

## 基于银镜反应的硅/银复合负极材料的制备及其表征

杨学林<sup>\*1</sup> 温兆银<sup>2</sup> 张露露<sup>1</sup> 游敏<sup>1</sup> 林祖纘<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 三峡大学机械与材料学院, 宜昌 443002)

(<sup>2</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 基于银镜反应, 在动态下用稀氨水将银氨配离子还原为纳米银颗粒, 并沉积在硅颗粒表面。与常用含银复合材料之银盐直接还原法和硝酸盐高温分解法相比, 配位还原法具有制备工艺简单快速、银颗粒分散度高和银盐转化率高等特点。得到的硅/银复合材料中粒径小于 20 nm 的银颗粒均匀分布在硅颗粒表面, 无其他杂质相。与纯硅粉负极相比, 硅/银复合材料 (含银 10wt%) 能有效抑制硅负极在循环初始阶段的容量快速衰减, 30 次循环可逆容量大于 500 mAh·g<sup>-1</sup>。交流阻抗测试显示, 纳米银颗粒的存在能显著提高电子电导, 进而改善硅负极的循环稳定性。

**关键词:** 硅/银复合材料; 负极; 锂离子电池

中图分类号: O613.72; O614.122; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2054-05

### Preparation and Characterization of Silicon/Silver Anode Materials

YANG Xue-Lin<sup>\*1</sup> WEN Zhao-Yin<sup>2</sup> ZHANG Lu-Lu<sup>1</sup> YOU Min<sup>1</sup> LIN Zu-Xiang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Mechanical and Material Engineering, Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

(<sup>2</sup> Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

**Abstract:** Silicon/Silver composite with nano-sized silver particles was synthesized based on principle of a disturbed silver-mirror reaction. Comparing with the direct method, highly dispersed nano-silver particles are easier to be obtained by the present method with simple preparation technology and high productivity of silver. Silver particles with particle size less than 20 nm were uniformly dispersed on the surface of silicon particles, no any other phase except silicon and silver could be observed in the composite. The composite with 10wt% of silver could deliver a reversible capacity more than 500 mAh·g<sup>-1</sup> after 30 cycles. AC impedance spectra indicate that existence of nano-silver is favorable to electrical conductivity; therefore, cycleability of composite is improved.

**Key words:** silicon/silver composites; anode; lithium-ion battery

锂离子电池硅负极容量快速衰减的一个重要原因就是其导电性差 (本征硅电导率  $6.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 反复充放电产生的体积变化导致电极导电网络破坏。为了解决这一问题, 薄膜硅负极通常通过采用掺杂硼的 n 型半导体硅 ( $300 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>[2]</sup> 或掺杂磷的 p 型半导体硅 ( $7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>[3]</sup> 来加以改善。对硅粉负极则是通过将其与导电碳、金属或陶瓷材料<sup>[4-11]</sup> 进行复合来改善其电子电导。将高度分散的、稳定的、

具有良好导电性的金属颗粒分布在硅颗粒表面, 能够显著降低硅颗粒之间的电子接触电阻, 缓解材料在反复充放电过程中活性物质颗粒和导电网络之间可能出现的电接触丧失问题。将金属颗粒最大程度进行分散, 即可在使用尽可能少的金属添加剂 (以不给硅电极的可逆容量带来大的损失) 的条件下, 最大限度地改善材料导电性能。通常情况下是将导电剂与硅粉混合后在惰性气氛保护下球磨引入, 导电

收稿日期: 2007-08-08。收修改稿日期: 2007-10-09。

国家自然科学基金资助项目 (No.50672114) 和国家“863”资助项目 (No.2006AA03Z232)。

\*通讯联系人。E-mail: xlyang@ctgu.edu.cn; Tel: 0717-8624240

第一作者: 杨学林, 男, 34 岁, 副教授; 研究方向: 能源材料。

剂颗粒在球磨过程中粒径下降的同时被均匀分散。由于球磨过程伴随有团聚现象,使得粒径不能持续下降到所需的范围,因此,原位生成粒径达到要求的导电剂就更具吸引力。

本文采用配位还原法制备了可将纳米级银颗粒高度分散的硅/银复合负极材料。通过不同的研究手段,对复合材料的组成、结构及电化学性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 复合材料的制备

