

# 大倍率二氧化硅/碳复合材料的制备及电化学性能表征

王艳珍<sup>1,2,3</sup>, 陈明鸣<sup>1,2,3</sup>, 王成扬<sup>1,2,3</sup>

(1 天津大学北洋园校区化工学院, 天津 300350; 2 天津大学绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300350;

3 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

**摘要** 为了满足新能源储能及电动汽车对锂离子电池持续快速充电、慢速放电性能的要求,以正硅酸乙酯为二氧化硅前驱体,在两亲性炭材料(ACM)与聚乙二醇 400(PEG400)形成的氢键限域体系中制备了大倍率二氧化硅/碳复合锂电负极材料( $\text{SiO}_2$ -130/C)。材料表征结果表明,二氧化硅的粒径由 500 nm(无限域)降低到 130 nm(限域),同时,富碳的 ACM 在二氧化硅纳米颗粒表面构建了导电性良好的碳框架。在  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, $\text{SiO}_2$ -130/C 的可逆比容量分别为  $527 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $347 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下连续 400 个充放电循环后,仍具有  $483 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量,表现出优异的倍率性能及稳定的电化学性能。

**关键词** 两亲性炭材料 二氧化硅/碳复合材料 倍率性能

**中图分类号**: TM912 **文献标识码**: A **DOI**: 10.11896/j.issn.1005-023X.2018.03.002

## Preparation and Electrochemical Properties Characterization of High-rate $\text{SiO}_2$ /C Composite Materials

WANG Yanzhen<sup>1,2,3</sup>, CHEN Mingming<sup>1,2,3</sup>, WANG Chengyang<sup>1,2,3</sup>

(1 School of Chemical Engineering and Technology, Peiyang Campus, Tianjin University, Tianjin 300350;

2 Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300350;

3 Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072)

**Abstract** High-rate  $\text{SiO}_2$ /C composite (called  $\text{SiO}_2$ -130/C) was synthesized using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as  $\text{SiO}_2$  precursor in a amphiphilic carbonaceous material (ACM)-polyethylene glycol 400(PEG 400) mixture. Confinement effect of smaller cells formed by ACM and PEG 400 on diameter of  $\text{SiO}_2$  was studied. The results showed that the diameter of  $\text{SiO}_2$  nanospheres was reduced from 500 nm (without confinement effect) to 130 nm (with confinement effect), and carbon framework resulting from carbon-rich ACM was constructed on the surface of  $\text{SiO}_2$ . Electrochemical performance of  $\text{SiO}_2$ -130/C composite was evaluated as anode material for lithium ion batteries. The reversible capacities of the  $\text{SiO}_2$ -130/C composite were  $527 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $347 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at current densities of  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. Moreover, the  $\text{SiO}_2$ -130/C composite, after the process of electrochemical activation, exhibited reversible capacitance as high as  $483 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  over 400 cycles, indicating great rate performance and long-term cycling stability of the as-prepared  $\text{SiO}_2$ -130/C composite.

**Key words** amphiphilic carbonaceous material,  $\text{SiO}_2$ /C composite, rate capability

## 0 引言

近年来, $\text{SiO}_2$  因原料储量丰富、比容量高,且相对于单质硅而言具有较稳定的电化学性能,受到了研究者的广泛关注<sup>[1-4]</sup>。 $\text{SiO}_2$  在嵌锂的过程中,首先与锂离子发生反应生成  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  与单质 Si;在单质 Si 与  $\text{Li}^+$  进一步反应生成 LiSi 合金的过程中, $\text{Li}_2\text{O}$  与  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  可作为缓冲层而缓解充放电带来的体积膨胀问题,于是保持了材料结构的完整性<sup>[5-6]</sup>。然而, $\text{SiO}_2$  较低的本征导电率却阻碍了其在锂离子电池中的应用。通过与导电性良好的碳材料复合制备  $\text{SiO}_2$ /C 复合材料是有效改善  $\text{SiO}_2$  导电性的措施之一。研究者们以蔗糖、聚丙烯腈、石墨烯气凝胶等碳质材料作为碳源,制备了电化学性能优异的  $\text{SiO}_2$ /C 复合材料<sup>[7-12]</sup>。Guo<sup>[7]</sup> 以蔗糖

