第 49 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200291

复合溶胶–凝胶一锅法制备锂离子电池氧化亚硅/碳复合负极材料

李兆麟[1]，吕鹏鹏[1]，赵海雷[1]，丰震河[2]，解晶莹[2]

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083；
2. 上海空间电源研究所，空间电源技术国家重点实验室，上海 200245)

摘　要：采用复合溶胶–凝胶法结合后续热处理，制备了具有包埋结构的氧化亚硅/碳(SiO_x/C)复合负极材料。扫描电子显微镜分析结果表明：氧化亚硅纳米颗粒嵌入在无定形碳中。电化学性能测试表明：SiO_x/C 复合材料具有较高的比容量、优异的循环稳定性和倍率性能。材料在 0.1 A/g 的电流密度下 100 次循环后的可逆比容量为 710 mA·h/g，容量几乎无衰减；在 1.6 A/g 的电流密度下，可逆比容量为 380 mA·h/g。优异的电化学性能是由于材料的包埋结构能有效地缓冲 SiO_x 充放电过程中的体积膨胀，保证材料的结构完整性和电化学循环稳定性。

关键词：氧化亚硅；溶胶–凝胶法；纳米颗粒；负极；锂离子电池
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0153–08
网络出版时间：2020–12–17



Dual Sol–Gel One-Pot Synthesis of Silicon Suboxide/Carbon Anode for Lithium-ion Batteries

LI Zhaolin[1], *LV Pengpeng*[1], *ZHAO Hailei*[1], *FENG Zhenhe*[2], *XIE Jingying*[2]
(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of Space Power-Sources Technology, Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China)

Abstract: A SiO_x/C composite with an embedded-structure was prepared by a dual sol–gel one-pot method and subsequent heat treatment. Based on the analysis by scanning electron microscopy, SiO_x nanoparticles are fully embedded in an amorphous carbon matrix. The results by electrochemical test indicate that as anode material for Li-ion battery, the optimized SiO_x/C composite demonstrates a high specific capacity, an excellent cyclic performance and a rate capability. A reversible specific capacity of 710 mA·h/g is achieved without an obvious decline of the capacity for 100 cycles at a current density of 0.1 A/g, and a specific capacity is 380 mA·h/g at a current density of 1.6 A/g. The excellent electrochemical performance is attributed to the well-designed embedded-structure, which can effectively accommodate the volume variation of SiO_x during charge/discharge process and therefore ensure the structural integrity and cyclic stability of SiO_x/C electrode.

Keywords: silicon suboxide; sol–gel method; nanoparticle; anode; lithium-ion battery

锂离子电池以其高能量密度和长循环寿命，已在消费类电子产品等领域广泛应用，并正朝着动力电池和规模化储能方向发展。新兴应用领域对锂离子电池的能量和功率密度提出了越来越高的要求[1−3]。作为锂离子电池的重要组成部分之一，负极材料是制约锂离子电池能量密度提高的关键因素之一。目前商业化锂离子电池负极为石墨类材料，然而石墨材料的理论比容量仅为 372 mA·h/g，且目前实际比容量已接近理论值，进一步提升的空间有限。因此，研发高比容量新型负极材料成为高能量密度锂离子电池发展的技术关键。在众多负极材料中，硅(Si)材料具有理论比容量高($Si_{4.4}Li$：4 200 mA·h/g)，工作电位低(~0.4 V)和自然资源丰富等优点，被视为石墨材料的最有潜力替代材料之一。然而，纯 Si 材料在嵌脱锂过程中伴随着巨大的体积变化(≈300%)，容易导致活性颗粒开裂、电极膜从集流体上剥落进而失

收稿日期：2020–04–25。　修订日期：2020–06–05。
基金项目：国家自然科学基金(U1637202，51634003)；国家重点研发计划(2018YFB0905600)。
第一作者：李兆麟(1990—)，男，博士。
通信作者：赵海雷(1966—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–04–25.　**Revised date:** 2020–06–05.
First author: LI Zhaolin (1990–), male, Ph.D.
E-mail: lzl_yxy@163.com
Correspondent author: ZHAO Hailei (1966–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: hlzhao@ustb.edu.cn

去电接触，最终导致电池性能快速衰减，严重制约 Si 负极的商业化进程[4–6]。

相较于纯 Si，氧化亚硅(SiO_x，$0<x<2$)表现出优异的循环稳定性，因而引起了研究者们的高度关注。SiO_x 在首次嵌锂的过程中，原位形成氧化锂(Li_2O)或/和锂的硅酸盐(Li_4SiO_4、Li_2SiO_3)以及纳米 Si，后者均匀分布于前两者形成的基质中，形成纳米 Si 弥散分布于惰性基质中的电极材料结构。首次嵌锂过程中形成的 Li_2O 或/和锂的硅酸盐(Li_4SiO_4，Li_2SiO_3)一方面可以缓冲活性 Si 颗粒脱嵌锂时产生的体积变化，同时还可以防止纳米 Si 的团聚。但由于 SiO_x 在嵌脱锂过程中仍存在较大的体积变化(≈200%)以及自身的电子电导率较低(≈10^{-3} S/cm)，使得 SiO_x 电极的循环稳定性和倍率性能仍不理想。为此人们一般将 SiO_x 纳米化[7–8]，同时与各类导电基质进行复合[9–10]以改善 SiO_x 的电化学性能。然而，目前报道的有关 SiO_x 基复合负极材料的工作，大多集中在使用商业化 SiO_x 纳米颗粒与碳直接进行复合。商业 SiO_x 大都通过超高温气化法合成，这种方法利用二氧化硅与单质硅在超高温且真空条件下的气化反应，冷凝形成 SiO_x。采用该方法制备的 SiO_x 价格昂贵，固定资产投资高，技术要求高，导致高性能 SiO_x 价格居高不下，限制了材料的实际应用[11–12]。近年来，湿化学法由于反应条件温和可控且制备成本较低，被逐渐应用于 SiO_x 材料的制备中[13–15]。此外，湿化学法能实现碳包覆 SiO_x 的一锅法制备，优化 SiO_x 材料的制备工艺并降低 SiO_x 材料的制备成本。

