

黏土矿物衍生纳米材料作为锂离子电池负极材料的研究进展

黄海铭^{1,2,3}, 李向军⁴, 韦寿淑^{1,2,3}, 杜 静^{1,2,3}, 谢捷洋^{1,2,3}, 陈情泽^{1,2,3}, 朱润良^{1,2,3}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 惠州市鼎元新能源科技有限公司, 广东 惠州 516227)

摘 要: 黏土矿物因具有独特的微纳米结构、较大的比表面积和良好的热/化学稳定性等特点, 其衍生纳米材料在锂离子电池负极材料领域的应用中展现出了巨大的潜力。本文综述了最新的国内外进展, 重点介绍了黏土矿物衍生纳米材料的制备以及在锂离子电池负极材料领域的应用, 并探讨了在商业化领域存在的挑战。

关键词: 黏土矿物; 纳米材料; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: TM912; TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2381-15
网络出版时间: 2024-06-11



随着科学技术的飞速发展和人类对绿色能源需求日益的增长, 锂离子电池作为一种高效且可靠的能源储存解决方案, 已广泛应用于消费电池、动力电池和储能电池等多个领域, 成为人类日常生活中不可或缺的物品^[1-2]。在锂离子电池中, 电极材料是决定其高能量密度和长循环寿命等性能的关键要素。如今, 正极材料在容量提升方面遭遇瓶颈, 通常用作商用正极的插层型或相变型正极材料就受限于其理论最大比容量(如钴酸锂正极为 274 mA·h/g)^[3-4], 这限制了锂离子电池能量密度等性能的突破^[5-7], 通过制备高性能负极材料可有效提升锂离子电池整体性能。因此, 研发高储锂容量、低标准氧化还原电位和优异电子/离子传输性能的负极材料成为了新能源材料领域研究的热点^[6]。然而, 制备高性能的负极材料通常涉及昂贵的制备过程或原材料, 限制了其规模化生产和实际应用。因此, 开发低成本、高性能的负极材料对于制备高性能锂离子电池至关重要。

黏土矿物是一类重要的矿产资源, 具有独特的

微纳米结构、较大的比表面积和良好的热/化学稳定性, 部分黏土矿物还表现出良好的离子交换性, 在环境修复、机械制造、石油化工等领域^[8-13]得到广泛应用。近年来, 黏土矿物在能源储存领域的应用也受到越来越多关注, 如高孔隙率和高热稳定性使其可用作锂离子电池隔膜材料^[14]、高离子传输率使其可用作锂离子电池的复合固态电解质^[15]等。其中, 黏土矿物因独特的微纳米结构、较大的比表面积和良好的热/化学稳定性等性能, 其在锂离子电池负极材料领域展现出极大应用潜力, 例如, 黏土矿物的独特纳米结构和良好热稳定性使其可作为无机模板用于制备锂离子电池碳负极材料^[16-18], 丰富的硅元素和微纳米结构使黏土矿物还可用于制备锂离子电池硅负极材料^[19-22]。黏土矿物衍生纳米负极材料受到越来越多的关注, 有必要对相关研究进展进行总结, 以期深入挖掘黏土矿物在制备锂离子电池负极材料方面的潜力, 并推动其商业化发展。

本文系统梳理黏土矿物的结构特点, 并重点阐述黏土矿物衍生纳米材料的结构和性能之间的耦合

收稿日期: 2023-12-22。 修订日期: 2024-02-28。

基金项目: 广东省重点领域研发计划(2020B0101370003); 广东省自然科学基金杰出青年基金(2023B1515020006); 中国科学院青年创新促进会项目(2020347); 惠州市重点领域科技攻关“揭榜挂帅”项目; 广东省科技计划项目(2023B1212060048)。

第一作者: 黄海铭(1999—), 男, 硕士研究生;

李向军(1986—), 男, 硕士。

通信作者: 陈情泽(1991—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2023-12-22. Revised date: 2024-02-28.

First author: HUANG Haiming (1999—), male, Master candidate;
LI Xiangjun (1986—), male, Master.

E-mail: huanghaiming@gig.ac.cn; 823369523@qq.com

Correspondent author: CHEN Qingze (1991—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chenqingze@gig.ac.cn

关系。黏土矿物及其衍生纳米材料在能源转化和储存方面已有不少研究报道,但专门整理和介绍黏土矿物直接制备纳米负极材料的综述仍然相对匮乏,而且已有综述常忽略阴离子型黏土矿物这一特殊黏土矿物。鉴于此,本文首先以离子类型对黏土矿物进行分类,详细介绍了黏土矿物的结构和特点。其次,将黏土矿物衍生纳米材料分为碳基纳米材料和硅基纳米材料,分别进行了详尽的制备方法介绍。在此基础上,本文具体概述了黏土矿物衍生碳基和硅基纳米材料在锂离子电池负极材料领域的应用。最后,对黏土矿物衍生纳米负极材料在锂离子电池负极商业化领域所面临的挑战进行了总结。

1 黏土矿物的结构和特点

黏土矿物通常是指层状硅酸盐矿物和使黏土具有可塑性并在干燥或烧制后硬化的矿物,其晶体结构主要由 2 个基本结构层构成,即硅氧四面体片(tetrahedral sheet, T 层)和铝(镁)氧八面体片(octahedral sheet, O 层)。根据这 2 种结构层的堆叠和比例关系,黏土矿物可分为 1:1 型(TO)和 2:1 型(TOT)2 种类型^[23]。在部分黏土矿物的晶体结构中,四面体和八面体中的阳离子会被性质相似的离子替代,这种类质同像置换会使黏土矿物片层带负电荷,为了平衡这种结构电荷,其层间会吸附阳离子。此外,还存在一类特殊的黏土矿物—水滑石。水滑石的三维晶体结构,是由纳米级的二维正八面体片层纵向有序排列形成。片层上八面体中心的同晶取代作用使二维层板带一定的恒正电荷,层间吸附阴离子以中和电性,因此水滑石属于阴离子型黏土矿物。综上,将黏土矿物划分为非离子型黏土矿物、阳离子型黏土矿物和阴离子型黏土矿物 3 类进行介绍,并将此 3 类黏土矿物汇总于表 1。