为碳源制备的  $\text{SiO}_2$ /C 复合材料,在  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下表现出  $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量。其后,Yao<sup>[8]</sup> 采用同一碳源制备了不同  $\text{SiO}_2$  含量的  $\text{SiO}_2$ /C 复合物,研究发现当  $\text{SiO}_2$ /C 复合材料中  $\text{SiO}_2$  含量为 50.1% 时其电化学性能最优,在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 50 次保持  $550 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量。Jiao<sup>[9]</sup> 以聚丙烯腈(PAN)为碳原料与  $\text{SiO}_2$  复合,制备了具有中空核壳结构的  $\text{SiO}_2$ /C 复合材料,材料在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 100 次后保持  $669.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。Cao<sup>[10]</sup> 将中空  $\text{SiO}_2$  嵌入至以可溶酚醛树脂为碳源制备的多孔碳中,制得的  $\text{SiO}_2$ /C 复合材料在  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 150 次保持  $910 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。上述研究制备的  $\text{SiO}_2$ /C 复合材料在相对低的电流密度下具有优异的循环性能,但缺乏在大电流

基金项目:国家自然科学基金(51372168)

王艳珍:女,1991 年生,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池负极材料 E-mail:wyz0614@tju.edu.cn 陈明鸣:通信作者,女,1971 年生,教授,博士研究生导师,主要研究方向为新型炭材料与绿色电源技术 E-mail:chmm@tju.edu.cn

密度下对材料循环性能的考察。应用于新能源储能及电动汽车的锂离子电池需具备持续快速充放电性能,制备大倍率型的  $\text{SiO}_2/\text{C}$  复合材料还有着很大的提升空间。

两性性炭材料(ACM)是由沥青经硫酸与硝酸混酸氧化后得到的既能溶于有机物又能溶于水的碳质材料。该材料分子中含有的官能团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等,在碱性溶液中发生电离,使分子成为带负电的离子,可与碱性溶剂形成稳定的胶体溶液<sup>[13]</sup>。另外,本课题组的前期研究证明,ACM与聚乙二醇 400(PEG400)的水溶液在氢键的作用下能够形成网状结构,使得反应器内部空间划分为精细的反应单元;当 ACM 中  $\text{sp}^2$  杂化碳构成的共轭刚性结构遇到 PEG 的柔性链段时,反应单元在氢键的“牵引”下变得更小,从而达到限域的效果<sup>[14]</sup>。据此,本实验将正硅酸乙酯(TEOS)置于上述氢键限域体系中水解,希望一方面限制  $\text{SiO}_2$  颗粒的生长空间,缩小  $\text{SiO}_2$  颗粒尺寸,另一方面,由反应域壁面的富碳 ACM 在  $\text{SiO}_2$  颗粒表面构建导电网络,制得大倍率型的  $\text{SiO}_2/\text{C}$  复合材料。

## 1 实验

### 1.1 材料的制备

ACM 以中温煤沥青(CP)为原料,采用浓硫酸和浓硝酸氧化制备,具体制备方法如文献[15]所述。

$\text{SiO}_2/\text{C}$  复合材料的制备:将 1.0 g TEOS 加入无水乙醇中,配制溶液 A。取 70 mL 的 PEG400 与 0.8 g ACM 加入到 40 mL 氨水中,混合均匀,得到混合液 B。将溶液 A 滴加至混合液 B 中,常温下磁力搅拌,充分反应后,将乙醇和氨水完全蒸发。将得到的混合物离心,用乙醇洗涤沉淀,洗去 PEG400,得到的沉淀物烘干后置于碳化炉中,在氮气氛围保护下,900 °C 碳化 1 h,获得目标产物,命名该样品为  $\text{SiO}_2$ -130/C。

另外,将 TEOS 加入至没有 ACM 及 PEG400 的氨水中水解制备  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒作为参比物,命名该样品为  $\text{SiO}_2$ -500。

