氧化亚硅尾料/石墨复合制备锂离子电池负极材料的研究①

王双[1,2], 罗磊[2], 赵法卿[3], 翟美[4], 高阳[3], 彭青姣[2], 夏金童[1]
(1.湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2.长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012; 3.焦作市东星炭电极有限公司, 河南 焦作 454005; 4.济南澳海炭素有限公司, 山东 济南 250403)

摘 要: 为解决氧化亚硅尾料(SiO-W)高值化利用难题,以沥青为黏结剂,将 SiO-W 和石墨复合造粒,制备出锂离子电池负极材料——SiO-W@G 复合材料,并与常规 SiO@G 负极材料进行电化学性能对比。结果表明,SiO-W@G 的粒径(D_{50} = 11.390 μm)小于 SiO@G 的粒径(16.831 μm),比表面积(15.66 m^2/g)大于 SiO@G 的比表面积(10.80 m^2/g),但两者振实密度一致(0.99 g/cm^3);SiO-W 与石墨实现了均匀复合,且晶体结构无明显差异;电化学性能测试结果表明,SiO-W@G 的比容量为 443.55 mAh/g,首次库仑效率为 85.56%,与 SiO@G 对应电性能(463.65 mAh/g,86.39%)相近。该复合造粒工艺可有效实现氧化亚硅尾料的高值化利用,具备工业化应用前景。

关键词: 氧化亚硅; 尾料; 沥青; 石墨; 复合造粒; 负极材料
中图分类号: TM911;TB302 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.034
文章编号: 0253-6099(2026)02-0205-05

Preparation of Lithium-Ion Battery Anode Materials Using Silicon Monoxide Tailings/Graphite Composite

WANG Shuang[1,2], LUO Lei[2], ZHAO Faqin[3], ZHAI Mei[4], GAO Yang[3], PENG Qingjiao[2], XIA Jintong[1]
(1.*College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha* 410082, *Hunan, China*; 2.*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha* 410012, *Hunan, China*; 3.*Jiaozuo Dongxing Carbon Electrode Co., Ltd., Jiaozuo* 454005, *Henan, China*; 4.*Jinan Aohai Carbon Co., Ltd., Jinan* 250403, *Shandong, China*)

Abstract: To achieve high-value utilization of silicon monoxide tailings (SiO-W), SiO-W@G composite anode materials for Li-ion batteries were prepared by granulating the composite of SiO-W and graphite with pitch as a binder, and their electrochemical performances were then compared with those of conventional SiO@G anode materials. The results show that SiO-W@G, with particle size (D_{50} = 11.390 μm), is smaller than SiO@G (16.831 μm) and has larger specific surface area (15.66 m^2/g vs. 10.80 m^2/g), but both have the same tap density (0.99 g/cm^3). SiO-W is uniformly composited with graphite, and there is no obvious difference in crystal structure. Electrochemical tests show that SiO-W@G delivers a specific capacity of 443.55 mAh/g and an initial coulombic efficiency of 85.56%, which are close to those of SiO@G (463.65 mAh/g, 86.39%). It is concluded that the granulation of composite can effectively enable the high-value utilization of silicon monoxide tailings, presenting good prospects for industrial application.

Key words: silicon monoxide; tailings; pitch; graphite; composite granulation; anode material

氧化亚硅作为锂离子电池负极材料,兼具高比容量、低体积膨胀率及优异循环性能等优点[1-2]。在锂离子电池产业链中,氧化亚硅的制备与应用通常划分为两个阶段:上游块体材料的生产与下游负极粉体的加工。上游环节主要是在真空条件下利用硅和二氧化硅反应合成氧化亚硅块体;下游环节则是将该块体进一步粉碎加工成负极粉体(SiO)[3]。在下游粉碎过程中会产生大量氧化亚硅尾料(SiO-W),行业惯例是将此类尾料回收并替代部分原料重新熔炼制备块体。然而,该回炉工艺能耗高且附加值低,因此,实现氧化亚硅尾料的高值化利用已成为行业亟待解决的关键问题。

氧化亚硅尾料具有粒度小、比表面积大及易吸附等特性,可将其与石墨复合制备商用负极材料,不仅能最大限度减少尾料浪费,还能显著提升其利用价值。

① **收稿日期**: 2025-10-15
作者简介: 王双(1990—),男,湖南宁乡人,博士,高级工程师,主要研究方向为炭素材料和锂离子电池负极材料。E-mail:wangsh08@126.com

