

## 硅纳米粒子聚苯胺包覆改性及其嵌/脱锂电化学性能

杨昱霖<sup>1</sup> 高 铭<sup>1</sup> 梁静爽<sup>1</sup> 董星龙<sup>\*1</sup> 曹国忠<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 三束材料改性教育部重点实验室,大连理工大学材料科学与工程学院,大连 116024)

(<sup>2</sup> 华盛顿大学材料科学与工程学院,华盛顿州 98195)

**摘要:** 利用直流电弧等离子体蒸发法合成硅纳米粒子(Si NPs),粒径为 20~30 nm。采用对氨基苯甲酸(ABA)处理 Si NPs,并在 ABA-Si NPs 表面进行苯胺(ANi)原位化学氧化聚合,形成核/壳型聚苯胺包覆硅纳米复合粒子(PANi-Si NPs)。FTIR、DSC、XRD、TEM 等分析结果表明,ABA 与 Si NPs 之间形成了化学键,粒子表面引入了 ANi 基团,复合粒子中 PANi 质量含量约为 62%。电化学性能测试表明,PANi 包覆层的存在大幅度提高了 Si NPs 的循环稳定性能,在 100 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 100 次后,电池容量保持率为 92.5%,远高于未改性的 Si NPs 的性能。聚苯胺包覆改性 Si NPs,改善其导电性能的同时,可以极大地缓冲充/放电过程中的体积变化,提高电极的循环稳定性能。

**关键词:** 锂离子电池;对氨基苯甲酸;聚苯胺-硅纳米复合材料;聚合改性;循环稳定性能

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)12-2262-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.216

## Lithiation/De-lithiation Electrochemical Properties of Polyaniline-Coated Silicon Nanoparticles

YANG Yu-Lin<sup>1</sup> GAO Ming<sup>1</sup> LIANG Jing-Shuang<sup>1</sup> DONG Xing-Long<sup>\*1</sup> CAO Guo-Zhong<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams,  
School of Materials Science and Engineering, Dalian 116024, China)

(<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Washington, WA 98195, USA)

**Abstract:** Silicon nanoparticles (Si NPs) have been prepared by DC arc-discharge plasma, which were pretreated by 4-aminobenzoic acid (ABA) and further *in situ* coated by the conductive polyaniline (PANi) on its surface, thus the core/shell type polyaniline-silicon nanoparticles (PANi-Si NPs) composite was fabricated. Analysis results by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) indicate that ABA and Si NPs are connected by chemical bonds, and the aniline (ANi) group has been grafted onto the surface of Si NPs. The content of PANi in the composite particles is about 62%. As an anode material for Li-ion batteries, the existence of PANi coating layer can greatly improve the cycle stability of Si NPs-containing electrode. About 92.5% of the initial capacity can be maintained after 100 cycles at current density of 100 mA·g<sup>-1</sup>. The incorporation of PANi can make the active Si NPs surrounded by the conformal conductive coating, not only providing good electrical connection to Si NPs, but also accommodating huge volume change of silicon during the charge-discharge process to greatly enhance its cycling performance.

**Keywords:** Lithium-ion batteries; 4-aminobenzoic acid; polyaniline-silicon nanoparticles composite; polymerization modification; cyclic stability

收稿日期: 2017-06-08。收修改稿日期: 2017-08-21。

国家自然科学基金项目(No.51331006)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: dongxl@dlut.edu.cn

## 0 引言

随着能源危机的日益加重,传统化石能源利用所带来的环境污染问题日益突显,亟待发展具有安全可靠、性能优异的新型电化学储能体系<sup>[1-5]</sup>。锂离子电池(LIBs)以其高比功率、高能量密度、高工作电压、小体积、重量轻、无毒、无污染等优点,得到了广泛的应用<sup>[6-7]</sup>。传统锂离子电池的石墨负极容量较低( $\sim 370 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ),难以满足新一代储能设备对于容量的需求。目前硅材料受到广泛的关注,其优点为:(1)理论比容量是石墨的 10 多倍 ( $\sim 4\ 200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ );(2)具有相对较低的放电电压( $\sim 0.4 \text{ V vs Li/Li}^+$ );(3)在自然界的储量丰富,占地壳总质量的 24.6%;(4)安全且环境友好<sup>[8]</sup>。然而,硅电极在充/放电过程中也表现出明显的缺点,其体积变化极大( $\sim 400\%$ ),导致活性物质之间失去导电连接,造成容量的快速衰减。

目前解决 Si 材料体膨胀问题的主要方法有纳米化、结构化和合金化<sup>[2]</sup>。与微米尺度材料相比,Si 纳米粒子尺寸更小,可以有效地减小嵌/脱锂离子过程中的绝对体积变化,从而抑制由此引发的电池失效问题,提高循环性能;在纳米尺度内形成特殊结构或复合结构,如纳米线、纳米管、纳米片、纳米介孔结构、核壳结构等,可充分利用结构空隙进而缓冲电化学反应过程中的体积变化<sup>[8-16]</sup>;活性或非活性金属之间形成的合金体系,如 Sn、Sb、Al、Mg 等合金体系<sup>[17-20]</sup>,能够缓解单一活性物质大体积变化,进而提高循环稳定性能。

