

锂离子电池 Si/RGO@PANI 三明治纳米结构 负极材料的制备与电化学性能

张兴帅¹ 许笑目¹ 郭玉忠^{*1} 黄瑞安^{*2} 王剑华¹ 杨 斌² 戴永年²

(¹昆明理工大学材料科学与工程学院,昆明 650093)

(²昆明理工大学真空冶金国家工程实验室,昆明 650093)

摘要:以石墨烯和纳米硅颗粒为起始原料,苯胺为单体,植酸为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂(引发剂),通过超声波的作用成功原位合成了具有三明治纳米结构的 Si/RGO@PANI 锂离子电池负极材料。石墨烯片层与导电聚苯胺与纳米硅颗粒构成的夹心结构可形成有效的导电网络,且具有优异的结构稳定性,能够有效缓解硅在嵌锂/脱锂过程中产生的巨大体积效应,表现出良好的循环性能和倍率性能。电化学性能测试表明,这种 Si/RGO@PANI 三明治纳米结构复合材料适合作为一种优良的锂离子电池负极材料。

关键词: Si/RGO@PANI 三明治纳米结构材料; 石墨烯; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM911; O613.71; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)03-0377-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.057

Preparation and Electrochemical Properties of Sandwich-like Si/RGO@PANI Nanocomposite as Anode for Lithium Ion Battery

ZHANG Xing-Shuai¹ XU Xiao-Mu¹ GUO Yu-Zhong^{*1} HUANG Rui-An^{*2}

WANG Jian-Hua¹ YANG Bin² DAI Yong-Nian²

(¹Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(²National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming 650093, China)

Abstract: A sandwich-like Si/RGO@PANI nanocomposite as anode for lithium ion batteries was successfully in situ prepared under condition of ultrasonication by using graphene and silicon nano particles as precursors, aniline as monomers, phytic acid as a dopant and ammonium persulfate as an oxidizer (initiator). The sandwich structure composed of graphene sheets, conductive polyaniline, and nano silicon particles create an efficient conductive network which can endure the great volume change of silicon and retain structural stability during Li-ion insertion/extraction. The electrodes consisting of this sandwich-like Si/RGO@PANI nanocomposite reveal excellent cyclability and rate capability, and can be considered as an ideal anode material for lithium ion battery.

Keywords: sandwich-like Si/RGO@PANI nanocomposite; graphene; anode materials; lithium ion battery

锂离子电池具有能量密度高、循环性能好和自放电率低等优点,已广泛应用于便携式电子储能设备中^[1-3]。然而,随着电动汽车以及大型储能设备的快速发展,开发能量密度更高的锂离子电池成为迫切

需要。锂离子电池的组成部分中,目前已商业化的石墨类负极材料的容量较低(理论容量约 372 mAh·g⁻¹),倍率性能不佳^[4-6],已不能满足高能量密度储能设备的需求。因此,更高容量的负极材料已经成为当

收稿日期:2016-10-11。收修改稿日期:2016-12-09。

国家自然科学基金(No.51464025)资助项目。

*通信联系人。E-mail: ynguocn62@sina.com, rahuang2002@163.com

今的研究热点。Si 基负极材料的理论容量可达 $3\,579\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (Li_4SiI_5), 约为石墨类负极材料的 10 倍, 是目前已知嵌锂量最大的^[7]。Si 基负极材料还有工作电压低、环境友好和原料来源广泛等诸多优点^[8], 有望成为下一代锂离子电池负极材料的理想选择。然而, Si 在脱锂/嵌锂电化学反应过程中体积会发生剧烈变化(膨胀约为原始体积的 300%), 造成电极结构严重破坏, 使电池容量迅速衰减。此外, 纯 Si 在常温下电子导电率较低^[9], 使容量不能够有效发挥。Si 的纳米化可缩短锂离子在充放电过程的迁移距离, 减小负极材料在脱/嵌 Li 时体积变化的影响^[14-15]。Liu 等^[16]的研究表明, 当 Si 的粒径小于 150 nm 时, Si 在脱锂/嵌锂过程中不会粉化。另外, 在体系中引入碳构成复合材料不仅可以有效缓解充放电时的体积效应, 还能提高体系的导电性。碳材料中, 石墨烯是一种由单层 sp^2 碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状结构的新型纳米材料, 且具有较好的导电性、机械性能和较大的比表面积^[17]。

