

多孔型葡萄糖/蔗糖结构的硅基负极材料制备及性能研究

张佃平, 徐登明, 王 祚, 陈 琪, 冯 晨, 林文峰

(宁夏大学机械工程学院, 银川 750021)

摘 要: 多孔硅基负极材料因其在硅脱嵌锂过程中能缓解体积膨胀的优势, 在电池技术中展现出巨大的应用潜力。但在长期循环使用时, 电极在脱嵌锂过程中不可避免的出现容量下降和结构被破坏等问题。随着研究的深入和技术的进步, 保证多孔型电极在循环过程不发生开裂, 并具有更高的比容量和倍率性能, 成为了多孔型硅基负极材料的新突破口。本实验分别以葡萄糖和蔗糖为碳的前驱体进行分阶段碳化, 使用预氧化的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为骨架, 运用微电子打印技术构建了新型 Si@PVP/葡萄糖和 Si@PVP/蔗糖多孔碳骨架结构的 Si@C 复合电极。分析结果表明: Si@PVP/葡萄糖结构电极循环后电极表面开裂明显更小。以 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度放电, Si@PVP/葡萄糖结构电极首圈比容量为 $1655 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 圈后比容量为 $1095 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 可逆容量保持为 97.4%; Si@PVP/蔗糖结构电极首圈比容量为 $1455 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 圈后比容量为 $970 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 可逆容量保持为 91%。

关键词: 锂离子电池; 硅基负极; 多孔材料; 静电纺丝

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0931-10

网络出版时间: 2025-03-20



多孔硅基负极材料作为一种新型的锂离子电池负极材料, 因其具有远高于传统石墨负极材料 ($372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 的理论比容量 ($4200 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 和良好的循环性能成为了新一代负极材料^[1-3]。多孔硅基材料能通过提供额外的空间来缓解硅在充放电过程中体积效应^[4-5], 这种结构有助于减少材料粉化和电极破坏, 从而提高电池的循环稳定性。在 Li^+ 的迁移过程中, 多孔结构的硅基材料能够提供更多的表面积, 有利于 Li^+ 的吸附和脱附, 从而提高比容量^[6]。与其他高能量密度负极材料(如锂金属)相比, 多孔硅基负极材料能有效避免锂枝晶的形成和生长^[7-8], 具有更高的安全性。这些特性使得多孔硅基负极材料在新一代能量储存设备领域广泛应用。

为了制备具有优异电化学性能的多孔硅基负极材料, 研究者们提出了多种制备技术和方法, 来精确控制硅基材料的形貌、孔径和孔结构, 其中: 模板法^[9-11]利用预设模板来形成所需孔结构, 化学气

相沉积法^[12-13]则通过气态前驱体在基底上沉积形成孔状结构, 而溶胶-凝胶法^[14-15]是通过从溶胶到凝胶的转变过程控制孔的形成。这些方法各有特点和优势, 为多孔硅基负极材料的研发和应用提供了强有力的技术支撑。如 Wang 等^[16]设计了一种通过 CaSi 反应合成 Si 纳米颗粒的方法, 在 250°C 的高压釜中, 通过 Na 与 S 之间的放热反应形成具有多孔结构的硅纳米材料, 电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 所制备的硅纳米颗粒表现出 $1409 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 循环次数超过 300 次。Yoon 等^[17]设计的快速输运镁的高转换 R-Mr 体系。将碳涂层 PSi/C 样品与石墨(PSi/C@Gr)复合材料的杂化, 在高容量和高循环效率(99.9%)下能够表现出的循环性能可达 300~600 次。

本实验设计了一种多孔硅碳层状硅基复合负极材料, 通过向含硅层添加造孔剂, 提高电极的孔隙率, 通过较大的比表面积来提高电池的倍率性能。

收稿日期: 2024-10-30。 修订日期: 2024-11-15。

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(2024AAC03047); 宁夏重点研发计划(引才专项)项目(2023BSB03033)。

第一作者: 张佃平(1981—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 林文峰(1999—), 男, 硕士;

张佃平(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-10-30. Revised date: 2024-11-15.

First author: ZHANG Dianping (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhangdp@nxu.edu.cn

Correspondent author: LIN Wengfeng (1999—), male, Master.

ZHANG Dianping (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: 768622570@qq.com; zhangdp@nxu.edu.cn

向原有的 Si@聚乙烯吡咯烷酮(PVP)复合材料中分别添加了葡萄糖和蔗糖 2 种碳源, 通过设置不同的碳化温度, 使电极中的含碳物质最终全部还原成无定形碳, 在这过程中, 不同的碳源会释放出不同程度的气体, 使电极的结构发生改变。通过表征发现, Si@PVP/葡萄糖结构的孔隙大, 在循环后开裂程度都很小。而 Si@PVP/蔗糖的孔隙分布较为不均匀, 循环后电极的开裂程度大。由此证明了 Si@PVP/葡萄糖结构电极的承受膨胀内应力能更强, 循环保留率更高。电化学性能表明, Si@PVP/葡萄糖电极与 Si@PVP/蔗糖电极在充放电循环 100 圈后, 比容量分别为 $1095 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $970 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 可逆容量保持率分别为 97.4% 和 91.0%。

1 实验

1.1 原材料

微米级纳米硅粉(硅含量 99.99% 以上), 自制; PVP(K90/医药级), 麦克林; 无水乙醇(纯度 99.7%), 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水(分析纯), 自制; 电解液(电池级), 购自宁波杉杉新材料科技有限公司; 铜箔(电池级), 购自合肥科晶材料技术有限公司; 金属锂片(电池级), 购自天津中能锂业有限公司; 扣式电池组件, 购自深圳微锋电子有限公司(CR2032); 高纯氩气(纯度 99.999%), 购自宁夏银川宁丰制氧厂。

1.2 多孔硅碳负极含硅层制备

图 1 为本实验制备多孔微电子打印硅基负极材料的流程。首先将 0.25 g 纳米硅粉加入 2.7 mL 去离子水和 2.3 mL 无水乙醇混合溶剂中, 密封好后在超声纳米分散仪中超声分散 3 h, 再加入 0.6 g PVP 和 0.3 g 葡萄糖/蔗糖, 常温按照 200 r/min 搅拌 18 h,

将该溶液标记为前驱体 Si/PVP/葡萄糖和 Si/PVP/蔗糖。将配置好的前驱体溶胶 Si/PVP/葡萄糖和 Si/PVP/蔗糖放入微电子打印机的墨盒中, 设置打印速度为 $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 针头高度为 49.7 mm, 打印气压为 10 kPa, 基板温度为 50 °C, 将凝胶打印到铜箔上。

