

Ein Si@SiO_x/C-Nanokomposit als Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien mit hoher Speicherleistung**

Yong-Sheng Hu,* Rezan Demir-Cakan, Maria-Magdalena Titirici,* Jens-Oliver Müller, Robert Schlögl, Markus Antonietti und Joachim Maier*

Wiederaufladbare Lithiumionenbatterien sind Schlüsselkomponenten für tragbare elektronische Geräte. Aufgrund der raschen Entwicklung dieser Geräte steigt auch die Nachfrage nach Lithiumionenbatterien mit hohen Energiedichten und langen Lebensdauern. Lithiumionenbatterien mit hoher Energiedichte benötigen ein Elektrodenmaterial mit hoher Speicherkapazität und Coulomb-Effizienz. Graphit und LiCoO₂, die gewöhnlich in solchen Batterien verwendet werden, erreichen typischerweise Coulomb-Effizienzen über 90 %, weisen aber relativ niedrige Kapazitäten auf (372 bzw. 145 mA h g⁻¹).^[1–5] Im vergangenen Jahrzehnt wurden verschiedene Anodenmaterialien mit höherer Speicherkapazität und thermischer Stabilität vorgeschlagen, um die in kommerziellen Lithiumionenbatterien verwendeten Graphitmaterialien zu ersetzen. Dabei hat Silicium großes Interesse geweckt, da es die größte theoretische Kapazität (Li_{4.4}Si, ca. 4200 mA h g⁻¹) aller bekannten Materialien hat, billig verfügbar ist und sicherer als Graphit ist (Si weist ein etwas höheres Plateau des elektrischen Potentials auf (Abbildung S1); außerdem ist das mit Lithium versetzte Silicium stabiler in typischen Elektrolyten als lithiumversetzter Graphit^[6]).

Der praktischen Anwendung von Siliciumpulver als Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien stehen allerdings noch zwei Hauptprobleme entgegen: die geringe elektrische Leitfähigkeit und die großen Volumenänderungen bei der Insertion und Extraktion von Lithium. Dies schlägt sich in einer schlechten Wiederaufladbarkeit nieder.^[7–20] Diesen Problemen sollte durch eine Verringerung der Partikelgröße begegnet werden.^[7,8a,b] Hierzu wurden dünne Filme auf Siliciumbasis oder Siliciumlegierungen,^[9,10,20] Siliciumdispersionen

(in einer aktiven oder inaktiven Matrix)^[11–19] oder eine Kohlenstoffbeschichtung sowie verschiedene Elektrolytsysteme eingesetzt.^[15,20] Viele Gemische aus aktiven und inaktiven Komponenten wurden getestet, wobei die inaktive Komponente die Rolle eines strukturellen Puffers übernimmt, der die großen Volumenänderungen des aktiven Silicium auffängt und den Verschleiß der Elektroden verringert.^[11–19] Jüngst zeigte sich, dass Anoden aus Silicium-Kohlenstoff-Gemischen die Vorteile von Kohlenstoff (hohe Zahl von Ladungszyklen) und Silicium (hohe Lithiumspeicherkapazität) verbinden und die elektrochemischen Eigenschaften der Anode für Lithiumionenbatterien insgesamt verbessern.^[8c,9b,11–13,15–17] Beispielsweise synthetisierten Wilson et al. nanodispersiertes Silicium in Kohlenstoff durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und erhielten eine reversible Kapazität um 500 mA h g⁻¹.^[11] Yoshio und Mitarbeiter berichteten, dass Silicium, welches durch thermische Gasphasenabscheidung (TVD) mit Kohlenstoff beschichtet wurde, eine bessere Zyklencharakteristik aufweist als konventionelle Siliciumanoden.^[12] Guo et al. erhielten Nanokomposite aus Silicium und amorphem Kohlenstoff durch einen Pyrolyseprozess mit Polyvinylalkohol (PVA) als Kohlenstoffquelle.^[13b] Kohlenstoffbeschichtete Siliciumnanokomposite mit hoher Kapazität und Coulomb-Effizienz wurden auch von Liu et. al durch Spraypyrolyse hergestellt.^[13c]

Als Alternative zu all diesen aufwendigen Hochtemperaturverfahren beschreiben wir hier eine neue, einfache und nachhaltige Methode für die Beschichtung von Siliciumnanopartikeln: Durch hydrothermales Carbonisieren von Zuckern wird in einem Verfahrensschritt eine dünne Schicht von SiO₂ und Kohlenstoff aufgebracht. Diese Si@SiO_x/C-Nanokomposite weisen eine Kern-Schale-Struktur auf, die in situ durch elektrochemische Erzeugung einer passivierenden Schicht weiter modifiziert wird, und zeigen eine bemerkenswerte Lithiumspeicherungsleistung, die in einer hohen reversiblen Speicherkapazität (ca. 1100 mA h g⁻¹), einer ausgezeichneten Zyklenleistung und einer hohen Umsatzrate zum Ausdruck kommt.

