

文章编号:1000-5641(2013)05-0110-09

覆银硅微通道板用于三维锂离子电池负极研究

王 斐, 徐少辉, 祝珊珊, 楼薛锋, 惠珂霜, 杨平雄, 王连卫

(华东师范大学 电子工程系, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

摘要: 采用光辅助电化学刻蚀和无电镀银方法, 制备出一种可用于三维锂离子电池的覆银硅微通道板(Ag/Si-MCP)负极结构. 利用 XRD 和扫描电镜(SEM)对材料特性进行表征; 并在氩气氛围保护下以锂片为对电极封装为 CR2025 半电池, 采用恒流充放电测试、循环伏安法(CV)及交流阻抗法(EIS), 对银覆盖层对电极性能的影响进行了细致的分析. 在 0.02 V~1.5 V 电位(vs. Li^+/Li)范围内以 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度进行恒流充放电测试. 样品在首次充电(硅的锂合金化)过程中获得高达 $3\,484.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量值, 且在首次充放电循环中库仑效率达到 95.97%. 并在随后的循环中, 表现出优于未经覆银处理的硅微通道电极的性能.

关键词: 硅微通道板; 锂离子电池; 三维微电池; 负极

中图分类号: O649.4 **文献标识码:** A **DOI:**10.3969/j.issn.1000-5641.2013.05.014

Silver-coated silicon microchannel plates for three-dimensional lithium-ion batteries anodes

WANG Fei, XU Shao-hui, ZHU Shan-shan, LOU Xue-feng, HUI Ke-shuang,
YANG Ping-xiong, WANG Lian-wei

(Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, and Department of Electronic Engineering,
East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: In this work, a three-dimensional (3-D) anode using a silver-coated Si microchannel plate (Si-MCP) as the active materials was prepared by photo-assisted electrochemical etching followed by electroless deposition. Using lithium foils as the counter electrodes, representative half-cells are fabricated and tested. In galvanostatic charge-discharge (C-D) measurements at $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ between 0.02 and 1.5 V, our anode exhibits a charge capacity of $3\,484.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with a coulombic efficiency close to 95.97% in the initial cycle. Based on the cyclic voltammetry (CV) and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data, the mechanism about the lithiation of Ag-coated Si-MCP was also studied.

Key words: silicon microchannel plate; lithium-ion batteries; three-dimensional microbatteries; anode

收稿日期:2012-11

基金项目:国家自然科学基金(61176108, 60990312, 61076060); 上海市基础重点项目(11JC1403700, 10JC1404600); 上海市自然科学基金(11ZR1411000)

第一作者:王斐,男,博士研究生,研究方向为微型储能器件. E-mail: 52101213011@ecnu.cn.

通信作者:王连卫,男,教授,博士生导师,研究方向为微机电系统. E-mail: lwwang@ee.ecnu.edu.cn.

0 引言

锂离子电池以其具有的电压高、比能量高、无记忆效应、对环境污染小等优点,已经作为一种重要的化学电池被广泛地应用于手机、笔记本电脑等数码产品中. 随着便携设备小型化的发展,对电池小型化的要求也在提高. 以石墨做为负极的传统锂离子电池,因为石墨的较低嵌锂比容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[1],因而成为制约电池进一步小型化的一个重要因素. 而硅材料的理论比容量可达到 $4\,200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 合金计算)^[2,3],具有除金属锂外其他材料所无法相与之匹敌的容量优势,从而可以在不增大封装体积的前提下,获得更大的能量密度和容量.

但是在锂的嵌入和脱出过程中,硅会发生比较大的体积变化,而出现电极的破裂和坍塌,继而造成电极容量的衰减^[3]. 近年来,有很多利用硅的纳米化、多孔化、薄膜硅电极等方法^[4-16]来改善硅的体积形变的研究,也取得了比较好的结果. 其中,无定形薄膜硅电极在比容量方面和循环性能等多方面都有着出色的表现^[4,5]. 但是极低的面积比容量,成为了它通向实用化道路的一大障碍. 本文采用了覆银硅微通道板做为电极,制备出具有三维特性的锂离子电池负极. 银层的介入,不但提高了硅的导电性,而银本身也是锂离子电池的活性材料,具备其他非活性集流体所没有的容量贡献优势. Wu 等人^[17]此前已通过相似的方法制备硅银复合材料,并进行过电化学分析,但其所用硅材料为直径 $10\sim 20 \mu\text{m}$ 的硅粉. 与之相比,硅微通道板的三维结构,不仅能够提供更大的比表面积,而且可以为硅在锂的合金化过程中所发生的体积膨胀提供足够的空间. 另外,本文从一个与之不同的角度分析了银覆盖层在提高电极充放电性能的作用.

