

# 不同气氛下裂解含苯环聚硅氧烷制备锂离子电池 Si-O-C 复合负极材料的电池性能研究

刘相<sup>1)†</sup> 谢凯<sup>1)</sup> 郑春满<sup>1)</sup> 王军<sup>2)</sup>

1) (国防科技大学航天与材料工程学院材料科学与应用化学系, 长沙 410073)

2) (国防科技大学新型陶瓷纤维及复合材料国防科技重点实, 长沙 410073)

(2010年12月7日收到; 2011年2月13日收到修改稿)

在惰性气氛 Ar 和还原性气氛 H<sub>2</sub> 中通过高温裂解含苯环的聚硅氧烷分别制备了硅氧碳化物 Si-O-C 复合负极材料, 并且采用了元素分析 element analysis、广角粉末 X 射线衍射 XRD、傅里叶激光拉曼光谱 Raman 等手段表征了二者组成和结构的差别. 实验发现, 在 H<sub>2</sub> 气氛中裂解制备的 Si-O-C 复合负极含有较高的可逆、较低的不可逆容量, 而且可逆容量随温度的增加而增长. 其中 H<sub>2</sub> 气氛中 1000 °C 情况下制备的 Si-O-C 复合负极的可逆容量 622 mAh/g, 首次库仑效率 59%. Si-O-C 复合负极的不可逆容量与氧的含量相关, 可逆容量可能与碳含量及碳结构, 以及 SiOC 中硅的结构相关. 在 H<sub>2</sub> 气氛中制备的 Si-O-C 负极材料是一种潜在的锂离子电池的负极材料.

**关键词:** 硅氧碳化物, 负极材料, 锂离子电池

**PACS:** 82.47.Aa, 82.45.Xy, 81.05.Mh

## 1. 引言

硅是锂离子电池负极研究的热点材料, 因为相比其他已知负极材料 (如 Sn, Cu 等)<sup>[1, 2]</sup>, 它具有最高的比容量, 达到 4200 mAh/g. 只是由于它在嵌入锂离子后体积膨胀很大 (> 400%), 结构容易坍塌, 在集流体上容易脱落, 导致较大的不可逆容量, 限制了它的应用. 针对硅的体积膨胀率的问题, 很多作者报道了不同的解决办法: 纳米化<sup>[3-6]</sup>、薄膜化<sup>[7-12]</sup>、复合化<sup>[13-17]</sup>. 在上述的解决办法中, 通过高温裂解富碳先驱体制备的含硅的硅氧碳化物 Si-O-C 复合负极材料是一个比较有希望的锂离子电池负极材料. 硅氧碳化物 Si-O-C 复合材料一般是通过裂解先驱体的方法制备的, 裂解的温度范围一般为 800—1000 °C. 温度大于 800 °C, 先驱体基本上完成了从有机物向无机物的转化. 但是不能超过 1300 °C, 因为过量的碳会同 Si-O-C 复合物发生碳热还原反应, 生成对锂离子惰性的 SiC 和 SiO<sub>2</sub>. 因此为了避免惰性相的生成, 温度一般控制在 1000 °C. 硅氧碳化物主要包括两相, 即 Si-O-C 相和过量的自由碳,

用其制备的 Si-O-C 复合负极同样包括上述两相. 无定形的自由碳具有较好的导电性, 同时也是嵌脱锂离子的活性材料. 最早将 Si-O-C 无定形材料应用于锂离子电池负极材料的是加拿大 Dalhousie University 的 Dahn 等<sup>[18-21]</sup>. 他选择了不同的聚硅烷、聚硅氧烷作为硅源, 沥青等作为碳源, 使用了包括溶胶凝胶法等一系列方法制备了大量的 Si-O-C 复合负极, 证明了 Si-O-C 相同样也是嵌脱锂离子的电化学活性物质, 此后又有很多作者通过裂解不同先驱体的方法制备 Si-O-C 复合负极材料<sup>[22-28]</sup>, 考察了它们作为锂离子电池负极材料的可行性. 同时, 一些作者研究了 Si-O-C 复合负极同锂离子反应的机理. Ahn 等<sup>[25]</sup>研究了硅氧碳化物复合物负极在充放电过程中的电压滞后现象, 说明了这种滞后现象的诱因一部分来源于电流引起的极化等动力学因素, 一部分来自于锂离子向 Si-O-C 活性物质扩散受到阻碍等热力学原因. Fukui 等<sup>[28]</sup>比较了不同电位下<sup>7</sup>Li 核磁谱图的变化, 发现锂离子在嵌入过程中至少有三个活性点. 但是具体的机理还需要深入的研究.

