

SiO_x 及其复合负极材料在锂离子电池中的研究进展

沈 丁, 陈天才, 贾梦圆, 秦 帅, 董 伟, 杨绍斌

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 为了适应电子设备和电动汽车对电池电化学性能需求的不断增长, 高性能锂离子电池及其电极材料受到人们的广泛关注。硅氧化物(SiO_x, 0<x<2)具有理论容量高、电压平台低和自然界资源丰富等特点, 被认为是极具应用前景的锂离子电池负极材料。但 SiO_x 存在循环性能较差、首次 Coulomb 效率较低和倍率性能较低的挑战, 严重阻碍其商业化发展。本工作先从结构特点出发介绍了 SiO_x 的储锂机制, 然后从硅源选择、黏结剂和电解液设计等方面系统综述了 SiO_x 及其复合负极的研究进展, 重点归纳和对比了酯类、硅烷类和生物质等有机硅源以及无机硅源对 SiO_x 及其复合物结构、电化学性能的影响规律, 最后针对 SiO_x 面临的问题进行了详细分析, 指出必须综合采用包覆结构、预留膨胀空间、引入良好导电复合载体、元素掺杂和预锂化等改性策略, 才能解决好上述三大挑战, 有效推进 SiO_x 负极材料的商业化进程。

关键词: 锂离子电池, 硅氧化物, 负极材料

中图分类号: TM911, O646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2313-13

网络出版时间: 2022-07-01



Research Progress on SiO_x and its Composite Anode Materials for Lithium Ion Battery

SHEN Ding, CHEN Tiancai, JIA Mengyuan, QIN Shuai, DONG Wei, YANG Shaobin

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: To meet the growing demand for electrochemical performance of batteries in electronic devices and electric vehicles, high-performance lithium ion batteries and their electrode materials have attracted recent attention. Silicon oxide (SiO_x, 0<x<2) is considered as a promising anode material for lithium ion battery because of its high theoretical capacity, low voltage platform and abundant natural resources. However, SiO_x has some severe challenges, such as poor cycle performance, low Coulombic efficiency and low rate properties, seriously hindering its commercial development. In this review, the lithium storage mechanism of SiO_x was introduced from its structural characteristics. The research progress of SiO_x and its composite was represented in detail from three aspects, *i.e.*, the selection of silicon source, the design of binder and electrolyte. Furthermore, the effects of organosilicon sources such as esters, silanes and biomass and inorganic silicon sources on the structure and electrochemical properties of SiO_x and its composites were summarized. Finally, some challenges in the process of commercialization of SiO_x and its composites were analyzed. It is indicated that the challenges can be solved by comprehensively adopting modification strategies and approaches such as the design of special structure, element doping, pre-lithiation and the introduction of good conductive carriers, which can effectively promote the commercialization of SiO_x anode materials.

Keywords: lithium ion battery; silicon oxide; anode materials

近年来, 国家大力提倡“绿水青山就是金山银山”理念, 构建环境保护和绿色能源体系成为我国发展的战略目标。锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、自放电率低等优势, 使其在便携式电子

领域得到大规模应用, 并在电动工具和电动汽车领域取得巨大进展^[1]。尤其是高速增长电动汽车领域需求更长的续航能力和更高的倍率性能, 因此研发具有更高能量密度、功率密度和安全性能的锂离

收稿日期: 2022-02-02。 修订日期: 2022-02-22。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51874167, 21808095, 51774175);
博士后面上基金(2018M641707); 辽宁工程技术大学学科创新
团队课题(LNTU20TD-09)。

第一作者: 沈 丁(1982—), 男, 副教授。

通信作者: 杨绍斌(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-02-02. Revised date: 2022-02-22.

First author: SHEN Ding (1982—), male, Associate Professor.

E-mail: shending028@163.com

Correspondent author: YANG Shaobin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lgdysb@163.com

子电池及其电极材料迫在眉睫。

锂离子电池主流石墨负极材料的理论容量较低, 仅为 $372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 无法满足人们对高容量锂离子电池的需求。Si 的理论容量高达 $4200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ^[2-3], 并且具有电压平台低和自然界资源丰富等特点, 成为下一代锂离子电池新型负极材料的候选者之一。但纯 Si 在脱嵌锂过程中体积膨胀超过 300%, 导致循环性能变差, 甚至造成活性物质脱落, 电极容量迅速衰减; 同时显著的体积变化会导致 Si 颗粒表面的固体电解质膜(SEI)破裂和再生, 不断消耗锂离子, 导致首次 Coulomb 效率也很低; 另外, Si 颗粒破碎会导致 SEI 膜再生增厚, 阻碍了锂离子的扩散, 导致倍率性能下降^[4]。目前, 研究者主要采用颗粒纳米化、元素合金化和结构复合化等途径来改善 Si 基复合材料的容量、循环性能和倍率性能, 电化学性能得到一定程度改善。其中引入 O 元素的 SiO_x 兼具体积膨胀较低($150\%\sim 200\%$)^[5]和理论容量较高($1965\sim 4200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)^[6]的优点, 被认为是极具应用前景的锂离子电池负极材料。但 SiO_x 负极材料也面临着一些挑战, 存在的体积膨胀仍然会导致循环性能降低, O 元素形成的不可逆容量会导致 Coulomb 效率较低^[7], 加之自身的导电性较低^[8], 导致倍率性能较差, 严重阻碍了其商业化发展^[9]。

为了改善 SiO_x 负极材料的电化学性能, 研究者主要从负极材料的组成结构、黏结剂和电解液等方面进行优化和调控, 对 SiO_x 面临的问题提出了新的改性策略, 并对 SiO_x 的结构特征和储锂机理进行了更为深入研究。因此, SiO_x 负极材料受到锂离子电池领域的广泛关注, 相关研究的文献报道逐年增多。朱思颖等^[10]从 SiO_x 结构优化和界面改性方面进行了系统综述, 李辉阳等^[11]从改善 SiO_x 的首次 Coulomb 效率方面进行了详细综述。本工作先从结构特点出发介绍了 SiO_x 的储锂机制, 然后从硅源选择、黏结剂和电解液设计等方面系统综述了 SiO_x 及其复合负极的研究进展, 重点归纳和对比了酯类、硅烷类和生物质等有机硅源以及无机硅源对 SiO_x 及其复合物结构、电化学性能的影响规律, 最后针对 SiO_x 面临的问题进行了详细分析, 并展望了其作为下一代锂离子电池新型负极材料的应用前景, 期望为 SiO_x 及其复合负极材料的设计及合成提供思路和技术途径。

1 SiO_x 结构模型及储锂机理

1.1 SiO_x 结构模型

SiO_x 是一种以无定形结构为主的材料, 在研究

者最早提出的随机键合模型以后, 相继提出了随机混合模型、界面团簇混合模型、异质结构模型和中间模型。通过这些结构模型可以解释 SiO_x 的部分现象, 但都有自身的局限性, 目前还没有统一结论。

1) 随机键合模型

随机键合模型(RB)认为 SiO_x 是均匀单相结构, Si-Si 键和 Si-O 键随机分布并组成 $\text{SiO}_v\text{Si}_{4-v}$ ($v=0, 1, 2, 3, 4$) 网络结构^[12]。Philipp 等^[13]提出 SiO_x 是介于 Si 和 SiO_2 中间状态的无定形结构, 这种结构不是 Si 和 SiO_2 的简单混合物, 而是两者在原子尺度的混合。Senna 等^[14]以 SiO_2 为原料利用还原法制备 SiO_x , 采用 XPS 和 NMR 方法证实了 SiO_x 的结构模型更接近 RB 模型。Perevalov 等^[15]发现 SiO_x 结构中 Si-Si 键和 Si-O 键是呈现随机分布的, 并采用 RB 模型来解释 SiO_x 膜的电子结构。

2) 随机混合模型

随机混合模型(RM)认为 SiO_x 是由无定形 Si 和 SiO_2 二者组成的混合结构^[16-17]。RM 模型采用高含 O 量和低含 O 量来描述的 SiO_x 结构, 不同含 O 量的 SiO_x 微观结构差异很大。Tomozeiu 等^[18]采用溅射沉积合成 SiO_x , 发现当 $x>1.2$ 时 SiO_x 层是不均匀的, 符合高含 O 量无定形 SiO_x 的 RM 模型。Forty 等^[19]采用 EXAFS 和 XPS 方法证实了不同氧分压条件下合成的 SiO_x 的结构符合 RM 模型。

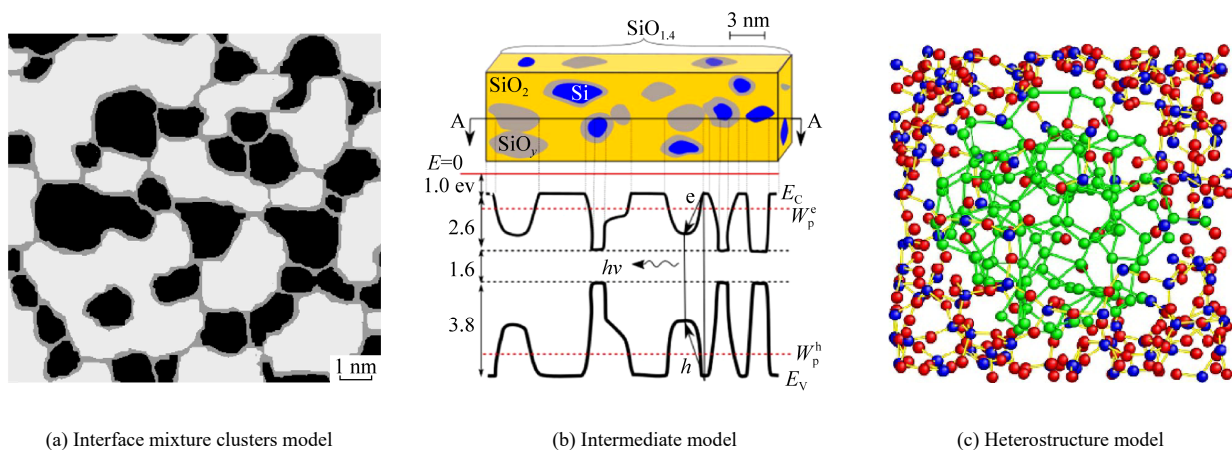
3) 界面团簇模型

界面团簇模型(IMC)认为 SiO_x 是由 SiO_2 团簇、Si 团簇和介于两者之间的亚氧化物 SiO_x 界面区域组成^[20]。Hohl 等^[21]和 Fuglein^[22]等分别利用 HRTEM、XPS、NMR 和 ESR 等技术对 SiO_x 进行表征, 提出了界面团簇模型, 并发现 SiO 歧化形成 SiO_2 和 Si, 二者被 SiO_x 所包围, 结构如图 1a 所示。