1 实验部分

1.1 电极制备

直径 100 mm ,厚度 $520 \mu\text{m}$,电阻率 $4\sim 7 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型 $\langle 100 \rangle$ 硅片,经标准光刻流程和光辅助电化学刻蚀系统的加工后,制备出硅微通道板. 具体工艺流程及参数细节参见文献^[18,19]. 制备出的硅微通道板经激光切割,成直径 10 mm 的圆片(见图 1). 为了提高银镀层在硅微通道板内壁的粘附性,切割好的微通道板圆片浸入体积比为 40% 氢氟酸:乙醇:去离子水:曲拉通 X-100 = $130:70:100:2$ 的溶液中处理 5 min . 无电镀银过程采用经典的银镜反应的方法进行的. 实验中用硝酸银做为银主盐,葡萄糖做为还原剂,具体操作参考文献^[20]. 镀银时间 5 min ,用去离子水冲洗后,立即放入真空干燥箱中,真空环境下于 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h . 在镀银前后,对样品进行充分真空干燥处理后,采用精密天平(丹佛仪器,TP114,分辨率 0.1 mg)对活性物质进行称重. 对样品的称重数据进行分析,无电镀银所获得的样品中,银组分约占总样品重量的 $9 \text{ wt}\%$.

1.2 电池封装

电池封装采用 CR2025 的扣式电池结构,其中 Ag/Si-MCP 电极做为工作电极,锂片做为对电极,隔膜采用 Celgard 3401 多孔膜,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC-DEC-DMC}$ ($1:1:1, \text{v}:\text{v}$) 体系. 其中:EC 为碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate),DEC 为碳酸二乙酯(Diethyl Carbonate),DMC 为碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate). 为了杜绝氧气和水汽对锂片

及电解液的不利影响,所有封装过程均是在充满高纯氩气的手套箱(德国 M. Braun 公司产)中完成. 手套箱配有水、氧传感器,由计算机控制,实时检测箱体内存水汽和氧气含量,确保箱体中氧气含量和水汽含量始终控制在 0.5 ppm 以下.

1.3 材料表征及电池电化学测试

在测试过程中,为了更为准确地获知银在电极中所起的作用,我们在电学及电化学测试中引入未经镀银处理的硅微通道做为对比. 我们采用场发射扫描电镜(FESEM,Hitachis 4800,Japan)观测样品的表面形貌,通过 X 射线衍射仪(XRD,Rigaku,RINT2000,Japan)观测样品的晶体结构. 恒流充放电测试采用的电池测试仪(武汉 LAND CT2001A),其中 Ag/Si-MCP 电极一侧接正电极端,锂片一侧接负电极端. 电化学测试采用电化学工作站(上海辰华 CHI660D)进行,其中 Ag/Si-MCP 电极接工作电极测试端,锂片一侧接对电极和参比电极.

2 结果与讨论

2.1 Ag/Si-MCP 电极表征

图 1(a)和图(b)分别为未镀银硅微通道板的 SEM 照片的俯视图和截面图;图(c)和图(d)分别为覆银的硅微通道板的 SEM 照片的俯视图和截面图. 由 SEM 图可看出,微通道板孔隙间距大概为 5 μm ,孔壁厚度在 1.5~2 μm 之间. 由图(a)和图(b)可见,未经镀银的硅微通道板孔壁光滑,无颗粒. 由图(c)和图(d)可见,镀银处理后的硅微通道板,孔壁表面被覆盖了一层均匀的由细微的银颗粒.

