

静电纺丝法制备 Si/C 复合负极材料及其性能表征

屈超群¹, 王玉慧², 姜涛², 别晓非²

(1. 吉林师范大学 功能材料物理与化学教育部重点实验室, 四平 136000; 2. 吉林大学 物理学院, 新型电池物理与技术教育部重点实验室, 长春 130012)

摘 要: 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为高分子聚合物配体, 采用静电纺丝法制备了 Si/C 复合负极材料。利用 PVP 高温烧结形成的碳作为体积缓冲骨架, 有效地解决了硅在循环过程中的体积膨胀和粉化问题。采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)和扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的晶体结构及微观形貌进行了研究。结果表明, 材料整体呈纤维状分布, 纤维直径 300 ~ 400 nm, Si 粒子以“麦穗状”均匀地分布在由无定形碳构成的纤维上。电化学测试结果表明, 复合材料首次充放电的不可逆容量为 294.9 mAh/g, 是由于电极与电解液界面间固态电解质(SEI)膜的形成所致。另外, 复合材料在低倍率(0.1C、0.2C 和 0.5C)和高倍率(1.0C 和 2.0C)下均具有较高的库伦效率及较好的循环稳定性。

关 键 词: 锂离子电池; Si/C 复合负极; 静电纺丝; 纳米纤维

中图分类号: TM912 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Si/C Composite Anode by Electrostatic Spinning Method

QU Chao-Qun¹, WANG Yu-Hui², JIANG Tao², BIE Xiao-Fei²

(1. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China; 2. Key Laboratory of Advanced Batteries Physics and Technology, Ministry of Education, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Si/C composite anode material was successfully fabricated by an electrospinning method using PVP as macromolecule polymer collocation. The carbon derived from sintering PVP at high temperature plays a role in buffering size skeleton of silicon, which can effectively improve the volume expansion and pulverization problem of silicon at charge-discharge. The structure and morphology of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum (Raman) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the distribution of composite material is fibrous with diameter in the range of 300–400 nm. A “wheat like” structure is formed by Si particles distributed on the amorphous carbon fibers. The electrochemical test demonstrates that the irreversible capacity at first charge-discharge process is 294.9 mAh/g, which is due to the formation of solid electrolyte interface (SEI) film between the electrode and electrolyte. In addition, this composite material has very high coulombic efficiency and excellent cycle stability, both at a low (0.1C, 0.2C and 0.5C) and high (1.0C and 2.0C) rates.

Key words: lithium-ion battery; Si/C composite anode; electrostatic spinning; nanofibers

锂离子电池以能量密度高、循环寿命长和对环境友好等优点正在逐步取代镍氢电池, 成为最有

收稿日期: 2013-05-02; 收到修改稿日期: 2013-06-14

基金项目: 吉林大学博士研究生交叉学科科研资助计划(2011J015)

PhD. Candidates Interdiscipline Research Project of Jilin University (2011J015)

作者简介: 屈超群(1982—), 女, 博士, 讲师. E-mail: chaoqun-530@126.com

前途的储能装置。特别在最近几年,随着新能源汽车、便携式电子产品的高速发展,锂离子电池得到了更广泛的关注和更为深入的研究。负极材料是锂离子电池的重要组成部分,它直接影响着电池的能量密度、循环寿命和安全性能等关键指标。未来的锂离子电池负极材料必须向高容量方向发展,才能解决现有电池能量密度低的问题。硅材料是一种具有超高比容量(理论容量 4200 mAh/g)的负极材料^[1],是传统碳系材料容量的十余倍,且放电平台与之相当,因此被视作下一代锂离子电池负极材料的首选。然而,纯硅在充放电过程中会发生巨大的体积变化(体积膨胀率 300%),导致其粉化^[2],进而影响到电池的安全性。另一方面,纯硅的电子导电率较低,很难提升锂离子电池的大电流充放电能力。针对上述两方面问题的传统解决方案是:将硅与碳进行复合,进而制备出 Si/C 复合材料,利用碳作为硅粉在充放电过程中的缓冲骨架和导电桥梁^[3-4]。