4) 中间模型

近些年, 研究者发现上述模型均无法描述 SiO_x 的光谱性质, 提出了基于化学组成的光谱波动会导致电子和空穴电势波动的中间模型(IM)^[23]。Gritsenko 等^[24]通过用 XPS 对 $\text{SiO}_{1.4}$ 进行表征, 发现 $\text{SiO}_{1.4}$ 具有 SiSi_4 、 SiSi_3O 、 SiSi_2O_2 、 SiSiO_3 和 SiO_4 5 种四面体, 并提出中间模型, 同时给出 $\text{SiO}_{1.4}$ 的 A-A 截面能量示意图, 如图 1b 所示。Novikov 等^[25]采用气相沉积合成 SiO_x , 采用 XPS 进一步证实了中间模型可以描述 SiO_x 5 种四面体单元的概率。

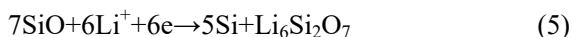
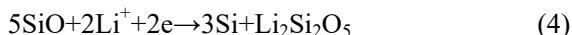
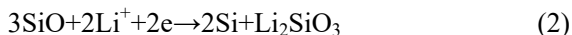
另外, 还有研究者提出异质结构(HM)模型, 该模型是结合 ABED、HEXRD 实验结果和理论计算结果所提出的, 认为无定形 SiO 中不仅存在非晶 Si

图 1 SiO_x 结构模型Fig. 1 Structure model for SiO_x

团簇和非晶 SiO_2 相, 同时在二者过渡区还存在 $\text{SiO}[n(\text{Si}):n(\text{O})\approx 1:1]$ 相界面^[26], 结构如图 1c 所示。

1.2 SiO_x 储锂机制

SiO_x 的储锂过程比较复杂。以 SiO 为例, SiO 首先与 Li 反应生成 $\text{Si}\cdot\text{Li}_2\text{O}$ 以及锂硅酸盐(Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 等), 生成的 Si 继续与 Li 反应形成 Li-Si 化合物, 并且该反应是可逆的, 对应可逆储锂容量; 而 Li_2O 和锂硅酸盐通常呈惰性, 不再与 Li 继续反应, 并且这些反应通常是不可逆的, 对应不可逆储锂容量。 SiO 的具体储锂反应如下^[5]:



但并非所有锂硅酸盐的脱 Li 反应都是不可逆的, Yu 等^[27]发现 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的脱 Li 反应是可逆的。Jung 等^[28]采用第一性原理分子动力学模拟发现, SiO 的锂化产物主要为大量的锂硅酸盐和少量的 Li_2O , 并且 Li_2O 中的 Li^+ 扩散速度超过锂硅酸盐的两个数量级, 可以作为 Li^+ 访问 Li-Si 核心的固相扩散通道。因此, 通过改性来增加锂化产物中 Li_2O 的含量, 有望提高 SiO_x 的可逆储锂容量和倍率性能。

SiO_x 的储锂性能与氧含量 x 密切相关, 选取适当的 x 值可以保证 SiO_x 兼具较高的储锂容量和良好的循环性能。Jiao 等^[6]发现当 $0 < x < 1$ 时, SiO_x 中 Si 含量较高, 可以提供较高的储锂容量, 但是体积膨胀较为显著, 结构稳定性和循环性能变差; 当 $1 < x < 2$ 时, SiO_x 中 O 含量较高, 容易导致 Li_2O 和锂硅酸

盐等增多, 锂化产物一方面可以作为缓冲物质, 缓冲材料的体积膨胀, 提高材料的结构稳定性和循环性能; 另一方面这种不可逆的锂化产物会导致首次不可逆容量增大, Coulomb 效率降低。

2 SiO_x 及其复合材料研究进展

为了改善 SiO_x 负极材料的电化学性能, 研究者主要从硅源的选择、黏结剂和电解液等方面进行优化和调控, 显著改善了 SiO_x 负极材料的电化学性能。

2.1 硅源

目前, 合成 SiO_x 及其复合材料的硅源主要包括有机硅源和无机硅源两大类, 其中有机硅源具有种类丰富、可选性广等特点, 成为目前研究的热点, 常用的有机硅源包括酯类、硅烷类和生物质硅源等。

1) 酯类硅源

制备 SiO_x 常用的酯类硅源主要为正硅酸乙酯 (TEOS)。Peng 等^[29]以 TEOS 为硅源通过改进的 Stober 方法制备 SiO_2/C , 再采用镁热还原法制备 $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{C}$, 最后与石墨烯复合制备具有多孔结构的 $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{C}/\text{Gr}$ 复合材料, 结构如图 2a 所示; 该复合材料的首次可逆容量达 $773 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 0.3 A/g 电流密度下经过 200 次循环后的容量保持率达 79.5%, 表现出良好的循环性能和倍率性能。Izawa 等^[30]以 TEOS 为硅源, 在温和还原剂作用下纳米 SiO_2 发生还原反应, 同时 3-氨基苯酚聚合物发生碳化反应, 最终制得具有球形结构的 SiO_x/C 复合材料, 结构如图 2b 所示, XPS 测试表明该材料中 x 值为 1.24; $\text{SiO}_{1.24}/\text{C}$ 复合材料的可逆容量为 $383 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 比纯碳电极提高了 30%, 并且具有良好的循环性能, 经过 100 次循环后的容量保持率达 84%。Cao 等^[31]以 TMOS 为硅源, 通过溶胶-凝胶法和碳化工艺制备具

有核壳结构的 SiO_x/C 复合材料, 结果表明 TMOS 可以有效调控反应速率并获得球形颗粒, 该复合材料的首次可逆容量为 $226 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 0.1 A/g 电流密度下经过 100 次循环后的容量保持率达 80%。

2) 硅烷类

制备 SiO_x 常用的硅烷类硅源主要包括硅烷(SiH_4)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)、3-疏丙基三甲氧基硅烷(MPTS)等。Li 等^[32]以 SiH_4 为硅源, 采用气相沉积通过调节 $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 流量比制备了不同 O 含量的 SiO_x 薄膜($x=0.66$ 、 0.76 和 1.04), 研究表明随着 x 增大, 薄膜的循环性能逐渐增加; 其中 $\text{SiO}_{0.66}$ 薄膜经过 40 次循环后几乎从铜箔脱落, 容量快速减少, 经过 100 次循环后几乎没有容量; 而 $\text{SiO}_{1.04}$ 具有最好的循环性能, 经过 100 次循环后的容量保持率稳定在 98.7%以上。Wang 等^[33]以 VTES 为硅源, 在磺化聚苯乙烯(SCLPS)微球中原位催化制备乙烯基(MPTS) SiO_2 纳米粒子, 再以间苯二酚/甲醛聚合物包覆 $\text{SiO}_2/\text{SCLPS}$ 微球, 最后经过碳化制备 SiO_x/C

复合微球, 结构如图 2c 所示; 结果表明通过调节 SCLPS 的交联度可以调控 SiO_x 的内部孔径, 该复合材料的首次可逆容量为 $759 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 0.1 A/g 电流密度下经过 150 次循环后的可逆容量为 $534 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Wang 等^[34]以 MPTS 为硅源和硫源, 多巴胺为碳源和氮源, 采用模板法制备核壳结构的 N、S 共掺杂 $\text{SiO}_x/\text{C}@\text{void}@\text{C}$ 复合微球, 如图 2d 所示; SiO_x/C 核体与碳壳之间的孔隙有效缓冲了循环过程中的体积变化, N 与 S 共同掺杂有效提高了复合材料导电性, 因此该复合微球具有优异的电化学性能, 在 0.1 A/g 电流密度下经过 100 次循环后的可逆容量为 $879 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 1 A/g 电流密度下经过 500 次循环后的可逆容量为 $584 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 并且具有优异的倍率性能, 在 5 A/g 电流密度下的可逆容量为 $464 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

虽然采用酯类硅源和硅烷类合成的 SiO_x 材料具有较好的电化学性能, 但这 2 类有机硅源的成本较高, 而且在合成过程有可能产生对人体有害的物质, 一定程度上阻碍了它们在大规模商业化的应用。

