

镁热还原气相法白炭黑制备纳米硅及其电化学性能

王文广¹ 许笑目² 李 斌³ 任 晓¹ 郭玉忠^{*,1} 黄瑞安^{*,4}

(¹ 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(² 南京大学昆山创新研究院, 苏州 215647)

(³ 赣州市芯隆新能源材料有限公司, 赣州 341000)

(⁴ 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093)

摘要: 以气相法白炭黑(FS)为 Si 前驱体, 通过镁热还原工艺和对获得的 NPs-Si 进行 SiO_x 和 C 复合包覆, 制备出 NPs-Si@SiO_x@C 纳米复合结构, 将其用作锂电池负极进行电化学性能测试。研究表明: 镁热还原过程分两步进行, 即 SiO₂ 与 Mg 先生成 Mg₂Si 中间相, Mg₂Si 继续与 SiO₂ 反应生成 Si 的反应路径; 根据此规律镁热还原气相法白炭黑的 Si 转化率达 87.9%。电化学性能测试中 NPs-Si@SiO_x@C 负极在 2.0 A·g⁻¹ 的电流密度下有 1 300 mAh·g⁻¹ 的容量平台, 1 000 次循环后的放电比容量为 964.2 mAh·g⁻¹, 容量保持率达 75%。

关键词: 纳米硅; 高性能负极材料; 镁热还原; 气相法白炭黑; Mg₂Si 中间相

中图分类号: TM911; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)12-2219-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.265

Preparation and Electrochemical Properties of Nano-Si by Magnesiothermic Reduction Reaction of Fumed Silica

WANG Wen-Guang¹ XU Xiao-Mu² LI Bin³ REN Xiao¹ GUO Yu-Zhong^{*,1} HUANG Rui-An^{*,4}

(¹ Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(² Kunshan Innovation Institute of Nanjing University, Suzhou, Jiangsu 215347, China)

(³ Ganzhou Xinlong New Energy Material Co., Ltd., Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

(⁴ National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Using fumed silica (FS) as Si precursor, the structure NPs-Si@SiO_x@C nanocomposite was prepared by magnesiothermic reduction reaction and coating the obtained NPs-Si with SiO_x and C, which was used as the lithium battery negative and tested for electrochemical performance. The results show that the magnesiothermic reduction reaction process was carried out in two steps. Firstly, SiO₂ reacted with Mg to form Mg₂Si intermediate phase, and then Mg₂Si continued to react with SiO₂ to form Si. And a high Si yield of magnesiothermic reduction reaction of fumed silica reached 87.9% according to the rule. The NPs-Si@SiO_x@C anode had a capacity platform of 1 300 mAh·g⁻¹ at a current density of 2.0 A·g⁻¹ in the electrochemical performance test. And the specific capacity is 964.2 mAh·g⁻¹ after 1 000 cycles with a capacity retention rate of 75%.

Keywords: nano-Si; high-performance anode material; magnesiothermic reduction; fumed silica; Mg₂Si intermediate phase

收稿日期: 2018-07-18。收修改稿日期: 2018-09-12。

国家自然科学基金(No.51464025)和江西省重点研发计划项目(No.20161BBH80009)资助。

*通信联系人。E-mail: yzguocn62@sina.com, rahuang2002@163.com

0 引言

就现行商用锂离子电池而言,正极材料容量提升空间有限,而石墨碳负极(理论容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)实际容量已达到 $365 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [1]。在早期研究中, Si 材料展示出高达 $3578 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 0.4 V (vs Li/Li^+) 的较低放电电位,资源丰富且环境友好,无需高纯度等诸多优势,因此吸引了众多研究者的持续关注 [2-3]。然而,硅负极在 Li^+ 脱/嵌过程中承受巨大的相变体积膨胀($\sim 300\%$),限制了它的应用 [4-5]。研究者制备出硅纳米线 [6], 纳米管 [7-8], 纳米薄膜 [9-11], 介孔硅 [12], 核壳结构 [13-14] 等纳米 Si 以及硅/碳复合材料 [15-16] 来缓冲 Si 纳米单元的体积膨胀效应。这些纳米结构的硅材料需通过硅烷气相沉积 [17], 或微米级硅粒经 HF 蚀刻 [18-19] 的方法制备, 工艺复杂、条件苛刻, 设备成本高昂, 难以实现规模化生产, 且对环境有害 [20]。因此探索低成本纳米结构硅源和易于批量生产工艺成为研究者努力的方向 [21]。

镁热还原工艺将低价值 SiO_2 物料转化为负极 Si 材料是一个低成本、可规模化的可行路径 [22]。镁热还原系伪晶转变, 能保持还原前后纳米结构不变, 可以将各种精细复杂 SiO_2 微-纳米结构特征复制到 Si 产物上 [23]。Bao 等 [24] 对硅藻细胞膜(SiO_2)进行镁热还原处理, 制备出 Si 介孔结构, 开辟了从生物质制取三维 Si 半导体器件以及微机电系统装配方向 [25-27]。随后, 还原稻壳 [28-29]、微硅粉 [18, 30-31]、海砂 [32-33]、废弃 SiO_2 气凝胶 [34] 等制备硅材料并用作硅碳负极, 表现出良好的储锂性能。然而, 镁热还原 SiO_2 过程相变动力学并未得到系统的研究和报道。在实际的还原处理操作中, 发现还原产物相组成对还原工艺细节(原料前驱体初期结构相貌、混合方式、批次量、 SiO_2/Mg 物质的量之比($n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$)、加热制度, 甚至坩埚大小和种类等)异常敏感, 相同工艺处理后最终产物相组成存在很大不确定性 [35]。尤其是 Si 的产率不高(仅有 $40\%\sim 60\%$, 且波动很大) [36-38], 超过一半的 SiO_2 残留在 Si 产物中, 电化学服役时比容量必然不高。通过高真空条件还原可达到 98% 还原收率, 但条件苛刻, 不利于商业化生产 [36]。同时相伴随还有 Mg_2Si , Mg_2SiO_4 两种杂相出现且其产量难以控制, 前者在后期 HCl 酸蚀造成 Si 的无谓流失, 而后者留置于产物中则会不利于 Si 电极的储锂性能。因此, 深入研究 SiO_2 镁热还原中各相的演化转变规律, 提高 Si

