

PA_{ni}/Si/G/C 复合材料的制备及电化学性能

张光辉^{1*}, 沈培康², 桑 革¹, 熊仁金¹

(1. 表面物理化学重点实验室, 四川 绵阳 621907; 2. 中山大学 光电材料与
技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 通过球磨及高温固相法制得了 Si/C 复合材料, 并氧化合成聚苯胺包覆于硅碳复合材料的表面. 采用 XRD、SEM、红外和热重分析观察复合材料形貌、分析样品结构, 循环伏安法和充放电测试表征 PA_{ni}/Si/G/C 电极电化学性能. 结果表明, PA_{ni}/Si/C 复合材料表面覆盖了较为完整的片层状结构的聚苯胺膜, 可逆容量高达 784 mAh·g⁻¹, 50 次周期循环后, 嵌锂容量保持在 690 mAh·g⁻¹.

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 硅; 聚苯胺

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

商品化锂离子电池中主要使用的负极碳材料实际比容量低(约 330 mAh·g⁻¹), 难以满足实用要求^[1].

Si 能与 Li 形成 Li₁₂Si₅ 的硅基合金, 其理论容量为 4200 mAh·g⁻¹, 为传统碳负极材料理论容量的 10 倍^[2]. 然而, Li 嵌入 Si 中形成 Li₁₂Si₅ 合金后, 体积膨胀 3 倍以上, 在锂离子嵌脱过程中, 其体积剧烈变化, 致使电极易变形开裂与失效^[3]. Du 等研究人员^[4]采用球磨法制得小硅颗粒均匀分布于碳载体的硅/热解碳复合材料. Doh 等研究人员^[5]采用化学氧化聚合聚苯胺包覆微米级硅颗粒, 研究发现聚苯胺直接包覆硅颗粒对于材料的电化学性能改善不显著, 而通过高温固相反应使聚苯胺热解形成硅/热解碳复合材料能够有效提升电极的循环寿命和可逆容量. Liu 等研究人员^[6]通过高温固相反应形成硅/热解碳复合材料, 并采用溶有聚苯胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 LiClO₄ 的混合液包覆硅/热解碳负极材料, 经过改性处理的复合材料电极的循环寿命得到有效改善.

本文采用化学氧化聚合掺杂聚苯胺包覆硅/石墨/热解碳复合材料(PA_{ni}/Si/G/C), 以期进一步改善硅基负极材料电极的电化学性能.

1 实 验

1.1 聚苯胺改性硅/石墨/碳复合材料

将 0.2 g 硅粉(微米级)与玛瑙球按 1:10 的料

球比(by mass)置于 100 mL 聚四氟乙烯球磨罐间歇球磨(450 r·min⁻¹, 每球磨 0.5 h 后停止 5 min, 球磨时间 8 h). 而后按 8:2 比 (by mass) 加入石墨和 PVA 密封, 球磨(450 r·min⁻¹, 0.5 h), 将球磨产物移入管式炉, 升温至 900 °C (5 °C·min⁻¹), 恒温(90 min), 降温至 300 °C (10 °C·min⁻¹), 热处理过程通 N₂ 保护, 得 Si/G/C.

取 0.5 g Si/G/C 置于三口烧瓶, 加入 5 mmol 的苯胺和 30 mL 盐酸(1 mol·L⁻¹)的混合溶液中, 搅匀, 加入草酸(6 mmol), 持续搅拌, 通氮气保护. 5 mmol 过硫酸铵溶于 70 mL 盐酸(1 mol·L⁻¹), 并将溶液置于分液漏斗中, 即可滴入有混合溶液的三口烧瓶中, 2 h 滴加完毕, 冰水浴反应 6 h. 产物由 1 mol·L⁻¹ 盐酸、无水乙醇和去离子水充分洗涤, 直至滤液为无色, 置于真空干燥箱(50 °C, 24 h), 即得聚苯胺改性硅碳复合材料 PA_{ni}/Si/G/C.

