

不同硅氧原子比的 SiO_x/C 复合负极材料的储锂性能

陈瑶, 曾诗, 艾新平*

武汉大学化学与分子科学学院, 湖北省化学电源材料与技术重点实验室, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: xpai@whu.edu.cn

2013-06-28 收稿, 2013-08-26 接受

国家高技术研究发展计划(2012AA110102, 2011AA11A254, 2012AA052201)和国家重点基础研究发展计划(2009CB220100)资助

摘要 硅氧化物负极具有来源简单、储锂容量高、循环稳定性好等特点, 近年来受到广泛关注. 本工作采用机械球磨 Si 和 SiO_2 制备出 O:Si 原子比分别为 0.20, 0.40 和 0.63 的 SiO_x/C 复合材料, 并通过比较 3 种复合材料的可逆电化学储锂行为, 研究了 O:Si 原子比对硅氧化物负极性能的影响. 结果表明, 随着氧硅原子比的提高, 复合材料的循环稳定性并没有表现出同步提高的趋势. EIS 研究结果证实, 过高的氧硅原子比导致复合材料中氧化锂和硅酸锂等惰性缓冲介质的含量过大, 不仅大幅度降低了 SiO_x 材料的电子电导, 而且引起了锂离子在电解液和活性相之间的传输困难. 具有合适 O:Si 原子比的 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 复合材料表现出较高的可逆储锂容量和最优的循环性能. 其初始可逆容量为 1636 mAh/g, 首周库仑效率为 70%; 以 1000 mA/g 的电流密度循环 200 周后, 仍能够保持 75% 的初始容量, 显示出良好的应用前景.

关键词

锂离子电池
负极材料
硅氧化物
氧硅原子比

大幅度提高锂离子电池的能量密度不仅是智能手机、平板电脑等先进便携式电子产品的迫切需求, 同时也是以电动汽车、规模储能为代表的新能源产业发展的迫切需要. 基于合金化反应的硅负极因具有高达 4200 mAh/g 的理论储锂容量, 被认为是下一代锂离子电池的理想选择. 但是, 硅在与锂的合金化反应过程中, 涉及巨大的体积膨胀 (>300%), 容易出现因颗粒粉化而导致失活, 使得其循环稳定性较差, 这一问题严重影响了硅基负极的实用化进程.

为了解决硅负极的循环稳定性问题, 在过去的十余年间, 人们提出了系列针对性的改善措施, 包括: 硅的纳米化^[1-3]、合金化^[4,5], 以及设计多孔硅纳米结构^[6-8]和采用超薄硅膜电极^[9,10]等. 虽然上述一些措施可以在很大程度上减小或缓冲活性硅的体积效应、提高材料的循环稳定性, 但由于往往涉及到复杂的制备工艺, 限制了硅基负极的工业化应用.

硅的氧化物负极因具有来源简单、高循环稳定性等特点, 近年来受到越来越多的关注^[11,12]. 基于氧化

亚硅、二氧化硅, 以及硅与氧化硅复合的各种硅基负极被相继报道. 研究表明, 氧化物硅基负极良好的循环稳定性主要来自于其特殊的反应机制^[13], 即在首周合金化过程中, 氧化物首先与锂反应生成了电化学惰性的氧化锂、硅酸锂以及活性的纳米硅簇, 随后均匀填埋于惰性组分中的纳米硅簇与锂发生进一步的合金化反应. 由于惰性基质能够有效地缓冲纳米硅簇合金化和去合金化过程中的体积效应, 改善了活性组分的循环稳定性. 然而, 由于氧化物和硅酸盐的形成成为不可逆过程, 硅氧化物负极的首周效率较低; 此外, 纳米硅簇在循环过程中仍然存在团聚趋势, 影响氧化物硅基负极的循环稳定性^[14]. 研究发现, 通过表面包覆^[15,16]、部分还原^[17]和结构转换^[18]等方式可以有效改善氧化物硅基负极的电化学性能, 如将氧化亚硅热处理转换为硅以及硅氧化物和二氧化硅的复合物后, 材料的首周效率和循环稳定性均得到了明显改善^[19,20].

