

# 米粉作为碳源包覆改性氧化亚硅材料的研究

张倩, 韩云鹏, 尚晓雨, 卢梦杰, 陈垒\*, 赵金安  
(河南工程学院化工与印染工程学院, 河南 郑州 450007)

**摘要:**针对氧化亚硅(SiO)负极材料充放电过程中体积膨胀较大、容量衰减较快的问题,采用米粉作为碳源对SiO进行包覆改性。XRD测试结果表明,SiO和糯米粉包覆改性材料SiO-NM均没有显著的特征峰,为非晶体结构。SiO的首次放电比容量为1 980.6 mA·h/g,首次充电比容量为891.2 mA·h/g,首次充放电效率为45.0%;糯米粉包覆改性材料SiO-NM的首次放电比容量为942.9 mA·h/g,首次充电比容量为490.4 mA·h/g,首次充放电效率为52.0%,首次充放电效率显著提升。交流阻抗测试结果表明,SiO-NM的电荷转移阻抗 $R_{ct}$ 为213.7  $\Omega$ ,显著小于Si的465.4  $\Omega$ ,表明材料的导电性能得到提高。

**关键词:**氧化亚硅;锂离子电池;碳包覆;米粉

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0187-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.038

## Rice flour as carbon source to coat and modify silicon oxide material

ZHANG Qian, HAN Yun-peng, SHANG Xiao-yu, LU Meng-jie, CHEN Lei\*, ZHAO Jin-an

(College of Chemical and Printing-dyeing Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, Henan)

**Abstract:** Silicon oxide (SiO) anode material has been extensively studied due to its theoretical specific capacity as high as 2,680 mAh·g<sup>-1</sup>, but its volume expansion during the charging and discharging process is large, and its capacity decays quickly. Different kinds of rice flour are used as carbon sources to coat and modify SiO. XRD test shows that neither SiO nor glutinous rice flour coated material (SiO-NM) has significant characteristic peaks, and they have an amorphous structure. The first discharge specific capacity of SiO is 1,980.6 mAh·g<sup>-1</sup>, the first charge specific capacity is 891.2 mAh·g<sup>-1</sup>, and the first charge-discharge efficiency is 45.0%. SiO-NM has a first discharge specific capacity of 942.9 mAh·g<sup>-1</sup>, a first charge specific capacity of 490.4 mAh·g<sup>-1</sup>, and a first charge-discharge efficiency of 52.0%, showing a significant improvement. AC impedance test shows that the charge transfer resistance  $R_{ct}$  of SiO-NM is 213.7  $\Omega$ , which is significantly smaller than the 465.4  $\Omega$  of SiO, indicating an improved electrical conductivity.

**Key words:** silicon oxide; lithium-ion battery; carbon coating; rice flour

硅基负极材料是锂电池负极材料的重点研究方向之一,其中氧化亚硅(SiO)负极材料的放电比容量可达2 400 mA·h/g,但由于硅基负极材料的体积膨胀严重、循环性能较差。SiO是由硅、氧化硅和硅氧键混合成的物质,这种特殊的结构有效缓解了材料容易粉碎的弊端<sup>[1-3]</sup>。SiO中的单质硅成分不高,在充放电循环过程中发生的体积变化比纯硅负极材料要小。

SiO在电化学反应中生成硅酸锂和氧化锂,在锂化与去锂化过程中具有缓冲的能力,借此提高了氧化亚硅的循环性与使用周期。但是,硅酸锂和氧化锂是一种不可逆产物,其存在使氧化亚硅的首次库伦效率变低<sup>[4-6]</sup>。同时,SiO的导电性能较差,不利于电荷迅速的传输,导致倍率性能低,加上SiO自身150%的体积膨胀依旧严重影响着电极的结构,SiO材料的广泛应用仍存在许多问题有待解决<sup>[7-8]</sup>。

通过碳包覆改性有利于提高电极材料的导电性,碳包覆具有很好的延展性,可以根据氧化亚硅的体积膨胀情况改变自身的结构。同时,可以用作碳源的种类繁多、方法相对简单,制备得到的改性氧化亚硅材料更易于大量投入市场。复合材料构建为SiO架构出一层新的壳层结构,该结构比碳包覆更牢固,防护充放电过程中的体积变化,避免电极材料遭到破坏。合成多孔材料,当氧化亚硅在充放电过程中发生体积膨胀时,孔隙提供了更多的空间来阻止体积的变化,起到缓冲作用,减少了电极材料结构的改变,同时,多孔材料创造了更多的比表面积使电解液与活性物质相互接触,可以提高电池比容量<sup>[9-10]</sup>。