纳米尺寸的电极材料通常具有优异的电化学性能,这是因为较小的颗粒尺寸可以缩短 Li^+ 离子的传输距离,提高材料的循环性能,较大的比表面积可以增加电极与电解液的接触机会,提高充放电倍率^[5]。静电纺丝技术是一种常用的获得连续纳米结构材料的制备方法,其核心是使带电高分子溶液或熔体在静电场中流动和变形,然后经溶剂挥发或熔体冷却而固化,得到纤维状物质。静电纺丝方法制备的纳米纤维通常具有很小的尺寸和直径,且比表面积较高,纤维分布均匀,纤维间还能形成很好的空隙结构。因而,通过这种方法制备的电极材料具有非常出色的电化学性能^[6-7]。

基于此,本工作以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为高分子聚合物配体,同时添加少量纳米硅粉,通过静电纺丝方法制备具有纤维网状交错结构的 Si/C 复合材料。利用纯硅的高容量特性提高负极材料的放电容量,PVP 高温烧结过程中产生的碳作为体积缓冲骨架,并利用 PVP 的吡咯烷酮环的羰基与硅产生缩合作用^[8],防止纳米硅粉粒子大规模团聚和分布不均匀。纤维间的空隙可作为膨胀缓冲区域,有效解决硅负极在循环过程中的体积膨胀和粉化问题。同时,还对 Si/C 复合负极材料的物理及电化学性能进行了表征和分析。

1 实验部分

1.1 材料的制备

首先将PVP粉末(分子量15000)加入到乙醇溶液

中,配置成浓度为0.5 kg/L的溶液,然后再按照硅粉与PVP质量比1:5的比例加入纳米硅粉(平均粒径 35 nm),室温下磁力搅拌10 h后超声分散30 min,形成均一稳定的前驱体溶液。

前驱体溶液加入到DT-200型静电纺丝机(Dalian Dingtong)的注射器中,针头孔径0.8 mm,通过推进泵控制注液速度为0.4 mL/h进行静电纺丝。纺丝电压15 kV,接收板为18 μm 铝箔,接收距离17 cm,湿度控制在30% ~ 50%之间。所得纺丝前驱体在马弗炉中以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至230 $^{\circ}\text{C}$ 预氧化30 min,然后置于通有氩气保护的管式炉中650 $^{\circ}\text{C}$ 烧结7 h,随炉冷却后即得Si/C复合材料。

1.2 材料物理性能表征

材料的物相分析使用日本理学公司的D-MAX 2200型粉末X射线衍射仪(XRD, Cu靶, $K\alpha$ 射线),扫描区间为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$,扫描速率为 $0.02^{\circ}/\text{min}$ 。采用日立(HITACHI)公司的SU-8020型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察材料的形貌,加速电压为10 kV。使用Acton SpectraPro 2500i型光谱仪进行拉曼Raman光谱收集,输出功率10 mW,波长532 nm,扫描范围 $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。材料的碳含量采用美国TA公司的SDTA851E型热力学分析仪进行测量。

1.3 材料电化学性能表征

采用所合成的Si/C复合材料作为活性物质,聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,乙炔黑作为导电剂制备电极片。首先将活性物质、PVDF和乙炔黑按照质量比92:5:3的比例混合,再加入适量的丙酮,室温下搅拌24 h,所得浆料均匀地涂覆在厚度为15 μm 的铜箔上,然后置于110 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥12 h,得正极极片。采用金属锂片作为负极,Celgard 2500型三层膜作为隔膜,1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)/碳酸二乙酯(DEC)(体积比1:1:1)溶液作为电解液,在充满氩气的手套箱中(MIKRO-UNA,水氧含量均小于 1×10^{-6})组装成两电极的模拟电池。

