

Pickering 乳液法制备 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 及其 电化学性能研究

刘凤霞, 李雨霏, 魏 炜, 黄 杰, 许晓飞, 刘志军*

(大连理工大学化工学院, 智能材料化工前沿科学中心, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 硅基负极在 LIB 充放电循环中的巨大体积膨胀以及较低的 e^- 、 Li^+ 电导率限制了其进一步发展。提出了一种高效且快速的 Pickering 乳液油相扩散法一步合成胶囊结构的 $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 复合微球。乳液油相作为牺牲层构筑了微球的空心结构, 为内部包埋的 SiO_x 体积膨胀提供了缓冲空间。通过高温碳化和额外碳掺杂制备了复合微球的导电碳球壳 ($\text{SiO}_x/\text{G}@C$), 旨在提高负极材料活性单元的导电性。结果表明, Pickering 乳液油相扩散法具有操作耗时短、工艺过程简单、技术适应性强等显著优点, 可为新型硅基锂离子电池负极材料的设计和产业化制备提供新的选择。

关键词: 锂离子电池; Pickering 乳液; 硅基负极; 胶囊结构

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0182-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.032

Preparation of $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ by Pickering emulsion method and study on its electrochemical performance

LIU Feng-xia, LI Yu-fei, WEI Wei, HUANG Jie, XU Xiao-fei, LIU Zhi-jun*

(Frontier Science Center for Smart Materials Chemical, State Key Laboratory of Fine Chemicals,
School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Commercial application and development of Si-based anode are limited by its huge volume expansion in LIB charge/discharge cycles and the low conductivity of e^- and Li^+ . Herein, an efficient and rapid oil phase diffusion method on Pickering emulsion is proposed to fabricate in one step $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ composite microspheres with capsule structure. The emulsion-oil phase is used as a sacrificial layer to construct the hollow structure of the microspheres, which provides a buffer space for the volume expansion of the internally embedded SiO_x . The conductive carbon spherical shells for the composite microspheres ($\text{SiO}_x/\text{G}@C$) are prepared through high-temperature carbonization and additional carbon doping, aiming to improve the electrical conductivity of the active unit of the anode material. It is verified that the oil phase diffusion method on Pickering emulsion proposed in this study has the significant advantages of low operation time spent, simple process, and strong technology adaptability, which can provide a new option for the design and industrialization of new silicon-based lithium-ion battery anode materials.

Key words: lithium-ion battery; Pickering emulsion; silicon-based anode; capsule structure

随着锂离子电池成为新能源汽车如电动汽车 (EV) 和混合动力汽车 (HEV) 动力来源的普遍选择, 往往要求其具有高能量密度和高功率密度, 但前商业化应用的石墨负极具有低的理论比容量 (372 mAh/g)^[1], 无法满足高容量锂电池的性能需求。 SiO_x 作为锂离子电池负极材料极受关注。作为锂离子电池负极, 氧化亚硅 (SiO_x) 具有较高的理论比容量 (约 2200 mAh/g)^[2] 和合适的充电 (脱锂) 电位 ($<0.5 \text{ V}$)^[3]。 SiO_x 在首次充放电循环过程中会生成有助于可逆容量的 Li-Si 合金, 减少 Si 体积膨胀的硅酸锂和 LiO_2 , 并增强 Li^+ 的扩散。然而, SiO_x 在 LIB 充放电过程中依然具有较低的 Li^+/e^- 电

导率和较大的体积变化 (约 200%)^[4]。此外, 硅酸锂和 LiO_2 形成的不可逆性、不稳定的固体电解质界面 (SEI) 的反复形成和消解会造成电解液中 Li^+ 的不断消耗, 导致 LIB 库伦效率降低、容量快速衰减, 严重限制了 SiO_x 基负极的进一步发展。