此外,利用功能导电聚合物对活性 Si 纳米粒子(NPs)进行包覆改性,是提高锂离子电池电化学性能的一种有效措施,聚合物分子之间有足够的空间可以缓冲 Si NPs 的体积变化,从而使活性物质与导电剂/粘接剂之间保持紧密连接,保持较好的循环稳定性能<sup>[21]</sup>。目前有较多的导电聚合物材料应用于 Si NPs 的包覆改性,如聚苯胺(PANi),聚吡咯(PPy),聚苯乙烯(PPV),聚 3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOT)等<sup>[22-26]</sup>。PANi 以其电导率高、抗氧化性好、合成方法简便等优点受到了广泛的关注<sup>[27-29]</sup>。Cai 等<sup>[30]</sup>利用化学氧化法合成 PANi,将 Si NPs 嵌入到巢状 PANi 阵列中,提高了电池循环稳定性能。Feng 等<sup>[31]</sup>利用 Si NPs 表面的有机官能团,使用原位聚合法使 PANi 包覆于 Si NPs 表面上,电化学性能测试表明 50 次循环后容量保持率达到 72%。Wu 等<sup>[32]</sup>利用植酸作为交联剂,在 Si NPs 表面原位聚合形成 3D 导电水凝胶包

覆结构,5 000 次循环后容量保持率高于 90%。在我们以往的工作中<sup>[27,33,38]</sup>,采用对氨基苯甲酸(ABA)对金属纳米粒子进行表面有机化处理,通过原位聚合方式将 PANi 包覆于金属粒子表面,区别于普通原位聚合包覆,通过表面有机化改性的金属粒子可以与 PANi 通过化学键紧密结合在一起,通过控制掺杂酸浓度可以调整 PANi 的电导率,得到性能可控的良好复合材料。

直流电弧等离子体法是制备纳米粉体材料的有效方法,可以通过控制气氛条件制备出 Si 纳米粒子、纳米片、纳米带等各种零维、一维、二维 Si 纳米结构<sup>[16,34]</sup>。这种方法制备的 Si 纳米片(NSs)平均厚度约 2.5 nm,粒径约 20 nm,循环 40 次后剩余比容量为  $441.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其性能明显好于 Si 纳米粒子材料<sup>[16]</sup>。以电弧法制备的 Si NPs 作为活性物质,使用 ABA 在 Si NPs 表面通过酯化反应引入苯胺基团,之后通过原位聚合方法在其表面进行了 PANi 嫁接包覆,这种通过化学键连接的导电 PANi-Si NPs 复合材料与导电剂、粘接剂之间形成了紧密的导电网络,同时 PANi 包覆层构成柔性缓冲阵列,最大限度地保持了体积变化后的导电连接状态,有效地提高了 Si NPs 的嵌/脱锂电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

使用直流电弧等离子体法制备的 Si 纳米粒子(NPs)作为活性物质<sup>[34]</sup>,其平均粒度约 20 nm。苯胺(ANi)(天津市天力化学试剂有限公司)、过硫酸铵(APS)(天津博迪化工股份有限公司)、对氨基苯甲酸(ABA)(天津市光复精细化工研究所)、十二烷基磺酸钠(SDBS)(天津市富宇精细化工有限公司)、无水乙醇(天津市科密欧化学试剂有限公司),以上试剂均为分析纯。Super P 导电剂(太原市迎泽力之源电池销售部)、聚偏氟乙烯(PVDF)(上海东氟化工有限公司)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)(上海化学试剂公司)、电解液  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1, \text{V}/\text{V})$ (天津金牛电源材料有限公司)、金属锂片(纯度 99.9%,天津中能锂业)、聚丙烯隔膜 Celgard 2000 (美国 Celgard 公司),以上试剂均为电池级。使用浓盐酸(大连辽东化学试剂厂)、去离子水等试剂。

### 1.2 实验内容

#### 1.2.1 硅纳米粒子的聚苯胺包覆改性

在 Si NPs 表面进行苯胺原位聚合包覆之前,用

ABA 预处理 Si NPs, 使 ABA 的羧基与 Si NPs 表面的羟基发生酯化反应, 形成酯类化合物, 同时引入了 ABA 的苯胺基团以参与苯胺单体的聚合反应。实验步骤如下: 取 0.5 g Si NPs 放入 30 mL 含有少量 HCl 作催化剂的  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ABA 无水乙醇溶液中, 在  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下超声分散 1 h, 并在  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下放置 2 h 后, 离心处理并倾倒溶液的上层清液, 用无水乙醇洗涤数次后干燥, 得到由 ABA 修饰的 Si NPs 样品 (ABA-Si NPs)。在改性的 ABA-Si NPs 表面进行苯胺聚合反应, 取一定量 ABA-Si NPs 与 SDBS 放入 pH=1 的苯胺盐酸溶液, 溶剂为水和无水乙醇的混合溶

液, 其体积比为 9:1。在冰水浴中超声混合 30 min 后, 逐滴加入 pH=1 的过硫酸铵盐酸溶液, 机械搅拌 6 h, 并静置 12 h 后抽滤, 用 pH=1 的 HCl 溶液洗涤多次, 至滤液变为无色透明, 在  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下真空干燥 24 h, 得到 PANi 包覆改性的 PANi-Si NPs 样品。Si NPs 的 ABA 改性及聚苯胺包覆机理如图 1 所示, 在  $\text{H}^{+}$  的催化作用下, 发生 ABA 的羧基与 Si NPs 表面羟基之间的酯化反应, 形成 ABA-Si NPs 改性粒子, 其表面的苯胺基团参与了后续 ANi 原位聚合反应, 使 PANi 长链一端与 ABA-Si NPs 表面形成了稳定化学键连接, 并紧密嵌入到 PANi 形成的导电网络中。