采用武汉蓝电(Land)公司的CT2001A型充放电测试仪对模拟电池进行循环及倍率性能测试,充放电范围是0 ~ 3.0 V。交流阻抗(EIS)采用上海辰华仪器CH10061B型电化学工作站进行测量,扫描频率为1 mHz ~ 1 MHz,交流振幅为5 mV。阻抗参数通过Zview 3.0软件对交流阻抗数据进行拟合获得。

2 结果和讨论

2.1 结构分析

图1展示了Si/C复合材料的XRD图谱。从图中可以看出,材料衍射峰强度较高,峰形尖锐,表明其

结晶性良好。与标准卡片(PDF#27-1402)对比后发现, 材料衍射峰归属于立方晶系, 空间群为 $Fd\bar{3}m$ 的 Si 特征峰, 晶胞参数 $a = b = c = 0.357 \text{ nm}$ ^[9-10]。但材料在 $2\theta = 18^\circ \sim 28^\circ$ 处出现了一较大的宽化弥散峰, 该弥散峰是典型的非晶石墨峰, 为无定形碳峰, 是 PVP 在惰性气体下发生裂解时所形成的。通过对材料进行碳含量分析, 间接计算出材料中 Si 的含量为 21.6%。XRD 图谱中并没有发现其它杂质峰, 表明 Si 经过 650°C 的高温热处理后并未发生氧化反应, 也没有形成高温下极易产生的 SiC 杂质相, 说明热处理工艺未对 Si 本身的结构产生影响, 仍具有电化学储锂/脱锂能力。

为了进一步了解 Si/C 复合材料中碳的存在形式, 对材料进行了 Raman 测试, 结果如图 2 所示。图中 515 cm^{-1} 附近的较强峰可归结为结晶 Si 的拉曼振动峰, 来自于具有 Γ_{25} 对称性三重简并的一阶光学声子(TO)散射^[11-12]。在 1357 和 1594 cm^{-1} 附近的两个强度较强振动峰主要为碳的拉曼振动。根据高斯方法可以将这两个峰拟合为四个峰, 分别位于 1343 、 1377 、 1584 和 1612 cm^{-1} 。其中, 在 1377 cm^{-1} 附近较

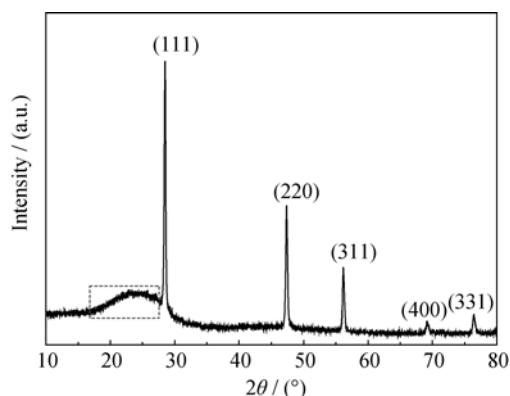


图 1 Si/C 复合负极材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the Si/C composite anode material

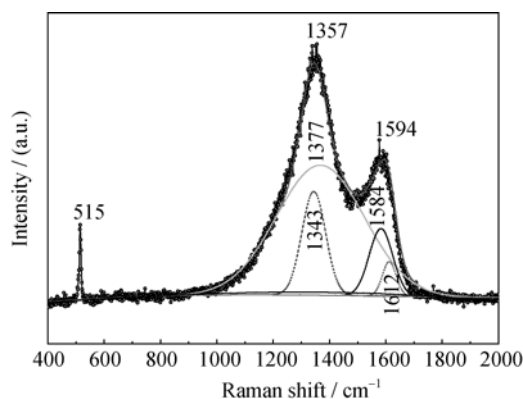


图 2 Si/C 复合负极材料的拉曼扫描图谱

Fig. 2 Raman scattering spectrum of the Si/C composite anode material

宽振动峰为 D 峰, 反映的是石墨的无序振动模式, 即非晶石墨振动; 在 1584 cm^{-1} 附近的振动峰为 G 峰, 反映的则是结晶石墨的 E_{2g} 振动模式^[13]。