在碳源的选择上，酚醛树脂作为常见的有机碳源，已经被广泛应用于 SiO_x/C 复合材料的制备中。Cheon 等[16]将 SiO_x 颗粒与酚醛树脂和碳黑混合烘干后，在惰性气氛中煅烧，获得具有较高循环稳定性的 SiO_x/C 复合材料。然而将 SiO_x 颗粒与酚醛树脂直接混合的方式容易导致 SiO_x 颗粒相互团聚且酚醛树脂不能均匀包覆在 SiO_x 颗粒表面，影响 SiO_x 电化学性能的发挥。Qiang 等[17]将正硅酸乙酯(TEOS)和 Pluronic F127 模板剂加入到酚醛树脂中，在催化剂的作用下 TEOS 发生水解缩合反应，形成介孔碳–二氧化硅前躯体，经过后续的造孔和热处理获得介孔 SiO_x/C 复合材料。在 0.2 A/g 的电流密度下循环 200 圈后，表现出 611 mA·h/g 的可逆比容量。Ren 等[18]以硅烷、间苯二酚和甲醛为原料，溴化十六烷基三甲胺为模板剂，通过水热反应结合后续热处理，制备出 SiO_x/C 纳米棒，在 0.1 A/g 下循环 350 圈，比容量为 720 mA·h/g，该类方法利用有机硅酯的水解缩合反应，与酚醛树脂共同形成具有特殊微观结构且两相均匀复合的 SiO_x/C 材料，然而该制备过程中采用了价格较为昂贵的分子模板剂，不利于材料的规模化制备。

本工作提出采用一种简易的复合溶胶–凝胶法一步制备碳均匀包覆氧化亚硅(SiO_x/C)复合材料。分别制备了 SiO_2 溶胶和间苯二酚–甲醛(RF)溶胶，将二者均匀混合得到 SiO_2–RF 复合溶胶前躯体，再经过后续的老化和煅烧工艺，制备得到 SiO_x/C 复合材料。在该材料中，无定形碳均匀包覆纳米 SiO_x 颗粒，有效缓冲充放电过程中 SiO_x 的体积变化，维持材料结构稳定性，提高材料的长循环性能。此外，研究了 2 种溶胶的比例对复合材料的电化学性能的影响，解析了材料的性能衰减机理。制备出的 SiO_x/C 复合材料相较于目前已报道的湿化学制备 SiO_x 基材料具有较高的循环稳定性能，且该方法工艺简单，成本低廉且产量较高，有利于日后的规模化制备。

1 实验

1.1 原料

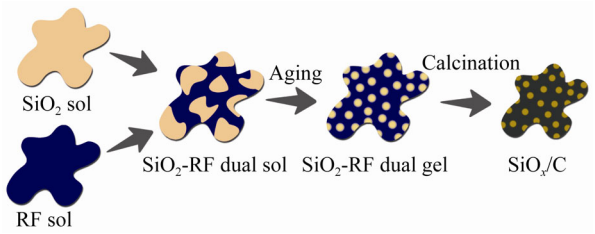
间苯二酚，甲醛(质量分数 36%)，乙酸溶液(36%)，正硅酸乙酯，无水乙醇(>99%)，氨水(25%)，均购自国药集团。

1.2 合成

SiO_x/C 复合材料的制备流程如图 1 所示。将间苯二酚和甲醛以 1:2 的摩尔比溶于 20 mL 去离子水中后加入 1 mL 乙酸溶液，在 50 ℃保温片刻得到间苯二酚–甲醛溶胶。将正硅酸乙酯溶于体积比为 1:3 的水/无水乙醇混合液中后加入 1 mL 乙酸溶液，搅拌 10 min 后用氨水调节溶液 pH 值至 8，得到 SiO_2 溶胶。按照一定 Si/C 理论摩尔比称取对应的 SiO_2 溶胶和 RF 溶胶，将 RF 溶胶快速倒入 SiO2 溶胶中，于磁力搅拌器上剧烈搅拌 1 h 后，得到 SiO_2–RF 复合溶胶。将复合溶胶转移至球磨罐内，球磨混合 4 h。球磨后的复合溶胶经过旋转蒸发操作，获得 SiO_2/RF 凝胶。将凝胶在高纯 Ar 气氛围下 800 ℃煅烧 2 h，得到 SiO_x/C 复合负极材料。按 Si/C 理论摩尔比为 7:15，3:15 配料，获得碳含量不同的样品，分别记为样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2。为了对比，制备了不含碳的纯 SiO_2 材料，记为纯 SiO_2。

1.3 物理表征

采用日本理学公司的 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料物相结构。采用德国 Carl Zeiss 公司的 Supra55 型场发射电子显微镜(SEM)观察复合



RF is resorcinol-formaldehyde composite.