Das hydrothermale Carbonisieren (HTC) ist eine Herstellungsmethode für hydrophile Kohlenstoffmaterialien aus wasserlöslichen Kohlenhydraten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (180–200 °C) in Autoklaven.^[21] Nach einem vereinfachten Reaktionsmechanismus für die Bildung von Kohlenstoffstrukturen wird im ersten Schritt das Kohlenhydrat dehydratisiert, und die dabei entstehenden organischen Verbindungen werden im zweiten Schritt polymerisiert und anschließend carbonisiert. Die so erhaltenen Tröpfchen werden entweder direkt als sphärische Kohlenstoffpartikel genutzt oder zur Nanobeschichtung anderer

[*] Dr. Y.-S. Hu, Prof. Dr. J. Maier
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: yshu@engineering.ucsb.edu
s.weiglein@fkf.mpg.de

R. Demir-Cakan, Dr. M.-M. Titirici, Prof. Dr. M. Antonietti
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Wissenschaftspark Golm, 14424 Potsdam (Deutschland)
E-Mail: Magdalena.Titirici@mpikg.mpg.de

Dr. J.-O. Müller, Prof. Dr. R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

[**] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft und dem ENERCHEM-Netzwerk sowie G. Götz, M. Konuma und A. Schulz für die technische Unterstützung und den Gutachtern für wertvolle Anmerkungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Strukturen verwendet.^[22] Hier wurde der nachwachsende Rohstoff Glucose als Kohlenstoffquelle ausgewählt, und Siliciumnanopartikel (20–50 nm, Abbildung S2) dienten als Si-Quelle. Der Beschichtungsprozess ist in Abbildung S3 schematisch illustriert. Bei den Hydrothermalbedingungen entsteht neben der Kohlenstoffbeschichtung eine wenige Nanometer dicke Siliciumoxidschicht (SiO_x) auf der Oberfläche der Siliciumnanopartikel. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA; Abbildung S4) der Probe zeigt in guter Übereinstimmung mit der Elementaranalyse einen Kohlenstoffanteil von ca. 25 Gew.-%. Die Röntgenbeugungsmuster des $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits (Abbildung 1a) und der reinen

515 cm^{-1} (für die transversale optische Mode) durch einen Quantisierungseffekt der Phononen^[23] und/oder durch einen Maskierungseffekt verursacht werden. Dies impliziert, dass die Si-Nanopartikel durch eine Schicht aus amorphem SiO_x und eine Kohlenstoffschicht bedeckt sind. Das Raman-Spektrum des $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits zeigt die charakteristischen breiten D- und G-Banden für amorphes Kohlenstoff bei 1360 und 1590 cm^{-1} . Das große Verhältnis I_D/I_G deutet auf einen geringen Graphitisierungsgrad hin.

Abbildung 2a (und Abbildung S6) zeigt TEM-Bilder der gleichförmigen sphärischen Partikel des $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits mit einem durchschnittlichen Durchmesser um

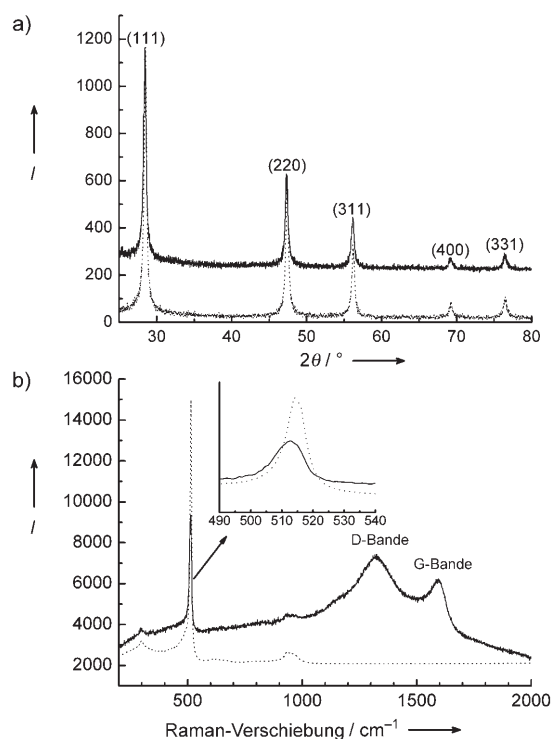


Abbildung 1. Röntgenbeugungsmuster (a) und Raman-Spektren (b) der Siliciumnanopartikel vor und nach der Beschichtung mit Kohlenstoff.

