第 49 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 7
2021 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200971

基于埃洛石的硅纳米管制备及储锂性能

赵明远[1]，杨绍斌[2]，董　伟[2]，赵玲敏[2]，沈　丁[2]

(1. 辽宁工程技术大学矿业学院，辽宁 阜新 123000；2. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院，辽宁 阜新 123000)

摘　要：以天然埃洛石为前驱体，通过低温铝热还原法和自模板法合成硅纳米管，研究了结构形貌在还原过程中的维持机理及储锂性能。结果表明：在低温铝热还原过程中，天然埃洛石中的铝氧八面体有助于维持埃洛石一维纳米管状结构进而得到硅纳米管。基于埃洛石的硅纳米管作为锂离子电池负极时具有优异的电化学性能，电极首次比放电容量高达 3 150.2 (mA·h)/g，50 次循环后显示出 1 786.0 (mA·h)/g 的高容量，为商业硅材料比容量的 2 倍以上，采用 2 A/g 大电流密度循环时，电极在 200 次循环后比容量能够保持 1 197.6 mA·h/g，远高于商业硅电极。

关键词：埃洛石；低温铝热还原；硅纳米管；锂离子电池；负极材料
中图分类号：TM538　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1457–09
网络出版时间：2021–06–25



Preparation and Lithium Storage Properties of Silicon Nanotubes Based on Halloysite

ZHAO Mingyuan[1], *YANG Shaobin*[2], *DONG Wei*[2], *ZHAO Lingmin*[2], *SHEN Ding*[2]
(1. College of Mines, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: Natural halloysite was used as precursor and template to prepare silicon nanotubes through low temperature aluminothermic reduction. The mechanism of variation in morphology during the reduction process and the lithium storage performance of the silicon nanotube were studied. It was found that the alumina octahedron in the natural halloysite was helpful to maintain the one-dimensional nanotube structure of the products during the low temperature aluminothermic reduction process, leading to the formation of silicon nanotubes. The silicon nanotubes had excellent electrochemical performance when used as anode of lithium-ion batteries, with an initial specific capacity of 3 150 mA·h/g. After 50 cycles, the specific capacity was still 1 977 mA·h/g, which is more than twice the value of commercial silicon anode. At a current density of 2 A/g, the capacity was maintained to be 913 mA·h/g after 200 cycles, which is also much higher than that of commercial silicon anode.

Keywords: halloysite; low temperature aluminothermic reduction; silicon nanotube; lithium-ion battery; anode material

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长的优点，目前已广泛应用于便携式电子器件及动力汽车中。石墨负极材料无法满足大规模储能日益增长的需求，硅材料具有理论容量高[4 300 (mA·h)/g],工作电位低(<0.4 V *vs.* Li/Li+)的特点，被视为下一代锂离子电池有前途的负极材料[1–2]。然而硅负极在锂离子脱嵌过程中巨大的体积变化导致活性材料不断地开裂和粉碎，最终使得硅负极容量持续衰减。同时硅材料本征导电率低，作为负极材料时极化较大，不利于快速充放电[3–4]。上述缺点严重阻碍了硅负极材料的商业化应用。

为了解决这些问题，开发了大量的纳米结构来抑制体积膨胀并改善循环过程中的结构稳定性，如纳米线[5–6]、纳米管[7]和中空纳米球[8]。其中一维纳米结构由于其特殊的结构而具有一定优势。一维纳米结构硅主要制备方法包括硅前驱体的化学气相沉积(CVD)[9]、电化学法[10]等，但是其制备工艺复杂、生产成本高并且产量较低，因此不适合用于商业化

收稿日期：2020–12–28。　修订日期：2021–04–06。
基金项目：国家自然科学基金(51774175、51874167、21808095)资助。
第一作者：赵明远(1994—)，男，博士研究生。
通信作者：杨绍斌(1963—)，男，教授。

Received date: 2020–12–28.　**Revised date:** 2021–04–06.
First author: ZHAO Mingyuan (1994–), male, Doctorial candidate.
E-mail: 954374929@qq.com
Correspondent author: YANG Shaobin (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lgdysb@163.com

生产。最近，通过还原天然前驱体矿物直接合成一维纳米硅被视为一种环保、低成本和简便的技术手段[11]。常用的还原方法如镁热还原在其还原还原过程中不可避免地生成 Mg_2Si 以及 Mg_2SiO_4，在产物中引入了杂质对电化学性能有较大影响。此外 500 ℃以上的高温也极易引发产物烧结，破坏硅源本身的结构，导致产物硅结块现象严重[12]。

为解决镁热还原过程中的问题，本研究采用一种用于低温还原 SiO_2 的融盐体系[13]，在熔融 $AlCl_3$ 中低温铝热还原天然埃洛石制备出一维硅纳米管，相关化学反应表示为：$4Al+3SiO_2+2AlCl_3\rightarrow 3Si+6AlOCl$[14–15]。埃洛石固有的晶体结构和纳米管状形貌在低温铝热还原过程中保留了下来，反应生成的 AlOCl 能够用 HCl 轻易的除去，进而得到高纯度的硅纳米管。另外，对去除了 Al—O 八面体结构的埃洛石(用过量盐酸洗涤)进行同样的低温铝热还原过程。Al—O 八面体在低温铝热还原过程中对保持埃洛石纳米管状结构的重要作用被实验证实。当硅纳米管用作锂离子电池负极材料时，其表现出优异的电化学性能，包括优异的倍率能力(0.1 A/g 时为 2 921.6 (mA·h)/g，2 A/g 时为 1 633.6 (mA·h)/g)和显著的循环稳定性(2.0 A/g 时 200 次循环后的比容量保持在 1 197.6 (mA·h)/g)。相较于其他锂离子电池负极硅材料的制备过程，本研究具有成本低廉、制备方法简单的特点，为天然矿物材料的利用以及锂离子电池硅负极材料的制备提供了新的方法和思路。