1.2 仪器与表征

采用日本理学 D/MAX2200 型衍射仪表征样品结构, 电压 35 kV, 电流 25 mA, 扫描步径 0.01°·s⁻¹. 使用日本 JSM-6330F 场发射扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌, 电压 200 kV, 分辨率 1.5 nm. 使用 Nicolet 5700 FT-IR 红外光谱仪测试样品的红外谱图. 用美国 Perkin-Elmer 公司 TGS-2 热分析仪测定样品的 DSC-TGA 曲线, 温度范围

25 ~ 1000 °C, 升温速率为 20 °C·min⁻¹, 氮气气氛下测试。

1.3 电池与测试

将活性材料、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照 80:10:10 比(by mass)混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)并混匀。均匀涂覆于预处理的铜箔上(涂覆量 2 ~ 4 mg), 干燥, 压片即成电极。在手套箱内, 与锂片、隔膜(Celgard 2300 PP/PE/PP)、电解液(1.0 mol L⁻¹ LiPF₆/EC+DMC 溶液)组装成 CR2016 型纽扣电池。

采用 IM6e-X 电化学工作站(德国 Zahner-Electrik)测试电极循环伏安曲线, 参比电极和对电极均为锂片。采用电池充放电测试仪(深圳新威尔)测试电池充放电性能, 充放电电流密度为 50 mA·g⁻¹, 充放电截止电压为 0 ~ 3 V。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌和结构

图 1 示出 Si/G/C 和 PANi/Si/G/C 样品的 XRD 图谱。从图可以看到两种复合材料均有明显硅和碳的特征峰, 说明聚苯胺膜以不定型为主, 对硅晶体和碳材料的晶体结构基本无影响。由于包覆了不定型态的聚苯胺, PANi/Si/G/C 谱图 Si(111)、(220)、(311)和 C(100)晶面的特征峰的强度降低。

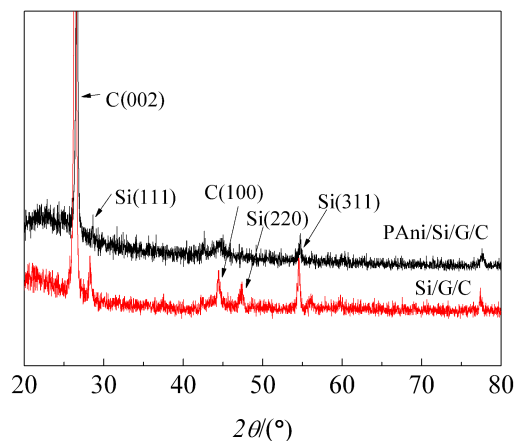


图 1 Si/G/C 和 PANi/Si/G/C 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Si/G/C and PANi/Si/G/C samples

图 2 是 Si/G/C 和 PANi/Si/G/C 的 SEM 样品照片。图 2A 中颜色较浅的颗粒为硅颗粒(7 ~ 8 μm), 颜色较深部分为碳基体。通过球磨与高温固相反应使硅粉分散于石墨和 PVA 裂解碳的组成的基体中, 形成了较均匀稳定的镶嵌结构, 此结构可削弱

在嵌锂过程硅体积膨胀产生的内应力, 阻止其从集流体剥离, 改善复合材料电极性能^[7]。图 2B 中其浅色部分的物质为聚苯胺, 深色部分为碳基材料。聚苯胺在硅碳基体的表面形成了较完整的包覆层, 有利于提高硅材料在碳基体中的结合稳定性。其颗粒表层均为比表面大的片层状结构。由于掺杂态聚苯胺的电导率($k = 18.39 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)高于导电剂乙炔黑($k = 7.77 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[8], 表面形成的聚苯胺片层状结构不仅可改善电极材料的电导率, 还能提供更多的锂离子嵌脱通道。

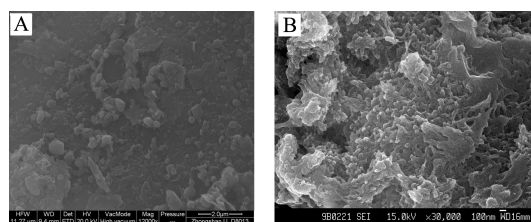


图 2 Si/G/C(A)和 PANi/Si/G/C(B)样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of Si/G/C (A) and PANi/Si/G/C (B) samples