硅/银复合材料的制备是在图 1 所示的装置中进行的。实验过程如下:将 5.0 g 平均粒径为 75  $\mu\text{m}$  的硅粉(99%,中国医药集团上海化学试剂公司)或将上述硅粉通过高能球磨(转速 475  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 25 h)所得纳米硅粉加入到 200 mL 蒸馏水中,超声分散使其形成悬浊液。将硝酸银(99.8%,上海试剂一厂)溶解于蒸馏水中,配成不同浓度(2wt%~10wt%)的溶液,再将 2wt% 的稀氨水滴加到硝酸银溶液中至生成的棕黄色沉淀刚好消失,形成无色的银氨溶液。在磁力搅拌下将硅粉悬浊液水浴加热到 60~80  $^{\circ}\text{C}$ ,再将得到的银氨溶液和乙醛溶液(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)同时缓慢滴加到硅粉悬浊液中,滴加完毕后自然冷却。整个滴加和冷却过程中始终维持搅拌状态,以防止银颗粒长大。冷却后进行过滤、洗涤和真空干燥(120  $^{\circ}\text{C}$ )、研细即可。直接法则是采用乙醛溶液直接还原相同浓度的硝酸银溶液,其他工艺相同。

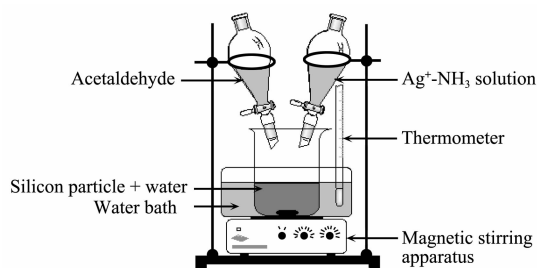


图 1 硅/银复合材料配位还原制备装置图

Fig.1 Sketch profile of complex reduction for silicon/silver composite

### 1.2 样品的物相及形貌表征

用 RINT-2000 X-射线粉末衍射仪(日本, Rigaku)进行样品的物相分析。测试采用铜靶,加速电压 40 kV,电流强度 100 mA,  $K\alpha_1$  射线( $\lambda=0.15406$  nm),扫描速度为 10 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ ,扫描范围为 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 。

用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(日本, JEOL)和 JEM-2010 透射电子显微镜(日本, JEOL)观察样品的形貌和银颗粒的分布状态。

### 1.3 样品的电化学表征

以所制得的复合材料为活性物质,将其与乙炔黑混合后加入溶解有聚偏氟乙烯的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液(浓度 0.02  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯的质量比为 60:20:20,混料后在聚四氟乙烯罐中球磨均匀。浆料在铜箔(18  $\mu\text{m}$ )上刮浆涂膜,红外烘干后钎压成直径为 14 mm 的电极片,经过压片(6 MPa)后真空烘干(120  $^{\circ}\text{C}$ )8 h。真空烘干后立即将其转移至充满氩气的手套箱 ( $\text{VAC}, p_{\text{O}_2} < 1$  ppm,  $p_{\text{H}_2\text{O}} < 1$  ppm)中,然后以金属锂为对电极组装成 2025 型扣式电池,使用 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC}$ , 质量比 1:1)电解液(LB-301,张家港国泰华荣化工新材料有限公司),工作电极与对电极之间采用 Celgard 2400 隔膜,电池内空余处的填充物为泡沫镍。

交流阻抗测试是在 Solartron 1287 电化学界面和 Solartron 1260 频响分析仪上进行,频率扫描范围:0.1~1 000 Hz,交流振幅 10 mV。

复合材料电极的充放电性能测试是在 CT2001A 电池测试系统(武汉, LAND)上进行的,测试条件为恒流充放电,电流密度为 0.1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,充放电终止电压范围为 0.02~1.5 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的物相及形貌分析

图 2 为在所用商品化硅粉上采用不同浓度的硝酸银溶液直接还原(a,b,c)和不同浓度的银氨溶液配位还原(d,e,f)所得硅/银复合材料的 XRD 图谱。直接还原的材料中银的衍射峰很弱,几乎看不到,只有当硝酸银溶液浓度很大时才能看到银最强的 2 个衍射峰。相同条件下配位还原得到的材料中都能发现很强的银衍射峰。配位还原后的滤液静置澄清后加入氯化钠溶液未发现有白色沉淀,说明还原反应进行得很彻底。

