Hans汉斯

硅/碳纳米纤维复合材料的制备及 电化学性能研究

王云飞

青海大学机械工程学院,青海 西宁

收稿日期: 2025年4月21日; 录用日期: 2025年5月20日; 发布日期: 2025年5月28日

摘要

硅作为一种先进的锂离子电池转换型负极材料,由于其较高的理论容量和储量丰富而被广泛研究。然而, 其实际应用受限于较差的本征导电性和严重的体积变化。在本研究中,通过静电纺丝法合成了具有网状 结构的硅/碳纳米纤维复合材料(Si@CNFs)来解决此问题。在0.1 A g⁻¹的电流密度下,Si@CNFs首次放电 比容量为1094.2 mAh g⁻¹;循环50次后,容量保留为847.4 mAh g⁻¹;在1 A g⁻¹的大电流密度下循环200 次后,仍具有303.3 mAh g⁻¹的容量保留,表现出优异的循环稳定性。优异的性能表现归因于独特的网状 结构为锂离子的快速传输提供了通道,硅颗粒被碳层包覆有助于抑制充放电过程中的体积膨胀,以及提 高复合材料的整体导电性。

关键词

静电纺丝,硅/碳复合材料,锂离子电池

Preparation and Electrochemical Properties of Silicon/Carbon Nanofiber Composite Materials

Yunfei Wang

College of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining Qinghai

Received: Apr. 21st, 2025; accepted: May 20th, 2025; published: May 28th, 2025

Abstract

Silicon has been widely studied as an advanced conversion anode material for lithium-ion batteries due to its high theoretical capacity and abundant reserves. However, its practical application is limited

by poor intrinsic conductivity and severe volume changes. In this study, silicon/carbon nanofiber composites (Si@CNFs) with a reticulated structure were synthesized by electrostatic spinning to address this issue. At a current density of 0.1 A g^{-1} , the first discharge specific capacity of Si@CNFs was 1094.2 mAh g⁻¹; after 50 cycles, the capacity retention was 847.4 mAh g⁻¹; and after 200 cycles at a high current density of 1 A g^{-1} , it still possessed a capacity retention of 303.3 mAh g⁻¹, which exhibited excellent cycling stability. The excellent performance is attributed to the unique mesh structure that provides a channel for the rapid transport of lithium ions, and the coating of silicon particles with a carbon layer that helps to inhibit the volume expansion during charging and discharging as well as to improve the overall electrical conductivity of the composites.

Keywords

Electrospinning, Silicon/Carbon Composite Materials, Lithium Ion Battery

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

目前,锂离子电池仍然是不可缺少的能源存储器件。随着储能技术的快速发展,人们对其提出了便 携耐用的新要求,以及新能源汽车的快速普及,社会各界一直关注其性能能够得到进一步提升。在此背 景下,开发具有高能量密度的锂离子电池已成为当前研究的重点方向,负极材料作为锂离子电池的核心 组成部分,直接影响着电池的能量密度、循环寿命和安全性能。

石墨负极材料具有稳定的循环性能和较低的开采成本仍然是当前社会上主流的负极材料,但其较低的理论比容量(372 mAh g⁻¹)和较差的倍率性能,已经无法满足人们和高新产业对其高能量密度的需求。随着科研人员的不断探索,拥有超高理论比容量(4200 mAh g⁻¹)的硅在众多负极材料中脱颖而出,其不仅 具备较低的嵌锂电位,丰富的资源存储,而且还是一种环境友好型材料[1]-[3]。但是,硅负极材料在充放 电过程中不断地嵌锂脱锂,会发生剧烈的体积变化(≥300%),导致其本征结构的破裂,与电解液不断地发 生反应,最终导致容量快速衰减;此外,硅的本征电导率和锂扩散能力较低,会严重限制其比容量和倍 率性能,使其迟迟不能商业化[4]-[6]。