1.1 非离子型黏土矿物

非离子型黏土矿物中, T 层和 O 层未发生类质同像置换,因此结构单元层不带电荷。典型代表滑石属于单斜晶系,其结构和成分简单,理论化学式为 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ^[24–27]。滑石的结构由中性层堆叠组成,仅通过弱的 van der Waals 力结合在一起。基本层结构由 2 层硅氧四面体片夹一层镁氧(氢氧)八面体片组成,形成 TOT 结构。滑石的结构层底面不含有羟基或活性离子,仅在侧面含有少量的—SiOH 和—MgOH 基团,这些特点赋予了滑石良好的疏水性、出色的润滑特性和良好的热/化学稳定性等特性^[28]。除了滑石,高岭石和埃洛石等许多黏土矿物

也属于非离子型黏土矿物(表 1)^[29–30]。非离子型黏土矿物由于其晶体结构没有发生类质同像置换,元素组成简单,主要以铝、镁、硅和氧等元素为主,杂质元素含量少,适合作为纯硅和硅/硅氧等黏土矿物衍生硅基纳米负极材料的前驱体。

1.2 阳离子型黏土矿物

阳离子型黏土矿物由于四面体或八面体的类质同像置换作用,表面带恒负电荷,使得层间可吸附阳离子,表现出阳离子交换性。蒙脱石是阳离子型黏土矿物的典型代表,是一种含水层状硅酸盐矿物,其 SiO_2 质量分数占比可高达 66.7%。蒙脱石属单斜晶系,是 2 层硅氧四面体片夹 1 层铝氧八面体片的 2:1 型结构(TOT)。其中,四面体 Si^{4+} 常被 Al^{3+} 取代,八面体 Al^{3+} 常被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等低价阳离子取代,此类质同像置换使蒙脱石每个单位晶胞永久性带 0.2~0.6 的负电荷,层间结构除了含水还插入了一些交换阳离子(Ca^{2+} 或 Na^{+} 等)来平衡电荷^[31–32]。此外,蒙脱石的端面往往含有大量羟基。蒙脱石的理想晶体结构式为 ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4) {}^{\text{VI}}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, $y\text{M}^{+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{+} 为层间可交换阳离子),其结构特征决定蒙脱石具备很强的表/界面反应活性^[12]。在层状阳离子型黏土矿物中,还有一类层链状结构的黏土矿物,如海泡石和坡缕石^[20,33],它们具有独特的中空通道晶体结构,通常具备较大的比表面积和更多的吸附位点,在吸附和催化方面表现出优势。采用阳离子型黏土矿物作为前驱体,可通过离子交换性在其层间引入阳离子型有机物,或吸附阳离子型单体再聚合得到有机聚合物,最终通过碳化过程制备黏土矿物衍生碳基纳米负极材料。此外,离子交换还能够使黏土矿物表面负载金属阳离子和金属氧化物中心,用于催化化学气相沉积生成碳材料。结合本身的硅氧元素,阳离子型黏土矿物适合作为黏土矿物衍生碳基和硅基纳米负极材料的前驱体。

1.3 阴离子型黏土矿物

阴离子型黏土矿物是一类在层间具有阴离子的黏土矿物,又叫层状双金属氢氧化物矿物或水滑石。水滑石的化学式可以用 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n}]^{x+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示,其中 $\text{A}^{n-}_{x/n}$ 为层间阴离子, M^{2+} 和 M^{3+} 分别为二价和三价金属阳离子。 $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ 表示三价金属阳离子与总金属阳离子的物质的量比(范围一般在 0.20~0.33 之间),同时也代表表面电荷量^[34–38]。水滑石具有类似水镁石 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 的正八面体结构,当位于片层八面体中心的部分 Mg^{2+} 被与 Mg^{2+} 半径相近的三价或四价金属离子[如 Al^{3+}]

同晶取代时，便形成水滑石结构。根据不同的双金属类型，水滑石可分为镁铝水滑石、铜铁水滑石等。高价金属离子取代了部分镁离子，使得二维层板具有一定的正电荷，层间域会被带负电荷的阴离子填充以中和电性。基于其结构特点，水滑石具有多项

优异的物理化学特性，包括高表面积、可插层性、热分解性、层间离子可交换性、可调控的化学组成、碱性以及结构记忆效应等^[39]。通过阴离子交换，阴离子型黏土矿物可以引入阴离子型有机物，热解层间有机物可制备黏土矿物衍生碳基纳米负极材料。

表 1 黏土矿物分类表^[23]
Table 1 Classification of clay minerals^[23]