图 3 为上述两种方法得到复合材料的背散射电子像。可以看出,直接还原时只能得到少量的银颗粒(白色),说明反应进行得不彻底;而配位还原在各浓度下都可以生成粒度小于 1  $\mu\text{m}$  的银颗粒,颗粒分布也很均匀。可见,配位还原能在不增加银盐用量的前提下得到高度分散的银颗粒。同时,由于反应进行彻底,银盐利用率得到了最大限度提高。

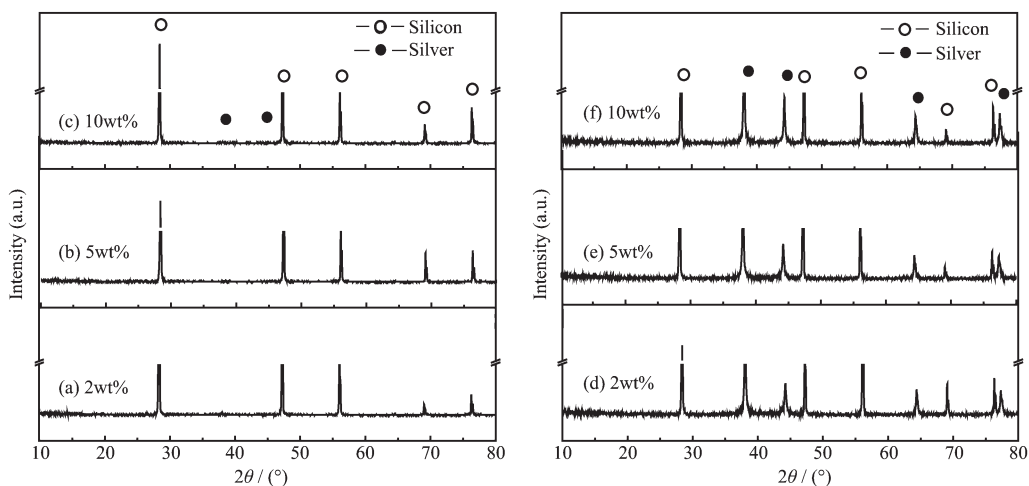
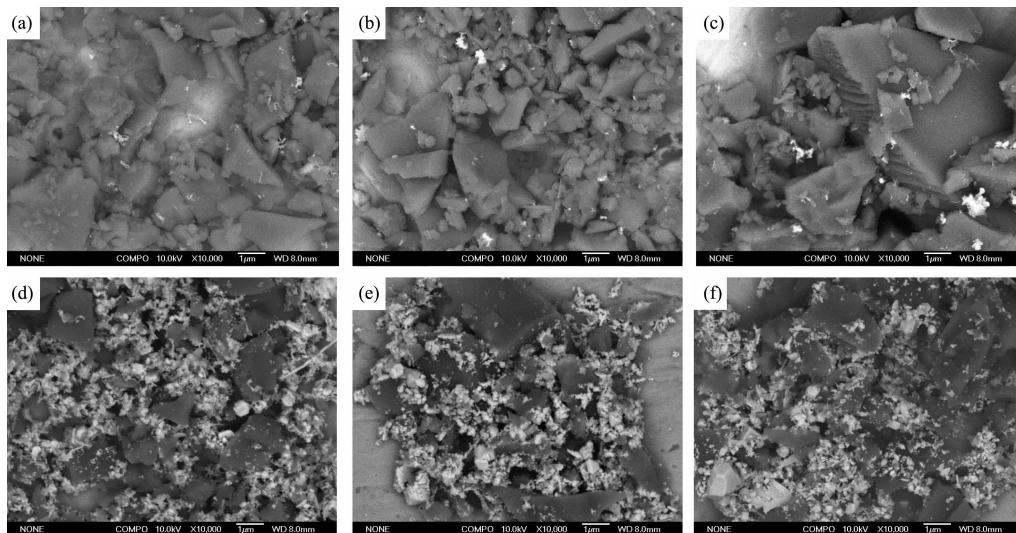


图 2 不同浓度硝酸银溶液直接还原(a,b,c)和银氨溶液配位还原(d,e,f)制备硅/银复合材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Si/Ag powders prepared by direct reduction (a, b, c) and complex reduction (d, e, f) with different concentrations of  $\text{AgNO}_3$