图 1　SiO_x/C 复合材料制备流程图

Fig. 1　Schematic illustration for preparation of SiO_x/C composite

材料的颗粒形貌和微观结构。

1.4　电化学性能表征

以复合溶胶–凝胶法制备得到的 SiO_x/C 复合材料作为活性物质，制备锂离子电池电极，采用乙炔黑作为导电剂，羧甲基纤维素钠为黏结剂，并按照活性物质、导电剂、黏结剂质量比 70:15:15 的制备浆料，采用涂布法将浆料涂覆在集流体铜箔上，置于 120 ℃烘箱中真空干燥 12 h 后，再冲压为直径为 12 mm 的圆形极片，放入手套箱。电极片的活性物质负载量为 1.3 mg/cm^2。

组装 2032 型纽扣电池进行电化学测试。电池的组装在水和氧含量均低于 1×10^{-6} (体积分数)的手套箱中进行。以聚丙烯微孔膜 Celgard2400 为隔膜，以 Li 片为对电极，1 mol/L 的 $LiPF_6$/EC+DMC+ EMC (EC 为碳酸乙烯酯，DMC 为碳酸二甲酯，EMC 为碳酸甲基乙基酯，三者体积比 1:1:1)作为电解液。采用武汉蓝电公司的电池测试系统(CT2001A 型)进行充放电测试，电流密度为 0.1~1.6 A/g，电压窗口范围为 0.01~2.50 V。材料的比容量基于活性物质 SiO_x/C 材料的质量计算而得。采用英国 Solartron 公司生产的 1260 Frequency Response Analyzer 型电化学工作站进行交流阻抗谱测试，测试频率为 0.1 Hz~100 kHz，信号振幅为 5 mV。

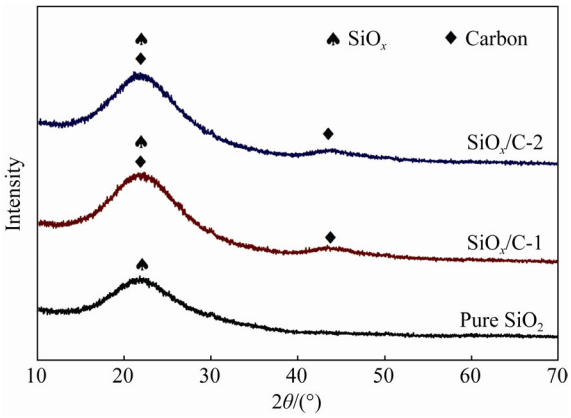
2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 2 为不同复合溶胶比制得的样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 和纯 SiO_2 的 XRD 谱。从图 2 可见，在 23°处所有样品均存在 1 个明显的衍射峰，对应着 SiO_x (SiO_2)的特征衍射峰[19]。在样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 的 XRD 谱中，42°处均存在 1 个微弱的衍射峰，对应着石墨的(100)晶面的衍射峰，此外，在 23°处存在石墨的(002)晶面对应的衍射峰[20]。图 2 中的衍射峰均为半高宽较大的漫包峰，说明材料中的 SiO_x 和碳的颗粒度较小或结晶度较差，呈现无定形状态。

2.2　SEM 分析

采用 SEM 观察纯 SiO_2、样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 的形貌。由图 3 可见，三者的颗粒均为亚微米级二次颗粒。纯 SiO_2 的微-纳结构二次颗粒呈现出疏松多孔结构(图 3a)。碳包覆后的样品 SiO_x/C-1 (图 3b)整体仍保持着疏松多孔结构，说明合成过程未对材料结构造成破坏。然而相较于纯 SiO_2，样品 SiO_x/C-1 颗粒间的孔隙变小，说明了 SiO_x 颗粒表面碳包覆层的存在。与样品 SiO_x/C-1 相比，碳包覆量更高的样品 SiO_x/C-2 颗粒显现出更为密实的颗粒结构(图 3c)，不仅颗粒间的孔隙变得更小，而且 SiO_x 颗粒完全包埋于无定形碳基质中，形成了包埋式的颗粒结构。在该结构中，紧密包围在 SiO_x 颗粒表面的无定形碳基质能有效防止 SiO_x 颗粒与电解液的直接接触，一定程度上减小了材料在充放电过程中与电解液的副反应的发生。此外，均匀包覆在 SiO_x 颗粒周围的无定形碳基质能有效缓冲嵌脱锂过程中 SiO_x 颗粒较大的体积变化，防止颗粒由于机械内应力导致的颗粒破碎、粉化和脱落，保持材料结构的稳定。



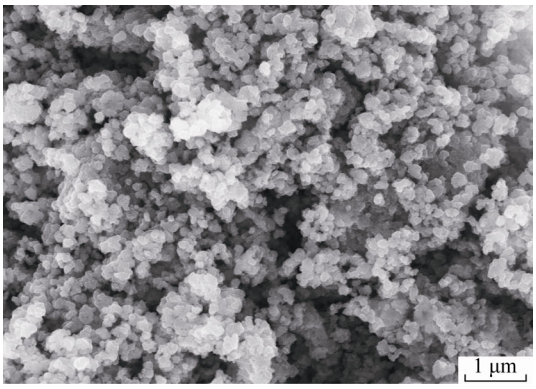
SiO_x/C-2 is prepared with the lower theoretical molar ratio of silicon to carbon element (3:15), while SiO_x/C-1 is prepared with the higher theoretical molar ratio (7:15). Pure SiO_2 is prepared without resorcinol-formaldehyde composite.