由此可见, 硅/硅氧化物复合体系可能是发展实

引用格式: 陈瑶, 曾诗, 艾新平. 不同硅氧原子比的 SiO_x/C 复合负极材料的储锂性能. 科学通报, 2013, 58: 3233-3238

Chen Y, Zeng S, Ai X P. Li-storage performance of SiO_x/C composite with different O/Si atom ratios (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3233-3238, doi: 10.1360/972013-768

用化硅基负极的一种简单途径,其中,调控复合物中含氧成分的比例是影响材料首周库仑效率和循环稳定性的关键,但目前在此方面尚缺乏系统性的研究报道.在本工作中,我们以单质硅、二氧化硅和石墨为原料,采用两步机械合金法制备了 SiO_x/C 复合材料;通过改变合金化反应过程中硅和二氧化硅的比例得到不同硅氧原子比的复合材料,考察了硅氧原子比对复合材料电化学性能的影响.

1 材料和方法

(i) 材料合成. 按 O:Si 原子比分别为 0.20, 0.40, 0.63 的比例将硅粉(325 目, Siga Adrich)和纳米二氧化硅(15 nm, 阿拉丁)混合后,置于 SPEX 8000M 高能球磨机中球磨 8 h, 制得具有不同 O:Si 原子比的 SiO_x 材料;将所得 SiO_x 与石墨按质量比 8:2 混匀后,在行星球磨机中行星球磨 10 h, 即得到 SiO_x/C 复合材料.

(ii) 结构和形貌表征. 采用岛津X射线衍射仪表征了复合材料的结构(Cu靶, $\text{K}\alpha$ 射线, 扫描范围: $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度: $4^\circ/\text{min}$);采用扫描电子显微镜对材料的表面形貌进行了分析,所用仪器为FEI仪器公司的Quanta 200.

(iii) 电化学性能表征. 将所制备的硅基复合材料、乙炔黑和聚丙烯酸(PAA)黏结剂按 70:15:15 的质量比混合后,溶于适量水中,搅拌均匀后涂覆于 $20\ \mu\text{m}$ 厚的铜箔表面;置于 60°C 的真空干燥箱中干燥 12 h 后,冲切成直径为 12 mm 的电极极片. 以此电极片为工作电极、金属锂片为对电极、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DEC}(1:1:1, \text{体积比})$ 为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成 2016 扣式电池. 恒电流充放电测试在武汉蓝电电池测试系统上进行,充放电电压区间为 0.01~1.5 V. 循环伏安扫描在电化学工作站 CHI 600a (上海辰华)上进行,电势扫描区间为 0.005~1.5 V, 扫描速度为 0.1 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 材料的结构表征

Chang 等人^[21]的研究工作证实,在高能球磨条件下晶态二氧化硅容易失去部分氧,转化为单质 Si 和硅的氧化物,形成具有均一结构的 $\text{SiO}_x(1<x<2)$. 考虑高能球磨时,硅因剪切破裂而不断生成的新鲜表面易与氧结合,理论上,通过高能球磨单质硅与二

氧化硅可以形成微区由纳米硅内核和非晶硅氧化物外层组成的非整比硅氧化物. 基于这一思路,我们采用高能球磨方法制备了 O:Si 原子比分别为 0.20, 0.40, 0.63 的 SiO_x , 并通过将硅氧化物 SiO_x 与石墨混合后进行进一步的行星球磨制备了 SiO_x/C 复合材料. 根据我们的前期研究结果^[4,22],脆性的硅或氧化硅与柔性的石墨在行星球磨过程中极易形成一种以多层石墨为表面包覆层的核壳结构,其中,表面石墨包覆层不仅可以提高活性材料颗粒之间的接触电导,而且可以有效缓冲活性内核在合金化过程中的体积效应,从而提高复合材料的循环稳定性.