转化率, 减少杂相, 提升 Si 产物储锂性能很有必要。

本工作以气相法白炭黑(FS)为前驱体进行镁热还原制备 NPs-Si, 经 SiO_x 和 C 复合包覆修饰得到 NPs-Si@ SiO_x @C 复合结构, 并用作锂电池负极观察其储锂行为。通过观察反应温度、保温时间和 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$ 等还原工艺参数对产物相组成变化规律, 探究镁热还原反应规律并以此规律提高 Si 的转化率。选择价廉且大规模商用的气相法白炭黑作为 Si 前驱体, FS 属于球状粒子($8\sim 40 \text{ nm}$)形成的气凝胶链网状开放结构 [39], 其初级球状粒子非常有利于纳米结构装配。

1 实验部分

1.1 材料制备

1.1.1 镁热还原样品制备

将气相法白炭黑(K150, $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 级, 韩国 OCI 株式会社, 形貌示于支持文件图 S1)与镁粉(200 目, $99\%(w/w)$, 中国国药集团化学试剂有限公司)按 $1:w$ 的物质的量之比($w=2.50, 3.0, 3.5, 4.0$)称量, 手工机械混合 2 h , 再置入酒精介质磁力搅拌 1 h 使镁粉与白炭黑尽可能混合均匀, 经 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 2 h , 转移至石墨舟并放入管式炉中, 在 Ar 气流下以 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至预定温度下保温预定时间, 随炉冷却至室温取出, 得到粉末还原样品(记作 as-reduced)。还原样品在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl (分析纯) 溶液酸蚀除去 MgO 和 Mg_2Si 等副产物后离心分离, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h , 获得 HCl 酸蚀样品(记作 HCl-etched)。

1.1.2 NPs-Si@ SiO_x @C 复合材料的制备

将样品 HCl-etched 加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中室温超声分散 30 min , 加入预定比例的三乙氧基硅烷($\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$, $97\%(w/w)$, 上海弘顺生物科技有限公司), 按三乙氧基硅烷水解产物 $\text{HSiO}_{1.5}$ 与 Si 质量之比 $1:1$ 取三乙氧基硅烷, 室温磁力搅拌 20 min , $9600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥后, 置入管式炉内, 在 Ar 气流下 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理 1 h 得到 SiO_x 包覆样品(记为 NPs-Si@ SiO_x , SiO_x 为硅氧化物, $0 < x < 2$) [40-41]。将 NPs-Si@ SiO_x 加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中室温超声 30 min , 按 $w_{\text{NPs-Si@SiO}_x}:w_{\text{C}_6\text{H}_7\text{N}}=1:6$ 加入苯胺($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司), 室温磁力搅拌 10 min ; 称取与苯胺等物质的量的过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (分析纯, 天津市博迪化工有限公司), 溶解在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中配制成 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫

酸铵溶液,在室温磁力搅拌下将全部过硫酸铵溶液缓慢滴入前述 NPs-Si@SiO_x 悬浮液中,并继续室温磁力搅拌 12 h 得到墨绿的悬浮液。经 9 600 r·min⁻¹ 离心分离,60 ℃真空干燥 12 h,置入管式炉内在 Ar 气流下 1 000 ℃处理 2 h,得到 SiO_x 和 C 复合包覆的样品(标记为 NPs-Si@SiO_x@C)。此外将样品 HCl-etched 直接按上述相同包覆比例的包碳工艺进行 C 包覆,得到 C 包覆样品(标记为 NPs-Si@C)做参比。SiO_x 和 C 包覆量分别用包覆前后称重的方式测得。

1.2 材料表征

物相分析在 X 射线衍射仪(XRD,Rigaku DMax 2200,工作电压和电流分别为 36 kV 和 36 mA)上进行,采用 Cu Kα₁ 辐射线,λ=0.154 6 nm,扫描速率 8°·min⁻¹,扫描范围为 5°~90°;激光显微拉曼光谱仪(Renishaw invia Raman Microscope spectroscopy)用于非晶物相分析,测试激光波长 λ=532 nm,分辨率为 1 cm⁻¹,波数范围为 100~2 000 cm⁻¹;透射电子显微镜(TEM,FEI Tecnai G² TF30,工作电压为 200 kV),场发射扫描电子显微镜 (FESEM,FEI Nova Nano SEM 450,加速电压为 15 kV)用于结构观察分析。