硅/碳复合材料是解决当前问题的有效策略之一,碳材料可以提供良好的导电性及机械稳定性,缓解 硅的体积膨胀,维持复合材料的结构完整。例如,Liu等人[7]通过回收木质素废料与硅,利用共沉淀法制 备的 Si/C 复合材料,在 0.2 A g⁻¹的电流密度下展示出 1016.8 mAh g⁻¹的初始放电容量,在 100 次循环后 容量保持率为 74.5%; Kong 等人[8]通过静电纺丝和镁热还原的方法合成了项链状碳包覆介孔硅纳米纤 维,在 0.1 A g⁻¹的电流密度下具有 1422.5 mAh g⁻¹的放电容量,在 50 次循环后,容量保持率为 72.5%。

在本研究中,以聚丙烯腈为碳源,通过静电纺丝技术,成功制备 Si@CNFs 复合材料。纳米纤维具有 独特的三维网络结构,包裹硅颗粒缓解其体积膨胀并加快电子传输速率。对 Si@CNFs 复合材料进行结构 表征及电化学性能测试,其展示出更高的首次放电比容量(1094.2 mAh g⁻¹)和更优异的循环稳定性(50 次 循环后容量保留为 847.4 mAh g⁻¹)。

2. 实验部分

2.1. Si@CNFs 复合材料的制备

首先,将 0.3 g 的聚丙烯腈加入 2.7 g 的 N, N-二甲基甲酰胺溶液中,并在 60℃的水浴条件下搅拌 1

h;随后将 0.12 g 的纳米硅粉缓慢加入上述溶液中并持续搅拌 1 h。待含有硅纳米颗粒的溶液冷却至室温 后超声 1 h,获得纺丝前驱液。在静电纺丝箱中,使用针管抽取全部前驱液进行纺丝处理。纺丝的基本条 件为:12 号针头,纺丝距离为 15 cm,收集端的旋转速率为 100 r/min,纺丝电压为 15 kV,推注速率为 1 ml/h。纺丝结束后,将获得的纤维毡在真空干燥箱中 80℃下干燥 12 h。随后在空气气氛下以 5℃/min 的 速率升温至 260℃预氧化 4 h,最后将冷却至室温的样品在氩气气氛下以相同的速率升温至 900℃煅烧 1 h,得到 Si@CNFs 复合材料。

2.2. 半电池的组装

将 Si@CNFs 复合材料、导电炭黑和海藻酸钠按照质量比为 8:1:1 进行研磨,加入去离子水形成浆料 涂覆在铜箔上,作为电池负极。在氩气手套箱内,将正极壳、负极、电解液(商用 LB-015)、隔膜(Celgard 2320)、电解液、正极(锂片)、垫片、弹片和负极壳按从下至上的顺序进行组装。所有组装的半电池在室 温下静置 12 h,以便电解液与极片充分浸润。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

3.1.1. XRD 测试

图 1 为 Pure Si 和 Si@CNFs 的 XRD 图谱。由图可知 Pure Si 和 Si@CNFs 样品在 28.4°、47.3°、56.1°、 69.1°和 76.4°均出现五个明显的特征衍射峰,与硅的标准卡片(PDF#27-1402)相吻合,其分别对应硅的(111)、 (220)、(311)、(400)和(331)晶面,该结果表明 Si@CNFs 复合材料中硅纳米颗粒缺陷较少且以晶体硅的形 式存在,而且没有发现衍射峰的偏移以及杂峰的出现,这表明碳化过程不影响硅的晶体结构[3]。在 23°附 近,Si@CNFs 样品出现一个较为宽展的衍射峰,证明聚丙烯腈热解生成无定形碳。



Figure 1. XRD pattern of Pure Si and Si@CNFs 图 1. Pure Si 和 Si@CNFs 的 XRD 图谱

3.1.2. Raman 测试

为了进一步分析 Si@CNFs 复合材料中碳的结构特征,对 Pure Si 和 Si@CNFs 进行了拉曼光谱分析。 如图 2 所示,光谱中在 510 cm⁻¹和 930 cm⁻¹处分别观察到一个尖锐峰和一个不明显的宽峰,可以归属于硅 的振动模式。值得关注的是,在 1335 cm⁻¹和 1585 cm⁻¹处出现明显的 D 带和 G 带。D 带与碳原子的晶体缺 陷有关,而 G 带则对应着碳原子 sp²杂化的面内伸缩振动[9]。通过计算,Si@CNFs 样品的 D 带与 G 带强 度之比(I_D/I_G)为1.01。这一结果表明在引入硅颗粒并进行热解处理后,复合材料中碳层仍以非晶碳形式存在。