放入真空干燥箱中以 110 °C 真空干燥 8 h, 再放入管式炉中, 在空气气氛下 120 °C (升温速度 $1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 保温 1 h, 随后升温至 260 °C (升温速度 $1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 预氧化 2 h, 将电极冲成圆片放入管式炉内, 在 Ar 气氛下加热。设置样品煅烧温度为 300 °C (升温速率为 $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 保温 1 h, 再升温至 500 °C (升温速度为 $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 煅烧 2 h。

1.3 材料表征与电池组装

本实验使用微电子打印机制备复合负极。采用日本理学 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD), 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 85^{\circ}$, 扫描速率 $5 (^{\circ})/\text{min}$ 。采用美国 ThermoFisherDXR 型激光 Raman 光谱仪。采用美国 Perkin Elmer 型热重分析仪对样品进行热重分析。采用日本电子株式会社 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 加速电压为 3 kV, 分析样品的形貌。电池组装时, 使用金属锂片为参比电极, Celgard2300 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 $V(\text{碳酸乙酯}) : V(\text{碳酸二乙酯}) : V(\text{碳酸二甲酯}) = 1 : 1 : 1$ 的电解液, 含有 5% 的氟代碳酸乙酯(FEC)添加剂。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和循环伏安测试, 交流阻抗频率为 10 mHz~10 kHz, 循环伏安法(CV)扫描速率为 $0.1 \text{ mV}/\text{s}$, 电压范围为 0.01~3.00 V。



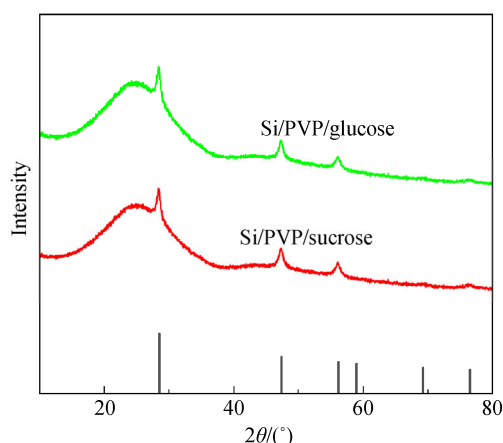
图 1 微电子打印硅基负极材料的制备流程

Fig. 1 Preparation process of silicon-based anode materials for microelectronic printing

2 结果与讨论

2.1 物性分析

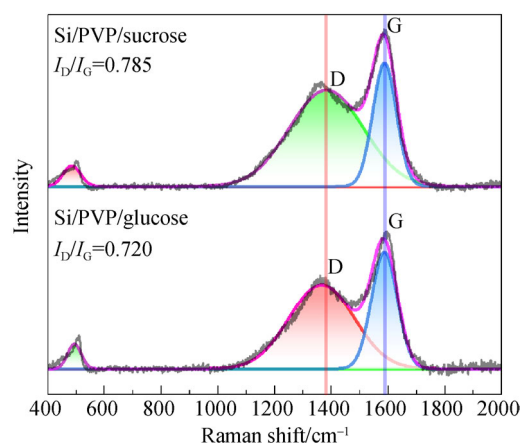
图 2a 为制备多孔电极的 XRD 谱。28.6°、47.4° 和 56.3° 为硅的衍射峰, 3 个角度对应硅晶面的 (1 1 1)、(2 2 0) 和 (3 1 1) 晶面。然而, 由于碳包覆层较厚, 并且无定形碳的衍射峰有一定高度, (3 3 1) 和 (4 0 0) 的晶面衍射峰不明显。由于静电纺丝的 PVP 碳化后形成了无定形碳, 而无定形碳结晶度低, 因此在 20°~30° 之间可以观察到属于无定形碳的衍射峰的宽峰^[18]。



(a) XRD patterns

I is peak intensity.

图 2b 为 Raman 光谱分析。光谱中无定形碳的 D 峰代表无序, 出现在 1351.2 cm^{-1} ; G 峰代表石墨结构, 出现在 1583.5 cm^{-1} 。石墨结构的 D 峰与碳环的呼吸振动有关, G 峰对应了碳 sp^2 杂化的碳原子键的振动, G 峰的出现表明有一定比例的碳被石墨化^[19]。由图 2b 可见, Si@PVP/葡萄糖电极的强度比 $I(\text{D})/I(\text{G})$ 值约为 0.720, Si@PVP/蔗糖电极的 $I(\text{D})/I(\text{G})$ 值约为 0.785, 这表明所制备的电极中的碳元素主要为无定形碳, 石墨化程度相对较低, Si@PVP/葡萄糖石墨化程度大于 Si@PVP/蔗糖。



(b) Raman patterns

图 2 多孔 Si@C 电极的 XRD 谱和 Raman 谱

Fig. 2 XRD patterns and Raman patterns of porous Si@C electrode

图 3 为 PVP 材料的热重分析曲线, 设置的升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。PVP 材料在前 20 min 的温度逐渐上升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 此时 PVP 的质量损失约为 9%, 主要是材料中结合水和乙醇的气化; 45 min 后, 温度上升至 500 $^{\circ}\text{C}$, 材料分解并脱出气体, 材料碳化速度达到最快; 当温度达到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 质量损失曲线趋于平缓, 在此阶段材料中的 PVP 已经基本完成碳化, 此时材料残留质量约为 25%^[20]。

Si@PVP/葡萄糖多孔硅碳电极表面形貌如图 4a 和图 4c 所示, 电极表面较为完整, 表面由许多小碎块组成, 这是由于在碳化分解过程中, 2 种物质的分解温度差导致。随着温度升高, PVP 材料首先发生碳化分解, 此时电极出现碳化后的空隙。温度继续升高, 骨架物质 PVP 材料的碳化分解, 孔隙逐渐变大, 气体逸散时电极表面的结构不变。该电极分解后由于碳链的存在, 表面的包覆结构也较不容易脱落, 故此电极无需添加粘结剂也能保证电极材料不脱落^[21]。