在尾料与石墨的复合过程中,鉴于硅与石墨的性能差异显著,通常需引入沥青作为黏结剂和过渡层[4-7],因此,探究沥青对氧化亚硅的浸润行为至关重要。目前,关于沥青黏结剂的研究多集中于其与石墨的浸润性及相容性[8-10],而针对沥青与氧化亚硅界面浸润性的研究相对匮乏。本文以沥青为黏结剂、氧化亚硅和石墨为原料,制备硅基/石墨复合负极材料,旨在为氧化亚硅尾料的大规模商业化应用提供科学依据[11]。

1 实验

1.1 实验原料

实验用常规氧化亚硅(SiO)粉末由大块原料经破碎及气流粉碎制得,SiO-W 为 SiO 生产过程中产生的尾料,两者性能指标见表 1。数据显示,SiO-W 的粒径(D_{50})为 0.393 μm,比表面积为 13.89 m^2/g;相较于常规 SiO,其粒径显著减小、比表面积明显增大。

表 1 常规氧化亚硅(SiO)和氧化亚硅尾料(SiO-W)性能指标

Table 1 Properties of SiO and SiO-W

样品名称	粒度/μm				比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	厂家
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{max}		
SiO	0.201	2.093	5.712	10.509	1.24	衡水超凡新能源材料有限公司
SiO-W	0.182	0.393	0.878	2.101	13.89	—

本研究选用不同厂家生产但软化点相近的高温沥青,以探究其与氧化亚硅间的浸润及黏结特性,包覆沥青性能指标见表 2。所选包覆沥青软化点约 250 ℃,纯度高,灰分不高于 0.1%,喹啉不溶物(QI)含量小于 0.15%,甲苯不溶物(TI)含量大于 30%。该类沥青兼具优异的黏接性能与高残炭值,且适配气流粉碎工艺,便于高效加工。

表 2 包覆沥青性能指标

Table 2 Performance indicators of pitch coating

样品名称	软化点温度/℃	QI/%	TI/%	残炭值/%	灰分/%	厂家
MQ-250	253	0.10	36	73.84	≤0.1	大连明强化工材料有限公司
PT-250	250	0.07	34	72.83	≤0.1	辽宁信德新材料科技(集团)股份有限公司
LG-250	252	0.12	35	68.52	≤0.1	德国吕特格集团

选用典型的商用石墨(S360-L2-HB,贝特瑞新材料集团股份有限公司)作为复合材料的基体石墨,其粒径(D_{50})为 14.75 μm,比容量为 353 mAh/g,首次库仑效率为 92%,属于成熟的商用负极材料。石墨性能指标如表 3 所示。

表 3 石墨性能指标

Table 3 Properties of graphite

粒度/μm			比表面积($m^2 \cdot g^{-1}$)	振实密度/($g \cdot cm^{-3}$)	可逆容量/($mAh \cdot g^{-1}$)	首次库仑效率/%
D_{10}	D_{50}	D_{90}				
7.238	14.750	26.342	1.243	1.06	353	92

此外,在组装纽扣式电池时,还需使用去离子水、导电炭黑(SP,电池级,特密高石墨有限公司)、黏结剂丙烯腈多元共聚物水分散液(LA133,5%,眉山茵地乐科技有限公司)、金属锂片(99.9%,天津中能锂业有限公司)以及电解液(LBC3401A4,深圳新宙邦科技股份有限公司)。

1.2 材料制备

石墨与沥青同属炭材料,二者具有良好的浸润性与黏结性;而氧化亚硅与沥青相容性较差,其浸润效果直接决定复合材料的结合强度及组分分布均匀性。因此,本研究首先表征沥青的基本性能并考察其对氧化亚硅的浸润行为,随后利用复合造粒设备(VCJ-15),通过加热与动态混炼工艺,将氧化亚硅、沥青和石墨三者复合制备成负极材料。

沥青与氧化亚硅浸润性能的测试装置及流程参照文献[5]执行。实验全程在氮气保护下进行,以 5 ℃/min的速率升温至 350 ℃,保温 2 h 后自然冷却。

负极材料的合成工艺如下:称取氧化亚硅微粉 885.5 g、石墨 379.5 g 及沥青 110 g,混合均匀后置于 VCJ-15 设备中进行动态加热复合。加热程序设定为:以 5 ℃/min 的速率从室温升至 350 ℃,保温 2 h;随后继续以 5 ℃/min 的速率升温至 980 ℃,保温 2 h,最后自然冷却。整个过程保持 80 r/min 的搅拌转速并持续通入氮气保护。冷却后取出物料。