Figure 2. Raman spectra of Pure Si and Si@CNFs 图 2. Pure Si 和 Si@CNFs 的 Raman 图谱

3.1.3. XPS 分析

通过测试 Si@CNFs 的 X 射线光电子能谱(XPS),分析复合材料的表面组成、化学状态和结构信息,结果如图 3 所示。图 3(a)是 Si@CNFs 的 XPS 全谱,可分析出三种主要元素,分别为 Si、C 和 O 元素。如图 3(b)所示,Si 2p 光谱由两个峰组成:在 99.46 eV 处的峰代表典型的 Si-Si 键,在 102.67 eV 处的峰则 是 Si-O 键,与图 3(d)中 530.49 eV 处的 Si-O 键相对应,表明硅颗粒暴露在空气中发生部分氧化。C ls 光谱如图 3(c)所示,处于 284.80 eV 的最强的峰归属于 C-C 键,证实复合材料中的碳主要以无定形碳的形式存在。同时,286.29 eV 和 287.99 eV 处的两个峰分别对应于 C-O 和 C=O 键,其分别与图 3(d)中 532.43 eV 处的 C-O/C=O 键相对应。



Figure 3. (a) XPS spectrum of Si@CNFs and corresponding high-resolution (b) Si 2p, (c) C 1s and (d) O 1s XPS spectra 图 3. Si@CNFs 的(a) XPS 全谱; (b) Si 2p, (c) C 1s 和(d) O 1s 的高分辨图谱

3.1.4. SEM 分析

图 4 为不同放大倍数下 Si@CNFs 的 SEM 图,纳米纤维表面较为粗糙,存在一些小鼓包,这些小鼓包由硅颗粒堆积而成。总体而言,硅颗粒在碳纳米纤维上分布均匀,纤维直径保持在 300 nm~500 nm 之间。其中,碳纳米纤维相互交错堆叠形成的网络结构可以促进离子和电子的快速传输。



Figure 4. SEM images of Si@CNFs at (a) 2000x, (b) 5000x, (c) 10000x and (d) 20000x 图 4. Si@CNFs 在(a) 2000 倍、(b) 5000 倍、(c) 10000 倍和(d) 20000 倍下的 SEM 图

3.1.5. TEM 分析



图 5(a)是 Si@CNFs 的低倍 TEM 图。从图中可以清楚地观察到硅纳米颗粒被一层硬碳包裹,纤维直径大约是 380 nm,与 SEM 图中纤维直径在 300-500 nm 之间描述一致。通过 HR-TEM 图(图 5(b))可以看出属于晶体硅的晶格条纹,测量其晶格间距为 0.31 nm,对应硅的(111)晶面。黄色线条外的区域是 PAN 碳化后形成的碳层,未观察到晶格条纹,表明碳层是无定形碳,与 XRD 结果一致。图 5(c)为 Si@CNFs 的 TEM-EDX 图,可以观测到 O、N、C 和 Si 四种元素均匀的分布在纤维上。其中,N 元素来自 PAN 的热分解,可以产生非本征缺陷,提高碳层的电导率[8]。

3.2. 电化学性能测试

3.2.1. CV 测试

在 0.01~3.0 V 的电压范围内,以 0.1 mV s⁻¹的扫描速率采集了 Si@CNFs 复合材料前五圈的循环伏安 (CV)曲线,结果展示在图 6。在进行首次放电过程时,在 0.42 V 处观察到一个宽的阴极峰,归因于锂离 子参与的不可逆反应,在电极表面形成 SEI 膜,并在随后的循环中消失[7]。在充电过程中,0.35 V 和 0.52 V 附近的两个阳极峰可归因于 Li_xSi 的脱锂过程[10]。在随后的循环中,CV 曲线的形状保持良好,未发 生较大的峰形和峰位变化,表明该负极材料具有良好的可逆性。