本文使用一种含氢、苯环的硅油为硅源, 在惰性 (Ar) 和还原性气氛 (H<sub>2</sub>) 中通过高温裂解的方法

† E-mail: hu\_nan\_xiang@yahoo.com.cn

分别制备了 Si-O-C 复合负极材料,其中在还原性气氛( $H_2$ )中制备的 Si-O-C 复合负极具有较佳的电池性能.在高温裂解过程中,苯环会还原成烷烃而逸出,同时在材料内部形成微孔.微孔既可以作为锂离子嵌入的活性点,也可以作为基体缓解活性材料因嵌入锂离子引起的体积膨胀.

## 2. 实验

### 2.1. Si-O-C 复合材料的制备

将含有苯环的聚硅氧烷  $Si(CH_3)_3(Si(OH)(CH_3)O)_i(Si(C_6H_5)(CH_3)O)_j(Si(CH_3)(H)O)_kSi(C_3H_7)_2O)_lSi(CH_3)_3$  ( $i, j, k, l$  均是整数)和溶于乙醇的氯铂酸(100:1)在磁力搅拌器中均匀混合.然后将混合物装入干净的陶瓷坩埚,置于管式炉中分别在氩气(Ar)(样品记为 PA)和氢气( $H_2$ )(样品记为 PH)气氛中烧结.烧结之前要真空抽气和放气 5 次,除去里面可能的空气.升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,降温速率为  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

烧结产物中元素 Si 的含量利用 ICP-AEC 测定,元素 C 的含量由碳硫分析仪测定,元素氧 O 的含量由氮氧分析仪测定.

### 2.2. Si-O-C 复合负极的制备

将制备的 Si-O-C 复合材料置于  $ZrO_2$  球磨罐中在高速球磨机中球磨,最终粒径在  $3\text{ }\mu\text{m}$  左右.以球磨后的 Si-O-C 材料为工作物质,添加超导碳黑(BP2000)为导电剂、聚偏氟乙烯为粘接剂,三者的质量比为 80:10:10,加入适量的 N-甲基吡咯烷酮为溶剂,充分分散制成均匀浆料,然后利用刮涂器将浆料均匀涂布在铜箔上面.然后裁片,放置于真空干燥箱中干燥.首先在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 4 h,然后在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 10 h 备用.

Si-O-C 复合负极的容量在直径为 9 mm 的模拟电池中测定,对电极使用的是锂片,电解液是  $1\text{ mol/L}$  的  $LiPF_6$  溶于体积比为 1:1 的 EC(碳酸乙烯酯)和 DEC(碳酸二乙酯)溶液.电池装配在充满 Ar 的手套箱中进行,水分含量小于 2 ppm.新装配的模拟电池静置 10 h 后可进行电极性能的测试.

### 2.3. 电极性能表征

模拟电池充放电循环的测试在蓝电测试仪上进行.温度控制在  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .测试采用恒流充放电模式

进行.电流密度  $18.6\text{ mA/g}$ ,截止电压范围  $0\text{--}3\text{ V}$ .循环伏安曲线在 AutoLab 电化学工作站上进行.电压扫描范围  $0\text{--}1.5\text{ V}$ ,扫描速率  $0.1\text{ mV/s}$ .