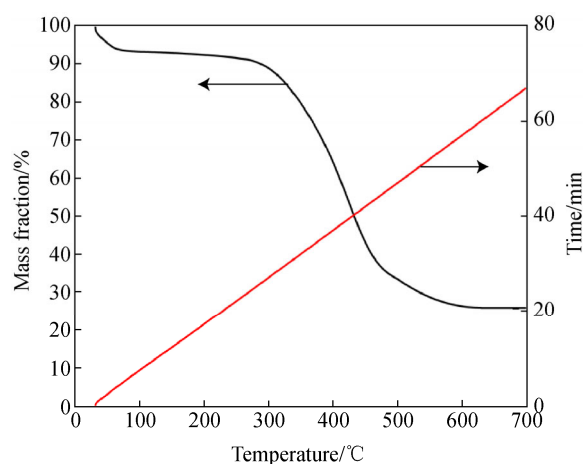


图 3 PVP 材料的热重分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetric analysis curve of PVP material

图 4b 和图 4d 为 Si@PVP/蔗糖电极的表面形貌照片, PVP 材料和蔗糖碳化使得电极表面出现了小孔和片状的 Si@C 的二次颗粒, 这是因为在 PVP 材料未分解时, 分解温度较低的蔗糖分解并释放 H_2O ,

并以气体的形式逸散出去形成气孔,蔗糖碳化之后,电极表面就会初步呈现出微孔结构。温度继续升高后,表面的碳层会由于分子间作用力而被拉向内部,从而使孔隙变得更大,最大处孔隙有 470 nm。这些小孔能为锂离子的扩散提供通道,使锂离子能较好地扩散到电极的内部。

相比较而言, Si@PVP/蔗糖电极所形成了大量微孔通道,最大通道宽约 1950 nm,更加有利于电化学反应中锂离子的传输,而 Si@PVP/葡萄糖电极由于表面的完整性和碳链使得电极循环性能更好。

图 5 是多孔结构 Si@PVP/葡萄糖硅基负极材料的 TEM 照片。由图 5a 可以见,颗粒表面呈现出较

多的微孔,这些微孔的孔径在在 50 nm 以内,而从整体形貌可以看出, Si 被 C 很好地包裹住,形成了 Si@C 的结构。图 5d 为 Si@PVP/葡萄糖结构的高分辨电镜照片,可以清晰的看到 Si 晶面,经 Fourier 变换^[22]和测量后发现, Si 颗粒的晶面间距为 $d=0.312$ nm。

图 5b、图 5c、图 5e 和图 5f 为 EDS 面扫元素分布图,可以看出, C 元素的分布不均匀,在孔隙的部分 C 元素的分布相对较少,这是由于其多孔的结构导致的。结合图 5f, C 元素明显分布在 Si 元素外围,并且 Si 元素的分布较为均匀,都处于碳壳内部。

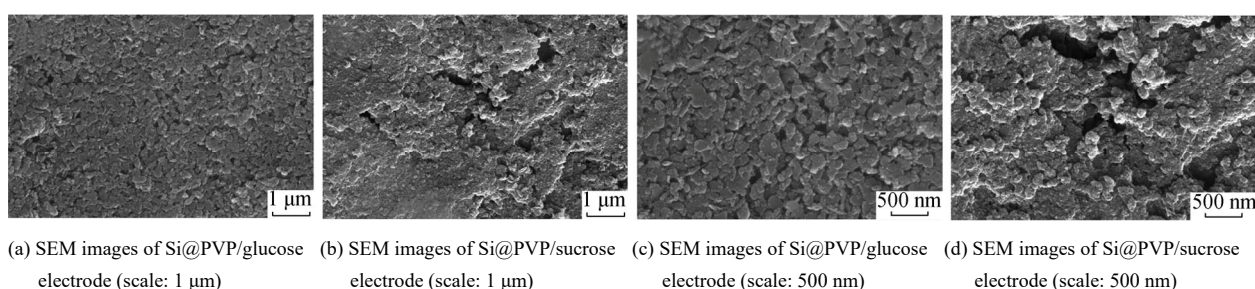


图 4 多孔结构微电子打印硅基负极材料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of porous structure micro-electronic printed silicon-based anode materials

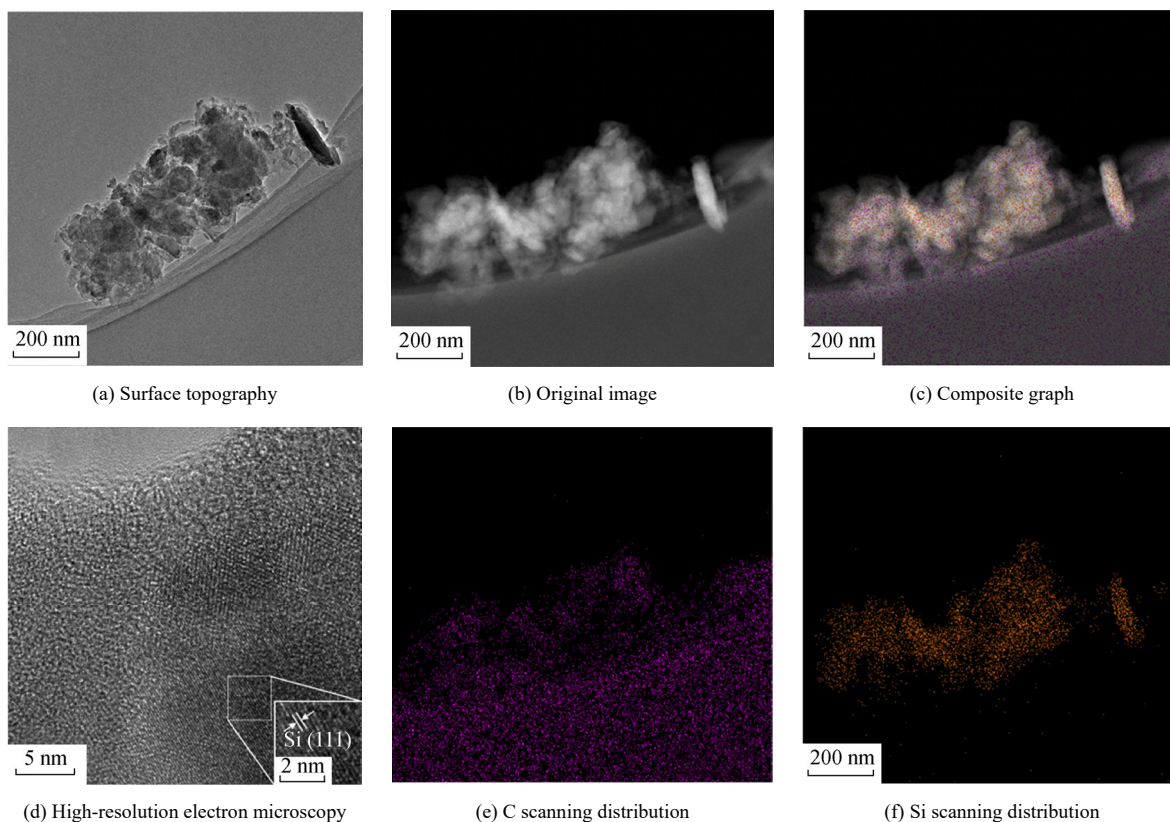


图 5 多孔结构 Si@PVP/葡萄糖微电子打印硅基负极材料的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of porous Si@PVP/glucose microelectronic printed silicon-based anode

