

2009-08-28

Silicon Silver Composite Materials for Li-ion Batteries

Lian-bang WANG

Xiao-bo DAI

Xin-yan ZHU

Xin-biao MAO

Chun-an MA

Recommended Citation

Lian-bang WANG, Xiao-bo DAI, Xin-yan ZHU, Xin-biao MAO, Chun-an MA. Silicon Silver Composite Materials for Li-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 275-279.

DOI: 10.61558/2993-074X.1994

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

锂离子电池 SiAg 复合材料研究

王连邦^{*}, 戴晓波, 诸鑫炎, 毛信表, 马淳安

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要: 应用机械合金化法制备了两种不同组分的 SiAg 复合材料. 扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、充放电测试和循环伏安法对该材料的微观形貌、相组成及电化学性能. 研究表明, 组成原子比为 1:1 的复合材料具有很好的循环稳定性和可逆性, 在 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 经 50 周循环后可逆容量仍保持 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 实验发现, 借助充放电控制, 即可有效提高合金材料的循环性能.

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 机械合金化法; 硅基材料

中图分类号: O646.21

文献标识码: A

锂离子电池在高档消费性电子产品电源中占有绝对优势, 其正负极材料也成为当今研究的热点. 目前, 商品化的锂离子电池负极材料是碳 (石墨) 材料, 它具有良好的循环性能, 但容量较低, 同时安全性方面也存在一定问题, 已经不能满足人们对高容量二次电源的需求^[1-3]. 硅与锂可以形成 Li_2Si 、 Li_3Si 、 Li_{13}Si 和 Li_{12}Si 4 种相态的 Li-Si 合金, 其理论容量高达 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是目前开发的各种合金材料中理论容量最高的^[4]. 但由于硅基合金在嵌脱锂过程中会产生强烈的体积效应, 导致活性物质粉化或脱落从而影响电极材料的容量及其循环性能^[5].

金属银具有优良的电导性能, 同时也有良好的延展性, 更重要的是银还可以与 Li 反应形成 Ag-Li 合金. 本研究就是运用银和硅制成的合金或复合物, 在充分利用硅的高比容量特性基础上, 希望提高其在循环过程中的电接触来改善硅基材料的性能, 以期获得长循环寿命、高容量的硅基负极材料.

实验采用机械合金化法制备了两种不同原子比例的 SiAg 复合材料, 借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及各种电化学测试手段, 表征测试材料的相组成、微观形态以及电化学

性能, 分析了 SiAg 电极的充放电特性与反应机理.

1 实验

1.1 试剂与设备

Ag 粉 99.99% (上海精细化工材料研究所)、Si 粉 99.999% (国药集团化学试剂有限公司)、锂箔 99.999% (天津中能锂业有限公司)、电池外壳 LB-2032 (广东鹏辉电源有限公司)、电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{DMC}:\text{EC}$ (质量比 1:1) (张家港国泰华荣化工)、旭化成隔膜 (日本).

充放电测试仪 Land CT2001A (武汉金诺电子)、电化学工作站 Solatron 12608W (The U. K. Solatron)、X 射线衍射仪 Thermo X' TRA (American Thermo)、扫描电镜 Hitachi-4700 (日本日立)、球磨机 Pulverisette (Germany Fritsch)、手套箱 Systems One (American Innovation Tech)、恒温恒湿箱 HWS-250 (宁波赛福)、真空干燥箱 DZF-6050 (上海博讯).

1.2 复合材料制备

在手套箱中 (氩气气氛), 按照 SiAg 原子比 1:1 (1#) 和质量比 1:1 (2#) 两种计量比分别称取总质量为 10 g 的 Ag 粉和 Si 粉倒入球磨罐中. 钢球

和物料的质量比是 6:1,球磨时间 60 h 转速 400 r/m in 所得合金材料用扫描电镜观察其颗粒大小及表面形貌. X 射线衍射仪表征该材料的组成.

1.3 电极制备及电池组装

将活性物质、乙炔黑和偏聚氟乙烯 (PVDF)按质量比 75:10:15 在玛瑙研钵中混合均匀,加入适量 N 甲基吡咯烷酮 (NMP)搅拌成浆状乳液,然后均匀涂布在厚度为 20 μm 的铜箔上,于真空干燥箱中 120 °C 下干燥 12 h 干燥后打孔截取直径为 12 mm 的电极片.

