

# 陶瓷硅氧碳负极材料的电化学性能研究

陈 垒<sup>1\*</sup>, 蒲敏捷<sup>2</sup>, 韩成轩<sup>2</sup>, 孙东海<sup>2</sup>, 王 俊<sup>2</sup>

(1. 河南工程学院材料工程学院, 河南 郑州 450007;

2. 河南卓谷科技有限公司, 河南 郑州 450007)

**摘要:**以聚硅氧烷为前驱体,在惰性气氛下热解聚硅氧烷制得 SiOC 负极材料。通过改变聚硅氧烷种类、热解温度、制备方法,得到不同的 SiOC 负极材料。用制备的 SiOC 负极材料组装电池,研究其电化学性能。通过扫描电镜、X-射线衍射等仪器对材料的形貌和结构进行表征。结果发现,提高热解温度和使用 SH-1068 聚硅氧烷制得的 SiOC 负极材料,以其组装的电池电化学性能更加优异,具有较高的比容量和首次库仑效率(ICE)。

**关键词:**锂离子电池;负极材料;硅氧碳;热解温度

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)12-0178-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.030

## Study on electrochemical properties of ceramic silicon oxide carbon anode materials

CHEN Lei<sup>1\*</sup>, PU Min-jie<sup>2</sup>, HAN Cheng-xuan<sup>2</sup>, SUN Dong-hai<sup>2</sup>, WANG Jun<sup>2</sup>

(1.School of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China;

2.Henan Zhuogu Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** Polysiloxane is employed as a precursor to prepare SiOC anode material through pyrolyzing polysiloxane in an inert atmosphere. Different SiOC anode materials are obtained by varying the types of polysiloxane, pyrolysis temperature and preparation method. The prepared SiOC anode material is assembled into finished batteries to study its electrochemical properties. Morphology and structure of the SiOC material are characterized by means of analytical instruments such as scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Through analysis, it is found that the SiOC anode material obtained by increasing the pyrolysis temperature and using SH-1068 polysiloxane shows better electrochemical performance in the finished battery, specifically manifests in higher specific capacity and higher first coulomb efficiency (ICE).

**Key words:** lithium-ion battery; anode material; silicon oxide carbon; pyrolysis temperature

硅氧碳(SiOC)负极材料的研究始于20世纪90年代,加拿大达尔豪斯大学的 Jeff Dahn 教授课题组最早将 SiOC 用作锂离子电池负极材料<sup>[1]</sup>。早期制备硅氧碳负极材料是通过二氧化硅熔融,然后加入碳粉。但是高温熔融会导致二氧化硅分解,故此方法被人们抛弃。目前,硅氧碳负极材料可由含硅聚合物通过前驱体转化法高温热解而制得,前驱体转化法是近些年发展起来的制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的新工艺。

硅氧碳负极材料空隙较多、结构稳定,具有比容量高和循环性能优异的特点,被研究人员广泛关注。但是实际应用过程中,硅氧碳负极材料存在容量衰减过快、容量保持率较差、首次库仑效率较低等缺点。因此,需要通过分析对比,制得综合性能较好的

陶瓷硅氧碳负极材料。

硅氧碳负极材料是由硅、氧、碳3种元素通过不同的化学键连接而成。碳元素以 Si—C 键的形式存在,硅元素以 Si—C、Si—O 键的形式存在。研究表明, SiOC 中的 C 元素主要存在两种形式,即以自由碳形式存在的 sp<sup>2</sup>-C 及以与 Si 相连形成四面体结构存在的 sp<sup>3</sup>-C<sup>[2-4]</sup>。Si—O—Si 键的键角略小于无定形 SiO<sub>2</sub> 中的键角,并且随着碳含量的增加,键角逐渐减小。对 SiOC 材料的拉曼光谱测试进一步表明,小部分 C 可能存在一定程度上长程有序的石墨烯片层结构,并且对应的 D 峰和 G 峰峰宽随着热解温度的升高而变窄。SiOC 负极材料的微观结构可由“纳米簇”(nanodomain)模型表示。在此模型中,连续的自由碳相将 SiOC 纳米簇封装其中, SiO<sub>4</sub> 四面

