续的循环过程中均可维持到 90% 以上。同时碳包覆纤维电极也有着较为优异的倍率性能, 其倍率性能和对应的充放电曲线如图 7b 和图 7d 所示, 当电流密度从 0.1 A/g 提升至 0.2 、 0.5 A/g 和 1.0 A/g 时, 碳包覆纤维电极的比容量从 $865.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (5^{th}) 分别降至 $594.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (15^{th})、 $386.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (25^{th})、 $145.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (35^{th})。与 0.1 A/g 电流密度下相比,

电池的比容量在不同电流密度下的保持率分别为 68.67%、44.62%、16.80%。而当电流密度重新恢复至 0.1 A/g 时, 电极的可逆比容量仍可恢复至 $622.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 其容量保持率可达 71.93%。碳包覆纤维负极具有优异的电化学性能, 主要得益于 PVP 碳化形成的碳壳层, 一方面 PVP 碳化所形成的碳壳结构可以保持电极的结构强度, 抑制硅在充放电过程中的体积变化, 同时也在所生成的碳壳上因存在大量的空隙结构, 有利于电子与锂离子的交换^[16–17, 19]。

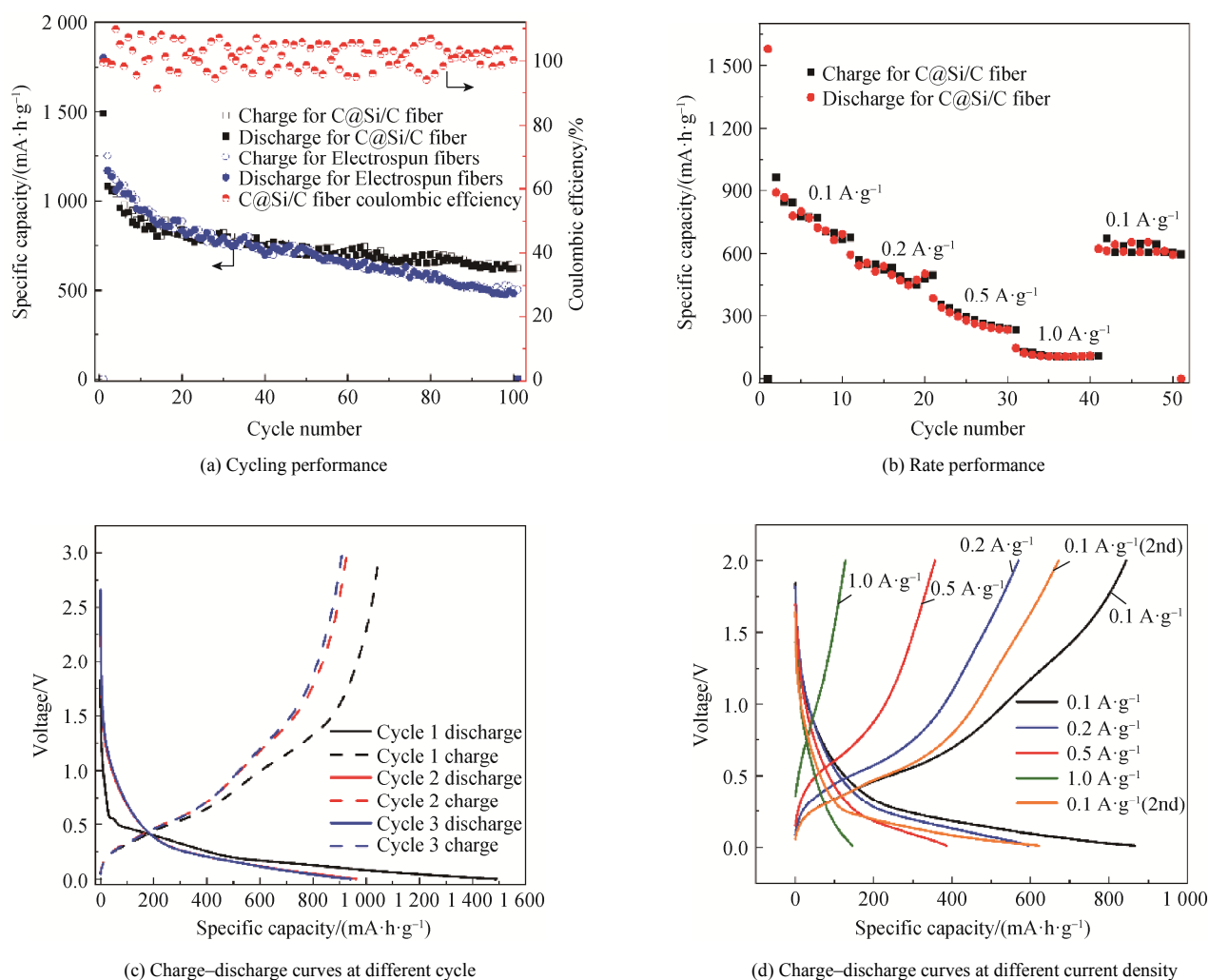


图 7 C@Si/C 纳米纤维的循环性能图与倍率性能及相对应的充放电曲线

Fig. 7 Cycling performance map, rate performance and corresponding charge-discharge curves of C@Si/C nanofibers