图 3 为 Si/G/C 和 PANi/Si/G/C 样品的红外谱图。从 PANi/Si/G/C 谱图中可以看到: 3225 cm⁻¹ ~ 3451 cm⁻¹ 对应于芳香胺上的 NH 基团的拉伸; 2845 cm⁻¹ ~ 2914 cm⁻¹ 对应芳香甲烷的拉伸; 504 cm⁻¹ 对应于 C—H 的平面弯曲振动; 1572 cm⁻¹ 和 1489 cm⁻¹ 对应聚苯胺的醌和苯结构上的 C—N 和 C—C 的伸缩振动模式; 1296 cm⁻¹ 和 1239 cm⁻¹ 对应苯环上的 C—N 伸缩振动模式; 1239 cm⁻¹ 的质子化形式是聚苯胺的特点; 1000 cm⁻¹ ~ 1115 cm⁻¹ 对应平面

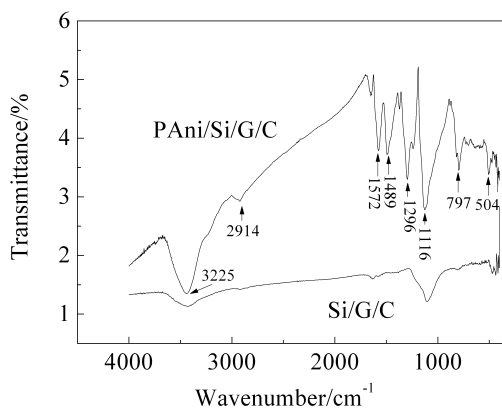


图 3 Si/G/C 和 PANi/Si/G/C 样品的红外谱图

Fig. 3 IR spectra of Si/G/C and PANi/Si/G/C samples

弯曲振动的 C—H 模式; 797 cm^{-1} 对应于 C—H 的平面弯曲振动模式. 说明 PAni/Si/G/C 复合材料含有聚苯胺的醌式结构^[9], 硅碳材料表面已包覆上聚苯胺.

2.2 样品的热重分析

图 4 为 PAni/Si/G/C 复合材料的热失重曲线, 从热失重曲线可以看出, 其热失重主要有 3 个温度区间: 当 $< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时其出现 5.5% 失重, 这可能是吸附水蒸发引起; 第 2 个明显失重区 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 265\text{ }^{\circ}\text{C}$, 失重 4%, 这可能对应于合成聚苯胺过程中掺杂质子酸脱附过程; 温度大于 $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时复合材料缓慢失重, 此时可归结为聚苯胺的本体分解^[10]. PAni/Si/G/C 的 TG 曲线显示最终残余物质的质量分数为 77%. 若聚苯胺完全失重, PAni/Si/G/C 复合材料中包覆的掺杂聚苯胺的质量分数为 23%.

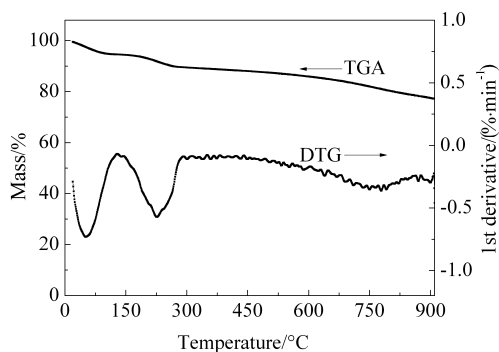


图 4 PAni/Si/G/C 的热失重曲线

Fig. 4 TG curves of PAni/Si/G/C

2.3 电化学性能测试

图 5 是 Si/G/C 和 PAni/Si/G/C 电极的循环伏安曲线. 首次嵌锂过程, 电极电位降至 $1.3 \sim 0.5\text{ V}$ 和 $0.5 \sim 0.2\text{ V}$ 两个阶段呈现的较平缓的还原峰分

别对应于电解液在碳材料和硅颗粒表面形成 SEI 膜的过程, $0 \sim 0.2\text{ V}$ 阶段的还原峰对应锂离子嵌入晶体硅的过程^[4]. 比较 Si/G/C(A) 和 PAni/Si/G/C(B) 电极的还原峰, 可以发现 PAni/Si/G/C 电极的还原峰面积显著增加, 对应电极材料首次嵌锂容量的提高, 同时因形成 SEI 膜而导致的不可逆容量增加. 可能的原因 PAni/Si/G/C 的片层状结构增加了与电解液的接触面积. 由于 PAni 在低电位窗口无嵌锂活性, 故在该电位窗口没有呈现 PAni 还原峰, 图 5 中只能观察到碳和硅嵌锂的还原峰.