以纳米硅(Si)粉和石墨烯(G)为原料合成的 Si/G 复合材料, 有望充分利用纳米硅和石墨烯的优点, 提高硅基材料的电化学性能^[10-13]。然而, 若只是简单地将 Si 和 G 混合成 Si/G 复合负极材料, Si 颗粒的再次膨胀/收缩后容易使 Si 颗粒脱离石墨烯的接触, 破坏导电网络, 使电化学性能劣化。因此, 在 Si/G 体系中, 提高纳米硅与石墨烯结合强度, 增强体系的稳定性是一个重要的课题。

基于此, 本工作以还原石墨烯(RGO)和纳米 Si 粉为原料, 原位引入具有良好导电性和机械韧性的有机物聚苯胺(PANI), 组装成以石墨烯为层, 纳米硅颗粒为夹心, 导电聚苯胺为胶合剂的具有三明治结构的 Si/RGO@PANI 纳米复合锂离子电池负极材料。在这种纳米三明治结构材料中, RGO 与聚苯胺构成有效的导电网络, 夹层结构为 Si 颗粒的体积效应提供了足够的缓冲空间。这种三明治纳米结构的 Si/RGO@PANI 复合材料的锂离子电池负极材料表现出优良的电化学性能。

1 实验部分

1.1 复合材料的制备

首先将 60 mg 的纳米 Si 粉(上海水田材料科技有限公司, 99.9%) 超声分散在 100 mL 的去离子水中, 30 min 后, 加入 40 mg 的 RGO(中国科学院成都有机化学有限公司), 超声震荡 15 min 后, 依次加入

0.4 mL 苯胺(天津风船化学试剂有限公司, 分析纯)、0.4 mL 植酸(国药集团化学试剂有限公司) 和 66.7 mg 过硫酸铵(天津博迪化工股份有限公司, 分析纯)。再次超声震荡 30 min 后, 体系颜色变为墨绿色, 并出现颗粒。离心分离后, 在 80 °C 的鼓风干燥箱中干燥 24 h 即制得 150 mg 的 Si/RGO@PANI 复合材料。作为比较, Si@PANI 复合材料也根据以上方法制得。

1.2 材料的物相及形貌分析

采用美国 FEI 公司的 quanta 650 型扫描电镜(加速电压为 15 kV) 和 Tecnai G2 20 型透射电镜表征材料的结构和形貌特征。

采用日本理学公司的 Rigaku III 型 X 射线衍射仪分析材料的物相, 测试采用 Cu 靶, $K\alpha(\lambda=0.154\,06\text{ nm})$ 为辐射源, 工作电压和电流分别为 36 kV 和 36 mA, 扫描区间和速度分别为 $10^\circ\sim90^\circ$ 和 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

使用上海冉超光电科技有限公司的 LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪分析材料结构, 激光波长 532 nm, 分辨率为 1 cm^{-1} , 波数范围为 $100\sim2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 材料电极的制备及电化学性能测试

以所合成复合材料作为活性物质, 海藻酸钠(天津市福晨化学试剂厂, 分析纯)作为粘结剂, 乙炔黑(太原力源锂电科技有限公司, 电池级)作为导电剂按质量比 80:12:8 的比例混合, 加入去离子水制浆料, 然后均匀地涂在厚度为 15 μm 的铜箔上, 经 80 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h 后轻微滚压、剪裁得合适的极片(活性物质质量约为 1.2 mg, 其中 Si 的含量约为 40%)。使用金属锂作为对电极, 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($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)作为电解液(张家港国泰华荣有限公司, 电池级), 在充满氩气的手套箱((Universal(2400/750/900), Mikrouna)中组装成 2025 型纽扣式电池。

采用蓝电公司(LAND)的 CT-2001 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 0.01~2.0 V(vs Li/Li⁺)。所有测试均在 25 °C 下进行。

2 结果与讨论

以石墨烯和纳米硅颗粒为构筑单元, 苯胺为单体, 植酸为掺杂剂, 过硫酸铵为氧化剂(引发剂), 在超声波的作用下, 苯胺单体原位聚合成一种具有粘

性的聚苯胺水凝胶,这种导电水凝胶将纳米硅颗粒包裹后嵌入石墨烯层片之间,并与石墨烯层片胶合成三明治纳米结构(图1)。由于石墨烯层片和导电聚苯胺的优异特性,Si/RGO@PANI 三明治结构复合材