Clay mineral	Interlayer material	Stacking type	Group	Octahedral character	Species
Nonionic clay mineral	None or H ₂ O only, $\xi=0$	1:1 (TO)	Serpentine–kaolin	Trioctahedral	Amesite, berthierine, brindleyite, cronstedtite, fraipontite, kellyite, lizardite, nepouite
				Diocahedral	Dickite, halloysite (planar), kaolinite, nacrite
				Di–trioctahedral	Odinite
	None, $\xi=0$	2:1 (TOT)	Talc–pyrophyllite	Trioctahedral	Kerolite, pimelite, talc, willemsite
				Diocahedral	Ferripyrophyllite, pyrophyllite
Cationic clay mineral	Hydrated exchangeable cations, $\xi=0.2\text{--}0.6$	2:1 (TOT)	Smectite	Trioctahedral	Hectorite, saponite, sauconite, stevensite, swinefordite
				Diocahedral	Beidellite, montmorillonite, nontronite, volkonskoite
	Hydrated exchangeable cations, $\xi=0.6\text{--}0.9$	2:1 (TOT)	Vermiculite	Trioctahedral	Trioctahedral vermiculite
				Diocahedral	Diocahedral vermiculite
	Non-hydrated monovalent cations, $\xi=0.6\text{--}1.0$	2:1 (TOT)	True (flexible) mica	Trioctahedral	Biotite, lepidolite, phlogopite, <i>etc.</i>
				Diocahedral	Celadonite, illite, glauconite, muscovite, paragonite, <i>etc.</i>
	Non-hydrated divalent cations, $\xi=1.8\text{--}2.0$	2:1 (TOT)	Brittle mica	Trioctahedral	Anandite, bityite, clintonite, kinoshitalite
				Diocahedral	Margarite
	Hydroxide sheet, ξ variable	2:1 (TOT)	Chlorite	Trioctahedral	Baileychlore, chamosite, clinochlore, nimite, pennantite
				Diocahedral	Donbassite
Di–trioctahedral				Cookeite, sudoite	
Anionic clay mineral	Hydrated exchangeable anions		Layered double hydroxides (LDH)		MgAl-LDH, CuFe-LDH, <i>etc.</i>

ξ : Net layer charge per formula unit.

2 黏土矿物衍生纳米材料的制备

在本文中，黏土矿物衍生纳米材料是指以黏土矿物为原料，利用其结构组成和元素特性制备得到的纳米材料，比如黏土矿物/碳纳米复合材料、碳纳米材料、硅纳米材料和硅基纳米复合材料等。

2.1 黏土矿物衍生碳基纳米材料

碳基材料具有大比表面积、高孔隙率、高电导率和出色机械强度等优异性能，在空气净化、废水

处理、催化载体和能源储存等多个领域受到广泛应用^[40]。模板合成法是制得碳基材料的重要途径，传统介孔分子筛(如MCM-48和SBA-15等)作为模板制备碳基材料成本较高^[41]。相比之下，黏土矿物具有化学惰性的硅氧烷表面、刚性结构层和可膨胀片层，是制备碳基材料的理想模板。利用黏土矿物制备碳基材料，具有成本低、产物结构易调控等优势^[42-45]。

2.1.1 黏土矿物衍生碳基纳米复合材料 阳离子

型黏土矿物具有离子交换性, 其层间可吸附阳离子型有机物, 进一步碳化后形成黏土矿物/碳纳米复合材料。Chen 等^[46]利用蒙脱石吸附阳离子型有机物结晶紫, 位于蒙脱石层间的结晶紫经氮气气氛高温碳化后变为氮掺杂类石墨烯, 进而制得单层碳/蒙脱石纳米复合材料(图 1a)。该团队通过使用这种简单、高效的热解法, 开发出了一种简便的合成杂原子掺杂类石墨烯/黏土矿物纳米复合材料的方法。除了直接将阳离子型有机碳源插层并高温碳化以得到碳材料外, 还可以将阳离子型有机前驱体先插层于蒙脱石, 使单体在层间聚合后再碳化以制备碳材料。例如, Chen 等^[47]将蒙脱石放置于 1.0 mol/L HNO_3 溶液中进行质子交换, 再将 3, 3'-二氨基联苯胺水热插层于蒙脱石, 通过聚合并高温碳化制备了高度有序的二维蒙脱石@碳纳米片复合材料。此外, 阳离子型黏土矿物还可以通过离子交换法嵌入金属阳离子和金属氧化物中心, 以金属颗粒催化炔类气体化学气相沉积形成碳纳米管^[48–49], Gournis 等^[48]采用离子交换法在蒙脱石表面负载铁催化剂(主要是铁磁渗碳体 Fe_3C), 再在 Fe(III) 交换的蒙脱石衬底上催化乙炔的化学气相沉积反应, 成功合成了多壁碳纳米管/蒙脱石复合材料。

阴离子型黏土矿物则可引入阴离子型有机物。Zhang 等^[50]将铜铁水滑石吸附过量橙黄 II, 随后通过煅烧碳化得到了水滑石/碳复合材料—零价铜-铁双金属多孔类石墨烯碳材料。水滑石经煅烧可得到层状双金属氧化物, 片层结构塌陷, 层间阴离子流失, 具有比母体更大的比表面积、更为丰富的孔隙率以及更强的碱性。煅烧水滑石可通过再水化重建水滑石的原始层状结构(又称“结构记忆效应”), 将阴离子引入层间^[51]。如图 1b, 以 Laipan 等^[38]的工作为例, 他们使用煅烧水滑石吸附阴离子型染料橙黄 II, 得到了吸附有橙黄 II 的镁铝水滑石, 进一步将该复合物分散在去离子水中, 再把悬浮液转移到高压反应釜, 并在 250 °C 加热, 最终通过水热碳化制得水滑石/碳纳米片复合材料。此外, 该团队还利用高温碳化和重建法制备了水滑石/碳纳米片复合材料, 所得材料含有丰富的碳、氮和硫等元素。其中, 水热碳化法得到的复合材料含有丰富的羧基和磺酸基, 而高温碳化制得的复合材料主要含有羟基和硫酚/硫醇; 此外, 高温碳化法更有利于制备大表面积的水滑石/碳纳米片复合材料。