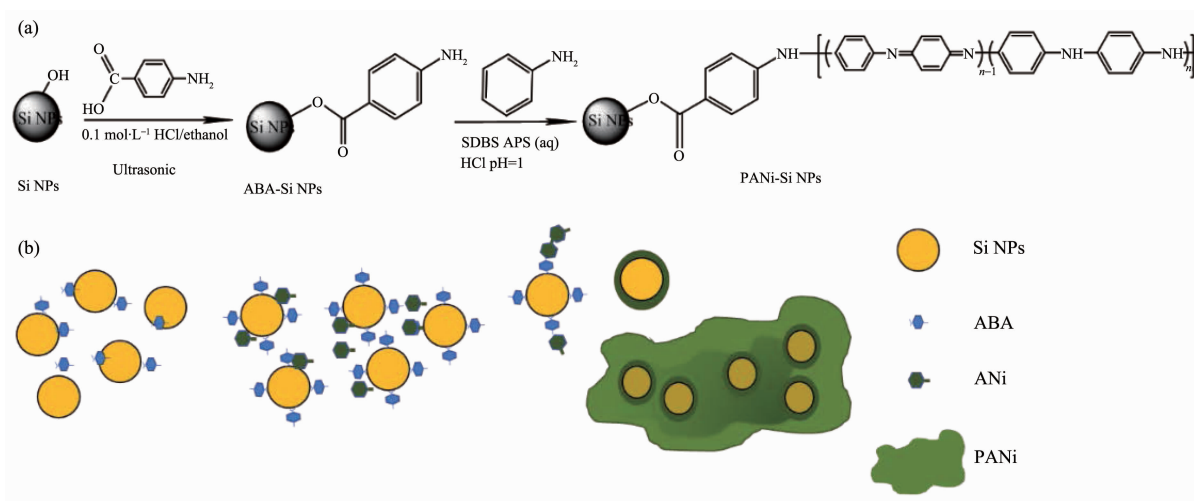


图 1 (a) 硅纳米粒子(Si NPs)ABA 表面改性及苯胺原位聚合反应机理; (b) Si NPs 包覆改性示意图

Fig.1 (a) Mechanism of ABA modification and in situ polymerization on the surface of Si NPs;

(b) Schematic for the surface modification and coating on Si NPs

### 1.2.2 电极的制备与电池组装

按质量比 7:2:1 称量活性物质(PANi-Si NPs)、导电剂(Super P)和粘结剂(PVDF), 在玛瑙研钵中均匀研磨混合, 再滴入适量 NMP 研磨形成粘稠状混合浆料, 将此浆料均匀涂覆于铜箔上, 并在真空干燥箱中  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 24 h。将干燥后的电极片用压片机压实, 用冲压模具冲压成  $\Phi 14 \text{ mm}$  的极片, 称量待用。将上述电极片作为负极, 与电解液、隔膜、金属锂片, 在 Ar 保护的手套箱(伊特克斯惰性气体系统,  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  含量小于  $1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )中组装成 CR2025 型纽扣电池。

### 1.2.3 材料的表征

利用 BRUKER Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪对纳米粉体样品进行红外光谱测试; DSC822e 差示扫描量热仪(美国梅特勒-托利多公司)用于样

品 DSC 以及热重分析, DSC 采用 Ar 气氛条件, 流速  $30.00 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 升温速率  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 温度范围  $30\sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , TGA 采用空气气氛条件, 其余条件与 DSC 相同; Tecnai G20 S-Twin 型高分辨透射电镜(工作电压 200 kV)用于纳米粒子形貌观察; 利用岛津 XRD6000 型 X 射线衍射仪进行物相分析, Cu 靶  $K\alpha$  ( $\lambda=0.15416 \text{ nm}$ ) 为辐射源, 电压为 40 kV, 电流为 80 mA, 扫描衍射角  $2\theta$  范围为  $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

利用 CHI660D 电化学工作站(上海辰华)、LAND CT2001A 电池测试系统(武汉蓝电)进行纽扣电池的电化学性能测试, 包括循环伏安曲线(CV)、充/放电容量以及交流阻抗谱(EIS)。CV 扫描电压范围为  $0.01\sim 2 \text{ V}$ , 扫描速度为  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 恒流充/放电电流密度为  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、充/放电电压窗口为  $0.01\sim 1.5 \text{ V}$ 。EIS 频率范围为  $0.01 \text{ Hz}\sim 100 \text{ kHz}$ 、振幅



为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Si 纳米粒子包覆改性前后物相及形貌

图 2 为制备态 Si NPs、ABA-Si NPs 和 PANi-Si NPs 的 XRD 图,3 种粉体中出现单一的晶体 Si 相,衍射角  $28.4^\circ$ 、 $47.4^\circ$ 、 $56.1^\circ$ 、 $69.1^\circ$  分别于对应 Si 晶体的 (111)、(220)、(311) 面 (PDF No.75-0589),表明 Si 纳米粒子在改性前、后其晶体结构没有发生变化。ABA 和 PANi 为有机物质,没有出现在晶体衍射图中。根据晶体衍射谢乐公式可以进一步估计 Si 晶体的尺寸大小,  $D_c=0.89\lambda/(B\cos\theta)$ ,其中  $D_c$  为晶粒大小,  $B$  代表半峰宽,  $\theta$  代表衍射角,  $\lambda$  代表 X 射线的波长。计算得到 3 种粉体样品中 Si 晶粒大小均约为 22 nm。Si NPs 改性后的衍射峰位、峰宽及晶粒大小都没有发生变化,表明在 Si NPs 表面在进行 ABA 改性、原位聚合形成 PANi 过程中,对 Si 纳米晶粒本身没有造成任何影响,图 3 的 TEM 照片中进一步说明了这一点。

如图 3 所示,TEM 图片给出 Si NPs 详细的微观形貌和结构信息。由图 3(a)可见, Si NPs 的粒径分布主要在 20~30 nm,与谢乐公式估算的晶粒尺寸相符合。图 3(b)表明制备态 Si NPs 是单晶粒子, Si(111) 晶面间距为 0.31 nm, Si 单晶颗粒表面存在着很薄的钝化氧化物层。通过比较 PANi 包覆前后的 Si NPs 表面形貌,表明 PANi 包覆层较为粗糙,厚度约