图 6 为多孔结构 Si@PVP/蔗糖硅基负极材料的 TEM 照片。由图 6a 的形貌照片可见, 颗粒表面同样呈现出许多的微孔结构, Si 很好地包裹住了 C, 形成了 Si@C 的结构。图 6b 为高分辨 SEM 照片, 可以看出 Si 均匀分布, 其中的 Si 晶面的晶面间距为 $d=0.312\text{ nm}$ 。图 6b、图 6c、图 6e 和图 6f 为 EDS 面扫元素分布图, C 元素和 Si 元素的分布较为均匀,

C 元素也能完整的包裹的 Si。

通过对 2 种结构的微电子打印硅基负极材料的 TEM 照片进行对比和分析发现, 相比于 Si@PVP/葡萄糖结构的电极, Si@PVP/蔗糖结构的电极在形成微孔结构的过程中 C 元素对 Si 的包裹更加完整, 这使得 Si@PVP/蔗糖结构的电极在充放电过程中能够尽量避免应力不均, 电极结构开裂等问题。

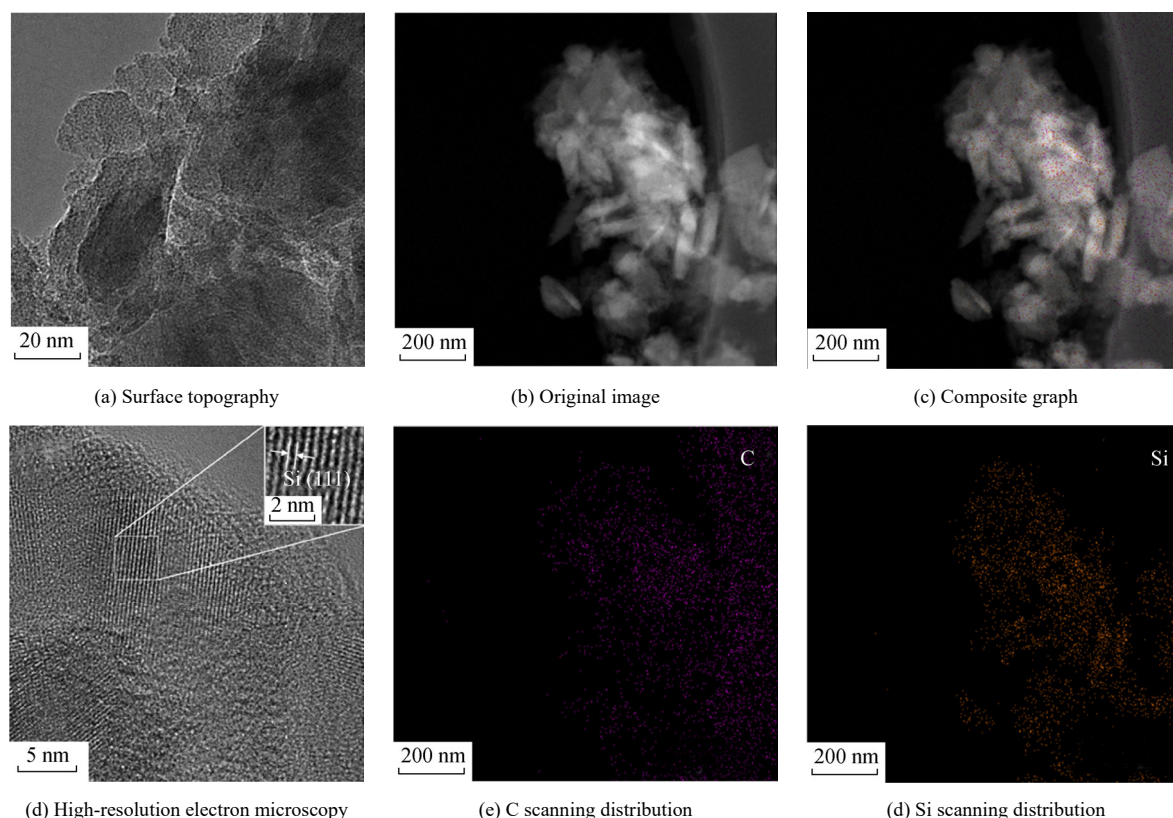


图 6 多孔结构 Si@PVP/蔗糖微电子打印硅基负极材料的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of porous Si@PVP/sucrose microelectronic printed silicon-based anode

2.2 电化学性能分析

图 7 为 Si@PVP/葡萄糖、Si@PVP/蔗糖负极材料的恒流-恒压充电恒流放电循环性能图。电池在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下充电至 3 V 。Si@PVP/葡萄糖电极的首次充放电比容量分别为 $1655\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1380\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 相应的首周 Coulombic 效率(FCE)为 83.4%。Si@PVP/葡萄糖电极在经过 100 次循环后, 容量由初始的 $1437\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减至 $1095\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保留率为 76%。Si@PVP/蔗糖电极的首次充放电比容量分别为 $1455\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1260\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 相应的 FCE 为 86.6%。Si@PVP/蔗糖电极经过 100 次循环后, 容量由初始的 $1310\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 衰减至 $970\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保留率为 74%。

相比之下, 2 种结构的电极都有较低的 FCE。

FCE 较低是因为一维纤维结构具有较大的比表面积, 在首次反应会在所有的表面反应生成固体电解质界面膜(SEI)^[23-25]。Si@PVP/葡萄糖和 Si@PVP/蔗糖电极第 1 圈循环结束后, 第 2 圈的 Coulombic 效率提高至 97%和 98%, 随后均保持在 98%附近。这是由于 Si@PVP/葡萄糖和 Si@PVP/蔗糖结构能防止硅颗粒和电解液的接触, 从而减少硅颗粒的失活。

图 8 为使用倍率性能测试 2 种电极在大电流密度下的性能对比图。在大电流密度的工况下, 电极容量也发生变化。所设置的电流密度分别为 0.1 、 0.2 、 0.5 、 $1.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