图 1 给出了 O:Si 原子比分别为 0.20, 0.40, 0.63 的 3 种 SiO_x 以及 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 的 XRD 谱图. 从图中可以看到,4 种材料均在 $2\theta = 28^\circ, 47.3^\circ$ 和 56° 处出现单质硅的特征衍射峰,分别对应于硅的(111)面, (220)面以及(311)面. 比较 3 种 SiO_x 的特征衍射峰可以发现,单质硅的衍射峰峰强以及半峰宽并没有随着氧原子比的增加而出现明显的变化,说明硅在 3 种 SiO_x 材料中的晶粒尺寸大小近似一致. 由此可见,活性硅的颗粒尺寸不应该成为影响材料电化学性能的结构因素. 这种结构特征为我们单纯研究 O:Si 原子比对 SiO_x/C 复合材料电化学性能的影响提供了可能. 此外,在 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 的 XRD 谱图中,并没有观察到石墨的特征衍射峰,说明经过行星球磨后石墨的晶体结构遭到了破坏,大部分转变成了无定形结构,这在我们之前的工作中已经得到证实^[21].

考虑到在上述 XRD 图谱中,并没有观察到硅氧化物的特征衍射峰,为证实硅氧化物的存在,我们选择 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 复合材料为研究对象,进行了 XPS 表征,结果如图 2 所示. 由图中可以看出,在复合材料中,

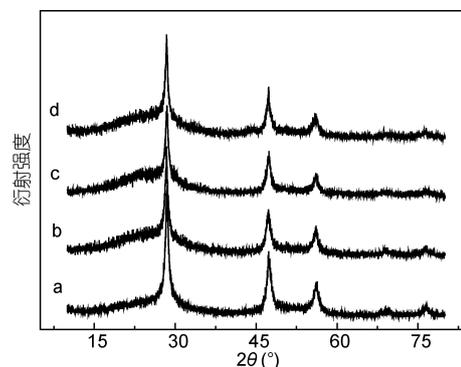


图 1 SiO_x 以及 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 的 XRD 图谱
a, $\text{SiO}_{0.2}$; b, $\text{SiO}_{0.4}$; c, $\text{SiO}_{0.63}$; d, $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$

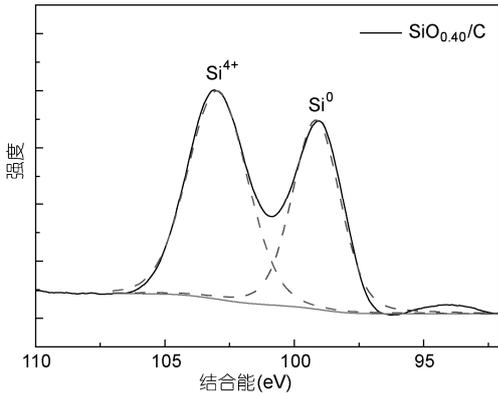


图2 SiO_{0.4}/C 复合材料的 Si2p 图谱

Si 以两种形态存在, 一种是零价的单质硅, 另一种为 4 价的硅, 说明存在硅氧化物, 且硅氧化物以非晶态形式存在. 由于在高能球磨过程中, 二氧化硅容易失去微量的氧^[21], 使得 O:Si 原子比发生微小的变化, 为此, 我们还使用 X 射线荧光光谱分析了复合材料的 O/Si 原子比. 结果显示, O:Si 原子比分别为 0.20, 0.40, 0.63 的硅粉和纳米二氧化硅的混合物, 经过高能球磨后, 其 O/Si 原子比均发生了微小变化, 分别变化为 0.196, 0.398 和 0.629, 说明在复合材料的制备过程中确实存在少量氧的析出.

