

文章编号: 1000-5862(2014)03-0290-05

电纺自支撑空穴硅碳纳米纤维 在高性能锂离子电池阳极材料中的应用

赵丹, 刘书武, 彭信文, 胡 唤, 侯豪情*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 硅纳米颗粒(SiNPs)加入到聚丙烯腈(PAN)/DMF溶液中混合均匀,通过静电纺丝、预氧化及碳化过程制备得到包含SiNPs的碳纤维膜(CNFs),然后经过HF酸处理形成自支撑空穴状硅碳纳米纤维膜(H-Si-CNFs),直接用作锂离子电池的阳极材料.通过SEM、TEM和XRD等对复合材料的形貌、结构和组成进行表征分析,并运用充放电测试仪对电池循环性能以及储能机理进行研究.结果表明这种H-Si-CNFs电极具有良好的循环性能,其中含10%硅粒子的H-Si-CNFs在 $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电,首次可逆容量达到了 $607\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过40次循环后的容量保留率仍有92%.

关键词: 锂离子电池; 阳极; 硅碳材料; 静电纺丝; 空穴结构

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

0 引言

近年来,随着人口的增加、不可再生资源的减少,提高了人们对资源充分利用的意识,推动了新能源的飞速发展.锂离子电池由于具有较高的能量密度、优良的循环性能、低的记忆效应、使用范围广泛以及小的自放电等特点,引起了科技工作者的广泛兴趣^[1-3].作为锂离子电池负极材料,石墨由于其良好的循环稳定性已经广泛用于商业化锂离子电池中.但由于其比容量较低(理论容量 $=372\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),对电解液的选择性较高,容易引起溶剂的共插入导致结构的破坏,且其高倍率充放电的性能较差,限制了石墨材料在混合动力电动车和插电式混合动力车方面的应用^[4].硅材料因其具有较高的理论容量($4\,200\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、较低的嵌脱锂电压($<0.5\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)以及与电解液的反应活性较低,同时拥有较高的存储量(地壳中第二)等优势成为瞩目的研究对象.然而,硅在脱锂和嵌锂过程中会发生形态的转变,由晶态转变成无定型状态^[5],并伴随着体积的膨胀而引起结构的破碎(体积膨胀 $>400\%$),从而引起电池容量随循环的进行而衰减^[6-7].

为解决此问题,人们对其进行了多项研究.其中主

要有:(i)低维度结构^[8];(ii)合金化结构;(iii)壳核结构^[9];(iv)非金属掺杂;(v)非晶硅材料的利用^[9-10]等.例如,Liu Nian等^[12-16]在用硅作为锂离子电池阳极材料时,通过改变硅形态制备缓解体积膨胀的粘结剂等方法使阳极的循环特性得到很大程度的改善.

为了缓解硅在充放电过程中因体积膨胀而导致材料粉化、结构坍塌、与电极脱离,进而引起电极导电性变差的问题,本文采用静电纺丝技术并结合HF酸缓慢刻蚀硅的原理制备了自支撑空穴状硅碳纳米纤维,取得了较好的效果.实验结果表明:添加质量分数为10%硅纳米颗粒的H-Si-CNFs在 $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒流充放电的首次可逆容量达到 $607\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过40次循环后仍保留 $561\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100次循环后依然保留 $300\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量.说明这种含硅纳米纤维材料具有良好的容量保留性能.

1 实验部分

1.1 实验器材

聚丙烯腈(PAN, $M_w = 300\,000$,长春应化所);纳米硅颗粒(SiNPs,纯度 $\geq 99.5\%$,上海水田,100 nm);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,国药集团化学试剂有限公司);氢氟酸(HF,质量分数为40%,天

收稿日期: 2014-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(21174058)资助项目.

通信作者: 侯豪情(1958-),男,江西鄱阳人,教授,博士,主要从事高分子纳米材料研究.