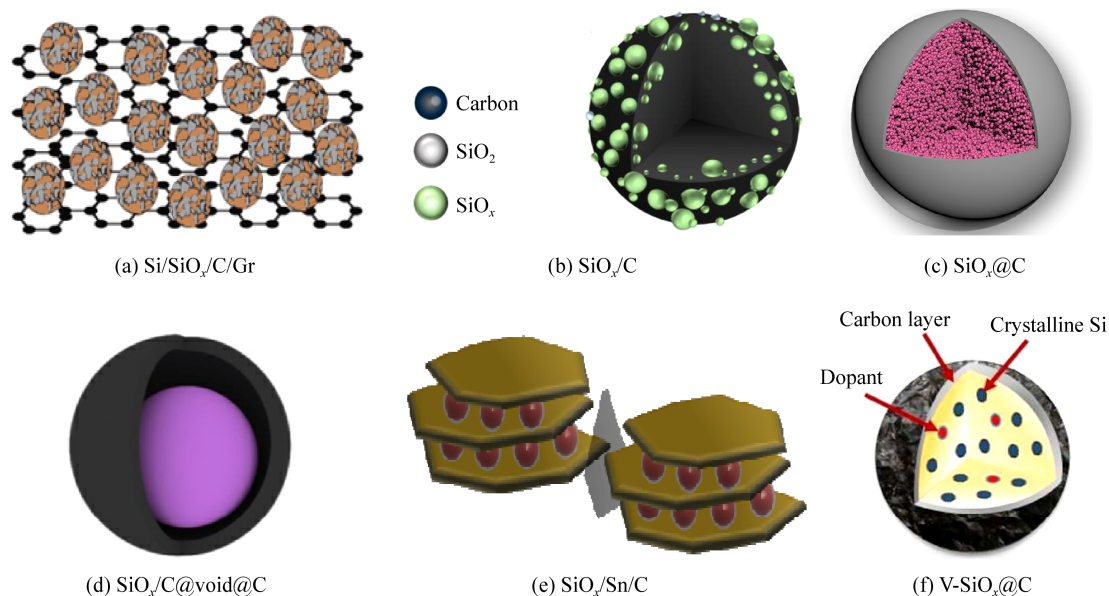


图 2 不同硅源合成 SiO_x 复合材料的结构

Fig. 2 Structure of SiO_x composites with different silicon sources

3) 生物质硅源

生物质硅源都来源于自然界, 具有环境友好和成本低等特点, 成为目前研究的热点之一, 常用的生物质硅源有竹子、竹笋壳和稻壳等。Guo 等^[35]以竹子为硅源制备三元碳氮掺杂/ Ni/SiO_x 复合材料, 在 0.2 A/g 电流密度下经过 70 次循环后的可逆容量为 $865 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 并且具有优异的倍率性能, 在 5 A/g 电流密度下经过 1 000 次循环后的可逆容量为

$428 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 10 A/g 电流密度下的可逆容量为 $290 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Chen 等^[36]以竹笋壳为硅源制备三维多孔 SiO_x/C 复合材料, 该复合材料经过预锂化处理后在 0.2 A/g 电流密度下的首次可逆容量达 $1\,258 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 并且经过 400 次循环后的可逆容量保持 $1\,289 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上。Cui 等^[37]以稻壳为硅源和碳源, 经过碳化处理后制得 N 和 S 双掺杂的多孔 $\text{SN}/\text{C}/\text{SiO}_x$ 复合材料, 该复合材料在 0.1 A/g 电流密度下的首次

Coulomb 效率为 70.4%，经过 200 次循环后的可逆容量约为 $1\,150\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，并且具有优异的循环性能，在 1 A/g 电流密度下经过 1 200 次循环后的可逆容量保持 $632\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上。

4) 无机类硅源和矿物类硅源

制备 SiO_x 常用无机类硅源有 CaSi_2 和 SiCl_4 。Li 等^[38]以 CaSi_2 为硅源，聚苯胺(PAN)为碳源，经过包覆和碳化制得 $\text{SiO}_x/\text{Sn}/\text{C}$ 复合微球，结构如图 2e 所示。由于 CaSi_2 为层状结构， Sn^{2+} 进入层间将 $(\text{Si}-)_n$ 氧化成 Si 层，自身被还原形成 Sn 纳米颗粒并嵌入 Si 层之间；这些 Si 层是由亚稳态 Si_6 环相互连接而组成，容易被氧化成 SiO_x 。电化学测试表明该复合微球在 0.1 A/g 电流密度下经过 100 次循环后的可逆容量达 $839\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，在 1 A/g 电流密度下经过 500 次循环后的可逆容量为 $654\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Kwon 等^[39]以 SiCl_4 和苯分别为硅源和碳源，在醇解过程中加入 AlCl_3 或 VCl_4 ，经过煅烧后得到 $\text{V-SiO}_x/\text{C}$ 和

$\text{Al-SiO}_x/\text{C}$ 复合材料，结构如图 2f 所示。结果表明，V 或 Al 掺杂能够显著改善材料的电化学性能，两者在 0.1 A/g 电流密度下首次放电容量分别为 $1\,305\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $1\,147\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，并且 $\text{V-SiO}_x/\text{C}$ 材料具有更佳的循环性能，在 1 A/g 电流密度下经过 600 次循环后的容量保持率达 93%。

硅藻土是一种主要由 SiO_2 组成的硅质岩石，可作为合成 SiO_x 的主要原料。Wu 等^[40]以硅藻土为硅源，采用球磨诱导的化学还原工艺(MMR)合成 SiO_x ，再经过 HCl 刻蚀制得多孔结构的 SiO_x ，首次可逆容量和 Coulomb 效率分别达 $1\,188\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 70%，并且具有优异的循环性能，在 4 A/g 的电流密度下经过 2 000 次循环后的容量保持率达 71.3%。加入石墨有助于提高材料的 Coulomb 效率和循环性能，首次 Coulomb 效率提高至 82.3%，经过 200 次循环后的容量保持率为 89.7%，具有较高的实际应用价值。

表 1 不同硅源合成 SiO_x 复合材料的电化学性能
Table 1 Electrochemical properties of SiO_x composites with different silicon sources

Year	Silicon source	Material	First reversible capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Initial coulombic efficiency/%	Capacity retention rate (%) / Cycle number	Current density/ ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	Electrolyte	Binder	References
2021	TEOS	$\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{C}/\text{Gr}$	773	65.4	79.5/200	0.3	1 mol/L LiPF_6 in EC/DEC+5% FEC	SA	[27]
2019	TMOS	SiO_x/C	226	44.3	80.0/100	0.1	1 mol/L LiPF_6 in EC/DMC/EMC	PVDF	[29]
2020	VTES	SiO_x/C	759	63.5	70.4/150	0.1	1 mol/L LiPF_6 in EC/DMC/EMC	SA	[31]
2021	MPTS	$\text{SiO}_x/\text{C}/\text{void}/\text{C}$	939	48.8	93.6/100	0.1	1 mol/L LiPF_6 in EC/DMC/DEC	SBR/CMC	[32]
2019	Bamboo	$\text{Ni}/\text{SiO}_x/\text{C}$	865	69.3	49.5/1 000	5.0	1 mol/L LiPF_6 in EC/DMC/DEC	PVDF	[33]
2021	Bamboo shoot hulls	SiO_x/C	1 258	94.4	102.5/400	0.2	1 mol/L LiPF_6 in EC/DMC	SA	[34]
2021	Rice husks	$\text{SN}/\text{C}/\text{SiO}_x$	1 253	70.4	91.8/200	0.1	1 mol/L LiPF_6 in DC/EMC/EC	PVDF	[35]
2019	CaSi_2	$\text{SiO}_x/\text{Sn}/\text{C}$	1 084	72.5	77.4/100	0.1	1 mol/L LiPF_6 in EC/DMC/EMC+5% FEC	CMC-Na	[36]
2020	SiCl_4	$\text{V-SiO}_x/\text{C}$	1 201	92.0	93.0/600	1.0	1.2 mol/L LiPF_6 in EC/DMC+3% VC	CMC-Na	[37]
2018	Diatomite	SiO_x	1 188	70.0	71.3/2 000	4.0	1 mol/L LiPF_6 in FEC/PC/DEC+1% VC	PAA	[38]

2.2 黏结剂

锂离子电池中的黏结剂起到连接活性物质颗粒、导电剂和集流体的作用，黏结剂对电极结构的稳定性影响显著，尤其是用于体积膨胀和收缩较大的 SiO_x 活性物质的黏结剂受到研究者的广泛重视，研究除了传统的非水性粘结以外，目前主要集中在

水性黏结剂，多组分水性黏结剂越来越受到研究者的重视^[41]。

1) 非水性黏结剂

锂离子电池常用的非水性粘结包括聚偏氟乙烯(PVDF)和聚丙烯腈(PAN)等，其中 PVDF 是商业化锂离子电池中应用最广泛的非水性黏结剂^[42]。

PVDF 具有高机械强度、高应变和高耐热性等优点, 同时在水性溶剂中具有良好的分散性, 在很宽的电位窗口中具有良好的电化学稳定性^[43]; 但 PVDF 较低的机械强度和较差的电子导电性, 无法适应 SiO_x 等体积膨胀显著的电极, 容易导致电极破裂甚至粉碎, 从而导致电极材料容量快速衰减; 另一方面 PVDF 较低的柔韧性和较小的延伸率(5%), 无法承受较大应变^[44], PVDF 结构破坏示意图如图 3 所示。因此非水性黏结剂的使用在 SiO_x 体系中受到一定程度的限制。

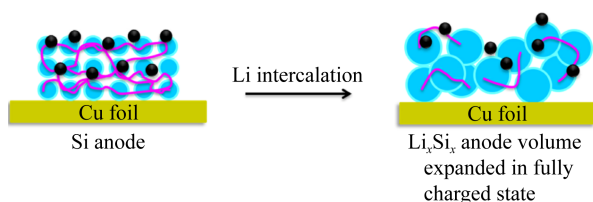


图 3 PVDF 黏结剂系绳模型图

Fig. 3 Rope model diagram of PVDF binder

2) 水性黏结剂

水性黏结剂主要包括聚丙烯酸(PAA)、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)、丁苯橡胶(SBR)和海藻酸盐(SA))^[45–48]等, 这些黏结剂中含有的羟基、羧基或胺基团可以与 SiO_x 之间形成较强的氢键, 起到提高电极结构稳定性的作用, 因此水性黏结剂受到研究者的广泛关注。

Komaba 等^[49]对比研究了水性黏结剂 PAA、CMC、PVA 和非水性黏结剂 PVDF 对 SiO 电化学性能的影响, 结果表明 PAA 中 $-\text{COOH}$ 与 SiO 颗粒表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 形成较强的化学结合, 在 SiO 颗粒表面容易形成均匀的 PAA 层, 从而有效抑制 SiO 颗粒的破裂, 提高了电极的结构稳定性, 表现出最优的循环性能; 在 0.1 A/g 电流密度下经过 50 次循环后的可逆容量达 $700\sim 750 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Huang 等^[50]也对比研究了 PAA 和 PVDF 黏结剂对 SiO_x 电化学性能的影响, 结果表明采用 PAA 的电极同样具有良好的循环性能, 在 0.16 A/g 电流密度下经过 50 次循环后的可逆容量仍保持在 $1\,090 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上。