近年来, 人们在 SiO_x 负极的结构设计 (尺寸缩减^[5]、多孔化^[6]) 和表面包覆 (SiO_x 表面金属氧化物包覆^[7]、 $\text{SiO}_x@C$ 复合结构^[8]) 等方面进行了大量研究。然而, 特殊的 SiO_x 结构设计导致材料成本的急剧增加; SiO_x 的金属掺杂和包覆存在技术限制。出于电池安全和重量考虑, 负极材料通常要求较低的金属载量。目前, $\text{SiO}_x@C$ 复合化是 SiO_x 负极电化

收稿日期: 2024-03-29; 修回日期: 2024-12-04

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (DUT22LAB604)

作者简介: 刘凤霞 (1976-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为绿色低碳过程装备, liufx@dlut.edu.cn; 刘志军 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为绿色低碳过程装备, 通讯联系人, liuzj@dlut.edu.cn。

学性能提升方法中研究和应用最广泛的策略, SiO_x 和碳的复合可有效提升材料的导电性, 而具有蛋黄或胶囊结构的 $\text{SiO}_x@C$ 复合微球还可为 SiO_x 的体积膨胀提供充足的缓冲空间, 因而具有广阔地发展前景。

基于此, 笔者提出了一种 Pickering 乳液油相扩散法, 一步合成了胶囊结构的 $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 复合微球。以碳/纤维素纳米晶稳定的水包油型(O/W型) Pickering 乳液为软模板, 使用乙醇-水溶液为乳液油相扩散的扩散介质, 待油相充分扩散沉淀形成 $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 复合微球。将 $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 微球进一步碳化处理以制备最终的 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 复合 LIB 负极材料。 SiO_x 在充放电过程中的体积膨胀可以被微囊的中空结构有效缓冲, 碳化后得到的复合导电球壳可以显著提升负极材料的导电性。

1 实验部分

1.1 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 材料的制备

在 75°C 的水-乙醇溶液中, 用预水解的硅烷偶联剂(KH550) 搅拌 4 h 的情况下对 SiO_x 颗粒进行改性。

将 0.5 g PPO 溶解到 5 mL 对二甲苯中, 将 0.2 g 改性 SiO_x 颗粒与石墨(质量比为 3:1) 超声分散至上述 PPO/对二甲苯溶液中形成 Pickering 乳液的油相。将 0.05 g 的 CNC、1.25 g 的 NaCl 与 0.05 g Super P 导电炭黑(C) 超声分散 5 min 至 50 mL 去离子水中, 形成 Pickering 乳液的水相。用均质机在 15 000 r/min 下乳化水相和油相混合液 1 min, 最终得到 Pickering 乳液。将 Pickering 乳液分散至 1 000 mL 的水-乙醇混合液中, 静置后得到 $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 复合微球沉淀并将其收集干燥。 $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 微囊在 N_2 环境中进行 700°C 碳化 3 h 得到 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 复合微囊。

1.2 极片制备与电池组装

将制备的 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 复合负极材料、Super P 导电炭黑以及粘结剂(PAA-Li) 按照 8:1:1 的质量比混合, 搅拌 10 h 使浆料充分混合之后均匀地涂覆在铜箔上, 于 70°C 的烘箱中烘干。将烘干后的极片用辊压机压实后裁成直径为 14 mm 的电极片。以上述电极片作为负极, 金属锂片为对电极, 1 mol/L LiPF_6 溶液(碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC) 混合液体积比为 1:1:1) 为电解液, 隔膜为 Celgard 2500 型号的聚丙烯微孔膜。最后在充满氩气的手套箱中进行 CR2032 型纽扣式半

电池的组装。

1.3 材料与电化学性能测试

利用光学显微镜(CX43 Olympus) 观察 Pickering 乳液的形态。通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-7610F Plus) 研究样品的形貌和内部结构。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, iN10) 和 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance) 对其化学结构进行研究。利用 200 W 单色化 Al K α 辐射的 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB XI+) 对样品的表面元素组成进行分析。利用热重分析仪(TGA, Q500) 表征样品中各组分的质量比, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率在空气中从 20~ 800°C 煅烧。电化学阻抗谱(EIS) 和循环伏安曲线(CV) 在电化学工作站 Gamry Reference 600+ 上完成测试。长循环和倍率曲线在蓝电测试平台完成恒流充放电测试, 电压范围 0~1.5 V, 循环电流为 1 C (半电池中 1 C=1 500 mA/g)^[9]。