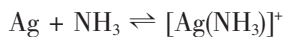


(a) 2wt%, (b) 5wt%, (c) 10wt%, (d) 2 wt%, (e) 5wt%, (f) 10wt%

图 3 直接还原(a,b,c)和配位还原(d,e,f)制备硅/银复合材料的背散射电子像

Fig.3 EBSD pictures of Si/Ag powders prepared by direct reduction (a, b, c) and complex reduction (d, e, f)

与文献<sup>[12,13]</sup>中直接还原相比,配位还原所得银颗粒粒径小且均匀,其原因是由本文中的配位还原是基于银镜反应,银颗粒粒径的有效控制得益于如下平衡:



银氨溶液中各种含银组分的分布系数如图 4 所示,可以看出,随着氨的平衡浓度增加,  $\text{Ag}^+$  的分布系数线性下降,而  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  和  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的分布系数则线性上升。当氨的平衡浓度接近  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  的分布系数开始下降,此时,银氨溶液中主要以  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的形式存在。  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  被还原生

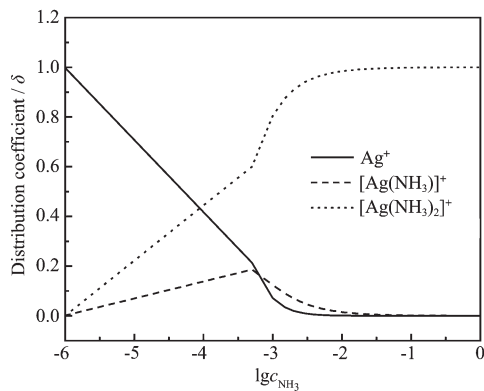


图 4 银氨溶液中各种含银离子的分布系数变化  
Fig.4 Distribution coefficients of all kinds of silver-containing ions in  $\text{Ag}^+$ - $\text{NH}_3$  complex solution



成的单质银依附于基体发生异相成核,大量瞬间生成的银颗粒连接在一起形成薄膜牢固地吸附于基体之上。若在还原的同时辅之于外场干扰(如机械、超声等),则能将二维生长的银薄膜转变成零维银颗粒,并可以通过控制银的复合量和调节干扰强度大小来实现控制银颗粒粒径的目标。

图 5 为采用配位还原法在纳米硅粉中复合 10wt% 单质银后材料的透射电镜照片。从中可以清晰地看到粒径小于 20 nm 的银颗粒(黑点)均匀分散在硅颗粒(灰色)表面,与文献<sup>[13]</sup>中采用直接还原法复合相同量银的材料相比,银颗粒粒径更小,且分布更均匀。由于银镜反应是定量反应,银盐的利用率也可以得到最大限度提高,因此可以将其应用于制备其他对水溶液不敏感的含银复合材料。

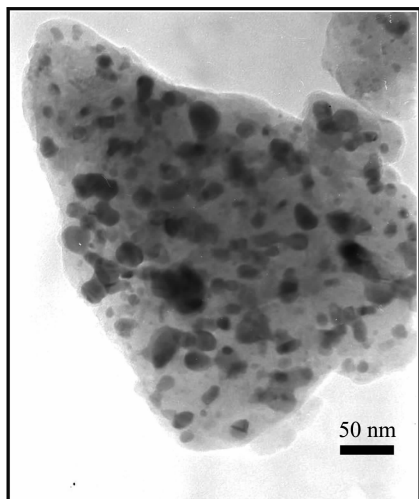


图 5 纳米硅/银复合材料的透射电镜照片

Fig.5 TEM picture of nano-sized Si/Ag composite prepared by complex reduction

## 2.2 复合材料的交流阻抗分析

图 6 所示为纳米硅/银复合材料电极在不同充放电状态下的交流阻抗图谱。可以看出,从开路状态嵌锂至 0.9 V,图谱均由 1 个高频区半圆和一段接近 45° 的低频区斜线构成。前者对应于活性物质的电荷转移阻抗,后者则对应于锂离子在材料体相中的扩散阻抗。复合材料颗粒的电荷转移阻抗明显小于纯硅颗粒<sup>[7]</sup>。嵌锂深度加大对于提高材料电子电导是有利的,因此高频半圆增大是活性颗粒表面 SEI 形成引起电荷转移阻抗增加的结果。进一步嵌锂除高频半圆继续增大外,在中频区域又出现 1 个新的半圆,该半圆对应于 SEI 膜阻抗单元。随着嵌锂的深入,先前与电荷转移阻抗半圆重叠的 SEI 膜