为 2~5 nm,形成了完整 PANi 包覆 Si NPs 的核/壳结构。同时,包覆层间由 PANi 相互连接,形成了镶嵌 Si NPs 的三维导电网络结构,这种结构有助于缓冲嵌/脱锂离子过程中 Si NPs 的体积变化,保持导电联络,有效地提高电池的循环稳定性能。

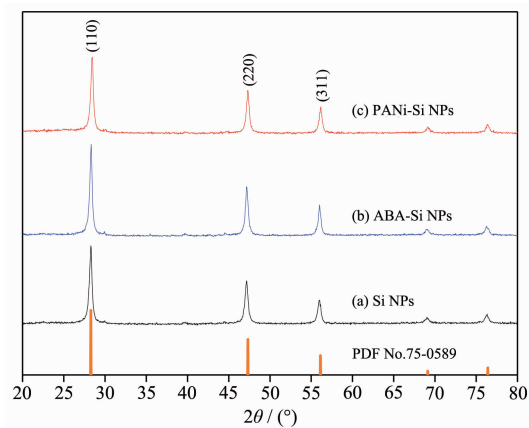


图 2 X 射线衍射图: (a) 制备态 Si NPs; (b) ABA-Si NPs; (c) PANi-Si NPs

Fig.2 XRD patterns of Si NPs made by DC arc-discharge (a), ABA-Si NPs (b) and PANi-Si NPs (c)

### 2.2 Si 纳米粒子有机表面改性及含量

利用 FTIR 可以获得 Si 纳米粒子表面及其有机改性产物的化学键信息,图 4 为 ABA、PANi 有机物质及其对 Si NPs 包覆产物的 FTIR 图谱,其中 ABA 谱线(a)中  $1660\text{ cm}^{-1}$  处为羧酸的羰基吸收峰,在 ABA-Si NPs 谱线(c)中该吸收峰消失,并在  $1505$

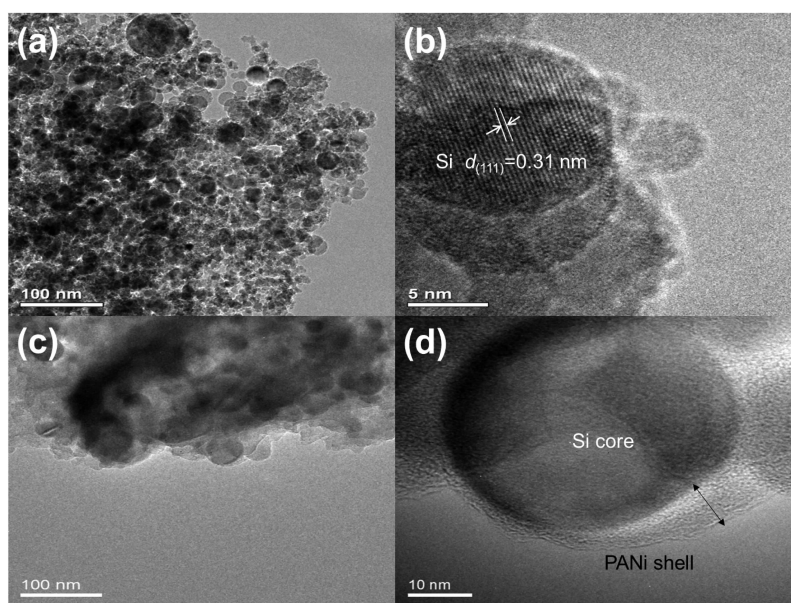


图 3 TEM 图像 (a, b)为制备态 Si NPs; (c, d)为 PANi 包覆 Si NPs

Fig.3 TEM images of the as-prepared Si NPs (a, b); and PANi-Si NPs (c, d)

和  $1\ 375\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 2 个新峰, 这是羧酸盐的特征吸收峰<sup>[35]</sup>。在谱线(a)的  $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  附近出现了较强羧酸 O-H 伸缩振动峰, 该峰在谱线(c)中明显减弱。以上特征表明, 对氨基苯甲酸与 Si NPs 形成了化学键相互作用, 其苯胺官能团( $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ )被引入到 Si NPs 表面。图 4(d)为 PANi-Si NPs 的谱线, (e)为纯 PANi 的谱线, 在其  $1\ 564$  和  $1\ 485\ \text{cm}^{-1}$  处出现的峰分别对应于醌式环及苯环的 C=C 伸缩振动,  $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$  对应于芳香胺类骨架的 C=N 伸缩振动,  $1\ 242\ \text{cm}^{-1}$  是由 C-N 伸缩振动引起的掺杂态聚苯胺特征峰,  $1\ 135\ \text{cm}^{-1}$  处宽峰为对应于质子化过程引起 C-H 面内弯曲振动(N=Quinoid=N)的聚苯胺特征峰, 而  $800\ \text{cm}^{-1}$  处的尖峰对应于苯环上 C-H 键在平面外的剪切振动。同样, 在 PANi-Si NPs 谱线(d)中也出现了掺杂态聚苯胺的特征峰( $1\ 562$ 、 $1\ 481$ 、 $1\ 298$ 、 $1\ 242$ 、 $1\ 132$ 、 $798\ \text{cm}^{-1}$ ), 但与纯 PANi 相比较出现了峰的红移, 这是由于 Si NPs 与聚苯胺之间形成了化学键连接。纳米粒子本身具有的高活性表面, 使其通过诱导效应降低了聚合物分子链上电子云密度, 从而使原子间的力常数降低, 导致吸收峰向低频方向移动<sup>[35]</sup>。通过对中间过程产物(ABA-Si NPs)和最终包覆改性产物(PANi-Si NPs)的 FTIR 谱线比较, 可以看出 PANi 和 Si NPs 之间不仅存在范德华力连接, 也存在通过 ABA 形成的化学键连接, 这种稳固的