收稿日期:2025-03-10;修回日期:2025-09-22

基金项目:河南工程学院横向项目(HKJ2024146)

作者简介:陈垒(1984-),男,博士,副教授,主要研究方向为能源化工及新能源材料,通讯联系人,chenlei904@126.com。

体处于 SiOC 纳米簇中心而  $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$  四面体结构分布在 SiOC 纳米簇与自由碳相的边界处<sup>[5-7]</sup>。

硅氧碳负极材料储锂过程是一个比较复杂的过程,现如今还没有一个统一的结论。研究发现 SiOC 中有 3 种类型的储锂活性位点,分别是石墨烯层的间隙或边缘、无定形 SiOC 玻璃相和微孔,其中石墨烯层的间隙或边缘被认为是储锂的主要位点<sup>[8-10]</sup>。锂离子与硅氧碳之间化合反应是锂离子电池比容量的基础。元素的组成也会影响材料的电化学性能,碳含量较多的硅氧碳材料拥有较高的理论比容量,但是过多的碳会降低材料的充电比容量和放电比容量<sup>[11]</sup>。

总体而言,硅氧碳材料作为锂离子电池的负极材料具有很高的可逆容量和良好的循环稳定性,也有首次充放电效率较低、循环性能不太稳定等问题。因此,本研究通过控制不同条件制备不同的硅氧碳负极材料,探寻获得性能较为优异材料的最佳条件。通过分析对比,制备具有良好综合性能的陶瓷硅氧碳负极材料。

## 1 实验方法

### 1.1 SiOC 负极材料的制备

采用聚硅氧烷(PSO)作为前驱体,在高温隔绝氧气的管式炉中进行热解,得到硅氧碳负极材料。目前 PSO 来源广泛,可以用各种硅烷与氢氧化钠缩聚得到带有不同基团的聚硅氧烷,也可以直接使用市场上出售的有机硅树脂(聚硅氧烷的一类)。本研究使用这两种途径得来的聚硅氧烷制备 SiOC 负极材料。

使用量筒称取 50 mL 的 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液置于三颈烧瓶中,再分别称取 5.0 g 含有甲基、丙基、十二烷基的三甲氧基硅烷,加入三颈烧瓶中,反应在常温下进行,辅以搅拌,反应时间为 3 h,获得 3 种含有不同烷基的聚合物乳液。将 3 种聚合物烘干,之后在管式炉中、氮气环境、1 000℃ 下热解 2 h,发现只有甲基三甲氧基硅烷与氢氧化钠聚合成功,并热解制得 SiOC-1 负极材料,而丙基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷与氢氧化钠溶液的聚合物,在高温热解下没有获得相应产物。

使用型号为 SH-1068 的市售聚硅氧烷,在与上述同样条件的管式炉中进行高温热解,制得产物标记为 SiOC-2。

通过分析对比两种方式获得的陶瓷硅氧碳负极材料的电化学性能,发现由 SH-1068 制得的 SiOC-

2 电化学性能较为优异。因此,以 SH-1068 型号的 PSO 为原料,其他条件相同,改变热解温度为 800℃ 进行热解,得到的产物标记为 SiOC-3。

### 1.2 材料的表征

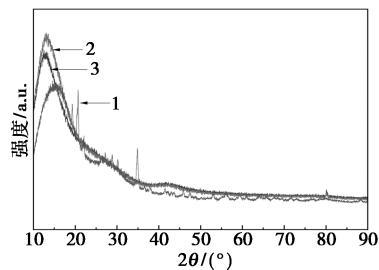
使用  $\text{CuK}\alpha$  辐射的粉末 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE, Bruker)表征材料的结晶相,扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,步长为  $0.02^\circ$ 。通过扫描电子显微镜(SEM, FEI/Quanta 250)研究材料的微观形态和颗粒粒径。