Si -Nanopartikel sind identisch, was darauf hindeutet, dass sich beim hydrothermalen Carbonisieren kein kristallines SiO_x bildet. Allerdings kann eine dünne Schicht von amorphem SiO_x (3–5 nm) durch HR-TEM und FT-IR nachgewiesen werden (Abbildung S5). Mithilfe der LeBail-Methode können Kristallitgrößen von 23 bzw. 24 nm für die Si-Nanopartikel vor und nach der Kohlenstoffbeschichtung abgeleitet werden, sodass weder der Prozess des hydrothermalen Carbonisierens noch die dabei angewendeten hohen Temperaturen die Kristallitgröße nachhaltig ändern. Im Röntgenbeugungsmuster wurden keine Hinweise auf graphitischen Kohlenstoff gefunden, was auf eine amorphe Kohlenstoffbeschichtung hindeutet. In den Raman-Spektren der reinen Si-Nanopartikel und des $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits (Abbildung 1b) ist ein klarer Unterschied zu beobachten. Im Fall des $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits könnte die relativ niedrige Intensität und die Blauverschiebung der Bande bei ungefähr

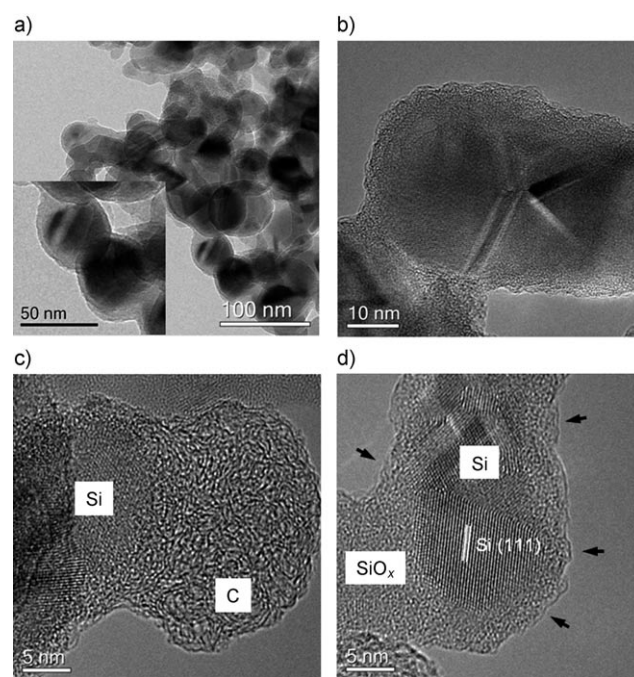


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen eines $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits, der durch hydrothermales Carbonisieren hergestellt und bei 750°C unter Stickstoff weiter carbonisiert wurde: a) Übersichtsaufnahme; die stärker vergrößerten Einschübe zeigen einheitliche sphärische Partikel; b) die HR-TEM-Aufnahme zeigt die Kern-Schale-Morphologie; c, d) Details der SiO_x - und kohlenstoffbeschichteten Si-Nanopartikel.

40 nm. Im Einschub in Abbildung 2a und in Abbildung 2b erkennt man die Kern-Schale-Struktur dieser Partikel. Die Dicke der kompletten Schale (SiO_x und C) beträgt ungefähr 10 nm, und der Kerndurchmesser von 30–40 nm ist vergleichbar mit der Größe der reinen Siliciumnanopartikel. In HR-TEM-Bildern (Abbildung 2b–d) ist zu erkennen, dass die Schale der Siliciumnanopartikel aus einer Schicht Siliciumoxid und einer Kohlenstoffschicht variierender Dicke zusammengesetzt ist. Kurze, stark gebogene Graphenschichten wurden auf der Oberfläche aller Partikel beobachtet (Pfeile in Abbildung 2d). Das ursprüngliche Siliciumpulver besteht aus Agglomeraten von Nanopartikeln. Bei der Beschichtung kann es zu einer ungleichmäßigen Belegung mit SiO_x und Kohlenstoff führen, da die Partikel während des hydrothermalen Carbonisierens nicht perfekt dispergiert werden können. Die Partikel sind in diesen Agglomeraten verbun-