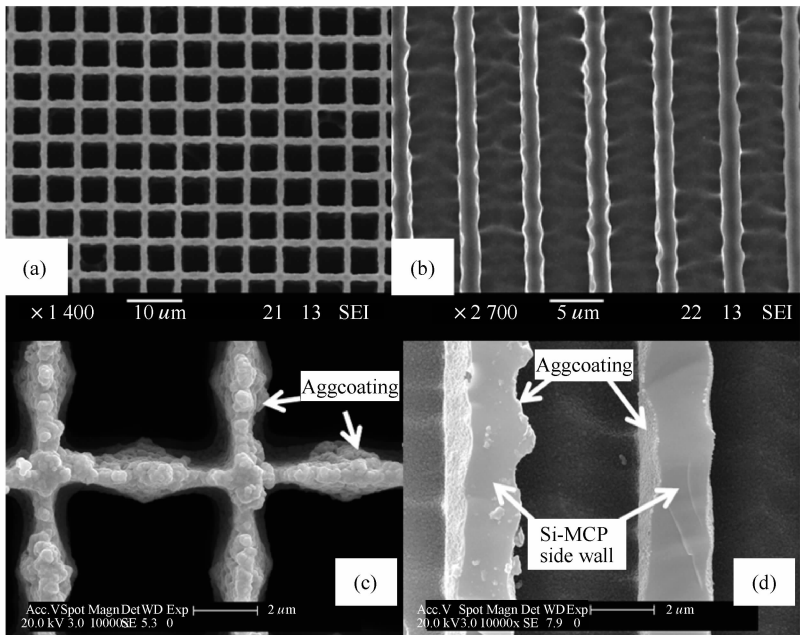


图 1 Si-MCP 电极的 SEM 图:(a)俯视图(b)截面图; Ag/Si-MCP 电极的 SEM 图:(c)俯视图(d)截面图
Fig. 1 SEM images of Si-MCP:(a)top view and(b) cross section; SEM images of Ag /Si-MCP;
(c) top view and(d)cross section

2.2 X 射线衍射分析

图 2 为 Ag/Si-MCP 电极的 XRD 图谱. 由图 2 可以看出,除了硅微通道基底的 Si (400)峰外,其他峰均对应着银覆盖层. 其中, $2\theta = 38.12^\circ$ 处的峰值对应着 Ag(111)峰, $2\theta = 44.28^\circ$ 处的峰值对应着 Ag(200)峰, $2\theta = 64.43^\circ$ 处的峰值对应着 Ag(220)峰, $2\theta = 77.47^\circ$ 处的峰值对应着 Ag(311)峰, $2\theta = 81.54^\circ$ 处的峰值对应着 Ag(222)峰. 经过分析可以得出通过这种方法所沉积的银为面心立方结构.

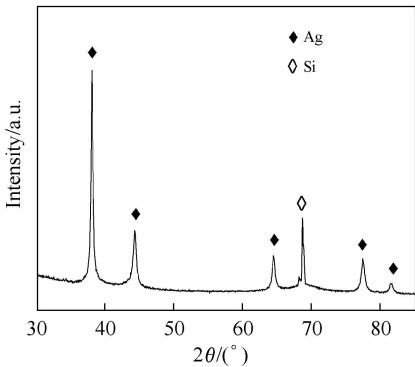


图 2 Ag/Si-MCP 电极的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of the Ag /Si-MCP electrode

2.3 恒流充放电测试

Si-MCP 电极和 Ag/Si-MCP 电极以相同的条件进行恒流充放电的测试. 在常温下,除硅可与锂离子发生锂化反应形成锂硅合金外,银也同样可与锂离子发生锂化反应^[21]. 但我们却无法对 Ag/Si-MCP 电极中的 Ag 和 Si 材料的锂化反应分别进行测试. 因而,对于 Si-MCP 电极,电极质量按纯 Si 材料计;对 Ag/Si-MCP 电极,按照整个电极总质量来计算. 首个循环以 $10\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电,以利于电极活性材料的活化,第二个循环开始以 $25\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电.

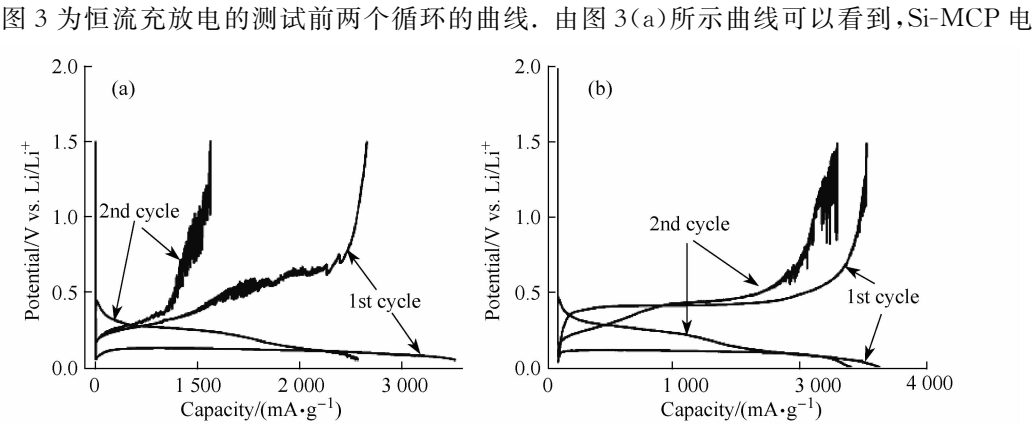


图 3 恒流充放电曲线:(a)Si-MCP 电极;(b) Ag/Si-MCP 电极
Fig.3 Galvanostatic C-D profiles for (a)Si-MCP and(b)Ag /Si-MCP electrode

