

# 原位合成 Si/(SiO+Ag)复合负极材料及其电化学性能

王 帅, 唐 梦, 蔡振飞, 曹 瑞, 马扬洲\*, 宋广生\*

(安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243000)

**摘要:** 将微米 Si 和纳米 Ag<sub>2</sub>O 进行机械球磨, 通过原位固相反应合成了 Si 基复合材料 [Si/(SiO+Ag)], 以沥青为碳源采用高温煅烧法制备了碳包覆 Si 基复合材料 [Si/(SiO+Ag)-C]。采用 XRD、XPS、SEM、TEM 对复合材料进行了表征, 测试了其电化学性能。结果表明, 微米 Si 和纳米 Ag<sub>2</sub>O 在球磨破碎过程中原位形成 SiO 和 Ag 颗粒, 并附着在基体 Si 上, 两种复合材料都展现出良好的倍率性能, 在低电流密度 (0.12 A/g) 下 Si/(SiO+Ag) 和 Si/(SiO+Ag)-C 循环 5 次后分别表现出 1422 和 1039 mA·h/g 的可逆比容量, 而在高电流密度 (2.40 A/g) 下仍能获得 672 和 393 mA·h/g 的可逆比容量; 当电流密度再次恢复到 0.12 A/g 时, 可逆比容量可恢复到 1329 和 961 mA·h/g, Si/(SiO+Ag)-C 表现出更好的循环稳定性, 经 80 次循环后可逆比容量仍稳定在 943 mA·h/g, 其突出的倍率性能归因于微米 Si 的颗粒细化以及球磨过程中原位反应形成纳米 Ag 颗粒导电特性, 而循环稳定性的提高与原位形成 SiO 和包覆碳构成的双相缓冲结构有关。

**关键词:** 锂离子电池; 复合材料; Si 负极材料; 固相反应; 机械化学; 功能材料

**中图分类号:** TM912; O613 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 01-0107-07

## *In-situ* synthesis and electrochemical properties of Si/(SiO+Ag) composite anode

WANG Shuai, TANG Meng, CAI Zhenfei, CAO Rui, MA Yangzhou\*, SONG Guangsheng\*

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, Anhui, China)

**Abstract:** Silicon-based composite [Si/(SiO+Ag)] was synthesized by *in situ* solid phase reaction of micron-Si and nano Ag<sub>2</sub>O treated with mechanical ball milling. Carbon-coated si-based composite [Si/(SiO+Ag)-C] was then obtained by high-temperature calcination of [Si/(SiO+Ag)] using asphalt as carbon source. The composites were characterized by XRD, XPS, SEM and TEM, followed by evaluation on their electrochemical properties. The results showed that SiO and Ag particles were formed by micron-Si and nano Ag<sub>2</sub>O *in situ* during the ball milling process, and adhered to the matrix Si. Both of the two composites exhibited excellent rate performance, with reversible specific capacities of 1422 and 1039 mA·h/g at low current density (0.12 A/g) after 5 cycles, and of 672 and 393 mA·h/g at high current density (2.40 A/g), respectively. When the current density was restored to 0.12 A/g again, the reversible specific capacities were restored to 1329 and 961 mA·h/g. Si/(SiO+Ag)-C exhibited better cycle stability, with the reversible specific capacity still maintained above 943 mA·h/g after 80 cycles. This outstanding rate performance was attributed to the refinement of micron-Si particles and the electrical conductivity of nano-Ag particles formed *in-situ*, while the improvement in cycle stability was related to the dual-phase buffer structure of SiO and coated carbon formed *in-situ*.

**Key words:** lithium-ion batteries; composites; Si anodes; solid state reaction; mechanochemistry; functional materials

收稿日期: 2023-04-28; 定用日期: 2023-06-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230357

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52207246); 国家级外国专家引进计划项目 (G20190219004); 安徽省教育委员会自然科学基金项目 (KJ2020A0263, YJS20210336); 先进金属材料绿色制造与表面技术重点实验室资助项目 (GFST2022ZR02, GFST2021KF01)

作者简介: 王 帅 (1995—), 男, 博士生, E-mail: 1600450252@qq.com。联系人: 马扬洲 (1987—), 男, 讲师, E-mail: yangzhou.ma@outlook.com; 宋广生 (1963—), 男, 教授, E-mail: song\_ahut@163.com。

在“碳达峰、碳中和”双碳战略背景驱动下，洁净二次可再生能源领域得到蓬勃发展，锂离子电池作为新能源之一亦得到人们的广泛关注，尤其对于长寿命、高能量密度的锂离子电池的研究备受关注<sup>[1]</sup>。获得高能量密度电池的最有效途径之一是开发具有低成本、高比容量的正负极材料。目前，针对负极而言，传统石墨负极的比容量已开发至 360 mA·h/g，接近其理论比容量（372 mA·h/g），亟需寻求新的负极材料。在转化型、嵌入型、合金型等众多负极材料中，合金型硅（Si）负极因具有优越的理论比容量（约 4200 mA·h/g）、较低的脱/嵌锂电位（约 0.1~0.4 V），以及极高的储量（地壳中储量排第二）等优点而成为最有前景的商用负极材料<sup>[2-5]</sup>。然而，Si 负极材料在嵌锂过程中存在较大的体膨胀率（高达 420%）以及本征导电性较差等问题<sup>[6-7]</sup>，直接阻碍了其商业化应用。