1.3 残留 SiO₂ 测定

根据 Mg/SiO₂ 化学反应式,1.0 g SiO₂ 完全反应可生成 0.467 4 g Si。在实验中根据 SiO₂ 质量,预定 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$,反应前后的质量,以及 HCl 酸蚀去除含镁相(Mg,MgO 或 Mg₂Si)并干燥后的质量,可确定残余 SiO₂ 质量,从而可以确定反应 Si 收率。若 m_0 g SiO₂ 与预定量的 Mg 反应完全结束后(没有 Mg₂Si 相,产物棕黄色),经 XRD 分析确认中间相 Mg₂Si 已转化完毕,且产物中不出现(或量很少)Mg₂SiO₄ 相,得到的产物中 Si 元素只存在于 Si 和 SiO₂ 相中。若经酸蚀并干燥后其产物质量为 m g,设反应程度为 α (1 g SiO₂ 中有 α g 反应生成 Si),则生成 Si 的质量为 $0.467 4\alpha$ g,未反应的 SiO₂ 质量为 $(1-\alpha)$ g,则 $m=m_0(1-\alpha+0.467 4\alpha)$,即反应程度 $\alpha=(1-m/m_0)/0.532 6$ 。

1.4 电池组装及电化学性能测试

将活性物质(NPs-Si@SiO_x@C 和 NPs-Si@C)分别与导电炭黑(Super P,40 nm,Timical)和海藻酸钠(SA)以 6:2:2 的质量之比混合搅拌制成水基浆料,涂布于铜箔上,然后转移至真空干燥箱中,80 ℃干燥 12 h。经成型压片后,以该极片为半电池的正极,锂片为负极,聚丙烯微孔膜(Celgard 2400 型)作为隔膜,1

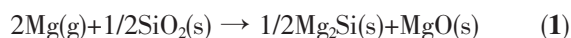
mol·L⁻¹ LiPF₆-碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC, $V_{\text{EC}}/V_{\text{DMC}}=1:1$)溶液为电解液(电池级,张家港国泰华荣有限公司),在充氩气的手套箱(Universal (2400/750/900),Mikrouna)中组装成 CR2025 型纽扣电池。使用电池测试仪(LAND2001A,武汉金诺电子有限公司)分别对组装电池进行恒流充放电测试,充放电电压区间设为 0.01~2.0 V(vs Li/Li⁺),所有测试均在 25 ℃下进行。

2 结果与讨论

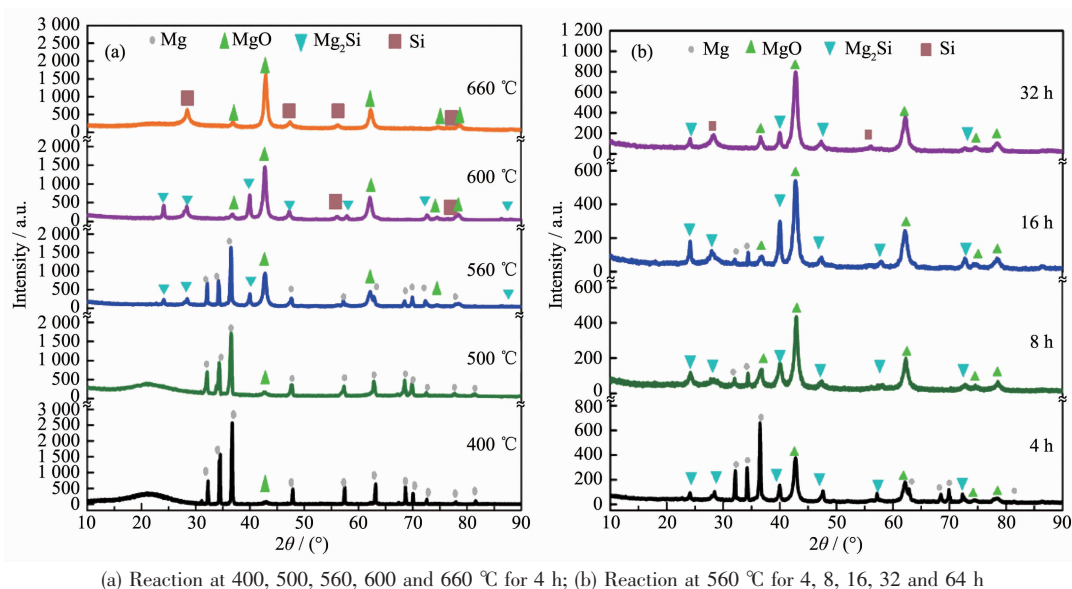
2.1 镁热还原转化过程

2.1.1 温度、时间对镁热还原的动力学影响

图 1 分别给出保温温度从 400 到 660 ℃,保温 4 h 还原产物处理前(a)和 560 ℃保温 4~32 h (b)还原产物处理前的 XRD 图。从图 1(a)可知,400~500 ℃产物仅观察到 Mg 的衍射峰,说明反应还未发生,其中有少许 MgO 可能与坩埚装料时带入少许氧气与 Mg 反应有关。500 ℃下保温 4 和 8 h 样品的 XRD 图未发现产物相组成发生明显变化(图 S2(a)),说明 Mg 和 SiO₂ 在 500 ℃以下未显著发生反应。但是,当反应温度升至 560 ℃时,产物中不仅有 Mg、MgO,还出现 Mg₂Si 衍射峰,说明反应已经发生,开始反应温度介于 500~560 ℃之间。同物质的量之比的混合粉末在不同升温速率的 DSC/TG 测试(图 S2(b),红线 2 ℃·min⁻¹;蓝线 10 ℃·min⁻¹)表明:显著反应放热峰位为 545.0 ℃(2 ℃·min⁻¹),618 ℃(10 ℃·min⁻¹),升温速率加大,起始反应温度显著增加。图 1(b)可知,在 560 ℃下保温时间从 4 到 16 h,Mg 的衍射峰强度显著降低而 Mg₂Si 的衍射峰强度显著增高,显而易见 Mg₂Si 的生成是以 Mg 的消耗为代价的,Mg 反应耗尽而 Mg₂Si 产生到最大,此反应结束。由此推定 Mg 与 SiO₂ 发生如下反应(1):