## 3. 结果与讨论

图 1 是不同气氛下  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  裂解的 Si-O-C 化合物的 XRD 曲线.图(a)和(b)分别是 Ar,  $H_2$  气氛中裂解产物的 XRD,从图中可以看出两者拥有相似的结构,在  $2\theta \approx 21^\circ\text{--}23^\circ$  均出现宽的衍射峰.这个衍射峰对应的是无定形碳和无定形  $SiO_2$  结构.

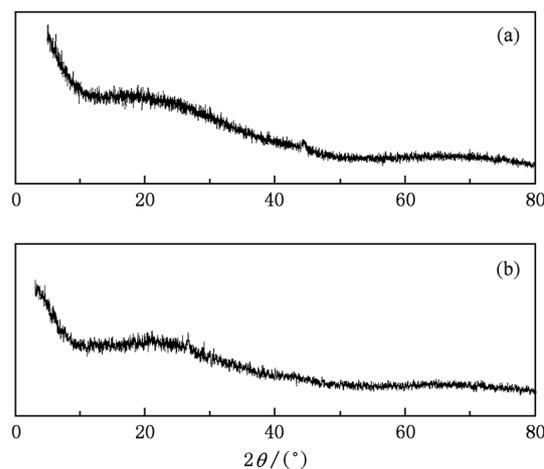


图 1 不同气氛下裂解的 Si-O-C 复合物的 XRD 曲线 (a) Ar 气氛;(b)  $H_2$  气氛

图 2 是在 Ar 和  $H_2$  气氛中  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  处理后产物的 Raman 光谱图.两个图中都显示了两个明显的宽峰.其中拉曼位移在  $1350\text{ cm}^{-1}$  左右的峰被称为 D 带, $1580\text{ cm}^{-1}$  的峰被称为 G 带.两者都是含碳材料石墨结构的有力证据.前者对应的石墨的  $E_{2g}$  振动模式,后者对应石墨的  $A_{1g}$  振动模式.图 2 同时显示对拉曼曲线的拟合,拟合结果在表 1 中.从表中可以看出,D 峰的旁边至少存在两个肩峰.在还原性气氛  $H_2$  中制备的 Si-O-C 负极材料的 G 峰的拉曼位移  $1595.4\text{ cm}^{-1}$  (大于标准石墨 G 峰的拉曼位移  $1580\text{ cm}^{-1}$  高),在 Ar 气氛中产物的拉曼位移为  $1576\text{ cm}^{-1}$ ,比标准石墨的 G 峰的拉曼位移低,且 D 峰和 G 峰的强度比  $I_D/I_G$  在还原性气氛比惰性气氛偏强,说明还原性气氛中制备的 Si-O-C 负极材料中自由碳中含有较少的  $sp^3$  缺陷,六元环发生更多的团聚,可能含有具有类似石墨微晶的结构<sup>[29]</sup>.即  $H_2$  气氛使 Si-O-C 负极材料中的自由碳具有相对较规整的石墨结构.