为了弥补上述缺点，研究者做了大量工作，主要为 Si 纳米化改性以及构筑纳米 Si 基复合材料等<sup>[8-14]</sup>。基于商用微米 Si（m-Si）材料比纳米级 Si 能提供更高的能量密度以及更低的成本<sup>[15]</sup>。因此，从工业化角度提出了将纳米 Si 组装成微米二次粒或制备成性能优异的多相微/亚微米 Si 基材料的策略<sup>[16]</sup>。鉴于纳米 Si 的制备通常涉及复杂昂贵的工艺过程，利用容易批量生产的高能机械球磨（HEBM）技术直接由微米 Si 细化合成多相 Si 基复合材料是近年来的研究热点。例如：HOU 等<sup>[17]</sup>通过干法球磨和乙醇湿磨的组合途径，成功地制备了具有优异循环性能的亚微米 Si 复合材料。此外，金属通常具有高的电导率，可促进 Si 的倍率性能和结构稳定性，且可以提供更高的体积密度，避免了 Si 在细化过程中较大的体积能量密度损失。很多研究者以此来改善 Si 导电性差的问题，KOHANDEGHAN 等<sup>[18]</sup>在 Si 纳米线（SiNWs）表面涂覆了一层纳米 Sn 层，构建了 Sn/SiNWs 复合材料，在 5 C 高倍率下可逆比容量提高了约 78%，相对于未改性的 Si，容量保持率提高了两倍，但直接引入纳米金属颗粒很难实现规模化应用。

金属 Ag 是导电性较好的材料<sup>[19]</sup>，预计可促进 Si 的倍率性能，但如何将 Ag 纳米颗粒巧妙地引入 Si 中将是新材料面临的问题。本研究以过量 Si 为还原剂将商用氧化银（Ag<sub>2</sub>O）通过 Si+Ag<sub>2</sub>O→SiO+2Ag 固相反应，在高能球磨条件下制备 Si/(SiO+Ag) 复合材料。首先，通过球磨过程中产生的“机械切削力”和“热”共同作用产生的化学反应，原位实现 Si 的氧化以及金属 Ag 的引入，制备出 Si/(SiO+Ag) 复合材料。其次，结合高温炭化，促进残余 Ag<sub>2</sub>O 的进一步分解以及碳包覆层的构建，制备出 Si/(SiO+Ag)-C

多相复合材料。得益于 SiO 和金属 Ag 以及表面碳层的引入，合成的多相 Si 基复合材料提供较好的循环稳定性以及倍率性能。此外，这种简单而绿色的机械力和热的方法不会产生任何副产品，这为高能量密度锂离子电池 Si 负极材料制备提供了一条思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

微米 Si 粉（粒径约 15 μm），工业级，兆亿恒研磨材料有限公司；纳米 Ag<sub>2</sub>O（AR）、海藻酸钠（AR）、沥青（Bitumen，电池级），国药集团化学试剂有限公司；碳纳米管，AR，东莞市致唯新材料有限公司；人造石墨，电池级，河南六工石墨有限公司；乙炔黑、隔膜（聚乙烯/聚丙烯）和二次电解液（LB-002，包含 LiPF<sub>6</sub>、碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯），AR，深圳科路得科技有限公司。

PBM-1 型行星球磨机，湖南长沙创未来机械有限公司；KSL-1400X 型真空管式炉，合肥科晶材料技术有限公司；D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪（XRD），德国 Bruker 公司；ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪（XPS），美国 Thermo Scientific 公司；Nano FESEM430 型场发射扫描电子显微镜，美国 FEI 公司；JEM-2100 型透射电子显微镜（TEM），日本电子株式会社；CS310H 电化学分析仪，武汉科思特仪器股份有限公司；NEWARE BTS-610 高性能电池系统，深圳市新威尔电子有限公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 Si/(SiO+Ag)复合材料的制备

以微米 Si 和纳米 Ag<sub>2</sub>O 粉末为起始材料，按  $m(\text{Si}) : m(\text{Ag}_2\text{O}) = 4 : 6$  称重 2 g，并置于充满氩气的 50 mL 球磨罐中，球磨使用 60 g 直径为 3 mm 的锆球，先以 200 r/min 转速混合 1 h；之后，将转速升至 500 r/min 球磨 5 h，使二者接触反应，初步得到 Si/(SiO+Ag)；为防止冷焊发生并增加基体材料的导电性，球磨过程中加入 0.2 g 石墨和 0.1 g 碳纳米管，得到的复合材料记作 SA，制备示意图如图 1a 所示。

#### 1.2.2 Si/(SiO+Ag)-C 复合材料的制备

首先，将 1 g SA 和 10 mL 无水乙醇加入球磨罐中，然后加入 0.117 g 沥青以 300 r/min 转速球磨混合 5 h，球磨使用 60 g 直径为 3 mm 的锆球；随后，将球磨罐放入恒温 60 °C 的烘箱内干燥直至蒸干溶剂，最后将得到的前驱体放入通有氩气氛的管式炉中，以 5 °C/min 的升温速率在 650 °C 下保温 3 h 后，冷却至室温，最终得到 Si/(SiO+Ag)-C 复合材料记作 SAC，制备过程示意图如图 1b 所示。

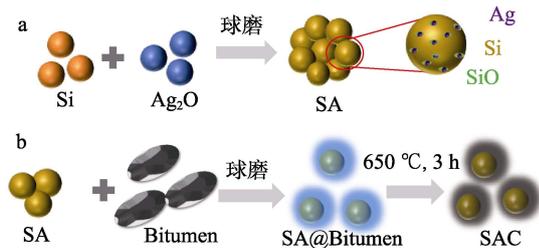


图 1 Si/(SiO+Ag)-C 复合材料的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of Si/(SiO+Ag)-C composite