在 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}=1:2.0$ 时,Mg 还原完毕生成 0.5 mol Mg₂Si,尚剩余 0.5 mol SiO₂。当反应温度从 560 ℃提高到 660 ℃,或 560 ℃保温时间从 16 h 延长至 32 h,图 1(a,b)中 Mg 衍射峰消失,开始出现 Si 衍射峰,而且 Si 峰强度逐渐增强,而 Mg₂Si 峰强度逐渐减弱,以至完全消失。说明 Si 的生成是反应(1)结束后发生的另一反应,以 Mg₂Si 参与反应生成 Si。很多研究均表明 Mg₂Si 属于金属间化合物,类似于 Mg 尚有极强的还原性^[35],可以合理地认为 Mg₂Si 还原 SiO₂



(a) Reaction at 400, 500, 560, 600 and 660 °C for 4 h; (b) Reaction at 560 °C for 4, 8, 16, 32 and 64 h

图 1 白炭黑镁热还原产物处理前的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the FS magnesiothermic products routes before treatment

生成 Si, 如下反应(2):



此反应以 Mg_2Si 或 SiO_2 中 1 个消耗完而结束, 在 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}=1:2.0$ 时, 两者恰巧同时完毕。由图 1 可知, 镁热还原实际发生 Mg 和 SiO_2 先生成 Mg_2Si , Mg_2Si 再还原 SiO_2 生成 Si 的 2 个独立反应, 而且 2 个反应分步进行, 在确定的反应温度和时间只有 1 个反应在进行, 不会交叉重叠发生, 反应过程中含硅相总是按照 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si} \rightarrow \text{Si}$ 的顺序转变, Mg_2Si 作为中间过渡相参与转化, 即中间相转化规律(图 2)。此时两步还原总效果如下述反应(3):

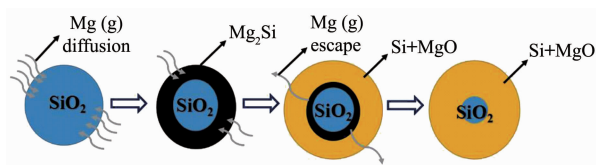
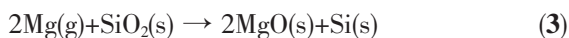


图 2 镁热还原反应路径示意图

Fig.2 Illustration of reaction path for magnesium reduction

2.1.2 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$ 的影响

图 3 为 660 °C 保温 4 h 镁热还原, $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}=1:2.5, 1:3.0, 1:3.5$ 和 $1:4.0$ 时还原产物处理前的 XRD 图。由图可知, $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$ 依次从 1:2.5 变化到 1:4.0, Mg_2Si 峰强度剧烈增加, Si 峰强度逐渐减弱, 至 1:4.0

时, Si 的衍射峰已观察不到。从上述镁热还原两步反应规律(反应(1), (2))看出, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{SiO}_2}$ 的比值超出 2.0 后, 随着 Mg 的增多中间相 Mg_2Si 生成量增加, 而反应(1)所剩 SiO_2 则越来越少, 经过反应(2)后, 会出现越来越多的 Mg_2Si 剩余。当 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}=1:4.0$ 时, SiO_2 已完全转化为 Mg_2Si , 不再有 Si 出现。相反, 若 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{SiO}_2}$

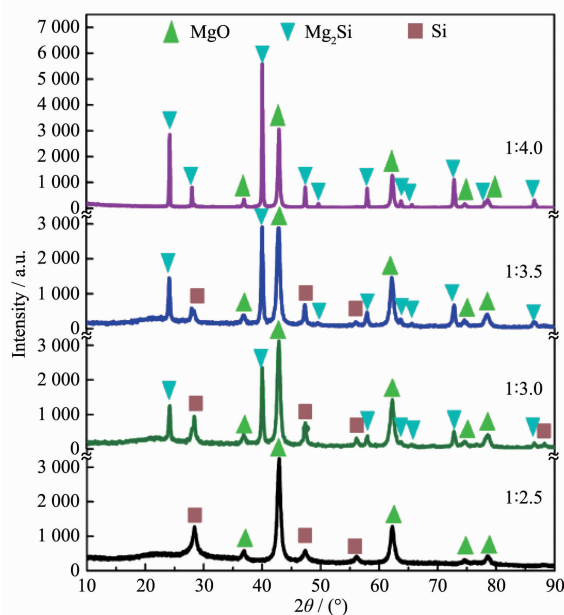


图 3 660 °C 保温 4 h 镁热还原不同的 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$ 样品处理前的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of sample at different $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$ for 4 h at 660 °C