Luo 等^[51]研究了四臂聚丙烯酸(4A-PAA)对 SiO_x /石墨负极材料电化学性能的影响, 结果表明 4A-PAA 可以通过减少分子规律性和分子内氢键来增强电极的韧性, 而且还可以通过形成多维结构来增强结合力, 从而表现出优异的电化学性能, 在 0.16 A/g 电流密度下经过 200 次循环后的可逆容量达 $558 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 89.1%; 而在相同条

件下采用传统 PAA 为黏结剂的 SiO_x /石墨负极材料的容量保持率为 80.4%。Xiong 等^[52]对比研究了 PAA 和 SBR 黏结剂对 SiO_x /石墨负极材料电化学性能的影响, 结果表明 SBR 有利于电极中的电子传输和离子扩散, 表现出更高的首次可逆容量和 Coulomb 效率, 分别为 $627 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 83.6%; 而使用 PAA 的电极具有更小的体积膨胀(7.49%), 表现出更好的循环性能, 经过 400 次循环后的容量保持率达 81%。

3) 多组分黏结剂

黏结剂种类对电极电化学性能影响显著, 而多组分黏结剂能够兼具各组分的优点, 成为 SiO_x 电极材料研究的最新热点。Kang 等^[53]将聚丙烯酰胺(PAM)、聚四氟乙烯(PTFE)、CMC 和 SBR 组成黏结剂用于 SiO_x 材料, 结果表明多组分黏结剂增强了电极中活性物质的附着力和电解质吸附能力, 该电极材料在 0.5 A/g 电流密度经过 300 次循环后的可逆容量为 $770 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 同时具有良好的倍率性能, 在 1.2 A/g 电流密度下的可逆容量达 $993 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

Liu 等^[54]将 SA、PAM、PTFE 和 PAM 组成黏结剂用于 SiO_x/C 复合材料, 同样具有良好的电化学性能, 在 0.5 A/g 电流密度下经过 300 次循环后的可逆容量为 $427 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。其中, SA 中酸根离子与 SiO_x 相互作用提高了电极片的结构稳定性, PAM 中含有较多的酰胺官能团提高了 SiO_x 与其他组分的作用力, PTFE 形成的弹性网络提高了电极对电解液的吸收能力, 从而保证锂离子的传输通道。

2.3 电解液

在首次充电过程中, 电解液中的溶质和溶剂均会与石墨或 SiO_x 等颗粒表面发生化学反应形成 SEI 膜^[11], SEI 膜的完整性、均匀性和致密性对其电化学性能影响显著, 这在石墨负极中已经得到广泛证实^[55–56]; 而体积膨胀和收缩显著的 SiO_x 表面 SEI 膜的结构更容易发生损坏, 导致首次不可逆容量增大, Coulomb 效率降低, 循环性能变差。因此探索电解液对 SiO_x 负极材料电化学性能的影响一直受到研究者的重视。目前主要通过调整电解液的组成配方来改善 SiO_x 的电化学性能, 研究主要集中在有机类添加剂, LiNO_3 等无机添加剂也逐渐开始使用。

1) 有机类添加剂

为了获得完整均匀致密的 SEI 膜, 研究者通常在电解液中引入添加剂来改善 SiO_x 及其复合材料的电化学性能。常用的有机类添加剂有氟代碳酸亚乙酯(FEC)、三(2-甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷(TMVS)、碳酸亚乙烯酯(VC)、亚硫酸乙烯酯(ES)和 1,3-丙烷

磺内酯(PS)等。

Choi 等^[57]研究了 FEC 对 SEI 膜结构和电化学性能的影响,结果表明 FEC 有助于合成 LiF 和 $-\text{Si-F}$ 等化合物,增强了 SEI 膜结构致密性和稳定性,从而降低了暴露于电解质的总表面积和抑制副反应发生,使电极首次 Coulomb 效率从 87.8% 提高到 88.7%,经过 80 次循环后的容量保持率由 67.9% 提高到 88.5%。Nguyen 等^[58]研究了添加 TMVS 对 SiO_x 电极表面 SEI 膜结构和电化学性能的影响,结果表明 TMVS 有助于在电极表面形成硅氧烷网络结构,从而避免了 SiO_x 受到 HF 的腐蚀作用,提高了电极的结构稳定性和电化学性能; $\text{SiO}_{1.0}$ 电极经过 200 次循环后的容量保持率为 84%,可逆容量为 $1\,206\sim 1\,017\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Yoon 等^[59]研究了添加 VC、ES 和 PS 对 SiO_x 电极表面 SEI 膜结构和电化学性能的影响,结果发现 PS 可以起到缓冲体积膨胀的作用,从而抑制表面粉化和提高了结构稳定性;并且添加 PS 形成的 SEI 膜具有最小的内阻。Haruta 等^[60]研究表明添加 VC 有助于生成薄且均匀的 SEI 膜,在抑制电解液的分解同时有利于 Li 离子的扩散,从而显著提高其循环性能;添加 VC 后, $\text{SiO}_{1.78}$ 经过 500 次循环后的容量保持率从 24.7% 增加到 92.5%。Huang 等^[61]研究表明,添加反式二氟碳酸亚乙酯(DFEC)也有助于促进结构更稳定的富含 LiF 的 SEI 生成,从而增强电极的结构稳定性和离子导电率, SiO_x/C 电极表现出更优异的结构稳定性和较高的 Coulomb 效率,经过 200 次循环后的容量保持率为 70.3%,平均 Coulomb 效率达 99.8%。

2) 无机类添加剂

无机物也有利于促进 SEI 膜的形成,但目前文献报道的研究较少。Qi 等^[62]研究了 LiNO_3 对 $\text{SiO}_x/\text{石墨}$ 复合材料 SEI 膜结构和电化学性能的影响,结果表明在未添加 LiNO_3 时形成的 SEI 膜较厚,阻碍了锂离子的扩散,导致材料容量很低;添加 LiNO_3 后,在首次放电过程中分解形成的 LiN_xO_y 和 Li_3N 改善了离子导电性,因此 $\text{SiO}_x/\text{石墨}$ 复合材料在 1.2 A/g 电流密度下的可逆容量提升到 150 mAh/g 。

3 SiO_x 及其复合材料面临的挑战

受 SiO_x 自身组成和结构所限, SiO_x 在大规模商业化应用过程中面临着如下挑战:较差的循环性能、较低的首次 Coulomb 效率和倍率性能,这些问题严重阻碍了 SiO_x 负极材料的商业化进程,目前研究者主要从电极材料结构设计、界面改性方面进行了大量研究,循环性能、Coulomb 效率和倍率性能等电

化学性能得到大幅度改善。

3.1 循环性能改进

SiO_x 中引入 O 元素一定程度缓冲了脱嵌锂过程中的体积膨胀和收缩,但体积膨胀率仍然约 150%~200%^[63]。为了提高 SiO_x 的结构稳定性和循环性能,采用主要的改性策略为制备包覆的表面(界面)结构和预留膨胀空间的多孔结构,以及制备一些莲蓬状、类珊瑚状或豌豆状等特殊结构。

1) 包覆的表面(界面)结构

在 SiO_x 表面形成包覆层或者界面结构,有利于缓冲 SiO_x 在脱嵌锂过程中体积膨胀收缩时产生的内应力,起到提高结构稳定性和循环性能的作用。Liao 等^[64]采用石墨烯包覆 SiO_x 与 Fe_3O_4 合成了三维“核壳” $\text{SiO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FLG}$ 复合微球,结构如图 4a 所示,其中 SiO_x 为复合微球的核心,核心表面的 Fe_3O_4 纳米颗粒起到对石墨烯壳体的支撑作用,这种复合微球在 0.5 A/g 电流密度下经过 500 次循环后的可逆容量仍然高达 $833\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,同时首次 Coulomb 效率达 84.9%。Liu 等^[65]以蔗糖为碳源,采用溶胶-凝胶和碳热还原相结合的方法制得具有双界面结构的 SiO_x/C 复合材料,结构如图 4b 所示;在碳热还原过程中晶体 Si 在 SiO_x 表面生成,而存在于 SiO_x 、晶体 Si 和碳之间的双界面结构能有效地缓冲电极材料的体积膨胀,该电极材料在 0.1 A/g 电流密度下经过 300 次循环后的可逆容量为 $755\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,容量保持率超过 91%。

2) 多孔结构

在 SiO_x 电极材料中预留膨胀空间,同样也可以缓冲体积膨胀收缩时产生内应力的作用。Song 等^[66]采用水热反应和镁热反应相结合的方法合成了具有蜂窝状结构的三维多孔 SiO_x/C 复合材料,结构如图 4c 所示,该材料在 0.2 A/g 电流密度下经过 300 次循环后的可逆容量可达 $802\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Park 等^[67]通过溶胶-凝胶和油-水模板相结合的方法合成了碳包覆的介孔 SiO_x/C 负极材料,结果如图 4d,研究表明该负极材料中的介孔结构可以缓冲 SiO_x 的体积膨胀,从而提高其循环性能,经过 100 次循环后的容量保持率达 86.3%。

3) 特殊结构

通过选择不同的工艺合成莲蓬状、类珊瑚状或豌豆状等特殊结构的 SiO_x 复合材料也可以改善其循环性能。Zhang 等^[68]通过水蒸气选择性刻蚀合成了自立式莲蓬状 $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{CNF}$ 电极材料,结构如图 4e,研究表明该复合材料具有优异的循环性能,

在 3 A/g 电流密度下经过 1 000 次循环后的容量保持率达 137%。Zhuang 等^[69]通过硫酸腐蚀 $\text{Al}_{60}\text{Si}_{40}$ 合金和表面生长碳层的方法合成类珊瑚状的 $\text{Si}/\text{SiO}_x@C_y$ 复合材料,形貌如图 4f 所示,该材料在 1 A/g 电流密度下经过 500 次循环后的可逆容量为 850 mA·h/g。