### 1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 通过 XRD 表征样品的结构, 靶材为 Cu 靶, 管电压为 40 V, 管电流为 40 mA, 扫描范围为  $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ , 扫速为  $10 (^{\circ})/\text{min}$ 。TEM 测试: 通过 TEM 表征样品的内部结构, 工作电压为 200 kV。通过 XPS

表征复合前后样品中 Si 表面价态的变化。

半电池组装与电化学性能测试: (1) CR2025 纽扣半电池组装, 工作电极为 SAC 极片, 由活性物质 SAC、乙炔黑和质量分数 3% 的海藻酸钠水溶液按照质量比 6 : 2 : 2 涂覆在铜箔上制得, 电池组装以金属 Li 片为对电极, 按照负极极片-电解液-隔膜-电解液-Li 片次序逐一组装, 该过程在充满氩气的手套箱中进行; (2) 在高性能电池系统上进行恒流充放电性能测试, 测试电压区间为 0.01~1.50 V, 在电化学分析仪上进行电池的循环伏安 (CV) 测试和电化学阻抗 (EIS) 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构和形貌分析

为了明确材料的结构, 分别对单质 Si、 $\text{Ag}_2\text{O}$  和复合材料进行了 XRD 表征, 结果见图 2。

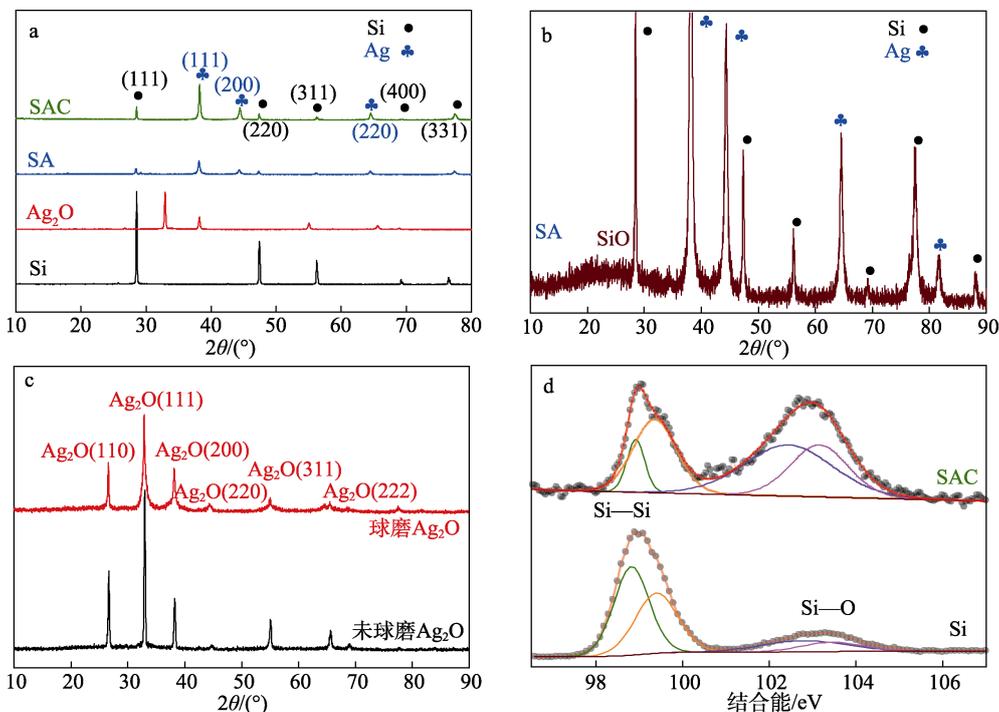


图 2 不同样品 (a)、SA (b) 及原始  $\text{Ag}_2\text{O}$  和球磨  $\text{Ag}_2\text{O}$  样品 (c) 的 XRD 谱图; Si 和 SAC 样品的 Si 2p XPS 谱图 (d)  
Fig. 2 XRD patterns of different samples (a), SA (b), raw  $\text{Ag}_2\text{O}$  and ball milled  $\text{Ag}_2\text{O}$  samples (c); Si 2p XPS spectra of Si and SAC samples (d)

如图 2a 所示, 单质 Si 在  $2\theta=28.3^{\circ}$ 、 $47.2^{\circ}$ 、 $56.1^{\circ}$ 、 $69.0^{\circ}$  和  $76.3^{\circ}$  处出现的衍射峰分别对应 Si 的 (111)、(220)、(311)、(400) 和 (331) 晶面, 与标准卡片 (JCPDS No. 27-1402) 相匹配;  $\text{Ag}_2\text{O}$  在  $2\theta=26.8^{\circ}$ 、 $32.7^{\circ}$ 、 $38.1^{\circ}$ 、 $55.0^{\circ}$ 、 $65.5^{\circ}$  和  $68.7^{\circ}$  处出现的衍射峰分别对应  $\text{Ag}_2\text{O}$  的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 与标准卡片 (JCPDS No. 41-1104) 相匹配, 且无其他杂峰。由图 2b 可以明显看到, 球磨后复合材料 SA 在  $2\theta=38.0^{\circ}$ 、 $44.3^{\circ}$ 、 $64.4^{\circ}$  和  $81.6^{\circ}$  处出现 Ag 的衍射峰, 分别对应 (111)、(200)、(220) 和 (222)