总体而言, 阳离子黏土矿物和阴离子黏土矿物的离子交换性在制备黏土矿物/碳复合材料方面发

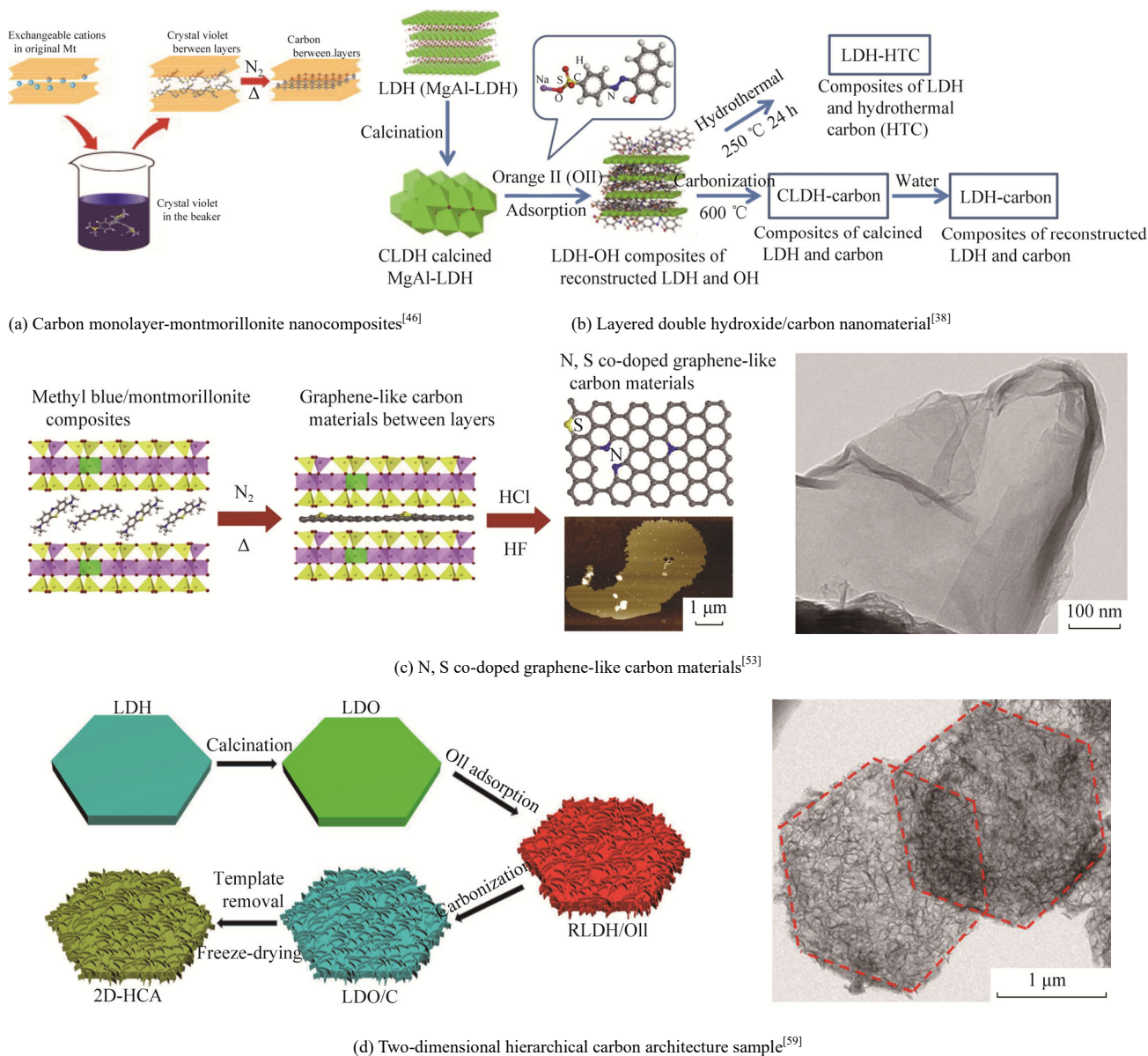
挥着关键作用, 可将离子型有机物、金属阳离子和金属氧化物吸附或负载在黏土矿物上。通过高温碳化、水热碳化等方式将有机物碳化, 或通过负载在黏土矿物的金属催化剂催化碳的化学气相沉积反应, 进而制备黏土矿物/碳纳米复合材料。这些方法为制备功能性、多元素掺杂的黏土矿物/碳纳米复合材料提供了多样化的途径, 并拓展了其在不同领域的应用潜力。

2.1.2 黏土矿物衍生碳纳米材料 以模板合成法制备的黏土矿物/碳纳米复合材料, 通过简单的酸洗即可除去黏土矿物无机模板, 保留下已复制无机模板结构的碳材料, 其中, 阳离子型、非离子型黏土矿物的硅酸盐结构可经盐酸和氢氟酸酸洗破坏并去除。Zhu 等^[52]、Chen 等^[53]分别用吸附了阳离子型有机物结晶紫、亚甲基蓝的蒙脱石, 碳化制备了氮掺杂、氮和硫共掺杂的类石墨烯碳/蒙脱石纳米复合材料, 随后通过酸洗释放出碳材料(图 1c)。Yang 等^[54]分别以吸附了四环素的蒙脱石、铁改性蒙脱石、高岭石和海泡石为原料, 采用高温碳化和酸洗, 得到了 4 种氮掺杂的碳材料。其中, 以层状结构蒙脱石和高岭石为模板制备的碳材料呈现典型的介孔结构; 而以隧道状结构的海泡石为无机模板时, 制备的碳材料则含有丰富的中空碳泡和介孔结构。此外, 铁改性蒙脱石中的铁氢氧化物(FeOOH)转化为氧化铁, 可作为活化成孔剂形成多孔碳结构^[55], 同时, 蒙脱石的层状结构和铁元素的存在有利于提高所得碳材料的石墨化程度。同样, 将聚合物单体经插层、聚合、碳化得到的黏土矿物/碳纳米复合材料也可以经过简单酸洗得到碳材料, 如 Sonobe 等^[56–57]将蒙脱石层间的聚糠醇和聚醋酸乙烯酯碳化, 随后酸洗获得了石墨材料。