极在首次充电(硅的锂合金化)的过程中,电位(在本文中,如无特别说明,所指电位均相对于 Li^+/Li 而言)由初始电位迅速下降到 0.1 V 附近,之后便在 0.1 V 位置处稳定,并保持很长的一段平台. 这个过程对应着硅的锂合金过程. 按照 Limthongkul 等人^[22]的研究观点,0.1 V 处的这个平台包含着多个非晶态的硅锂合金过程. 也就是说,硅由原来的(100)晶体,经过锂合金化过程后形成了多个非晶态的 Li_xSi 相态,其过程可表示为: $x\text{Li} + \text{Si} \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}$. 并且根据 Boukamp 等人^[3]的研究结果,不同的 Li_xSi 相在晶胞体积方面也都有着较大的差别. Boukamp 等人同时也给出了不同 Li_xSi 合金(如: $\text{Li}_{1.71}\text{Si}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)的晶胞体积和单位硅原子的体积和具体数值^[3]. 也可以认为,硅的锂合金化过程,同时也对应着较大的体积膨胀问题,并且随着嵌锂深度的增加,硅的体积膨胀问题也越严重.

首次放电(硅的去锂合金化)的过程,对应着非晶态的 Li_xSi 合金脱锂化过程. 电位迅速上升到 0.2 V 左右,在 0.3 ~ 0.75 V 间形成一个缓坡形状的充电平台. 并且曲线在 0.5 ~ 0.75 V 区间内变得比较毛糙,这可能与硅的导电性较差,从而导致较为严重的极化有关. 在第二个充电过程中,稳定的首次充电平台已经不复存在,取而代之的是一个在 0.2 ~ 0.3 V 之间有一个较平的缓坡. 在低于 0.2 V 后,缓坡变得比较陡,此时电位也下降的较快,在低于 0.1 V 后电位骤降. 造成这种现象的原因,可能同样与硅的非晶化过程有关. 在首次充电的过程中, Si-MCP 电极具有统一的晶向,因而在充电的初期和中期,整个 Si-MCP 电极嵌锂行为大体一致,因而更倾向于出现相一致的平台. 而随着单晶态结构的破坏,多种 Li_xSi 相合金的存在导致了不同的嵌锂平台的表现.

由于计算时,将 Ag 层质量计算在内的原因,单纯从首次充电的曲线上来看, Ag/Si-MCP 电极在容量数值上相较于 Si-MCP 电极要有所差距. 除了在容量数值上的差距外,从充放电曲线形状分析,二者几乎一致. 但从后面交流阻抗谱的分析来看,两者在嵌锂初期仍旧存在较大的差别. 后面 2.5 交流阻抗谱会对这一部分进行具体的分析. 在首次放电中,两者差距较为明显. Ag/Si-MCP 电极在充电的开始阶段也伴随着电位的迅速升高,但很快便在 0.4 V 左右形成一个稳定平台. 一直持续到放电容量接近 $3\,000\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的时候电位才迅速上升. 并且充电曲线比 Si-MCP 电极(a)曲线要平滑得多. 在第二个充放电循环周期中,两者曲线形状表现差别不大;但在比容量的数值方面,两者却存在着巨大的差异.

对图 4(a)、图 4(b)两组曲线的比容量数值进行分析,可以看到,在首次充电过程中, Si-MCP 电极充电比容量可达到 $3\,520\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电比容量可达到 $2\,659\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,对应的库仑效率为 75.54%. 第二个循环中,充电比容量为 $2\,571.3\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而放电比容量仅达到 $1\,128\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库仑效率仅有 43.9%. 而 Ag/Si-MCP 电极首次充电比容量可达到 $3\,484.7\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电比容量可达到 $3\,344.1\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库仑效率达到 95.97%. 在第二个循环中,充电比容量为 $178.1\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电比容量可达到 $3\,024.3\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库仑效率仍可高达 91.56%. 可见,银覆盖层的引入对于提升 Si-MCP 电极的循环性能有着不可忽视的作用.