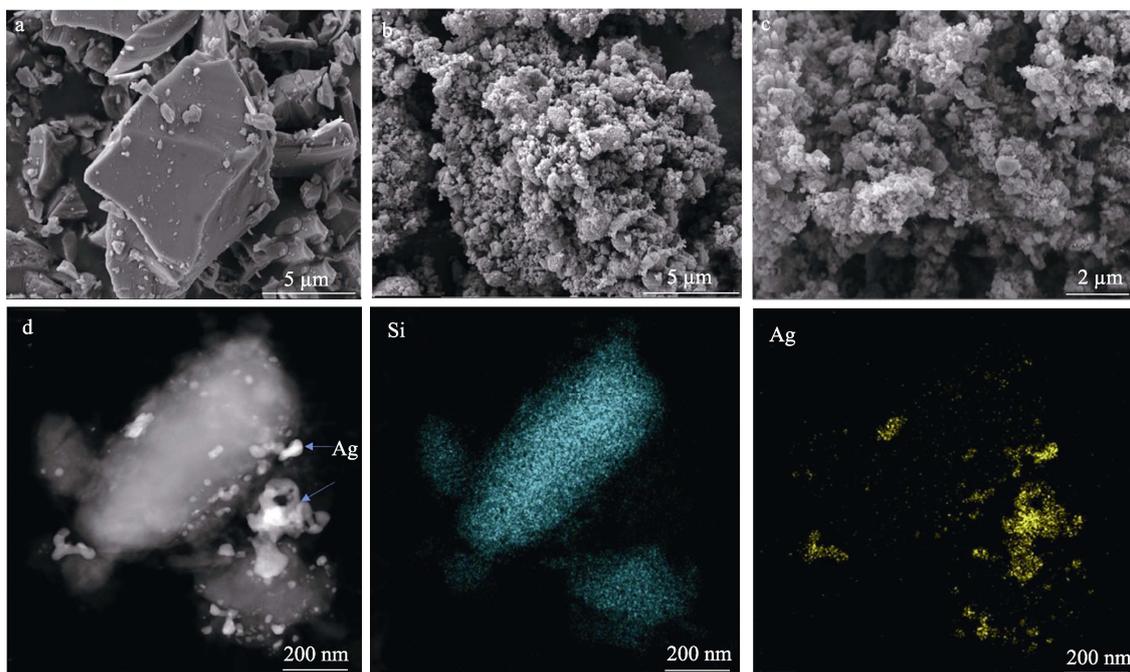
晶面, 这表明在球磨过程中 Si 与  $\text{Ag}_2\text{O}$  发生了氧化还原反应。此外, 图 2b 中在  $2\theta=15^{\circ}\sim 30^{\circ}$  可以看到明显的“鼓包”, 此处对应非晶态 SiO 的衍射峰, 进一步说明发生固相反应生成了 SA 样品<sup>[20]</sup>。如图 2c 所示, 为进一步证明 Ag 是 Si 与  $\text{Ag}_2\text{O}$  发生还原反应的产物而不是  $\text{Ag}_2\text{O}$  球磨分解产生的, 在相同条件下只对纯  $\text{Ag}_2\text{O}$  进行球磨实验。可以看出,  $\text{Ag}_2\text{O}$  在机械球磨过程中衍射峰虽然有些宽化, 但没有发现单质 Ag 的特征峰, 这证明 SA 复合材料中的金属 Ag 是原位固相反应生成的。包覆沥青热处理的 SAC

样品的 XRD 图谱峰位与 SA 一致,未发现明显的碳峰,可能是由于碳源量较少以及沥青热解碳多以无定形的方式存在所致,因此,并未在 XRD 图谱中显现出来,但能看出热处理后 SAC 具有更好的结晶性。

利用 XPS 测定原始微米 Si 以及 SAC 样品中 Si 元素的化学价态的转变,结果如图 2d 所示。在 Si 2*p* 谱图中,在结合能 99.6 eV 处的峰可归因于 Si—Si 键,而在结合能 103.7 eV 处的峰则与 Si—O 价态有关<sup>[21]</sup>,由于 Si 表面存在天然的氧化膜,即使在纯 Si 粒子上也可检测到 Si 的氧化态。然而,SAC 复合材料在结合能 103.7 eV 处峰变强,表明其表面存在大量的 Si—O 键,这是由于在球磨过程中有一定量的 Si 表面被原位氧化,即球磨过程中 Si 被 Ag<sub>2</sub>O 氧化成 SiO, Si—O 峰变强表明 SiO 的数量增多<sup>[22]</sup>。XPS 曲线提供了有关材料表面化学状态的信息,由此可知, Si 与 Ag<sub>2</sub>O 的固相反应主要发生在破碎后的 Si 表面,不仅生成了 SiO 还引入了导电性较好的 Ag,有助于弱化内部 Si 的体积膨胀,同时增强基体材料的导电性<sup>[20]</sup>。

微米 Si 粉、复合材料 SA 及 SAC 的 SEM 图如图 3a~c 所示。可以看出, Si 颗粒呈形状各异的块状或片状形态,颗粒尺寸为 2~15 μm,且表面较为光滑。SA 颗粒明显细化,且多为二次微纳团聚体,最大颗粒尺寸不超过 10 μm,这主要是由于 Si 和 Ag<sub>2</sub>O 在颗粒表面原位生成 SiO 和 Ag,在“机械切削力”和“热”的共同作用下,这些颗粒结合在一起形成了二次微纳团聚体,这种结构相对于分散的颗粒具