Figure 6. CV curves of Si@CNFs 图 6. Si@CNFs 的 CV 曲线

3.2.2. 恒电流充放电测试

图 7 是 Si@CNFs 复合材料在 0.1 A g⁻¹ 电流密度下、0.01~1.5 V 电压范围内前三圈的充放电曲线。 Si@CNFs 的首次循环放电比容量为1094.2 mAh g⁻¹,首次充电比容量为816.8 mAh g⁻¹,库伦效率为74.6%。 相较于第二圈和第三圈,Si@CNFs 的首次放电曲线在 0.7 V 处开始出现一个明显的波动,代表 SEI 膜的 产生。当电压下降至 0.1 V 处出现一个长而平坦的平台,属于电化学行为中典型的锂硅合金化过程[11]。 从前三次充放电曲线可以看出,Si@CNFs 电极在第二次和第三次循环中有着很好的重叠性,表明 Si@CNFs 具有较好的循环稳定性。



Figure 7. Charge-discharge curves of Si@CNFs 图 7. Si@CNFs 的充放电曲线

3.2.3. 循环性能测试

在 0.1 A g⁻¹的电流密度下、0.01~1.5 V 电压范围内测试了 Pure Si 和 Si@CNFs 的循环性能表现,如 图 8 所示。Pure Si 电极尽管拥有最高的初始放电容量,由于在充放电过程中不断地嵌锂和脱锂,造成巨大的体积膨胀,导致其容量快速衰减,循环 10 次后容量仅有 470.4 mAh g⁻¹。显然,Si@CNFs 复合材料由于碳层的包覆,硅颗粒体积膨胀得到缓解,循环性能有着明显的改善,在 50 次循环后的容量保留为 847.4 mAh g⁻¹。



Figure 8. Cycling performance curves at 0.1 A g⁻¹ of Pure Si and Si@CNFs 图 8. Pure Si 和 Si@CNFs 在 0.1 A g⁻¹ 的循环性能图

3.2.4. 倍率测试

图 9 是 Si@CNFs 在 0.1 A g⁻¹ 循环 200 圈后的倍率性能图。Si@CNFs 在 0.1、0.2、0.5、1 和 2 A g⁻¹ 电流密度下的放电容量分别为 616.2、579.4、515.3、433.0 和 212.7 mAh g⁻¹。即使在较高的电流密度下, 电极仍能保持较高的容量,表现出良好的倍率性能。更重要的是,当电流从 2 A g⁻¹切换至 0.1 A g⁻¹时, 电极比容量保持在 588.2 mAh g⁻¹,证明其具有优异的循环性能。



Figure 9. Rate performance after 200 cycles at 0.1 A g⁻¹ of Si@CNFs 图 9. Si@CNFs 在 0.1 A g⁻¹下循环 200 次后的倍率性能

3.2.5. 长循环性能测试

为了进一步验证 Si@CNFs 在大电流密度下的循环性能,在1 A g⁻¹的电流密度下、0.01~1.5 V 电压 范围内进行 200 次循环测试,结果如图 10 所示。Si@CNFs 在循环 200 次后,仍具有 303.3 mAh g⁻¹的放 电比容量,且库伦效率均稳定在 96%以上。这得益于碳纳米纤维网络结构有效地缓冲硅在充放电过程中 的体积膨胀,保证电极的整体稳定性。



Figure 10. Long cycle performance curve at 1 A g⁻¹ of Si@CNFs 图 10. Si@CNFs 在 1 A g⁻¹ 下的长循环性能曲线

3.2.6. EIS 测试

图 11 是 Pure Si 和 Si@CNFs 的交流阻抗谱,测试频率为 10⁵~10⁻² Hz。图像由一个半圆和一条斜线 组成,其中半圆处在中高频区,与等效电路图中的 Rct 相对应,代表着电荷转移电阻,半圆越大电荷转 移电阻越大;处于低频区的斜线则反应了离子扩散行为,与 W1 相对应[12]。对比两条曲线,可以明显的 观察到 Pure Si 的半圆远远大于 Si@CNFs 的半圆,表明 Si@CNFs 拥有更小的电荷转移电阻,具有更强的 导电性。这主要归因于硅与碳纳米纤维的结合形成的三维的导电网络,有效地促进电子的快速传输,提高锂离子的迁移效率。