### 1.2 结构和形貌表征

采用荷兰 FEI 公司的 Nano 430 型扫描电镜和 Tecnai G2 F20 型透射电镜对材料的形貌及微观结构进行表征。通过日本岛津公司型号为 TG-50 的热重分析仪测得的空气氛围下的热失重曲线来确定复合物中  $\text{SiO}_2$  与碳的最终含量,升温速率为 10 °C/min。使用 Rigaku D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对材料进行物相分析,扫描范围为 10~90°,扫速为 5 (°)/min。

### 1.3 电池的组装与测试

将制备的样品研磨过 500 目筛,作为活性物质,按照 80:10:10 的质量比与导电炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)溶液混合,再滴加适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)持续搅拌 0.5 h 至浆料混合均匀。将浆料均匀地涂布于铜箔,80 °C 下干燥 2 h 后在粉体压片机上用 15 MPa 的压力压制 30 s 成型,冲片制得直径为 13 mm 的圆形负极片。将负极片放入真空干燥箱中,120 °C 下真空干燥 12 h,干燥后称重。以负极片为工作电极,金属锂为对电极,1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 EC/DEC(体积比为 1:1)

混合液为电解液,Celgard 2400 聚丙烯 PP 薄膜为隔膜,在充满氩气的手套箱中组装成 CR2430 型扣式电池。循环伏安测试及交流阻抗测试均在上海辰华公司生产的 CHI604e 型电化学工作站进行。循环伏安测试电压扫描范围为 0~3.0 V,扫速为 0.1  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,交流阻抗测试频率设置范围在 0.01 Hz~100 kHz,振幅为 5 mA。采用武汉金诺电源有限公司生产的 CT2001A 型 LAND 测试仪在 0~3.0 V 的电压区间对组装的纽扣电池进行倍率性能测试和 1 A · g<sup>-1</sup> 大电流充放电测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 限域效应与碳网络的构建

在没有 ACM 的条件下, $\text{SiO}_2$  碱性水解样品( $\text{SiO}_2$ -500)为粒径为 500 nm 的纳米颗粒,粒径分布均一(图 1(a)、(b)),但出现了一定程度的团聚。加入 ACM 后反应空间重新划分为相对更小的“小室”,很好地阻止了  $\text{SiO}_2$  粒子之间的聚集并

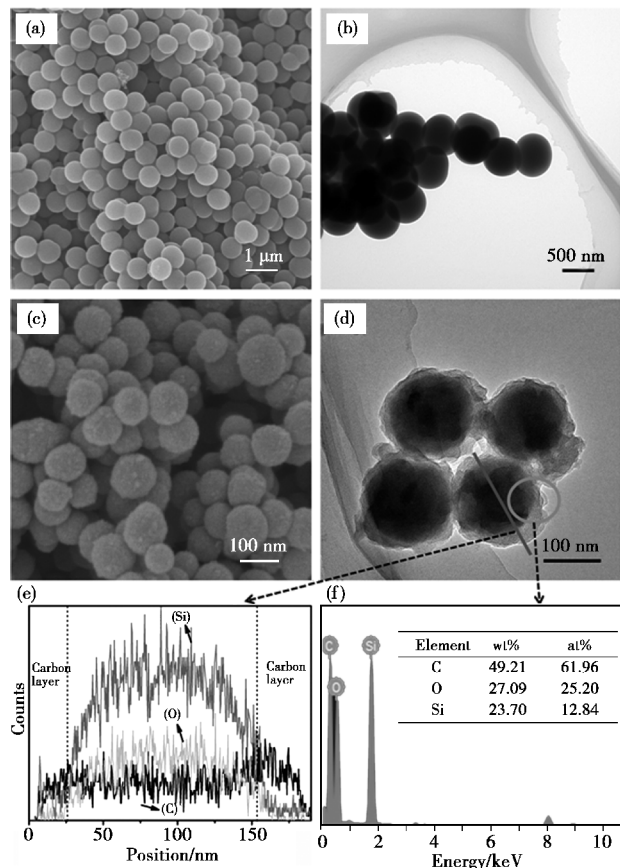


图 1 (a)  $\text{SiO}_2$ -500 的扫描电镜图; (b)  $\text{SiO}_2$ -500 的透射电镜图; (c)  $\text{SiO}_2$ -130/C 复合材料的扫描电镜图; (d)  $\text{SiO}_2$ -130/C 的透射电镜图; (e)  $\text{SiO}_2$ -130/C 的线扫数据曲线(图(d)中线形所示区域); (f)  $\text{SiO}_2$ -130/C 的能谱分析及数据(图(d)中圆形所示区域)