2 结果与讨论

2.1 结构形貌表征

2.1.1 SEM 表征

$\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 乳液、复合微囊、 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 微囊扫描电镜图如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, CNC/C 纳米杂化物在油水界面处稳定吸附, 在油相液滴外围形成隔离层, 很好地避免了液滴之间的聚并, 在均匀的界面张力的作用下油相液滴呈现出规则的球形。从图 1(b)、图 1(c) 中可以看出, 由 Pickering 乳液模板所制备的 $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 复合

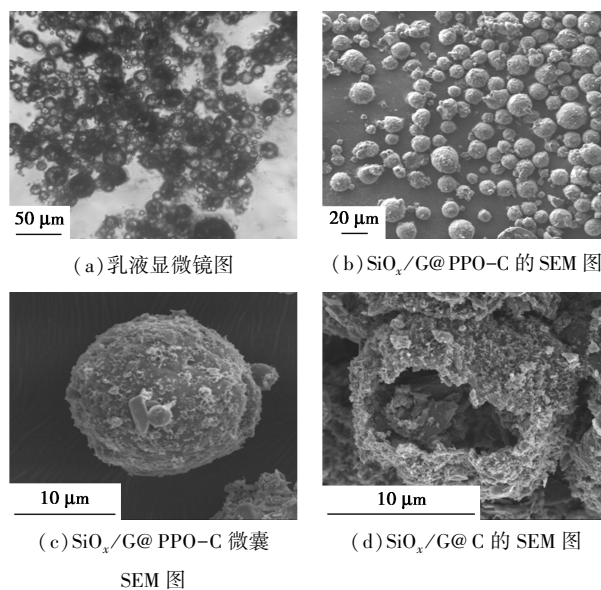
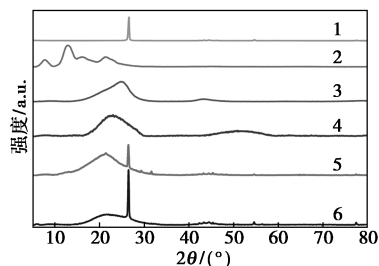


图 1 Pickering 乳液显微镜图和 $\text{SiO}_x/\text{G}@PPO-C$ 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 的扫描电镜图

微球的尺寸有所增加。微囊具有很高的球形度,微囊壳由致密的 PPO 层构成,其中嵌有大量的 C 颗粒和少量石墨颗粒。从图 1(d)中可以看出,碳化后微囊内部依然留有足够的缓冲空间来适应 SiO_x 在充放电循环中的巨大体积膨胀。

2.1.2 XRD 分析

PPO、G、碳化后的 SiO_x 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$ 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出, SiO_x 在 23° 和 52° 处出现宽峰, 归因于 SiO_x 的无定形特征, 未出现典型的 Si 晶体峰, 说明 700°C 的碳化处理不会引发 SiO_x 的歧化反应。与 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$ 相比, $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 在 23° 的峰表明碳化使 PPO 的 C 峰变宽, 同时无 52° 峰表明 SiO_x 已被 cPPO-C 微囊壳完整包覆且未出现泄露。石墨的晶体峰出现也证明了少量石墨出现在壳层。

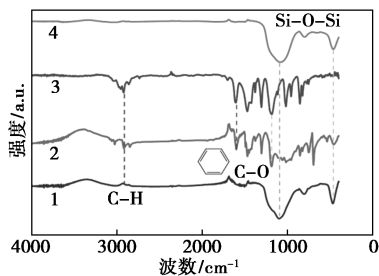


1—石墨;2—PPO;3—super P;4— SiO_x ;5— $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$;
6— $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$

图 2 各材料的 XRD 图谱

2.1.3 FT-IR 分析

SiO_x 、PPO、 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$ 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 的 FT-IR 光谱图如图 3 所示。



1— SiO_x ;2—PPO;3— $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$;4— $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$