半圆逐渐分离出来,该现象与石墨负极相似<sup>[14]</sup>。SEI 自身对应的半圆阻抗单元未在中频区域出现是其与电荷转移阻抗半圆重叠在一起的原因。在随后的脱锂过程中,大量银颗粒的存在使得体积收缩后颗粒电荷转移阻抗持续下降。脱锂终点时颗粒电荷转移阻抗小于开路状态是由于部分锂离子残留在硅基体中所致。

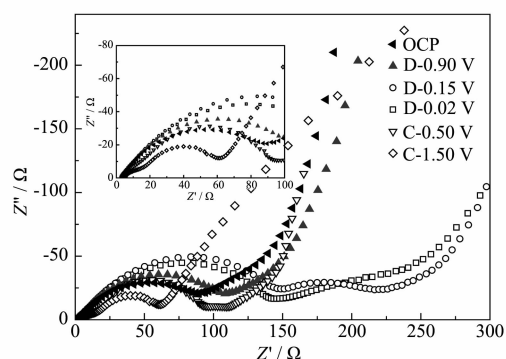


图 6 纳米硅/银复合材料电极在不同充放电状态下的交流阻抗图谱

Fig.6 AC impedance spectra of Li/electrolyte/(Si/Ag) unit cell at different discharge/charge voltages using Si/Ag composite as active materials

## 2.3 复合材料的充放电性能

图 7 比较了纯硅(a)和纳米硅/银复合材料(b)电极第 1、2、5 次循环的充放电电压曲线。纯硅电极首次嵌锂容量高达 3042 mAh·g<sup>-1</sup>,脱锂容量为 2108 mAh·g<sup>-1</sup>,库仑效率为 69.3%。首次循环后可逆容量持续下降,至第 5 次循环时嵌锂容量为 409.2 mAh·g<sup>-1</sup>,脱锂容量仅有 265 mAh·g<sup>-1</sup>,容量衰减了 87%。这种容量衰减是由于硅粉在锂离子嵌入/脱出过程中产生了剧烈的体积变化,致使颗粒粉化,进而从电极导电网络上脱落失效<sup>[15]</sup>。从循环结果还可以看出,纯硅粉电极首次循环后即开始容量快速衰减。与纯硅电极相比,硅/银复合材料首次嵌锂容量为 1626.7 mAh·g<sup>-1</sup>,脱锂容量为 1289.8 mAh·g<sup>-1</sup>,库仑效率为 79.3%。首次循环容量不高一方面与引入银后嵌锂活性物质总量减少有关,另一方面也说明首次循环嵌锂不完全,尚有部分活性物质未发生电化学反应。在随后的第 2、5 次循环中,嵌锂容量分别上升到 2066.5 mAh·g<sup>-1</sup> 和 2116.0 mAh·g<sup>-1</sup>,说明复合材料电极在前几次循环中经历了一个“活化”过程,该过程与电解液在活性物质颗粒中的逐步渗透有关。

图 8 为纯硅和纳米硅/银复合材料循环性能比

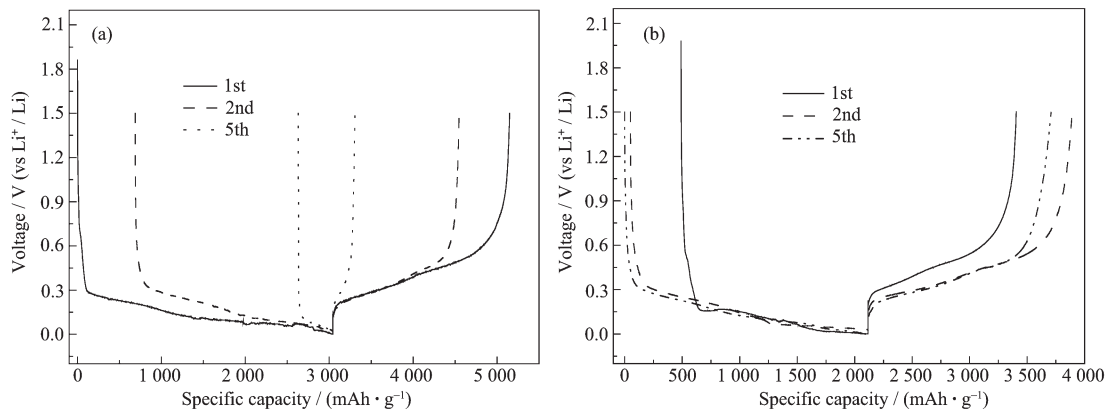


图 7 纯硅粉(a)及纳米硅/银复合材料(b)电极前几次循环电压曲线比较

Fig.7 Discharge and charge profiles of (a) pure silicon and (b) Si/Ag composite electrodes at a constant current density of  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  at different cycles