图 2　纯 SiO_2、样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 的 XRD 谱

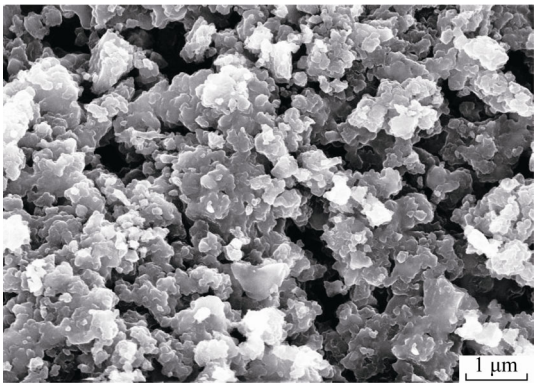
Fig. 2　XRD patterns of pure SiO_2, SiO_x/C-1 and SiO_x/C-2 samples

2.3　电化学性能分析

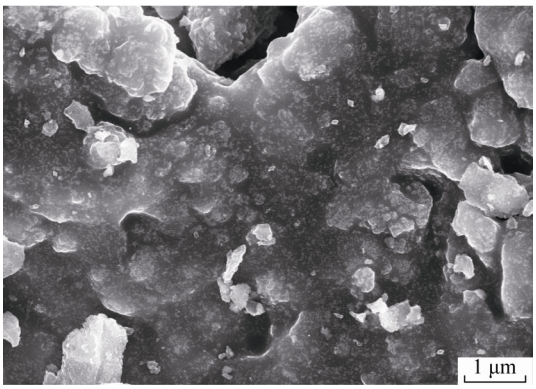
为了表征材料在不同电压下的电化学行为，对样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 电极在不同圈数下的容量微分曲线进行分析，结果如图 4 所示。在 2 组电极的第 1 次嵌锂过程中，在 0.7~1.5 V 的电压区间内均出现还原峰，且在随后循环中消失，说明该还



(a) Pure SiO_2



(b) SiO_x-C-1



(c) SiO_x-C-2

图 3 纯 SiO_2、样品 SiO_x/C-1 和 SiO_x/C-2 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of pure SiO_2, SiO_x/C-1 and SiO_x/C-2 samples

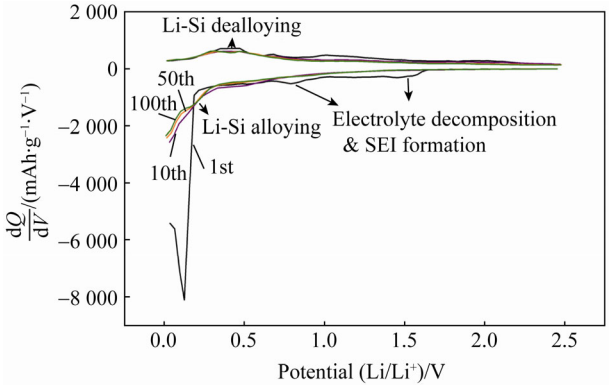
原峰对应着不可逆反应的发生，该部分不可逆反应对应着电解液的分解反应以及电极表面固体电解质表面(SEI)膜的生成，为不可逆容量的来源之一[21]。在 0.5 V 以下的还原峰对应着 SiO_x 的嵌锂反应[式(1)~式(3)]和碳的嵌锂反应[式(4)]，其中生成锂惰性的 Li_2O 和 Li_4SiO_4 的反应为不可逆反应，该反应是首次不可逆容量的另一来源。惰性的 Li_2O 和 Li_4SiO_4 由于能稳定存在且不参与后续的嵌脱锂反应，因此能有效缓冲活性 Si 在后续嵌锂过程中的体积膨胀，保持材料结构稳定。式(3)和式(4)的反应分别对应于锂-硅合金化反应和碳的插层反应，为材料可逆容量的来源。在脱锂过程中，0.45 V 处的氧化峰对应于锂-硅合金的去合金化反应[式(3)的逆反应][22]。从第 2 次嵌锂反应开始，由于材料循环过程中的活化作用，锂-硅合金化反应对应的还原峰移至 0.2 V 左右。对比 2 组电极的曲线发现，样品 SiO_x/C-2 中的锂-硅合金的合金/去合金化反应的还原/氧化峰强度较低，这是因为该样品中 SiO_x 含量较低。此外，样品 SiO_x/C-2 的不同圈数下的曲线重合度较样品 SiO_x/C-1 的高，表明样品 SiO_x/C-2 的电极反应表现出较高的可逆性。

$$SiO_x+2xLi^++2xe^-\rightarrow Si+xLi_2O \quad (1)$$

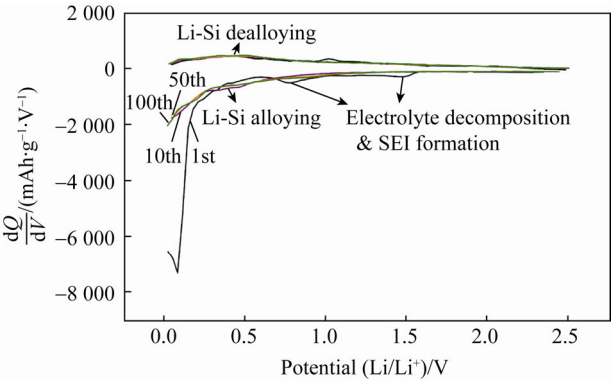
$$4SiO_x+4xLi^++4xe^-\rightarrow (4-x)Si+xLi_4SiO_4 \quad (2)$$