通过 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 可以定性地分析材料中不同形式碳的比例。 $I_D/I_G = 1.3$, 说明 Si/C 复合材料中大部分碳(57%)为非晶石墨相, 仅有 43% 左右的结晶石墨相。事实上, 这些结晶石墨相也并非完全都是长程有序的, 它们大多以无规则的方式进行排列^[13], 这也与 XRD 图谱中观察到碳峰是无定形碳衍射峰的结果一致。

2.2 形貌分析

图 3 展示了 Si/C 复合材料的 SEM 照片。可以看出材料具有纤维状形貌, 纤维直径约为 $300 \sim 400 \text{ nm}$, 且较为弯曲。纤维上分布着“麦穗状”白色亮点, 该亮点即为硅单质颗粒。纤维间呈交错的网状分布, 形成了大量空隙, 该空隙也为材料在后续的电化学充放电过程中提供了充足的缓冲空间。此外, 较小直径的纤维在充放电过程中可以缩短 Li^+ 离子在材料内部的扩散距离, 有利于提高材料的倍率性能。

Si/C 复合材料之所以能够形成上述形貌的主要机理为: PVP 与纳米硅粉溶于乙醇并搅拌后形成了均一稳定且具有一定粘度的悬浊液。该悬浊液加入到静电纺丝装置的注射器后, 在高压电场的作用下, 带电的 PVP 液滴在针尖 Taylor 锥顶点处被加速, 液滴克服表面张力形成喷射细流, 细流在喷射过程中乙醇蒸发, 最终落在接收铝箔上, 形成了类似非织造布状的 PVP 纤维。纤维经过预氧化和烧结后 PVP 分子结构中的 H、O、N 及部分 C 元素形成 H_2O 、 NO_2 和 CO_2 等无机物蒸发, 最终转变为无定形碳, 因此形貌变得弯曲、纤细。此时硅粉并未发生任何反应, 以“麦穗状”形态均匀地分布在纤维上, 这可能是由于纳米尺寸的硅粉发生了较小的团聚。

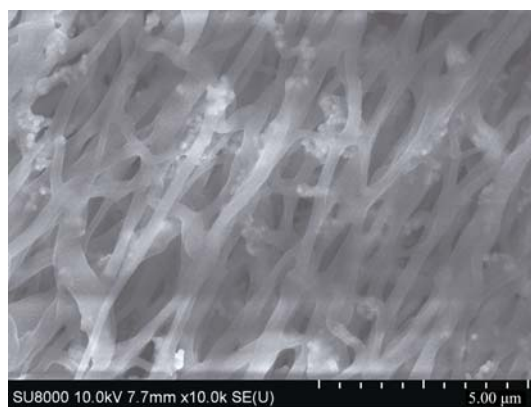


图 3 Si/C 复合负极材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of the Si/C composite anode material

2.3 电化学性能分析

图4为Si/C复合负极在0.1C倍率下的充电(硅/锂去合金化)和放电(硅/锂合金化)曲线。从图中可以看出,材料首次充电存在一个0.45 V电压平台,与纯硅的电化学行为相似,且与文献[14]结果一致。首次放电平台主要位于0.2 V以下,是由于硅/锂合金化过程中形成 Li_xSi 相所致。材料首次充放电容量分别为861.9和1156.8 mAh/g,库伦效率74.5%,不可逆容量为294.9 mAh/g。这主要归因于:硅/锂合金化过程中部分Si发生了不可逆的相转变;在0.2~0.8 V电压区间, Si与电解液的直接接触导致在电极与电解液界面间发生副反应,形成了固态电解质(SEI)膜,从而消耗了电解液中部分的活性 Li^+ 离子^[15-16]。

经过一次循环后,材料的第2次放电容量为811.4 mAh/g,库伦效率94.1%,不可逆容量基本消失。第2次循环时材料的充放电曲线开始逐渐变得平滑,没有出现明显的电压平台,可能是由于循环过程中Si主体呈现出无定形状态^[17]。随后的第10和20次循环曲线也几乎与第二次循环曲线重合,且在第20次循环时材料的放电容量仍能够维持在783.2 mAh/g,相对于第2次放电容量仅衰减了3.4%,表明电极电解液界面间具有良好的电化学动力学兼容性^[15]。