料构成的电极不仅具有良好的弹性和韧性,有效缓解了充放电过程中的体积效应,而且在电极内部构建起良好的导电网络,使 Si 的容量得以充分发挥。

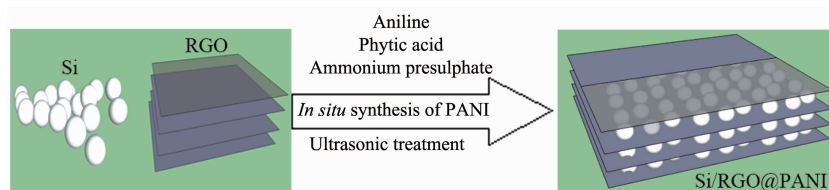


图1 Si/RGO@PANI 三明治结构纳米复合材料的制备过程示意图

Fig.1 Fabrication process for the sandwich-like Si/RGO@PANI nanocomposite

2.1 材料的表征

图2为 Si、RGO、Si@PANI 复合材料和 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料的 XRD 图和 Raman 谱图。图2a中,在 28.4° 、 47.3° 和 56.1° 出现明显而尖锐的 Si 晶体 XRD 衍射峰^[11,18],说明在三明治纳米结构的构建过程没有改变纳米 Si 颗粒晶体特性。RGO 在 $14^\circ \sim 35^\circ$ 出现一个较大的宽化弥散峰,对应石墨的(002)衍射峰。图2b中, 491 cm^{-1} 处对应 Si 的 Raman 峰,峰的强度随着聚苯胺的包覆和石墨烯的引入依次减弱。 1329 和 1581 cm^{-1} 附近出现的

Raman 峰分别对应石墨片层的 D 峰和 G 峰^[19]。从图中可知,Si/RGO@PANI 三明治纳米结构的构建使 D 峰和 G 峰的半峰宽宽化,并分裂成几个弱峰。此外,D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G),也由原来 RGO 的 0.89 变为 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料的 1.04。D 峰和 G 峰的宽化和强度反转表明,聚苯胺包覆的纳米硅颗粒增大了石墨烯的缺陷和不规则性^[20]。这是由于在超声波和氧化条件下,石墨烯被氧化,并通过大量的官能团与聚苯胺紧密键合形成坚固的 Si/RGO@PANI 三明治纳米结构。

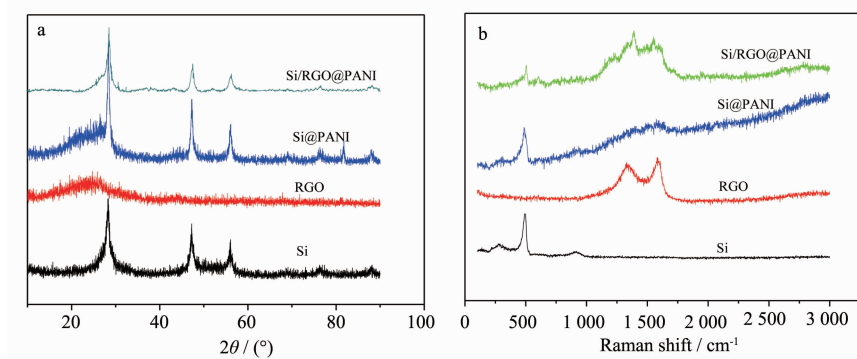


图2 Si、RGO、Si@PANI 复合材料和 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料的 XRD 图(a)和 Raman 光谱(b)

Fig.2 X-ray diffraction patterns(a) and Raman spectra(b) of Si, RGO, Si@PANI nanocomposite and Si/RGO@PANI sandwich-like nanocomposite

图3为 Si、RGO 和 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料的 FE-SEM 图片和 TEM 图片。纳米 Si 颗粒约 80 nm (图3a),从图3d可以看出该纳米 Si 颗粒为晶体结构,与其 XRD 图一致。图3b 和 3e 的 RGO 为薄、透明而卷曲的片层状态,这是石墨烯材料的典型特征,其二维的片层结构需要通过弯曲来维持其热力学稳定性^[21]。图3c 和 3f 显示了 Si/RGO@PANI 的三明治纳米结构。可以看到,纳米 Si 颗粒很好地

镶嵌在石墨烯片层之间,说明本实验成功地制备出 Si/RGO@PANI 的三明治纳米结构复合材料。

2.2 材料的电化学测试结果及分析

图4为 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料在电流密度为 $160\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次、第2次、第30次及第50次的充放电曲线和 dQ/dV 曲线。图中首次放电曲线出现了2个平台,在 0.96 V 附近平台代表固体-电解质膜(SEI)的生成^[22],在接下来的放电曲线中