津福晨化学试剂厂); 乙醇溶液(95%, 天津福晨化学试剂厂)。

管式炉(上海实验电炉厂); X-射线衍射仪(Cu K_α radiation, Siemens D 5000, 德国); 扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200, 美国); 透射电子显微镜(TEM, JEOL Ltd. 日本); 充放电测试仪(Lanhe, 武汉); 电化学工作站(CHI660D, 上海辰华); 热天平(TG, HTG-3, 北京恒久科学仪器厂); 手套箱(IL-2GB, Innovative technology 美国)。

1.2 自支撑 H-Si-CNFs 电池的制备

1.2.1 Si-PAN 聚合物溶液 分别取 0.11、0.23、0.53、0.90 g 纳米硅纳米颗粒加入到质量分数为 3.50% 的聚丙烯腈/DMF 溶液中(在此混合溶液中 SiNPs 占聚丙烯腈和 SiNPs 总物质的质量分数分别为 5.00%、10.00%、20.00%、30.00%)。

1.2.2 Si-CNFs 复合材料制备 运用静电纺丝技术将本文 1.2.1 节混合溶液在电场强度为 $55 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 的电场中进行电纺丝, 得到的纳米纤维用低速旋转的滚筒接收。所得含有 SiNPs 纳米颗粒的聚丙烯腈纳米纤维膜在 60°C 真空条件下烘干除溶剂。然后置于管式炉中依次进行预氧化(室温, $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温到 230°C 保持 3 h); 以及退火冷却后炭化处理(室温, $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温到 800°C 停留 1.5 h, N_2)。退火冷却取出, 得到 Si-CNFs。

1.2.3 H-Si-CNFs 材料制备 将本文 1.2.2 节得到的 Si-CNFs 剪裁成 1.2 cm^2 大小圆薄片浸入质量浓度为 40% 的 HF 溶液中, 静置 2 h, 然后用体积浓度为 95% 的乙醇溶液洗涤 3 次, 置于 60°C 真空烘箱中干燥。

1.3 电极制备和电化学测试表征

1.3.1 电池组装 将本文 1.2.3 节制备的 1.2 cm^2 薄片直接用做电极片, 在 120°C 真空干燥 8 h 后放入氩气手套箱(H_2O 体积浓度 $< 10^{-6}$, O_2 体积浓度 $< 10^{-6}$) 组装成纽扣电池: 金属锂为对电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6 \text{ EC} : \text{DMC} : \text{EMC} = 1 : 1 : 1$ (体积比) 电解液, Celgard 2300 隔膜, CR 2025 电池壳。

1.3.2 电池测试范围 采用 Land 电池测试系统进行恒流充放电测试, 电流设置为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 截止电压设置为 $0.01 \sim 1.5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ 。

1.3.3 CV, EIS 测试 组成锂为对电极的半电池, 使用 CHI660D 电化学工作站测试, CV 电化学窗口设置为: 扫描速率 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电位扫描范围 $0 \sim 1.2 \text{ V}$; EIS 测试在 $0.1 \sim 100 \text{ kHz}$ 频率下, 使用振幅为 5 mV (室温)。

2 结果与讨论

2.1 电极材料形貌和组成分析

图 1 是不同纳米硅含量的 Si-CNFs 电镜图像和不同纳米硅含量的 H-Si-CNFs 透射电镜图像, a、b、c、d 分别代表不同含量 SiNPs 静电纺丝碳化后的扫描电镜图像。由图分析可知, 实验中添加的硅颗粒越多, 碳化后, 纤维上暴露出来的硅颗粒也会越多, 这会直接影响整个电极的电化学性能。因此, 采用 HF 酸浸泡碳化后的纤维膜, 使外部暴露出来的 SiNPs 减少, 同时纤维内部的硅因缓慢反应形成部分空穴(利用纤维在除溶剂和长时间预氧化和碳化过程中挥发出有机溶剂并形成小的气孔, HF 酸能很好地渗透进纤维内部与硅纳米颗粒发生缓慢反应(如图 2 所示)。e、f 分别为质量分数为 10%、30% 硅纳米颗粒的 H-Si-CNFs 的透射电子显微镜图片, 图片显示空穴核壳结构存在于纤维内部。XRD 数据图(见图 3)亦表明随着添加的硅纳米粒子含量增加, 碳化后裸露在