采用扫描电子显微镜观察了 SiO_{0.4} 和 SiO_{0.4}/C 材料的形貌特征. 图 3 为 SiO_{0.4} 和 SiO_{0.4}/C 的扫描电子显微镜照片. 由图中可以看出, SiO_{0.4} 材料由直径为 200 nm 左右的小颗粒团聚而成; 与石墨行星球磨之后, 材料的形貌并没有发生明显的改变.

2.2 材料的电化学性能

为研究石墨表面包覆对硅氧化物材料电化学性能的影响, 我们比较了 SiO_{0.2} 与石墨复合前后的循环性能. 图 4 给出了 SiO_{0.2} 与 SiO_{0.2}/C 材料在 100 mA/g 电流密度下的循环性能曲线. 由图中可以看出, 与石

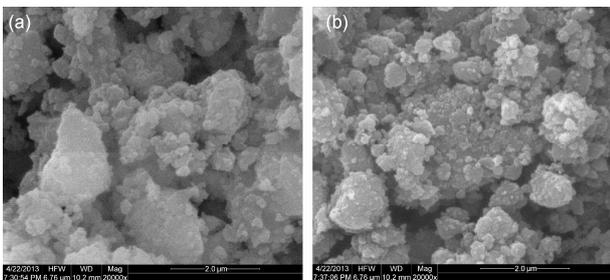


图3 SiO_{0.4} (a)和 SiO_{0.4}/C 复合材料(b)的 SEM 照片

墨复合前, SiO_{0.2} 材料虽然具有 2448 mAh/g 的高可逆容量和高达 80% 的首周库仑效率, 但是其容量衰减迅速. 仅经过 5 周循环, SiO_{0.2} 的可逆充电比容量就已衰减至 1126 mAh/g, 其对应的容量保持率仅 46%. 与石墨复合后, SiO_{0.2} 电极的可逆容量和首周效率虽有所下降, 但其循环稳定性却得到了大幅度提高. 在首周充放电过程中, SiO_{0.2}/C 复合材料的可逆充电容量为 2025 mAh/g, 库仑效率为 69%. 经过 16 周循环后, 复合材料的可逆容量仍保持为 1787 mAh/g, 对应的容量保持率为 88.2%. 对比结果显示, 石墨的表面包覆对材料的循环稳定性起到了非常关键的作用. 这主要得益于表面碳层良好的电子电导和对活性组分合金化过程中体积效应的有效缓冲.

为了研究 O:Si 原子比对 SiO_x 电化学性能的影响, 我们比较了 SiO_{0.2}/C, SiO_{0.4}/C 和 SiO_{0.63}/C 3 种复合材料的充放电行为, 结果如图 5 所示. 其中, 图 5(a)给出了 3 种 SiO_x/C 复合材料在 200 mA/g 电流密度下的充放电曲线. 由图中可以看出, 随着 O:Si 原子比的提高, 材料的初始可逆容量由 1959 mA/g 分别下降至 1636 和 1412 mAh/g; 充放电曲线之间的电压差也逐渐增大, 表明电极的极化随 O:Si 原子比的提高而增大. 导致上述变化的可能原因是, O:Si 原子比的提高增加了复合材料中氧化锂和硅酸锂等惰性组分的生成量, 由于这些惰性基质都是电子的绝缘体, 导致电极可逆容量的下降和充放电过程中极化的增大.