Figure 11. EIS plots of Pure Si and Si@CNFs 图 11. Pure Si 和 Si@CNFs 的 EIS 图

4. 结论

- (1) 通过静电纺丝法制备的 Si@CNFs,具有独特的网状结构,为锂离子的快速传输提供通道。
- (2) 碳层的包覆可以在充放电过程中抑制硅颗粒的体积膨胀,并且提高材料的整体导电性。

(3) 在 0.1 A g⁻¹的电流密度下, Si@CNFs 首次放电比容量为 1094.2 mAh g⁻¹, 循环 50 次后,容量保 留为 847.4 mAh g⁻¹;在 1 A g⁻¹的大电流密度下循环 200 次后,仍具有 303.3 mAh g⁻¹的容量保留,表现 出优异的循环稳定性。

参考文献

- Zeng, L., Xi, H., Liu, X. and Zhang, C. (2021) Coaxial Electrospinning Construction Si@c Core-Shell Nanofibers for Advanced Flexible Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials*, 11, Article 3454. <u>https://doi.org/10.3390/nano11123454</u>
- [2] Jiang, R., Yuan, H., Wei, X., Wang, H., Shin, H., Lan, J., et al. (2021) Constructing Robust and Freestanding MXene/Si@C Core-Shell Nanofibers via Coaxial Electrospinning for High Performance Li-Ion Batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 5, 8218-8228. <u>https://doi.org/10.1039/d1qm00823d</u>
- [3] Pei, Y., Wang, Y., Chang, A., Liao, Y., Zhang, S., Wen, X., et al. (2023) Nanofiber-in-Microfiber Carbon/Silicon Composite Anode with High Silicon Content for Lithium-Ion Batteries. Carbon, 203, 436-444. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.100
- [4] Zhao, H., Li, J., Zhao, Q., Huang, X., Jia, S., Ma, J., et al. (2024) Si-Based Anodes: Advances and Challenges in Li-Ion Batteries for Enhanced Stability. *Electrochemical Energy Reviews*, 7, Article No. 11. <u>https://doi.org/10.1007/s41918-024-00214-z</u>

- [5] Jin, Y., Zhu, B., Lu, Z., Liu, N. and Zhu, J. (2017) Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery. Advanced Energy Materials, 7, Article 1700715. <u>https://doi.org/10.1002/aenm.201700715</u>
- [6] Toki, G.F.I., Hossain, M.K., Rehman, W.U., Manj, R.Z.A., Wang, L. and Yang, J. (2024) Recent Progress and Chalenges in Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Industrial Chemistry & Materials*, 2, 226-269. <u>https://doi.org/10.1039/d3im00115f</u>
- [7] Liu, W., Liu, J., Zhu, M., Wang, W., Wang, L., Xie, S., et al. (2020) Recycling of Lignin and Si Waste for Advanced Si/C Battery Anodes. ACS Applied Materials & Interfaces, 12, 57055-57063. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.0c16865</u>
- [8] Kong, X., Zheng, Y., Wang, Y., Liang, S., Cao, G. and Pan, A. (2019) Necklace-Like Si@C Nanofibers as Robust Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Science Bulletin*, 64, 261-269. https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.01.015
- [9] Liang, J., Fan, Z., Chen, S., Zheng, S. and Wang, Z. (2021) A Novel Three-Dimensional Cross-Linked Net Structure of Submicron Si as High-Performance Anode for Libs. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, Article 158433. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158433
- [10] Du, J., Ma, J., Liu, Z., Wang, W., Jia, H., Zhang, M., et al. (2022) Fabrication of Si@Mesocarbon Microbead (MCMB) Anode Based on Carbon Texture for Lithium-Ion Batteries. *Materials Letters*, 315, Article 131921. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131921</u>
- [11] Bishoyi, S.S. and Behera, S.K. (2024) Fabrication and Electrochemical Performance of Si-C Composite Nanostructures with SiO₂ Sacrificial Agent for LIB Anode. *Journal of Alloys and Compounds*, 982, Article 173766. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173766</u>
- [12] Wang, Q., Guo, C., He, J., Yang, S., Liu, Z. and Wang, Q. (2019) Fe₂O₃/C-Modified Si Nanoparticles as Anode Material for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **795**, 284-290. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.038</u>