有更小的比表面积,有助于降低表面形成固相电解质(SEI)膜对电解液中锂离子的消耗,从而缓解材料首次不可逆比容量的损失,提高材料的首次库仑效率(ICE)<sup>[23]</sup>;另一方面,二次微纳团聚体结构在嵌锂过程中互相抑制 Si 的体积膨胀有助于提高其电化学循环稳定性<sup>[20]</sup>。SAC 与 SA 相比,SAC 颗粒团聚现象严重,主要是由于沥青有一定的黏结性在高温下样品烧结所致。图 3d 是 SAC 复合材料的 TEM 图以及相应的 Mapping 图。可以清晰地看到,复合材料中含有 Si、O、Ag 和 C 元素的分布情况,进一步说明成功合成了 SAC 复合粒子的多相结构。如图 3d 所示,由于 Si 作为提供比容量的主要载体,其元素信号最为强烈且主要分布于颗粒内部;C 元素信号主要分布在颗粒外部,形成以 Si 元素为核的形式,由此说明经过高温炭化的碳层能够覆盖在 Si 颗粒表面,形成包覆层抑制内部 Si 的体积膨胀<sup>[23-24]</sup>;Mapping 图中 O 元素信号分布较强且多分布在 Si 的外侧,结合 XRD 以及 XPS 结果进一步说明, SiO 的形成主要发生在 Si 的表面;Ag 元素以颗粒形式附着在 Si 的表面,且可看出有偏聚的趋势,这主要是由于热处理所致,尽管在热处理之前将 Si、Ag<sub>2</sub>O 粉末均匀混合,但是通过固相反应很难获得均匀分布的金属 Ag,这在长循环过程中可能会导致 Ag 从 Si 基体上脱离。图 3e 为 SAC 复合材料的高分辨 TEM。可以看出, Si 和 Ag 存在各自的晶格条纹,而在两者接触处存在一个过渡区,晶格条纹消失,推测过渡区即为 SiO 的非晶层部分,证明了 Si+Ag<sub>2</sub>O→SiO+2Ag 反应的存在。



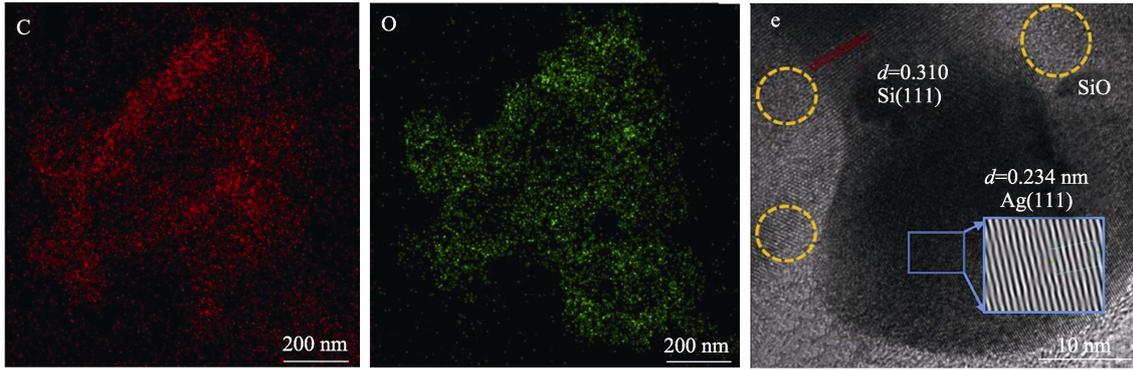


图 3 Si (a)、SA (b)、SAC (c) 的 SEM 图; SAC 的 TEM 图和相应的元素分布图 (d); SAC 的 HRTEM 图 (e)  
Fig. 3 SEM images of Si (a), SA (b), SAC (c); TEM image and corresponding elemental mapping images of SAC sample (d); HRTEM image of SAC (e)

### 2.2 电化学性能分析

图 4 为 Si、SA 及 SAC 复合材料的电化学性能测试结果。图 4a 为 3 个样品的充放电曲线。可以看出, 放电 (嵌锂) 平台在 0.10 V, 对应晶体 Si 的嵌锂; 充电 (脱锂) 平台在 0.42 V 附近, 对应锂离子从锂 Si 合金中的脱出<sup>[25]</sup>。Si、SA 及 SAC 电极的首次充放电比容量分别为 2643 和 3050 mA·h/g、1420 和 1750 mA·h/g 以及 1172 和 1602 mA·h/g, ICE 分别为 86.7%、81.1%以及 73.2%, ICE 依次降低。原

始微米 Si 的 ICE 较高, 主要是颗粒尺寸为微米级, 具有较小的比表面积, 在首次嵌锂过程中形成相对较少的 SEI 膜, 即发生较少的不可逆反应<sup>[26]</sup>。而 SA 首效相对降低, 主要是由于球磨细化后其比表面积增大、副反应增多以及固相反应部分 Si 表面形成硅氧层, 在首次嵌锂时消耗较多的锂离子所致。SAC 的首效进一步降低, 可能是由于样品合成的 SA 进一步球磨细化以及表面引入沥青热解碳多为非活性碳源所致<sup>[27]</sup>。