$$Si+yLi^++ye^-\leftrightarrow Li_ySi \quad (3)$$

$$C+zLi^++ze^-\leftrightarrow Li_zC \quad (4)$$



(a) SiO_x-C-1



(b) SiO_x-C-2

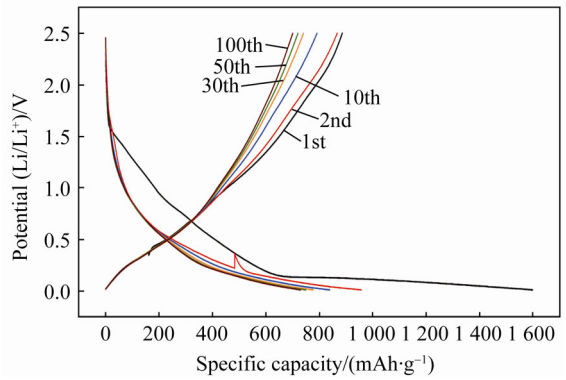
SEI is solid electrolyte interface.

图 4 SiO_x/C-1 和 SiO_x/C-2 电极不同循环的容量微分曲线

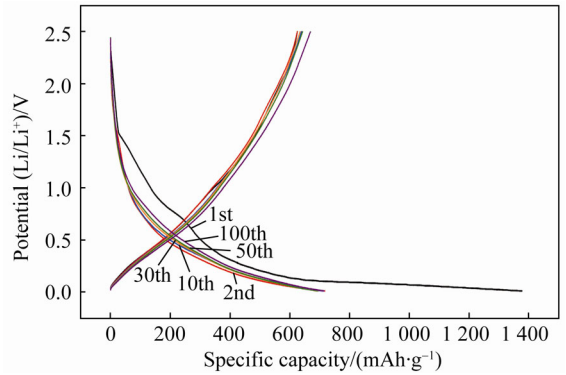
Fig. 4 Differential capacity plots of SiO_x/C-1 and SiO_x/C-2 electrodes for different cycles

样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 电极第 1、第 2、第 10、第 30、第 50、第 100 圈循环对应的容量电压曲线如图 5a 和图 5b 所示。样品 SiO_x/C-1 和样品

SiO_x/C-2 电极的首次脱锂比容量分别为 933 mA·h/g 和 682 mA·h/g。样品 SiO_x/C-2 电极较低的可逆比容量归咎于复合材料中含量较高且理论比容量较低的碳组分。此外，样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 电极较低的首次 Coulombic 效率归咎于 SEI 膜和首次嵌锂过程中不可逆相 Li_4SiO_4 和/或 Li_2O 的形成导致的活性锂消耗[23]。在后续研究中可以通过优化制备工艺，降低材料中含氧量以及采取各种预锂化手段提高电极的首次 Coulombic 效率[24–26]。样品 SiO_x/C-2 电极的脱锂电压曲线的重合度明显高于样品 SiO_x/C-1 电极，表明样品 SiO_x/C-2 电极具有更好的循环稳定性，说明碳含量的增加，有利于电极循环稳定性的提高。



(a) SiO_x-C-1

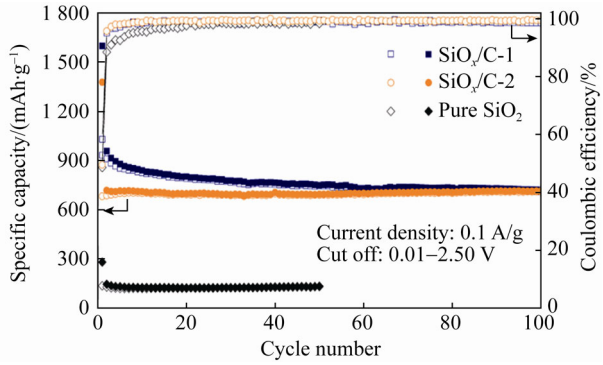


(b) SiO_x-C-2

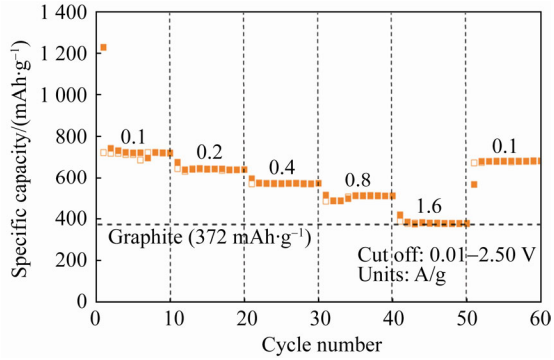
图 5　样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 电极不同循环圈数下的容量电压曲线

Fig. 5　Galvanostatic charge/discharge curves of SiO_x/C-1 and SiO_x/C-2 electrodes after different cycles

图 6a 为样品 SiO_x/C-1、样品 SiO_x/C-2 和纯 SiO_2 电极的循环容量。由图 6a 可见，纯 SiO_2 电极的比容量较低，几乎不表现出电化学活性。对比样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 电极，尽管样品 SiO_x/C-2 电极的首次嵌脱锂比容量较低，但其循环稳定性明显较好。100 圈充放电循环后，样品 SiO_x/C-2 电极的可逆脱锂比容量为 710 mA·h/g，与第一次循环相比接近无衰减，表现出良好的循环稳定性。此外，样品 SiO_x/C-2 电极的 Coulombic 效率较高，20 圈后循环后均保持在 99.5%以上，表明电极循环过程中与电解液的界面保持较好的稳定性，这主要归功于样品 SiO_x/C-2 中碳基质对 SiO_x 颗粒的良好包覆，有效防止由于 SiO_x 颗粒直接暴露于电解液中导致的不稳定 SEI 膜的生成。与目前已报道的采用湿化学法制备的 SiO_x/C 材料相比，本工作采用复合溶胶–凝胶一锅法制备的 SiO_x/C 材料表现出较高的可逆比容量和容量保持率(表 1)。尽管样品 SiO_x/C-1 电极的储锂活性较高，但其循环稳定性较差，循环 100 圈后，材料的可逆比容量保持率仅为 76%。