当电流密度增大时, Si@PVP/葡萄糖电极由 $1256\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (5 次)到 $1233\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (15 次), $936\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (25 次), $716\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (35 次), 容量损

失率为 43.0%。当电流密度恢复为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 容量由 $1229 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (10 次) 恢复至 $1197 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (45 次), 容量恢复率为 97.4%; Si/PVP/蔗糖电极从 $1169 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (5 次) 到 $1050 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (15 次), $943 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (25 次), $714 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (35 次), 容量损失率为 38.9%。

当电流密度恢复为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 容量 $1155 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (10 次) 恢复至 $1052 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (45 次), 容量恢复率为 91%。对比发现, Si@PVP/葡萄糖电极的容量恢复率较高, 这说明其更适合在不同倍率工况下切换工作。而 Si@PVP/蔗糖电极的高倍率容量损失较少, 说明其适合在大电流密度下工作。

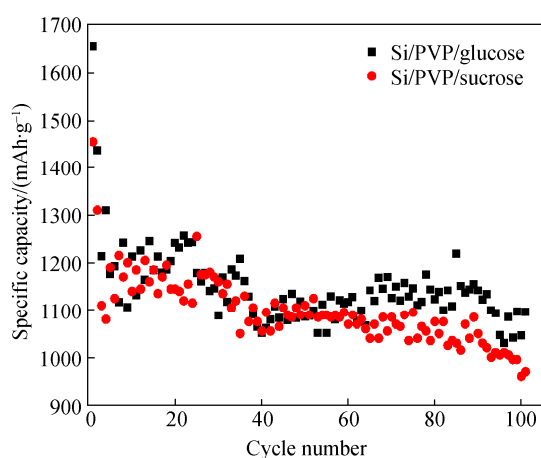


图 7 Si@PVP/葡萄糖、Si@PVP/蔗糖电极的循环性能对比图
Fig. 7 Cycle performance comparison of Si @ PVP / glucose and Si @ PVP/sucrose electrodes

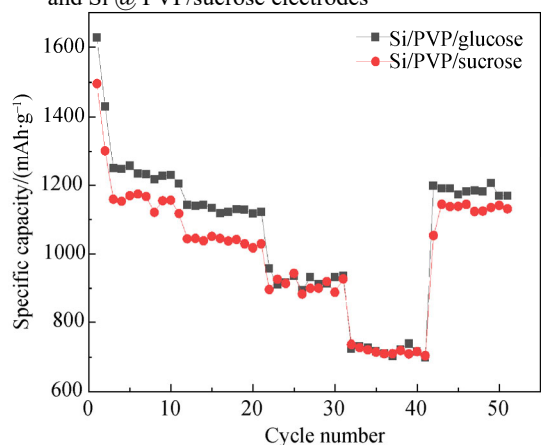
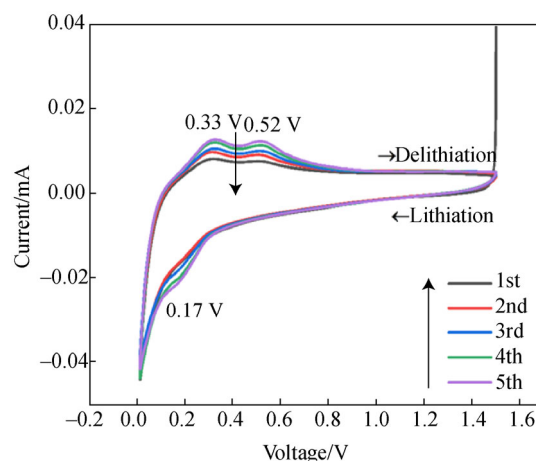


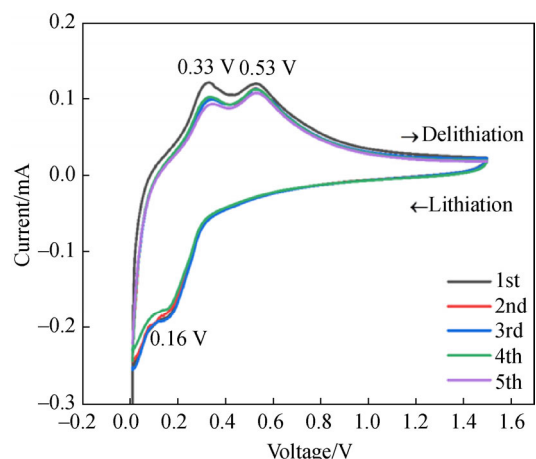
图 8 多孔 Si@PVP/葡萄糖、Si@PVP/蔗糖电极的倍率性能对比图
Fig. 8 Rate performance comparison of porous Si@PVP/glucose and Si@PVP/sucrose electrodes

图 9a 为硅碳电极材料 Si@PVP/葡萄糖的 CV 曲线。材料的脱锂活性在 0.33 V 和 0.52 V 活性最高, 即氧化峰。而嵌锂的过程只在 0.17 V 的位置出现,

说明材料的还原峰在 0.17 V。图 9b 为硅碳电极材料 Si@PVP/蔗糖的 CV 曲线。在 0.33 V 和 0.53 V 处出现了氧化峰, 在 0.16 V 的位置出现还原峰。氧化峰对应于表面无定形碳层的反应, 以及电解液中的有机溶剂、 Li^+ 和 PF_6^- 在形成 SEI 膜过程中所产生的电子转移。对 2 种电极在氧化峰处均出现不重合的现象, 这是电极在前几圈的反应中没有充分活化导致^[26]。



(a) Si@PVP/glucose



(b) Si@PVP/sucrose

图 9 循环伏安曲线
Fig. 9 Cyclic voltammetry

多孔材料由于其较高的孔隙率和较大的比表面积, 使得锂离子在迁移过程中很容易会被电极表面吸附, 从而导致电极在小倍率工作状态下电极的活性电压更接近材料的放电平台电压^[27]。

结合充放电曲线分析发现, Si@PVP/葡萄糖结构的电极更适合在较大电流下放电, Si@PVP/蔗糖结构的电极更适合在小电流状态下活化。

图 10a 和图 10b 分别为 Si@PVP/葡萄糖电极和 Si@PVP/蔗糖电极的比容量-电压图。在 $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

的电流密度下的首次充放电下, Si@PVP/葡萄糖负极的首次放电容量为 $1694 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 比 Si@PVP/蔗糖电极的首次放电容量 $1637 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 高。但 2 种电极的电压平台都较为稳定, 首圈放电电压因 SEI 膜形成的影响, 放电始终处于较低的电压下进行, 而在随后的循环中, 放电电压都逐渐稳定, 说明电极在首圈形成的 SEI 膜都较为完整。