碳包覆改性是一种隔开电解液与材料的有效手段,一是防止电解液直接接触到材料,生成稳定的SEI膜,减少不可逆容量的损失;二是SiO材料在进

收稿日期:2022-01-04;修回日期:2022-03-28

基金项目:2021年度河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(212102210215);2021年度河南工程学院科研培育基金(PYXM202101)

作者简介:张倩(1982-),女,博士,讲师,主要研究方向为无机材料的制备与表征分析,623085836@qq.com;陈垒(1984-),男,博士,副教授,主要研究方向为锂电池材料,通讯联系人,chenlei904@126.com。

行充放电时其体积大小膨胀明显,其膨胀率最大可达 150%,碳源在高温热解下的碳化有助于缓解氧化亚硅材料剧烈的体积变化。目前碳包覆主要有 CVD 法、直接球磨法、高温热解等方法<sup>[1,7,11]</sup>。

笔者采用普通大米粉、糯米粉、饵块粉、交联糯米粉为碳源,在高温热解下包覆 SiO,改善 SiO 的电化学性能。

## 1 实验过程

### 1.1 米粉包覆 SiO 的制备

采用普通大米粉、糯米粉、饵块粉、交联糯米粉与 SiO 以 5:1 的质量比进行混合包覆<sup>[12]</sup>。将 SiO 倒入烧杯中,加入一定量去离子水,在 2 400 r/min 转速下搅拌混合,并加热煮至沸腾,加入米粉,再加热搅拌混合 30 min。烘干后放入管式炉中,氮气气氛下,900℃ 烧结 6 h,冷却后研磨过筛,分别记为 SiO-MF、SiO-NM、SiO-EK、SiO-JL。

### 1.2 材料特性表征

利用 CuK $\alpha$  辐射的粉末 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE, Bruker) 鉴定材料的结晶相,扫描范围为 10~80°,步长为 0.02°。利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI/Quanta 250) 研究样品的微观形态和颗粒粒径。

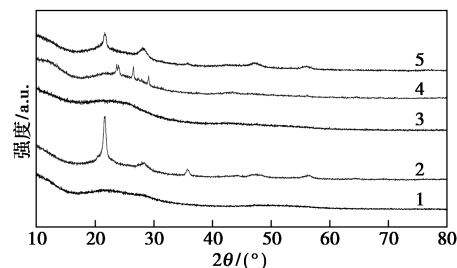
### 1.3 材料的电化学性能测试

将活性材料、导电炭黑 (super-P) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 80:10:10 的质量比加入到适量的 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂中,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℃ 下真空干燥 10 h。将干燥后的铜箔用辊压机辊压之后进行裁片、称重,在氩气气氛手套箱中组装 2032 纽扣电池,金属锂片为对电极,隔膜采用 Celgard 2300,电解液为 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+DMC+EMC) (体积比为 1:1:1),之后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对电池性能进行测试,在 0.01~1.5 V 的电压范围内进行恒流充放电测试。

## 2 结果与讨论

5 种材料的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,纯 SiO 是一种非晶体结构,没有显著的特征峰。普通大米粉和交联糯米粉包覆材料 SiO-MF 和 SiO-JL 在 21.9° 位置上的显著峰对应于碳源热解产生的晶体石墨,普通大米粉包覆材料 SiO-MF 的峰更加尖锐。同时 2 种材料在 28、47.5、56° 处观察到

对应单质 Si 的峰,这是因为 900℃ 热处理下 SiO 发生歧化反应生成 Si 和 SiO<sub>2</sub>。糯米粉包覆材料 SiO-NM 与纯 SiO 的峰形非常接近,说明糯米粉热解产物为无定型碳,并且 SiO 在高温焙烧过程中没有发生歧化分解反应。饵块包覆材料 SiO-EK 在 24、26、29° 的位置上观察到对应 SiO<sub>2</sub> 的特征峰。