<2.0 时, Mg 量不足, 会出现 SiO_2 剩余, 反应 Si 收率降低。图 3 中 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}=1:2.5$ 样品不出现剩余 Mg_2Si 峰, 可能是高温下 Mg 蒸发逸出坩埚而损失, 致使实际 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{SiO}_2}<2.0$, 因而没有 Mg_2Si 剩余。在实际镁热还原工艺操作中, 反应温度、时间不同, 坩埚种类、相貌、尺寸以及密封状况差异很大, 其 Mg 蒸发损失差异性也很大, 造成实际参与反应的 Mg 量有很大的不确定性, 从而其产物组成难以控制。

2.2 NPs-Si@SiO_x@C 的制备与表征

根据上述 FS 镁热还原实验分析, 选取条件为 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}=1:2.5$, 660 °C 保温 5 h 进行镁热还原, 样品处理后进行 SiO_x 和 C 复合包覆改性得到 NPs-Si@SiO_x@C 纳米复合结构。样品处理各环节 XRD 图、TEM/FESEM 结构相貌分别示于图 4 和图 5。由图 4 可知, 保温 5 h 反应即已完成。酸蚀后通过质量称量确定其还原程度达到 87.9% (表 S1), 酸蚀后样品 SiO_2 仍有残留 (约 22% (w/w))。经过 SiO_x 和 C 复合包覆处理后, XRD 图上均出现 SiO_x 、C 的特征非晶相峰包, 表明 2 种包覆层已存在。图 4 中插图为 NPs-Si@C 样品中碳包覆石墨晶体的衍射峰, 说明样品表面碳层中不仅有无定形碳, 还有晶体石墨。杂峰为 SiC, 是高温碳化过程中 Si 及其氧化物和 C 反应生成。从图 5(a,b) 看出, 还原后 FS 气凝胶开放链网组织保持不变, 镁热还原可以复制其前驱体结构。但是仔细分析还原前后链网组织, 可以观察到其初级纳米粒子由还原前约 20 nm 长到约 50 nm, 初级粒子长大趋势同样在 N_2 吸附-脱附测试证实 (图 S3(a)), 其比表面积从 $150 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $70 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与球粒比表面关系式 $S=6/(\rho D)$ 计算值 (S 为物料的比表面积, ρ 为物料的块密度, D 为多分散体系粒径统计平均值, 本文以比表面作估值, 分别为 19 和 40 nm) 相符。还原过程初级粒子长大可能主要来自于高温下 SiO_2 粒子的 Ostwald 熟化机制的贡献。

图 5(c,d) 为 HCl 酸蚀 (去除 MgO 相) 后 FESEM 电镜图像。从图可知, 在酸液中还原开放的链网组织已解体, 初级 Si 粒子重新组构为各级不同大小的粒子团簇, 团簇进一步团聚为 10 μm 级的团簇聚集颗粒, 颗粒内存在宽范围尺寸分布的孔道。初级粒子重构致使结构致密化, 振实密度提升 5 倍 (表 S2), 同时酸蚀后结构比表面积迅速升高 (从 $70 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 升至 $450 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 图 S3(b)), 这是由酸蚀在初级粒子内部蚀刻出大量介孔孔道引起。

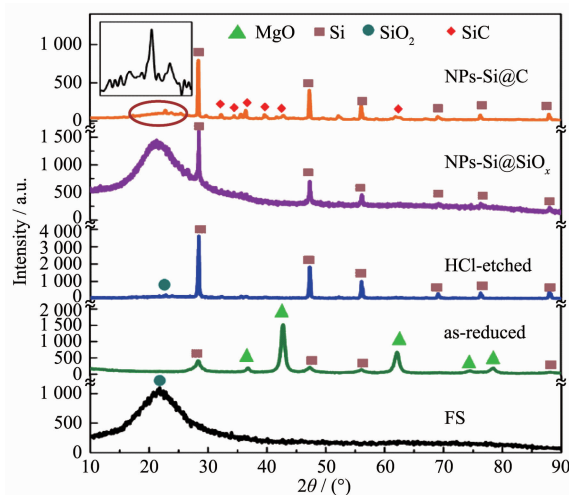


图 4 镁热还原过程中 FS, as-reduced, HCl-etched, NPs-Si@SiO_x 和 NPs-Si@C 样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of FS, as-reduced, HCl-etched, NPs-Si@SiO_x and NPs-Si@C in the magnesiothermic reduction process

图 6 分别为包覆 SiO_x , 以及包覆 C 的 FESEM/ (HR)TEM 图像。Si 纳米粒子团簇表面明显被包覆了 SiO_x 厚层 (图 6(a,c)), 覆层质量与芯层相同 (各占 50% (w/w)), N_2 吸附-脱附测试表明其比表面积急剧减少 (450 降至 $35 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 说明原纳米 Si 初级粒子内部介孔被填充 (或完全覆盖), 粒子尺寸也长大近一倍 (图 S3(b))。Si 粒子团簇之间存在大量纤维类组织^[42], 构成三维纤维网络将粒子聚集颗粒链接, 使粒

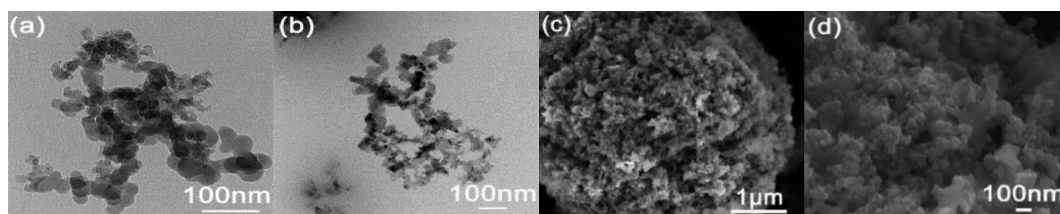


图 5 FS (a), as-reduced (b) 样品的 TEM 图; HCl-etched 样品 (c, d) 的 FESEM 图

Fig.5 TEM images of samples FS (a), as-reduced (b); FESEM images of HCl-etched (c, d)