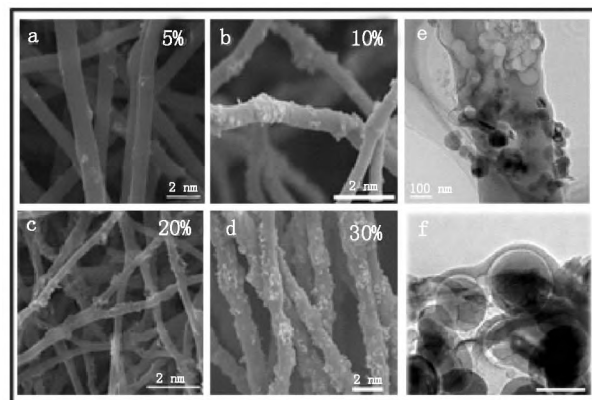


图1 不同含量的 Si-CNFs 电镜图像和 H-Si-CNFs 透射电镜图像

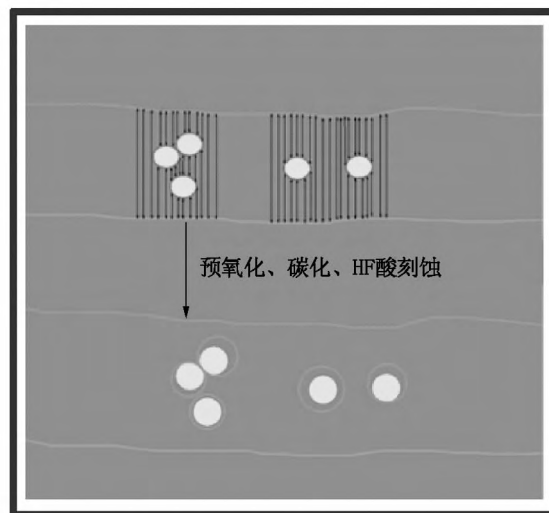


图2 电纺纤维 HF 酸刻蚀、预氧化、碳化处理后形成空穴的机理

纤维外面的硅越来越多. 其中质量分数大于 20% 硅含量的 H-Si-CNFs 电极片表现出晶体硅的特征峰尤为明显, 晶体硅的 (111)、(220)、(311)、(331)、(511) 峰都有明显显示^[17], 代表晶体硅的存在(对比标准卡片 JCPDS 5-0565). 选择质量分数为 20% 的硅碳纤维复合纤维经 HF 酸刻蚀后, 电极表面硅的特征峰明显减弱(由于对质量分数为 30% 的 Si-CNFs 浸入 HF 后仍有较明显的衍射峰, 处理效果不是很明显, 在此不作比较), 与 SEM 和 TEM 图像表征相吻合, 进一步验证了图 2 所阐述的猜想.

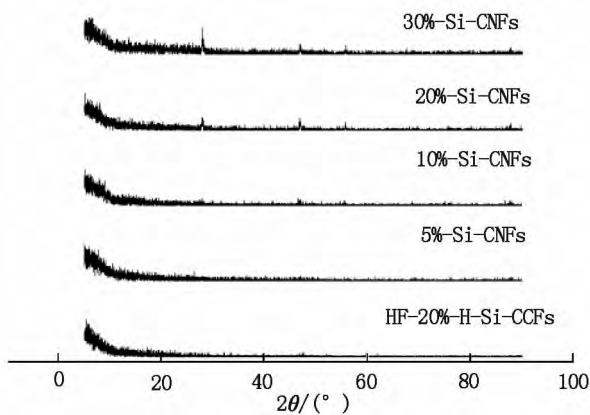


图3 不同含量 Si-CNFs 中的对比, 以及 HF 酸刻蚀后的对比 XRD

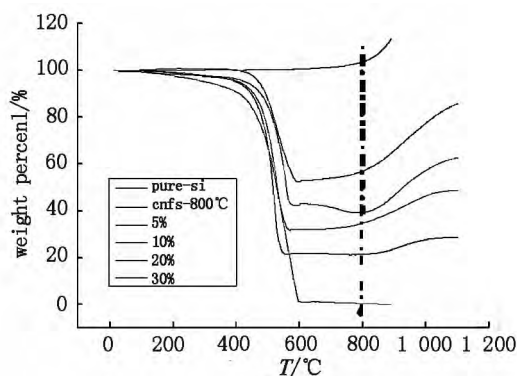


图4 热重曲线分析不同含量 H-Si-CNFs 组成

H-Si-CNFs 成分分析时, 忽略了纳米纤维在预氧化和碳化过程中碳纤维材料中有机物的变化和损失, 导致实际硅含量与添加量有所区别. 根据 $W_{Si} \times m\% Si + W_{CNFs} \times m\% CNFs = W_{H-Si-CNFs}$ (其中 W 代表失重率, m 代表物质组分在复合材料中的质量分数, $m\% Si, m\% CNFs$ 相加等于 1) 粗略计算复合材料中硅含量^[18]. 以空气为载气, $10^\circ C \cdot min^{-1}$ 的条件升温到 $1100^\circ C$ 进行热重分析. 以 $800^\circ C$ 各物质的失重率计算, 得到添加质量分数为 5%、10%、20%、30% 的硅纳米颗粒对应的 H-Si-CNFs 复合材料中硅含量占整个电极的质量分数的计算值分别为 21.36%、34.70%、39.35%、56.91%.