图5是Si/C复合负极材料在0.1~2.0C倍率下的库伦效率和循环性能曲线。从图中可以看出,材料在0.1C倍率时的放电容量一直维持在800 mAh/g左右,是传统石墨负极放电容量的两倍多,显示出高容量特性。当充放电倍率提高到0.2C和0.5C,且各经过10次循环后,材料的放电容量分别为709.1和623.9 mAh/g,相当于0.1C倍率时放电容量的88.6%和78.0%。进一步提高充放电倍率(1.0C),材料的放电容量为430.2 mAh/g,经过10次循环后容量衰减至404.1 mAh/g,平均每次循环仅衰减0.6%,倍率性能出色。恢复充放电倍率至0.1C后,材料放电容量为736.1 mAh/g,与材料初始容量相当。再次变换充放电倍率至更高的2.0C时,材料的放电容量仍然能够维持在346.3 mAh/g,且经过10次循环后容量几乎无衰减。材料这种能够在较大电流变化幅度下保持良好电化学性能的特性,具有非常重要的实际应用价值。

另外,材料在不同充放电倍率下的库伦效率一直能够维持在90%以上(首次循环除外),这主要是由于首次循环后电极表面已形成良好的SEI膜,且电池内部各反应体系较为稳定所致。Si/C复合材料较好的循环和倍率性能主要归结于材料具有非常均一的尺寸以及较规整的纤维结构,这些都是提高材料电化学性能的关键因素。

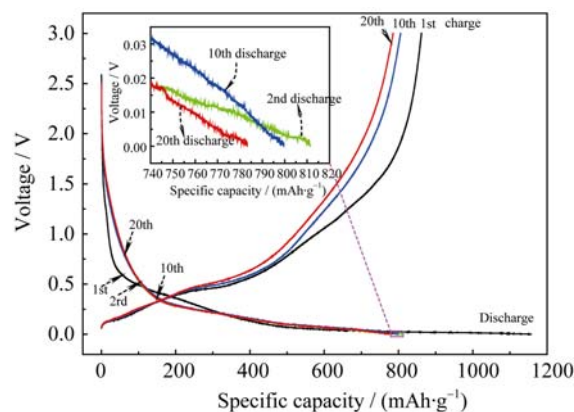


图4 Si/C复合负极材料在0.1C倍率下的充放电曲线
Fig. 4 Charge-discharge potential profiles of the Si/C composite anode material at 0.1C

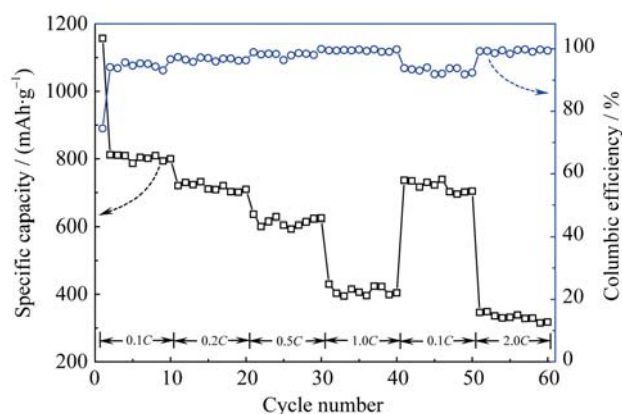


图5 Si/C复合材料在不同倍率下的库伦效率和循环曲线
Fig. 5 Cycle performance and columbic efficiency of the Si/C composite anode material at different rates

图6为Si/C复合负极材料在不同充放电状态下的电化学交流阻抗图谱,表1是采用插图所示等效电路对交流阻抗进行拟合的结果。从图6(a)中可以看出,材料在开路和首次放电到0.8 V状态时阻抗曲线均包含三个部分,即:高频区阻抗曲线与实轴形成的一个非常小的截距,表示整个电池的体电阻 R_e ;中高频区的一个准半圆,表示电荷转移电阻 R_{ct} 和双电层电容CPE;低频区的一条准斜线,表示Warburg阻抗 W ,反映的则是 Li^+ 离子在体材料内部的扩散过程^[18]。