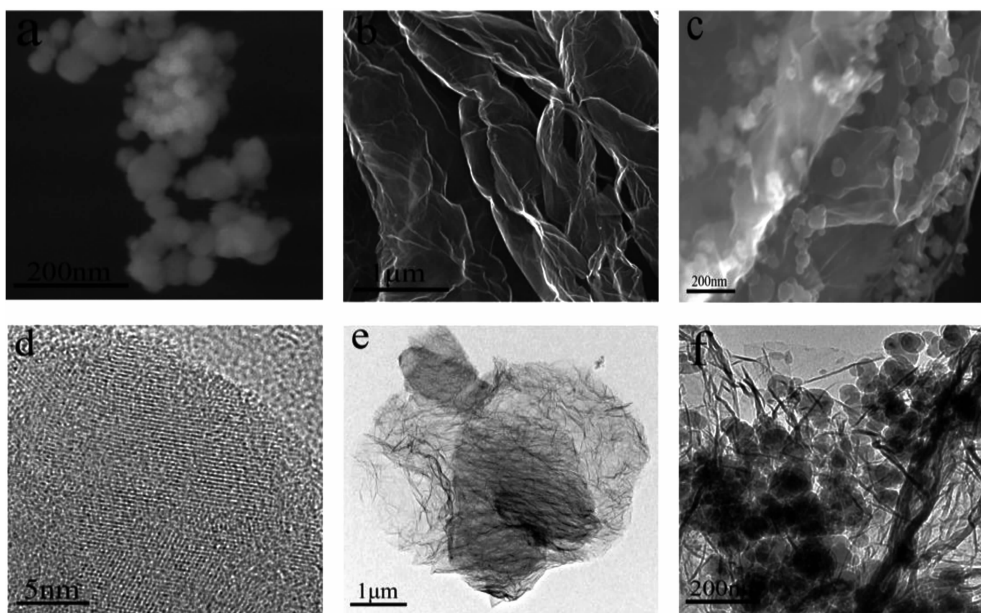


图 3 Si(a)、RGO(b) 和 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料(c)的 FE-SEM 照片; Si(d)、RGO(e)和 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料(f)的 TEM 照片

Fig.3 FE-SEM images of Si(a), RGO(b) and Si/RGO@PANI sandwich-like nanocomposite (c); TEM images of Si(d), RGO(e) and Si/RGO@PANI sandwich-like nanocomposite(f)

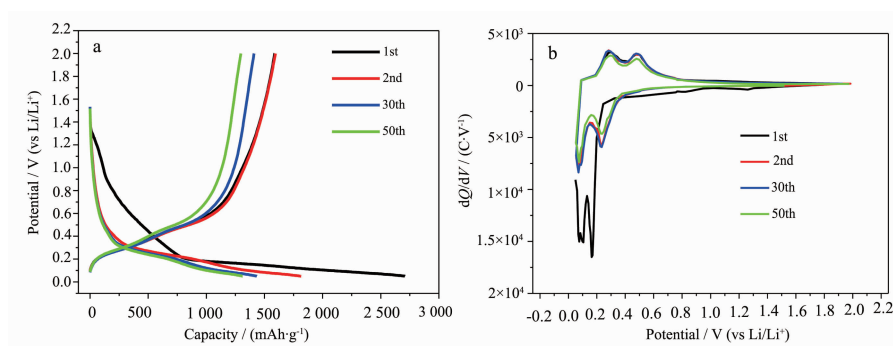


图 4 Si/RGO@PANI 纳米复合材料在电流密度为 $160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电曲线(a)和 dQ/dV 曲线(b)

Fig.4 Charge-discharge profiles of Si/RGO@PANI sandwich-like nanocomposite(a) and dQ/dV profiles of Si/RGO@PANI nanocomposite at current density of $160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (b)

平台消失,说明首次放电时生成了稳定的 SEI 膜。首次放电 dQ/dV 曲线在 0.09 和 0.11 V 的峰由 Li 和 Si 的首次合金化产生,0.17 V 处出现了 1 个明显的峰,这是由 Li_xSi 非晶化合物向 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 晶体化合物转换造成的^[23]。 dQ/dV 放电曲线中,0.29 和 0.47 V 分别出现 2 个峰,这是由 Si 的去合金化引起的^[23]。