Zheng 等^[70]通过静电纺丝和碳化相结合的方法合成具有豌豆状结构的 SiO_x/C 复合材料,结构如图 4g 所示,研究表明该结构中碳壳为 SiO_x 的体积膨胀提供了额外的空间,从而提高电极的循环性能,在 0.1 A/g 电流密度下经过 120 次循环后的可逆容量达 630 mA·h/g。

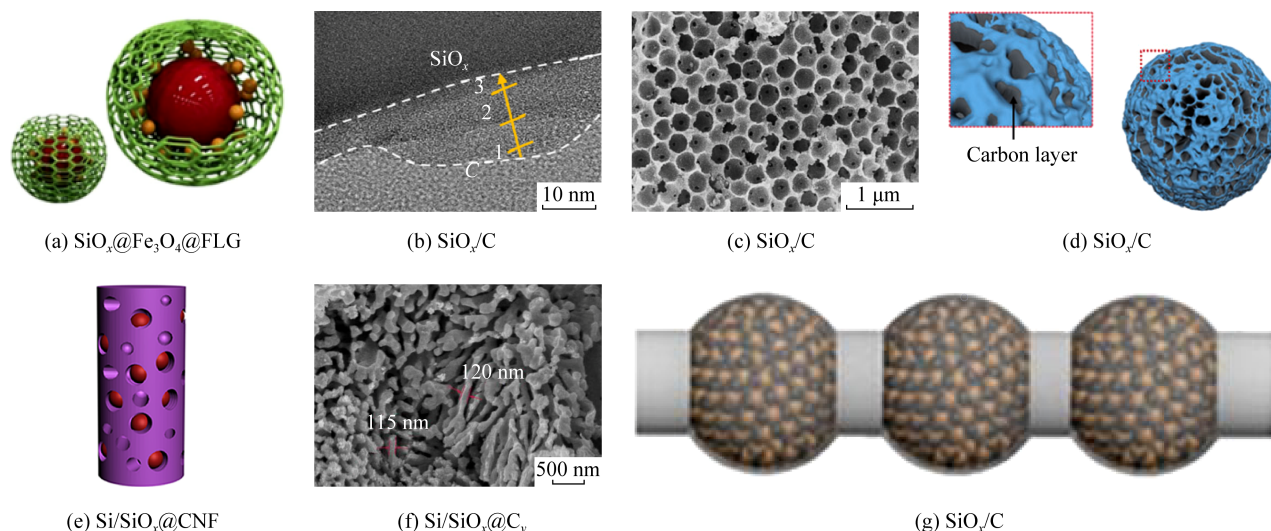


图 4 不同结构或形貌的 SiO_x 复合材料

Fig. 4 SiO_x composites with different structures or morphologies

3.2 首次 Coulomb 效率改进

受到储锂机理限制, SiO_x 负极材料具有较低的首次 Coulomb 效率。首先在 SiO_x 嵌锂过程中生成的锂硅酸盐或 Li_2O 等会消耗大量的锂离子,这些锂离子无法发生可逆反应;其次在形成 SEI 膜和界面副反应过程中也会消耗锂离子,另外 SiO_x 较差的导电性容易导致极化现象,从而导致 SiO_x 材料的首次 Coulomb 效率较低^[71]。研究者主要从预锂化处理和形成复合结构来提高 SiO_x 材料的首次 Coulomb 效率。

1) 预锂化法

为了提高材料的首次 Coulomb 效率,可以通过预锂化处理来补充首次充放电过程中损失的不可逆锂,从而有效提高其首次 Coulomb 效率。目前,对 SiO_x 负极材料进行预锂化的常用方法包括预锂化添加剂法、化学预锂化法、电化学预锂化法等。

预锂化添加剂是目前应用较广泛的预锂化方法,具体是将稳定化的 Li 金属粉或 Li_xSi 粉等预锂化添加剂添加至负极浆料中或者涂覆在负极材料表面以起到提高首次 Coulomb 效率的目的,预锂化添加剂的使用量可以根据通过首次损失的不可逆容量计算获得。Zhao 等^[72]将 Li 金属粉喷涂至 SiO 负极片, Li 金属粉表面有一层能够隔绝水分和氧气的保护层,经过压制后保护层破碎, Li 金属粉与电解

液接触后释放出 Li 离子,从而实现负极预锂化处理;经过预锂化处理的 SiO 负极的首次 Coulomb 效率由 48.5%提升至 89.8%。

化学预锂化法是将电极浸泡于预锂化溶液中,通过自发的化学反应, Li 离子嵌入至 SiO_x 负极中,通过控制反应温度和时间就可以实现均匀的预锂化。Choi 等^[73]通过调节电解液中溶剂的溶剂化能力,采用弱溶剂化的电解液能够促进 Li 离子-阴离子离子对的形成,有效抑制溶剂共嵌现象的发生,将 $\text{SiO}_x/\text{石墨}$ 复合材料的首次 Coulomb 效率提升至 98.9%,幅度达 22.0%。化学预锂化法具有工艺简单的特点,是最有希望实现商业化的预锂化方法,但是在调节溶剂化能力的过程中要防止电极结构破坏。

电化学预锂化法是将 SiO_x 材料与金属 Li 片组装成电池,在电极之间电位差的驱动作用下,通过精准控制电流和截止电压等条件在 SiO_x 表面生成 SEI 膜,实现预锂化。Kim 等^[74]采用电化学预锂化法,在预锂化时间为 30 min,开路电压为 0.38 V 条件下形成完整的 SEI 膜, SiO_x 负极的首次效率提升至 94.9%。Meng 等^[75]将电阻缓冲层(RBL)插入到 SiO_x 负极和锂箔之间来控制锂化速度和锂化程度,柔软的 RBL 增加了 SiO_x 负极和锂箔两者之间的接

触紧密性,同时 RBL 的高电导率和多孔结构有利于电子的传输和锂离子的转移,从而使 SiO_x 预锂化更加均匀, SiO_x 负极的首次 Coulomb 效率由 79%提高至 89%。经过电化学预锂化的负极需要拆卸、再次组装成电池的过程,工艺繁琐,增加了商业化应用的难度。

还有一些其他预锂化法也开始得到重视,通过人工合成富含无机锂盐的 SEI 膜也可提高材料的首次 Coulomb 效率。富含无机锂盐的 SEI 膜,一方面可以提高锂离子在 SEI 膜中的传输速率,提高其离子导电性;另一方面,富含无机锂盐 SEI 膜中的锂离子可以抵消由于生成不可逆锂化产物所消耗的锂离子,从而提高 SiO_x 负极材料的首次 Coulomb 效率。Kang 等^[76]通过预涂层法在 SiO_x 颗粒表面制备富含 LiF 的 SEI 膜,结果表明添加富含 LiF 的 SEI 膜后 SiO_x 负极材料的首次 Coulomb 效率从 55.1%提高到 63.3%,在 0.5 A/g 电流密度下经过 100 次循环后的可逆容量从 301 mA·h/g 提高到 1 034 mA·h/g;并且在 1.5 A/g 电流密度下经过 500 次循环后的可逆容量仍保持在 706 mA·h/g 以上,表现出优异的电化学性能。

2) 形成复合结构

将 SiO_x 与碳材料、金属或金属氧化物形成复合结构,除了能够提高 SiO_x 负极导电性和循环性能以外,还能够减少电极表面与电解液的直接接触,抑制副反应的发生^[77],提高首次 Coulomb 效率。

为了获得良好的包覆结构,通常采用葡萄糖、沥青等碳前驱体包覆后再进行碳化的方法在 SiO_x 表面形成碳包覆层,能够显著改善首次 Coulomb 效率。Wu 等^[78]以葡萄糖制备 SiO/C 复合材料的首次 Coulomb 效率由未包覆的 48.3%提高至 71.9%。Xu 等^[79]首先采用球磨和喷雾干燥相结合的方法制备多孔 SiO_x 材料,再以沥青采用碳化法制备 SiO_x/C 复合材料,最后将其锚固在泡沫镍上制备 $\text{SiO}_x/\text{C}@\text{Ni}$ 复合电极,首次 Coulomb 效率达 85.2%,并且具有良好的循环性能。Li 等^[80]采用碳纳米管和无定形碳进行双层碳包覆 $\text{SiO}@\text{CNTs}/\text{C}$ 材料的首次 Coulomb 效率由 52.1%提高到 60.6%。

将金属或金属氧化物与 SiO_x 进行复合也是改善材料首次 Coulomb 效率的方法。Miyachi 等^[81]采用共沉积方法将 Fe、Ni 和 Ti 3 种金属与 SiO 形成复合材料,结果表明 Ni 金属的复合提升效果最显著,复合材料的首次 Coulomb 效率达 84%。Zhang 等^[82]以 Sn 和 Fe 粉为原料,采用机械合金化法在 SiO_x 表面包覆 Sn_2Fe 合金,形成复合材料的首次 Coulomb 效率提升到 78%。Yamamura 等^[83]以 Fe_2O_3 和 SiO

为原料,在惰性气氛下 800 °C 反应 3 h 制备出 Fe_2SiO_4 包覆的 SiO,形成复合材料的首次 Coulomb 效率达 89.3%。Jeong 等^[84]采用溶胶-凝胶法将 TiO_2 包覆在 SiO 表面,形成复合材料的首次 Coulomb 效率为 72.0%。Kim 等^[85]通过将 MoO_2 锚定在 2D- SiO_x 表面制备出 2D- $\text{SiO}_x/0\text{D}-\text{MoO}_2$ 复合材料,首次 Coulomb 效率由 2D- SiO_x 的 28.2%提升至 55.7%。

3.3 倍率性能改进

由于 SiO_x 电极材料的电子导电性和离子扩散性都较差,容易导致电极极化严重,影响大电流下的倍率性能发挥,研究者主要采用引入具有良好导电性的载体或掺杂的策略来改善倍率性能。