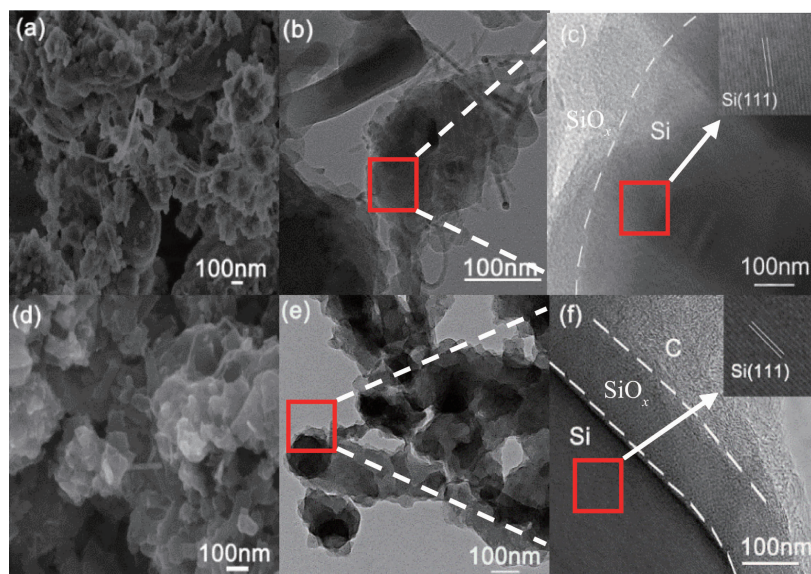


图 6 NPs-Si@SiO_x 的 FESEM (a), TEM (b) 和 HRTEM (c) 图; NPs-Si@SiO_x@C 的 FESEM (d), TEM (e) 和 HRTEM (f) 图
Fig.6 FESEM (a), TEM (b) and HRTEM (c) images of NPs-Si@SiO_x; FESEM (d), TEM (e) and HRTEM (f) images of NPs-Si@SiO_x@C

子聚集体得到结构固化和强化(图 6(b))。图 6(e)是进一步包覆 C 后复合结构的 TEM 图, 可看到 Si 粒子聚集体被包覆上较厚的 C 层 (约 50%(w/w)), Raman 图谱上出现 C 层典型的 D 带和 G 带(图 S4), 表明炭层为无定形和晶态石墨混合结构。此外图 S4 中 509.8 cm⁻¹ 处的特征峰较弱, 这是由包覆的厚碳层几乎全部掩盖 Si 晶体衍射峰引起。图 6(f)给出 SiO_x 和 C 复合包覆结构(NPs-Si@SiO_x@C)的 HRTEM 图, 图中可观察到 Si 粒子表面包覆的 SiO_x/C 复合层, 以及 C 层内明显的晶态石墨小片呈层状平行排布细节, 粒子表面部分裸露 Si 晶体原子阵列也被观察到。图 6 表明通过复合包覆改性获得了导电性良好且稳定的 NPs-Si@SiO_x@C 复合纳米结构。

2.3 电化学性能

将得到的 NPs-Si@SiO_x@C 复合纳米结构和 NPs-Si@C 复合结构装配 CR2025 模型电池做恒流充放电测试, 评估其作为电池负极的储锂性能。在 0.01~2 V 电压范围, 以 2 A·g⁻¹ 的电流密度进行恒电流充放电循环实验, 其测试结果示于图 7。由图 7(a)循环性能测试可知, NPs-Si@SiO_x@C 复合结构和 NPs-Si@C 复合结构电池的容量在前 50 次循环均不稳定, 这与电池内部电解液渗透有关^[43]。50 次循环后 NPs-Si@C 复合结构电池容量不断衰减, 而 NPs-Si@SiO_x@C 复合结构电池表现出较高的可逆容量和异常稳定的循环性能, 这是因为 SiO_x 作为缓冲相

限制循环期间 Si 巨大体积变化使 NPs-Si@SiO_x@C 有更好的循环性能^[40]。在 2.0 A·g⁻¹ 大电流密度下充放电, 前 500 次循环容量保持约 1 300 mAh·g⁻¹ (系 Si-SiO_x 复合物容量) 的容量平台, 后 500 次逐渐缓慢衰减, 1 000 次循环容量 (964.2 mAh·g⁻¹) 保持率约 75%。最初 10 次循环的 V-Q 充放电曲线示于图 7(b), 在 2.0 A·g⁻¹ 电流密度下电池首次放电比容量达 2 036.3 mAh·g⁻¹, 首次库伦效率为 73.1%, 前 10 次循环后轮廓曲线趋于重合, 表明活性物质表面已形成较为稳定的 SEI 膜, 结构和循环容量趋于稳定。由于 SiO_x/C 包覆层较厚, 前 50 次循环存在缓慢活化现象^[43], 容量缓慢增加至 1 300 mAh·g⁻¹ 后维持在此平台不变。图 7(c)展示电流密度分组变化时循环曲线, 从图可观察到, 电流密度从 0.05 增至 2.0 A·g⁻¹ (倍率变化 40 倍), 容量从 2 100 降至约 750 mAh·g⁻¹ 水平, 而恢复至 0.05 A·g⁻¹ 时, 比容量依然能恢复至较高水平, 说明电极物质倍率性能尚佳。这是因为 SiO_x 的包覆固化显著缓冲 Si 体积膨胀, 增强 NPs-Si@SiO_x@C 负极的循环稳定性。电化学测试结果说明: 由细纳米粒子 (8~40 nm) 构成的 FS, 经还原、酸蚀和 SiO_x/C 复合包覆改性, 形成 NPs-Si@SiO_x@C 复合纳米结构具有较高的可逆容量, 具备优异的循环稳定性和良好的倍率性能。这应该归结于 FS 合适的细纳米粒子形貌和 SiO_x 包覆层带来的稳定结构。