2.2 H-Si-CNFs 电极电化学性能研究

图 5 ~ 图 7 是关于 H-Si-CNFs 电极和金属锂组成的半电池的电化学性能数据图, 其中图 5 是不同含量 H-Si-CNFs 充放电循环性能与容量及库伦效率对比图. 以整个电极质量为活性物质质量, 对半电池系统经行 $100 mA \cdot g^{-1}$ 恒电流充放电测试(测试得出的数据同样以整个电极质量为活性物质质量计算), 测得的 30% H-Si-CNFs 可逆容量最高能达到 $1620.00 mAh \cdot g^{-1}$. 若按电极中硅实际含量理论分析: 以 30% H-Si-CNFs 电极为例, 经 $56.91\% \times 4200.00 mAh \cdot g^{-1} + (100\% - 56.91\%) \times 372.00 mAh \cdot g^{-1}$ 计算, 得整个电极的理论容量为 $2550.51 mAh \cdot g^{-1}$. 以整个电极为活性材料的首次放电容量利用率为 $1620.00 / 2550.51 \times 100\% = 63.52\%$ 依次类推, 其 20%、10%、5% H-Si-CNFs 组成的半电池系统中整个电极的利用率分别为 80.37%、88.77%、78.68%. 由于添加 5% H-Si-CNFs 纤维表面比较平滑, 纤维直径约为 $1 \mu m$, 很少有 SiNPs 暴露在纤维表面, 而在发生嵌锂过程中, 嵌锂深度有限, Li 很难嵌入到纤维里面与硅纳米粒子反应, 所以其利用率较低. 然而随着添加的硅颗粒增多, 在碳化的时候随碳化温度的升高较容易发生纳米颗粒表面外析^[19], 且分布较多, 比较容易得到利用. 而含量达到 20% 时, 其利用率下降, 是因为其纤维直径相对较粗, 单位体积的硅含量增加, 而嵌锂深度有限, 导致 SiNPs 的利用率减小, 整个电极的利用减小. 30%、20%、10%、5% H-Si-CNFs 组成的半电池首次库伦效率依次为 79.42%、78.92%、60.48%、56.70%. 可以看出随着硅的含量增加, 其首次库伦效率增加, 但 SiNPs 作为负极材料对锂离子电池循环性能影响较为严

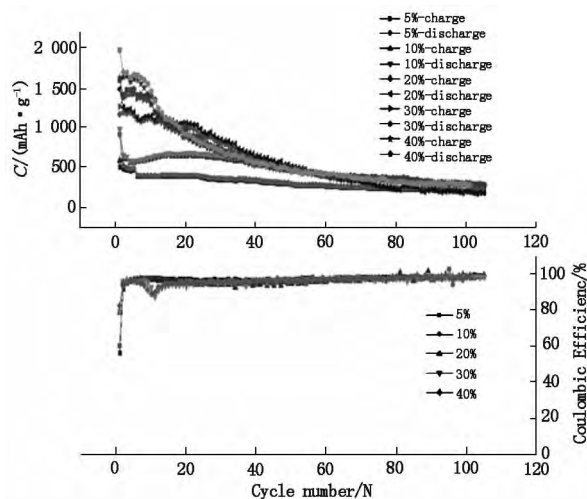


图5 不同含量 H-Si-CNFs 充放电循环性能与容量及库伦效率对比图($0.01 \sim 1.5 V$, $100 mA \cdot g^{-1}$, Versus Li^+ / Li , 室温)

重^[20]. 综上所述, 加入 10% 质量分数硅纳米颗粒制备得到的 10% H-Si-CNFs 复合材料, 用于锂离子电池性能最佳. 其首次可逆容量达到 $607 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 40 次循环后保留有 $561 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 100 次循环后依然保留有 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量.