图 6 为 Si/G/C 和 PAni/Si/G/C 电极的首次充放电曲线. 由图 6 可见, Si/G/C 电极嵌脱锂容量分别为 $623\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $491\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库仑效率为 78%, 有效地改善了硅负极的库仑效率. 原因可能为热解碳包覆了硅颗粒, 避免了硅颗粒与电解液的直接接触. 在嵌锂过程中, 若硅与电解液直接接触, 电解液在硅表面分解, 由于锂离子的嵌入其体积不断膨胀, 新裸露表面暴露在电解液中, 会加速电解液分解, 造成不可逆容量损失, 循环寿命严重下降^[9]. 而碳类材料的 SEI 膜较稳定完整, 硅表面覆盖着一碳层就能够在反应初期复合材料表面形成较完整且相对稳定的 SEI 膜, 从而提高库仑效率. PAni/Si/G/C 电极嵌锂容量达到了 $1217\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 脱锂容量达到了 $784\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 电极比容量得到有效提高. 分析可能的原因 PAni 在表面可形成片层状结构, 其比表面积增大, 增加了锂离子扩散通道与电极电导率, 有利于锂离子扩散进入硅碳基体形成 $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ 硅基合金, 促使提高了嵌锂比容量, 同时因形成 SEI 膜也导致不可逆容量一定程度的增加^[6].

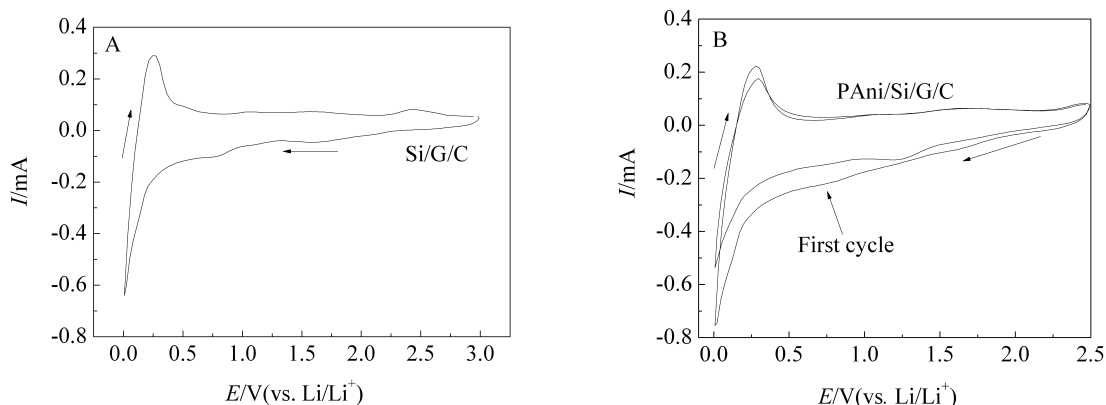


图 5 Si/G/C(A) 和 PAni/Si/G/C(B) 电极的循环伏安曲线 (电解液: $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$)

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Si/G/C (A) and PAni/Si/G/C(B) samples (electrolyte: $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$)

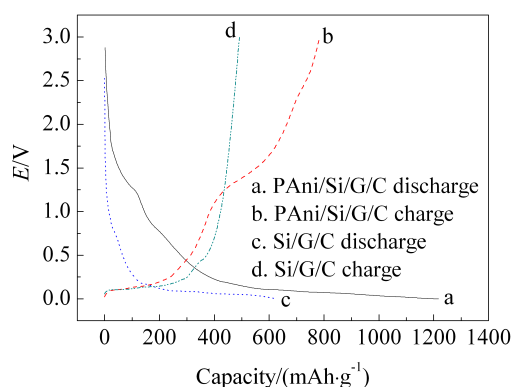


图6 Si/G/C 和 PAni/Si/G/C 的首次充放电曲线(电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$; 电流密度: $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 6 The first charge and discharge curves of Si/G/C and PAni/Si/G/C samples (electrolyte: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$; current density: $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)

图7为Si/G/C和PAni/Si/G/C电极的循环寿命曲线。PAni/Si/G/C电极经过50周期循环,其嵌锂容量仍有 $697 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而脱锂容量为 $678 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于Si/G/C电极的嵌脱锂容量($398 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $394 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。聚苯胺改性后的PAni/Si/G/C电极的循环容量和循环寿命有了较大幅度的提高,且可保持作为嵌锂活性中心硅的容量。可能是由于聚苯胺薄层富有弹性且能够有效地固定硅碳界面,从而避免在反复充放电过程中热解碳材料中微孔的增加和材料形态的恶化,从而保证了硅和碳材料、聚苯胺之间良好的电接触,从而提高了循环寿命^[6]。