以金属锂片为对电极, 1mol · L⁻¹ LiPF₆ /EC : DMC (质量比 1:1)为电解液, Celgard 隔膜, 在充满氩气的手套箱中组装成 2032 扣式电池.

1.4 电化学测试

充放电循环性能测试使用 Land CT2001A 电池测试系统,电压范围 0~1.0 V,电流密度 0.2 mA · cm⁻². 并以不同下限截止电压考察充放电电位窗口对电极性能的影响.

循环伏安测试使用 Solatron 12608W 电化学测试系统,扫速为 0.1 mV · s⁻¹,电压区间 0~1.0 V.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物相及形貌

图 1 是 Si-Ag 复合材料 (1#样品和 2#样品)经过 60 h 球磨后的 XRD 图. 如图,球磨后的 Ag 和 Si 仍然是以单质形式存在,没有形成合金,这与文献^[6]报导一致, Si-Ag 不能形成合金. 由于硅粉比较脆,硅颗粒经过球磨粉碎后与银形成复合材料,呈现无定型状态,因而衍射峰不仅宽化而且强度非常弱,同时金属银的衍射峰强度也随之大大降低.

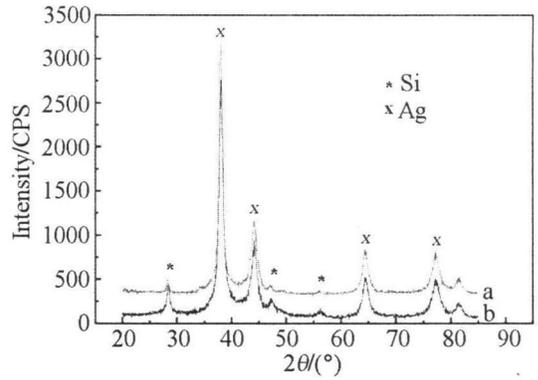


图 1 Si-Ag 复合材料球磨 60 h 后的 XRD 图谱 (a 1#样品, b 2#样品)

Fig 1 XRD patterns of the Si-Ag composites after ball milling for 60 h
a sample 1# b sample 2#

图 2 是 1#样品的 SEM 照片. 可以看出, 1#样品的颗粒粒径在几个 μm 到 20 μm 之间. 其表面呈多孔疏松状 (图 2b, c), 可见该颗粒是由更细的粉末聚集而成. 由于 Ag 的质地较软, 具有很好的延展性, 不易磨碎, 而硅粉则比较脆, 容易被磨成很细的粉末, 经过长时间高强度的球磨后, 硅粉很容易镶嵌到金属 Ag 颗粒上, 形成均匀的 Si-Ag 复合相材料, 进而团聚成小颗粒. 这样就可使样品获得较高的电导率, 同时保持硅材料所特有的高比容量. 多孔结构的形成, 有利于降低嵌锂过程中的体积膨胀应力.

2.2 充放电性能

图 3 给出 Si-Ag 复合材料的充放电循环性能比较. Ag 的理论比容量 (827 mAh · g⁻¹) 远低于 Si (4200 mAh · g⁻¹), 2#样品因其硅含量比较高, 所以起始容量比 1#样品的要高. 其首次嵌锂容