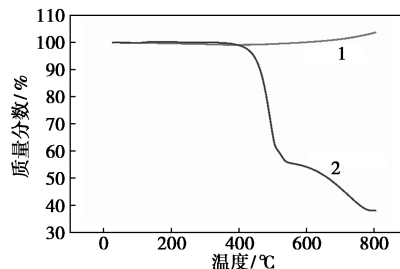
图 3 各材料的傅里叶变换红外光谱图

从图 3 中可以看出,原始 SiO_x 在 1095 、 475 cm^{-1} 处出现了主要特征峰, 归因于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的非对称拉伸、对称拉伸和弯曲振动。 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$ 在 1600 cm^{-1} 和 1190 cm^{-1} 处的特征峰对应于 PPO 中苯环 π 键伸缩振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动, 证明已成功复合。对于 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 样品, PPO-C 经碳化全部变为

无定形 C。

2.1.4 TGA 分析

SiO_x 和 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 微囊的 TGA 曲线如图 4 所示。



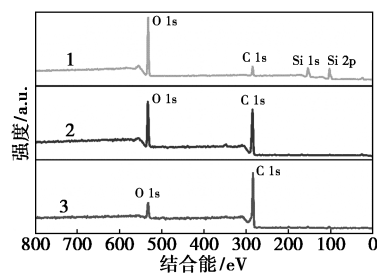
1— SiO_x ;2— $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$

图 4 SiO_x 和不同 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 热重曲线图

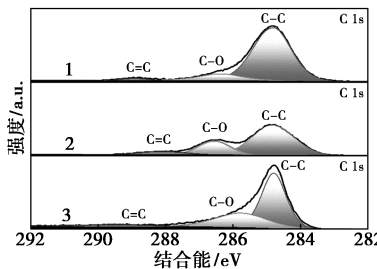
从图 4 中可以看出, 400°C 前 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 微囊样品质量的轻微下降对应于自由水分的脱附, 在温度超过 400°C 之后微囊的质量迅速下降, 失重温度区间主要在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 之间, 表明微囊外壳开始发生热降解。在 $600\sim 800^\circ\text{C}$, 微囊的失重速率变缓, 对应石墨的热解失重^[10]。 800°C 后微囊内 C 失重完全, 曲线不再下降。 SiO_x 的 TGA 曲线出现了 2 个阶段: $200\sim 400^\circ\text{C}$ 的下降对应于吸附水的失重; 400°C 之后的上升对应于少量 SiO_x 的氧化。根据 TGA 分析结果, $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 样品中的 SiO_x 的质量分数分别确定为 38.02%, 经计算 PPO 在碳化过程中失重大约 65%。

2.1.5 XPS 分析

通过 XPS 进一步检测了 SiO_x 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$ 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 的表面组成, 结果如图 5 所示。



(a) XPS 总谱



(b) C 1s XPS 高分辨率谱图

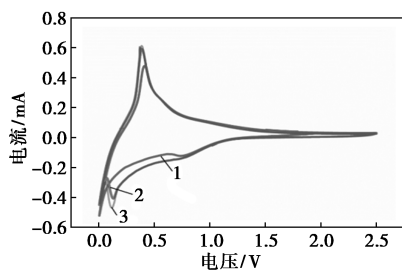
1— SiO_x ;2— $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$;3— $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$

图 5 SiO_x 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{PPO}-\text{C}$ 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C}$ 的 XPS 谱图

从图 5(a) 中可以看出, 与 SiO_x 相比, $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 、 $\text{PPO}-C$ 和 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 的 $\text{Si } 1s, 2p$ 峰几乎没有, 表明微囊 C 壳对 SiO_x 完好封装。除此之外碳化处理使 $C 1s$ 含量进一步增加。从图 5(b) 中可以看出, SiO_x 的 $C 1s$ 拟合成 284.8、286.0 eV 和 288.5 eV 处的 3 个主峰, 分别对应 $C-C$ 、 $C-O$ 和 $C=O$, 而 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 样品在 289.7 eV 处的拟合峰对应于 $O=C-O$ ^[11]。与 SiO_x 相比, $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 样品的 $C-C$ 比例增加, $C-O$ 比例下降, 这也对应碳化过程中部分 PPO 向无定型碳的转化。