1.3 材料表征

采用马尔文 2000 激光粒度分析仪测定材料粒度分布,采用精微高博 200 分析仪测定样品比表面积,采用百特 301 分析仪测定样品振实密度(振动 3 000 次),使用日本电子 JSM-7900F 型场发射扫描电子显微镜观测样品微观形貌,采用美国 EDAX 公司 X 射线能谱仪对样品进行元素分析,采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型衍射仪对样品进行 XRD 分析。

将活性物质、黏结剂(LA133)与导电剂按质量比 93∶3∶4混合,先在脱泡搅拌机中以 700 r/min 正转 1 min,再以 2 000 r/min 反转 20 min,制得均匀浆料。随后利用自动涂布机将浆料均匀涂覆于铜箔上,刮刀

间隙设定为 100 μm。涂布后的极片置于 60 ℃鼓风干燥箱中干燥 4 h,经辊压后冲切成直径 16 mm 的圆片,并转移至 80 ℃真空烘箱中干燥 12 h。在手套箱(H_2O、O_2 含量低于 0.01×10^{-6})中组装成 CR2430 扣式电池,组装顺序依次为:正极壳、极片、电解液、隔膜、电解液、锂片、泡沫镍及负极壳。组装完成后进行封口,并在常温下静置 24 h 后进行电化学性能测试。采用武汉蓝电 LANHF CT2001A 电池测试系统对电池进行恒流充放电测试,测试温度控制在 25 ℃。

2　实验结果与分析

2.1　沥青浸润性分析

选取 50 g 氧化亚硅尾料作为基体,利用沥青浸润率测试设备检测不同添加量沥青的浸润性能,结果见表 4。在同等条件下,PT-250 的浸润率最高;PT-250 添加量 3%时,浸润率达到峰值 64%。浸润率越高,表明沥青与氧化亚硅的亲和性越佳,越有利于氧化亚硅尾料的悬挂键与沥青中的有机组分形成强结合。

表 4　不同包覆沥青浸润率

Table 4　Wettability of different pitch coating

样品名称	沥青添加量/%	浸润率/%
MQ-250	1	3
PT-250	1	5
LG-250	1	3
MQ-250	2	5
PT-250	2	11
LG-250	2	3
MQ-250	3	30
PT-250	3	64
LG-250	3	9
MQ-250	4	3
PT-250	4	11
LG-250	4	4

基于沥青浸润性能的优选结果,选用 PT-250(添加量为 3%)与石墨复合造粒制备负极材料,并对所得材料进行相关性能表征与分析。

2.2　粒度、比表面积等基本指标分析

复合样品的粒度分布如图 1 所示。对比正常物料与尾料制备的负极材料可知,SiO-W@G(尾料制备)与 SiO@G(正常料制备)的 D_{50} 分别为 11.390 μm 和 16.831 μm;两者在前段均呈现“鼓包”特征,整体呈双峰分布;其中,SiO-W@G“鼓包”更显著,而 SiO@G“鼓包”相对较小。这表明,无论是 SiO 还是 SiO-W,其粒度级差均与石墨存在较大差异,难以实现粒度级配上的互补与融合。此外,这也说明在 SiO@G 和 SiO-W@G 中,部分氧化亚硅或尾料未完全实现造粒黏结;或者虽已造粒,但在激光粒度分析的超声波分散过程中发生了破裂与脱落。

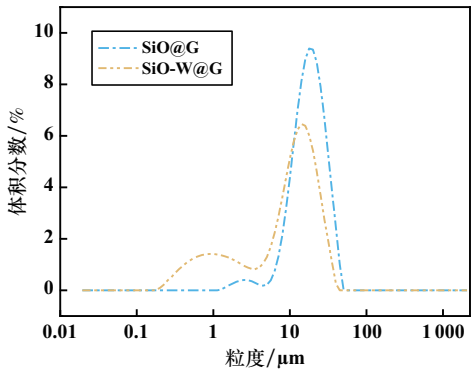


图 1　复合样品的粒度分布

Fig. 1　Particle size distribution of composite sample

在负极材料粉体工程实践中,通常应避免粉体颗粒出现前端“鼓包”和后端“拖尾”现象。“鼓包”主要由细粉过多引起:适量的小颗粒可缩短锂离子传输路径,改善材料的倍率及功率性能;但过量或过小的颗粒会增大比表面积,导致嵌锂过程中小颗粒表面电荷集中、电势降低,更易达到满嵌状态从而引发析锂,造成循环性能劣化。“拖尾”则多由筛网破损或成品引入异物所致,大颗粒的存在易导致涂布过程出现划痕或凸起等缺陷。