Fig.1 (a) SEM image of  $\text{SiO}_2$ -500, (b) TEM image of  $\text{SiO}_2$ -500, (c) SEM image of  $\text{SiO}_2$ -130/C, (d) TEM image of  $\text{SiO}_2$ -130/C, (e) line-scan date of  $\text{SiO}_2$ -130/C on selected region (black line) of image (d), (f) EDS spectra and quantitative analysis of  $\text{SiO}_2$ -130/C on selected region (black rectangle) of image (d)

且限制了  $\text{SiO}_2$  颗粒的直径。从图 1(c)  $\text{SiO}_2$ -130/C 的扫描电镜图中可以看出,在氢键限域中制备的产物为粒径约 150 nm、颗粒尺寸较为均一的纳米球形颗粒。图 1(d)表明,此球形颗粒为核壳结构,且由线扫数据(图 1(e))及能谱分析数据结果(图 1(f))共同证实,其核为粒径约 130 nm 的  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒,壳层为厚度约为 10 nm 的碳层。

通过两种样品的形貌对比可以得出,ACM 与 PEG-400 形成的氢键有效地限制了  $\text{SiO}_2$  颗粒的增长,使得  $\text{SiO}_2$  颗粒尺寸从 500 nm(无限域)降低到 130 nm(限域),大量存在于反应域壁面的富碳 ACM 在经历高温碳化后形成了 3D 碳框架,并将  $\text{SiO}_2$  复合于其中。由  $\text{SiO}_2$ -130/C 在空气氛围下的热重曲线(图 2(a))可知,复合物中  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 57.9%。图 2(b)为  $\text{SiO}_2$ -500 与  $\text{SiO}_2$ -130/C 两种样品的 XRD 谱,从峰形中可确定两样品皆为无定形结构,其中  $22^\circ$  出现的峰为  $\text{SiO}_2$ (111)晶面的特征峰,而稍小于  $22^\circ$  处的峰为碳的(002)晶面特征峰,在  $43^\circ$  处出现的峰对应于碳的(100)峰。 $\text{SiO}_2$ -130/C 中碳层经历  $900^\circ\text{C}$  的高温碳化后具备良好的导电能力,进而使得  $\text{SiO}_2$ -130/C 复合材料整体具有高于  $\text{SiO}_2$  本身的导电能力。在样品  $\text{SiO}_2$ -130/C 的 XRD 谱中观察不到单质 Si( $28^\circ$ 与  $69^\circ$ 附近)或别的副产物的衍射峰,说明  $900^\circ\text{C}$  碳化过程中, $\text{SiO}_2$  没有与碳发生还原反应而生成新物质。

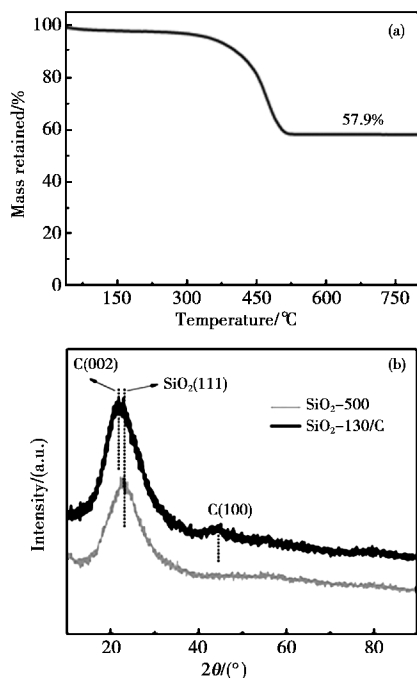


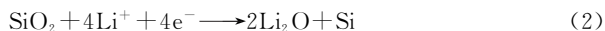
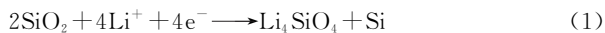
图 2 (a)  $\text{SiO}_2$ -130/C 在空气中的热重曲线和(b)  $\text{SiO}_2$ -500 与  $\text{SiO}_2$ -130/C 的 XRD 谱