开路状态时电池具有非常大的电荷转移电阻(2020.1 Ω),这是由于此时电池内部并未发生电化学反应,各体系均未得到活化,电荷转移较为困难所致。而当电池首次放电到0.8 V时,电极以及电解液等活性单元开始得到活化,电荷转移明显降低,并且该活化过程一直持续到随后的半次循环(第一次充电到0.8 V)。

电池继续放电至0.2 V(图6(b)),阻抗曲线高频区出现一较大准半圆,该半圆即为固态电解质(SEI)

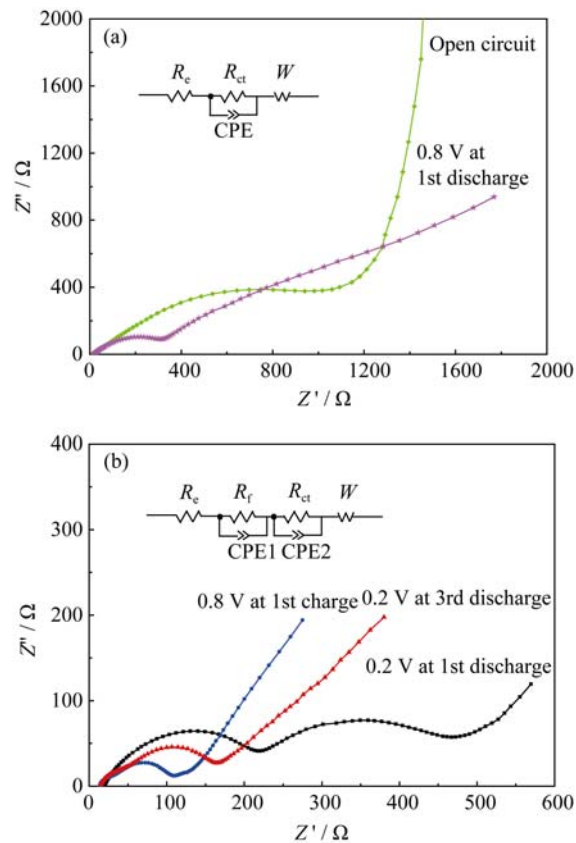


图 6 Si/C 复合负极材料在不同充放电状态下的电化学阻抗及等效电路图
Fig. 6 Nyquist plots and equivalent circuits of the Si/C composite anode material at different states of charge-discharge

表 1 材料在不同充放电状态下的交流阻抗拟合结果
Table1 Fitting results for Nyquist plots of the Si/C composite anode material at different states of charge-discharge

State of charge-discharge	R_e/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
Open circuit	14.3	—	2020.1
0.8 V at 1st discharge	18.4	—	393.7
0.2 V at 1st discharge	18.2	231.1	363.1
0.8 V at 1st charge	12.6	35.2	95.9
0.2 V at 3rd discharge	14.0	47.4	162.6

膜的电阻(R_f)和电容(CPE1)^[18], 这是由在一定电压下电极与电解液接触发生副反应引起的, 同时也是材料首次充放电具有较大不可逆容量的主要原因。结束首次放电, 电池充电至 0.8 V, SEI 膜电阻有较大降低, 可能是由于 Li^+ 离子的反复移动使得 SEI 膜变得疏松多孔或部分发生溶解引起的。两次循环后(第三次放电到 0.2 V)SEI 膜电阻并未明显增加, 表明电极电解液界面已基本趋于稳定, SEI 膜良好。此时电荷转移电阻有所增加是因为随着循环的进行越来越多的 Li^+ 离子嵌入到电极材料中, Li^+ 离子之间的库仑排斥力增大, 使得电荷迁移变得困难, R_{ct} 增大^[19]。另