(a) Cycle performance



(b) Rate capability

图 6　样品 SiO_x/C-1、样品 SiO_x/C-2 和纯 SiO_2 的循环性能和样品 SiO_x/C-2 的倍率性能

Fig. 6　Cyclic performance of SiO_x/C-1、SiO_x/C-2 samples and pure SiO_2 electrodes and rate capability of SiO_x/C-2 sample

进一步对样品 SiO_x/C-2 电极进行不同电流密度下的倍率测试，结果如图 6b 所示。电极在 0.1、0.2、0.4、0.8 A/g 和 1.6 A/g 的电流密度下的可逆比容量分别为 713.6、640.7、567.3、509.3 mA·h/g

表 1 采用湿化学法制备的 SiO_x/C 负极材料循环性能的对比

Table 1 Comparison of cycle performance of SiO_x/C materials prepared *via* wet-chemistry routes

Composite	Current density/($A\cdot g^{-1}$)	Voltage range/V	Cycles	Specific capacity/($mAh\cdot g^{-1}$)	Capacity retention/%	Reference
SiO_x/C	0.100	0.01–2.50	100	710	≈100	This work
Amorphous SiO_2/C	0.100	0.01–3.00	100	830	66	[27]
Apple-shaped SiO_x@C	0.050	0.01–3.00	150	630	77	[28]
Porous SiOC	0.036	0.01–3.00	50	607	82	[29]
Si-O-C microspheres	0.100	0.01–3.00	200	454	75	[30]
SiO_x/C composite	0.100	0.01–3.00	100	753	91	[31]
Hierarchical structured SiO_x/C composite	0.100	0.01–3.00	100	675	84	[32]

和 378 mA·h/g，表现出良好的倍率性能。当电流密度恢复至 0.1 A/g，电极比容量提高至 680 mA·h/g，容量恢复率高达 95.3% (相较于前 10 圈 0.1 A/g 下的比容量)，表明材料经过大电流快速嵌脱锂后仍能保持良好的结构稳定性，这主要得益于样品 SiO_x/C-2 的包埋结构。SiO_x 颗粒表面包覆良好的碳层能均化活性颗粒表面电流密度，使嵌脱锂反应在颗粒表面均匀发生，从而均化材料体积变化，减少颗粒内部应力，有效提高材料的结构稳定性。另一方面，样品 SiO_x/C-2 中碳含量较多，可以稀释 SiO_x 带来的体积变化，同时碳层还可以缓冲部分体积膨胀，维持颗粒结构完整性。循环 100 次后的样品 SiO_x/C-2 电极 SEM 照片显示，在反复的脱嵌锂反应后，极片表面未出现明显裂纹，表明样品 SiO_x/C-2 具有优异的结构稳定性(图 7)。

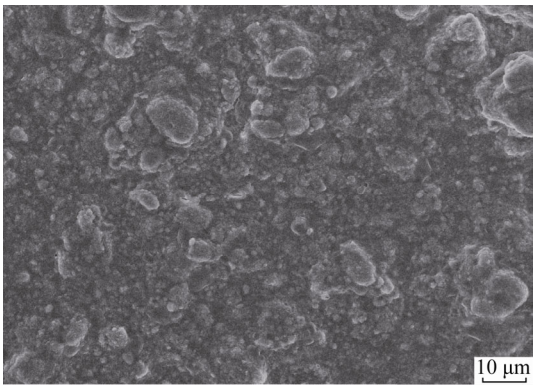
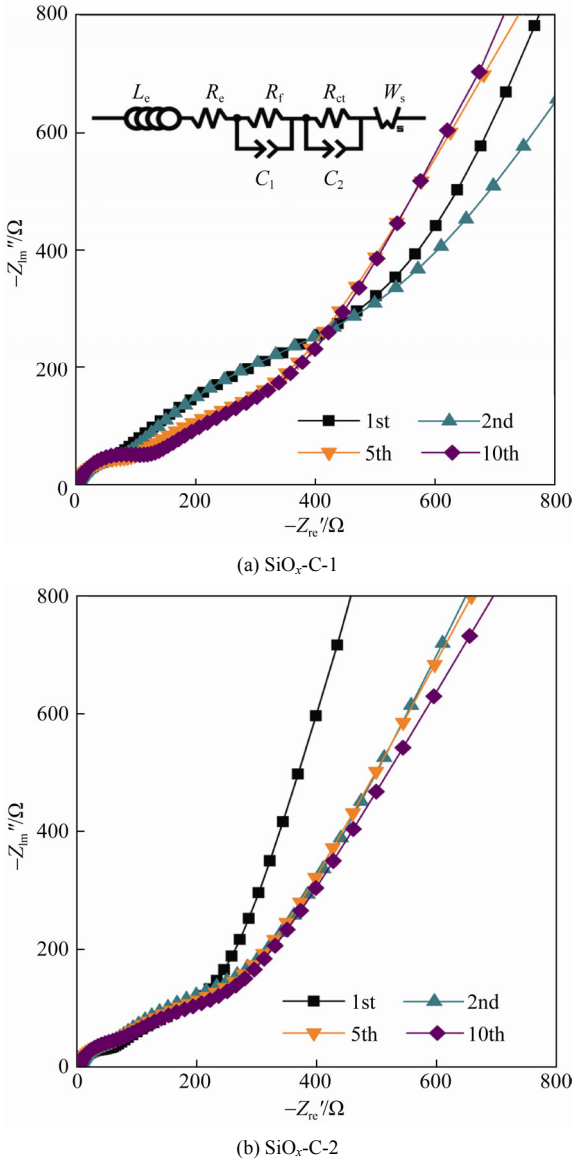