图 5(b)给出了 O:Si 原子比分别为 0.20, 0.40 和 0.63 的 3 种 SiO_x/C 复合材料的循环性能, 充放电电流密度为 200 mA/g. 由图中可以看出, 不同 O:Si 原子比的复合材料, 其循环性能差异较大. 其中, O:Si 原子比为 0.40 的 SiO_{0.4}/C 复合材料具有最为稳定的循环

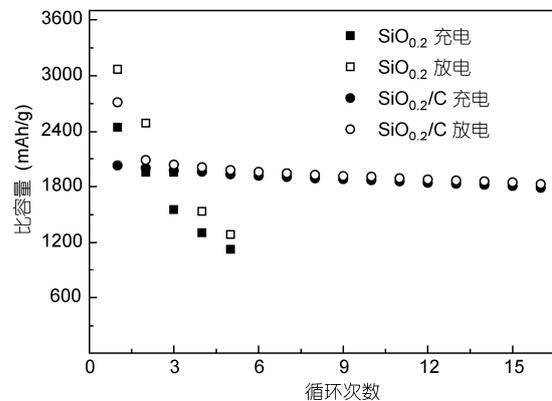


图4 SiO_{0.2} 和 SiO_{0.2}/C 复合材料的循环性能

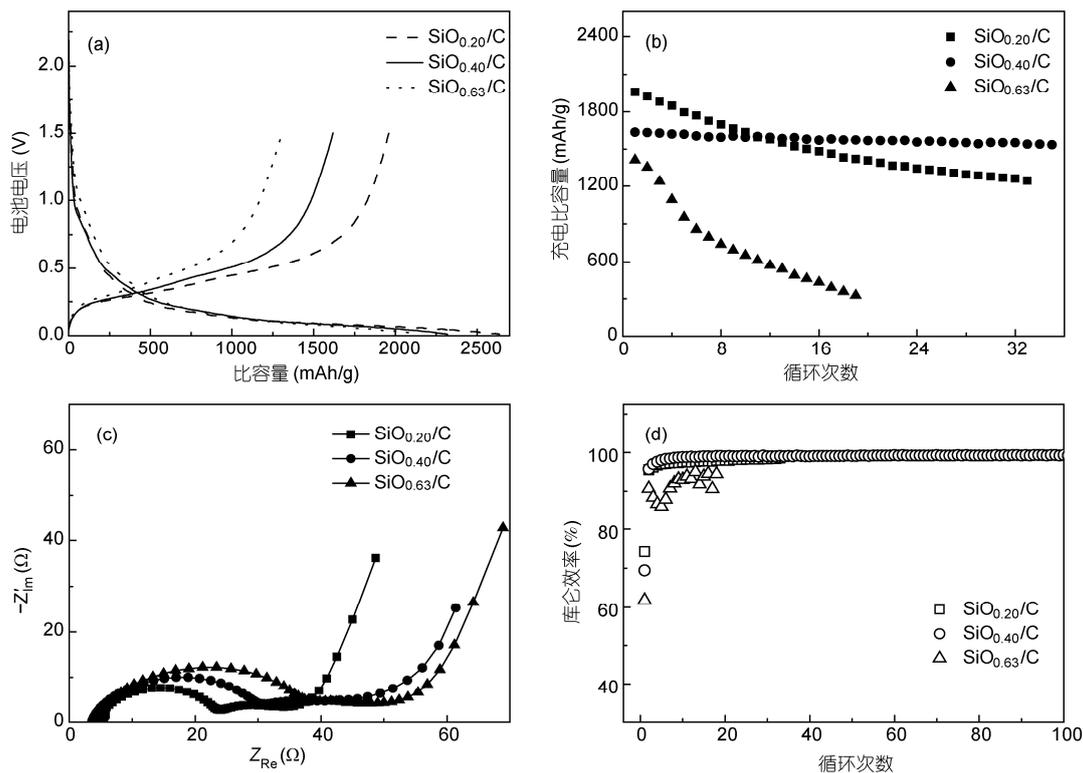


图5 不同 O:Si 原子比的 SiO_x/C 复合材料的电化学性能

电流密度 200 mA/g. (a) 首周充放电曲线; (b) 循环性能; (c) 交流阻抗谱; (d) 充放电效率

性能. 其初始可逆储锂容量为 1636 mAh/g; 经过 30 周循环后, 容量仍保持有 1552 mAh/g, 对应的容量保持率为 95%. 与之相比, O:Si 原子比更低的 $\text{SiO}_{0.2}/\text{C}$ 材料, 其循环稳定性较差, 30 周时的容量保持率仅为 65%. 相比于前面两种材料, O:Si 原子比最高的 $\text{SiO}_{0.63}/\text{C}$ 复合材料则表现出最差的循环性能. 仅仅在 18 周循环之后, 其容量就由 1412 mAh/g 衰减至 400 mAh/g 以下. 这与我们所设想的结果并不一致, 因为对于硅基负极而言, 其组成结构中惰性基质含量的增加往往有助于减小并缓冲活性组分在合金化过程中的体积变化, 从而有利于改善材料的循环稳定性. 导致这一异常结果的最可能原因是, 过多的氧化锂和硅酸锂等惰性基质的存在, 不仅大幅度降低了 SiO_x 材料的电子电导, 而且导致活性组分在合金化和去合金化过程中锂离子的传输困难. 为了证实这一推测, 我们测试了 3 种复合电极在首周放电终态时的交流阻抗谱, 如图 5(c)所示. 从图中可以看出, 阻抗谱由相连的两个半圆和一条斜线所组成, 其中第一个半圆的大小反映了锂离子在活性粒子表面层中的传质阻抗. 随着 O:Si 原子比的增加, 复合电极阻