### 1.3 材料的电化学性能测试

将制得的硅氧碳材料与导电炭黑(super-P)和聚偏氟乙烯(PVDF)以 80:10:10 的重量比,加入到适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,磁力搅拌 8 h 匀浆。将混合均匀的浆料涂布在铜箔上,并在  $120^\circ\text{C}$  下真空干燥 10 h 制得极片。将极片用辊压机辊压,之后裁片、称重,以其为电极、金属锂片为对电极、Celgard 2300 为隔膜、1 mol/L  $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC})$ (体积比 1:1:1)为电解液,在氩气气氛手套箱中组装 2032 纽扣电池,采用封口机对电池进行封口,静置 7~8 h。采用深圳市新威尔电池测试系统测试电池性能,在 0.01~1.5 V 电压范围内进行恒流充放电测试。

## 2 结果与讨论

图 1 为  $800^\circ\text{C}$  下热解 SH-1068 制备的 SiOC-3、 $1\ 000^\circ\text{C}$  下热解 SH-1068 制备的 SiOC-2、由甲基三甲氧基硅烷与氢氧化钠聚合产物在  $1\ 000^\circ\text{C}$  下热解制备的 SiOC-1 的 X 射线衍射图。从图 1 可以看出, SiOC-2 和 SiOC-3 的 XRD 曲线形状大致相似,在  $2\theta=14^\circ$  左右有一个较宽的衍射峰,强度比较高,说明材料是无定型陶瓷状结构,未观测到其他衍射峰。SiOC-1 的 XRD 曲线在  $2\theta=16^\circ$  左右出现了一个强度较小的宽峰,在  $2\theta=35^\circ$  出现了一个强度较小的窄峰,表明该材料包含着许多 SiC 纳米晶体, SiC 是电化学非活性物质。



1—SiOC-1; 2—SiOC-2; 3—SiOC-3

图 1 3 种材料的 XRD 衍射图谱

图 2 为 500、1 000、5 000、10 000 放大倍数下得到的 SiOC-2 材料扫描电镜图。可以看到 SiOC-2 材料有着碎陶瓷的形状,存在许多缝隙,碎裂程度不均匀,碎瓷片大小不一。由图 2 可以看出,大块碎裂材料上面还附着了许多微小材料。总体而言,材料粒径不均匀,大小不一,其构造有待改善。

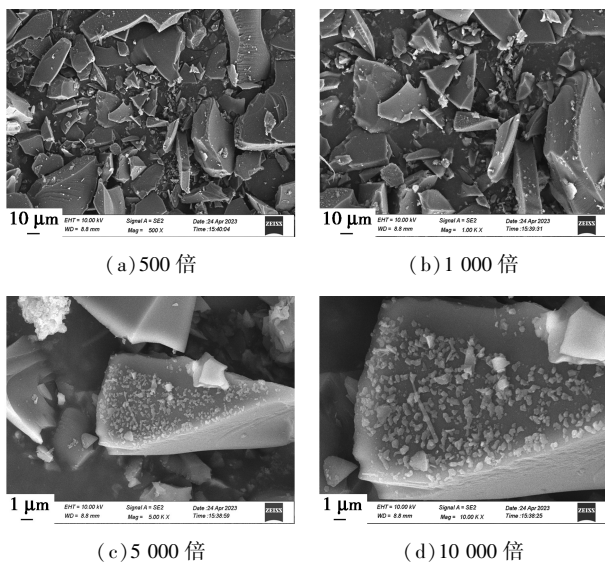


图 2 SiOC-2 在不同放大倍数下扫描电镜图

表 1 为 3 种材料的首次充放电性能。可以看出,由甲基三甲氧基硅烷和氢氧化钠溶液聚合得到 PSO,再于 1 000℃下裂解得到的 SiOC-1 材料,其首次放电比容量仅为 275.851 0 mAh/g,首次充电比容量堪堪超过 100 mAh/g,首次库仑效率仅 37.27%。表明 SiOC-1 材料的电化学性能较差,归因为材料中含碳较多,使其容量很小,并且其体积膨胀率较大,储锂性能极差。