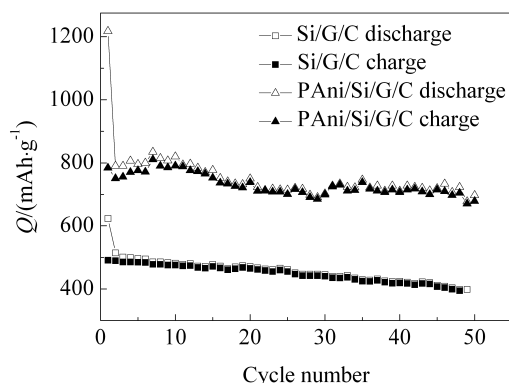


图7 Si/G/C 和 PAni/Si/G/C 电极的循环寿命曲线(电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$; 电流密度: $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 7 Cycling performances of PAni/Si/G/C and Si/G/C samples (electrolyte: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$; current density: $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)

3 结 论

化学氧化合成法可以形成包覆在硅/石墨/热解碳表层、较为完整的片层状结构的聚苯胺膜。聚苯胺膜由于较好的导电性和弹性能够有效改善硅碳界面结构,减缓硅碳材料体积变化造成的接触失效,从而有效改善硅碳复合材料电极的循环寿命。PAni/Si/G/C 电极的首次嵌脱锂容量分别为 $1217 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $784 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50 周期循环,嵌锂容量 $697 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱锂容量 $678 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献(References):

- [1] Skowronski J M, Knofczynski K, Yamada Y. Mechanism of lithium insertion in hollow carbon fibres-based anode [J]. Solid State Ionics, 2003, 157(1/4): 133-138.
- [2] Liu Y, Hanai K, Yang J, et al. Silicon/carbon composites as anode materials for Li-ion batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004, 7(10): 369-372.
- [3] Yoshio M, Wang H Y, Fukuda K, et al. Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12): 1598-1603.
- [4] Du L L(杜莉莉), Zhuang Q C(庄全超), Sun S G(孙世刚), et al. Preparation and performance of carbon-coated Si/C composites[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2011, 17(2): 139-143.
- [5] Doh C H, Kim S I, Jeong K Y, et al. Synthesis of silicon-carbon by polyaniline coating and electrochemical properties of the Si-C/Li cell[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2006, 27(8): 1175-1180.
- [6] Liu Y, Matsumura T, Imanishi N, et al. Preparation and characterization of Si/C composite coated with polyaniline as novel anodes for Li-ion batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(11): 599-602.
- [7] Wilson A M, Zank G, Eguchi K, et al. Pyrolysed silicon-containing polymers as high capacity anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 68 (2): 195-200.
- [8] Fang C L (范长岭), Xu Z Y (徐仲榆), Su Y C (苏玉长). Dual function of polyaniline in positive electrodes of Li-CoO₂ and LiMn₂O₄[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2011, 21(4): 796-803.
- [9] He Y J. Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel pickering emulsion route[J]. Powder Technology, 2004, 147(1/3): 59-63.
- [10] Li X W, Cheng W, Bian C Q, et al. Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline[J]. Applied Surface Science, 2003, 217(1/4): 16-22.

Synthesis and Electrochemical Performance of Si/C Composite Modified by PANi

ZHANG Guang-hui^{1*}, SHEN Pei-kang², SANG Ge¹, XIONG Ren-jin¹

(1. *Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, Sichuan, China;*

2. *The State Key Laboratory of Optoelectronic Material and Technologies,
Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)*

Abstract: Silicon/carbon (Si/C) composite materials were prepared through high-energy ball milling and high-temperature solid-phase method, and then coated with thin polyaniline (PANi) film by oxidation. The microstructure and component of the composites were characterized by SEM, XRD, IR, TG, and the electrochemical performance was investigated by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge tests. The results showed that the surface of PANi/Si/G/C composite was coating with complete lamellar structure of PANi film. Its reversible capacity was $784 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $690 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ could be maintained after 50th charge-discharge cycles.

Key words: lithium-ion battery; anode materials; silicon; polyaniline