Fig.2 (a) TG curve of  $\text{SiO}_2$ -130/C in air, (b) XRD patterns of  $\text{SiO}_2$ -500 and  $\text{SiO}_2$ -130/C

## 2.2 材料电化学性能分析

图 3(a)为  $\text{SiO}_2$ -130/C 和  $\text{SiO}_2$ -500 在  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下前两次的循环伏安(CV)曲线。样品  $\text{SiO}_2$ -130/C 的 CV 曲线中,在  $0.8 \sim 0.5 \text{ V}$  电压范围内出现的还原峰对应于 SEI 膜的形成过程<sup>[16]</sup>,  $1.5 \sim 1.0 \text{ V}$  电压范围内出现的还原峰对应于  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Li}^+$  反应生成  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、单质 Si 的电化

学反应过程。其反应方程式如下:



反应(1)与反应(2)生成的单质 Si 与锂离子进一步发生电化学反应达到储锂目的。根据反应(1)与反应(2)反应过程计算出的理论比容量分别为  $980 \text{ mAh/g}$  与  $1961 \text{ mAh/g}$ 。两个反应过程为平行反应,且为不可逆反应,两者的反应电位均在  $1.1 \text{ V}$  附近。在  $0.1 \text{ V}$  处出现的一对氧化还原峰对应于生成的单质 Si 嵌锂/脱锂的过程。然而,在样品  $\text{SiO}_2$ -500 的 CV 曲线中,  $1.5 \sim 1.0 \text{ V}$  处的还原峰几乎消失,说明样品  $\text{SiO}_2$ -500 在充放电过程中因其自身较低的导电率阻碍了与  $\text{Li}^+$  发生电化学反应。从图 3(b)中可观察到,电荷传递电阻从  $392 \Omega$  ( $\text{SiO}_2$ -500)减小到了  $239 \Omega$  ( $\text{SiO}_2$ -130/C),表明碳层的存在有效提高了材料的导电性。

$\text{SiO}_2$ -130/C 在电流密度为  $0.1 \text{ A/g}$  下的恒流充放电曲线如图 3(c)所示。首次放电曲线在  $1.5 \sim 1.0 \text{ V}$  及  $0.8 \sim 0.5 \text{ V}$  之间有两段陡峭的电压平台,这与材料的 CV 曲线一致,这是影响首次效率的重要因素。如图 3(c)所示,首次放电、充电比容量分别为  $603.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $364.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次库伦效率为  $60.4\%$ 。碳层的存在能够阻止  $\text{SiO}_2$  在锂离子电池中与电解液的直接接触,进而避免了  $\text{SiO}_2$  类材料在充放电过程中 SEI 膜的反复形成与破坏<sup>[17]</sup>,在一定程度上维持了电解液/电极界面的稳定。在首次以后的充放电过程中,所有的放电曲线几乎重合,表明因碳层的存在,第一次充放电之后在电极材料表面形成了一层致密的 SEI 膜,从而形成了稳定的电化学界面。

值得注意的是,在多次循环中, $\text{SiO}_2$ -130/C 的充电比容量有所增加,第 30 次充放电过程中,充电比容量达到了  $400.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,前 30 次平均每 10 次充电比容量的增加百分比为  $3\%$ 。这是由于  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Li}^+$  反应除了生成单质 Si(Si 具有高于  $\text{SiO}_2$  的理论容量)外,同时生成的  $\text{Li}_2\text{O}$  与  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  有助于提高  $\text{Li}^+$  的动力学扩散,进一步促进了容量的提升,且此反应不可逆<sup>[18]</sup>。随着  $\text{Li}^+$  的嵌入量越来越多,参与反应的  $\text{SiO}_2$  生成的 Si 也越来越多,因此使得  $\text{SiO}_2$ -130/C 整体的充电比容量提高。