1 实验

1.1 材料制备

硅纳米管的制备：以埃洛石($Al_2O_3·2SiO_2·4H_2O$)为原料(矿物学组成主要为高岭石及其他少量共生矿物杂质)，化学组成如表 1 所示。首先用去离子水清洗埃洛石粉末(粒径为 48 μm)，80 ℃干燥 10 h 备用。将清洗后的天然埃洛石粉 1 g 与铝粉 0.4 g (150 μm)和 $AlCl_3$ 粉末 4 g(分析纯)精细研磨混合均匀，然后在氩气气氛手套箱中密封在不锈钢反应器中。随后将该反应器置于鼓风干燥箱中，以 5 ℃/min 升温速率加热至 260 ℃，保持恒定温度 10 h 使 SiO_2 完全被还原。以 2 ℃/min 降温速率下降到 180 ℃后自然冷却。用 1 mol/L HCl 溶液[33.6% (质量分数)]清洗混合物 5 h 去除反应副产物(AlOCl)和其他杂质(多余的 Al 粉和埃洛石原有的其他矿物杂质)，然后加入到 5% HF/EtOH 10%(体积分数)溶液中搅拌 15 min，最后用去离子水洗涤并离心分离，干燥 5 h 后收集得到产物一维硅纳米管。

表 1 埃洛石化学组成表

Table 1 Chemical composition of halloysite

Chemical composition	*w*/%
SiO_2	52.41(±0.09)
Al_2O_3	44.19 (±0.12)
MgO	2.33(±0.1)
CaO	0.43(±0.06)
P_2O_5	0.27(±0.01)
S	0.26(±0.01)
Fe_2O_3	0.07(±0.01)
K_2O	0.05(±0.09)

w—Mass fraction.

商业纳米硅的制备：用去离子水清洗商业纳米 SiO_2 粉末(20 nm)，80 ℃干燥 10 h 备用。将预处理后的商业纳米 SiO_2 粉 1 g 与铝粉 0.4 g 和 $AlCl_3$ 粉末 4 g 精细研磨混合均匀，采用相同的低温铝热还原过程制备商业硅粉。

预酸洗埃洛石还原产物的制备：用 1 M HCl 溶液清洗天然埃洛石 5 h，完全去除其中的 Al—O 八面体，经去离子水洗涤至中性后干燥得到预酸洗埃洛石。将预酸洗后的埃洛石粉末 1 g 与铝粉 0.4 g 和 $AlCl_3$ 粉末 4 g 精细研磨混合均匀，采用相同的低温铝热还原过程制备无 Al—O 八面体埃洛石还原产物。

1.2 样品表征

用 XRD–6100 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer，XRD)分析样品的物相组成，以 Cu(K_α)为阳极靶，在 40 kV 管电压和 40 mA 电流下进行测试，衍射角扫描范围为 5°~80°，扫描速率为 6(°)/min。采用 Sigma 500 基场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope，SEM)观察样品的微观形貌，将超声分散后的待测样品粉末在样品台上附着在导电胶上，喷涂金属后进行 SEM 观察。利用 Joel–JEM–100CX 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy，TEM)分析样品的微观结构、高分辨率晶格图像和选区电子衍射图。样品粉末先用水或乙醇均匀分散，然后滴在炭支撑膜或微栅表面，干燥后进行测试。采用 Bruker Optics Senterra R200–L 光谱仪分析 Raman 光谱，以 Ar 离子激光器为光源，激发波长 532 nm，数据采集时间为 10 s。采用 AXIS UltraDLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试硅纳米管中硅元素价态，以 Al(K_α) (1 486.6 eV)为靶，在

真空度小于 5×10^{-9} torr 条件下用结合能 C 1S=284.8 eV 进行校正，测试结果用软件进行峰拟合。在液氮温度(–196 ℃)条件下，通过 ASAP 2020 型吸附仪(Micromeritics，USA)采集埃洛石和硅纳米管的 N_2 吸附–解吸等温线。采用多点 Brunauer–Emmett–Teller(BET)方程计算比表面积，并根据相对压力为 0.97 时的 N_2 吸附量得到了样品孔隙总体积。根据 Barrett-Joyner–Halenda(BJH)方法分析孔径分布。

1.3　电化学性能测试

将活性物质、导电剂(乙炔黑，super P)和黏结剂(海藻酸钠，SA)按质量比 6:2:2 均匀混合在去离子水中。磁力搅拌 4 h 后高速剪切 30 min 制备浆料，将浆料均匀涂在乙醇清洗干燥的铜箔上，然后在 60 ℃真空干燥 7 h。以金属锂片为对电极，聚乙烯膜(Entek et20–26)为隔膜，电解液采用添加 10% FEC 的 1 M $LiPF_6$ 溶液(EC/DMC，1:1 体积比)，在装满氩气的手套箱里组装硬币型半电池(CR2025)。

利用新威 3008 测试系统对电池的循环性能和倍率性能进行测试。充放电试验截止电压为 0.001~2.000 V，电极激活电流密度为 200 mA/g，循环电流密度为 500 mA/g 和 2 A/g。在电流密度为 0.1~2.0 A/g 的范围内测量速率性能。根据活性物质的质量计算出电池的比容量。在 CHI660E 电化学工作站上进行循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试。循环伏安法的扫描速率为 0.1 mV/s，截止电压为 0~1.5 V，电化学阻抗谱测试频率范围为 0.01~100.00 kHz，振幅为 5 mV。所有电化学测试均在 25 ℃进行。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