图 7 循环 100 次后样品 SiO_x/C-2 电极的 SEM 照片

Fig. 7 SEM image of SiO_x/C-2 electrode after 100 cycles

为了探究样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 的反应动力学过程，采用电化学阻抗测试分别对在不同循环次数后的 2 组电极进行交流阻抗测试，结果如图 8 所示。阻抗图曲线是由高、中频区的 2 个半圆与低频区的 1 条直线组成。高频区的半圆代表 SEI 膜阻抗(R_f)，中频区的半圆代表界面电荷转移阻抗



(a) SiO_x-C-1

(b) SiO_x-C-2

L_e is inductance; R_e is ohmic resistance; R_f is resistance of SEI; R_{ct} is charge transfer resistance; W_s is Warburg impedance; C_1 and C_2 are capacitors.

图 8 样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 电极在不同循环圈数下的电化学阻抗曲线和样品 SiO_x/C-1 电极的拟合等效电路

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of SiO_x/C-1 and SiO_x/C-2 electrodes after different cycles and equivalent circuits of SiO_x/C-1 electrodes

(R_{ct})，低频区的的斜线对应着锂离子在电极中的扩散过程[33–34]。利用图 8a 中的等效电路对阻抗曲线进行拟合，拟合值如表 2 所示。

随着循环的进行，样品 SiO_x/C-1 电极的 R_f 值出现快速的增长，从第 1 圈的 41.5 Ω 增长至第 10 圈的 111.3 Ω；而样品 SiO_x/C-2 电极的 R_f 值增长较为缓慢，说明了样品 SiO_x/C-2 在循环过程中能保持更好的颗粒结构完整性。另外，样品 SiO_x/C-2 电极的 R_{ct} 值在前 10 圈变化不大，稳定在 200.0 Ω 左右，较样品 SiO_x/C-1 电极低，说明样品 SiO_x/C-2 的电化学反应较快。样品 SiO_x/C-2 电极的良好的颗粒结构稳定性和较快的电极反应动力学得益于颗粒的特殊包埋结构，SiO_x 颗粒表面的无定形碳包覆层不仅能有效抑制 SiO_x 颗粒的体积膨胀，保持颗粒结构稳定性，而且形成的三维导电网络能加速电极反应动力学进行，提高电极的倍率性能。

表 2　样品 SiO_x/C-1 和样品 SiO_x/C-2 电极不同循环次数后电化学阻抗谱拟合值

Table 2　Fitting values of the electrochemical impedance spectra of SiO_x/C-1 and SiO_x/C-2 electrodes after different cycles

Electrode	R_e/Ω				R_f/Ω				R_{ct}/Ω			
	1st cycle	2nd cycle	5th cycle	10th cycle	1st cycle	2nd cycle	5th cycle	10th cycle	1st cycle	2nd cycle	5th cycle	10th cycle
SiO_x/C-1	1.9	2.0	1.8	1.9	41.5	69.5	81.5	111.3	570.0	407.5	233.8	248.2
SiO_x/C-2	2.3	4.1	2.3	2.1	44.8	40.2	54.3	62.0	201.0	242.4	197.1	180.0

3　结论

采用复合溶胶–凝胶法结合后续热处理过程，制备了具有包埋结构的 SiO_x/C 复合材料。研究了碳含量对复合材料结构、形貌和电化学性能的影响。结果表明：碳含量较高的样品 SiO_x/C-2 电极表现出较优异的电化学性能。在 0.1 A/g 的电流密度下循环 100 次后的可逆比容量为 710 mA·h/g，容量未见衰减；在 1.6 A/g 的电流密度下，可逆比容量为 380 mA·h/g，表现出优异的倍率特性。材料优异的电化学性能归功于良好的颗粒结构设计。该材料中无定形碳层实现对 SiO_x 纳米颗粒的均匀包覆，这样的结构有利于 SiO_x 在充放电过程中的均匀体积变化，同时碳层不仅可以部分缓冲 SiO_x 的体积变化，维持颗粒结构稳定性，还可以加速 SiO_x 颗粒间的电子传输，提高电极反应动力学和倍率性能。

参考文献:

[1] CHOU S, YU Y. Next generation batteries: Aim for the future[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(24): 1703223.

[2] NITTA N, WU F, LEE J T, et al. Li-ion battery materials: present and future[J]. Mater Today, 2015, 18(5): 252–264.

[3] ZUBI G, DUFO-LóPEZ R, CARVALHO M, et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 89: 292–308.

[4] RAHMAN M A, SONG G, BHATT A I, et al. Nanostructured silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(5): 647–678.

[5] JIN Y, ZHU B, LU Z, et al. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(23): 1700715.

[6] ZUO X, ZHU J, MüLLER-BUSCHBAUM P, et al. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review[J]. Nano Energy, 2017, 31: 113–143.