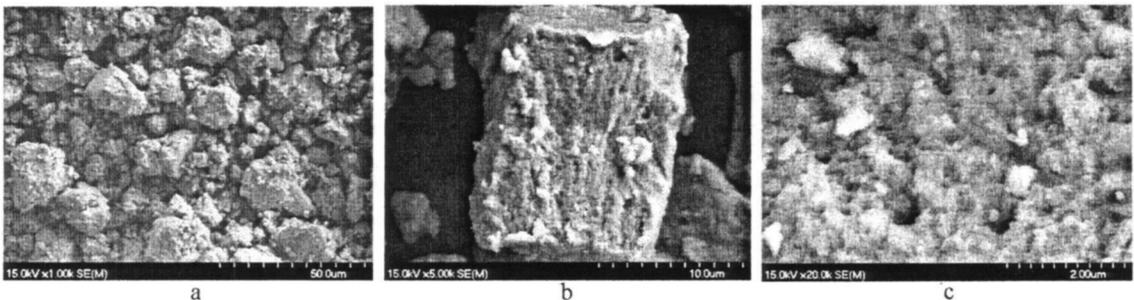


图 2 Si-Ag 复合材料 1#样品球磨 60 h 后的扫描电镜照片

Fig 2 SEM images of the Si-Ag composite (sample 1#) after ball milling for 60 h

a ×1000, b ×5000, c ×20000

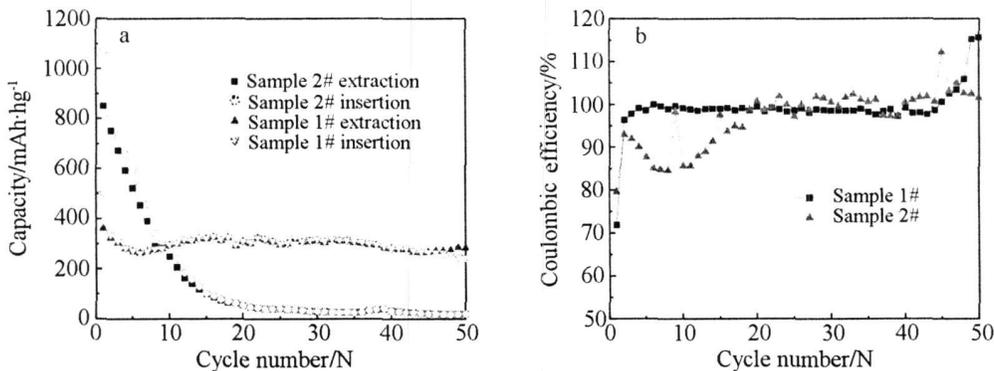


图 3 SiAg 复合材料的充放电循环性能 充放电电流: $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电压范围: $0.07 \sim 1.0 \text{ V}$

Fig 3 Cycle behaviors of the SiAg composites charge/discharge current $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, potential range $0.07 \sim 1.0 \text{ V}$

量为 $1068 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、脱锂容量为 $850 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、库仑效率为 79.5%，均比 1# 的首次嵌锂容量 ($502 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、脱锂容量 ($360 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和库仑效率 (71.9%) 高。但硅是半导体材料，机械性能比较脆，充放电过程中由于体积膨胀和物相的转变，颗粒很容易粉化，导致该样品 (2#) 的充放电容量随着循环的进行下降很快，10 周循环后，容量只剩下不到 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，充放电库仑效率也只有 85% 左右。而 1# 样品的银含量比较高，虽然降低了材料的比容量，但银是优良电导体，延展性很好，该样品循环 50 周后，容量仍保持在 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右，而且库仑效率都在 98% 以上，具有很好的循环稳定性和容量保持能力。

合金材料中嵌、脱锂的量与其充放电电位有着密切的联系，利用控制充放电电位窗口，即可有效地控制锂的嵌入量，从而减少合金材料的体积膨胀和中间合金相变过程，有效地提高该材料的循环稳定性和寿命。

图 4 给出了 1# 样品在不同截止电压下的循环性能。电位窗口的下限电位选择在 0.01 和 0.07 V，上限电位为 1.0 V。如图，当截止电压取 0.01 V 时复合材料的首次嵌锂容量高达 $760 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，但经 20 周循环后，嵌锂容量很快下降至 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右，50 周后只剩 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。若控制截止电压为 0.07 V，虽复合材料的首次嵌锂容量仅约 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，而且第 2 周就降到了 $320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，即其首次不可逆容量约为 30%，但在以后的循环过程中容量保持稳定，循环 50 周后，容量仍保持在 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右，远远超过截止电压为 0.01 V 时的循环性能。由此可见，适当缩小电位窗

口，虽然损失了部分容量，但由于锂的嵌入量减少，有效地抑制了电极材料的体积膨胀，从而显著提高了合金材料的循环性能。

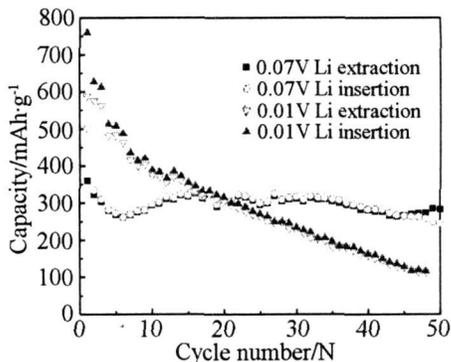


图 4 SiAg 复合材料 1# 样品电极材料在不同截止电位下的循环性能曲线

Fig 4 Cycle behaviors of the SiAg composite (sample 1#) at different cut-off potentials