1) 与良好导电载体复合

在 SiO_x 中引入碳材料或金属铜等具有良好导电性的载体可以显著提高其电子导电性,进而提高 SiO_x 电极材料的倍率性能。由于碳材料种类繁多、结构丰富可调,受到研究者的广泛重视,研究主要集中在石墨烯和热解碳等。Zhang 等^[86]通过球磨法合成不同石墨烯含量的 $\text{SiO}_x/\text{石墨烯}$ 复合材料,通过在不同电流密度下测试其倍率性能,结果表明加入一定量的石墨烯有利于提高导电性,从而提高 SiO_x 负极的倍率性能,结果见图 5a,该材料在 0.1 A/g 和 1 A/g 电流密度下的可逆容量分别为 916 和 330 mA·h/g,当电流密度回到 0.1 A/g 时可逆容量提高至 1 008 mA·h/g,表现出良好的倍率性能。Huang 等^[87]将还原氧化石墨烯引入 $\text{Si}@\text{SiO}_x@ \beta\text{-B}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ 复合材料中同样提高了倍率性能;该材料在 4 A/g 电流密度下的可逆容量达 1 007 mA·h/g。Ge 等^[88]以柠檬酸为碳源合成类石墨碳包覆的 SiO_x 复合材料,这种类石墨碳可以显著改善 SiO_x 负极材料的倍率性能,该材料在 1 A/g 电流密度下经过 303 次循环后的可逆容量仍然保留了 589 mA·h/g,而且在 2 A/g 电流密度下表现出较好的倍率性能。

金属 Cu 具有良好的导电性和延展性,成为改善 SiO_x 负极材料倍率性能的另一种优良载体。Ouyang 等^[89]采用化学沉积和快速热处理法制备 $\text{SiO}_x/\text{Cu}_3\text{Si}/\text{Cu}$ 复合材料,Cu 颗粒沉积在 SiO_x 表面形成导电网络,该材料在 2C 电流密度下的可逆容量达到 872 mA·h/g,比 SiO_x 高出 361 mA·h/g,当电流密度恢复 0.1 C 时材料的可逆容量迅速恢复,展现出良好的倍率性能,结果见图 5b。Xu 等^[90]采用化学沉积和碳包覆方法制备铜碳二元包覆的 $\text{SiO}/\text{Cu}/\text{C}$ 复合材料,合成过程见图 6。SiO 颗粒表面分散的铜颗粒形成了一条从集流体到活性物质的有效电子通

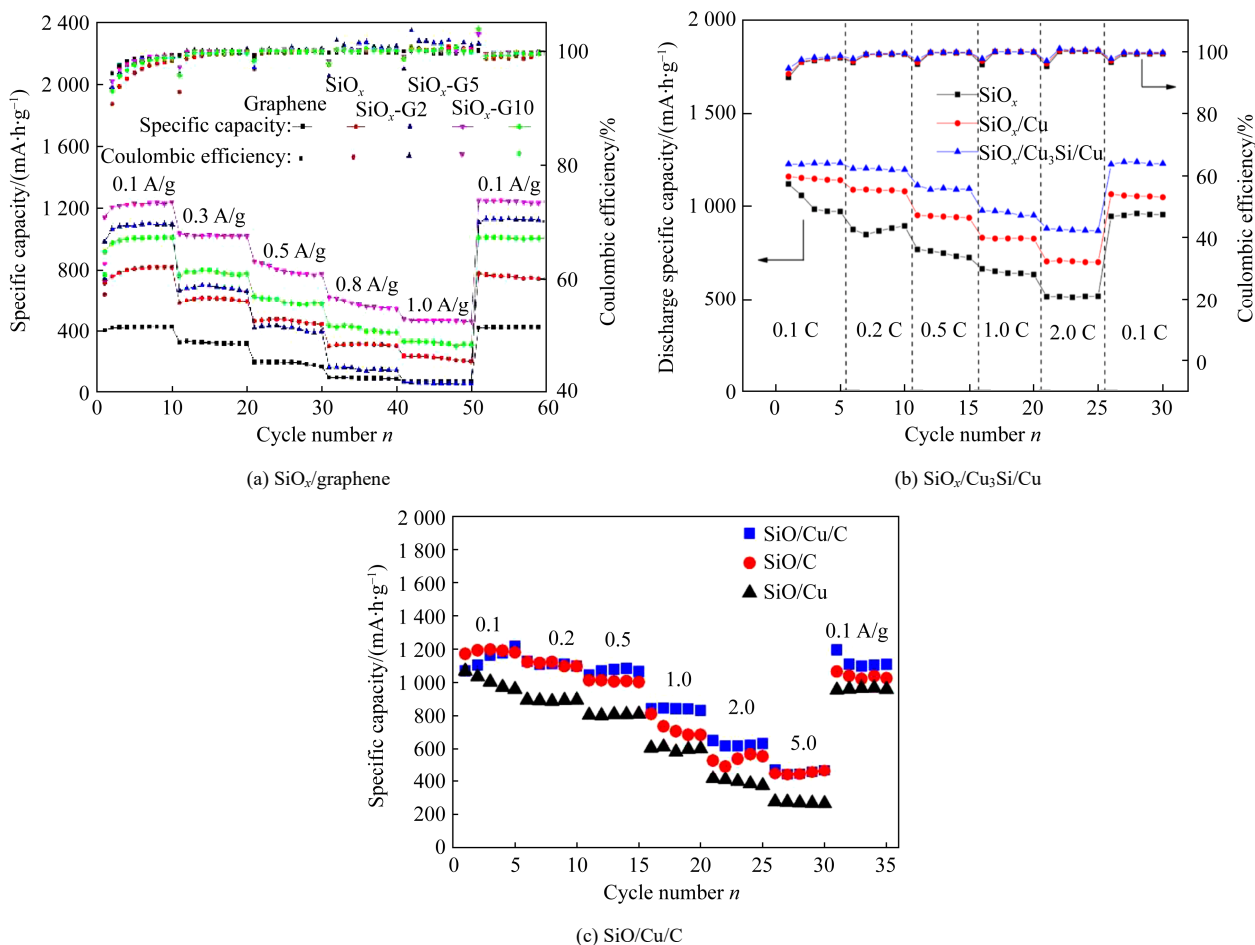


图5 不同SiO_x复合材料的倍率性能
Fig. 5 Rate properties of different SiO_x composite

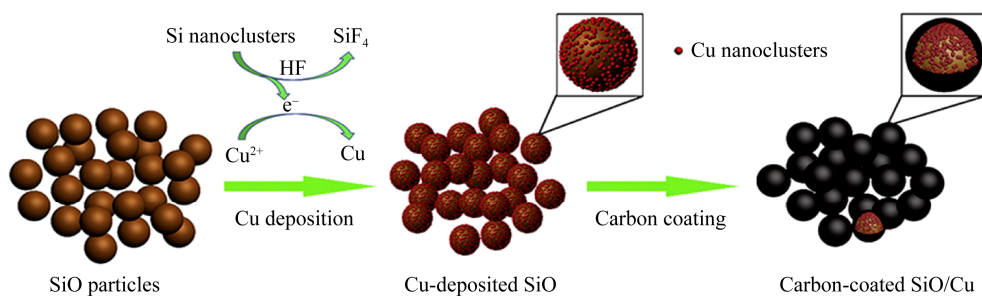


图6 碳包覆制备SiO/Cu复合材料的工艺过程
Fig. 6 Technological process of preparing SiO/Cu composites by carbon coating

道；同时碳层作为导电介质保持整体的导电性，结果表明SiO/Cu/C复合材料在2 A/g的电流密度下的可逆容量为649 mA·h/g，结果见图5c。

2) 元素掺杂

元素掺杂可以改善复合材料的离子导电性，从而起到改善其倍率性能的作用。Gu等^[91]以硅颗粒为硅源，间苯二酚和甲醛作为碳源，研究了Se元素对制备的具有双层核-壳结构Si@SiO₂@C/Se材料电化学性能的影响，结果表明Se的添加能够显著

提高该复合材料的锂离子扩散速率，从而展现出良好的倍率性能，在8 A/g电流密度下的可逆容量高达612 mA·h/g。Wang等^[34]研究N、S元素掺杂对SiO_x/C@Void@C复合材料电性能的影响，发现N掺杂在复合材料中形成缺陷和活性位点，有助于提高材料的容量；S掺杂可以扩大碳层间距，有助于Li离子的扩散，因此该复合材料具有优异的倍率性能，该复合材料在5 A/g的电流密度下仍有464 mA·h/g的可逆容量，当电流密度恢复到0.1 A/g后，可逆容

量可以恢复到 $857 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。Liu 等^[92]以甲壳素为碳源和氮源, 一氧化硅作为硅源, 通过球磨法、溶胶-凝胶法和热处理制备 $\text{SiO}_x @ \text{TiO}_2 @ \text{NC}$ 复合材料, 其中形成的吡啶-N 可以提供额外的锂离子传输路径, 有利于促进锂离子的转移, 该复合材料在 4 A/g 的电流密度下仍有 $495 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的可逆容量, 表现出良好的倍率性能。

4 结论与展望

SiO_x 负极材料被认为是极具应用前景的锂离子电池负极材料, 储锂性能与氧含量 x 密切相关, 选取适当的 x 值可以保证 SiO_x 兼具较高的储锂容量和良好的循环性能, 而过量的 O 容易造成 Li_2O 和锂硅酸盐等副产物增多, 导致首次不可逆容量增大, Coulomb 效率降低。

在 SiO_x 电化学性能改善进程中, 主要从材料自身组成结构、黏结剂和电解液等方面进行优化和调控。 SiO_x 的组成和结构方面可以从硅源进行选取, 常用的硅源主要包括有机硅源和无机硅源两大类, 其中有机硅源常用的有酯类、硅烷类和生物质硅源等, 前两者合成的 SiO_x 电极材料具有较好的电化学性能, 但合成成本较高, 而且有可能产生有害物质; 生物质硅源具有环境友好和成本低等特点, 成为目前研究的热点之一。黏结剂种类对 SiO_x 负极的结构稳定性影响显著, 广泛应用于石墨类材料的聚偏氟乙烯等非水性黏结剂难以适应 SiO_x 电极的体积膨胀, 而聚丙烯酸、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、丁苯橡胶和海藻酸盐等水性黏结剂中含有的羟基、羧基或胺基团可以与 SiO_x 之间形成较强的氢键, 从而显著提升电极的结构稳定性, 并且多组分水性黏结剂成为目前研究的一个趋势。通过调整电解液的组成配方来形成完整性、均匀性和致密性的 SEI 膜, 最终起到改善 SiO_x 的电化学性能, 研究主要集中在氟代碳酸亚乙酯、三(2-甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷、碳酸亚乙烯酯、亚硫酸乙烯酯和 1,3-丙烷磺内酯(PS)等有机类添加剂, LiNO_3 等无机添加剂也逐渐开始使用。