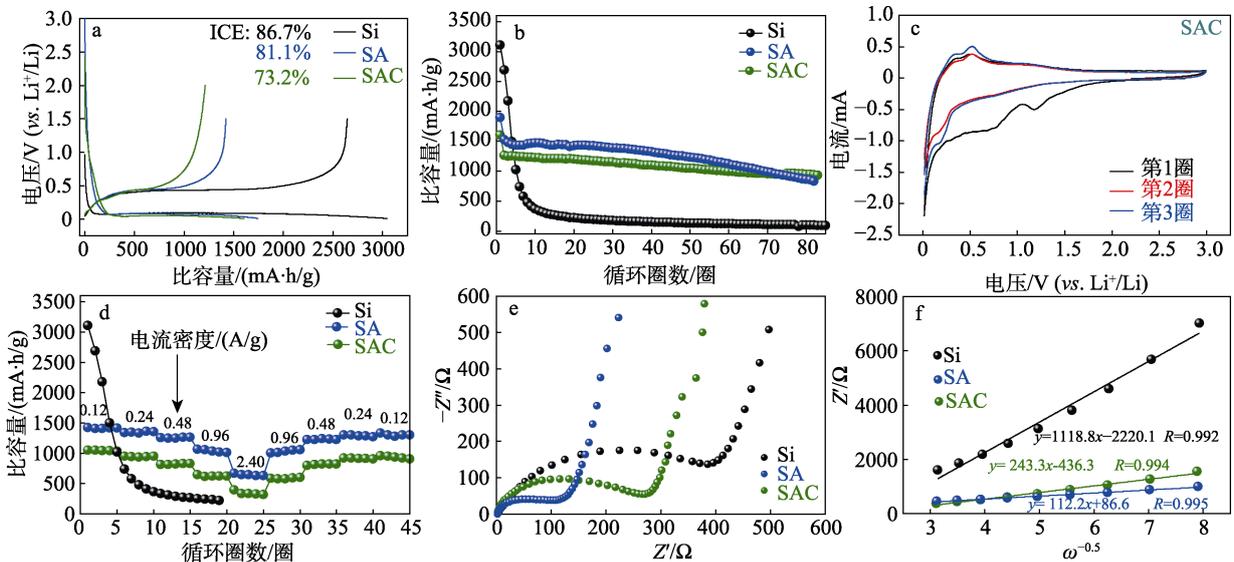


图 4 3 个样品的首次充电/放电曲线 (a)、循环曲线 (b); SAC 样品的 CV 曲线 (c); 3 个样品的倍率性能 (d)、Nyquist 图 (e) 和在低频下  $Z'$  和  $\omega^{-0.5}$  之间的关系 (f)  
Fig. 4 Charge/discharge curves (a) and cycling performance (b) of three samples; CV curves of SAC sample (c); Rate capability (d), Nyquist plots (e), relationships between  $Z'$  and  $\omega^{-0.5}$  (f) of three materials at low frequency

图 4b 为 Si、SA 以及 SAC 复合材料的循环性能曲线。可以直观地看出, 放电比容量呈衰减趋势, 稳定性逐渐变好。如图 4b 所示, 当充放电电压范围为 0.01~1.50 V 时, 电流密度为 0.10 A/g, Si 电极初始放电比容量为 3050 mA·h/g, 循环 30 次后可逆比容量为 163 mA·h/g, 容量保持率 (较第 4 圈, 前 3

圈为活化过程, 下同) 为 9.1%; 在相同球磨和测试条件下, 图 4b 中 SA 电极的初始放电比容量为 1898 mA·h/g, 循环 80 次后可逆比容量为 862 mA·h/g, 容量保持率为 59.6% (较第 4 圈), 结合前期结构分析可知, 循环稳定性的提升可归因于球磨 Si 颗粒的细化过程中与 Ag<sub>2</sub>O 发生原位固相反应引入了 SiO,

以及在球磨过程加入少量碳材料构成了双相缓冲结构<sup>[28]</sup>；而图 4b 中 SAC 电极的初始放电比容量为 1605 mA·h/g，循环 80 次后可逆比容量为 943 mA·h/g，容量保持率为 75.3%（较第 4 圈）。SAC 电极的初始比容量较 SA 有所降低，但稳定性有所提升，结合前文分析主要是由于 SAC 复合材料的最外围有碳层包裹，在充放电循环过程中作为缓冲层束缚内部 Si 的体积膨胀与收缩，使得 SAC 材料的结构更为稳定，从而提升了材料的稳定性。

为进一步说明电化学反应机理，在电压 0.01~3.00 V 范围内以 0.1 mV/s 的扫描速率下测试 SAC 样品的 CV 曲线，结果如图 4c 所示。初始时进行负向扫描，在 1.76 V 处观察到一个不可逆的还原峰，该峰在随后的两圈中并未出现，这表明在第一次循环中形成的 SEI 膜是稳定的，是由于电解液分解和形成 SEI 膜所致<sup>[29]</sup>，可抑制电解质在活性材料表面的进一步分解。当扫描电位低于 0.25 V 时，阴极电流显著增加，此处对应着锂的嵌入反应，对应于无定形  $\text{Li}_x\text{Si}$  的形成。在第一次正向扫描中，可观察到在 0.36 和 0.51 V 存在两个氧化峰，此时发生的是  $\text{Li}_x\text{Si}$  相的脱锂化反应。在接下来的循环中，CV 曲线重合度更高，峰位不断增强，说明 SAC 复合材料的活性不断提高以及充放电循环具有良好的可逆性。