造粒后复合样品的基本指标如表 5 所示。比表面积数据显示,造粒复合后 SiO@G 和 SiO-W@G 的比表面积均有所增加,但增幅差异显著。造粒前 SiO 比表面积为 1.24 m^2/g,造粒后升至 10.80 m^2/g,增幅高达 771.0%;造粒前 SiO-W 比表面积为 13.89 m^2/g,造粒后为15.66 m^2/g,增幅仅 12.7%,远低于前者。

表 5　复合样品的基本指标

Table 5　Basic properties of composite samples

样品名称	粒度/μm			比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)	振实密度/($g\cdot cm^{-3}$)
	D_{10}	D_{50}	D_{90}		
SiO@G	8.627	16.831	29.759	10.80	0.99
SiO-W@G	0.807	11.390	24.948	15.66	0.99

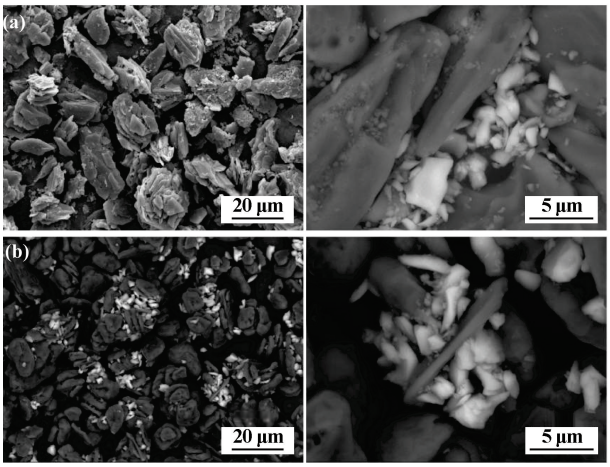
比表面积增大的主要原因包括:动态热处理复合过程中氮气保护不严密导致石墨表面发生氧化,以及沥青在约 980 ℃下不完全炭化造成表面杂原子残留。对于 SiO,一方面,渗入造粒设备中的氧气会使氧化亚硅和石墨表面粗糙度增大,并加速沥青的交联反应,同时进一步加强氧化亚硅与石墨间的相互作用;另一方面,造粒过程中的机械力使部分原本完整的石墨或氧化亚硅颗粒发生二次破碎。两方面共同作用下,SiO@G

比表面积急剧增加。相比之下,SiO-W 本身活性较强,表面杂原子悬挂较多,氧化作用对其影响有限,且造粒过程的机械力不足以对小颗粒粉末再次产生显著破碎作用,因此其比表面积变化幅度较小。

两者的振实密度均为 0.99 g/cm^3,略低于原始石墨的振实密度(1.06 g/cm^3),这主要归因于造粒过程使部分原材料颗粒重新生成棱角,并产生“搭桥”效应,造粒后材料粒度分布趋于分散。鉴于两者振实密度一致且比表面积差异不大,可以认为尾料与石墨的复合造粒效果已基本实现,所得物料呈现出典型的复合特性,而非简单的机械混合产物。

2.3 SEM 分析

SiO@G 和 SiO-W@G 造粒复合后电镜图如图 2 所示,其中亮白色区域为氧化亚硅颗粒,深色区域为石墨。由图 2 可知,造粒过程实现了氧化亚硅与石墨的良好复合,且分布较为均匀。然而,部分氧化亚硅出现局部富集的现象不可避免,且在 SiO-W@G 中更为显著。这主要归因于 SiO-W 粒径更小、表面能更高,在造粒过程中易发生自发团聚以降低表面能,从而维持体系稳定。此外,由于原料 SiO 经过粒度工程化处理,造粒复合后的 SiO@G 整体形貌分布更为规整。