与阳离子型、非离子型黏土矿物相似, 通过简单的盐酸酸洗即可去除阴离子型黏土矿物中的金属化合物, 释放出阴离子型黏土矿物/碳纳米复合材料中的碳材料。Laipan 等^[37]将吸附了橙黄 II 的废弃镁铝水滑石在氮气气氛保护下碳化, 然后通过酸洗得到多孔碳材料。所得碳材料部分石墨化, 具有层状结构和较大比表面积及孔体积。此外, 通过调节碳化的温度(600、800、1 000 °C), 可调控碳材料表面疏水性、表面化学组成和孔结构。除了使用镁铝水滑石, Laipan 等^[58]还将吸附了橙黄 II 的废弃铜铁水滑石碳化, 并酸洗得到碳材料, 验证了该方法的普适性。在 Wang 等^[59]的研究中(图 1d), 他们发现镁铝水滑石在吸附橙黄 II 的过

程中形成了二维异质结构, 随后, 他们将镁铝水滑石/橙黄Ⅱ复合物碳化并酸洗去除水滑石模板, 最终获得了二维异质结构碳材料(含类石墨烯碳纳米片和六边形碳纳米板)。

综上, 通过模板合成法制备的黏土矿物/碳纳米复合材料, 可以采用简单的酸洗来释放碳材料, 这为制备黏土矿物衍生碳纳米材料提供了一种简便而高效的途径。



Δ is pyrolyzation.

图 1 黏土矿物衍生碳基纳米材料的合成路线

Fig. 1 Schematic illustrations showing the syntheses of clay mineral-derived carbon-based nanomaterials

2.2 黏土矿物衍生硅基纳米材料

黏土矿物独特的纳米结构、硅元素载体、离子交换特性、储量丰富等优势, 使其可用作制备黏土矿物衍生硅基纳米材料非常理想的原料。

2.2.1 黏土矿物衍生硅纳米材料 阴离子型黏土矿物不属于硅酸盐矿物, 化学组成上缺乏硅元素, 因此黏土矿物衍生硅纳米材料的制备主要是以非离子型黏土矿物和阳离子型黏土矿物为前驱体。金属热还原法利用活性金属的还原性, 还原化合物得到

金属、合金、非金属元素物质和复合材料, 属于一类置换反应^[60]。非离子型黏土矿物和阳离子型黏土矿物的硅元素存在于硅氧四面体结构中, 通过金属热还原方法, 可将硅元素从硅氧四面体中置换出来。例如, 镁热还原反应中金属镁能夺取硅氧四面体中的氧, 从而生成氧化镁和单质硅。相比传统碳热还原法, 镁热还原法制硅温度更低, 并且能够调控产物形貌, 在制备硅纳米材料上显现出极大的潜力^[61]。

Chen 等^[20]以天然海泡石为前驱体,采用自模板合成方法,成功制备了一维硅纳米棒(图 2a),这种硅纳米棒具有较大的比表面积和分层孔隙结构。该研究还发现,海泡石特殊的镁氧(氢氧)三八面体结构在硅纳米棒生成过程中起到模板和吸热剂的作用。Ryu 等^[24]等选择了二维片状结构的滑石,通过镁热还原将其转化为表面覆盖有氧化镁的硅材料,经过酸洗刻蚀去除中间和表面覆盖的氧化镁后,形成了高孔隙率的三维多孔硅片。Chen 等^[27]则通过机械球磨代替持续加热的高温炉来引发镁热还原反应,将滑石制备为二维多级孔硅纳米片(图 2b)。可以通过镁热还原法制备硅纳米材料的黏土矿物前驱体还包括埃洛石^[21, 62–64]、蒙脱石^[21, 63]、坡缕石^[21, 63]、锂皂石^[65]等。Chen 等^[21, 63]研究了黏土矿物类型对硅纳米材料形貌的影响,他们选用了管状埃洛石、层状蒙脱石和链层状坡缕石作为前驱体,并在 NaCl 熔盐的辅助下合成了三维纳米硅、二维纳米硅和零维纳米硅。其中,NaCl 在黏土矿物制备硅纳米材料过程中具有 3 个功能:1) 作为吸热剂,防止反应温度急剧上升,有助于保持产物硅的结构;2) 作为分散剂,辅助合成不同维度的纳米硅;3) 作为插层剂,有助于黏土矿物层的剥离。他们发现,黏土矿物前驱体、熔盐和还原剂用量等因素直接影响纳米硅的微观结构和形貌,这为硅纳米材料的可控制备提供了理论基础。

电化学还原法使用电子作为还原剂,可实现硅氧化物脱氧,是一种经济、简便的硅纳米材料制备方法^[66–74]。Wang 等对电化学还原方法制硅进行了深入研究,使用 SiO_2 ^[75]和 CaSiO_3 ^[76]作为前驱体,在不同电压下制备了不同形貌的硅材料,并探讨了电解电位或电流密度对硅形貌的影响。最近,该团队^[77]采用电化学还原法还原埃洛石及其酸刻蚀产物,成功制备出了硅纳米管、硅纳米线和硅纳米颗粒(图 2c),他们发现,埃洛石酸刻蚀温度和电解电位对硅产物的形貌起到关键的作用:当酸刻蚀温度为 80 °C 时,产物为硅纳米管和硅纳米片(–1.4 V)、硅纳米管(–1.45 V)、硅纳米线(–1.55 V)、硅纳米颗粒(–1.60 V);当酸刻蚀温度为 90 °C 时,产物为硅纳米线(–1.40 ~ –1.60 V);当不进行酸刻蚀时,产物为硅纳米颗粒(–1.60 V)。上述研究为制备不同形貌硅纳米材料提供了新方法^[78]。