[7] WEI Q, HUANG H, WANG J, et al. Fabrication of SiO_x ultra-fine nanoparticles by IR nanosecond laser ablation as anode materials for lithium ion battery[J]. Appl Surf Sci, 2017, 422: 155–161.

[8] WANG Y, XIE K, GUO X, et al. Mesoporous silica nanoparticles as high performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. New J Chem, 2016, 40(10): 8202–8205.

[9] 杨绍斌, 李彦睿, 沈丁, 等. 核壳结构 Si/SiO_x 纳米复合材料的制备及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1313–1319.
YANG Shaobin, LI Yanrui, SHEN Ding, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1313–1319.

[10] XU T, ZHANG J, YANG C, et al. Facile synthesis of carbon-coated SiO/Cu composite as superior anode for lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2018, 738: 323–330.

[11] YOO S, KIM J, KANG B. Characterizing local structure of SiO_x using confocal μ-Raman spectroscopy and its effects on electrochemical property[J]. Electrochim Acta, 2016, 212: 68–75.

[12] SHI L, WANG W, WANG A, et al. Scalable synthesis of core–shell structured SiO_x/nitrogen-doped carbon composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 318: 184–191.

[13] LIU Z, GUAN D, YU Q, et al. Monodisperse and homogeneous SiO_x/C microspheres: A promising high-capacity and durable anode material for lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2018, 13: 112–118.

[14] YU Q, GE P, LIU Z, et al. Ultrafine SiO_x/C nanospheres and their pomegranate-like assemblies for high-performance lithium storage[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(30): 14903–14909.

[15] LI Z, HE Q, HE L, et al. Self-sacrificed synthesis of carbon-coated SiO_x nanowires for high capacity lithium ion battery anodes[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(8): 4183–4189.

[16] CHEON J H, JANG B Y, KIM J S, et al. Microstructures and electrochemical properties of a $SiO_{1.39}$-C composite for a lithium-ion secondary battery[J]. J Korean Phys Soc, 2013, 62(8): 1119–1124.

[17] QIANG Z, LIU X, ZOU F, et al. Bimodal porous carbon-silica nanocomposites for Li-ion batteries[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(31): 16702–16709.

[18] REN Y, LI M. Facile synthesis of SiO_x@C composite nanorods as anodes for lithium ion batteries with excellent electrochemical performance[J]. J Power Sources, 2016, 306: 459–466.

[19] LI Z, ZHAO H, LV P, et al. Watermelon-like structured SiO_x-TiO_2@C nanocomposite as a high-performance lithium-ion battery anode[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(31): 1605711.

[20] WANG J, ZHAO H, HE J, et al. Nano-sized SiO_x/C composite anode for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2011, 196(10): 4811–4815.

[21] KIM J H, PARK C M, KIM H, et al. Electrochemical behavior of SiO anode for Li secondary batteries[J]. J Electroanal Chem, 2011, 661(1): 245–249.

[22] LEE G, KIM S, KIM S, et al. SiO_2/TiO_2 composite film for high capacity and excellent cycling stability in lithium-ion battery anodes[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(39): 1703538.

[23] WANG T, GUO X, DUAN H, et al. SiO_x-based ($0<x\leqslant 2$) composites for lithium-ion batteries[J]. Chinese Chem Lett, 2020, 31(3): 654–666.

[24] LI X, YAN P, XIAO X, et al. Design of porous Si/C–graphite electrodes with long cycle stability and controlled swelling[J]. Energ Environ Sci, 2017, 10(6): 1427–1434.

[25] SHEN Y, ZHANG J, PU Y, et al. Effective chemical prelithiation strategy for building a silicon/sulfur Li-ion battery[J]. ACS Energ Lett, 2019, 4(7): 1717–1724.

[26] KIM H J, CHOI S, LEE S J, et al. Controlled prelithiation of silicon monoxide for high performance lithium-ion rechargeable full cells[J]. Nano Lett, 2016, 16(1): 282–288.

[27] CAO L, HUANG J, LIN Z, et al. Amorphous SiO_2/C composite as anode material for lithium-ion batteries[J]. J Mater Res, 2018, 33(9): 1219–1225.

[28] LI M, ZENG Y, REN Y, et al. Fabrication and lithium storage performance of sugar apple-shaped SiO_x@C nanocomposite spheres[J]. J Power Sources, 2015, 288: 53–61.

[29] XIA K, WU Z, XUAN C, et al. Effect of KOH etching on the structure and electrochemical performance of SiOC anodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2017, 245: 287–295.

[30] XIA Y, FANG R, XIAO Z, et al. Supercritical fluid assisted biotemplating synthesis of Si–O–C microspheres from microalgae for advanced Li-ion batteries[J]. RSC Adv, 2016, 6(74): 69764–69772.

[31] LIU Y, RUAN J, LIU F, et al. Synthesis of SiO_x/C composite with dual interface as Li-ion battery anode material[J]. J Alloy Compd, 2019, 802: 704–711.

[32] WU W, SHI J, LIANG Y, et al. A low-cost and advanced SiO_x–C composite with hierarchical structure as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(20): 13451–13456.

[33] 肖思, 谢旭佳, 谢雍基, 等. 锂离子电池硅/石墨烯负极材料的电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1327–1334.
XIAO Si, XIE Xujia, XIE Yongji, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1327–1334.

[34] ZHENG W, ZHANG P, CHEN J, et al. *In situ* synthesis of CNTs@Ti_3C_2 hybrid structures by microwave irradiation for high-performance anodes in lithium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(8): 3543–3551.