1—SiO; 2—SiO-MF; 3—SiO-NM; 4—SiO-EK; 5—SiO-JL

图 1 4 种包覆 SiO 材料及纯 SiO 的 XRD 图

SiO 和 SiO-NM 的扫描电镜图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,样品中存在颗粒粒径差异显著的 2 种材料:一类颗粒粒径较大,在 10 μm 左右;另一类的颗粒粒径较小,小于 1 μm。SiO 材料中颗粒的棱角分明、边界清晰,呈片层结构。SiO-NM 材料中含有丝絮状颗粒,为糯米粉包覆在 SiO 表面形成的热解碳。

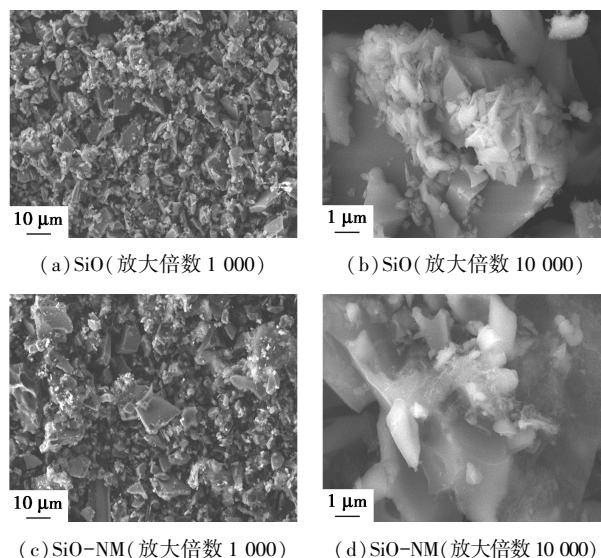


图 2 SiO 和 SiO-NM 的扫描电镜图

SiO、SiO-MF、SiO-NM、SiO-EK 和 SiO-JL 5 种材料的首次充放电比容量和效率如表 1 所示。

由表 1 中可以看出, SiO 原料的首次放电和充电比容量分别为 891.2 mA·h/g 和 1 980.6 mA·h/g,充放电效率为 45.0%。经米粉碳源包覆改性后的 4 种材料的充放电比容量均显著降低。糯米粉包覆改性材料 SiO-NM 的容量相对较高,其首次放电和充

表1 氧化亚硅及4种包覆改性材料的首次充放电效率

样品	首次放电比容量/ (mA·h·g <sup>-1</sup> )	首次充电比容量/ (mA·h·g <sup>-1</sup> )	首次充放电 效率/%
SiO	1980.6	891.2	45.0
SiO-MF	732.4	326.2	44.5
SiO-NM	942.9	490.4	52.0
SiO-EK	455.3	164.1	36.0
SiO-JL	333.1	122.2	36.7

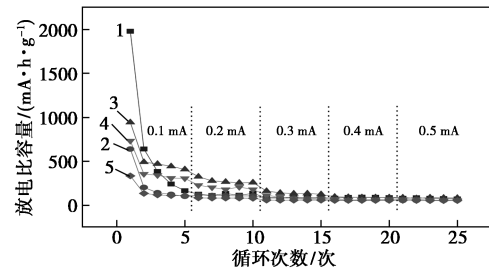
电比容量分别为 942.9 mA·h/g 和 490.4 mA·h/g, 首次充放电效率为 52.0%。其他 3 种材料的首次充放电效率与 SiO 原材料相比均有所降低, 其中饵块包覆改性材料 SiO-EK 的首次充放电效率最低, 为 36.0%。这是由于这 3 种包覆改性材料中 SiO 发生热解歧化反应生成 Si 和 SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 成分在首次放电过程中与金属锂形成不可逆含锂化合物 Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>。

SiO 及 4 种包覆改性材料的前 3 圈的充放电数据如表 2 所示。由表 2 可知, 5 种材料随着测试圈数的增加, 充放电比容量降低, 但是充放电库伦效率增加。SiO 的库伦效率由第 1 圈的 45.0% 增加到第 3 圈的 85.6%, 经米粉包覆改性后材料的第 3 圈库伦效率均高于原材料 SiO, 特别是 SiO-NM 材料的库伦效率由第 1 圈的 52.0% 增加到第 3 圈的 96.8%。这是由于米粉包覆改性后材料的表面形成了由碳源热解形成的石墨或无定型碳, 阻止了电解液与活性物质 SiO 的直接接触, 避免了锂枝晶的形成。