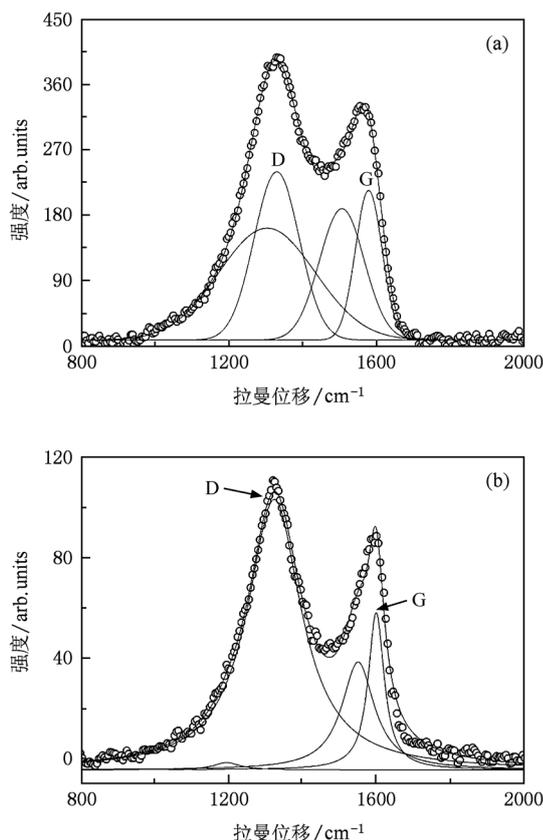


图2 不同气氛裂解聚硅氧烷产物的 Raman 光谱 (a) Ar; (b) H<sub>2</sub>

表1 不同气氛下裂解产物拉曼光谱的拟合参数

气氛	D 峰位置/cm <sup>-1</sup>	G 峰位置/cm <sup>-1</sup>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
Ar	1329.5	1578.3	1.89
H <sub>2</sub>	1323.5	1598.9	5.8

表2中显示聚硅氧烷在 Ar 和 H<sub>2</sub> 气氛中 1000 °C 处理后产物的元素含量, 及其作为负极材料测定的可逆与不可逆比容量. 从表中可以看出, 在氩气和氢气中处理的样品 PA 和 PH 均含有过量的自由碳, 但是样品 PH 较样品 PA 含有少量的氧和较多的自由碳. PA 在首次放电为 1294 mAh/g, 充电容量为 368 mA/g, 库仑效率为 28.4%, 而 PH 首次放电容量为 1053 mA/g, 充电容量为 622 mA/g, 库仑效率为 59%. 模拟电池以锂片为对电极, 放电曲线对应的是锂离子和 Si-O-C 复合负极材料合金化的过程, 放电容量对应了锂离子合金化的容量; 充电曲线对应的是锂离子的脱出过程, 充电容量对应了能可逆脱出的锂离子的容量. 放电容量和充电容量的差值则对应了锂离子的损失, 即锂离子反应的不可逆容量. PA 较 PH 相比拥有较大的不可逆容量, 可能原因是前者含有更多的 O, 而 O 和 Li 反应会引起 Li 不可逆损失, 因此 PA 含有较大的不可逆容量和较低的库仑效率<sup>[19]</sup>.

表2 在不同气氛下制备的 Si-O-C 复合负极的元素含量及其容量

裂解气氛	硅含量/wt%	碳含量/wt%	氧含量/wt%	化学式	首次充电容量/mAh·g <sup>-1</sup>	首次放电容量/mAh·g <sup>-1</sup>
Ar	33.77	36.94	29.1	SiO1.5C0.35+2.35C	368	1294
H <sub>2</sub>	33.17	38.47	26.78	SiO1.4C0.3+2.4C	622	1053

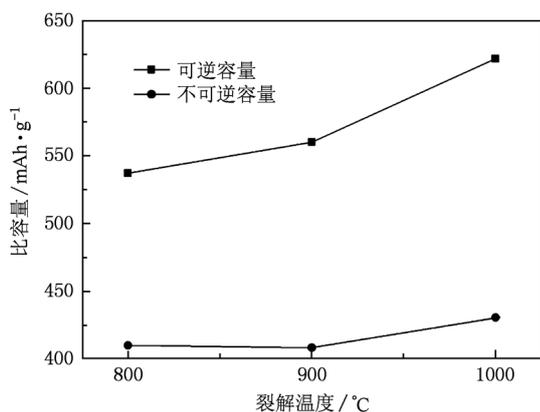


图3 在 H<sub>2</sub> 气氛下不同裂解温度制备的 Si-O-C 复合负极的容量

图3显示了将聚硅氧烷在 H<sub>2</sub> 气氛中不同温度下裂解制备的 Si-O-C 复合负极随温度变化的容量

表3 H<sub>2</sub> 气氛下不同裂解温度制备的 Si-O-C 复合负极元素含量

温度 /°C	硅含量 /wt%	碳含量 /wt%	氧含量 /wt%	化学式
800	33.57	38.53	26.27	SiO1.36C0.32+2.36C
900	33.67	38.60	26.50	SiO1.38C0.31+2.36C
1000	33.17	38.47	26.78	SiO1.4C0.3+2.4C