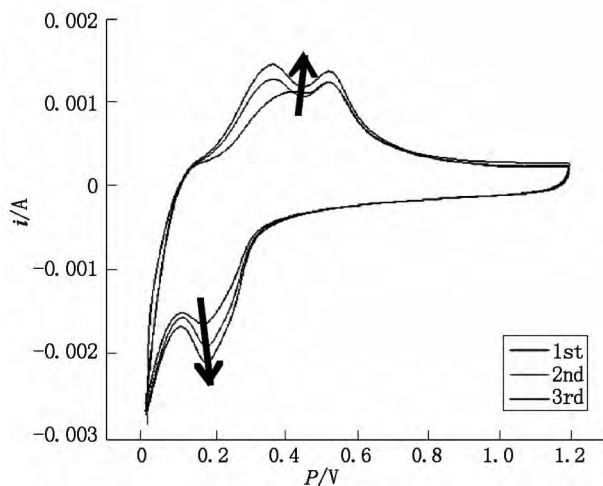


图6 10% H-Si-CNFs 1st 2nd 3rd 循环伏安曲线 (versus Li^+/Li , 室温)

在图6、图7中, 10% H-Si-CNFs 电极组成的半电池系统经循环伏安和交流阻抗的测试, 进一步分析其反应机理. 从图6中 1st 3rd 循环伏安曲线可以看出在 0.2 V 处出现的还原峰一直存在. 这代表硅在首次嵌锂过程中发生了不可逆相变, 由晶态变成非晶态的过程. 循环中氧化还原峰电流逐渐变大, 对应着充电和放电的反应过程. 随着去合金化/合金化反应的进行, SiNPs 逐渐膨胀破裂, 在这样的往复收缩过程中, 内部的硅颗粒暴露出来, 发生新的反应. 因此, 其峰电流增加^[21], 与其容量循环曲线相对应. 图7表示不同截止电压下的交流阻抗图谱 (在充放电之前 2.38 V 开路电压下进行恒流放电, 到截止电压恒压). 由图7看出, 当电压在 0.4 ~ 2.38 V 时, 电池高频区阻抗主要由接触内阻 R_0 决定在 190 ~ 200 Ω 之间, 变化不大. 低频区由于电解液中痕量的水还原造成的电阻变化, 随着截止电压的增加, 电荷传递电阻 R_{ct} 变大, 曲线斜率增加, 近似垂直于 Z' 表现为阻塞电池特性. 0 ~ 0.4 V 时, 由于 0.2 V 时发生了 Li/Si 合金化反应, 所以其电压降低, 整体电阻 R 变大, 且 $R_0 (U=0.4 \text{ V}) < R_0 (U=0.2 \sim 0 \text{ V})$. 由 $R = R_0 + R_f$ (形成 SEI 膜的电阻, 在形成 SEI 膜过程中, R_f 变大), 得到其 R_0 值减小与图片及循环伏安曲线相吻合^[4, 22]. 同时证实了, 伴随着充放电的进一步加深, 新的硅纳米颗粒逐渐暴露出来, 仍会导致容量的衰减. 相比纳米硅、导电剂和 PVDF 粘结剂^[23] 直接作锂离子电池阳极材料, 本实验取得了较为优秀的结果, 但是仍旧不能改变硅容量容易退变的整体趋

势, 需要进一步改善.

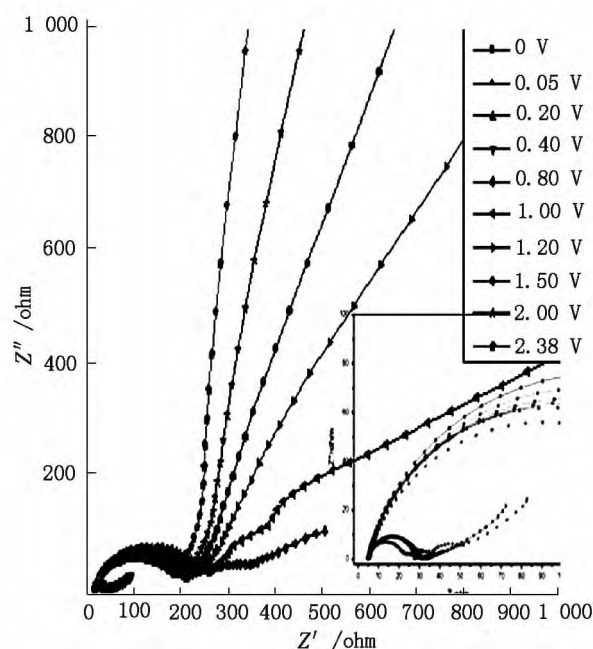


图7 10% H-Si-CNFs 不同截止电压下的 Nyquist 图谱 (versus Li^+/Li , 室温)

3 总结

综上所述, 利用 HF 酸与碳纳米纤维中硅缓慢反应的作用, 并结合静电纺丝技术实现连续的网状纤维结构, 使其形成自支撑空穴硅碳复合纤维网络结构材料, 缓解充放电过程中硅体积的膨胀, 得到了较好的实验结果. 添加质量分数为 10% SiNPs 碳纤维在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 对其充放电 100 次循环后可逆容量仍保留有 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环效率 $> 98\%$, 说明其具有良好的容量性能与循环性能.