表2 SiO 及 4 种包覆改性材料的前 3 圈的充放电数据

样品	充放电 次数	放电比容量/ (mA·h·g <sup>-1</sup> )	充电比容量/ (mA·h·g <sup>-1</sup> )	库伦效率/ %
SiO	第 1 圈	1980.6	891.2	45.0
	第 2 圈	638.9	477.9	74.8
	第 3 圈	383.4	328.2	85.6
SiO-MF	第 1 圈	732.4	326.2	44.5
	第 2 圈	354.8	312.9	88.2
	第 3 圈	340.4	307.4	90.3
SiO-NM	第 1 圈	942.9	490.4	52.0
	第 2 圈	490.3	454.0	92.6
	第 3 圈	469.1	454.1	96.8
SiO-EK	第 1 圈	455.3	164.1	36.0
	第 2 圈	201.9	173.1	85.7
	第 3 圈	141.0	129.0	91.5
SiO-JL	第 1 圈	333.1	122.2	36.7
	第 2 圈	133.2	109.6	82.3
	第 3 圈	116.6	102.2	87.7

5 种材料在 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mA 下各循环 5 圈的倍率性能如图 3 所示。

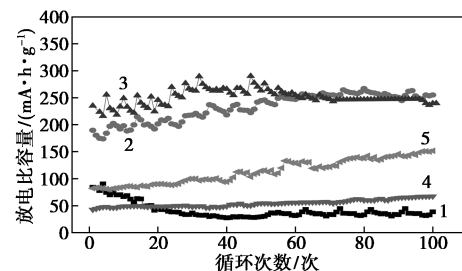


1—SiO; 2—SiO-MF; 3—SiO-NM; 4—SiO-EK; 5—SiO-JL

图3 SiO 及 4 种包覆改性材料在不同电流密度下的充放电循环图

从图 3 中可以看出, SiO 在 0.1 mA 下曲线坡度非常陡, 容量由 1980.6 mA·h/g 迅速衰减至 163.8 mA·h/g。经米粉包覆改性后材料的容量衰减速度有所降低, 倍率性能有所提高。SiO-NM 材料在 0.1 mA 电流下容量衰减较为缓慢, 0.3 mA 时仍然有 131 mA·h/g, 在 0.5 mA 时仍保持有 86 mA·h/g 左右容量。SiO 通过米粉包覆改性可以减缓材料容量的衰减速度, 特别是通过糯米粉为碳源的包覆材料的倍率性能显著提升, 在大电流下仍保持有较高的容量。

SiO 及 4 种包覆改性材料的循环性能图如图 4 所示。



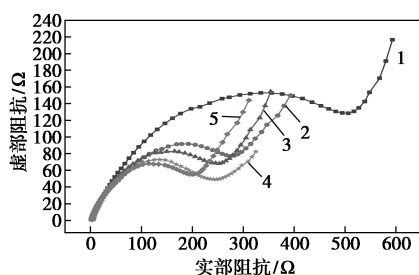
1—SiO; 2—SiO-MF; 3—SiO-NM; 4—SiO-EK; 5—SiO-JL

图4 SiO 及 4 种包覆改性材料在 0.3 mA 下的循环性能图

从图 4 中可以看出, 在 0.3 mA 下循环 100 圈, 原材料 SiO 的容量迅速由 84.2 mA·h/g 衰减至 38.6 mA·h/g, 容量保持率为 45.8%; 经糯米粉包覆改性材料 SiO-NM 的容量由 235.1 mA·h/g 增长至 239.6 mA·h/g, 容量保持率为 101.9%。同样米粉、饵块、交联糯米粉包覆改性的材料 SiO-MF、SiO-EK、SiO-JL 的容量均有所提升, 容量保持率分别为 134.5%、157.8%、184.5%。这是由于米粉包覆改性材料的表面为碳源热解形成的石墨或无定型碳, 阻

碍了电解液与活性材料 SiO 的接触,无法进行嵌脱锂行为,充放电容量无法释放。随着充放电过程的进行,材料在嵌脱锂过程中,体积反复膨胀和收缩,材料表面包覆的热解碳发生破裂,电解液逐渐浸润材料,充放电容量逐渐增加。