图 3(d)为  $\text{SiO}_2$ -500 与  $\text{SiO}_2$ -130/C 的倍率特性。制备的  $\text{SiO}_2$ -500 在电流密度为  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的测试条件下,首次充、放电比容量仅为  $128.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $247.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (首次库伦效率为  $51.9\%$ ),远远低于  $\text{SiO}_2$ -130/C 的首次充、放电比容量  $364.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $603.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当充放电的电流密度从  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  提高到  $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时,  $\text{SiO}_2$ -130/C 表现出  $413 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $395 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  与  $347 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的充电比容量,而  $\text{SiO}_2$ -500 对应的比容量分别为  $99 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $88 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  与  $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 $\text{SiO}_2$ -130/C 倍率特性的大幅提高主要得益于  $\text{SiO}_2$  粒径的降低。复合材料中  $\text{SiO}_2$  的粒径从  $500 \text{ nm}$  下降到  $130 \text{ nm}$ ,仅约为水解法制备的  $\text{SiO}_2$ -500 的  $1/4$ 。复合材料中锂离子的扩散路径更短,且有更多可供反应的表界面,在单位时间内,有更多的  $\text{SiO}_2$  能够与电解液中的锂离子进行电化学反应。同时,碳层能够提供相对便捷的电子导通通道,方便电子传导。 $\text{SiO}_2$ -130/C 经不同电

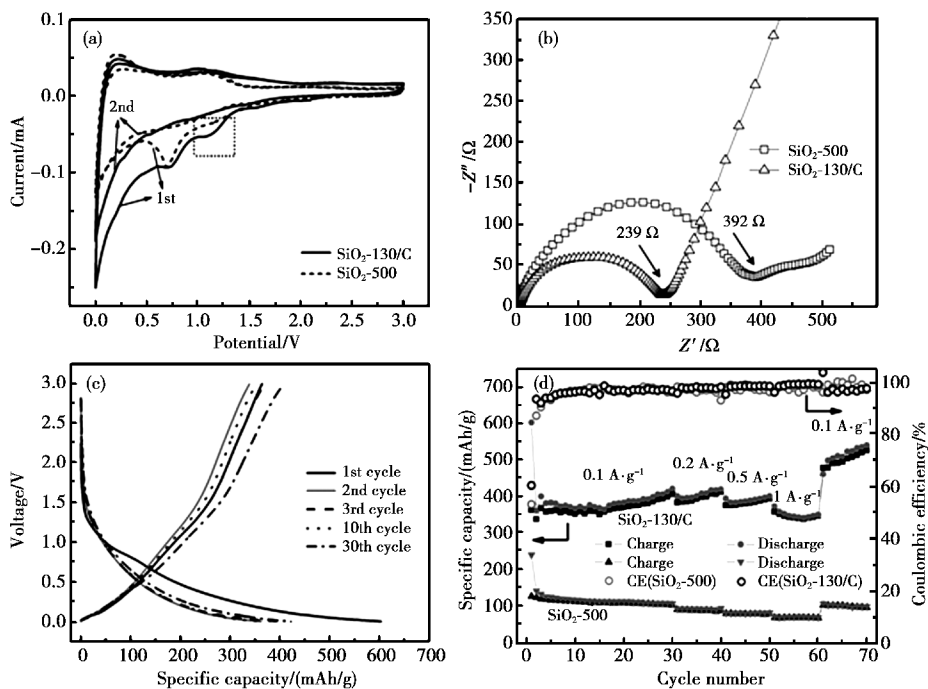


图 3 (a)SiO<sub>2</sub>-130/C 与 SiO<sub>2</sub>-500 的 CV 曲线;(b)SiO<sub>2</sub>-130/C 与 SiO<sub>2</sub>-500 的交流阻抗图;

(c)SiO<sub>2</sub>-130/C 的恒流充放电曲线;(d)SiO<sub>2</sub>-500 与 SiO<sub>2</sub>-130/C 的倍率性能图

Fig.3 (a)CV curves of the SiO<sub>2</sub>-130/C and SiO<sub>2</sub>-500;(b)electrochemical impedance spectra of the SiO<sub>2</sub>-130/C and SiO<sub>2</sub>-500;  
(c)galvanostatic charge-discharge curves of the SiO<sub>2</sub>-130/C; (d)rate performances of SiO<sub>2</sub>-500 and SiO<sub>2</sub>-130/C