2.2 电化学性能测试

为了研究 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 样品在充放电循环中的氧化还原行为, 进行了循环伏安曲线测试, 结果如图 6 所示。



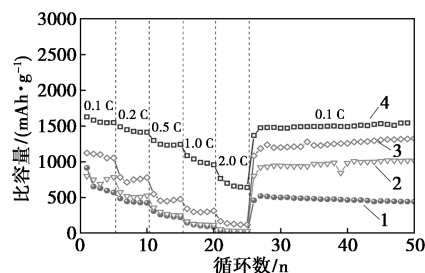
1—第 1 圈; 2—第 2 圈; 3—第 3 圈

图 6 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 的循环伏安曲线

从图 6 中可以看出, 在 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 样品的第 1 圈 CV 循环曲线中, 0.8 V 处的还原峰归因于 SEI 膜的产生^[12], 该峰在随后的 CV 循环中消失, 证明所形成的 SEI 膜比较稳定。另外, 0.4 V 的氧化峰对应于 Li_xSi 相的脱锂过程, 而 0.2 V 的还原峰对应于 Li_xSi 相的形成(嵌锂过程)^[13-14]。接近重叠的 CV 曲线表明 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 样品的氧化还原过程具有良好的可逆性, 脱嵌锂过程稳定, 活性材料动力学活化过程迅速。CV 比较结果证明了 $\text{SiO}_x/\text{G}@C$ 负极更为优秀的电化学性能, 这归功于 Li^+/e^- 传导能力的增强、 SiO_x 体积膨胀的有效缓冲以及 SiO_x 与电解液的充分隔离。

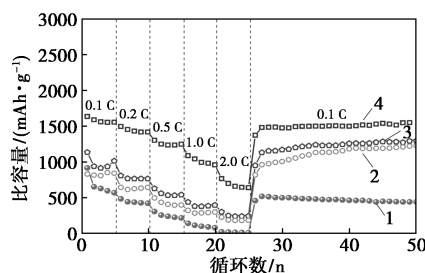
纯 SiO_x 负极和不同 SiO_x 与 G 质量比 [$m(\text{SiO}_x) : m(\text{G})$] 为 3:1、1:1、1:3 分别记为 $\text{SiO}_x/\text{G}@C 1, 2, 3$]、不同 PPO 质量 (0.5、0.7、0.9 g) 微囊负极在不同倍率下的放电比容量如图 7 所示。

从图 7 中可以看出, 与 SiO_x 相比, 各样品的容量都有所提高, 表明微囊的包覆和石墨掺杂成功提升了活性材料的比容量。随着石墨比例增加, 活性材料容量下降, 这归因于石墨较低的理论比容量。



1— SiO_x ; 2— $\text{SiO}_x/\text{G}@C 1$; 3— $\text{SiO}_x/\text{G}@C 2$; 4— $\text{SiO}_x/\text{G}@C 3$

(a) 不同 SiO_x 与 G 质量比



1— SiO_x ; 2—PPO-0.5; 3—PPO-0.7; 4—PPO-0.9

(b) 不同 PPO 质量

图 7 样品倍率曲线

而随着 PPO 质量的增加, C 层变厚使 Li^+ 、 e^- 传递路径变长, 容量也逐渐下降。

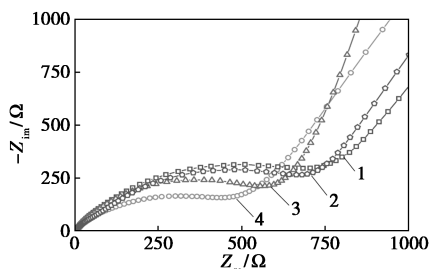
不同样品倍率性能数据如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 在 0.1 C 倍率下, 随着样品石墨含量增加, 首圈放电容量逐渐下降, 首圈容量保持率先上升后下降, 但 $\text{SiO}_x/\text{G}@C 1$ 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@C 2$ 差别不大。在 2.0 C 的倍率下(第 25 圈时), $\text{SiO}_x/\text{G}@C 1$ 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@C 2$ 、 $\text{SiO}_x/\text{G}@C 3$ 容量保持率分别为 39.33%、10.69%、3.5%。随着石墨比例增加, 复合微囊容量保持率逐渐下降, 高电流耐受力下降, 这归因于石墨的缓慢的嵌锂动力学和低的工作电位, 导致锂来不及嵌入石墨而是以锂枝晶的形式沉积在石