曲线. 温度从 800 °C 起始, 是考虑到聚硅氧烷在 800 °C 基本上完成了有机物从无机物的转化, 从表3中也可以看出, 在 800 °C 时, 产物中的含氢量约为 1.6%. 从图3中可以看出, 随着温度升高, 可逆容量从 530 增大到 622 mAh/g, 不可逆容量也从 400 增加到 430 mAh/g. 从表中可以看出, 在 800—1000 °C 温度范围内, 元素硅的含量变化不大, 即可逆及不

可逆容量与元素硅的含量没有明显关系,但是不可逆容量随着氧含量的增加是增长的. 这些都与前面 H<sub>2</sub> 和 Ar 气氛比较的结果一致.

从表 2 和图 3 中可以看出,在 H<sub>2</sub> 气氛 1000 °C 中制备的负极材料 PH 相对 Ar 气氛中同样条件下制备的负极材料 PA 拥有更高的可逆容量,同时在 H<sub>2</sub> 气氛中随温度的增加负极材料的可逆容量随之增加,这可能与自由碳的含量和石墨片层结构,以及 Si-O-C 的结构有关系. 从图 2 的拉曼光谱得知,PH 中含有的自由碳含有较小的晶粒和较规整的石墨片层结构,有助于增加了嵌脱锂离子的活性点和提高体系的导电性,从而充分发挥 Si-O-C 结构的高容量特性. 同时如表 2 和 3 所示,过量碳约占整个体系质量的 33—35%,变化不大,扣除过量的自由碳对可逆容量的贡献,可以发现,在 H<sub>2</sub> 气氛中较高的可逆容量更多的是来自 Si-O-C 结构的贡献,并且随着温度的升高,这种贡献在增大. Si-O-C 的不同结构<sup>[30]</sup>可以简记为 SiO<sub>2x</sub>C<sub>1-x</sub>, 如图 4 所示,不同的 x 值代表 Si, O, C 不同的结合状态,不同的 x 对容量的贡献是不一致的; SiC (x = 0) 对锂离子是惰性的, SiO<sub>2</sub> (x = 1) 的可逆容量只有 20 mAh/g<sup>[31]</sup>. 总体而言,虽然无定形碳的比容量相对石墨较高,约 440 mAh/g<sup>[32]</sup>,它的质量分数按 34% 计算,在 H<sub>2</sub> 气氛 1000 °C 情况下制备的负极材料 PH 中 SiO<sub>2x</sub>C<sub>1-x</sub> 的平均容量估计为 716 mAh/g,而且可以肯定的是不同的 x 值, SiO<sub>2x</sub>C<sub>1-x</sub> 相的容量是不一样的,在 H<sub>2</sub> 气氛中随着温度升高 Si-O-C 结构发生了有利于同锂离子可逆反应的转变. 研究这种转变是一项很有意义的工作,但是不是本文的重点. 可以看出,PH 具有较高的可逆容量,是一种潜在的可以替代石墨作为锂离子电池负极的材料.

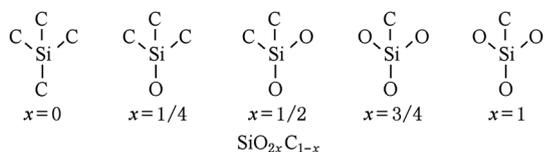


图 4 Si-O-C 可能的结构图

图 5 是在 H<sub>2</sub> 气氛中 1000 °C 裂解制备的 Si-O-C 复合负极的循环伏安曲线. 对电极和参比电极都使用的是 Li 片. 扫描速率为 0.1 mV/s. 图中列出了前 5 个循环的曲线,由于第 1 个循环电流较大,如放置

在同一个图中,后续循环的伏安曲线不易分辨. 所以将第 2 到第 5 个循环列在重新做图,列在右侧. 从图中可以看出,该负极有 4 个还原峰,分别在 0, 0.48, 0.59, 0.67 V. 电压为 0.59 V 的还原峰只在第 1 个循环出现,对应的是 Si-O-C 复合负极表面 SEI 的形成. 而电压为 0, 0.48, 0.67 V 这 3 个还原峰随着电压扫描的进行一直存在,只是强度略有降低. 文献[33]表明,在 0.1 V 以下无定形碳会发生嵌锂行为. 在 0 V 的还原峰对应的可能是无定形碳和微小空隙的嵌锂; 0.48 V 和 0.67 V 的还原峰,应该对应的是 Si-O-C 结构同锂离子的合金化反应.