综上,黏土矿物衍生硅纳米材料的结构和形貌主要取决于所选择的黏土矿物前驱体和制备条件。通过金属热还原法可制备零维至三维硅纳米材料,

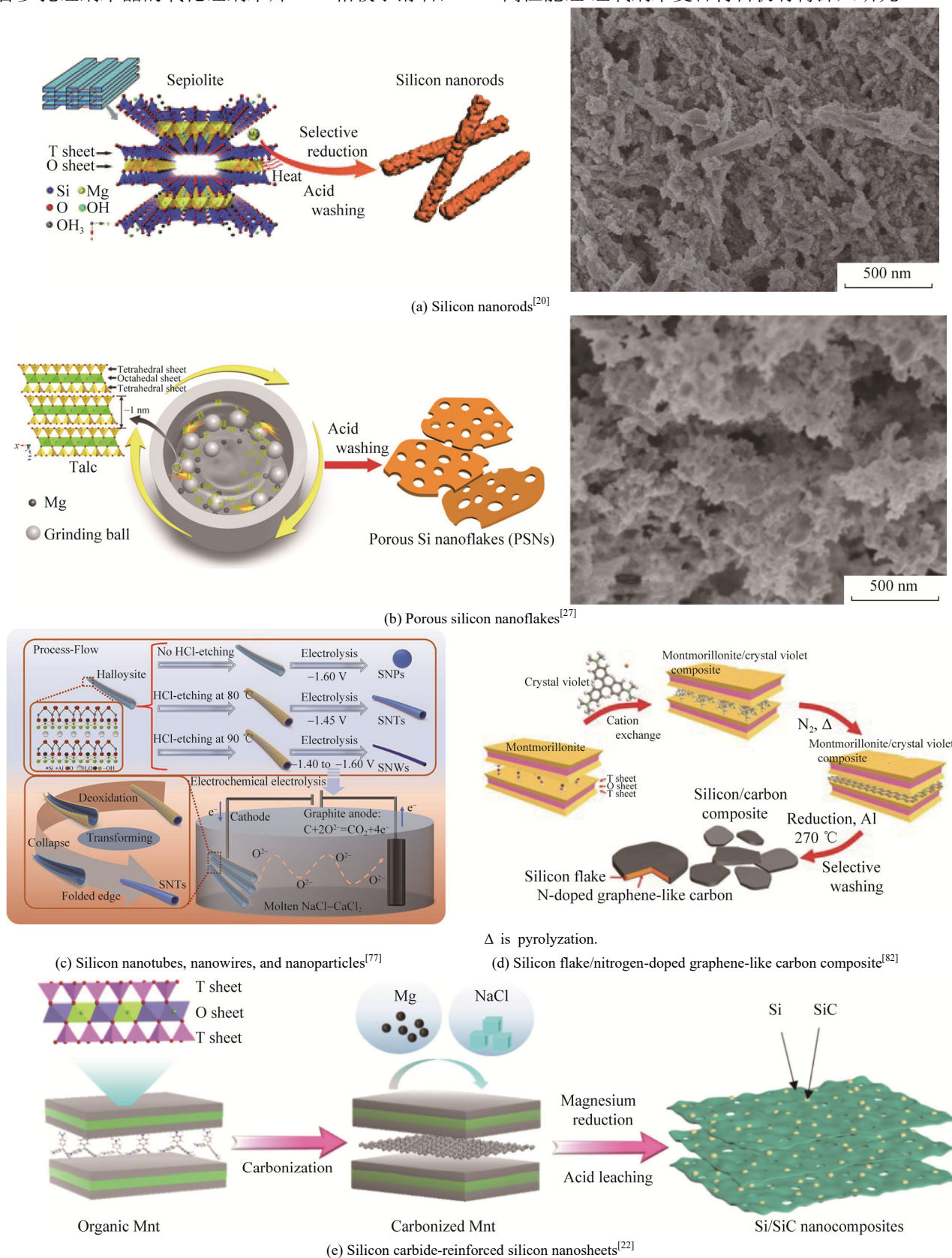
通过电化学还原法可制备硅纳米管、硅纳米线和硅纳米颗粒,这些研究为调控硅材料的结构和形貌提供了理论支撑。

2.2.2 黏土矿物衍生硅基纳米复合材料 黏土矿物衍生纯硅纳米材料在导电性能和机械性能方面存在的不足,可以通过复合碳材料得到改善^[79]。研究者们采用不同的途径制备了复合材料,如碳包覆法^[19, 80]、静电纺丝法^[29]、球磨高温碳化法^[81]。Ryu 等^[19]以蒙脱石为原料,采用镁热还原法,制备了二维片层硅纳米薄片,进一步通过热分解乙炔包覆碳层,最终得到碳包覆的硅纳米薄片。Liu 等^[29]将酸洗处理的埃洛石镁热还原制得纳米硅颗粒,随后通过静电纺丝法,制备了纳米硅颗粒和有机聚合物复合材料,最终碳化得到柔性硅/碳纤维复合材料。Gao 等^[81]则分别以坡缕石和云母为前驱体,还原制得多孔晶体硅,再将其与石墨和蔗糖混合,通过球磨高温碳化法得到硅/碳复合材料。Chen 等^[82]将吸附有结晶紫的蒙脱石碳化,得到蒙脱石/氮掺杂类石墨烯复合材料,随后对该复合材料进行铝热还原,成功制备了硅片/氮掺杂类石墨烯复合材料(图 2d)。在该反应过程中,蒙脱石层间的结晶紫转化为氮掺杂类石墨烯,这种新生成的二维碳材料又可以作为诱导硅纳米晶体生长的纳米模板。该团队通过调控结晶紫的吸附量,采用 NaCl 辅助镁热还原法,制备了具有多孔结构的硅/碳化硅纳米复合材料^[22](图 2e)。有机蒙脱石中硅氧四面体和层间有机碳属于原子级接触,使得原位生成的碳化硅纳米颗粒牢牢固定在硅基体中;硅和碳化硅具有相似的立方金刚石晶体结构,这使得二者之间形成强键合的异质结构,进一步增强了复合材料的机械稳定性。碳化硅的合成通常涉及复杂的表面改性和氧化硅的纳米晶化等复杂过程^[22, 83–85],该团队利用有机黏土一步制得硅/碳化硅复合材料,为低成本制备硅基纳米材料提供了新思路。