表 1 不同样品倍率性能数据

样品	$m(\text{SiO}_x) : m(\text{PPO}) / m(\text{G})$	首圈放电容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	首圈容量保持率/%	第 25 圈放电比容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$	第 50 圈放电比容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$
SiO_x	—	915.26	71.26	17.16	443.13
$\text{SiO}_x/\text{G}@C 1$	3:1	1627.72	97.23	640.37	1543.07
$\text{SiO}_x/\text{G}@C 2$	1:1	1123.11	98.84	120.21	1327.42
$\text{SiO}_x/\text{G}@C 3$	1:3	800.03	93.75	28.85	1014.76
PPO-0.5	3:1	1627.72	97.23	640.37	1543.07
PPO-0.7	3:1	1132.08	82.77	248.02	1290.21
PPO-0.9	3:1	829.05	98.31	188.63	1225.00

墨表面^[15]。而随着 PPO 质量的增加,微囊壳层厚度增加,导致第 25 圈的容量保持率有所下降,分别为 39.33%、21.90%、22.68% (皆高于此时 SiO_x 的容量保持率 1.87%)。当电流密度恢复到 0.1 C 后 (第 50 圈时),样品石墨比例增加时,容量保持率有所上升,分别为 94.84%、118.16%、126.75%。样品 PPO 质量增加时,容量保持率有所上升,分别为 94.84%、113.96%、147.77% (皆高于此时 SiO_x 的容量保持率 48.41%)。证明 SiO_x/G@C 负极的导电外壳碳层和内层石墨都可有效保护 SiO_x,从而保证其在高电流密度下仍具有优秀的容量可逆性。

SiO_x 和 SiO_x/G@C 阻抗图如图 8 所示。低频区的直线代表了锂离子扩散阻抗 *w*,中频区的曲线半圆与电荷传递阻抗 *R_{ct}* 有关,超高频部分的阻抗曲线与横轴相交部分代表了欧姆内阻 *R_s*。从图 8 中可知,纯 SiO_x 负极和 SiO_x/G@C 1、2、3 负极的 *R_{ct}* 分别确定为 606.9、575.3、521.7 Ω 和 450.2 Ω。复合微囊提高了 SiO_x 的电导率,并随着石墨比例增加,复合材料的阻抗逐渐减小。