图 1 为低温铝热还原天然埃洛石制备硅纳米管的制备流程。由图 1 可见，埃洛石属于 1:1 型层链状硅铝酸盐矿物，由内层的铝氧八面体和外层的硅氧四面体构成单元层。天然埃洛石中存在层间水分子，且单元层中的铝氧八面体尺寸小于硅氧四面体，导致相邻单元层之间无法维持平衡而趋于卷曲，进而形成管状结构[16]。低温铝热还原反应在 194 ℃以上引发，当温度超过 $AlCl_3$ 熔点(194 ℃)后，通过溶剂化作用在 Al 金属原子表面原位形成 Al–$AlCl_3$ 络合物。随后，络合物进入埃洛石单元层内，吸附在硅氧八四面体层表面形成活化的 AlCl*。硅氧四面体层表面原位形成的活化 AlCl*能够使 Si—O 键断裂和 O 原子脱离，最终形成 AlOCl 和 Si[17]。

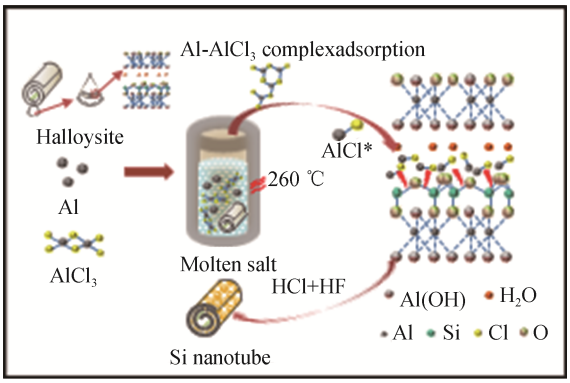


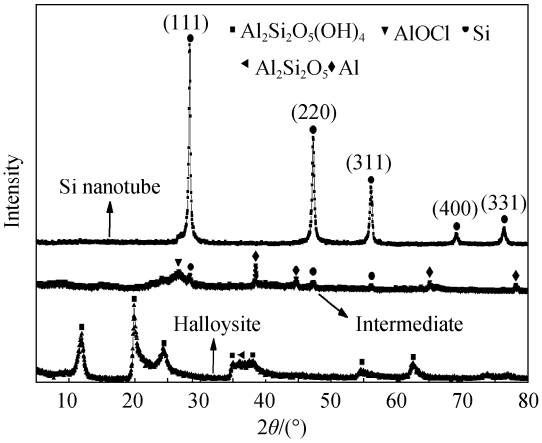
图 1　硅纳米管的制备流程

Fig. 1　Preparation process of silicon nanotube

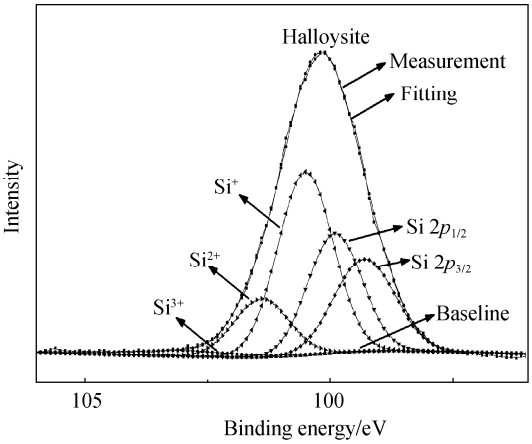
硅纳米管制备过程中各反应阶段产物的 XRD 谱如图 2a 所示。由图 2a 可见，作为前驱体和模板的天然埃洛石出现多个尖锐的衍射峰，晶体结构明显。在 12.5°、20.1°和 24.2°等处观察到 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$，其属于埃洛石的主要成分。低温铝热还原后中间产物的 XRD 结果表明，埃洛石的含 SiO_2 物质的衍射峰消失，可以观察到 Si 和 AlOCl 衍射峰，说明埃洛石中的 SiO_2 在低温铝热还原过程中被完全还原并生成 AlOCl。另外，中间产物中出现了 Al 的衍射峰，说明实验初期 Al 粉的加入量充足，用以保证 SiO_2 的完全还原。在 HCl 和 HF 酸洗后的最终产物硅纳米管中，仅在 28.0°、47.0°、56.0°、69.0°和 76.0°处观察到对应于(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面的 Si 衍射峰，说明酸洗工艺能有效去除铝热还原反应中产生的 AlOCl 和其他矿物成分。

利用 Si 2*p*-XPS 能谱分析了埃洛石低温铝热还原前后 Si 的价态分布。天然埃洛石的 XPS 光谱(图 2b)显示，在约 100.5 和 101.4 eV 处出现属于 SiO_2 衍生物的 2 个强烈的不对称峰，证明在天然埃洛石中存在着以 SiO_2 及其衍生物为主要存在形式的 Si 元素。作为最终产物的硅纳米管分别在~99.9 和~99.3 eV 处出现由 Si 2*p* 1/2 和 Si 2*p* 3/2 组成的不对称峰(图 2c)，属于 SiO_2 及其衍生物的不对称峰强度消失，证明在还原过程中 SiO_2 及其衍生物都被还原为 Si。在 101.4 eV 处出现的非常微弱的峰是由 SiO_2 衍生物引起的，表明硅纳米管表面存在几乎可以忽略的非晶态 SiO_2，这可能是由于硅纳米管在空气中的弱氧化引起的。XPS 测试结果表明，天然埃洛石中的 SiO_2 全部转化为单质硅，与 XRD 谱结果一致，说明了 SiO_2 能够在低温铝热还原过程中被完全还原。