抗谱中的第一个半圆直径逐渐增大, 说明锂离子在活性粒子表面层中的传质变得越来越困难.

图 5(d)比较了 3 种复合材料的充放电库仑效率. 图中数据显示, $\text{SiO}_{0.2}/\text{C}$, $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 和 $\text{SiO}_{0.63}/\text{C}$ 电极的首周充放电效率分别为 75%, 70%和 60%, 说明随 O:Si 原子比的提高, 复合材料的首周库仑效率下降. 在后续循环过程中, O:Si 原子比最高的 $\text{SiO}_{0.63}/\text{C}$ 复合材料也表现出最低的充放电效率. 在其 18 周循环过程中, 库仑效率一直保持在 95%以下. 但是 $\text{SiO}_{0.2}/\text{C}$, $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 两种复合材料经过 5 周循环以后, 库仑效率迅速上升到 98%以上, 并且 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 在后续循环中, 库仑效率接近 100%.

从上述对比实验结果中我们不难发现, SiO_x/C 复合材料的电化学性能受 O:Si 原子比的影响较大, 具有合适 O:Si 原子比的 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 复合材料展示出较高的可逆储锂容量和最优的循环性能. 为此, 我们对 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 复合材料进行了进一步的表征.

图 6(a)为 $\text{SiO}_{0.4}/\text{C}$ 复合材料在 0~1.5 V (vs. Li^+/Li) 电势区间的 CV 扫描曲线. 在首周负向扫描过程中, 复合材料在 0.6~0.2 V 区间出现了持续的还原电流,

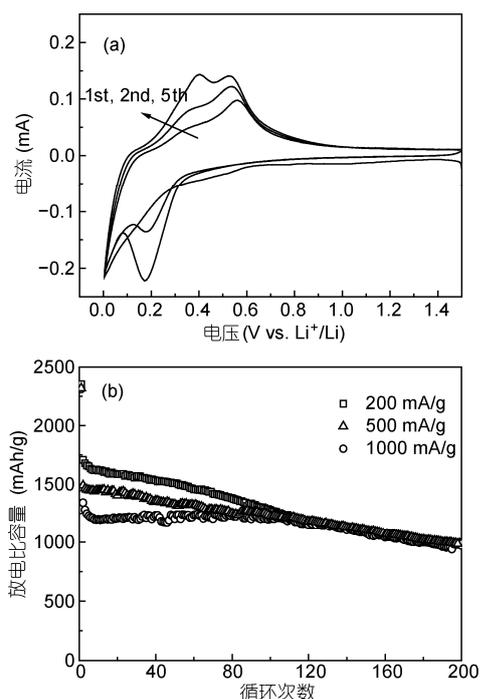


图 6 SiO_{0.4}/C 复合材料的循环伏安曲线(a)和倍率循环性能(b)