流密度电化学活化后,当电流密度恢复到  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  时,充电比容量达到  $527 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,显示了较好的电化学稳定性。

SiO<sub>2</sub>-130/C 经倍率特性测试(70 次不同电流充放电)之后,接着在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的大电流下测试 400 次循环考察其在大电流密度下的循环稳定性(寿命)。如图 4 所示,制备的 SiO<sub>2</sub>-130/C 经 70 次不同电流密度电化学活化(如图 3(d)所示)后,又经 94 次  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  大电流充放电,充电比容量达到最高值  $526 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在连续  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  大电流下充放电 400 次循环后,比容量高达  $483 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,仍比石墨理论容量高 30%。SiO<sub>2</sub>-130/C 材料具有优异的大倍率性能与长循环寿命。这一方面归因于高导电性碳层与高比容量 SiO<sub>2</sub> 的传质协同作用;另一方面, SiO<sub>2</sub> 尺寸减小,不但缩短了 Li<sup>+</sup> 的扩散路径,改善了材料的大倍率性能,并且使得 Li<sup>+</sup> 嵌入和脱出过程中产生的体积效应减弱,碳层与充放电过程生成的 Li<sub>2</sub>O、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 构成的骨架有效地缓冲了体积膨胀造成的应力,保持材料结构完整,延长了材料在大电流下的循环寿命。

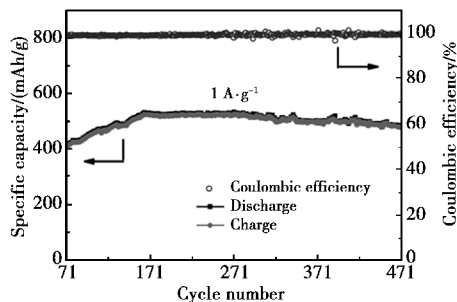


图 4 SiO<sub>2</sub>-130/C 的循环曲线

Fig.4 Cycle performance of the SiO<sub>2</sub>-130/C

SiO<sub>2</sub>-130/C 在充放电前后的交流阻抗图如图 5 所示。从图 5 中可见,在经过多次大电流充放电之后,处于高频区代表电荷传递电阻的半圆减小,电阻值从  $239 \Omega$  降低到  $105 \Omega$ 。重复充放电过程中,越来越多的 SiO<sub>2</sub> 转化为单质 Si,同时,反应生成的 Li<sub>2</sub>O 和 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 有助于提高充放电过程中 Li<sup>+</sup> 的动力学性能,使得 Li<sup>+</sup> 的嵌入深度增大。电阻的降低使得材料中的 SiO<sub>2</sub> 与 Li<sup>+</sup> 较易发生电化学反应,生成更多的单质 Si 与 Li<sup>+</sup> 发生合金化反应,从而提高比容量。这解释了 SiO<sub>2</sub>-130/C 在大电流充放电过程中比容量逐渐增加的原因。同时因 SiO<sub>2</sub>-130/C 自身为纳米尺寸的颗粒,有助于在充放电过程中保持结构稳定性及电化学稳定性,从而使材料具备优异的大倍率性能。

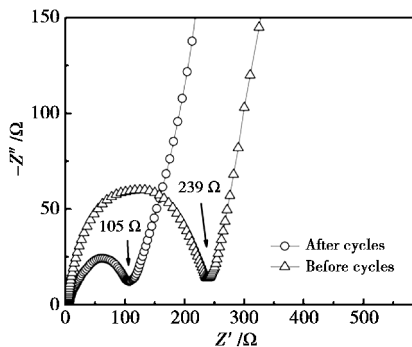


图 5 SiO<sub>2</sub>-130/C 充放电前后的交流阻抗图

Fig.5 Electrochemical impedance spectra of the SiO<sub>2</sub>-130/C before and after cycles