den, demzufolge haben einige Si-Nanopartikel eine dickere Kohlenstoffbeschichtung (Abbildung 2b,c) als andere (Abbildung 2d). In Abbildung 2d wird ersichtlich, dass der Kohlenstofffilm teilweise sehr dünn ist und nur aus 1–3 Graphenschichten besteht. Zusammenfassend belegen HR-TEM-, Raman- und FT-IR-Untersuchungen, dass Nanokomposite aus einem Siliciumkern, einer dünnen Schale aus amorphem SiO_x und einer Kohlenstoffschicht erhalten wurden. Eine solche Struktur sollte sehr interessant für die Lithiumspeicherung sein, da sie eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit mit polymerähnlicher Elastizität verbindet, um die Volumenänderungen aufzufangen.

Die Lithiumspeicherung in Si-Nanopartikel- und $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektroden wurde in unterschiedlichen Elektrolyten untersucht. Abbildung 3a zeigt Kurven von galvanostatischen Entladungs-Ladungs-Zyklen bei einer Ladungsdichte von 150 mA g^{-1} und $0.05\text{--}1.00 \text{ V}$ in Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat-Lösung (EC/DMC; mit 1 M LiPF_6) mit oder ohne Vinylencarbonat (VC). Im ersten Zyklus weisen reine Si-Nanopartikel sehr hohe Entladungs- und Ladungskapazitäten von 3200 bzw. 1800 mA h g^{-1} auf, die al-

lerdings nach nur wenigen Zyklen auf 20 mA h g^{-1} absinken. Wird dem Elektrolyt VC zugesetzt, das als bestes Reagens zur Bildung passivierender Filme auf Elektrodenoberflächen gilt (insbesondere bei Kohlenstoffmaterialien^[15,20]), so zeigen Si-Nanopartikel eine etwas bessere Zyklenverhalten, aber auch unter diesen Bedingungen baut die Elektrode stark ab. Schon der nichtpassivierte $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposit zeigt in diesen Tests ein besseres Verhalten als reine Si-Nanopartikel, allerdings sinkt auch in diesem Fall die Kapazität im VC-freien Elektrolyt (Abbildung 3a,b). Dies deutet darauf hin, dass die SiO_x/C -Beschichtung auf den Si-Nanopartikeln nicht perfekt geschlossen ist. Bei Zyklen im VC-haltigen Elektrolyt zeigt die $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektrode schließlich eine ausgezeichnete Stabilität und Lebensdauer. Bei einer Ladungsdichte von 150 mA g^{-1} wird die reversible Kapazität von 1100 mA h g^{-1} erhalten, die selbst nach 60 Zyklen nicht abnimmt. Eine große irreversible Kapazität wird beim ersten Entladungs- und Beladungsprozess beobachtet; nach den ersten Zyklen verbleibt jedoch die Coulomb-Effizienz bei über 99 %. Die irreversible Kapazität in den ersten Zyklen ist ein bekanntes Phänomen für Lithiumbatterien mit Elektroden auf Siliciumbasis.^[7–10,13–16] Der anfängliche Verlust an irreversibler Kapazität wird mit der Bildung einer Schicht auf der Oberfläche der aktiven Partikel durch die Reduktion des Elektrolyts erklärt (solid electrolyte interphase, SEI); alternativ ist auch die irreversible Insertion von Lithium in den Nanokomposit zu berücksichtigen. Dieser Effekt könnte durch chemische Modifizierung der aktiven Partikel mit einer künstlichen SEI-Schicht und/oder die Vorbehandlung der aktiven Partikel mit Lithium minimiert werden.^[24]

Darüber hinaus wurde die $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektrode auch bei höheren Stromdichten be- und entladen (Abbildung 3b und S7). Dazu wurde die Stromdichte nach zunächst 60 Zyklen bei 150 mA g^{-1} in Stufen auf 1000 mA g^{-1} erhöht. Bei Stromdichten von 300 , 600 und 1000 mA g^{-1} wurden höchste stabile und reversible Kapazitäten von etwa 960 , 760 bzw. 600 mA h g^{-1} erhalten, und selbst bei 1000 mA g^{-1} zeigen die Entladungs-Beladungs-Kurven ein flaches Spannungsplateau. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Beschichtung mit SiO_x/C und VC eine wichtige Rolle in der Verbesserung der elektrochemischen Leistung von Siliciumelektroden spielt.