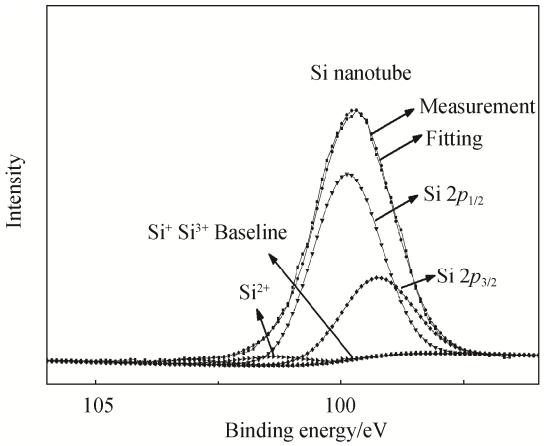
天然埃洛石的 SEM 照片(图 2d)表明其具有微



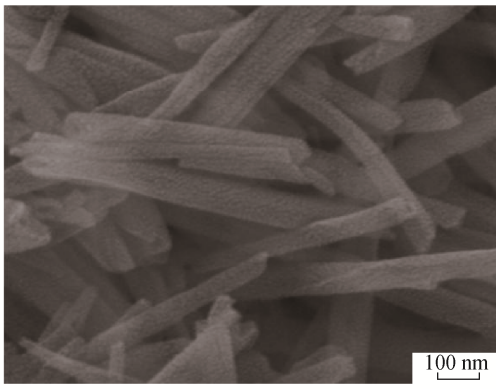
(a) XRD patterns of natural halloysite, intermediate and silicon nanotube



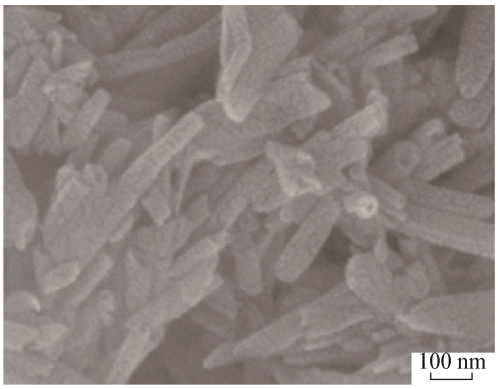
(b) XPS spectra of natural halloysite



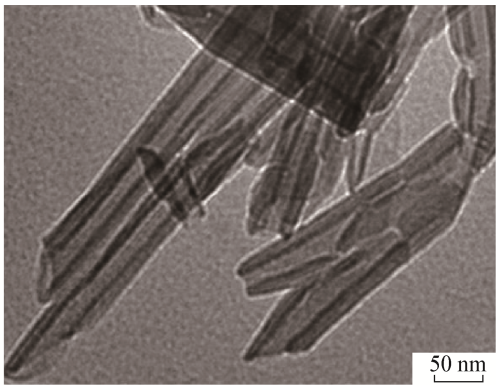
(c) XPS spectra of silicon nanotube



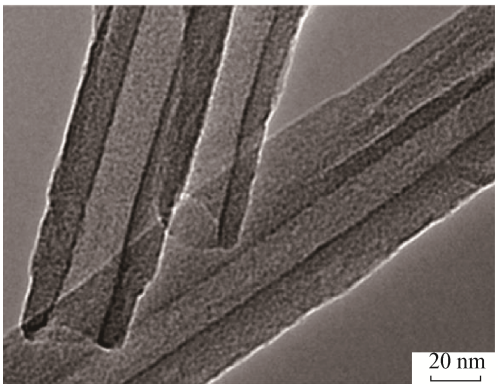
(d) SEM images of natural halloysite



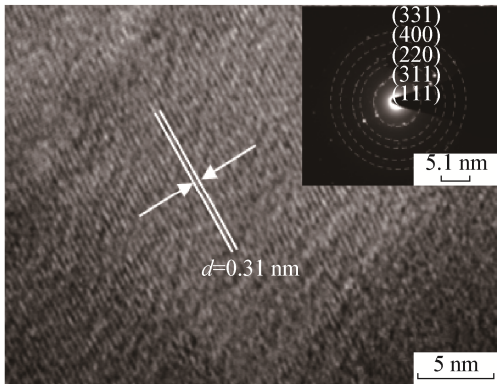
(e) SEM of silicon nanotube



(f) TEM of silicon nanotube



(g) TEM images of silicon nanotube



(h) HRTEM and SAED images of silicon nanotube

图 2 天然埃洛石及硅纳米管物相表征

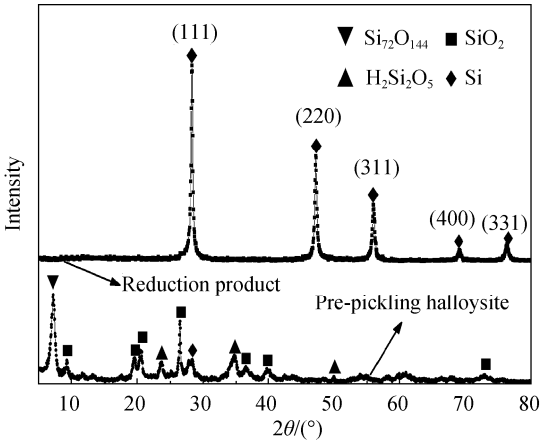
Fig. 2 Characterization of natural halloysite and silicon nanotube

纳米级的一维管状结构。与天然埃洛石材料相比，最终产物(图 2e)仍保留了埃洛石原有的一维管状结构，但呈现出更加粗糙的表面形貌，同时有变短的趋势。产生这种现象的原因是 HCl 和 HF 的加入去除了埃洛石表面的某些矿物成分，这与 XRD 分析结果一致。最终产物的 TEM 照片结果(图 2f、图 2g)进一步证实了其一维纳米管状结构，同时能够观察到管状结构内部的孔隙。SEM 和 TEM 分析结果表明，在硅纳米管的形成过程中，埃洛石同时起到模板和前驱体的作用。最终产物的 HRTEM 和 SAED 图像(图 2h)表明，硅纳米管由晶体 Si 组成，该现象与 XRD 和 XPS 研究结果吻合。