图 5 展示了 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料和 Si@PANI 复合材料在 $160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的放电效率、循环性能和倍率特性。从图 5a 中可以看出,Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料的首次放电容量 $2708.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充电容量为 $1588.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次库伦效率(ICE)为 58.6%,表现出较高的容量。首次不可逆容量的损失是由于纳米 Si 颗粒表面生成 SEI 膜造成的,此外,实验中形成的聚苯胺和 RGO 原料中含有大量的活性基团,也会大量消耗电解液中的 Li,导致首次库伦效率偏低,这和 Wang 等的研究结果一致^[10]。在经过前几次循环后,随着 Si 纳米颗粒的活化和 SEI 膜的稳定,Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料的充放电效率几乎达到 100%,经过 50 次循环以后,容量几乎没有衰减。从图 5a 中还可看出,在前几次循环中,Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料和 Si@PANI 复合材料的电化学性能

g^{-1} ,首次库伦效率(ICE)为 58.6%,表现出较高的容量。首次不可逆容量的损失是由于纳米 Si 颗粒表面生成 SEI 膜造成的,此外,实验中形成的聚苯胺和 RGO 原料中含有大量的活性基团,也会大量消耗电解液中的 Li,导致首次库伦效率偏低,这和 Wang 等的研究结果一致^[10]。在经过前几次循环后,随着 Si 纳米颗粒的活化和 SEI 膜的稳定,Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料的充放电效率几乎达到 100%,经过 50 次循环以后,容量几乎没有衰减。从图 5a 中还可看出,在前几次循环中,Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料和 Si@PANI 复合材料的电化学性能

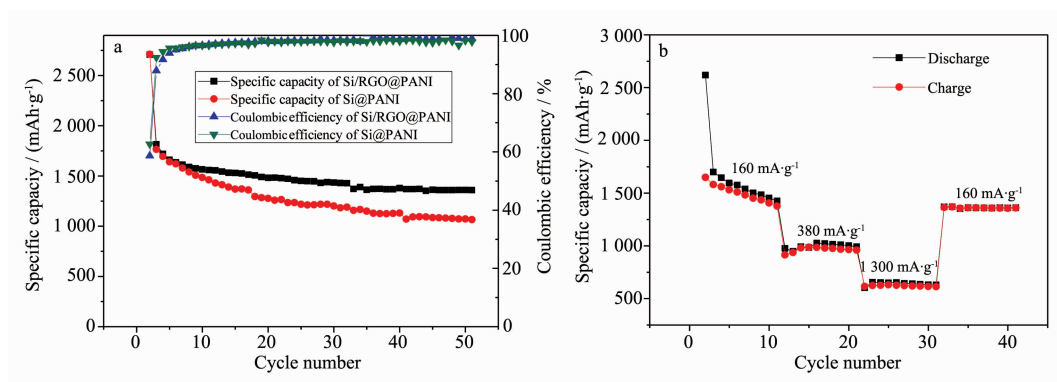


图5 (a)Si/RGO@PANI 三明治结构和 Si@PANI 复合材料在 $160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的放电循环及库仑效率图;
(b)Si/RGO@PANI 复合材料倍率性能图

Fig.5 (a) Cyclability and coulombic efficiency of Si/RGO@PANI sandwich-like nanocomposite and Si@PANI nanocomposite at current density of $160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (b) Rate capacity of Si/RGO@PANI (a) lithiation of Si/RGO@PANI sandwich-like nanocomposite; (b) high resolution TEM image of lithiated silicon nanoparticle; (c) delithiation of Si/RGO@PANI sandwich-like nanocomposite

表现相差不大,但随着进一步深度循环,前者的容量保持率和库仑效率明显高于后者,表现出更优异的电化学性能,这可归因于石墨烯的引入。图5b展示了 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料在 160 、 380 和 $1300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下放电容量分别为 1650.4 、 1105.7 和 $578.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和几乎相同的充电容量(除首次充放电外),表现出较高的充放电效率和良好的倍率性能。Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料优良的电化学性能源于其内部良好的导电网络和强韧的机械性能。这两种特性有效缓冲充放电过程中的巨大体积效应而保持结构稳定性,保证电

极容量稳定。

图6为第10次充放电循环后材料的 TEM 形貌图,以验证 Si/RGO@PANI 复合材料在电化学循环过程中的结构稳定性。从图中看出,虽然纳米 Si 颗粒在嵌锂状态下已经变成非晶态,但没有出现残缺和破碎等粉化现象。在经过深度充放电后,电极材料经受了剧烈的体积变化,内部导电网络仍保持稳定,说明无论是在嵌锂或是脱锂的状态下, Si/RGO@PANI 复合材料都能保持具有良好导电性和优异机械性能的三明治结构,从而保障电极优良的电化学性能。