为了进一步检验碳包覆纤维的结构稳定性, 观察了该电极材料在 0.1 A/g 的电流密度下充放电循环 100 圈后的表面形貌。由图 8a 可见, 电池经过 100 圈循环后, 外层纤维的微观形貌并未受到明显破坏, 而纤维间充当填充作用的碳层有部分被电解液侵蚀剥落现象, 但由图 8b 可以明显看出, 虽然纤

维间的碳壳层有部分脱离, 但是静电纺丝纤维表面仍存在有较为明显的碳壳层。这与材料循环性能的测试结果比较一致, 即, 在前期的循环过程容量衰减幅度较大, 这是由于碳壳层受到电解液侵蚀剥落产生的快速衰减, 而后期的充放电循环就趋于平缓, 这说明碳壳层在循环过程中保持相对稳定的状态。

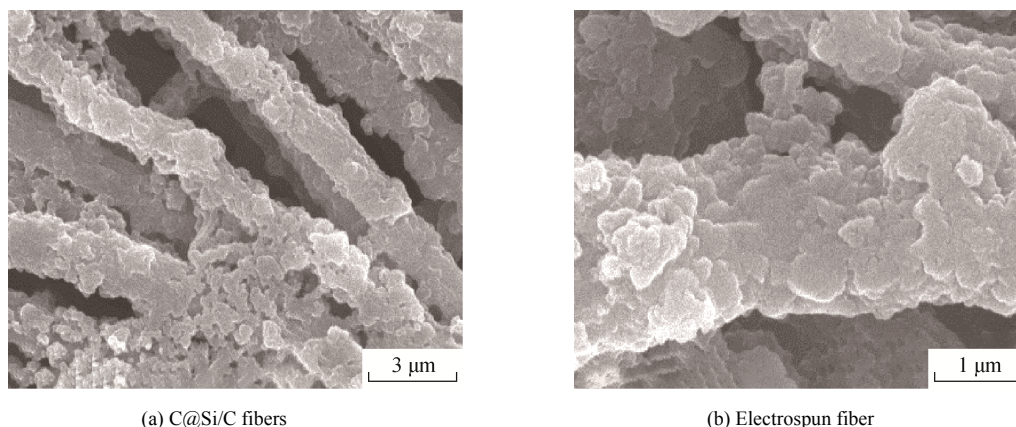


图 8 C@Si/C 纳米纤维电极在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 圈后的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of C@Si/C nanofiber electrode after 100 cycles at 0.1 A/g current density

3 结论

1) 使用 PVP 材料作为碳源, 硅基静电纺丝纤维作为基体, 制备了一种高性能锂离子电池负极材料, 即具有碳壳层包覆的纤维材料。与纯静电纺丝纤维相比, 碳包覆纤维有着更为优异的循环性能和倍率性能。该负极材料在 0.1 A/g 的电流密度下首圈容量为 1491.1 mA·h/g, 充放电循环 100 圈后比容量为 634 mA·h/g, 即使在 1.0 A/g 的大电流密度下仍可从 145.4 mA·h/g 恢复至 622.2 mA·h/g, 电池的可逆容量保持为 71.93%。

2) 所制得的碳包覆纤维硅基负极具有较优异的电化学性能与其特殊的结构构造有很大关系。一方面, 所形成的碳壳层能够有效缓冲硅在充放电过程中发生的体积变化, 抑制 SEI 膜的反复生成, 加强结构稳定性, 提升负极材料的循环性能。另一方面, 碳壳层中存在大量的孔隙结构, 有利于电子及离子的交换, 提升了材料的倍率性能。

3) 充放电 100 圈后的 SEM 照片, 硅基负极纤维的微观形貌并未受到明显破坏, 仅是作为填充作用的多余碳层有部分被电解液侵蚀剥落现象, 而静电纺丝纤维表面仍存在有较为明显的碳壳层, 这说明经过对纳米纤维进行碳包覆后形成了较为稳定的碳壳层, 保证了所制备硅基负极材料具有较稳定的电化学性能。

参考文献:

[1] LI Xiaoqiang, CHEN Xin, LI Hongbo, et al. Carbon-coated CaSnO_3 nanofibers as high performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *Chin J Inorg Chem*, 2021, 37(4): 700–708.
[2] 吴军雄, 秦显营, 梁葛萌, 等. 锂离子电池硅/碳复合网状整体电极的制备与性能[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(3): 321–327.
WU Junxiong, QIN Xianying, LIANG Gemeng, et al. *New Carbon*

Mater (in Chinese), 2016, 31(3): 321–327.