氧化亚硅及 4 种包覆改性材料的交流阻抗曲线如图 5 所示。



1—SiO;2—SiO-MF;3—SiO-NM;4—SiO-EK;5—SiO-JL

图 5 氧化亚硅及 4 种包覆改性材料的交流阻抗曲线

由图 5 可以看出,5 种材料有着相似的交流阻抗曲线,在最左侧高频区域的半圆代表锂离子通过材料表面固态电解质膜 SEI 引起的阻抗( $R_s$ ),在中频区域的第 2 个半圆代表电极表面电化学反应的电荷转移阻抗( $R_{ct}$ )。用软件进行等效电路拟合可以得到阻抗的具体数值,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,5 种材料的膜阻抗  $R_s$  较为接近,但电荷转移阻抗  $R_{ct}$  显著不同。SiO 的电荷转移阻抗  $R_{ct}$  为 369.1  $\Omega$ ,经米粉包覆改性以后材料的电荷转移阻抗均显著减低,特别是交联糯米材料包覆改性以后,材料的电荷转移阻抗  $R_{ct}$  为 172.6  $\Omega$ ,表明电子在电极材料中的阻力较小、导电性较好。交流阻抗数据结果表明,通过米粉包覆改性可以在 SiO 材料表面形成一层高导电物质,使得电荷转移阻抗显著减小,从而提高了改性 SiO 材料的电子传导能力。

表 3 氧化亚硅及 4 种包覆改性材料的交流阻抗拟合参数

样品	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$
SiO	3.667	369.1
SiO-MF	2.156	254.5
SiO-NM	2.688	213.7
SiO-EK	4.971	230.5
SiO-JL	2.271	172.6

### 3 结论

采用 4 种不同米粉作为碳源包覆改性 SiO。

XRD 测试表明, SiO 材料和糯米粉包覆改性材料 SiO-NM 均为无定型非晶体结构。扫描电镜结果表明, SiO 材料和 SiO-NM 材料由 2 种差异较大的颗粒组成:一类颗粒粒径较大,在 10  $\mu\text{m}$  左右;另一类的颗粒粒径较小,小于 1  $\mu\text{m}$ 。包覆改性后 4 种材料的充放电比容量均显著降低,首次充放电效率由 SiO 的 45.0% 提升至 SiO-NM 的 52.0%。交流阻抗测试表明,改性后材料的电荷转移阻抗显著降低,由 SiO 的 369.1  $\Omega$  降低为 SiO-NM 的 213.7  $\Omega$ ,材料的导电性能显著提升。

### 参考文献

- [1] 朱思颖,李辉阳,胡忠利,等.锂离子电池氧化亚硅负极结构优化和界面改性研究进展[J].物理化学学报,2021,38(6):1-28.
- [2] 方锐,李子坤,周豪杰,等.锂离子电池用硅基负极材料研究进展[J].炭素技术,2021,40(2):1-5,11.
- [3] Liu Z, Yu Q, Zhao Y, et al. Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(1):285-309.
- [4] Linghong Z, Yan Q, Yuqi L, et al. Capacity fading mechanism and improvement of cycling stability of the SiO anode for lithium-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(10):A2102-A2107.
- [5] Shi L, Wang W K, Wang A B, et al. Scalable synthesis of core-shell structured SiO<sub>x</sub>/nitrogen-doped carbon composite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2016, 318(199):184-191.
- [6] Zhang L, Dose W M, Vu A D, et al. Mitigating the initial capacity loss and improving the cycling stability of silicon monoxide using Li<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> [J]. Journal of Power Sources, 2018, 400:549-555.
- [7] 李兆麟,吕鹏鹏,赵海雷,等.复合溶胶-凝胶-锅法制备锂离子电池氧化亚硅/碳复合负极材料[J].硅酸盐学报,2021,49(1):153-160.
- [8] Yang Z, Du Y, Yang Y, et al. Large-scale production of highly stable silicon monoxide nanowires by radio-frequency thermal plasma as anodes for high-performance Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2021, 497:229906-229914.
- [9] Park Y K, Lee J W. Silicon monoxide with black titania and carbon coating layer as an anode material for lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2021, 554:149512-149516.
- [10] Dong J L, Ryou M H, Lee J N, et al. Nitrogen-doped carbon coating for a high-performance SiO anode in lithium-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2013, 34(5):98-101.
- [11] 唐其伟,王丽.氧化亚硅负极材料的碳包覆改性研究[J].电源技术,2020,44(5):657-659,665.
- [12] 李茂群,陈成猛,孙国华,等.环氧氯丙烷对淀粉热解行为的影响及其交联机理[J].新型炭材料,2020,35(4):452-458. ■