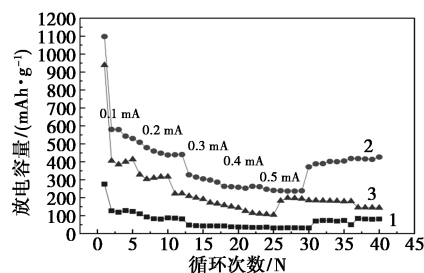
表 1 3 种材料的首次充放电性能

材料样品	首次放电比容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	首次充电比容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	首次库仑效率 (ICE)/%
SiOC-1	275.851 0	102.823 1	37.27
SiOC-2	1 097.502 2	585.213 1	53.32
SiOC-3	938.664 4	394.070 6	41.98

SiOC-3 的首次充放电比容量比 SiOC-1 有大幅度提升,且首次库仑效率也略微提高,表明该材料中硅含量提高较多而且氧含量下降许多。而 SiOC-2 材料组装的电池首次充电比容量达到 1 097.502 2 mAh/g,说明 SH-1068 型号的 PSO 在 1 000℃高温下发生了 Si—O、Si—C 键重排,烃类物质挥发,使得材料中 Si 含量占比更多。但是这两种材料的首次

库仑效率不高。主要是由于首次不可逆锂比容量大,而且材料中形成的 SEI 膜使得在电池的充放电过程中锂离子的损耗增多,最终使其电化学性能,尤其首次库仑效率差强人意。总体上讲,在制备 3 种材料时,热解温度和制备方法对材料的性能有着重要影响,更高的裂解温度下,所得材料的比容量优异,首次库仑效率仍较低。因此,陶瓷硅氧碳负极材料有着巨大的成长潜力,后续研究要以提高其首次库仑效率为主。

图 3 为 3 种材料的倍率性能。从图 3 可以看出,40 圈循环内,在不同电流倍率下 3 种材料的放电比容量差异较大, SiOC-2 拥有更好的电化学性能。SiOC-1 材料在 0.1 mA 电流密度下,初次放电比容量在 270 mAh/g 左右,而二次放电比容量为 110 mAh/g 左右,说明其首次库仑效率很差;在 0.2~0.5 mA 电流密度下,其比容量保持在 50 mAh/g 左右,说明其电化学性能极差。SiOC-3 材料在 5 种电流密度下放电比容量一直呈现出衰减趋势,没有出现平稳的放电比容量平台,且循环性能较差。但是与 SiOC-1 相比, SiOC-3 的放电比容量和首次库仑效率有了明显提高。SiOC-2 材料在 0.1~0.2 mA 电流密度下,放电比容量衰减较低,初次放电比容量达到 1 100 mAh/g 左右,二次放电比容量 570 mAh/g 左右,第十次循环时其放电比容量为 450 mAh/g 左右。在 0.3~0.5 mA 电流密度下, SiOC-2 材料放电比容量才开始趋于平稳,稳定在 300 mAh/g 左右。相比另外两种材料, SiOC-2 材料的电性能有着明显的提高,放电比容量提高、循环性能良好,但是容量衰减还是较快,首次库仑效率不高。

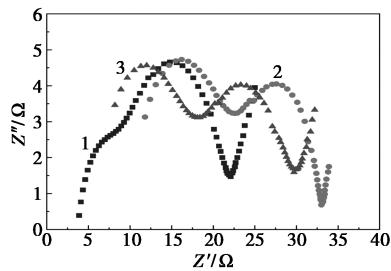


1—SiOC-1; 2—SiOC-2; 3—SiOC-3

图 3 3 种材料的倍率性能

图 4 是通过电化学工作站测定得到的 3 种材料的交流阻抗曲线。由图 4 中可以看出,3 种材料在较高频率区域均显示出不同的曲径,曲径越小说明材料的电荷转移电阻越小;而在低频区域能够显示出不同直线斜率,斜率越大,电化学导电能力越好。