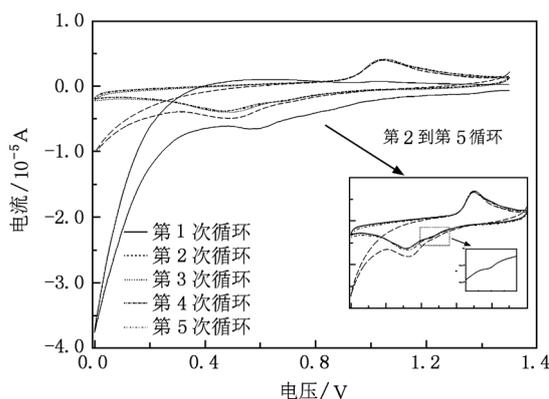


图 5 在 H<sub>2</sub> 气氛中 900 °C 裂解制备的 Si-O-C 复合负极的循环伏安曲线

#### 4. 结 论

利用含有苯环的聚硅氧烷为先驱体,通过在 Ar 和 H<sub>2</sub> 气氛中及 H<sub>2</sub> 气氛不同温度高温裂解分别制备了 Si-O-C 复合负极材料. 实验发现同样条件下, H<sub>2</sub> 气氛中制备的负极材料比 Ar 气氛中制备的负极材料含有更高的可逆容量,并且随着温度升高,可逆容量不断增加. 1000 °C 情况下制备的 Si-O-C 复合负极的可逆容量 622mAh/g,首次库仑效率 59%. Si-O-C 复合负极材料的不可逆容量可能来自体系中氧的贡献. 它的可逆容量与自由碳的含量及结构、Si-O-C 的结构相关. Si-O-C 结构在 H<sub>2</sub> 气氛发生了有利于同锂离子可逆反应的转变,过量的碳和较规整的结构可能更有利于充分发挥 Si-O-C 相的充放电性能. 在 H<sub>2</sub> 气氛中制备的 Si-O-C 负极材料是一种潜在的锂离子电池的负极材料.