Die signifikant verbesserten Lithiumspeichereigenschaften der $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektrode im VC-haltigen Elektrolyt wird hauptsächlich der Bildung einer SEI auf der Oberfläche der aktiven Partikel zugeschrieben. Eine sorgfältige Betrachtung der Erstentladungskurven für alle Proben (Abbildung S8 a,b) zeigt tatsächlich gravierende Unterschiede. (Der Verlauf der differentiellen Kapazität bei allen Entladungen ist in Abbildung S8 c wiedergegeben.) Für Si-Nanopartikel im VC-freien Elektrolyt wird eine irreversible Reduktion bei 0.66 V beobachtet, die der reduktiven Zersetzung des EC/DMC-Elektrolyts auf der Siliciumoberfläche entspricht. Im VC-haltigen Elektrolyt wurden hingegen zwei Reduktionspeaks bei 0.98 und 0.63 V beobachtet, die der reduktiven Zersetzung von VC und dem EC/DMC-Elektrolyt zugeschrieben werden können. Im Fall des $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits ohne VC beginnt bei 0.83 V die Zersetzung des EC/DMC-Elektrolyts, die zur Bildung einer SEI auf der

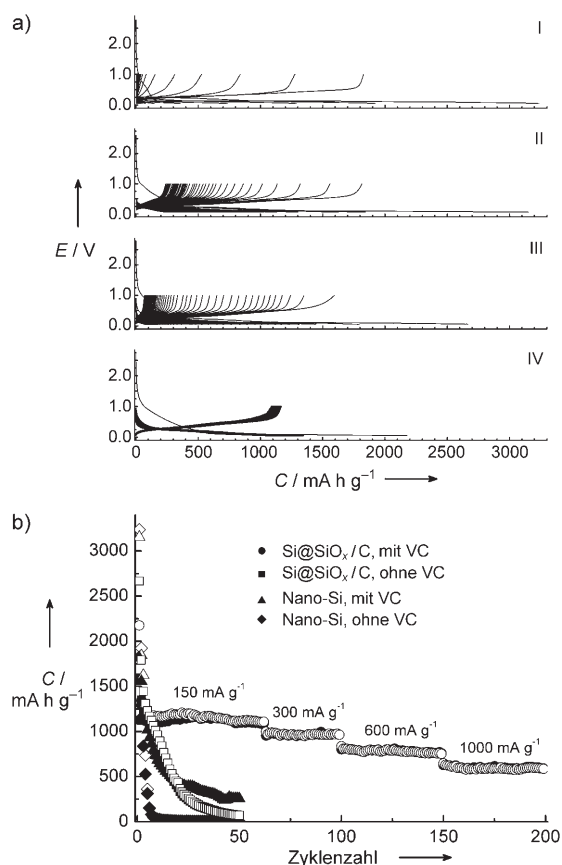


Abbildung 3. a) Kurven der galvanostatischen Entladungs-Beladungs-Zyklen (Li-Insertion, Spannung sinkt bzw. Li-Extraktion, Spannung steigt) für Si-Nanopartikel- (I, II) und $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektroden (III, IV) bei 150 mA g^{-1} zwischen 0.05 und 1 V in VC-freier (I, III) und VC-haltiger EC/DMC-Lösung (II, IV) mit 1 M LiPF_6 . b) Stabilität und Leistungscharakteristik von Si-Nanopartikel- und $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektroden in Zyklen bei verschiedenen Stromdichten (sonstige Bedingungen wie in (a)); volle Symbole: Beladung; leere Symbole: Entladung).

Kohlenstoffoberfläche führt (nicht direkt auf dem Silicium). Der VC-haltige Elektrolyt beginnt sich bei 1.2 V zu zersetzen, was in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ist.^[1,15] Ein weiterer Peak nahe 0.3 V für beide Proben kann der Reaktion von Li mit SiO_x zu Lithiumsilicat zugeschrieben werden.^[19] Diese Ergebnisse demonstrieren, dass sowohl die aktiven Beschichtungsmaterialien als auch die Zusammensetzung des Elektrolyts einen starken Einfluss auf die Bildung einer effektiven SEI haben.