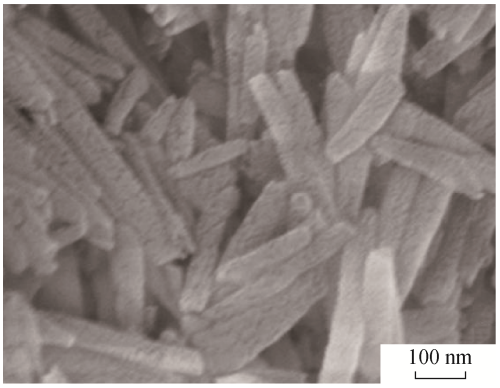
预酸洗后埃洛石的 XRD 谱(图 3a)表明铝氧八面体已经完全去除，由 SEM(图 3b)结果可知，预酸洗埃洛石仍保持纳米管状结构，说明酸洗不会破坏天然埃洛石的原有结构。作为对比，在 260 ℃条件下对无 Al—O 八面体结构的预酸洗埃洛石进行相同的低温铝热还原过程，预酸洗后埃洛石最终产物的 XRD 结果(图 3a)表明其具有与硅纳米管相同的 Si 衍射峰，表明预酸洗埃洛石中的 SiO_2 被完全还原。与硅纳米管不同，预酸洗后埃洛石最终产物的 SEM 照片(图 3c)显示出块状形貌，说明在低温铝热还原过程中 Si 颗粒发生团聚，没有 Al—O 八面体结构的支撑，天然埃洛石的纳米管状结构无法在低温铝热还原过程中保留下来。

由于和镁热还原不同的还原机理，低温铝热还原过程中前驱体的形貌无法保留，表面能最小化、Kirkendall 效应和 Ostwald 熟化的协同效应导致最终产物形貌发生重建[18−19]。在低温铝热还原过程中，最终产物保持了与天然埃洛石相似的管状结构。硅纳米管自模板法合成可能为：1)完整的 Al—O 八面体层作为隔离带，阻止了不同单元层上形成的 Si 纳米粒子的接触，抑制了 Si 纳米粒子在还原过程中的大规模无序结合，避免了埃洛石管状结构的破坏；2)埃洛石管状结构中存在大量吸附位点，对还原过程中形成的硅粒子具有一定的吸附作用，减弱了 Si 粒子在纳米管内部的无序运动和轴向位移，从而减少了 Si 粒子在纳米管道中的团聚，有利于进一步保持天然埃洛石的结构。

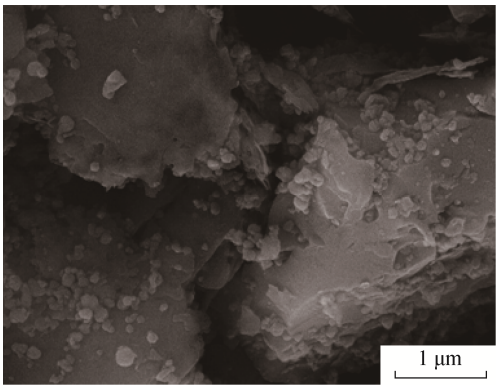
对天然埃洛石和硅纳米管进行了氮气吸脱附实验，埃洛石和硅纳米管的等温线(图 4a)均属于特征 IV 型，其中 N_2 吸附量的迅速增加意味着存在大孔隙[20]。同时，H3 型磁滞回线表明其孔隙类型为非刚性狭缝孔，在相对压力 P/P_0=0.7～0.9 范围内观察



(a) XRD of pre-pickling halloysite and its reduction product



(b) SEM of pre-pickling halloysite



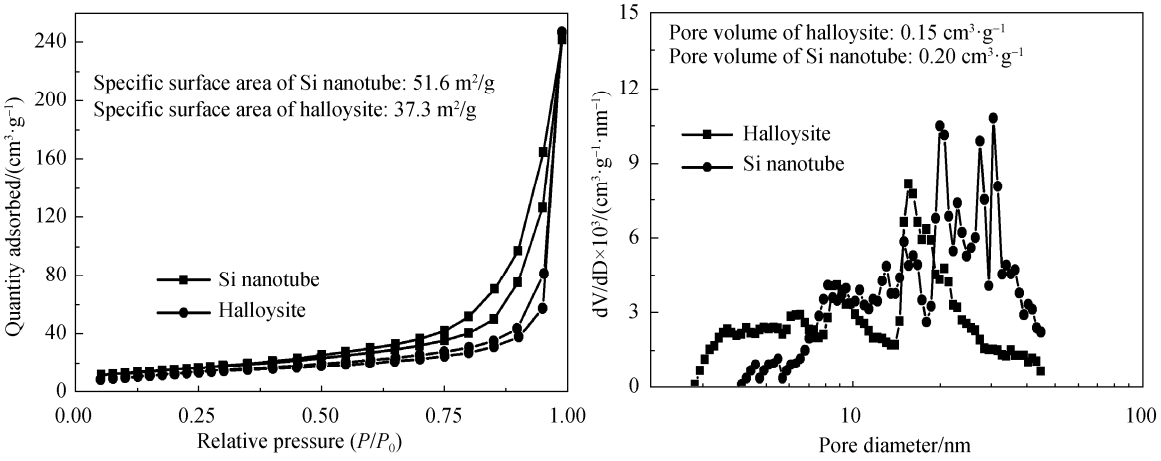
(c) SEM of reduction product of pre-pickling halloysite

图 3　预酸洗埃洛石及其还原产物物相表征

Fig. 3　Characterization of pre-pickling halloysite and its reduction product

到磁滞回线，表明介孔分布在材料中，与 TEM 观察结果吻合良好。天然埃洛石在 4.1 nm 和 24.2 nm 处有较集中的孔径分布，表明其具有多级孔结构。埃洛石纤维堆积程度的随机性导致其孔径分布较宽。由图 4b 可见，硅纳米管的孔径分布比天然埃洛石有所增大，孔径集中分布从 4.1 nm 和 24.2 nm 增加到 27.6、31.4 nm 和 32.1 nm。另外，硅纳米管的总孔隙体积明显大于天然埃洛石，这可能是由于酸