2.4 循环伏安测试

图 4 分别为 Si-MCP 电极图 4(a)和 Ag/Si-MCP 电极图 4(b)的前 3 个循环的循环伏安曲线图. 电位区间从电池开路电位开始到 0.01 V 之间,扫描速率设置为 $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 通过对比两者首个循环的还原反应阶段可以发现,两种电极的嵌锂反应均主要发生在 0.3 V 以下,并且在低于 0.1 V 时,两者电流均出现骤增现象. 这说明嵌锂反应主要发生 0.1 V 以

下. 这与 3 中两电极初始放电平台均在 0.1 V 处相对应. 通过对氧化还原峰值的分析, Si-MCP 电极的氧化峰峰值只有 $1.2 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 还原电流密度峰值只达到 $7.2 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; 而 Ag/Si-MCP 电极氧化峰峰值可达到 $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 还原电流密度峰值可达到约 $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. 与 Si-MCP 电极的电流密度相比, Ag/Si-MCP 电极电流密度要大大高于前者. 可能造成这种差距的原因在于, 银层的引入能够增大硅电极嵌锂反应的速率, 有利于嵌锂反应的进行. 在氧化反应阶段, 两曲线均在在 0.36 V 和 0.5 V 和 1 V 附近出现多个氧化峰. 这种情况的出现仍与多相态 Li_xSi 合金的形成有关, 即多个氧化峰对应着多个 Li_xSi 相合金的脱锂反应^[22].

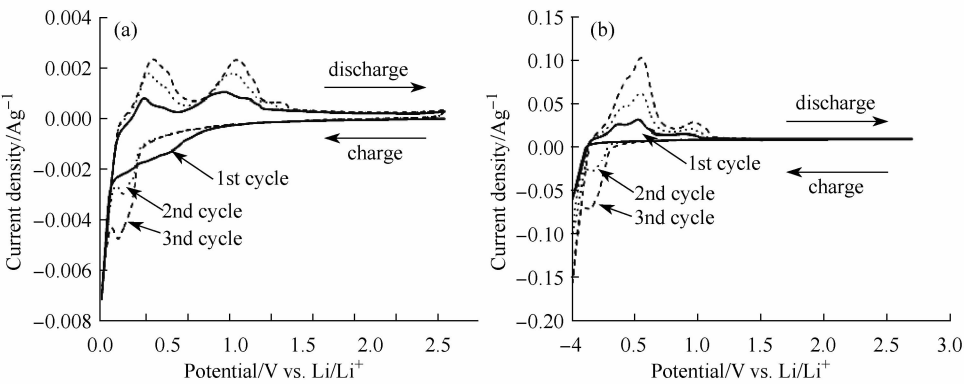


图 4 循环伏安曲线; (a) Si-MCP 电极; (b) Ag/Si-MCP 电极

Fig. 4 Cyclic voltammograms of (a) Si-MCP and (b) Ag/Si-MCP electrode

随着循环的进行, 两组电极的氧化还原反应电流密度均有增大的趋势. 对于 Si-MCP 电极, 第三个循环的氧化电流密度峰值约为 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 比第一个循环高出约 2 倍, Ag/Si-MCP 电极高出近 3 倍. 氧化还原电量投射到循环伏安曲线中, 便分别对应着氧化还原峰的峰面积. 通过对氧化还原峰面积的比较可以看出, 随着随着循环的进行, 两种电极的氧化还原电量也均在增大. 这种现象的出现可解释为, 随着硅由晶体硅向非晶硅的转变过程中, 存在着非晶层在外、晶体层在内的一种“核壳”结构^[22, 23]. 随着硅由晶体硅向非晶硅的转变, 锂离子的扩散也变得相对容易, 电流密度也便随之增大.

2.5 交流阻抗谱分析

在 2.3 恒流充放电部分对图 3 的分析中, 通过对比首次充电的曲线发现, Ag/Si-MCP 电极与 Si-MCP 电极曲线几乎一致. 单单从恒流充放电曲线进行分析, 很难发现两者之间的差别. 为此, 我们引入交流阻抗谱的测试进行辅助研究, 通过分析两种电极在阻抗方面的差距, 进而推测银层在影响电极电阻率方面的作用.

交流阻抗谱的测试用电化学工作站 CHI660D 完成. Si-MCP 电极和 Ag/Si-MCP 电极在手套箱中封装为钮扣电池, 静置 12 h 后进行首次交流阻抗谱的采集; 然后用在电池充放电测试仪分别对电池进行充电处理. 在每次充电结束后, 均稳定 8 h 以上再进行阻抗谱的采集. 测试时起始电位为样品的开路电位 (OCV) 值, 频率范围为 0.6 MHz~0.01 Hz, 幅值为 5 mV. 表 1 所示是样品进行测试时的开路电位值.