较。纯硅电极经历 7 次循环后就几乎损失了全部可逆容量。复合材料经历了初期的容量增加后进入了缓慢衰减区,但第 30 次循环脱锂容量仍高达  $539.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,远大于石墨类碳材料。对比两种材料的容量衰减趋势可以看出,纯硅电极的容量剧烈衰减主要发生在循环初期,而银颗粒的存在恰恰为因颗粒粉化而遭破坏的导电网络起到了一定的补偿作用,延缓了容量衰减过程。在随后的缓慢衰减中,复合材料的库仑效率一直在 80%左右波动,这说明容量衰减主要是因为锂离子嵌入后脱出不彻底,而不是脱出后嵌入受阻。

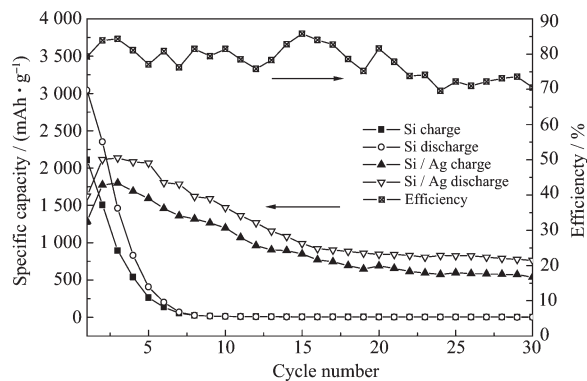


图 8 纯硅粉和纳米硅/银复合材料的循环性能比较

Fig.8 Specific charge capacity vs cycle number of pure silicon and Si/Ag composite electrodes

### 3 结 论

采用银盐直接还原和银氨溶液配位还原两种方法制备了硅/银复合材料。其中,配位还原得到的复合材料中银颗粒粒径小( $<20 \text{ nm}$ )、分散程度高,在充放电过程中能够补偿因颗粒粉化受损的电极导电网络。复合材料在  $0.02 \sim 1.5 \text{ V}$  间进行充放电,首

次脱锂容量为  $1289.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,30 次循环后的可逆容量为  $539.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。交流阻抗测试证实高分散的纳米银颗粒能显著提高材料的电子电导,进而抑制容量快速衰减。

### 参考文献:

- [1] Ryu J H, Kim J W, Sung Y E, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**,**7**(10):A306~A309
- [2] Ohara S, Suzuki J, Sekine K, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119**~**121**:591~596
- [3] Takamura T, Ohara S, Uehara M, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**1**(129):96~100
- [4] Lee H Y, Lee S M. *J. Power Sources*, **2002**,**112**(2):649~654
- [5] Weydanz W J, Mehrens M W, Huggins R A. *J. Power Sources*, **1999**,**81**~**82**:237~242
- [6] Hwang S M, Lee H Y, Jang S W, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**4**(7):A97~A100
- [7] Yang X L, Wen Z Y, Zhu X J, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**,**8**(9):A481~A483
- [8] Dimov N, Kugino S, Yoshio M. *Electrochim. Acta*, **2003**,**48** (11):1579~1587
- [9] Yang J, Wang B F, Liu Y, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**,**6**(8):A154~A156
- [10] Wen Z S, Yang J, Wang B F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2003**,**5**(2):165~168
- [11] PU Wei-Hua(蒲薇华), REN Jian-Guo(任建国), WAN Chun-Rong(万春荣), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2004**,**19**(1):86~92
- [12] Nishimura K, Honbo H, Takeuchi S, et al. *J. Power Sources*, **1997**,**68**(2):436~439
- [13] Wu X D, Wang Z X, Chen L Q, et al. *Electrochem. Commun.*, **2003**,**5**(11):935~939
- [14] Wang C, Appleby A J, Little F E. *Electrochim. Acta*, **2001**, **46**(12):1793~1813
- [15] Kim J W, Ryu J H, Lee K T, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **147**(1~2):227~233