(a) SiO-W@G; (b) SiO@G

图 2 造粒复合后电镜图

Fig. 2 SEM images after granulation and compositing

2.4 XRD 分析

复合后样品的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可见,SiO@G 与 SiO-W@G 图谱基本一致。图谱中出现了少量对应于硅(111)晶面的衍射峰(PDF#27-1402)以及强度极高的石墨(002)衍射峰(PDF#41-1487)。硅衍射峰主要来源于氧化亚硅在热处理过程中发生的歧化反应;复合所用石墨结晶度较高,其强烈的(002)衍射峰掩盖了歧化反应产生的硅峰,导致后者在图谱中难以清晰辨识。此外,鉴于 SiO 与 SiO-W 在本质上并无差异,将二者分别与石墨、沥青复合热处理后,所得 XRD 衍射花样也应相同。

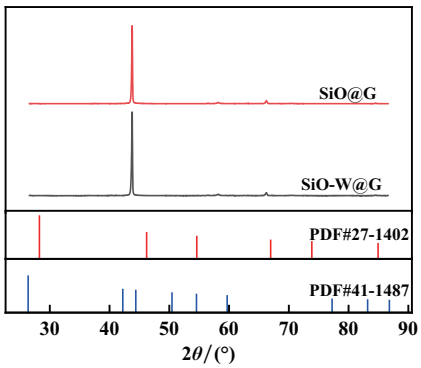


图 3 复合后样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD Patterns of composite samples

2.5 电化学性能分析

图 4 展示了 SiO@G 和 SiO-W@G 的比容量-电压曲线。结果表明,两者在比容量和首次充放电效率方面的差异较小:SiO@G 对应的数值分别为 463.65 mAh/g 和 86.39%,SiO-W@G 则分别为 443.55 mAh/g 和 85.56%。SiO-W@G 在比容量和首次循环效率方面的表现略低,主要是 SiO-W 颗粒粒度较小、活性氧含量较高且比表面积较大,这些因素使得其在首次充放电过程中形成了更多的 SEI 膜,消耗了活性锂,从而导致可逆容量与首次充放电效率的降低。

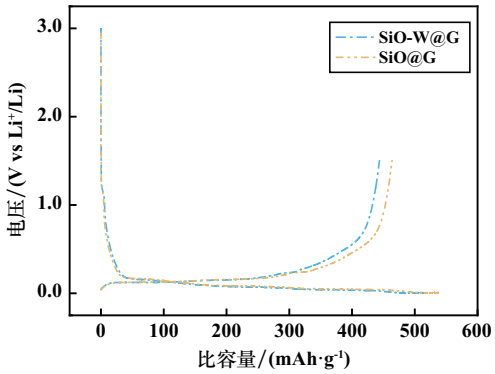


图 4 SiO-W@G 和 SiO@G 的容量-电压图

Fig. 4 Capacity-voltage curves of SiO-W@G and SiO@G

图 5 是对容量和电压数据进行微分处理得到的 dQ/dV-V 曲线。通常认为,dQ/dV-V 曲线中的特征峰对应特定电压下的材料反应。对比 SiO@G 和 SiO-W@G 的曲线可知,两者均在 0.20 V 附近出现反应峰,对应石墨的嵌锂反应;随后在 0.10 V 和 0.05 V 附近出现的反应峰,则主要源于氧化亚硅及歧化生成的硅与电解液的进一步反应。其中,SiO-W@G 的反应峰较 SiO@G

更尖锐,推测是 SiO-W 粒度更细、缺陷较多所致;同时,其反应峰整体向低电位方向偏移,这可能源于 SiO-W 较大的比表面积导致的电位滞后。

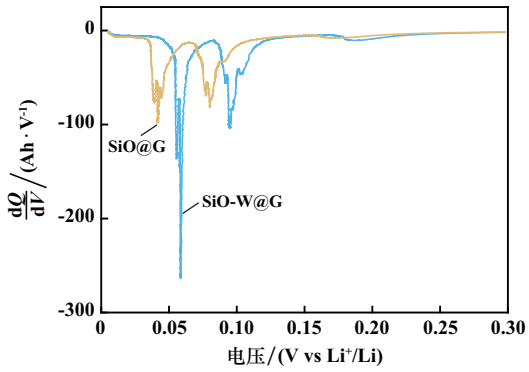


图 5　SiO-W@ G 和 SiO@ G 的 dQ/dV-V 曲线

Fig. 5　dQ/dV-V curve of SiO-W@ G and SiO@ G

综上所述,利用氧化亚硅尾料经上述工艺制备的氧化亚硅/石墨负极材料,其扣式电池电化学性能显示 SiO-W@ G 已达到商用硅基/石墨复合负极材料的应用水平,但其全电池性能仍需进一步表征。