图 11 为 Si@PVP/葡萄糖和 Si@PVP/蔗糖电极在循环前的交流阻抗谱。2 个交流阻抗谱均由单个高频区半圆和低频区的斜线构成。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。

通过比较高频区的 2 个半圆直径, 可比较出 Si@PVP/葡萄糖的阻抗小于 Si@PVP/蔗糖。

Si@PVP/葡萄糖的电荷转移阻抗较低, 导致电极受扩散影响较小, 所以 Si@PVP/葡萄糖的结构更有利于电子的传导。

为了探究电极在循环后的受损程度, 对循环后的电极做了 SEM 表征, 结果如图 12 所示。Si@PVP/葡萄糖结构的电极整体包覆较好, 孔隙率较高, 裂纹最宽处约 1350 nm 。

Si@PVP/蔗糖电极包覆效果虽然较佳, 但产生了较大的裂纹, 裂纹最宽处超过 2620 nm , 这是 Si@PVP/蔗糖结构电极容量损失较高的主要来源。同时也对应了图 7 电极循环性能的分析, Si@PVP/蔗糖电极在 100 次循环后, 初始容量和容量损失率均低于 Si@PVP/葡萄糖结构的原因。

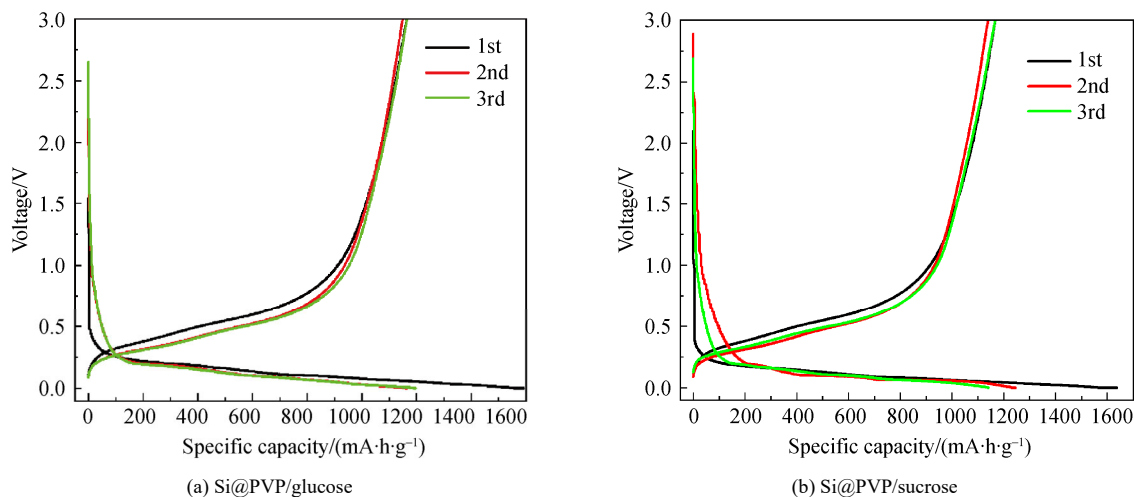
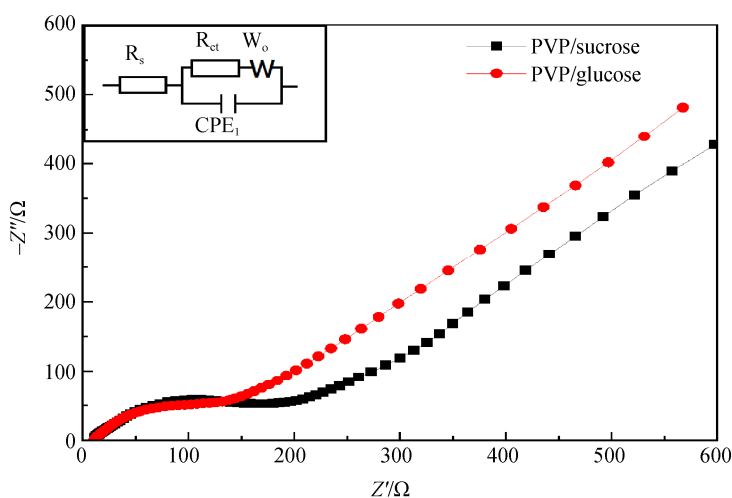


图 10 充放电曲线

Fig. 10 Charge-discharge curve



R_s is the solution resistance; R_{ct} is the charge transfer resistance; W_o is the Warburg impedance coefficient; CPE_1 is the constant phase element; Z' is the real part of the impedance; Z'' is the imaginary part of the impedance.

图 11 Si@PVP/葡萄糖和 Si@PVP/蔗糖电极交流阻抗谱(循环前)

Fig. 11 AC impedance spectra of Si@PVP/glucose and Si@PVP/sucrose electrodes (before cycling)