表 1 交流阻抗谱测试条件
Tab.1 OCV values for EIS tests

充电深度/(mAh · g ⁻¹)	Si-MCP 电极开路电位/V	Ag/Si-MCP 电极开路电位/V
0	2.569	1.944
100	0.284	0.195
200	0.245	0.185
300	0.200	0.176
500	0.171	0.179

图 5 和图 6 为样品在不同充电深度所采集到的交流阻抗图谱. 参考其他文献^[24-27]中关于锂离子电池交流阻抗方面的研究结果,我们将所得到的 EIS 图谱根据划分中高频区(与界面膜有关,表示界面钝化膜阻抗)、中频区(与电荷传递过程相关的阻抗)、低频区(与锂离子在活性材料颗粒内部的固体扩散过程相关的阻抗).

图 5 为 Si-MCP 电极和 Ag/Si-MCP 电极在未进行充放电时交流阻抗谱的对比图. 两种电极均在高中频区和中频区的范围内包含一个半圆;在低频区,两种电极的图谱中各有一段不太明显的圆弧. 在低频区中的圆弧与锂离子在电极内部的扩散过程有关,可以通过对图谱中圆弧的拟合和计算,可获得关于 Warburg 阻抗相关的参数. 通过配合具体模型的边界条件,可近似计算出锂离子在电极中的扩散系统. 但在本文的研究中,我们对银层对电荷传递的影响更为感兴趣. 所以,关于低频区域的阻抗分析暂不做讨论.

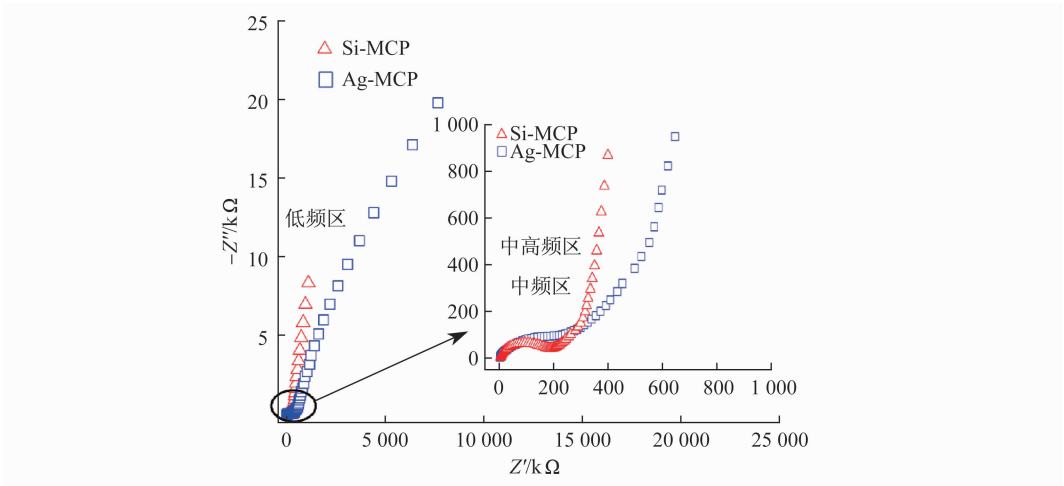


图 5 Si-MCP 电极和 Ag/Si-MCP 电极在未进行充放电时交流阻抗谱
Fig.5 Impedance measurements for Si-MCP and Ag/Si-MCP anodes at the charging depth of 0 mAh g⁻¹

由于电极尚未进行充电,因而还没有 SEI 膜(固体电解质膜)的形成,所以高中频区和中频区的范围内的半圆应该只与电荷传递过程有关. 比较 Si-MCP 电极和 Ag/Si-MCP 两种电极的图谱,可以发现,Ag/Si-MCP 电极的半圆直径要小于 Si-MCP 电极的直径,即前者的电荷传递过程的阻抗要小于后者. 这意味着,电荷在 Ag/Si-MCP 电极中的传递要更容易些.