SiO_x 负极在大规模商业化中还面临着较差的循环性能、较低的首次 Coulomb 效率和倍率性能, 研究者主要从电极材料结构设计、界面改性方面进行了大量研究。为了提高 SiO_x 的循环性能, 目前主要改性策略为制备包覆的表面(界面)结构和预留膨胀空间的多孔结构。为了提高 SiO_x 的首次 Coulomb 效率, 研究者主要从预锂化处理和形成复合结构来减少电极表面与电解液的直接接触, 提高 SiO_x 材料的

首次 Coulomb 效率。为了改善 SiO_x 的倍率性能, 研究者主要采用引入具有良好导电性的载体来提高电子导电性, 同时也采用掺杂策略来提高离子扩散性能, 进而提高其倍率性能。

随着人们对锂离子电池电化学性能提出更高要求, 尤其是动力锂离子电池对能量密度、功率密度和安全性能要求更高。在 SiO_x 大规模商业化进程中, 只有综合采用上述改性策略和途径, 设计和优化 SiO_x 自身组成结构, 才能从本质上提高材料结构稳定性和导电性。并且系统考虑黏结剂和电解液对 SiO_x 的影响, 设计和优化专用黏结剂和电解液体系, 才能有望彻底解决 SiO_x 负极材料循环性能较差、首次 Coulomb 效率较低和倍率性能较差的三大挑战, 进而全面改善其电化学性能, 有效推进 SiO_x 的大规模商业化进程, 使其在下一代锂离子电池负极材料市场中占有重要地位。

参考文献:

- [1] TURCHENIUK K, BONDAREV D, SINGHAL V, et al. Ten years left to redesign lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2018, 559(7715): 467–470.
- [2] BOUKAMP B A, LESH G C, HUGGINS R A. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix[J]. *J Electrochem Soc*, 1981, 128(4): 725–729.
- [3] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 1998, 10(10): 725–763.
- [4] LUO F, CHU G, XIA X X, et al. Thick solid electrolyte interphases grown on silicon nanocone anodes during slow cycling and their negative effects on the performance of Li-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(17): 7651–7658.
- [5] LIU Z H, YU Q, ZHAO Y L, et al. Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(1): 285–309.
- [6] JIAO M L, WANG Y F, YE C L, et al. High-capacity SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) as promising anode materials for next-generation lithium ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 842: 155774.
- [7] 杨乐之, 刘志宽, 方自力, 等. 锂离子电池硅氧负极材料的研究进展[J]. *电池*, 2021, 51(3): 315–318.
YANG Lezhi, LIU Zhikuan, FANG Zhili, et al. Battery Bimonthly(in Chinese), 2021, 51(3): 315–318.
- [8] XU Q, SUN J K, LI G, et al. Facile synthesis of a SiO_x /asphalt membrane for high performance lithium-ion battery anodes[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(89): 12080–12083.
- [9] CHEN T, WU J, ZHANG Q L, et al. Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 363: 126–144.
- [10] 朱思颖, 李辉阳, 胡忠利, 等. 锂离子电池氧化亚硅负极结构优化和界面改性研究进展[J]. *物理化学学报*, 2022, 38(6): 2103052.
ZHU Siying, LI Huiyang, HU Zhongli, et al. *Acta Phys-Chim Sin* (in Chinese), 2022, 38(6): 2103052.
- [11] 李辉阳, 朱思颖, 李莎, 等. 锂离子电池硅氧化物负极首次 Coulomb 效率的影响因素与提升策略[J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(8): 2342–2358.
LI Huiyang, ZHU Siying, LI Sha, et al. *Chem J Chin Univ* (in Chinese), 2021, 42(8): 2342–2358.

- [12] PHILIPP H R. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂[J]. J Phys Chem Solids, 1971, 32: 1935–1945.
- [13] PHILIPP H R. Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials[J]. J Non-Cryst Solids, 1972, 8: 627–632.
- [14] SENNA M, NODA H, XIN Y Z, et al. Solid-state reduction of silica nanoparticles via oxygen abstraction from SiO₄ units by polyolefins under mechanical stressing[J]. RSC Adv, 2018, 8(63): 36338–36344.
- [15] PEREVALOV T V, ISKHAKZAI R M K, ALIEV V S, et al. Atomic and electronic structure of SiO_x films obtained with hydrogen electron cyclotron resonance plasma[J]. J Experim Theoret Phys, 2020, 131(6): 940–944.
- [16] BRADY G W. A study of amorphous SiO[J]. J Phys Chem, 1959, 63: 199–202.
- [17] TEMKIN R J. An analysis of the radial distribution function of SiO_x[J]. J Non-Cryst Solids, 1975, 17: 215–230.
- [18] TOMOZEIU N, FAASSEN E E, ARNOLDBIK W M, et al. Structure of sputtered silicon suboxide single- and multi-layers[J]. Thin Solid Films, 2002, 420: 382–385.
- [19] FORTY A, KERKAR M, ROBINSON J, et al. A structural investigation of some evaporated SiO_x films[J]. J Phys Colloques, 1986, 47(C-8): 325–328.
- [20] SCHULMEISTER K, MADER W. TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide[J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 320(1-3): 143–150.
- [21] HOHL A, WIEDER T, AKEN P A V, et al. An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)[J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 320: 255–280.
- [22] FUGLEIN E, SCHUBERT U. Formation of Mg₂Si from solid silicon monoxide, and solid-state comproportionation between Mg₂Si and SiO[J]. Chem Mater, 1999, 11(4): 865–866.
- [23] NOVIKOV Y N, GRITSENKO V A. Large-scale potential fluctuations caused by SiO_x compositional inhomogeneity[J]. Phys Solid State, 2012, 54(3): 493–498.
- [24] GRITSENKO V A, NOVIKOV Y N, CHIN A, et al. Nanoscale potential fluctuations and electron percolation in silicon oxide (SiO_x, x=1.4, 1.6)[J]. Mater Res Express, 2019, 6(11): 116409.
- [25] NOVIKOV Y N, GRITSENKO V A. Short-range order in amorphous SiO_x by X ray photoelectron spectroscopy[J]. J Appl Phys, 2011, 110(1): 014107.
- [26] HIRATA A, KOHARA S, ASADA T, et al. Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide[J]. Nat Commun, 2016, 7(1): 1–7.
- [27] YU B C, HWA Y, PARK C M, et al. Reaction mechanism and enhancement of cyclability of SiO anodes by surface etching with NaOH for Li-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(15): 4820–4825.
- [28] JUNG S C, KIM H J, KIM J H, et al. Atomic-level understanding toward a high-capacity and high power silicon oxide (SiO) Material[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(2): 886–892.
- [29] PENG J, LI W W, WU Z Y, et al. Rational design and performance of anode materials based on Si/SiO_x/C particles anchored on graphene sheets[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4: 4966–4975.
- [30] IZAWA T, ARIF A F, TANIGUCHI S, et al. Improving the performance of Li-ion battery carbon anodes by *in-situ* immobilization of SiO_x nanoparticles[J]. Mater Res Bull, 2019, 112: 16–21.
- [31] CAO K L A, ARIF A F, KAMIKUBO K, et al. Controllable synthesis of carbon coated SiO_x particles through a simultaneous reaction between hydrolysis-condensation of tetramethyl orthosilicate and polymerization of 3-aminophenol[J]. Langmuir, 2019, 35(42): 13681–13692.
- [32] LI Z C, JIN J, YUAN Z J, et al. Surface modification of SiO_x film anodes by laser annealing and improvement of cyclability for lithium-ion batteries[J]. Mater Sci Semicond Proc, 2021, 121: 105300.
- [33] WANG Z Y, YANG N, REN L, et al. Core-shell structured SiO_x@C with controllable mesopores as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Micropor Mesopor Mater, 2020, 307: 110480.
- [34] WANG H Q, QUE X Q, LIU Y N, et al. Facile synthesis of yolk-shell structured SiO_x/C@Void@C nanospheres as anode for lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2021, 874: 159913.
- [35] GUO X T, ZHANG Y Z, ZHANG F, et al. A novel strategy for the synthesis of highly stable ternary SiO_x composites for Li-ion-battery anodes[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(26): 15969–15974.
- [36] CHEN W Y, XU D H, KUANG S J, et al. Hierarchically porous SiO_x/C and carbon materials from one biomass waste precursor toward high-performance lithium/sodium storage[J]. J Power Sources, 2021, 489: 229459.
- [37] CUI J L, QIU Y, ZHANG H B, et al. Sulfur- and nitrogen-doped rice husk-derived C/SiO_x composites as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Solid State Ionics, 2021, 361: 115548.
- [38] LI M, QIU J Y, MING H, et al. A SiO_x/Sn/C hybrid anode for lithium-ion batteries with high volumetric capacity and long cyclability[J]. J Alloys Compd, 2019, 809: 151659.
- [39] KWON M J, MANIYAZAGAN M, YANG H W, et al. A facile synthesis of vanadium-doped SiO_x composites for high-performance Li-ion battery anodes[J]. J Alloys Compd, 2020, 842: 155900.
- [40] WU W, WANG M, WANG R, et al. Magnesiomechanical reduced SiO_x for high performance lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2018, 407: 112–122.
- [41] WANG F F, ZHANG X, HONG R Y, et al. High-performance anode of lithium ion batteries with plasma-prepared silicon nanoparticles and a three component binder[J]. Electrochim Acta, 2021, 390: 138809.
- [42] CAI Y J, HUANG Y D, WANG X C, et al. Facile synthesis of LiMn₂O₄ octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life[J]. J Power Sources, 2015, 278: 574–581.
- [43] KRAYTSBERG A, EIN-ELI Y. Higher, stronger, better: A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2012, 2(8): 922–939.
- [44] LINGAPPAN N, KONG L, PECHT M. The significance of aqueous binders in lithium-ion batteries[J]. Renew Sust Energ Rev, 2021, 147: 111227.
- [45] PARK E, PARK M S, LEE J, et al. A highly resilient mesoporous SiO_x lithium storage material engineered by oil-water templating[J]. ChemSusChem, 2015, 8(4): 688–694.
- [46] ZHANG J Y, ZHANG C Q, LIU Z, et al. High-performance ball-milled SiO_x anodes for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2017, 339: 86–92.
- [47] YOM J H, HWANG S W, CHO S M, et al. Improvement of irreversible behavior of SiO anodes for lithium ion batteries by a solid state reaction at high temperature[J]. J Power Sources, 2016, 311: 159–166.
- [48] Ren Y R, Li M Q. 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.
- [49] KOMABA S, SHIMOMURA K, YABUCHI N, et al. Study on polymer binders for high-capacity SiO negative electrode of Li-ion batteries[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(27): 13487–13495.
- [50] HUANG H J, HAN G S, XIE J Y, et al. The effect of commercialized binders on silicon oxide anode material for high capacity lithium ion batteries[J]. Int J Electrochem Sci, 2016, 11(10): 8697–8708.
- [51] LUO C, WU X F, ZHANG T, et al. A four-armed polyacrylic acid homopolymer binder with enhanced performance for SiO_x/Graphite anode[J]. Macromolecular Mater Eng, 2021, 306(1): 2000525.
- [52] XIONG Y L, XING H C, FAN Y S, et al. SiO_x-based graphite composite anode and efficient binders: Practical applications in lithium-ion batteries[J]. RSC Adv, 2021, 11(14): 7801–7807.
- [53] KANG T X, CHEN J H, CUI Y, et al. Three-dimensional rigidity-reinforced SiO_x anodes with stabilized performance using an aqueous multicomponent binder technology[J]. ACS Appl Mater