Um die verbesserte elektrochemische Stabilität von $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektroden in VC-haltigen Elektrolyten weiter zu erklären, wurden diese nach dem ersten Zyklus mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Die Nyquist-Diagramme für $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektroden in VC-freiem und VC-haltigen Elektrolyten weisen jeweils einen kleinen Halbkreis bei hohen Frequenzen und eine steigende Gerade bei niedrigen Frequenzen auf (Abbildung 4). Da die Widerstände der Elektrode

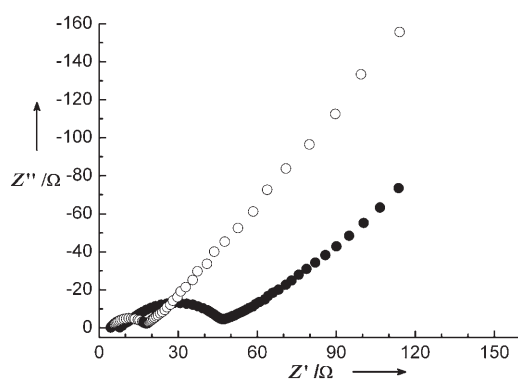


Abbildung 4. Nyquist-Diagramm für $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektroden in VC-freiem und VC-haltigem Elektrolyt.

und des Elektrolyts vernachlässigbar sind, sollte der Halbkreis bei hohen Frequenzen den Eigenschaften der SEI zugeordnet werden können.^[20] Dass der Halbkreis für die $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositelektrode in VC-haltigen Elektrolyten viel größer ist als für solche im VC-freien Elektrolyten, spricht für einen höheren Widerstand der SEI im VC-haltigen Elektrolyt und somit für eine dickere und/oder dichtere Schichtstruktur. Der höhere Widerstand der SEI zeigt sich auch im flachen Spannungsplateau (Li-Insertion in Si) in der Kurve für die erste Entladung (Abbildung S9). Das Spannungsplateau beider Elektroden in VC-haltigem Elektrolyt ist um 50 mV niedriger als für Elektroden in VC-freiem Elektrolyt (wobei die Erstentladungskapazität im gleichen Spannungsfenster ebenfalls niedriger ist), was auf einen höheren Widerstand für die Insertion von Li in Si hindeutet. Die Ursache hierfür ist wohl ein höherer Widerstand der aus VC-haltigem Elektrolyt gebildeten einschließenden Schicht.

Ex-situ-XPS-Experimente (Abbildung S10) zeigen, dass das $\text{Si}2p$ -Signal in den $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Proben aus VC-haltigem Elektrolyt viel schwächer ausfällt als für Proben aus VC-freiem Elektrolyt. Nach fünfminütigem Ar^+ -Beschuss zum Entfernen der Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche zeigen beide Proben ein ähnliches $\text{Si}2p$ -Signal. Dies ist ein weiterer

Hinweis darauf, dass in Gegenwart von VC eine dickere und/oder dichtere SEI gebildet wird. Aurbach et al. haben vorgeschlagen, dass aus VC-haltigen Elektrolyten auf Graphitelektroden abgeschiedene SEIs hauptsächlich aus Polyalkyl-Lithiumcarbonat-Spezies bestehen.^[25] Solche Oberflächenfilme sind erwartungsgemäß kohäsiver und flexibler und demzufolge auch stabiler als Filme, die nur aus Lithiumsalzen bestehen. Im Fall des $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits ist die Abscheidung vergleichbarer Filme zu erwarten, da die Oberfläche aller aktiven Partikel mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedeckt ist.

Aus den obigen Analysen folgern wir, dass durch eine SiO_x -Schicht umhüllte Si-Nanopartikeln mit einer ca. 10–20 nm dicken elastischen Schale aus hydrothermal abgeschiedenem Kohlenstoff, die wiederum im ersten Zyklus durch eine elektrochemische Reaktion mit Vinylencarbonat versiegelt wurde, eine mechanisch und elektrochemisch ausreichend stabile SEI bilden, die den starken Verformungsprozessen, wie sie bei der Beladung von Si-Nanopartikeln mit Li auftreten, über viel Zyklen standhält. Auf diese Weise werden die Struktur der Elektrode und gute elektronische und ionische Leitungspfade aufrechterhalten, was offenkundig zu einer herausragenden Stabilität führt. Die geringere Erstentladungskapazität der $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Probe im VC-haltigen Elektrolyt bei gleichem Spannungsfenster (Abbildung S9b) – eine Konsequenz der hohen Polarisierbarkeit – trägt wahrscheinlich zur langen Lebensdauer bei. Es wurde bereits berichtet, dass die Kapazitätsbegrenzung eine Möglichkeit zur Erhöhung der Lebensdauer von Siliciumelektroden bietet.^[15,26]