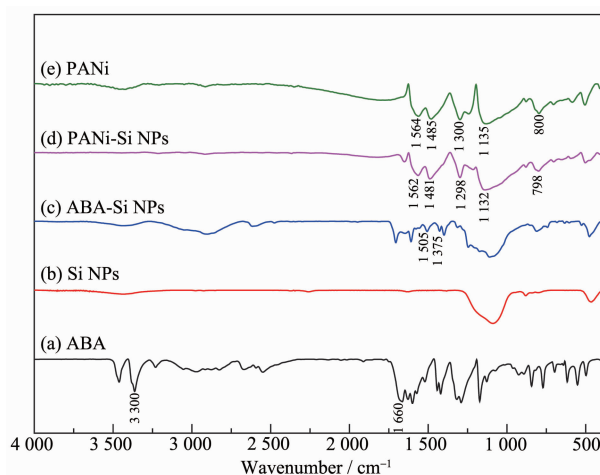


图 4 Si 纳米粒子改性前后及有机包覆物质的红外光分析谱图 (a) ABA、(b) Si NPs、(c) ABA-Si NPs、(d) PANi-Si NPs 和(e) PANi

Fig.4 FTIR spectra of ABA (a), Si NPs (b), ABA-Si NPs (c), PANi-Si NPs (d) and PANi (e)

连接结构将有利于缓冲 Si NPs 在嵌/脱锂离子过程中的体积变化, 防止 Si NPs 巨大的体积变化而导致的进一步粉化和失活。

DSC 热分析可以提供有机分子化合物的热分解、吸/脱附等重要信息, 而 TGA 可以提供有机-无机复合材料体系中组分相对含量。图 5(a)为 ABA-Si NPs 的 DSC 和 TGA 曲线, 可以看出 DSC 曲线上  $150\ ^\circ\text{C}$  左右的吸热峰是由于 Si NPs 表面吸附水等

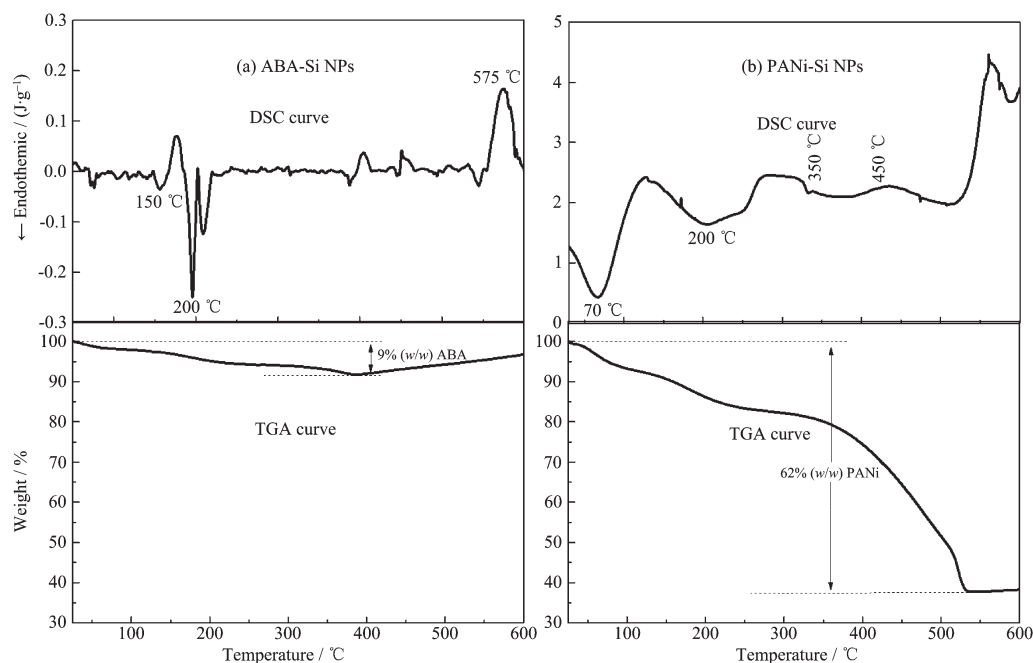


图 5 DSC-TGA 热分析曲线 (a) ABA 修饰 Si NPs; (b) PANi 包覆 Si NPs

Fig.5 DSC-TGA curves (a) ABA-Si NPs and (b) PANi-Si NPs

小分子物质的挥发引起,相对小的失重量比表明 ABA-Si NPs 含有很少量的吸附水;在 200 °C 左右的吸收峰是由于 Si NPs 表面物理吸附的 ABA 分子脱附而造成,对应的 9% 的失重量表明 ABA-Si NPs 中含有约 9% 的 ABA 分子。值得注意,在 570 °C 出现的放热峰为 ABA 与 Si NPs 表面形成的酯类化合物的热分解峰,即 ABA 化合物的特征峰<sup>[37]</sup>。结合 FTIR 分析结果,可以进一步表明 ABA 与 Si NPs 之间形成了稳定的化学键连接。图 5(b) 为 PANi-Si NPs 的 DSC 和 TGA 曲线,在 70 °C 附近的吸热峰是水、乙醇和残留 HCl 分子的挥发引起的;200 °C 左右的吸热峰对应较大的失重量,这是参与掺杂 PANi 的 HCl 分子从分子主链中脱出导致的;在 350~450 °C 范围内出现了典型的未掺杂 PANi 的分解放热峰<sup>[38]</sup>。TGA 曲线呈先下降后上升的形式,下降阶段为表面有机物的氧化分解,其后的上升过程对应于 Si NPs 的氧化过程。从 PANi-Si NPs 的 TGA 曲线中可以计算得到,与 Si NPs 复合的掺杂 PANi 的含量约占总质量的 62%,大量存在的聚苯胺不仅在 Si NPs 表面形成完整的包覆结构,同时相互连接形成了有效的导电和缓冲网络,有利于提高 Si NPs 的电化学性能。