图 6 为两种电极在经过充电后,在不同充电深度时所采集到的交流阻抗谱. 通过与图 5 的比较可以发现,电极在经过充电后,在图谱的中高频区域中出现一个新的圆弧,该圆弧与

锂离子电池充电过程中所形成的 SEI 膜有关. 参照碳电极在首次嵌锂过程中界面阻抗的研究^[27],随着嵌锂过程的发生,电位从开路电位开始进行下降,此时界面阻抗会随着嵌锂过程的进行而增大;而这一电位区域正是首次嵌锂过程中,SEI 形成的电位区域. 当电位下降到某一值后,阻抗的增大也达到顶点,随后会随着电位的下降而减小. 通过分析图 6 中的阻抗谱曲线可以发现,在充电深度为 $100\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的界面阻抗谱变化不大;而随着嵌锂过程的进一步进行,界面阻抗随着锂的嵌入而减小. 对这一现象,可以解释为,在充电深度达到 $100\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,此时 SEI 的形成过程已经完成. 所以,界面阻抗的增大阶段在图谱中未能体现出来. Wu^[17] 等人的研究认为,银颗粒的引入能够将粉碎的硅颗粒联结在一起,从而可以促进 SEI 膜的形成. 从图 6(a)、和图 6(b) 所示两曲线的比较可以看出,在界面阻抗的变化趋势上,Si-MCP 电极和 Ag/Si-MCP 电极表现是相似的.

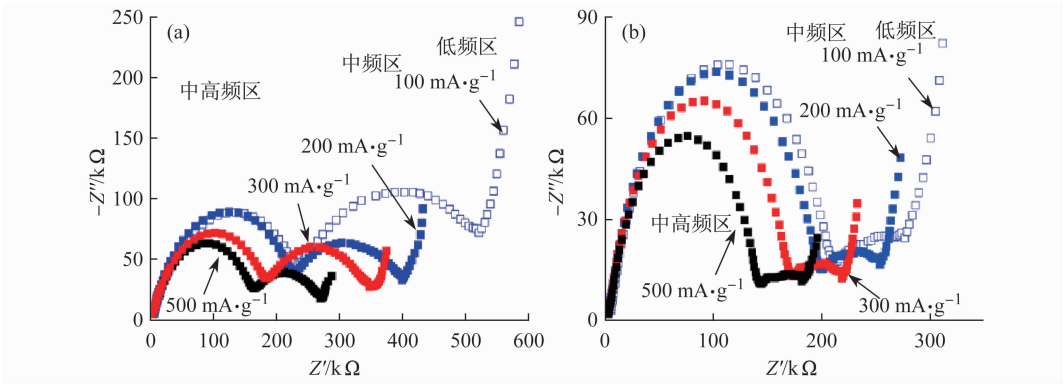


图 6 电极在不同充电深度时交流阻抗谱(a)Si-MCP 电极和(b)Ag/Si-MCP 电极

Fig. 6 Impedance measurements for(a)Si-MCP and(b)Ag/Si-MCP anodes at different charging depths

对于与电荷传递过程相关的阻抗的中频区的半圆,Si-MCP 电极和 Ag/Si-MCP 电极表现出较大的差异. 随着锂离子的不断嵌入,Si-MCP 电极(图 6(a))中频区的半圆直径在不断减小,这说明电极的电导率在逐渐提高. 而造成这种现象的原因,可以解释为,Si 作为一种半导体,导电性并不好. 随着锂离子的嵌入,越来越多的单晶硅转变成为 Li_xSi 合金,而后的导电性要远好于前者,因而整个电极表现出导电性随着锂的嵌入而提高的现象. 但是对于 Ag/Si-MCP 电极(图 6(b))中频区圆弧的直径变化远没有 Si-MCP 电极的变化那样明显,即圆弧的直径变化并不明显. 形成这种现象的原因,可能与银良好的导电性分不开. 银作为一种良导体,可以在硅电极 Li_xSi 合金化形成的初期极大地改善电极材料的电导率,从而使电荷的传递更为容易发生,因而使得 Li_xSi 合金的形成对电极的电导率的影响,表现得就没那么明显. 这与恒流充放电测试和循环伏安法所得到的结果相吻合.

3 结 论

本文利用银包覆硅微通道(Ag/Si-MCP)制备出一种三维锂离子电池负极结构. 在恒流充放电测试中,Ag/Si-MCP 电极表现出明显优于纯 Si-MCP 电极的特性. 通过 CV 及 EIS 数据和图谱的分析,发现在硅电极 Li_xSi 合金化形成的初期,除了 Wu 等人所认为银颗粒在 SEI 膜的形成方面的作用外,本文通过实验发现,银覆盖层的引入能极大地改善电极材料的电导率、促进锂离子扩散,从而提高整个电极的性能.