- [3] HE Wei, TIAN Huajun, XIN Fengxia, et al. Scalable fabrication of micro-sized bulk porous Si from Fe–Si alloy as a high performance anode for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(35): 17956–17962.
[4] WU Hui, CHAN Gerentt, CHOI Jang Wook, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control[J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7(5): 310–315.
[5] ZHANG Miao, ZHANG Tengfei, MA Yanfeng, et al. Latest development of nanostructured Si/C materials for lithium anode studies and applications[J]. *Energy Storage Mater*, 2016, 4: 1–14.
[6] 杨柳, 张莉, 崔亚军, 等. 基于微电子喷墨打印法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极及其电化学性能[J]. *大连海事大学学报*, 2021, 47(3): 120–124.
YANG Liu, ZHANG Li, CUI Yajun, et al. *J Dalian Marit Univ* (in Chinese), 2021, 47(3): 120–124.
[7] 邓攀, 陈程, 张立志. 聚乙烯亚胺/聚丙烯酰胺复合交联型水性粘结剂在锂离子电池 Si/C 负极中的应用[J]. *高分子学报*, 2021, 52(11): 1473–1480.
DENG Pan, CHEN Cheng, ZHANG Lingzhi. *Acta Polym Sin* (in Chinese), 2021, 52(11): 1473–1480.
[8] AN Weili, GAO Biao, MEI Shixiong, et al. Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1447.
[9] CHENG Hua, RAN Xiao, BIAN Haidong, et al. Periodic porous silicon thin films with interconnected channels as durable anode materials for lithium ion batteries[J]. *Mater Chem Phys*, 2014, 144(1–2): 25–30.
[10] QIN Yanli, LI Fei, BAI Xiaobing, et al. A novel Si film with Si nanocrystals embedded in amorphous matrix on Cu foil as anode for lithium ion batteries[J]. *Mater Lett*, 2015, 138: 104–106.
[11] 蔡建信, 李志鹏, 李巍, 等. 锂离子电池 $\text{Si}@\text{void}@\text{C}$ 复合材料的制备及其电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(10): 1763–1768.
CAI Jianxin, LI Zhipeng, LI Wei, et al. *Chin J Inorg Chem* (in Chinese), 2017, 33(10): 1763–1768.
[12] JUNG Yoon Seok, LEE Kyu T, OH Seung M. Si–carbon core–shell composite anode in lithium secondary batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52 (24): 7061–7067.
[13] ZHANG Lei, RAJAGOPALAN Ranjusha, GUO Hai-peng, et al. A green and facile way to prepare granadilla-like silicon-based anode materials for Li-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(3): 440–446.

- [14] KRISHNA A B, Someswararao M V, SUBBARAO P S V, et al. Fabrication and characterisation of electrospun barium titanate and polyvinyl pyridine composite nanofibers[J]. *Mater Today Proc*, 2019, 18: 2142–2146.
- [15] 李亚茹. 静电纺丝法制备硅/碳复合纤维及锂离子电池性能研究[D]. 郑州: 河南大学, 2018.
- LI Yaru. Fabrication of Si/C composite anode materials for lithium ion batteries by electrospinning (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: University of Henan, 2018.
- [16] WANG Wei, FAVORS Zachary, LI Changling, et al. Silicon and carbon nanocomposite spheres with enhanced electrochemical performance for full cell lithium ion batteries[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 44838.
- [17] YANG Jianping, WANG Yunxiao, CHOU Shulei, et al. Yolk-shell silicon-mesoporous carbon anode with compact solid electrolyte interphase film for superior lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 133–142.
- [18] ZHANG Haoran, QIN Xianying, WU Junxiong, et al. Electrospun core-shell silicon/carbon fibers with an internal honeycomb-like conductive carbon framework as an anode for lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(13): 7112–7120.
- [19] YANG Liyan, LI Huazhi, LIU Jun, et al. Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 10908.
- [20] TIAN Huajun, TAN Xiaojian, XIN Fengxia, et al. Micro-sized nano-porous Si/C anodes for lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 490–499.
- [21] MUNAÒ David, VALVO Mario, VAN ERVEN Jan, et al. Silicon-based nanocomposite for advanced thin film anodes in lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(4): 1556–1561.
- [22] LIU Nian, WU Hui, MCDOWELL T M, et al. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(6): 3315–3321.
- [23] ZHANG Biao, HUANG Jiaqiang, KIM Jangkyo. Ultrafine amorphous SnO_x embedded in carbon nanofiber/carbon nanotube composites for Li-ion and Na-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(32): 5222–5228.
- [24] YAO Yan, MCDOWELL T M, RYU III, et al. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(7): 2949–2954.
- [25] WU Junxiong, QIN Xianying, ZHANG Haoran, et al. Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode[J]. *Carbon*, 2015, 84: 434–443.
- [26] ZHOU Xiaosi, CAO Anmin, WAN Lijun, et al. Spin-coated silicon nanoparticle/graphene electrode as a binder-free anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Nano Res*, 2012, 5(12): 845–853.