- [1] Hou Z F, Liu H Y, Zhu Z Z, Huang M C, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 952 (in Chinese) [侯柱锋、刘慧英、朱梓忠、黄美纯、杨勇 2003 物理学报 **52** 952]
- [2] Hou X H, Hu S J, Li W S, Zhao L Z, Yu H W, Tan C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2375 (in Chinese) [侯贤华、胡社军、李伟善、赵灵智、余洪文、谭春林 2008 物理学报 **57** 2375]
- [3] Lee H Y, Lee S M 2004 *Electrochem. Commun.* **6** 465
- [4] Zhang X W, Patil P K, Wang C, Appleby A J, Little F 2004 *J. Power Sources* **125** 206
- [5] Chan C K, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang X F, Huggins R A, Cui Y 2007 *Nat. Nanotechnol.* **3** 31
- [6] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J 2007 *J. Power Sources* **163** 1003
- [7] Maranchi J P, Hepp A F, Kumta P N 2003 *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** A198
- [8] Lee K L, Jung J Y, Lee S W, Moon H S, Park J W 2004 *J. Power Sources* **129** 270
- [9] Ohara S, Suzuki J, Sekine K, Takamura T 2004 *J. Power Sources* **136** 303
- [10] Uehara M, Suzuki J, Tamura K, Sekine K, Takamura T 2005 *J. Power Sources* **146** 441
- [11] Chen L, Wang K, Xie X, Xie J 2006 *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** A512
- [12] Chen L B, Yu H C, Xu C M, Wang T H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5029 (in Chinese) [陈立宝、虞红春、许春梅、王太宏 2009 物理学报 **58** 5029]
- [13] Dimov N, Kugino S, Yoshio M 2003 *Electrochim. Acta* **48** 1579
- [14] Wen Z S, Yang J, Wang B F, Wang K, Liu Y 2003 *Electrochem. Commun.* **5** 165
- [15] Wang G X, Ahn J H, Yao J, Bewlay S, Liu H K 2004 *Electrochem. Commun.* **6** 689
- [16] Wang G X, Yao J, Liu H K 2004 *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** A250
- [17] Datta M K, Kumta P N 2006 *J. Power Sources* **158** 557
- [18] Xing W, Wilson A M, Zank G, Dahn J R 1997 *Solid State Ionics* **93** 239
- [19] Wilson A M, Xing W, Zank G, Yates B, Dahn J R 1997 *Solid State Ionics* **100** 259
- [20] Wilson A M, Reimers J N, Fuller E W, Dahn J R 1994 *Solid State Ionics* **74** 249
- [21] Wilson A M, Zank G, Eguchi K, Xing W, Dahn J R 1997 *J. Power Sources* **68** 195
- [22] Ning L, Wu Y, Wang L, Fang S, Holze R 2005 *J. Solid State Electrochem.* **9** 520
- [23] Shen J, Ahn D, Raj R 2010 *J. Power Sources* **196** 2875
- [24] Ahn D, Raj R 2011 *J. Power Sources* **196** 2179
- [25] Ahn D, Raj R 2010 *J. Power Sources* **195** 3900
- [26] Fukui H, Ohsuka H, Hino T, Kanamura K 2009 *Chem. Lett.* **38** 86
- [27] Konno H, Morishita T, Wan C, Kasashima T, Habazaki H, Inagaki M 2007 *Carbon* **45** 477
- [28] Fukui H, Ohsuka H, Hino T, Kanamura K 2010 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** 998
- [29] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [30] Soraru G D, D'Andrea G, Camprostrini R, Babonneau F, Mariotto G 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 379
- [31] Wilson A M 1994 *Ph. D. Dissertation* (Ottawa: Simon Fraser University)
- [32] Wang S, Matsumura Y, Maeda T 1995 *Synth. Met.* **71** 1759
- [33] Buiel E, George A E, Dahn J R 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 2252

# Electrochemical property of Si-O-C composite anode materials prepared by pyrolyzing polysiloxane containing phenyl under different atmospheres

Liu Xiang<sup>1)†</sup> Xie Kai<sup>1)</sup> Zheng Chun-Man<sup>1)</sup> Wang Jun<sup>2)</sup>

1) (*Department of Material Science and Applied Chemistry, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China*)

2) (*Key Laboratory of New Ceramic Fibers and Composites, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China*)

(Received 7 December 2010; revised manuscript received 13 February 2011)

## Abstract

Silicon Oxycarbide (Si-O-C) composite anode materials are prepared by pyrolysis of polysiloxane containing phenyl under argon and hydrogen atmospheres, separately. They are characterized by element analysis, wide-angle powder X-ray diffraction, Raman spectroscopy for comparison with each other. It is found that the silicon oxycarbide composite anode pyrolyzed under a hydrogen atmosphere demonstrates lower irreversible capacity and larger reversible capacity which increases with temperature rising. The one pyrolyzed at 1000 °C shows a reversible capacity of 622 mAh/g, and first coulombic efficiency of 59%. The magnitude of the irreversible capacity is correlated with the content of oxygen, and the reversible capacity is related to the content and structure of free carbon, and also the structure of Si-O-C. It is believed that Si-O-C composite materials pyrolyzed under a hydrogen atmosphere could be promising anode materials for lithium ion batteries.

**Keywords:** silicon oxycarbide, anode material, lithium ion battery

**PACS:** 82.47. Aa, 82.45. Xy, 81.05. Mh

---

† E-mail: hu\_nan\_xiang@yahoo.com.cn