洗过程中去除了埃洛石原料中的某些矿物成分(如Al—O 八面体等)以及低温铝热还原后的副产物AlOCl，从而产生新的孔隙。这些孔结构为Li^+在硅纳米管负极上的脱嵌过程中的体积膨胀提供了有效的调节空间，缓冲了 Si 材料的体积效应，提高了电极结构的稳定性。



(a) Nitrogen adsorption isotherms of reduction product of halloysite and silicon nanotube

(b) Pore size distribution curves of halloysite and silicon nanotube

图 4 埃洛石及硅纳米管氮吸附等温线和孔径分布曲线

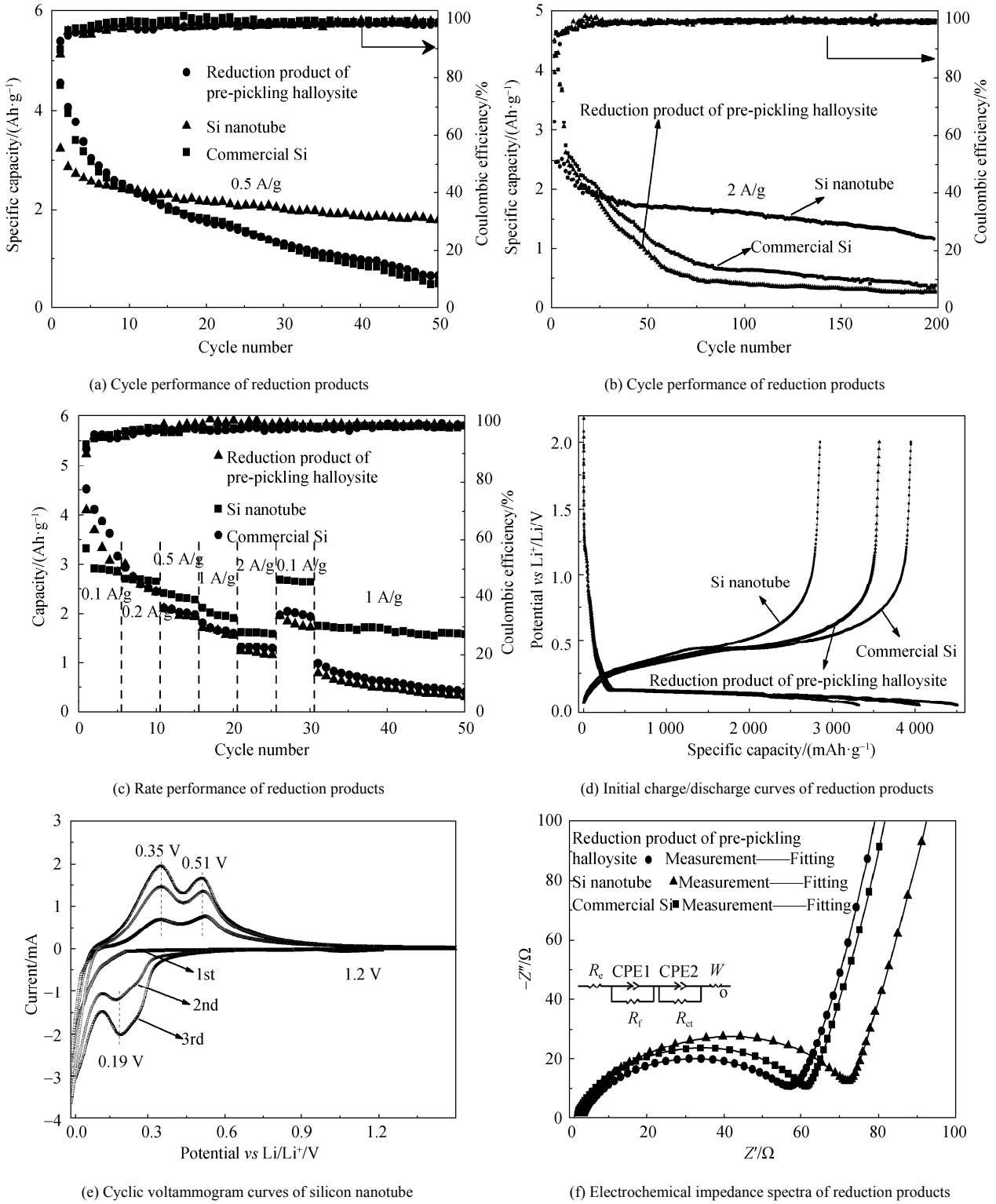
Fig. 4 Nitrogen adsorption isotherms and pore size distribution curves of halloysite and silicon nanotube

2.2 电化学分析

在 0.5 A/g(图 5a)和 2 A/g(图 5b)的不同电流密度条件下，测试了预酸洗埃洛石还原产物、硅纳米管和商业硅的电化学性能。当电流密度为 0.5 A/g 时，预酸洗埃洛石还原产物和商业硅的最终产物表现出最高的初始放电比容量[分别为 4 051.0 (mA·h)/g 和 4 506.0 (mA·h)/g]，但经过几个循环后容量开始迅速下降。50 次循环后，预酸洗埃洛石还原产物和商业硅容量分别保持在 495.0 (mA·h)/g 和 659.0 (mA·h)/g。产生这种现象的原因是样品在循环过程中体积膨胀大，内应力分布不均匀，使活性粒子易于粉碎，失去电接触，导致容量迅速下降。相比之下，具有一维纳米管状结构的硅纳米管表现出良好的循环稳定性，其第 1 次放电比容量为 3 150.2 (mA·h)/g，并且在 0.5 A/g 的电流密度下循环 50 次后仍保持较高的比容量[1 786.0 (mA·h)/g]。当电流密度增加到 2.0 A/g 时，200 次循环后，硅纳米管的比容量保持在 1 197.6 (mA·h)/g，而预酸洗埃洛石还原产物和商业硅的比容量仅为 100.2 (mA·h)/g 和 275.4 (mA·h)/g。基于埃洛石的硅纳米管具有优异的性能可能原因为：首先，如 SEM 照片(图 2d、图 2e)和 TEM 照片(图 2f、图 2g)结果所示，具有纳米尺寸的硅纳米管绝对体积膨胀减小，进而能够有效的缓解其作为负极材料时在循环过程中的粉碎和剥落，最终具有良好的循环性能；其次，硅纳米管在制备过程中产生大量的孔隙，材料中的多级孔隙结构能够为体积膨胀预留出容纳空间，同时能够有效调节硅纳米管在循环过程中的体积效应。