对应于氧化锂和硅酸锂盐的生成, 以及电解质溶液在活性硅颗粒表面分解形成 SEI 膜的过程^[23]; 随后, 在 0.2~0 V 之间出现了一个尖锐的还原峰, 对应于复合材料中活性晶体硅相的合金化反应, 以及无定形锂硅化物的生成^[24]; 在之后的正向扫描过程中, 分别于 0.4 和 0.6 V 处出现了两个氧化电流峰, 代表了活性硅相的去合金化过程. 第二周之后, CV 图上出现了两对明晰的可逆氧化还原峰, 其还原/氧化峰电

势分别位于 0.01/0.39 和 0.18/0.51 V 处, 代表复合材料中活性硅相的可逆合金化和去合金化过程. 这些 CV 特征与文献[25]所报道的硅基负极的循环伏安行为一致.

图 6(b)给出了不同电流密度下 SiO_{0.4}/C 复合材料的循环性能. 在 500 mA/g 的电流密度下, 复合电极的放电容量为 1436 mAh/g; 即使在 1000 mA/g 的大电流密度下, 复合电极仍能释放出 1294 mAh/g 的可逆容量, 表明复合电极具有良好的倍率充放电性能. 此外, 从图中还可以看到, 以 1000 mA/g 的大电流循环 200 周后, 复合电极容量仍能保持 976 mAh/g 的比容量, 其容量保持率为 75%, 表现出良好的高倍率循环性能.

3 结论

通过比较 O:Si 原子比分别为 0.20, 0.40 和 0.63 的 3 种 SiO_x/C 复合材料在有机电解液体系中的电化学储锂行为, 考察了 O:Si 原子比对复合材料性能的影响. 对比研究结果显示, 氧硅原子比是影响 SiO_x/C 复合材料循环稳定性的关键因素. 随着氧硅原子比的提高, 复合材料的储锂容量和首周充放电库仑效率下降, 但其循环稳定性并没有表现出同步提高的趋势. 具有合适 O:Si 原子比的 SiO_{0.4}/C 复合材料表现出较高的可逆储锂容量和最优的循环性能. 其初始可逆容量为 1636 mAh/g, 首周库仑效率为 70%; 以 1000 mA/g 的电流密度循环 200 周后, 仍能够保持 75% 的初始容量, 显示出良好的应用前景.

参考文献

- 1 Liu X H, Zhong L, Huang S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 2012, 6: 1522–1531
- 2 Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nat Mater*, 2010, 9: 353–358
- 3 Wu H, Chan G, Choi J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 309–314
- 4 Chen Y, Qian J, Cao Y, et al. Green synthesis and stable Li-storage performance of FeSi₂/Si@C nanocomposite for lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 3753–3758
- 5 Choi J A, Kim D W, Bae Y S, et al. Electrochemical and interfacial behavior of a FeSi(2.7) thin film electrode in an ionic liquid electrolyte. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 9818–9823
- 6 Bang B M, Lee J-I, Kim H, et al. High-performance macroporous bulk silicon anodes synthesized by template-free chemical etching. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 878–883
- 7 Wu H, Cui Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today*, 2012, 7: 414–429
- 8 Zhu J, Gladden C, Liu N, et al. Nanoporous silicon networks as anodes for lithium ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 440–443