### 2.3 聚苯胺包覆 Si NPs 的电化学性能

图 6 为所制得电极的前 3 次循环的循环伏安 (CV) 曲线,充放电速率为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电压窗口在 0.01~2.0 V 范围。在首次循环过程中,2 种电极分别在 0.64、1.45 V 和 0.46、1.37 V 出现了 2 个还原峰,对应于 SEI 膜的形成过程。2 种电极的 SEI 膜形成特征即还原峰的数量和形状基本一致,但聚苯胺改性 PANi-Si NPs 电极的电位略低于未改性的 Si NPs

电极,表明导电聚苯胺包覆层对于 SEI 膜的形成电位带来不可忽略的影响。2 种电极在前 3 次脱锂过程中出现的低电位 (~0.36 V)、高电位 (~0.55 V) 的氧化峰分别对应于无定型 Li-Si 合金和无定型 Si 的脱锂转化<sup>[39]</sup>,2 种电极的电化学行为相类似,表明聚苯胺包覆层对 Si 纳米粒子自身的电化学过程没有影响。然而 PANi-Si NPs 电极的反应电流小于 Si NPs 电极,其原因可能为聚苯胺是  $\text{Li}^+$  绝缘体,在嵌/脱锂离子过程中对  $\text{Li}^+$  的扩散和迁移产生一定的阻碍作用,导致充/放电电流密度随之减小。而且,在氧化峰的局部放大图中可以看出 PANi-Si NPs 电极的充/放电流大小随循环次数逐次增大,这是由于聚苯胺包覆层的  $\text{Li}^+$  传输通道随嵌/脱锂离子过程逐渐增多的结果,相应的容量也得到提高(如图 7(b) 所示)。以上实验结果表明,聚苯胺包覆层的电子导电特性对 SEI

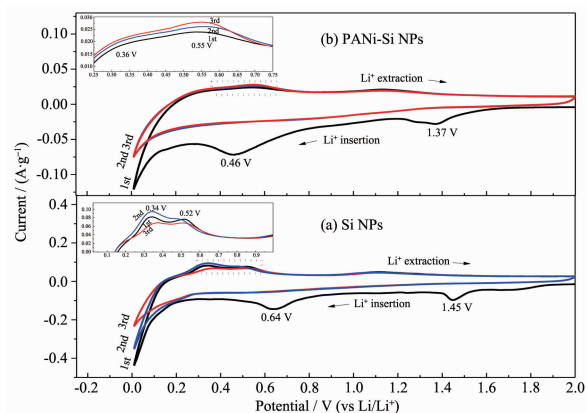


图 6 (a) Si NPs、(b) PANi-Si NPs 两种电极前 3 次循环 CV 曲线以及局部放大图

Fig.6 CV curves for the initial three cycles of (a) Si NPs and (b) PANi-Si NPs electrodes

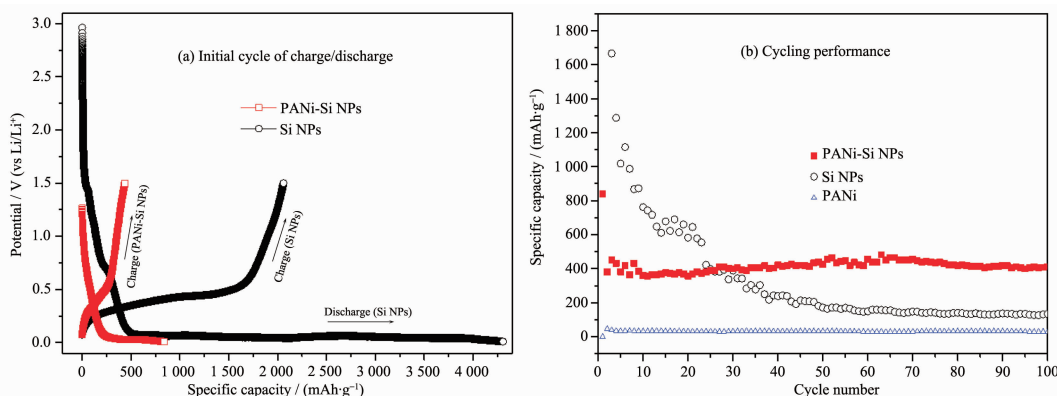


图 7 (a) Si NPs 和 PANi-Si NPs 电极的首周充/放电曲线; (b) Si NPs、PANi-Si NPs 和纯 PANi 电极比容量与充/放电循环次数的关系

Fig.7 (a) Initial discharge/charge profiles of Si NPs and PANi-Si NPs electrodes; (b) Electrochemical cycle performances of Si NPs, PANi-Si NPs and pure PANi



膜形成电位有一定影响, 而其锂离子绝缘特性表现在对  $\text{Li}^+$  离子扩散迁移带来一定阻碍, 随着嵌/脱锂离子过程的重复进行  $\text{Li}^+$  离子扩散通道逐渐增多。