非离子型黏土矿物无法通过离子交换引入其他元素,但其本身富含硅、氧 2 种元素,可被用于制备硅/硅氧化物纳米复合材料。硅氧化物(SiO_x , $x < 2$)可以通过氧扩散发生相分离,从而形成纯硅相和低价态硅氧化物的混合物^[86]。例如,滑石具有 2 层硅氧四面体片夹 1 层镁氧(氢氧)八面体片的板状夹层结构,其结构片层没有发生类质同像置换,杂质元素含量少, Park 等^[25]采用镁热还原法还原滑石,进一步酸洗去掉其中的硅化镁、氧化镁和二氧化硅等杂质后,最终得到硅/硅氧纳米颗粒;随后,他们引入 NaCl

作为吸热剂,成功保留了滑石的二维结构,制备了包含多孔硅纳米晶的氧化硅纳米片^[26]。相较于滑石,

其他黏土矿物中的杂质较多,如何利用黏土矿物制备高性能硅/硅氧纳米复合材料仍有待深入研究。



SNPs is Si nanoplates; SNTs is Si nanotubes; SNWs is Si nanowires.

图 2 黏土矿物衍生硅基纳米材料的合成路线

Fig. 2 Schematic illustrations showing the syntheses of clay mineral-derived silicon-based nanomaterials

3 黏土矿物衍生纳米材料在锂离子电池负极材料领域的应用

3.1 黏土矿物衍生碳基纳米负极材料

目前,商业化锂离子电池负极材料以石墨为主。石墨材料具有成本低、嵌锂电位低等优点,可分为天然石墨和人造石墨 2 类材料^[87]。与石墨材料相比,无定形碳材料(包括软碳和硬碳)在大电流充放电时,其锂离子扩散系数更高,与电解液兼容性更好^[88–89]。无论是哪种碳材料,它们的低成本制备方法、以及在锂离子电池中的构效关系都仍是重点关注的方向。

碳材料作为锂离子电池负极材料时,负极反应式为:



锂离子插层反应是碳基负极材料的主要机制,锂离子插层数量 x 通常与碳基负极材料的晶体结构、比表面积、孔径结构和缺陷结构等因素密切相关。

黏土矿物作为一种理想的模板矿物,在制备碳纳米材料上有其独特的优势。Sandí 等^[16]使用天然蒙脱石作为无机模板,苈作为有机前驱体,在 700 °C 热解得到高度无序碳材料,该碳材料作为锂离子电池负极时表现出高达 825 mA·h/g 的高比容量,在 20 圈循环后仍有 90% 的容量保持率。但该方法总碳产率较低,仅为 2%~5%^[17]。海泡石因具有隧道结构,比蒙脱石外表面积更大,有利于增大有机物负载量,该团队使用海泡石作为无机模板时,成功制备了无序碳材料,碳产率相比蒙脱石提高了约 25 倍,当该碳材料作为锂离子电池负极时,平均可逆比容量达 633 mA·h/g^[17]。

元素掺杂是一种有效的碳材料改性方法,通过在碳材料中引入掺杂元素,可调控碳材料的电子结构和表面化学性质,进而提升其导电性。异质元素掺杂碳材料用作锂离子电池负极材料时,通常表现出更高的比容量和更好的循环性能。Le 等^[18]先以高岭土(以高岭石为主)为原料制备了介孔二氧化硅,然后以介孔二氧化硅为无机模板、蔗糖为碳源、三聚氰胺为氮源,制备了氮掺杂有序介孔碳材料。当三聚氰胺和蔗糖质量比为 2:1 时,所得氮掺杂有序介孔碳负极材料在 0.1 A/g 下循环 100 圈后比容量仍高达 648.7 mA·h/g,比纯碳负极材料高 33%,并显著高于商用石墨负极。Wang 等^[59]以镁铝水滑石为模板制备的氮/硫共掺杂碳材料用作锂电负极时,在 2 A/g 下循环 400 圈后仍

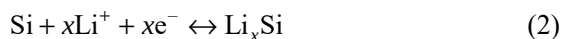
然保持 748 mA·h/g 的高比容量。

将二维层状结构材料与碳材料复合可有效提高碳材料的储锂性能^[90]。研究表明,蒙脱石作为一类典型二维层状黏土矿物,可促进锂离子扩散^[91]。Chen 等^[47]以蒙脱石和 3, 3'-二氨基联苯胺为原料,通过插层、聚合和碳化制备了高度有序的二维片状蒙脱石@碳纳米复合材料,蒙脱石/碳纳米片的夹层结构为锂离子传输提供了更多开放的通道和活性位点,蒙脱石层间的碳纳米片不仅提供了高电子传输通道,还增强了复合材料的力学性能。将该复合材料用作锂离子电池负极材料,其半电池在电流密度为 0.05 A/g 和 10 A/g 时分别表现出 1 432 mA·h/g 和 920 mA·h/g 的高可逆比容量,以 LiFePO₄ 为正极组装的全电池在 0.1 A/g 电流密度下比容量为 146 mA·h/g,循环 50 圈后比容量仍能保持 94%。该工作为层状黏土矿物/碳纳米复合材料在锂离子电池负极领域的应用提供了一个很好的示范。