4 参考文献

- [1] Armand M. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451: 652-657.
- [2] Tarascon J M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414: 359-367.
- [3] 简绍菊, 胡晓葵, 邹燕, 等. 高强度聚酰亚胺/Ag 复合纳米纤维的制备与表征 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(1): 1-4.
- [4] 吴宇平, 等. 锂离子电池: 应用与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [5] Obrovac M N. Reversible cycling of crystalline silicon powder [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(2): A103-A108.
- [6] Wang Jian. The development of silicon nanocomposite materials for Li-ion secondary batteries [J]. The Open Mate-

- rials Science Journal 2011 5 (Suppl 1: M5) 228-235.
- [7] Thackeray M M. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of and going beyond lithium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science 2012, 5: 7854-7863.
- [8] Uday Kasavajjula. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells [J]. Journal of Power Sources 2007 163(2) : 1003-1039.
- [9] Su Liwei. Li ion battery materials with core-shell nanostructures [J]. Nanoscale 2011 3: 3967-3983.
- [10] Maranchi J P. High capacity reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters 2003 6(9) : A198-A201.
- [11] Wu Hui. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries [J]. Nano Today 2012 7(5) : 414-429.
- [12] Liu Nian. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes [J]. Nature Nanotechnology 2014(9) : 187-192.
- [13] Liu Nian. Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes [J]. Scientific Reports 2013(3) : 1919-1925.
- [14] Wu Hui. Engineering empty space between Si nanoparticles for lithiumion battery anodes [J]. Nano Letters, 2012 12(2) : 904-909.
- [15] Wu Hui. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control [J]. Nature Nanotechnology 2012 7: 310-315.
- [16] Wang Chao. Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries [J]. Nature Chemistry 2013 5: 1042-1048.
- [17] Fathy M Hassan. Engineered Si electrode nanoarchitecture: a scalable postfabrication treatment for the production of next-generation Li-ion batteries [J]. Nano Letters, 2014 14(1) : 277-283.
- [18] Zhou Xiaosi. Electrospun silicon nanoparticle/porous carbon hybrid nanofibers for lithium-ion batteries [J]. Small, 2013 9(16) : 2684-2688.
- [19] Guo Qiaohui. A composite made from palladium nanoparticles and carbon nanofibers for superior electrocatalytic oxidation of formic acid [J]. Microchimica Acta 2014 181(7/8) : 797-803.
- [20] 赵吉诗. 锂离子电池硅基负极材料研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程 2007 36(8) : 1490-1494.
- [21] Yi Ran. Micro-sized Si-C composite with interconnected nanoscale building blocks as high-performance anodes for practical application in lithium-ion batteries [J]. Advanced Energy Materials 2013 3(3) : 295-300.
- [22] 徐宇虹. 锂离子电池硅负极的失效行为与性能改进 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 2010.
- [23] Wang Jiaqing. Highly reversible lithium storage in Si(core) -hollow carbon nanofibers(sheath) nanocomposites [J]. Nanoscale 2013 5: 2647-2650.

The Preparation of Electrospun Self-Supporting Silicon-Containing Hole Carbon Nanofibers and Their Application in High-Performance Lithium-Ion Battery Anode Materials

ZHAO Dan, LIU Shu-wu, PENG Xin-wen, HU Huan, HOU Hao-qing*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: A self-supporting silicon-containing hole carbon nanofiber membrane(H-Si-CNFs) was obtained by electrospinning a polyacrylonitrile(PAN) /DMF solution containing silica nanoparticles(SiNPs) followed by pre-oxidation, carbonization and HF-treating processing. The H-Si-CNFs are directly used as anode materials for making lithium ion batteries. SEM, TEM and XRD are used to observe and characterize the morphology, structure and composition of the H-Si-CNF composite materials. The energy storage mechanism and cycle performance of the as-prepared H-Si-CNF-based Li ion battery is studied by using charge/discharge tester. The results show that the 10% silicon-containing H-Si-CNFs electrode has an excellent cycle performance at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ charging/discharging, the initial reversible capacity of $607 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and a capacity retention rate of 92% after 40 cycles.

Key words: lithium-ion battery; anode; silicon carbide; electrospinning; hole structure

(责任编辑: 刘显亮)