从图 4 中可以看出, SiOC-2 负极材料的测试结果较为理想, 此材料阻抗较小, 电化学性能较优异。



1—SiOC-1; 2—SiOC-2; 3—SiOC-3  
图 4 3 种材料的交流阻抗曲线

### 3 结论

在不同条件下制备了 3 种陶瓷硅氧碳负极材料, 分别为 SiOC-1、SiOC-2、SiOC-3。碱催化反应制得的 PSO 在管式炉中 1 000℃ 下热解制得的 SiOC-1, 由其组装成的电池初次充放电比容量较低, 首次库仑效率仅 37.27%, 电化学性能较差, 而且电池寿命较短。以市售 PSO 在 1 000℃ 下热解制得 SiOC-2, 初次放电比容量达到 1 097.502 2 mAh/g, 初次充电比容量达到 585.213 1 mAh/g, 首次库仑效率 53.32%, 表现出较为优异的电化学性能。以市售 PSO 在 800℃ 下热解制得 SiOC-3, 首次充放电比容量和首次库仑效率均比 SiOC-2 略低, 比 SiOC-1 有着明显提升。总之, SiOC-2 材料的储锂能力较强、交流阻抗较低、锂离子传输能力较强, 电池性能较为优异。

### 参考文献

- [1] Wilson A M, Reimers J N, Fuller E W, *et al.* Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 74(3/4): 249-254.
- [2] Fukui H, Ohsuka H, Hino T, *et al.* A Si-O-C composite anode: High capability and proposed mechanism of lithium storage associated with microstructural characteristics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(4): 998-1008.
- [3] Saha A, Raj R, Williamson D L. A model for the nanodomains in polymer-derived SiCO[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(7): 2188-2195.
- [4] 邹才能, 赵群, 张国生, 等. 能源革命: 从化石能源到新能源[J]. *天然气工业*, 2016, 36(1): 1-10.
- [5] Hammond M, Breval E, Pantano C G. Microstructure and viscosity of hot pressed silicon oxycarbide glasses[J]. *Ceramic Engineering Science and Proceedings*, 1993, 14: 947-954.
- [6] 曹志颖, 孙红亮, 杨亚洲, 等. 锂离子电池硅碳复合负极材料研究进展[J]. *电源技术*, 2018, 42(5): 722-724.
- [7] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [8] Etacheri V, Marom R, Elazari R, *et al.* Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [9] 郭玉国. 降低“死锂”残留, 提高硅负极首圈库仑效率[J]. *物理化学学报*, 2020, 36(7): 17-18.
- [10] Choi S, Wang G. Advanced lithium-ion batteries for practical applications: Technology, development, and future perspectives[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(9): 1700376.
- [11] Marom R, Amalraj S F, Leifer N, *et al.* A review of advanced and practical lithium battery materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 9938-9954. ■
- [12] sensitive cabergoline quantification[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 847: 113223.
- [13] Wakchaure V N, List B. Catalytic asymmetric reductive condensation of N-H imines: Synthesis of C<sub>2</sub>-symmetric secondary amines[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(51): 15775-15778.
- [14] Verhaak M J F M, Van Dillen A J, Geus J W. The selective hydrogenation of acetonitrile on supported nickel catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1994, 26(1): 37-53.
- [15] Wang X, Liu Y, Wei T, *et al.* A wet impregnation strategy for advanced FeNi-based electrocatalysts towards oxygen evolution[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 2021(2): 139-146.
- [16] 李佳睿, 于毅, 徐丽, 等. 钒钛基催化剂气固相催化氧化 2-甲基萘制备 2-萘甲醛的研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(2): 196-202.
- [17] Mohammadi S Z, Beitollahi H, Allahabadi H, *et al.* Disposable electrochemical sensor based on modified screen printed electrode for
- [18] 史博林, 郭豹, 李文松, 等. ZnO-CuO 负载 ZSM-5 催化 CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷环加成反应的研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(12): 192-198.
- [19] Gao H, Zhu Y, Luo H A, *et al.* Highly efficient selective hydrogenation of isophthalonitrile to m-xylenedimethylamine over Co-CaO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> without alkaline additives[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2024, 137(4): 1927-1937.
- [20] Dan M, Mihet M, Borodi G, *et al.* Combined steam and dry reforming of methane for syngas production from biogas using bimodal pore catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2021, 366: 87-96.
- [21] Liu H, Fan S, Wang Z, *et al.* Temperature and pressure effects on the catalytic performance of metalloporphyrins during hydrogenation of naphthalene[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(4): 1613-1619. ■

(上接第 177 页)