[参 考 文 献]

- [1] VALVO M, LAFONT U, MUNAO D, et al. Electro spraying-assisted synthesis of tin nanoparticles for Li-ion battery electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189: 297-302.
- [2] SHARMA R A, SEEFURTH R N. Thermodynamic properties of the lithium-silicon system[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1976, 123: 1763.
- [3] BOUKAMP B A, LESH G C, HUGGINS R A. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1981, 128: 725.
- [4] ZHAO G Y, MENG Y F, ZHANG N Q, et al. Electrodeposited Si film with excellent stability and high rate performance for lithium-ion battery anodes[J]. Materials Letters, 2012, 76: 55-58.
- [5] CHEN L B, XIE J Y, YU H C, et al. Si-Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 8149-8153.
- [6] CHAN C K, PENG H L, LIU G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3: 31.
- [7] JIA H P, GAO P F, YANG J, et al. Novel Three-Dimensional Mesoporous Silicon for High Power Lithium-Ion Battery Anode Material[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1-6: 1036-1039.
- [8] DU N, FAN X, YU J X, et al. Ni_3Si_2 -Si nanowires on Ni foam as a high-performance anode of Li-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13: 1443-1446.
- [9] TIAN M, WANG W, WEI Y J, et al. Stable high areal capacity lithium-ion battery anodes based on three-dimensional Ni-Sn nanowire networks[J]. Journal of Power Sources, 2012, 211: 46.
- [10] WANG J Z, DU N, ZHANG H, et al. Cu-Si_{1-x}Ge_x core shell nanowire arrays as three-dimensional electrodes for high-rate capability lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 434.
- [11] XUE L G, FU Z H, YAO Y, et al. Three-dimensional porous Sn-Cu alloy anode for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 7310.
- [12] WANG C, WANG D L, WANG Q M, et al. Fabrication and lithium storage performance of three-dimensional porous NiO as anode for lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 7432.
- [13] XUE L J, XU Y F, HUANG L, et al. Lithium storage performance and interfacial processes of three dimensional porous Sn-Co alloy electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 5979.
- [14] LI X F, DHANABALAN A, GU L, et al. Three-dimensional porous core-shell Sn@carbon composite anodes for high-performance lithium-ion battery applications[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2: 238.
- [15] SUN X, HUANG H, CHU K, et al. Anodized macroporous silicon anode for integration of lithium-ion batteries on chips[J]. Journal of Electronic Materials, 2012, 41: 2369.
- [16] GOLDMAN J L, LONG B R, GEWIRTH A A, et al. Strain anisotropies and self-limiting capacities in single-crystalline 3D silicon microstructures: models for high energy density lithium-ion battery anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21/23: 2412.
- [17] WU X D, WANG Z X, CHEN L Q, et al. Ag-enhanced SEI formation on Si particles for lithium batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5: 935-939.
- [18] CHEN X M, LIN J L, YUAN D, et al. Obtaining a high area ratio free-standing silicon microchannel plate via a modified electrochemical[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008, 18: 037003.
- [19] YUAN D, CIP L, TIAN F, et al. Large-size P-type silicon microchannel plates prepared by photoelectrochemical etching[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2009, 8: 033012.
- [20] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [21] KASAVAJJULA U, WANG C, APPLEBY A J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 163: 1003.

ers[J]. Journal of Power Electronics, 2010, 10(6):680-685.

- [9] LIU T, ZHOU Z Y, XIONG A M, et al. A Novel Precise Design Method for LLC Series Resonant Converter [C]// Proceedings of 28th Annual International Telecommunications Energy Conference. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 2006:1-6.
- [10] LEE J Y, JEONG Y S, HAN B M. An Isolated DC/DC Converter Using High-Frequency Unregulated LLC Resonant Converter for Fuel Cell Applications[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2011, 58(7):2926-2934.

(上接第 118 页)

- [22] LIMTHONGKUL P, JANG Y, DUDNEY N J, et al. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anodes[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121:604.
- [23] LIU W R, WANG J H, WU H C, et al. Electrochemical characterizations on Si and C-coated Si particle electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152: A1719.
- [24] BOUCHET R, LASCAUD S, ROSSO M. An EIS Study of the Anode Li/PEO-LiTFSI of a Li Polymer Battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(10): A1385-A1389.
- [25] 杨军,解晶莹,王久林. 化学电源测试原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [26] 庄全超,徐守冬,邱祥云,等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析[J]. 化学进展,2010, 22(6):1043-1056.
- [27] BARSOUKOV E, MACDONALD J R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications[M]. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005.
- [28] WANG C S, APPLEBY A J, LITTLE F E. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(12):1793-1813.