图 5a 是 1# 样品前 4 周的充放电曲线，可以看到，在锂嵌入过程的初始阶段，电极电位快速下降。该曲线 A 区域经放大后 (图 5b)，清楚地显示，在此区域内锂嵌入容量很小，至 0.2 V 时，嵌锂容量还不到 $40 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，但这不是由于形成含锂中间合金而导致的。在 0.65 V 附近出现一个很小的电压平台，根据文献，可归于电极表面 SEI 膜的形成^[7]。又从图 5a 可以看到，0.1 V 处左右的嵌锂过程是一个低而平缓的平台，此乃嵌锂容量的主要贡献区域，对应 Si 元素不同深度的嵌锂过程。图中曲线 B 区域经放大后 (图 5c)，发现，其于 0.07 V 之后，嵌锂平台出现转折，并在 0.06 V 左右出现另一个嵌锂平台，根据文献^[7]，Ag 的嵌锂电位一般低

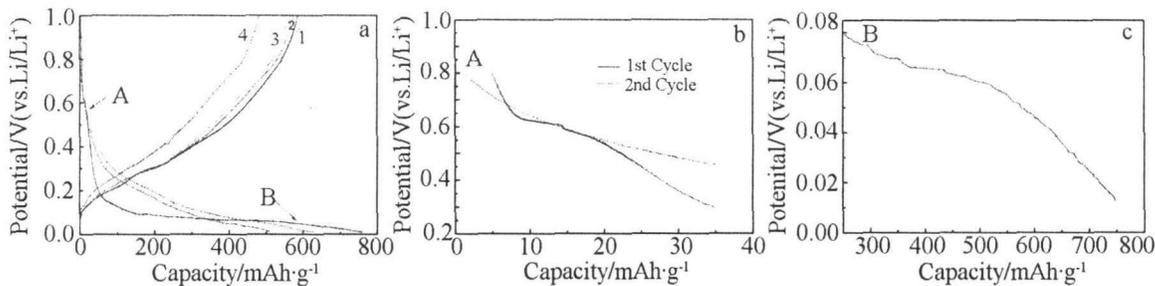


图 5 SiAg复合材料 1#样品充放电曲线 a为前 4 周的曲线, b和 c是 a中 A与 B区域的局部放大图(充放电电流: $0.2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电压范围 $0.01 \sim 1.0\text{V}$)

Fig 5 Charge-discharge curves of the SiAg composite(sample 1#) (a) the initial four cycles (b) and (c) the enlarged parts A and B in the curves(a), charge/discharge current $0.2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, potential range, $0.01 \sim 1.0\text{V}$

于 0.07V , 可见该区域主要是 Ag元素的嵌锂阶段, 而之后的电位快速下降则是 Ag和 Si元素的深度嵌锂过程. 脱嵌过程中, 由于被氧化的 Li以及部分 LiAg LiSi化合物当中的 Li不能够被完全脱出, 造成首次充放电不可逆容量损失. 图 5a中, 从第 2周开始, SiAg活性材料被活化, 充放电曲线基本重合, 循环稳定性提高, 但是主要嵌锂平台电位由 0.2V 提高到 0.3V 左右, 这是因为在第 1次嵌锂过程中, 晶态的硅随着嵌锂过程的进行逐渐转变为无定型态, 并且这种无定型状态在后来的嵌脱锂过程中会一直保持下去^[8].

2.3 电化学性能

图 6给出 1#样品的循环伏安曲线. 可以看到, 随着扫描次数的增加, 峰电流逐渐增大, 可见该材料的活化需要一定的时间和周期. 图中第 1周扫描于 0.63V 附近出现了一个电流峰, 但在此后的扫描过程中该峰消失, 这一不可逆峰之出现, 可归因于电解液在电极表面分解生成 SEI膜, 与图 5b中的嵌锂平台一致. 负方向扫描, 首次循环在 0.15V , 随后在 0.1V 左右出现了对应于 Si元素嵌锂过程的电流峰^[9], 并随着扫描周次的增加, 峰电流逐渐增强, 但由于复合材料中 Si和 Ag形成固溶体相, 其嵌锂过程同时也存在部分 Ag元素的嵌锂贡献^[10], 使得该嵌锂峰于首次循环扫描后发生偏移, 表现出混合嵌锂过程特征. 如图, 在 $0.4 \sim 0.6\text{V}$ 之间显示一个脱锂的宽峰, 并从第 2周开始, 该峰逐渐分离形成各自对应于 Si和 Ag元素两个脱锂峰(第 1周是混合脱锂过程), 峰强度随着扫描次数

的增加而增大. 由此可见, 该复合材料具有较好的循环可逆性.