如图 7(a) 所示, 给出了 2 种电极在电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、电压窗口为  $0.01 \sim 1.5 \text{ V}$  的恒流充/放电测试条件下, 首次循环的比容量-电压曲线。放电过程中倾斜下降的平台对应于电解质沉积和 SEI 膜的形成, 2 种电极在  $0.1 \text{ V}$  附近均有较长的放电平台, 对应于锂化过程中晶体 Si 向无定型的 Li-Si 合金的转化过程<sup>[39-40]</sup>, Si NPs 电极的放电平台高于 PANi-Si NPs 电极, 表明聚苯胺包覆层提高了 Si NPs 的表面电性, 降低了电极表面极化, 这与图 6 的 CV 曲线结果相符合, 达到了导电聚合物包覆改性目的。Si NPs 电极首次放电容量为  $4106.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、充电容量为  $2135.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、首次循环库伦效率约为 52.0%; 而 PANi-Si NPs 电极首次放电、充电容量分别为  $839.9$ 、 $437.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其库伦效率约为 52.1%。非活性聚苯胺包覆层的引入使电极的比容量减少, 已知聚苯胺在 PANi-Si NPs 中的比例约为 62%, 据此得到 PANi-Si NPs 电极理论比容量约为  $2099.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。实际容量低于理论容量, 在一定程度上表明聚苯胺包覆层对  $\text{Li}^+$  离子扩散迁移动力学的影响, 同时说明在循环稳定性能方面可能带来正面影响。如图 7(b) 所示, 给出 2 种电极及纯聚苯胺的比容量在循环 100 次过程中变化, 表明 Si NPs 电极容量快速衰减到  $133.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其容量保持率仅为 6.6%; 而 PANi-Si NPs 电极容量经过 100 次循环后仍然保持为  $405.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其容量保持率达到 92.6%, 明显高于 Si NPs 电极容量保持率<sup>[6]</sup>, 体现出聚苯胺包覆改性后循环稳定性能的极大提高, 在 Si NPs 与 PANi 之间非化学键连接改性体系中也有关于性能提升的研究报道<sup>[31]</sup>。而且, PANi-Si NPs 电极在 2~50 次的循环过程中容量逐渐提高, 进一步验证了在其伏安曲线中所出现的聚苯胺包覆层  $\text{Li}^+$  传输通道随循环次数而增多的结论, 表明随循环次数的增加更多的 Si NPs 参与电化学反应中, 从而使储锂容量进一步提高。纯聚苯胺的容量小于  $20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 相对于 Si NPs 而言可以忽略不计。Si NPs 电极容量快速衰减, 源于循环过程中 Si 粒子的破碎粉化, 以及由此导致的电极内部的导电联络<sup>[41]</sup>, 然而聚苯胺包覆层的存在可以有效缓冲这种结构破坏, 并保持循环过程中活性物质导电网络的完整。同时, 以化学键连接的导电聚苯胺层, 即使 Si NPs 发生粉化亦可使其大部分保持电接触, 有效

保持了可逆循环容量。

电化学交流阻抗谱(EIS)给出电极在循环前后的阻抗变化, 测试范围在  $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ , 振幅为  $5 \text{ mV}$ 。图 8 是 PANi-Si NPs 和 Si NPs 2 种电极在循环前、以及经过 3 次循环后的 Nyquist 图, 阻抗谱图由中频区的半圆和低频区的斜线所组成, 其中半圆区对应于电荷转移阻抗, 而直线区对应于电极中 Warburg 扩散过程的阻抗。图 8 的插图为电极体系的模拟等效电路, 其中  $R_s$  为电解质和电极的电阻即电池内阻,  $R_{ct}$  为 SEI 膜和电极活性物质中的电荷转移电阻, CPE 为双电层电容,  $W_s$  代表了  $\text{Li}^+$  离子在电极中扩散的 Warburg 电阻,  $\sigma_w$  是 Warburg 阻抗系数<sup>[32]</sup>。依据等效电路计算得到的基本数据列于表 1 中, 表明 2 种电极在循环之前的内阻  $R_s$  大小基本接近, 经过 3 次循环后 Si NPs 电极的电阻变大而 PANi-Si NPs 电极电阻变小。这一结果说明 PANi-Si NPs 的聚苯胺包覆层使电极构成导电整体, 即使 3 次循环后依然保持良好电接触。而 Si NPs 电极在经历 3 次循环后由于大的体积变化使电极内部导电状况发生恶化, 这是使其容量衰减的主要原因。2 种电极的循环前  $R_{ct}$  阻值均大于循环后, 说明循环过程中电解液和电极表面的相互浸润有利于电荷转移, 使其电阻值明显降低。PANi-Si NPs 电极相关的所有阻值都明显小于未改性的 Si NPs 电极, 进一步证明了导电聚合物的存在明显提高了 Si NPs 之间的导电联络, 其原因可归结为: (1) 聚合物本身的导电性带来复合材料电极的整体导电性能; (2) 聚合物缓冲阵列的存在, 使 Si NPs、导电剂和粘接剂更加紧密地结合在一起, 即使经历多次嵌/脱锂离子循环过程之后依然保持良

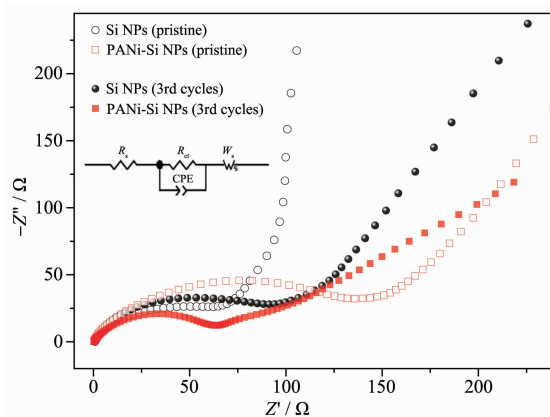


图 8 PANi-Si NPs、Si NPs 电极在循环前和循环 3 周后的 EIS 曲线

Fig.8 EIS spectroscopy of PANi-Si NPs and Si NPs electrodes, before and after 3 cycles

表 1 Si NPs、PANi-Si NPs 电极循环前、3 次循环后的电化学阻抗数据

Table 1 Electrochemical impedance parameters of Si NPs, PANi-Si NPs electrodes, before and after 3 cycles