此外，还测试了复合材料的倍率性能，结果如图 4d 所示。当电流密度从 0.12 A/g 增加到 2.4 A/g 时，相较于 Si 极片，SA 及 SAC 表现出更为优异的倍率性能。在 0.12~0.96 A/g 电流密度下循环 20 次后，原始微米 Si 样品比容量快速衰减，这归因于 Si 颗粒较大，锂离子传输较慢以及 Si 半导体特性，除此之外，体积膨胀亦是导致 Si 容量衰减的主要原因<sup>[30]</sup>。SA 及 SAC 样品表现出更加优异的倍率性能，在 0.12 A/g 电流密度下循环 5 次后 SA 和 SAC 样品可逆比容量分别为 1422 和 1039 mA·h/g；在高电流密度（2.40 A/g）下仍能获得 672 和 393 mA·h/g 的可逆比容量，均高于碳类负极理论比容量 372 mA·h/g；当电流密度再次恢复到 0.12 A/g 时，可逆比容量仍可恢复到 1329 和 961 mA·h/g。倍率性能显著提升的原因与原位反应生成 Ag 及 SiO 密不可分，颗粒内部碳材料也有助于倍率性能的改善。

为了探究引入非晶态 SiO 和单质 Ag 对电极电阻的影响，对 Si、SA 及 SAC 极片进行了 EIS 性能测试。图 4e 为所有电极的 Nyquist 图。可以看出，在高频区有一个半圆弧，低频区有一条斜线。在高频区，实轴上的截距表示电池内阻（ $R_s$ ），包括电解质和电池其他部分的电阻。高频区域的半圆弧表示 SEI 膜电阻（ $R_f$ ）。而中频半圆弧则归因于电极/电解质界面上的电荷转移阻抗（ $R_{ct}$ ）。此外，电极低频区

域的斜线代表 Warburg 扩散阻抗（ $W$ ），对应的是锂离子在电极内部的扩散过程，半圆的直径越小代表该材料的电荷转移电阻越小，斜线的斜率越大代表扩散阻抗越小<sup>[29-31]</sup>。从图中可以看出，SA 以及 SAC 电极在高频区半圆的直径均小于纯 Si 的半圆直径，并且复合材料 SA 的最小，这说明引入 Ag 明显提高了电极材料的离子迁移率，使得电解液与电极表面的界面阻抗减小，因此，可以进一步提高材料的可逆比容量以及倍率性能，这与 SA 电极极片具有更好的倍率性能相一致，引入少量沥青碳的 SAC 虽循环稳定性更好，但是阻抗相对 SA 提升不是很明显。 $Z'$ 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的关系及低频区阻抗拟合图如图 4f 所示。锂离子扩散系数（ $D_{\text{Li}^+}$ ）与 Warburg 常数（ $\omega$ ）成反比，其斜率越小锂离子扩散越好，通过对 Si、SA、SAC 3 组样品的  $Z'$ 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的关系进行线性拟合得到 SA、SAC 复合材料的斜率相对于 Si 均明显减小，说明 Ag 的引入对锂离子扩散有明显提升，有利于锂离子在材料中的迁移，提供较好的动力学性能。此外，球磨颗粒细化缩短了锂离子传输距离，也有助于锂离子的扩散。

综上所述，SAC 材料的优异电化学性能主要得益于球磨颗粒细化以及原位固相反应引入 SiO 和 Ag 粒子；此外，复合材料中的碳材料也发挥了一定的缓冲作用，有助于稳定性的提升。首先，相较原始 Si 颗粒，球磨后的复合材料具有更小的粒度，拥有更短的锂离子嵌入/脱出过程的扩散路径，这对循环性能以及倍率的改善有很大影响；其次，原位固相反应引入金属 Ag 进一步改善了扩散动力学，提升了其倍率性能，少量碳材料的引入虽对 ICE 有影响，但在一定程度上缓冲充放电过程中的应力变化，对电极结构的稳定以及长周期循环有重要意义。

### 3 结论

(1) 通过球磨固相原位反应制备了 Si 基复合材料 Si/(SiO+Ag) (SA)，引入了导电性较好的 Ag 以及体积膨胀率较低的 SiO，随后以沥青为包覆材料采用球磨混合法并进行炭化实现复合材料表面碳包覆改性。

(2) 制备的 SA 复合材料展现出较好的倍率性能以及首效性能（在 0.10 A/g 电流密度下，ICE 为 81.1%），并且在 2.40 A/g 电流密度下仍能保持 672 mA·h/g 的比容量。EIS 结果表明，SA 复合材料具有更好的电导率，成功实现 Si 基体的改性；使用沥青表面改性后制备的 SAC，其首效仍能达到 73.2%，且循环性能进一步提升，当循环到第 80 圈时充电比容量仍达 943 mA·h/g，容量保持率为 75.3%（较第 4 圈）；当电流密度为 2.40 A/g 时，其可逆比容量为 393 mA·h/g，当电流密度恢复到 0.12 A/g 时其

可逆比容量为 961 mA·h/g。

(3) 通过简单的球磨法原位引入金属 Ag 以及 SiO 的策略构建了复合多相结构, 可有效改善 Si 复合材料的电化学性能, 有望为制备高性能、低成本的 Si 基复合负极材料提供一种新思路。