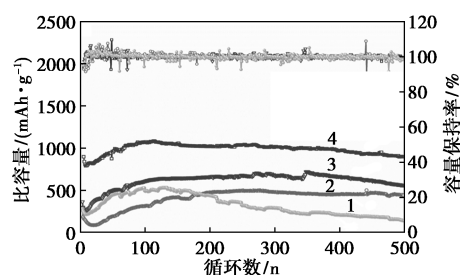


1—SiO_x; 2—SiO_x/G@C 3; 3—SiO_x/G@C 2; 4—SiO_x/G@C 1

图 8 SiO_x 和 SiO_x/G@C 阻抗图

纯 SiO_x 负极和不同 SiO_x/G@C 微囊负极的长循环性能如图 9 所示。

从图 9 中可以看出,所有样品的放电比容量均呈现先下降再上升的变化趋势,反映出 SiO_x 在初始循环过程中的电化学活化行为。在 500 圈充-放电



1—SiO_x; 2—SiO_x/G@C 3; 3—SiO_x/G@C 2; 4—SiO_x/G@C 1

图 9 SiO_x 和 SiO_x/G@C 长循环曲线

循环后,纯 SiO_x 负极的放电比容量由初始的 389.16 mAh/g 降低到 140.39 mAh/g,容量保持率仅为 36.07%。相比之下, SiO_x/G@C 微囊负极呈现出更佳的长循环充-放电稳定性。以性能最佳的 SiO_x/G@C 1 微囊负极为例,其在 500 圈充-放电循环后的放电比容量仍为 898.47 mAh/g,容量保持率高达 99.95%,再次验证了 SiO_x/G@C 的微囊结构在提升负极电化学性能方面的优越性。石墨比例增加使得活性材料比容量下降,500 圈时分别为 559、443 mAh/g,但相应的材料容量保持率提高 153.84%、239.4%,与倍率性能结果相似。

不同的工艺方法过程及其对 SiO_x 基负极材料性能的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出,对于碳化之前前驱体材料的制备,所提出的 Pickering 乳液油相扩散法所需的过程时间较短,且该工艺方法不需要昂贵的辅助生产设备和复杂严苛的制备条件,具有高效快捷、操作简单等显著特点。在 500 次充放电循环后,所制备的 SiO_x/G@C 微囊负极在 1.0 C (1.5 A/g) 的高电流密度下仍然保持了较高的放电比容量及容量保持率,同样显示了工艺的技术优势。另外, Pickering 乳液油相扩散法可根据不同的技术需求来设计乳液的组成和配比,以制备具有不同外壳材料和内容物的功能性复合微囊,具有极强的技术适应性。

表 2 Si 基材料不同工艺及其电化学性能对比

方法	材料	工艺耗时/h	电流强度	循环数	比容量/(mAh·g ⁻¹)	容量保持率/%	参考文献
机械混合	SiO/NPC		1 A·g ⁻¹	200	847.00	98.00	[16]
水凝胶	LHGF/SiO	6.0	0.1 A·g ⁻¹	120	742.85	79.00	[13]
气相沉积、机械混合	d-SiO/C@NCNBs	12.2	0.1 C	100	1043.00	104.00	[17]
多孔化、水凝胶	p-SiO@C	9.0	0.5 A·g ⁻¹	300	777.10	38.00	[18]
Pickering 乳液	SiO _x /G@C	2.0	1.5 A·g ⁻¹	500	898.47	99.95	本文

3 结论

利用 Pickering 乳液油相扩散法制备 SiO_x/G@C

C[碳化聚苯醚-Super P 导电炭黑(C)]复合微胶囊。乳液油相 PX 作为牺牲层为 SiO_x 提供体积膨胀空间, PPO 作为微囊壳层束缚活性材料, 无定形 C

作为导电颗粒增强复合微囊导电性,微囊经碳化后形成的碳层提高了微囊的导电性并形成了稳定的 SEI 膜,可逆容量、循环寿命和倍率性能都得到了显著的提高。优化后的 $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C} 1$ 具有 898.93 mAh/g 的可逆容量,在 1.0 C 的倍率下循环 500 圈后容量保持率为 99.95%,倍率测试中在 2.0 C 倍率下仍保持有 39.33% 的容量,电流恢复到 0.1 C 时容量保持率增加到 94.84%。此外,在 Pickering 乳液上的油相扩散方法工艺简单、技术适用性强,为先进硅基 LIB 阳极的结构设计和工业化提供了新的方法。