在 0.1、0.2、0.5、1 A/g 和 2 A/g 的电流密度下测试了各样品作为锂离子电池负极的倍率性能(图 5c)。结果表明，硅纳米管作为负极材料具有良好的倍率性能，随着循环速率从 0.1 A/g 增加到 2 A/g，硅纳米管的放电比容量从第 2 次循环的 2 921.6 (mA·h)/g 下降到第 21 个循环的 1 633.6 (mA·h)/g。当电流密度恢复到 0.1 A/g 时，放电比容量可恢复到 2 701.8 (mA·h)/g，为第 2 次循环比容量的 92.5%，同样条件下，预酸洗埃洛石还原产物和商业硅放电比容量恢复比率仅为 53.2%和 48.2%，该现象表明硅纳米管在循环过程中具有良好的电化学可逆性。当电流密度突然切换到 2 A/g 时，硅纳米管负极提供了高达 1 633.6 (mA·h)/g 的稳定容量，表明负极材料具有良好的循环稳定性。

各样品首次充放电曲线如图 5d 所示，第 1 次锂离子嵌入过程中在 1.2 V 附近存在电压平台，对应于 SEI 膜的形成过程。随着第 1 次嵌锂过程中电位的降低，负极在 0.1 V 左右进入长电压平台，相应的过程是第 1 次嵌锂形成 LixSi 合金。在随后的充电曲线上，0.45 V 附近的电压平台被认为是对应于首次锂离子脱出形成非晶硅的过程。预酸洗埃洛石还原产物和商业硅的首次放电比容量分别为 4 051.0 (mA·h)/g 和 4 506.0 (mA·h)/g，对应的 ICE(首次 Cullen 效率)为 88.1%和 87.5%。首次循环过程中的



(a) Cycle performance of reduction products

(b) Cycle performance of reduction products

(c) Rate performance of reduction products

(d) Initial charge/discharge curves of reduction products

(e) Cyclic voltammogram curves of silicon nanotube

(f) Electrochemical impedance spectra of reduction products

图 5　硅纳米管、商业硅和预酸洗埃洛石还原产物做负极时的电化学性能

Fig. 5　Electrochemical performance of silicon nanotube, commercial silicon and pre-pickling halloysite reduction product

容量损失可能是电解液分解形成 SEI 膜以及 Li^+与活性物质发生不可逆反应导致的。硅纳米管首次充放电比容量分别为 2 855.4 (mA·h)/g 和 3 321.9 (mA·h)/g，相比其他产物具有最小的 ICE(85.9%)，该现象可能是由于硅纳米管表面更加粗糙同时具有多级孔隙结构比表面积增大，导致其在首次嵌锂过程中形成更多的 SEI 膜，消耗了更多的 Li^+。通过循环伏安法进一步研究了各样品作为负极材料时的电化学行为，由于所有样品均为纯 Si 材料，具有相似的 CV 曲线，在此只给出了硅纳米管的循环伏安测试结果(图

5e)。第 1 个循环中，在 1.2 V 附近观察到 1 个宽的还原峰，该峰在随后的循环中消失，说明该还原过程对应于硅纳米管表面 SEI 膜的形成，这与首次放电曲线中 1.2 V 电压平台一致。在 0.13 V 附近的锐利还原峰归属于 Li^+嵌入晶体 Si 形成 Li_xSi 合金的过程，0.35 V 和 0.51 V 的 2 个氧化峰是 Li_xSi 相到非晶态 Si 相的脱硅过程。在随后的循环过程中，氧化峰位置不变但强度逐渐增加，同时在 0.19 V 左右出现了 1 个对应于非晶 Si 相 Li^+嵌入过程的新还原峰，该现象进一步证实了首次充放电过程中晶体 Si 向非晶 Si 的转化。

图 5f 为各样品作为锂离子电池负极材料首次循环后的交流阻抗谱。其拟合值大小如表 1 所示。图 5f 插图为等效电路图，包括电解质电阻(R_e)；SEI 膜阻抗(R_f)；电荷转移阻抗(R_{ct})和扩散阻抗(W)。由图 5f 可以看出，3 组样品均由高频区半圆区域与低频区直线区域组成。由表 2 结果可知，3 组样品具有相似的电解质电阻和电荷转移阻抗，该现象出现的原因是所有样品成分均为晶体硅，在循环过程中具有相似的电化学行为。硅纳米管做负极材料时表现出最大的 SEI 膜阻抗，这可能是由于硅纳米管具有粗糙的表面以及最大的比表面积，在循环过程中形成了复杂的 SEI 膜结构，因此最终表现出较大的阻抗，该现象与首次充放电曲线中硅纳米管具有最低的 ICE 的结果一致。

表 2 各样品的拟合交流阻抗值

Table 2 Fitting nyquist values of samples

Samples	R_e/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
Reduction product of pre-pickling halloysite	3.0	2.5	54.5
Si nanotube	2.9	3.6	53.9
Commercial Si	2.9	2.7	54.1