- 9 Choi N-S, Yew K H, Kim H, et al. Surface layer formed on silicon thin-film electrode in lithium bis(oxalato) borate-based electrolyte. *J Power Sources*, 2007, 172: 404–409
- 10 Yu C J, Li X, Ma T, et al. Silicon thin films as anodes for high-performance lithium-ion batteries with effective stress relaxation. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 68–73
- 11 Liu W R, Yen Y C, Wu H C, et al. Nano-porous SiO/carbon composite anode for lithium-ion batteries. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 1643–1649
- 12 Yang J, Takeda Y, Imanishi N, et al. SiO_x-based anodes for secondary lithium batteries. *Solid State Ion*, 2002, 152-153: 125–129
- 13 Miyachi M, Yamamoto H, Kawai H, et al. Analysis of SiO anodes for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A2089–A2091
- 14 Kim T, Park S, Oh S M. Solid-state NMR and electrochemical dilatometry study on Li⁺ uptake/extraction mechanism in SiO electrode. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A1112–A1117
- 15 Jeong G, Kim J H, Kim Y U, et al. Multifunctional TiO₂ coating for a SiO anode in Li-ion batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 7999–8004
- 16 Wang J, Zhao H, He J, et al. Nano-sized SiO_x/C composite anode for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 4811–4815
- 17 Jeong G, Kim Y U, Krachkovskiy S A, et al. A nanostructured SiAl_{0.2}O anode material for lithium batteries. *Chem Mater*, 2010, 22: 5570–5579
- 18 Lee J-I, Lee K T, Cho J, et al. Chemical-assisted thermal disproportionation of porous silicon monoxide into silicon-based multicomponent systems. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2767–2771
- 19 Lee J I, Choi N S, Park S. Highly stable Si-based multicomponent anodes for practical use in lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7878–7882
- 20 Park C M, Choi W, Hwa Y, et al. Characterizations and electrochemical behaviors of disproportionated SiO and its composite for rechargeable Li-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 4854–4860
- 21 Chang W S, Park C M, Kim J H, et al. Quartz (SiO₂): A new energy storage anode material for Li-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6895–6899
- 22 Chen Z, Zhou M, Cao Y, et al. *In situ* generation of few-layer graphene coatings on SnO₂-SiC core-shell nanoparticles for high-performance lithium-ion storage. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 95–102
- 23 Nagao Y, Sakaguchi H, Honda H, et al. Structural analysis of pure and electrochemically lithiated SiO using neutron elastic scattering. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1572–A1575
- 24 Hatchard T D, Dahn J R. *In situ* XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A838–A842
- 25 Kim J H, Sohn H J, Kim H, et al. Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 170: 456–459

Li-storage performance of SiO_x/C composite with different O/Si atom ratios

CHEN Yao, ZENG Shi & AI XinPing

Hubei Key Laboratory of Electrochemical Power Sources, College of Chemistry & Molecule Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China

SiO_x composites have received great attention as an alternative anode for high capacity and safer Li-ion batteries because of its low cost, high Li-storage capacity and long-term cyclability. To investigate the influence of O/Si atom ratio on the electrochemical performance of SiO_x anode, we prepared three SiO_x/C composites in this work, in which *x* are 0.20, 0.40 and 0.63, respectively, by a direct ball milling of Si and SiO₂ powders, and compared the electrochemical Li-storage behaviors of these composites in organic electrolyte. The experimental results showed that as the O/Si atom ratio increased from 0.20 to 0.63, the cycling stability of the SiO_x/C composites was not improved synchronously. EIS measurements confirmed that the excessively higher O/Si atom ratio would result in a superabundant amount of inactive buffering matrix including Li₂O and lithium silicates, which not only decrease the electronic conductivity of the SiO_x/C composites, but also frustrate the Li⁺ transport between the electrolyte and the active Si phase. As a result, the SiO_{0.4}/C composite with a moderate O/Si atom ratio exhibits a high Li-storage capacity of 1636 mAh/g and an excellent cyclability with 75% capacity retention after 200 cycles at a high charge/discharge rate of 1000 mA/g, showing a great promise for battery applications.

lithium-ion battery, anode, SiO_x/C composite, O/Si atom ratio

doi: 10.1360/972013-768