Sample	$R_s / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$	$\sigma_w / (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-0.5})$
Si NPs before 3 cycles	4.58	392.90	226.00
Si NPs after 3 cycles	5.94	88.06	147.69
PANi-Si NPs before 3 cycles	4.33	100.40	205.10
PANi-Si NPs after 3 cycles	2.23	71.90	96.45

好的导电性,提高了循环性能。

### 3 结 论

利用对氨基苯甲酸将 PANi 和 Si NPs 通过化学键形式紧密的连接在一起,形成 PANi 包覆 Si NPs 表面的核/壳结构,同时 Si NPs 分散在导电 PANi 形成的缓冲阵列中,这种复合形式显著提高了其作为锂离子电池负极的电化学性能。直流电弧等离子体法制得的 Si 纳米粒子为单晶颗粒,粒径在 20~30 nm 范围,PANi 的包覆过程没有改变 Si NPs 的基本特征。作为包覆改性的中间过程,ABA 修饰 Si NPs 的作用是在其表面引入苯胺基团,参与了 PANi 的原位聚合反应,PANi-Si NPs 中 PANi 的质量分数约为 62%。电化学性能测试结果表明,PANi 不仅是 PANi-Si NPs 电极的整体导电性能得到改善,同时极大地提高了循环稳定性能,首次放电容量为  $839.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,在电流密度  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  条件下循环 100 次后容量保持率为 92.6%。聚苯胺包覆改性 Si 纳米粒子的合成方法简单,可极大地提高 Si 基纳米结构负极材料的电化学性能。

#### 参考文献:

- [1] WU Yu-Ping(吴宇平), DAI Xiao-Bing(戴晓兵), MA Jun-Qi(马军旗), et al. *Lithium-ion Batteries-Application and Practice* (锂离子电池-应用与实践). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**:5-13
- [2] Zhang W. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(1):13-24
- [3] Szczech J R, Jin S. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(1):56-72
- [4] Li W, Gao F, Wang X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, **128**(32):9342-9347
- [5] Lu J, Chen Z, Ma Z, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2016**,**11**(12): 1031-1038
- [6] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**,**414**(6861):359-367
- [7] Gu M, He Y, Zheng J, et al. *Nano Energy*, **2015**,**17**:366-383
- [8] Park M H, Kim M G, Joo J, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**(11): 844-847
- [9] Kim H, Seo M, Park M H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(12):2146-2149
- [10] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**,**3** (1):31-35
- [11] Cui L, Ruffo R, Chan C K, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**9**(1):491-495
- [12] Chan C K, Ruffo R, Hong S S, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **189**(1):34-39
- [13] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**(7): 2949
- [14] Kim H, Han B, Choo J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(52):10151
- [15] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. *Nat. Mater.*, **2010**, **9**(4):353-358
- [16] Yu X, Xue F, Huang H, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**(12):6860-6865
- [17] Hwang G, Park H, Bok T, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51** (21):4429
- [18] Larcher D, Beattie S, Morcrette M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(36):3759-3772
- [19] Jiang Z, Li C, Hao S, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**115**(3): 393-398
- [20] ZHANG Xing-Shuai(张兴帅), XU Xiao-Mu(许笑目), GUO Yu-Zhong(郭玉忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):377-382
- [21] Beaulieu L Y, Eberman K W, Turner R L, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**4**(9):A137-A140
- [22] Park M, Lee D, Shin S, et al. *Carbohydr. Polym.*, **2016**,**140**: 43-50
- [23] Chew S Y, Guo Z P, Wang J Z, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**(5):941-946
- [24] Zhou J, Qian T, Wang M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(8):5358-5365
- [25] McGraw M, Kolla P, Yao B, et al. *Polymer*, **2016**,**99**:488-495
- [26] Massuyeau F, Duvail J L, Athalin H, et al. *Nanotechnology*, **2009**,**20**(15):155701
- [27] ZUO Fang(左芳). *Thesis for the Master of DaLian University of Technology*(大连理工大学硕士论文). **2005**.
- [28] ZENG Xing-Rong(曾幸荣), GONG Ke-Cheng(龚克成). *Chin.*



- Plast. Ind.*(塑料工业), **1988**,**4**:24-27
- [29]SONG Yue-Xian(宋月贤), WANG Hong-Li(王红理), ZHENG Yuan-Suo(郑元锁), et al. *Acta Polym. Sin.*(高分子学报), **2002**,**1**(1):92-95
- [30]Cai J J, Zuo P J, Cheng X Q, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**(11):1572-1575
- [31]Feng M, Tian J, Xie H, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2015**,**19**(6):1773-1782
- [32]Wu H, Yu G H, Pan L J, et al. *Nat. Commun.*, **2013**,**4**(3):1943(6 pages)
- [33]Dong X L, Zhang X F, Huang H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**,**92**(1):301
- [34]Yu J, Gao J, Xue F, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(84):68714-68721
- [35]MENG Ling-Zhi(孟令芝). *Spectroscopic Analysis of Organic Compounds: Vol.3*(有机波谱分析.3 版). Wuhan: Wuhan University Press, **2009**.
- [36]QIU Wu-Lin(仇武林), ZENG Fan-Xing(曾繁星), LU Lu-De(陆路德), et al. *Chem. Reagents*(化学试剂), **1996**,**18**(1):31-33
- [37]Deng J, Ding X, Zhang W, et al. *Polymer*, **2002**,**43**(8):2179-2184
- [38]DONG Xing-Long(董星龙), ZUO Fang(左芳), ZHONG Wu-Bo(钟武波), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2005**,**36**(10):1558-1560
- [39]Obrovac M N, Krause L J. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**(2):A103-A108
- [40]Wang D, Gao M, Pan H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**,**604**:130-136
- [41]Wu H, Chan G, Choi J W, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2012**,**7**(5):310-315