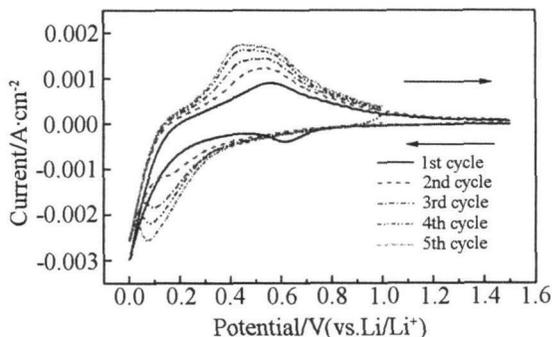


图 6 SiAg复合材料 1#样品的循环伏安曲线 扫描电压区间分别为 $1.5 \sim 0.0\text{V}$ 和 $1.0 \sim 0.0\text{V}$ (vs. Li/Li^+), 扫描速率均为 $0.1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 6 Cyclic voltammogram curves of the SiAg composite (sample 1#) at a scanning rate of $0.1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

3 结 论

1) 由机械合金法制备用于锂离子电池的 Si-Ag复合材料. 该材料充放电性能与银含量有着直接的联系, 银含量的提高有助于提高复合材料的电导率和延展性, 从而提高材料的循环性能.

2) SiAg(原子比 1:1)复合材料样品的电化学性能稳定, 充放电 50周循环后脱锂容量仍在 $300\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右.

3) 借助不同充放电位区的控制, 可以有效的提高合金材料的循环性能.

参考文献 (References):

- [1] AlHallaj S, Prakash J, Selman JR. Characterization of commercial Li-ion batteries using electrochemical-calorimetric measurements [J]. *J Power Sources* 2000, 8 (122): 186-194.
- [2] Yin G P, Zhou D R, Wang Q, et al. Structure and lithium intercalation behavior of carbon materials of negative electrodes in lithium-ion batteries [J]. *Carbon* 1999, 11 (4): 31-33.
- [3] Shi H, Barkier J, Saidi M Y, et al. Structure and lithium intercalation properties of synthetic and natural graphite [J]. *J Electrochem Soc* 1996, 143 (11): 3466-3472.
- [4] Besenhard J O, Yang J W, Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources* 1997, 68(1): 87-90.
- [5] Hong L, Huang X J, Chen L Q. The crystal structure evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature [J]. *Solid State Ionics* 2000, 135 (124): 181-191.
- [6] Hwang S M, Lee H, Jang S W, et al. Lithium insertion in SiAg powders produced by mechanical alloying [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2001, 4 (7): A97-A100.
- [7] Wu X D, Wang Z X, Chen L Q. Ag-enhanced SEI formation on Si particles for lithium batteries [J]. *Electrochemistry Communications* 2003, (5): 935-939.
- [8] Bourderau S, Bonusse I, Schleich D M, et al. Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries [J]. *J Power Sources* 1999, (81/82): 233-236.
- [9] Green M, Fielder E, Scrosati B, et al. Structured silicon anode for lithium battery applications [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2003, 6 (7): A75-A79.
- [10] Morales J, Sanchez L, Martin F, et al. Synthesis characterization and electrochemical properties of nanocrystalline silver thin films obtained by spray pyrolysis [J]. *J Electrochem Soc* 2004, 151 (1): A151-A157.

Silicon Silver Composite Materials for Li-ion Batteries

WANG Lian-bang^{*}, DAIXiao-bo, ZHUXin-yan, MAOXin-biao, MAChun-an

(State Key Lab Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang Univ. Tech., Hangzhou 310014, China)

Abstract: SiAg composite materials were prepared by mechanical alloying method. The morphology and composition of SiAg composites were investigated by SEM and XRD. The electrochemical properties of the composites were determined by charge-discharge tests and cyclic voltammetry. The composite composed of Si:Ag with an atomic ratio of 1:1 (sample 1#) showed good cyclic stability and charge-discharge reversibility. The reversible capacity of the composite (sample 1#) was remained over $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles. Experimental results showed that controlling the potential range of charge-discharge processes could enhance the cyclic performance of alloy materials.

Key words: lithium-ion batteries; negative material; mechanical alloying method; Si-based materials