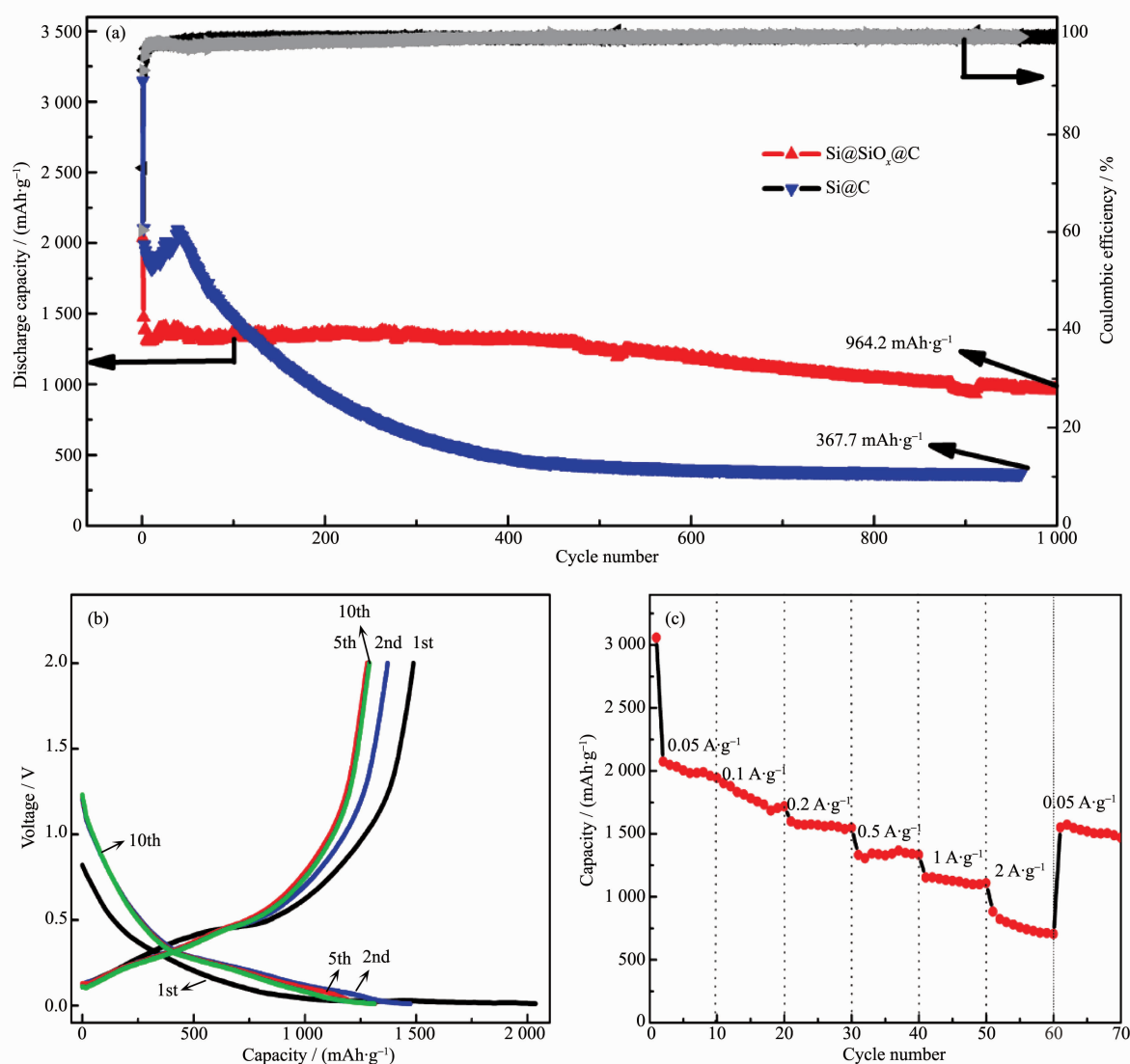


图 7 (a) $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 NPs-Si@SiO_x@C 样品和 NPs-Si@C 样品的比容量和库仑效率; (b) NPs-Si@SiO_x@C 样品在 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下前 10 次充放电曲线; (c) NPs-Si@SiO_x@C 样品的倍率性能

Fig.7 (a) Cyclic charge-discharge capacity and coulombic efficiency curves of NPs-Si@SiO_x@C and NPs-Si@C at $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (b) Charge/discharge curves of NPs-Si@SiO_x@C at the 1st, 2nd, 5th and 10th cycle; (c) Rate performances of NPs-Si@SiO_x@C