Zusammenfassend wurde hier eine einfache und nachhaltige Synthese von $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokompositen durch hydrothermales Carbonisieren von Glucose in Gegenwart von Si-Nanopartikeln beschrieben. Das resultierende Material zeigt ein signifikant verbessertes Lithiumspeicherungsverhalten mit sehr hohen und hoch reversiblen Kapazitäten, ausgezeichneten Lebensdauern und hohen Ladungs- und Entladungsraten. Sicherlich sind weitere Studien notwendig, um den irreversiblen Kapazitätsverlust in den ersten Zyklen zu minimieren. Trotzdem kann der hier vorgestellte $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposit als vielversprechendes Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien betrachtet werden.

Experimentelles

Synthese des $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposit: Si-Nanopartikel (1 g; 20–50 nm; Nanostructured and Amorphous Materials Inc.) wurden in 10 mL Wasser im Tefloneinsatz eines Stahlautoklaven durch Ultraschallbehandlung dispergiert. Anschließend wurde Glucose (0.5 g) zugegeben, und die Mischung wurde 12 h auf 200 °C erhitzt. Das resultierende Material wurde durch Zentrifugation isoliert und 4 h unter N_2 -Fluss bei 750 °C carbonisiert, um die strukturelle Ordnung der Kohlenstoffbeschichtung zu verbessern.

TEM-Aufnahmen wurden mit einem Omega-912-Transmissionselektronenmikroskop (TEM; Carl Zeiss, Oberkochen) aufgenommen. Ein Philips-TEM/STEM-CM-200-FEG-Transmissionselektronenmikroskop mit einer Feldemissionsquelle wurde zur Untersuchung der Morphologie und Mikrostruktur des $\text{Si/SiO}_x/\text{C}$ -Nanokomposits verwendet (Beschleunigungsspannung: 200 kV). EELS-Messungen wurden mit einem Gatan-Imaging-Filter Tridiem aufgenommen (Energieauflösung: 1 eV Halbwertsbreite (FWHM) des

Nullverlustes); EFTEM-Karten wurden mit dem gleichen Gerät bestimmt. Die Partikelgröße und -morphologie wurden mit einem „Gemini“-Rasterelektronenmikroskop (SEM) visualisiert. Röntgenbeugungsmuster wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung an einem Philips-Gerät aufgezeichnet. FT-IR-Spektren wurden mit einem Varian-600-FT-IR-Spektrometer gemessen, Mikro-Raman-Spektren auf einem Jobin-Yvon-LabRam-Spektrometer (Anregungswellenlänge: 632.8 nm). Thermogravimetrische Analysen wurden mit einem NETZSCH-TG-209 bei einer Heizgeschwindigkeit von 20 K min^{-1} unter O_2 ausgeführt. Elektrochemische Experimente wurden mit einer Swagelok-Zweielektrodenzelle durchgeführt. Zur Elektrodenherstellung wurde eine Mischung der $\text{Si@SiO}_2/\text{C}$ - oder Si -Probe mit Ruß und Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder bei einem Gewichtsverhältnis von 70:20:10 auf Kupferfolie (99.6%, Goodfellow) aufgetragen, Glasfasern (GF/D von Whatman) dienen zur Abgrenzung. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 1 M LiPF_6 in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC 1:1 v/v) von Ube Industries Ltd. Der gleiche Elektrolyt wurde auch mit 2 Gew.-% Vinylencarbonat (VC, Aldrich) versetzt. Lithiumfolie (Aldrich) wurde als Gegenelektrode verwendet. Die Zellen wurden in einem Handschuhkasten unter Argon montiert. Die Entladungs- und Beladungsmessungen wurden auf einem Arbin-MSTAT-System durchgeführt. Die spezifische Kapazität des $\text{Si@SiO}_2/\text{C}$ -Nanokomposits wurde berechnet unter Betrachtung der Gesamtmasse $\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{C}$. Elektrochemische Impedanzspektroskopiemessungen wurden für Frequenzen zwischen 100 kHz und 10 MHz mit einer Wechselstromamplitude von 5 mV auf einem Solartron-1255-Impedanzspektrometer durchgeführt.