3　结论

1) 通过自制设备优选出与氧化亚硅浸润性优异的 PT-250 沥青,在添加量为 3%时,浸润率达 64%。

2) 将氧化亚硅、沥青及石墨进一步复合,制备硅基/石墨负极材料。其中,利用尾料制备的 SiO-W@ G 粒度分布前端“鼓包”现象明显,比表面积略大;歧化反应生成的硅峰被高结晶度石墨有效掩盖。电镜表征结果显示,造粒过程实现了有效复合,氧化亚硅与石墨分布均匀。

3) SiO-W@ G 的比容量为 443.55 mAh/g,首次库仑效率为 85.56%。其在低电压下反应稍显剧烈,整体性能略逊于 SiO@ G,但已基本满足该类材料的行业应用水平。后续可继续优化制备工艺并开展全电池评价,以实现氧化亚硅尾料的高值化利用。

参考文献(References):

[1] 银华杰,王力,孙波,等. 钛酸锂/碳双层包覆氧化亚硅基负极材料及其电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):163-169.
YIN Huajie, WANG Li, SUN Bo, et al. Electrochemical performance of silicon monoxide-based anode material coated with layers of $Li_4Ti_5O_{12}$/C [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(6):163-169.

[2] 梁帆,杨乐之,习小明,等. 双层碳包覆 SiO_x 负极材料及其电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):148-152.
LIANG Fan, YANG Lezhi, XI Xiaoming, et al. Electrochemical performance of dual-layer carbon-coated SiO_x anode materials[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(6):148-152.

[3] 吴文骏,马海燕,杨化滨. 氧化亚硅石墨碳复合材料的制备及其电化学性能[J]. 南开大学学报自然科学版, 2015,48(3):54-58.
WU Wenjun, MA Haiyan, YANG Huabin. Preparation and electrochemical cycle performance of SiO/G/C composite anode material[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis (Natural Science Edition), 2015,48(3):54-58.

[4] 姚桢,刘卫,陈毅. 改质沥青对电煅无烟煤和沥青焦浸润性的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(9):27-31.
YAO Zhen, LIU Wei, CHEN Yi. Study on wettability of modified pitch on calcined anthracite coal and pitch coke[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(9):27-31.

[5] 陈开斌,刘风琴,罗英涛,等. 煤沥青流变性和煤沥青对炭素骨料焦浸润性的研究[J]. 炭素技术, 2009,28(2):20-23.
CHEN Kaibin, LIU Fengqin, LUO Yingtao, et al. Study on rheology and soakage of pitch to char aggregates [J]. Carbon Techniques, 2009,28(2):20-23.

[6] 廖星. 锂离子电池氧化亚硅/碳负极材料的制备与改性研究[D]. 长沙:湖南大学, 2019.
LIAO Xing. Preparation and modification of SiO/carbon anode materials for lithium-ion batteries[D]. Changsha: Hunan University, 2019.

[7] 付雨龙. 天然石墨球形尾料造粒制备高性能锂电负极材料[D]. 太原:太原理工大学, 2022.
FU Yulong. Preparation of high performance lithium-ion anode materials by granulation of natural graphite tailings[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.

[8] LI K, SHEN K, HUANG Z H, et al. Wettability of natural microcrystalline graphite filler with pitch in isotropic graphite preparation[J]. Fuel, 2016,180:743-748.

[9] LU Y, KOCAEFE D, KOCAEFE Y, et al. Study of the wettability of coke by different pitches and their blends[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(11):9210-9216.

[10] NAKAE H, YOSHIDA M, YOKOTA M. Effects of roughness pitch of surfaces on their wettability[J]. Journal of Materials Science, 2005,40(9):2287-2293.

[11] 夏传贵. 锂离子电池用石墨负极材料改性研究[D]. 北京:中国石油大学(北京), 2024.
XIA Chuangui. Research pertaining to the modification of graphite materials for use as negative electrodes in lithium-ion batteries[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2024.

引用本文:王双,罗磊,赵法卿,等. 氧化亚硅尾料/石墨复合制备锂离子电池负极材料的研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):205-209.
WANG Shuang, LUO Lei, ZHAO Faqin, et al. Preparation of lithium-ion battery anode materials using silicon monoxide tailings/graphite composite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):205-209.