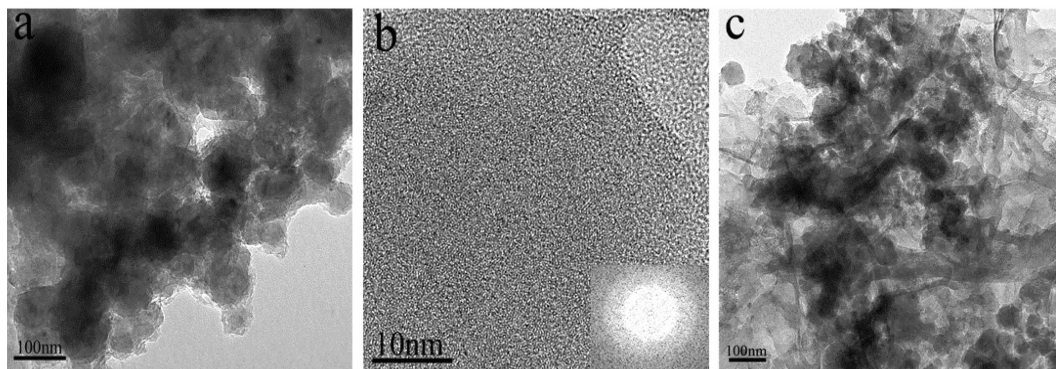


图6 第10次循环后 Si/RGO@PANI 三明治结构复合材料的 TEM 形貌照片

Fig.6 TEM images of Si/RGO@PANI sandwich-like nanocomposite after 10th cycles

3 结论

本文以石墨烯和纳米硅颗粒为构筑单元,苯胺

为单体,植酸为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂(引发剂),在超声波的作用下,成功原位合成了具有三明治纳米结构的 Si/RGO@PANI 锂离子电池负极材

料。该纳米复合材料能够有效缓解 Si 在嵌锂/脱锂过程中产生的巨大体积效应, 保持在充放电过程中极佳的结构稳定性。同时, RGO 和 PANI 构筑的导电网络使此电极材料表现出良好的循环性能和倍率性能。Si/RGO@PANI 三明治纳米结构复合材料适合作为一种优良的锂离子电池负极材料, 为锂离子电池负极材料的开发提供了一种简捷有效的方法。

参考文献:

- [1] Guo J, Sun A, Chen X, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**, **56** (11):3981-3987
- [2] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**, **451**:652-657
- [3] Zhang Q, Uchaker E, Candelaria S L, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**(7):3127-3171
- [4] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**(7):235-239
- [5] Lee J H, Kim W J, Kim J Y, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **176**(1):353-358
- [6] Datta M K, Kumta P N. *J. Power Source*, **2007**, **165**(1):368-378
- [7] Choi J Y, Lee D J, Lee Y M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**(17):2108-2114
- [8] Zhou X S, Wan L J, Guo Y G. *Small*, **2013**, **9**(16):2684-2688
- [9] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J. *J. Power Sources*, **2007**, **163**(2):1003-1039
- [10] Wang B, Li X, Zhang X, et al. *ACS Nano*, **2013**, **7**(2):1437-1445
- [11] Lee J K, Smith K B, Hayner C M, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(12):2025-2027
- [12] Luo J Y, Zhao X, Wu J S, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, **3**:1824-1829
- [13] Wang J, Meng X C, Fan X L, et al. *ACS Nano*, **2015**, **9**(6):6576-6586
- [14] Kim Y S, Kim K W, Cho D, et al. *ChemElectroChem*, **2014**, **1**:220-226
- [15] Yi R, Dai F, Gordin M L, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2013**, **3**:295-300
- [16] Liu X H, Zhong L, Huang S, et al. *ACS Nano*, **2012**, **6**(2):1522-1531
- [17] Li B J, Cao H Q, Shao J, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47** (37):10374-10376
- [18] Hu Y S, Demir-Cakan R, Titirici M M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(9):1645-1649
- [19] Ju Z C, Wang T T, Wang L C, et al. *Carbon*, **2010**, **48**(12):3420-3426
- [20] Ferrari A C. *Solid State Commun.*, **2007**, **143**:47-57
- [21] Li Z F, Ju J, Tang J, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**, **71**:495-498
- [22] Lee S E, Kim H J, Kim H, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(19):8986-8991
- [23] Chou S L, Wang J Z, Choucair M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010**, **12**(2):303-306