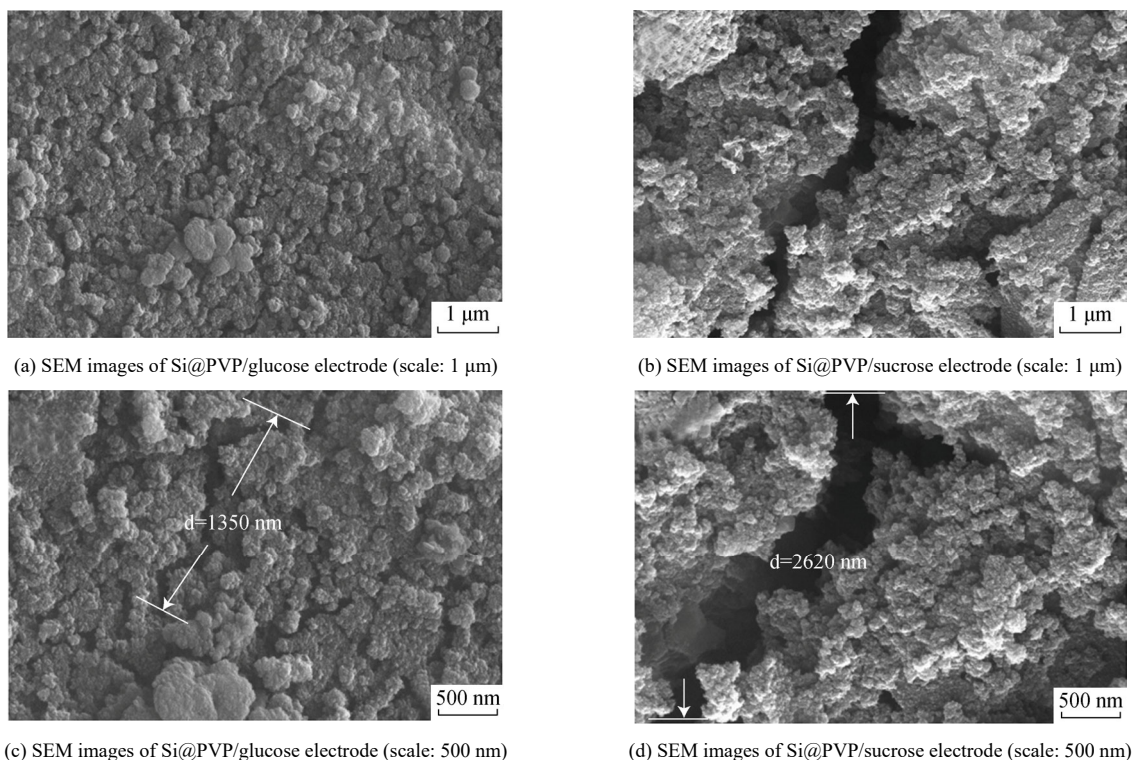


图 12 多孔结构微电子打印硅基负极材料循环后的 SEM 照片

Fig. 12 SEM images of porous structure microelectronic printed silicon-based anode material after cycling

3 结论

使用微电子打印技术制备了多孔 Si@PVP/葡萄糖电极和多孔 Si@PVP/蔗糖电极。并利用材料表征与电化学测试技术对 2 种多孔硅碳负极的制备工艺与材料性能进行了详细的探究, 获得结论如下:

1) Si@PVP/葡萄糖结构电极在电流密度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下首圈比容量为 $1655 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电循环 100 圈后比容量为 $1095 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 可逆容量保持为 97.4%。Si@PVP/蔗糖结构电极在电流密度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下首圈比容量为 $1455 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电循环 100 圈后比容量为 $970 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 可逆容量保持为 91%。

2) 在 100°C 时, 2 种材料中的乙醇和结合水完全气化, 形成多孔结构, 为硅颗粒的膨胀提供了空间。在 600°C 时 PVP、葡萄糖和蔗糖发生碳化, 形成碳骨架并对硅颗粒形成了有效包覆, 进一步限制硅颗粒的体积膨胀。多孔结构和碳骨架的协同作用可以最大程度减小电极开裂和降低充放电过程中硅的体积效应, 提升了电极的电化学稳定性。

3) Si@PVP/葡萄糖结构的电极间隙较小, 且孔隙分布很均匀, 所以几乎不影响锂离子的扩散。并且在 100 次循环后, 纤维电极几乎没有出现开裂和破碎等现象。而 Si@PVP/蔗糖结构电极 100 次循环

后电极开裂严重。因此, Si@PVP/葡萄糖结构电极的承受膨胀内应力能更强, 循环保留率更高。

参考文献:

- [1] GONZÁLEZ I, PILO J, TREJO A, et al. Sodium effects on the electronic and structural properties of porous silicon for energy storage[J]. *Int J Energy Res*, 2022, 46(7): 8760–8780.
 - [2] ZHAO W B, ZHAO C H, WU H, et al. Progress, challenge and perspective of graphite-based anode materials for lithium batteries: A review[J]. *J Energy Storage*, 2024, 81: 110409.
 - [3] LI S Q, WANG K, ZHANG G F, et al. Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: Current status and perspectives[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(23): 2200796.
 - [4] SCHMIDT H, JERLIU B, HÜGER E, et al. Volume expansion of amorphous silicon electrodes during potentiostatic lithiation of Li-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2020, 115: 106738.
 - [5] TAREQ F K, RUDRA S. Enhancing the performance of silicon-based anode materials for alkali metal (Li, Na, K) ion battery: A review on advanced strategies[J]. *Mater Today Commun*, 2024, 39: 108653.
 - [6] NAWAZ S, KHAN Y, ABDELMOHSEN S A M, et al. Polyaniline inside the pores of high surface area mesoporous silicon as composite electrode material for supercapacitors[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(27): 17228–17236.
 - [7] ESMIZADEH S, CABRAS L, SERPELLONI M, et al. A review on modeling of nucleation and growth of Li dendrites in solid electrolytes[J]. *J Energy Storage*, 2024, 97: 112897.
 - [8] 李少为, 袁华栋, 罗剑敏, 等. 氟化无机材料在金属锂负极中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9): 2322–2333.
- LI Shaowei, YUAN Huadong, LUO Jianmin, et al. *J Chin Ceram Soc*,