Eingegangen am 17. September 2007,
veränderte Fassung am 17. Oktober 2007
Online veröffentlicht am 21. Januar 2008

Stichwörter: Anodenmaterialien · Kohlenstoff · Lithiumionenbatterien · Nanopartikel · Silicium

- [1] a) H. S. Zhou, D. L. Li, M. Hibino, I. Honma, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 797; b) C. Jiang, E. Hosono, H. S. Zhou, *Nano Today* **2006**, *1*, 128.
- [2] A. S. Aricò, P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366.
- [3] a) J. Hassoun, S. Panero, P. Simon, P. L. Taberna, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1632; b) G. Armstrong, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, P. Reale, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2597.
- [4] N. S. Ergang, J. C. Lytle, K. T. Lee, S. M. Oh, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1750.
- [5] A. M. Cao, J. S. Hu, H. P. Liang, L. J. Wan, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4391.
- [6] Y. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2188.
- [7] a) B. Gao, S. Sinha, L. Fleming, O. Zhou, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 816; b) M. Green, E. Fielder, B. Scrosati, M. Wachtler, J. S. Moreno, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A75; c) J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A194.
- [8] a) H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 547; b) G. W. Zhou, H. Li, H. P. Sun, D. P. Yu, Y. Q. Wang, X. J. Huang, L. Q. Chen, Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2447; c) X. D. Wu, Z. X. Wang, L. Q. Chen, X. J. Huang, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 935; d) J. Shu, H. Li, R. Yang, Y. Shi, X. Huang, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 51; e) T. Jiang, S. C. Zhang, X. P. Qiu, W. T. Zhu, L. Q. Chen, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 930.
- [9] a) J. O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 87; b) J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, Y. Liu, J. Y. Xie, Z. S. Wen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A154; c) W. R. Liu, N. L. Wu, D. T. Shieh, H. C. Wu, M. H. Yang, C. Korepp, J. O. Besenhard, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A97.
- [10] X. N. Zhang, P. X. Huang, G. R. Li, T. Y. Yan, G. L. Pan, X. P. Gao, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 713.
- [11] A. M. Wilson, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 326.
- [12] N. Dimov, K. Fukuda, T. Umeno, S. Kugino, M. Yoshio, *Chem. Lett.* **2001**, CL-010828.
- [13] a) G. X. Wang, J. Yao, H. K. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A250; b) Z. P. Guo, D. Z. Jia, L. Yuan, H. K. Liu, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 332; c) S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, K. Konstantinov, Z. P. Guo, H. K. Liu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6896; d) S. Y. Chew, Z. P. Guo, J. Z. Wang, J. Chen, P. Munroe, S. H. Ng, L. Zhao, H. K. Liu, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 941.
- [14] a) I. S. Kim, P. N. Kumta, G. E. Blomgren, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *3*, 493; b) I. S. Kim, G. E. Blomgren, P. N. Kumta, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A157.
- [15] a) M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak, F.-M. Petrat, *Chem. Commun.* **2005**, 1566; b) M. Holzapfel, H. Buqa, F. Krumeich, P. Novak, F.-M. Petrat, C. Veit, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A516.
- [16] Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A369.
- [17] H. Uono, B.-C. Kim, T. Fuse, M. Ue, J.-I. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1708.
- [18] D. Q. Shi, J. P. Tu, Y. F. Yuan, H. M. Wu, Y. Li, X. B. Zhao, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1610.
- [19] a) T. Zhang, J. Gao, H. P. Zhang, L. C. Yang, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 886; b) J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J. P. Peres, D. Talaga, M. Couzi, J. M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1765–1774.
- [20] a) L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A512; b) V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 796.
- [21] a) Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Carbon* **2001**, *39*, 2211; b) M. M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3808.
- [22] a) H. S. Qian, S. H. Yu, L. Luo, J. Gong, X. Liu, L. Fei, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2102; b) M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1010–1018.
- [23] C. Meier, S. Lüttjohann, V. G. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, H. Wiggers, *Physica E* **2006**, *32*, 155.
- [24] a) Q. M. Pan, H. B. Wang, Y. H. Jiang, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 754–760; b) Y. T. Lee, C. S. Yoon, Y. K. Sun, *J. Power Sources* **2005**, *139*, 230–234.
- [25] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1423–1439.
- [26] M. N. Obrovac, L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A103.