外, 在整个充放电循环过程中体电阻 R_e 一直维持在十几欧姆左右, 说明电池体系较为稳定, 有利于循环性能的提高。

3 结论

本研究文采用静电纺丝法制备了直径约为 300~400 nm 的 Si/C 复合纳米纤维, Si 粒子以“麦穗状”形态均匀地分布在纤维上。PVP 高温裂解产物大部分以非晶的无定形碳纤维形式存在, 且纤维间存在大量空隙, 为 Si 在充放电过程中的体积膨胀与收缩提供了必要的缓冲空间。复合材料在 0.1C 倍率下进行循环, 放电容量一直能够维持在 800 mAh/g 左右。当倍率提高到 1.0C 和 2.0C 时, 材料的放电容量分别可达 430.2 和 346.3 mAh/g, 且各经过 10 次循环后衰减较低, 展示了出色的倍率和循环性能。交流阻抗测试结果表明, 造成首次不可逆容量损失的主要原因是 SEI 膜的形成, 因此, 如果能够有效控制好 SEI 膜的形成与长大可显著提高材料的充放电效率和循环稳定性。

参考文献:

[1] Boukamp B A, Lesh G C, Huggins R A, *et al.* All-solid lithium electrodes with mixedconductor matrix. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**(4):725-729.

[2] Besenhard J O, Yang J, Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 1997, **68**(1): 87-90.

[3] Morita T, Takami N. Nano Si cluster-SiO_x-C composite material as high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(2):A425-A430.

[4] Wolf H, Pajkic Z, Gerdes T, *et al.* Carbon fiber silicon nanocomposites for lithium-ion battery anode by microwave plasma chemical vapor deposition. *J. Power Sources*, 2009, **190**(1): 157-161.

[5] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Mater.*, 2005, **4**(2): 366-377.

[6] SUN Ke, LU Hai-Wei, LI Da, *et al.* Electrospun manganese oxides nanofibers electrode for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(2): 357-360.

[7] YU Zhen-Jun, WANG Yan-Li, DENG Hong-Gui, *et al.* Synthesis and electrochemical perfomance of SnO₂/graphene anode material for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 515-520.

[8] Yin B, Ma H, Wang S, *et al.* Electrochemical synthesis of silver

- nanoparticles under protection of poly (N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem.B*, 2003, **107**(34): 8898–8904.
- [9] Shen X Y, Mu D B, Chen S, *et al.* Si/mesoporous carbon composite as an anode material for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2013, **552**(5): 60–64.
- [10] Saint J, Morcrette M, Larcher D, *et al.* Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon-carbon composite. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**(11): 1765–1774.
- [11] TAN Yan, TANG Yuan-Hong, PEI Li-Zhai, *et al.* The study on raman spectra of Si nanowires. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(4): 725–729.
- [12] Tsu R, Shen H, Dutta M, *et al.* Correlation of Raman and photoluminescence spectra of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1): 112–114.
- [13] Julie C M, Zaghib K, Mauger A, *et al.* Characterization of the carbon coating onto LiFePO_4 particles used in lithium-batteries. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(6): 0635111–0635117.
- [14] Wang M S, Fan L Z, Huang M, *et al.* Conversion of diatomite to porous Si/C composites as promising anode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, **219**(1): 29–35.
- [15] Yang X L, Zhang P C, Wen Z Y, *et al.* High performance silicon/carbon composite prepared by in situ carbon-thermal reduction for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2010, **496**(1/2): 403–406.
- [16] Wang G X, Ahn J H, Yao J, *et al.* Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**(7): 689–692.
- [17] Zheng Y, Yang J, Wang J L, *et al.* Nano-porous Si/C composites for anode material of lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(19): 5863–5867.
- [18] Shin H C, Cho W I, Jang H, *et al.* Electrochemical properties of the carbon-coated LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion secondary batteries. *J. Power Sources*, 2006, **159**(2): 1383–1388.
- [19] WANG Jin, CHENG Xue-Lian, WANG Zi-Gang, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of highly dispersed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nano-crystalline as anode material for lithium secondary batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(3): 235–241.