#### 参考文献:

- [1] AN F Q (安富强), ZHAO H L (赵洪亮), CHENG Z (程志), *et al.* Development status and research progress of power battery for pure electric vehicles[J]. Chinese Journal of Engineering (工程科学学报), 2019, 41(1): 22-42.
- [2] WANG S (王帅), TANG M (唐梦), CAO H (曹虎), *et al.* Research progress on surface modification of silicon anode for lithium-ion batteries[J]. Fine Chemicals(精细化工), 2022, 39(11): 2161-2171.
- [3] CHEN S Q, SHEN L F, VAN AKEN P A, *et al.* Dual-functionalized double carbon shells coated silicon nanoparticles for high performance lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29(21): 1605650.
- [4] HAN J, TANG X L, GE S F, *et al.* Si/C particles on graphene sheet as stable anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 80: 259-265.
- [5] BITEW Z, TESEMMA M, BEYENE Y, *et al.* Nano-structured silicon and silicon based composites as anode materials for lithium ion batteries: Recent progress and perspectives[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2022, 6(4): 1014-1050.
- [6] YANG Y, LU Z J, XIA J, *et al.* Crystalline and amorphous carbon double-modified silicon anode: Towards large-scale production and superior lithium storage performance[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 229: 116054.
- [7] MA Z P, ZHU J P, ZENG F B, *et al.* Structural control and optimization Schemes of silicon-based anode materials[J]. Energy Technology, 2023, 11(6): 2201496.
- [8] CHAN C K, PENG H L, LIU G, *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J]. Nature nanotechnology, 2007, 3(1): 31-35.
- [9] LAIK B, EUDE L, PEREIRA-RAMOS J P, *et al.* Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(17): 5528-5532.
- [10] COLLINS G A, KILIAN S, GEANEY H, *et al.* A nanowire nest structure comprising copper silicide and silicon nanowires for lithium-ion battery anodes with high areal loading[J]. Small, 2021, 17(34): 2102333.
- [11] SAITO G, SASAKI H, TAKAHASHI H, *et al.* Solution-plasma-mediated synthesis of Si nanoparticles for anode material of lithium-ion batteries[J]. Nanomaterials, 2018, 8(5): 286.
- [12] LI C, SHI T F, LI D C, *et al.* Effect of surface modification on electrochemical performance of nano-sized Si as an anode material for Li-ion batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(41): 34715-34723.
- [13] YANG Y, WANG Z X, ZHOU R, *et al.* Effects of lithium fluoride coating on the performance of nano-silicon as anode material for lithium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2016, 184: 65-68.
- [14] GALASHEY A Y, SUZDALTSEY A V, IVANICHKINA K A, *et al.* Design of the high performance microbattery with silicene anode[J]. Materials Science & Engineering B, 2020, 261: 114718.
- [15] ZHU G J, CHAO D L, XU W L, *et al.* Microscale silicon-based anodes: Fundamental understanding and industrial prospects for practical high-energy lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2021, 15(10): 15567-15593.
- [16] WANG C Y, YANG C P, ZHENG Z J, *et al.* Toward practical high-energy and high-power lithium battery anodes: Present and future[J]. Advanced Science, 2022, 9(9): 2105213.
- [17] HOU S C, SU Y F, CHANG C C, *et al.* The synergistic effects of combining the high energy mechanical milling and wet milling on Si negative electrode materials for lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2017, 349: 111-120.
- [18] KOHANDEGHAN A, CUI K, MEMARZADEH E, *et al.* Nanometer-scale Sn coatings improve the performance of silicon nanowire LIB anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 11261.
- [19] SHEN Q C (沈钦臣). Study on the preparation and electrical conductivity of silver nanoparticles[D]. Beijing: China University of Petroleum (中国石油大学), 2021.
- [20] MIAO R R, ZHU J H, KANG S M, *et al.* In-situ mechanochemical synthesis of sub-micro Si/Sn@SiO<sub>x</sub>-C composite as high-rate anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021, 384: 138413.
- [21] CHEN Z Z, WANG X R, JIAN T Z, *et al.* One-step mild fabrication of branch-like multimodal porous Si/Zn composites as high performance anodes for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2020, 354: 115406.
- [22] KALIDAS N, SHEN X L, YUAN M J, *et al.* Controlled surface oxidation of mesoporous silicon microparticles to achieve a stable Si/SiO<sub>x</sub> anode for lithium-ion batteries[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 344: 112243.
- [23] YAN L J, ZHANG H W, GAO X H, *et al.* Millimeter silicon-derived secondary submicron materials as high-initial coulombic efficiency anode for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(10): 10255-10260.
- [24] TAN W, YANG F, LU Z G, *et al.* A design strategy of carbon coatings on silicon nanoparticles as anodes of high-performance lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(10): 12143-12150.
- [25] ZHOU R, GUO H J, YANG Y, *et al.* An alternative carbon source of silicon-based anode material for lithium ion batteries[J]. Powder Technology, 2016, 295: 296-302.
- [26] NANDAN R, TAKAMORI N, HIGASHIMINE K, *et al.* Black glasses grafted micron silicon: A resilient anode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(30): 15960-15974.
- [27] FAN M L, PAN X C, LIN W, *et al.* Carbon-covered hollow nitrogen-doped carbon nanoparticles and nitrogen-doped carbon-covered hollow carbon nanoparticles for oxygen reduction[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(4): 3487-3493.
- [28] LIU Y B, LIU X Y, ZHU Y L, *et al.* Scalable synthesis of pitch-coated nanoporous Si/graphite composite anodes for lithium-ion batteries[J]. Energy & Fuels, 2023, 37(6): 4624-4631.
- [29] HUANG Y T, LI Q, WANG S, *et al.* Enhanced electrochemical performance of silicon anode materials with titanium hydride treatment[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 933: 117292.
- [30] WANG K, TAN Y, LI P T, *et al.* Facile synthesis of double-layer-constrained micron-sized porous Si/SiO<sub>2</sub>/C composites for lithium-ion battery anodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(41): 37732-37740.
- [31] HUANG Y L, SHAO B W, WANG Y, *et al.* Solid-state silicon anode with extremely high initial coulombic efficiency[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(4): 1569-1580.