3 结 论

以气相法白炭黑为前驱体,经镁热还原、HCl 酸蚀处理,再进行 SiO₂/C 复合包覆改性,获得的复合纳米结构 NPs-Si@SiO_x@C 被用于锂电池负极,在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环,具有 $1300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量平台和 1000 次循环后 75% 的容量保持率,展示出优异的循环稳定性和良好的倍率特性。这应归因于气相法白炭黑适宜的纳米粒子形貌 (8~40 nm 球状粒子),以及 SiO_x 包覆构建的力学稳定的 Si 粒子聚

集体结构。对镁热还原产物 XRD 图进行细致分析,发现 Mg 与 SiO₂ 反应分两步进行,即先生成 Mg₂Si 相,耗尽 Mg 后 Mg₂Si 再还原剩余 SiO₂ 生成 Si 终相。据此 Mg₂Si 中间相转变规律系统解释了镁热还原过程中温度、时间和 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$ 对还原产物相组成的影响规律。通过对不同 $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Mg}}$ 和 Mg 蒸发逸出损失的有效控制,镁热还原实验中获得了较高 Si 收率 (87.9%),HCl 酸蚀后粒子堆积致密度提高 5 倍,有效提高还原产物的比容量和储能密度。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Wu H, Cui Y. *Nano Today*, **2012**,**7**(5):414-429
- [2] Lu Z D, Liu N, Lee H W, et al. *ACS Nano*, **2016**,**9**(3):2540-2547
- [3] Xu J, Wang X F, Wang X W, et al. *ChemElectroChem*, **2014**,**1**(6):975-1002
- [4] Zhao K J, Wang W L, Gregoire J, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**(7):2962-2967
- [5] Verma P, Maire P, Novák P. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**(22):6332-6341
- [6] Liu B, Wang X F, Chen H T, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**(15):1622-1628
- [7] Wu H, Chan G, Choi J W, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2012**,**7**(5):310-315
- [8] Favors Z, Wang W, Bay H H, et al. *Sci. Rep.*, **2014**,**4**(8):4605-4611
- [9] Deng J W, Ji H X, Yan C L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**125**(8):2382-2386
- [10] Zhang T, Fu L J, Takeuchi H, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**159**(1):349-352
- [11] Zhang T, Zhang H P, Yang L C, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(18):5660-5664
- [12] Li X L, Gu M, Hu S Y, et al. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**(5):4105-4111
- [13] Liu N, Lu Z D, Zhao J, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2014**,**9**(3):187-192
- [14] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**(7):2949-2954
- [15] ZHANG Xing-Shuai(张兴帅), XU Xiao-Mu(许笑目), GUO Yu-Zhong(郭玉忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):377-382
- [16] Tang Y P, Yuan S, Guo Y Z, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**,**200**:182-188
- [17] Gohier A, Lai K B, Kim K H, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**(19):2592-2597
- [18] Zhu B, Jin Y, Tan Y L, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**(9):5750-5754
- [19] Zhang T W, Hu L, Liang J W, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(36):30577-30581
- [20] Rey M, Elnathan R, Diticovski R, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**16**(1):157-163
- [21] Zong L Q, Jin Y, Liu C, et al. *Nano Lett.*, **2016**,**16**(11):7210-7215
- [22] Sandhage K H, Dickerson M B, Huseman P M, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(6):429-433
- [23] Shi Y F, Zhang F, Hu Y S, et al. *J. Cheminf.*, **2010**,**132**(16):5552-5553
- [24] Bao Z B, Weatherspoon M R, Shian S, et al. *Nature*, **2007**,**38**(23):172-175
- [25] Varanakkottu S N, Anyfantakis M, Morel M, et al. *Nano Lett.*, **2016**,**16**(1):644-650
- [26] Ibbate M, Golmayo D, López C. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**(28):2899-2902
- [27] Shepherd R F, Panda P, Bao Z H, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**20**(24):4734-4739
- [28] Liu N, Huo K F, McDowell M T, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**(5):1919-1925
- [29] Jung D S, Ryou M H, Sung Y J, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2013**,**110**(30):12229-12234
- [30] Zhong Y, Shaw L L, Manjarres M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**,**93**(10):3159-3167
- [31] Zhang T W, Hu L, Liang J W, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(36):30577-30581
- [32] Favors Z, Wang W, Bay H H, et al. *Sci. Rep.*, **2014**,**4**:5623-5629
- [33] Ahn J, Lee D H, Kang M S, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**,**245**:893-901
- [34] Liang J W, Li X N, Hou Z G, et al. *ACS Nano*, **2016**,**10**(2):2295-2304
- [35] Shi L, Wang W K, Wang A B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**661**:27-37
- [36] Yoo J K, Kim J, Choi M J, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2015**,**4**(16):1400622
- [37] Su L W, Xie J, Xu Y W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**663**:524-530
- [38] Liu Z L, Chang X H, Wang T, et al. *ACS Nano*, **2017**,**11**(6):6065-6073
- [39] Florke O W, Graetsch H A, Brunk F, et al. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemicals*. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, Inc., **2008**:478-485
- [40] Park E, Yoo H, Lee J, et al. *ACS Nano*, **2015**,**9**(7):7690-7696
- [41] Nguyen C C, Choi H, Song S W. *J. Electrochem. Soc.*, **2013**,**160**(6):A906A914
- [42] Yasuda K, Kashitani Y, Kizaki S, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**329**:462-472
- [43] XU Xiao-Mu(许笑目), ZHANG Xing-Shuai(张兴帅), CHEN Zhi-Ning(陈志柠), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2017**,**38**(5):713-721