3 结论

以天然埃洛石为原料，采用低成本、环境友好的合成方法合成了具有一维管状结构的硅纳米管。在低温铝热还原过程中，硅纳米管没有经过复杂处理即可保持埃洛石原有结构。

对没有 Al—O 八面体结构的埃洛石进行了同样的低温铝热还原过程。通过对硅纳米管与预酸洗埃洛石最终产物的形貌比较，验证了 Al—O 八面体在低温铝热还原过程中保持埃洛石管状结构的重要作用。当埃洛石用作锂离子电池负极时，它具有良好的电化学性能，包括循环稳定性(0.5 A/g 循环 50 次后比容量为 1 786.0 (mA·h)/g，2 A/g 循环 200 次后比容量为 1 197.6 (mA·h)/g)和显著的倍率循环能力(硅纳米管的放电比容量从 0.5 A/g 时的 2 921.6 (mA·h)/g 稳定下降到 2 A/g 时的 1 633.6 (mA·h)/g。

参考文献:

[1] LIN L D, XU X N, CHU C X, et al. Mesoporous amorphous silicon: A simple synthesis of a high-rate and long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Edit,2016,55(45): 14063–14066.

[2] 张瑞, 姜训勇. 金属硅的储锂性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 159–164.
ZHANG Rui, JIANG Xunyong. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(2): 159–164.

[3] LIU N, WU H, MCDOWELL M T, et al. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. Nano Lett, 2012, 12(6): 3315–3321.

[4] CHOI S, KWON T W, COSKUN A, et al. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries[J]. Science, 2017, 357: 279–283.

[5] DONG Y, SLADE T, Stolt M, et al. Low temperature molten salt production of silicon nanowires by electrochemical reduction of $CaSiO_3$[J]. Angew Chem Int Edit, 2017, 56(25): 14453–14457.

[6] HWANG C, LEE K, UM H, et al. Conductive and porous silicon nanowire anodes for lithium-ion Batteries[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164: A1564–A1568.

[7] WAN H, XIONG H, LIU X, et al. Three-dimensionally interconnected Si frameworks derived from natural halloysite clay: high-capacity anode material for lithium-ion battery[J]. Dalton Transact, 2018, 47: 7522–7527.

[8] CHEN Q, ZHU R, HE Q, et al. *In-situ* synthesis of silicon flake/nitrogen-doped graphene-like carbon composite from organoclay for high-performance lithium-ion battery anode[J]. Chem Commun, 2019, 55: 2644–2647.

[9] EPUR R, HANUMANTHA P, DATTA M, et al. A simple and scalable approach to hollow silicon nanotube (*h*-SiNT) anode architectures of superior electrochemical stability and reversible capacity†[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 11117–11129.

[10] YANG K, YU Z, YU C, et al. A versatile polymeric precursor to high performance silicon composite anode for lithium-ion batteries[J]. Energy Technol, 2019, 7: 1900239.

[11] ZHANG F, ZHU G, TSUKIMOTO S, et al. Encapsulation of core-satellites silicon in carbon for rational balance the void space and capacity[J]. Chem Commun, 2019, 55: 10531–10534.

[12] ZHUANG X, ZHANG Y, HE L, et al. Strategy to form homogeneously macroporous Si as enhanced anode material of li-ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2017, 731: 1–9.

[13] GAO P, HUANG X, ZHAO Y, et al. Formation of Si hollow structures as promising anode materials through reduction of silica in $AlCl_3$–NaCl molten Salt[J]. ACS Nano, 2018, 12: 11481–11490.

[14] CHEN Q, ZHU R, LIU S, et al. Self-templating synthesis of silicon nanorods from nature sepiolite for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. J Mater Chem A, 2018, 6: 6356–6362.

[15] LIN L, XU X, CHU C, et al. Mesoporous amorphous silicon: a simple

synthesis of a high-rate and long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Edit, 2016, 55(47): 14063–14066.

[16] BRIGATTI M, GAlAN E, THENG B. Structures and mineralogy of clay minerals[J]. Developm Clay Sci, 2006, 1: 19–86.

[17] SONG G, RYU J, KIM J, et al. Revealing salt-expedited reduction mechanism for hollow silicon microsphere formation in bi-functional halide melts[J]. Chem Commun, 2018, 1: 42.

[18] LIANG J, LI X, CHENG Q, et al. High yield fabrication of hollow vesica-like silicon based on the Kirkendall effect and its application to energy storage[J]. Nanoscale, 2015, 7: 3440–3444.

[19] RYU J, HONG D, CHOI S, et al. Synthesis of ultrathin Si nanosheets from natural clays for lithium-ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2016, 10: 2843–2851.

[20] THOMMES M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure Appl Chem, 2016, 87(1): 25–29.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



杨绍斌，辽宁工程技术大学材料学院院长，教授，博士研究生导师，1986 年毕业于大连理工大学化学工程专业。现任中国金属学会材料科学分会理事，中国硅酸盐学会矿物材料分会理事。长期从事新能源材料、新型炭材料和先进矿物材料等领域的研究工作。先后主持和参与国家自然科学基金重点项目、国家自然科学基金、教育部博士点基金和省部级科研基金及其它项目等 17 项。发表学术论文 130 余篇，其中 SCI 和 EI 等检索论文 40 余篇，发明专利授权 22 项。



赵明远，辽宁工程技术大学矿业工程博士研究生，研究方向为功能矿物材料在锂离子电池中的应用。所在课题组研究项目包括：石墨层间距在中间尺度范围内的可控调节及可逆储钠性能研究、炭包覆石墨嵌入化合物的反应及可逆储锂性能研究；微孔离子溶剂化膜减薄机制及煤基炭电容性能研究；锂离子电池高性能石墨负极材料产品开发。