### 3 结论

在 ACM 与 PEG400 形成的氢键限域体系中以 TEOS 为

SiO<sub>2</sub> 前驱体,制备了 SiO<sub>2</sub>/C 复合材料。通过形貌和结构的表征证明,在制备的复合材料中 SiO<sub>2</sub> 的粒径由 500 nm(未限域)缩小到 130 nm,且 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒与碳形成了复合物,由富碳 ACM 形成的碳层厚度约为 10 nm。制备的 SiO<sub>2</sub>/C 复合材料作为锂离子电池负极材料,在 70 次不同电流密度电化学活化后,又在 1 A·g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 400 次,可逆比容量依旧保持在 483 mAh·g<sup>-1</sup>。其优异的大倍率循环性能一方面得益于 SiO<sub>2</sub> 粒径的降低,另一方面是由于 SiO<sub>2</sub>-130/C 复合材料中导电性良好的碳框架在提高材料导电性的同时,也作为缓冲层有效地缓解了 SiO<sub>2</sub> 在充放电过程中体积膨胀带来的应力。

## 参考文献

- 1 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]. *Journal of Electrochimica Society*, 2013, 160(6): A906.
- 2 Takezawa H, Iwamoto K, Ito S, et al. Electro-chemical behaviors of nonstoichiometric silicon sub-oxides (SiO<sub>x</sub>) film prepared by reactive evaporation for lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 49.
- 3 Li X F, Dhanabalan A, Meng X B, et al. Nanoporous tree-like SiO<sub>2</sub> films fabricated by sol-gel assisted electrostatic spray deposition[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 151: 488.
- 4 Sasidharan M, Liu D N, Gunawardhana D, et al. Synthesis, characterization and application for lithium-ion rechargeable batteries of hollow silica nanospheres[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(36): 13881.
- 5 Lv P, Zhao H, Wang J, et al. Facile preparation and electrochemical properties of amorphous SiO<sub>2</sub>/C compo-site as anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 237: 291.
- 6 Li M, Li J, Li K, et al. SiO<sub>2</sub>/Cu/polyacrylonitrile-C composite as anode material in lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 659.
- 7 Guo B K, Shu J, Wang Z X, et al. Electrochemical reduction of nano-SiO<sub>2</sub> in hard carbon as anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communication*, 2008, 10(12): 1876.
- 8 Yao Y, Zhang J, Xue L, et al. Carbon-coated SiO<sub>2</sub> nanoparticles as anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10240.
- 9 Jiao M L, Liu K L, Shi Z Q, et al. SiO<sub>2</sub>/carbon composite microspheres with hollow core-shell structure as high stability electrode for lithium ion batteries[J]. *Chemelectrochem*, 2017, 4(3): 542.
- 10 Cao X, Chuan X, Li S, et al. Hollow silica spheres embedded in a porous carbon matrix and its superior performance as the anode for lithium-ion batteries[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2015, 33(2): 110.
- 11 Meng J K, Cao Y, Suo Y, et al. Facile fabrication of 3D SiO<sub>2</sub>@graphene aerogel compo-sites as anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 1001.
- 12 Wu X, Shi Z Q, Wang C Y, et al. Nanostructured SiO<sub>2</sub>/C composites prepared via electrospinning and their electrochemical properties for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 746: 62.
- 13 Wang J. Study on the structure of amphiphilic carbon-aceous material and its applications in electrode materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010(in Chinese).  
王璿.两亲性炭材料的结构及其在电极材料领域应用的研究[D].天津:天津大学,2010.
- 14 Chen M M, Zhang X Y, Wang L, et al. Effects of amphiphilic carbonaceous nanomaterial on the synthesis of MnO<sub>2</sub> and its energy storage capability as an electrode material for pseudocapacitors[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(27): 10974.
- 15 Wang J, Chen M M, Wang C Y, et al. Preparation of mesoporous carbons from amphiphilic carbonaceous material for high-performance electric double-layer capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 550.
- 16 Favors Z, Wang W, Bay H H, et al. Stable cycling of SiO<sub>2</sub> nanotubes as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4605.
- 17 Liu C, Li F, Ma L P, et al. Advanced materials for energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: E28.
- 18 Li H H, Wu X L, Sun H Z, et al. Dual-porosity SiO<sub>2</sub>/C nanocomposite with enhanced lithium storage performance[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(7): 3495.

(责任编辑 余波)