- Interfaces, 2019, 11(29): 26038–26046.
- [54] LIU H Y, HUANGZHANG E C, SUN C H, et al. SiO_x/C composite anode of lithium-ion batteries with enhanced performances using multicomponent binders[J]. ACS Omega, 2021, 6(40): 26805–26813.
- [55] HAN B, ZOU Y C, XU G Y, et al. Additive stabilization of SEI on graphite observed using cryo-electron microscopy[J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(9): 4882–4889.
- [56] LIU X, YIN L, REN D S, et al. *In situ* observation of thermal-driven degradation and safety concerns of lithiated graphite anode[J]. Nat Commun, 2021, 12(1): 4235.
- [57] CHOI N S, YEW K H, LEE K Y, et al. Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode[J]. J Power Sources, 2006, 161(2): 1254–1259.
- [58] NGUYEN C C, CHOI H, SONG S W. Roles of oxygen and interfacial stabilization in enhancing the cycling ability of silicon oxide anodes for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2013, 160(60): A906–A914.
- [59] YOON S R, JEONG S K. Effects of organic additives on electrochemical properties of SiO_x electrodes in lithium secondary batteries[J]. Appl Mech Mater, 2016, 835: 121–125.
- [60] HARUTA M, DOI T, INABA M. Oxygen-content dependence of cycle performance and morphology changes in amorphous- SiO_x thin-film negative electrodes for lithium-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(2): A258–A263.
- [61] HUANG L B, LI G, LU Z Y, et al. Trans-difluoroethylene carbonate as an electrolyte additive for micro-sized SiO_x/C anodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(21): 24916–24924.
- [62] QI W B, BEN L B, YU H L, et al. Improving the rate capability of a SiO_x /graphite anode by adding LiNO_3 [J]. Prog Nat Sci: Mater Int, 2020, 30(3): 321–327.
- [63] SHI L R, PANG C L, CHEN S L, et al. Vertical graphene growth on SiO microparticles for stable lithium ion battery anodes[J]. Nano Lett, 2017, 17(6): 3681–3687.
- [64] LIAO C, WU S P. Pseudocapacitance behavior on Fe_3O_4 -pillared SiO_x microsphere wrapped by graphene as high performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2019, 355: 805–814.
- [65] LIU Y X, RUAN J J, LIU F, et al. Synthesis of SiO_x/C composite with dual interface as Li-ion battery anode material[J]. J Alloys Compd, 2019, 802: 704–711.
- [66] SONG J J, GUO S W, KOU L J, et al. Controllable synthesis Honeycomb-like structure SiO_x/C composites as anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. Vacuum, 2021, 186: 110044.
- [67] PARK E, PARK M S, LEE J, et al. A highly resilient mesoporous SiO_x lithium storage material engineered by oil-water templating[J]. Chem Sus Chem, 2015, 8(4): 688–694.
- [68] ZHANG W J, WENG Y Q, SHEN W C, et al. Scalable synthesis of lotus-seed-pod-like $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{CNF}$: applications in freestanding electrode and flexible full lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2020, 158: 163–171.
- [69] ZHUANG X H, SONG P G, CHEN G R, et al. Coral-like nanostructured $\text{c-Si}/\text{SiO}_x/\text{C}$ -y anodes for high performance lithium ion battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(34): 28464–28472.
- [70] ZHENG Y C, KONG X Z, USMAN I, et al. Rational design of pea-pod structure of SiO_x/C in carbon nanofibers as high-performance anode for lithium ion batteries[J]. Inorg Chem Front, 2020, 7(8): 1762–1769.
- [71] LI X, SUN X H, HU X D, et al. Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2020, 77: 105143.
- [72] ZHAO H, WANG Z H, LU P, et al. Toward practical application of functional conductive polymer binder for a high-energy lithium-ion battery design[J]. Nano Lett, 2014, 14(11): 6704–6710.
- [73] CHOI J, JEONG H, JANG J, et al. Weakly solvating solution enables chemical prelithiation of graphite- SiO_x anodes for high-energy Li-ion batteries[J]. J Am Chem Soc, 2021, 143: 9169–9176.
- [74] 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.
- [75] MENG Q H, LI G, YUE J P, et al. High-performance lithiated SiO_x anode obtained by a controllable and efficient prelithiation strategy[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 32062–32068.
- [76] KANG T X, TAN J H, LI X C, et al. Armoring SiO_x with a conformal LiF layer to boost lithium storage[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(12): 7807–7816.
- [77] XU Q, SUN J K, YIN Y X, et al. Facile synthesis of blocky SiO_x/C with graphite-like structure for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(8): 1705235.
- [78] WU Z L, JI S B, LIU L K, et al. High-performance SiO/C as anode materials for lithium-ion batteries using commercial SiO and glucose as raw materials[J]. Rare Metals, 2021, 40(5): 1110–1117.
- [79] XU Q, SUN J K, LI G, et al. Facile synthesis of a SiO_x /asphalt membrane for high performance lithium-ion battery anodes[J]. Chem Commun, 2017, 53(89): 12080–12083.
- [80] LI J B, WANG L, LIU F M, et al. *In situ* wrapping SiO with carbon nanotubes as anode material for high-performance Li-ion batteries[J]. Chem Select, 2019, 4(10): 2918–2925.
- [81] MIYACHI M, YAMAMOTO H, KAWAI H. Electrochemical properties and chemical structures of metal-doped SiO anodes for Li-ion rechargeable batteries[J]. J Electrochem Soc, 2007, 154(4): A376–A380.
- [82] ZHANG H Y, HU R Z, LIU Y X, et al. Highly reversible conversion reaction in $\text{Sn}_2\text{Fe}/\text{SiO}_x$ nanocomposite: A high initial Coulombic efficiency and long lifetime anode for lithium storage[J]. Energy Storage Mater, 2018, 13: 257–266.
- [83] YAMAMURA H, NAKANISHI S, IBA H. Reduction effect of irreversible capacity on SiO anode material heat-reacted with Fe_2O_3 [J]. J Power Sources, 2013, 232: 264–269.
- [84] JEONG G, KIM J H, KIM Y U, et al. Multifunctional TiO_2 coating for a SiO anode in Li-ion batteries[J]. J Mater Chem, 2012, 12(16): 7999–8004.
- [85] KIM S, YOO H, KIM H. Chemically anchored two-dimensional- SiO_x /zero-dimensional- MoO_2 nanocomposites for high-capacity lithium storage materials[J]. RSC Adv, 2020, 10(36): 21375–21381.
- [86] ZHANG J Y, ZHANG X M, HOU Z L, et al. Uniform SiO_x /graphene composite materials for lithium ion battery anodes[J]. J Alloys Compd, 2019, 809: 151798.
- [87] HUANG S Y, QIN X, LEI C R, et al. A one-pot method to fabricate reduced graphene oxide (rGO)-coated $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{beta-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$ composites for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2021, 390: 138857.
- [88] GE J W, TANG Q T, SHEN H L, et al. Controllable preparation of disproportionated SiO_x/C sheets with 3D network as high-performance anode materials of lithium ion battery[J]. Appl Surface Sci, 2021, 552: 149446.
- [89] OUYANG P, JIN C X, XU G J, et al. Novel $\text{SiO}_x/\text{Cu}_3\text{Si}/\text{Cu}$ anode materials for lithium-ion batteries[J]. Ceram Int, 2021, 47(7): 8868–8878.
- [90] XU T, ZHANG J, YANG C Y, 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.
- [91] GU X, TIAN W, TIAN X Q, et al. Improving cycling performance of Si-based lithium ion batteries anode with se-loaded carbon coating[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(7): 5124–5132.
- [92] LIU D J, HAN Z L, YANG X L, et al. Preparation of $\text{SiO}_x/\text{TiO}_2/\text{N-doped carbon}$ composite using chitin as carbon precursor for high-performance lithium storage[J]. J Alloys Compd, 2022, 891: 162076.