参考文献

- [1] Goriparti S, Miele E, DE Aangelis F, *et al.* Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257: 421–443.
- [2] Xia M, Yi-Ran L, Xiong X, *et al.* Enhancing the electrochemical performance of micron-scale $\text{SiO}@ \text{C}/\text{CNTs}$ anode via adding piezoelectric material BaTiO_3 for high-power lithium ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 800: 116–124.
- [3] Liang B, Liu Y, Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 469–490.
- [4] Ko M, Oh P, Chae S, *et al.* Considering critical factors of Li-rich cathode and Si anode materials for practical Li-ion cell applications [J]. *Small*, 2015, 11(33): 4058–4073.
- [5] Ryu J, Hong D, Lee H W, *et al.* Practical considerations of Si-based anodes for lithium-ion battery applications [J]. *Nano Research*, 2017, 10(12): 3970–4002.
- [6] Liu W R, Yen Y C, Wu H C, *et al.* Nano-porous SiO/carbon composite anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(9): 1643–1649.
- [7] Zhou M, Gordin M L, Chen S, *et al.* Enhanced performance of $\text{SiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite as an anode for rechargeable Li-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 28: 79–82.
- [8] 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.
- [9] Huang J, Li Z, Liu F, *et al.* Preparation of micron-sized silicon monoxide (SiO_x)@ carbon nanotube (CNT)/polymethyl methacrylate (PMMA) composite capsules as Li-ion battery anodes via a novel pickering emulsion template method [J]. *Powder Technology*, 2023, 430: 118911.
- [10] Farivar F, Lay Yap P, Karunakaran R U, *et al.* Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials; Effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters [J]. *C*, 2021, 7(2): 41.
- [11] Zeng S Z, Zeng X, Tu W, *et al.* Facile and tailored synthesis of ultra-high-surface-area clews of carbon nanobelts for high-rate lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(44): 23209–23220.
- [12] Tian M, Liao Y, Wang R. Engineering a superwetting thin film nanofibrous composite membrane with excellent antifouling and self-cleaning properties to separate surfactant-stabilized oil-in-water emulsions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 596: 117721.
- [13] Ge J, Tang Q, Shen H, *et al.* Low-temperature fabrication of porous SiO with carbon shell for high-stability lithium ion battery [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 12507–12516.
- [14] Hu G, Zhong K, Yu R, *et al.* Enveloping SiO_x in N-doped carbon for durable lithium storage via an eco-friendly solvent-free approach [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(26): 13285–13291.
- [15] 廖雅贇, 周峰, 张颖曦, 等. 锂离子电池快充石墨负极材料研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(1): 130–142.
- [16] Peng M, Qiu Y, Zhang M, *et al.* Improved electrochemical performance of SiO -based anode by N, P binary doped carbon coating [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145060.
- [17] Zhong J, Wang T, Wang L, *et al.* A silicon monoxide lithium-ion battery anode with ultrahigh areal capacity [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 50.
- [18] Zeng S Z, Niu Y, Zou J, *et al.* Green and scalable preparation of disproportionated SiO anode materials with cocoon-like buffer layer [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 466: 228234. ■
- [13] De Guzman M R, Ang M B M Y, Yeh Y L, *et al.* Improved pervaporation efficiency of thin-film composite polyamide membranes fabricated through acetone-assisted interfacial polymerization [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, 165: 375–385.
- [14] Zhou Z, Wang Q, Qin Y, *et al.* Internal concentration polarization in the polyamide active layer of thin-film composite membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(14): 5999–6007.
- [15] Hoseinpour H, Peyravi M, Nozad A, *et al.* Static and dynamic assessments of polysulfonamide and poly (amide-sulfonamide) acid-stable membranes [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 67: 453–466.
- [16] 衣刚, 陈亦力, 李锁定等. 基膜对纳滤与反渗透复合膜的影响 [J]. *水处理技术*, 2022, 48(12): 1–5, 12.
- [17] Verbeke R, Gomez V, Vankelecom I F J. Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 72: 1–15.
- [18] Zhao Y, Dai L, Zhang Q, *et al.* Chlorine-resistant sulfochlorinated and sulfonated polysulfone for reverse osmosis membranes by coating method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 541: 434–443.
- [19] Glater J, Hong S, Elimelech M. The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane [J]. *Desalination*, 1994, 95(3): 325–345.
- [20] Wang J, Li S L, Guan Y, *et al.* Novel RO membranes fabricated by grafting sulfonamide group: Improving water permeability, fouling resistance and chlorine resistant performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119919.
- [21] 张家恒, 刘逸, 李俊俊, 等. 1 种复合纳滤膜的性能及其耐氯性研究 [J]. *水处理技术*, 2018, 44(12): 76–80. ■

(上接第 181 页)