- 2023, 51(9): 2322–2333.
- [9] ZHOU P, JIANG Z A, LI Y, et al. Sulphur-template method for facile manufacturing porous silicon electrodes with enhanced electrochemical performance[J]. *Chin Chem Lett*, 2024, 35(8): 109467.
- [10] ZHAI J G, HUANG Y C, WEI Y J. Core-shell structured $\text{SiO}_2@\text{C-Sn/SnO}_2$ nanosphere as an anode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2024, 30(2): 689–695.
- [11] ZHUANG Z L, ZHANG F M, ZHOU Y N, et al. Brittle star-like nanoweb modified carbon cloth synthesized by self-templated hollow zeolitic imidazolate framework-8 for stable Li metal anodes[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 30: 101192.
- [12] XIA M, LI Y R, ZHOU Z, et al. Improving the electrochemical properties of $\text{SiO}@C$ anode for high-energy lithium ion battery by adding graphite through fluidization thermal chemical vapor deposition method[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(2): 1950–1959.
- [13] BAO W D, ZHAO L Q, ZHAO H J, et al. Vapor phase infiltration of ZnO quantum dots for all-solid-state PEO-based lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 43: 258–265.
- [14] ZUKALOVÁ M, PITŇA LÁSKOVÁ B, MOCEK K, et al. Electrochemical performance of Sol-gel-made $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anode material for Na-ion batteries[J]. *J Solid State Electrochem*, 2018, 22(8): 2545–2552.
- [15] GUILLOT A, GIAUME D, SUVOROVA A, et al. Synthesis of lithium conducting titanium phosphates by the Sol-gel process[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2024, 111(2): 336–346.
- [16] WANG L B, MEI T, LIU W Q, et al. Low temperature chemical synthesis of silicon nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Mater Chem Phys*, 2018, 220: 308–312.
- [17] YOON N, YOUNG C, KANG D, et al. High-conversion reduction synthesis of porous silicon for advanced lithium battery anodes[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 391: 138967.
- [18] 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]. 河南大学, 2018.
- LI Yaru. Preparation of silicon/carbon composite fibers by electrospinning and study on the properties of lithium ion batteries[D]. Kaifeng: Henan University, 2018.
- [19] MEI J, QIU Z, GAO T, et al. Insights into the conductive network of electrochemical exfoliation with graphite powder as starting raw material for graphene production[J]. *Langmuir*, 2023, 39(12): 4413–4426.
- [20] BALA KRISHNA A, 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.
- [21] SARODE K K, CHOUDHURY R, MARTHA S K. Binder and conductive additive free silicon electrode architectures for advanced lithium-ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2018, 17: 417–422.
- [22] LIN Z Y, SHAO G, LIU W, et al. *In-situ* TEM observations of the structural stability in carbon nanotubes, nanodiamonds and carbon nano-Onions under electron irradiation[J]. *Carbon*, 2022, 192: 356–365.
- [23] 卢微, 王子豪, 赵安顺, 等. 弹性聚合物固态电解质界面膜保护金属锂负极 [J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52 (07): 2187–2196.
- LU Wei, WANG Zihao, ZHAO Anshun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(7): 2187–2196.
- [24] XUAN Z, PIING L, ZHHI H T, et al. FEC additive for improved SEI film and electrochemical performance of the lithium primary battery [J]. *Energies*, 2021, 14 (22): 7467–7467.
- [25] 李宛峡, 李新鹏, 陈亚威, 等. 锂金属负极固体电解质界面膜的理解与改性策略[J]. *科学通报*, 2024, 69(10): 1298–1314.
- LI Wanxia, LI Xinpeng, CHEN Yawei, et al. *Chin Sci Bull*, 2024, 69(10): 1298–1314.
- [26] SANGEETHA S, KRISHNAMURTHY G, FORO S, et al. Energy storage applications of cobalt and manganese metal–organic frameworks[J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2020, 30(11): 4792–4802.
- [27] 刘贵阳, 郭俊明, 王宝森, 等. 低温熔盐燃烧法合成 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05$) 及其电性能[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(8): 1397–1400.
- LIU Guiyang, GUO Junming, WANG Baosen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(8): 1397–1400.

Preparation and Performance Study of Porous Glucose/Sucrose-based Silicon Anode Materials

ZHANG Dianping, XU Dengming, WANG Zuo, CHEN Qi, FENG Chen, LIN Wenfeng
(School of Mechanical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Extended Abstract

Introduction Porous silicon-based anode materials with their high theoretical specific capacity (*i.e.*, approximately $4200 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) and unique porous structure have a promising application potential in the field of lithium-ion batteries. Their porous structure provides effective buffering space for the significant volume change (*i.e.*, 300%) of silicon during charging and discharging, effectively mitigating material pulverization and maintaining the integrity of the electrode structure, thereby enhancing battery cycle stability and Coulombic efficiency, and greatly increases the utilization rate and conductivity of active materials, thus enhancing the energy density of lithium-ion batteries. However, despite the enormous application prospects of porous silicon-based anode materials, their high preparation costs, low initial Coulombic efficiency, and capacity fade after long-term cycling remain some critical factors restricting their commercialization.

To address these issues, recent studies mainly focus on nanostructure design, composite material development, electrolyte optimization, and large-scale preparation techniques. The emergence of silicon-carbon composite materials, which embed silicon

nanoparticles into a porous carbon matrix, can construct a good conductive network, effectively improving material conductivity, and further enhance the buffering capacity for silicon volume changes, significantly improving battery cycle stability and rate performance. In this paper, a porous silicon-carbon layered silicon-based composite was prepared as an anode material. In addition, the electrochemical performance of this material was also investigated.

Method In the preparation process, silicon nanopowder was first uniformly dispersed with a mixed solvent of deionized water and anhydrous ethanol, and then sonicated under ultrasound to ensure uniform dispersion of silicon nanopowder. Subsequently, PVP (polyvinylpyrrolidone) and glucose/sucrose were added to the dispersed suspension as a pore-forming agent and two carbon sources, and stirred at room temperature to form a uniform precursor sol. The two precursor sols, *i.e.*, Si/PVP/glucose and Si/PVP/sucrose, were placed into the ink cartridges of a microelectronic printer, and the gels were uniformly printed onto copper foil by a 3D printing technology. Finally, the carbon-containing substances in the electrode were completely reduced to amorphous carbon after vacuum drying and carbonization treatment. Note that different carbon sources (*i.e.*, glucose and sucrose) released different amounts of gas during the carbonization process, leading to subtle changes in the electrode structure and subsequently affecting its electrochemical performance.

The prepared electrode materials were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and other characterization techniques.

Results and discussion The results show that larger pores with a uniform pore distribution exist in Si@PVP/glucose structure, and the electrode exhibits minimal cracking after charging and discharging cycles, demonstrating the superior mechanical stability and resistance to expansive internal stresses. In contrast, the pore distribution of Si@PVP/sucrose is relatively uneven, and the electrode exhibits greater cracking after cycling, leading to a decrease in cycle stability and electrochemical performance. These results demonstrate that the Si@PVP/glucose structure electrode exhibits a greater ability to withstand expansive internal stresses and has a higher cycle retention rate. The electrochemical performance tests further validate the superiority of the Si@PVP/glucose composite material. After 100 cycles of charging and discharging, the specific capacity of the Si@PVP/glucose electrode reaches $1095 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, with a reversible capacity retention rate of 97.4%, while the specific capacity of the Si@PVP/sucrose electrode is only $970 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, with a reversible capacity retention rate of 91.0%. It is indicated that the Si@PVP/glucose composite material has significant advantages in optimizing the performance of porous silicon-based anode materials, particularly in improving cycle stability and rate performance.

Conclusions This study prepared a porous silicon-carbon layered silicon-based composite (*i.e.*, Si@PVP/glucose) as an anode material, and the performance was optimized. The results showed that the Si@PVP/glucose electrode material exhibited a greater ability to withstand expansive internal stresses and had a higher cycle retention rate. The electrochemical performance tests further validated the superiority of the Si@PVP/glucose material. It is indicated that this porous silicon-based anode material could have a promising application potential in the field of energy storage and conversion for high-energy-density and long-life batteries.

Keywords lithium-ion battery; silicon-based anodes; porous materials; electrospinning