3.2 黏土矿物衍生硅基纳米负极材料

硅是新一代锂离子电池负极材料,其理论比容量可高达 4 200 mA·h/g,是目前已知的比容量最高的负极材料^[92]。

与碳材料插层机理不同,硅负极的储锂机制是锂离子与硅的合金化和去合金化反应,其在充电放电时的反应式如下:



充电时硅锂合金的体积膨胀率可达 300%,放电时锂离子脱出留下间隙,充放电体积的剧烈变化会导致电极材料剥落,并引发固体电解质界面(SEI)膜重建,过量消耗锂离子和电解液,使容量快速衰减、电池寿命减短。纳米化和结构设计可抑制体积变化、减轻颗粒粉化现象,进而提升纯硅负极材料的储锂性能,比如减小硅颗粒尺寸或设计纳米线、多孔硅等结构^[93]。然而,目前此类改性方法难以有效控制材料制备成本。使用储量丰富、价格低廉的黏土矿物为前驱体,为开发低成本硅材料制备方法提供了可能^[62, 64, 77]。

Chen 等^[20]以天然海泡石制备的一维硅纳米棒(SNRs)具有较大比表面积(122 m²/g)和分级多孔结构(大孔和介孔),作为锂离子电池负极时,SNRs 在 1.0 A/g 循环 100 圈后保持 1 350 mA·h/g 的高容量,以及在 5.0 A/g 下循环 500 圈后仍有 816 mA·h/g 的高容量(容量保持率为 98%)。除了一维硅纳米棒,该团队还使用了坡缕石、蒙脱石和埃洛石分别制备了零维纳米颗粒硅、二维多孔硅和三维骨架硅^[21]。

3 种硅材料作为锂离子电池负极均表现出良好的电化学性能, 其中, 二维多孔硅表现出更好的循环稳定性(在 1.0 A/g 下循环 200 圈后仍有 1 369 mA·h/g 的比容量, 容量保持率为 78%)。近期, 该团队以滑石为前驱体成功制备了二维多孔硅纳米片(PSNs)^[27]。与之前采用高温炉进行持续加热的镁热还原法相比, 该研究采用机械研磨法引发镁热还原反应, 提高了反应的均匀性和产率, 所得多孔硅纳米片纯度高、结晶良好。将 PSNs 作为锂离子电池负极时(图 3a), 其初始放电/充电比容量达到 3 230/2 760 mA·h/g, 首次 Coulomb 效率为 85%。PSNs 负极在不同电流密度(0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 A/g 和 10.0 A/g)的比容量分别为 2 932、2 466、2 161、1 985、1 749、1 375 mA·h/g 和 878 mA·h/g。尤其在 10.0 A/g 的大电流密度下, PSNs 负极表现出较高的比容量, 显示了良好的倍率性能。此外, PSNs 负极在 1.0 A/g 下经过 500 圈循环后比容量仍达 1 303 mA·h/g。

图 3b 为电化学还原埃洛石制备硅纳米材料^[77]。将所得硅纳米管(SNTs)、硅纳米线(SNWs)和硅纳米颗粒(SNPs)用作锂离子电池负极材料。结果表明, SNTs 在 0.2 A/g 下的初始放电/充电比容量为 3 394 mA·h/g/3 044 mA·h/g, 初始 Coulomb 效率为 89.6%, 经过 100 圈循环后仍能保持 2 021 mA·h/g 的高比容量, 远超于 SNWs 的 1 550 mA·h/g 和 SNPs 的 911 mA·h/g。SNTs 还表现出了良好的倍率性能, 在 2.0 A/g 比容量达到 947 mA·h/g。电化学阻抗谱显示, SNTs 的电荷转移电阻(R_{ct})仅为 41 Ω , 远小于 SNWs(73 Ω)和 SNPs(114 Ω)。SNTs 优异的电化学性能可归因于其空心结构和更大的比表面积。该研究也证实了空心纳米管结构有利于提高硅材料的循环稳定性和倍率性能。

通过设计各种硅纳米结构(如纳米颗粒、纳米线、纳米管、纳米片、纳米球等)可缓解由体积效应带来的容量衰减过快问题。然而, 纯硅纳米材料属于半导体, 其导电性较差, 针对这一问题, 可对纯硅纳米材料进行导电层包覆或将其负载到导电材料上来提高导电性。结合碳材料高导电性、机械稳定性以及硅材料高比容量等优势, 硅/碳复合材料的储锂性能得到显著提升^[94]。例如, Ryu 等^[19]在蒙脱石制得的纳米硅基础上, 进一步通过化学气相沉积包碳, 制备了碳包覆硅纳米薄片(C-SiNS), 将该材料用作锂离子电池负极, 表现出了高比容量(0.5 C 下比容量为 865 mA·h/g)、出色循环稳定性(0.5 C 下循环 500 圈容量保持率为 92.3%)、良好倍

率性能(20 C 下的容量是 2 C 时的 60%)和体积膨胀抑制能力(0.2 C 下循环 200 圈膨胀 42%)。同样, 将以滑石为原料制备的三维多孔硅片材料通过热分解乙炔包覆碳层, 得到碳包覆的三维多孔硅片负极材料(HPSFs@C), 增强了硅材料的电导率^[24]。该复合负极材料显示高首次 Coulomb 效率(92%)、良好的循环性能(在 0.5 C 下循环 200 圈后比容量为 1 619 mA·h/g, 容量保持率为 95.2%)和倍率性能(在 10 C 下比容量约为 580 mA·h/g)。Chen 等^[82]将以有机蒙脱石为原料制备的硅片/氮掺杂类石墨碳复合材料(Si/NG)作为负极材料时, 在 1.0 A/g 下循环 240 圈后仍保持 1 138 mA·h/g 高可逆比容量, 展现了良好的循环性能, 在 8.0 A/g 的高电流密度下, 其比容量约为 434 mA·h/g, 优于商业石墨负极理论容量。

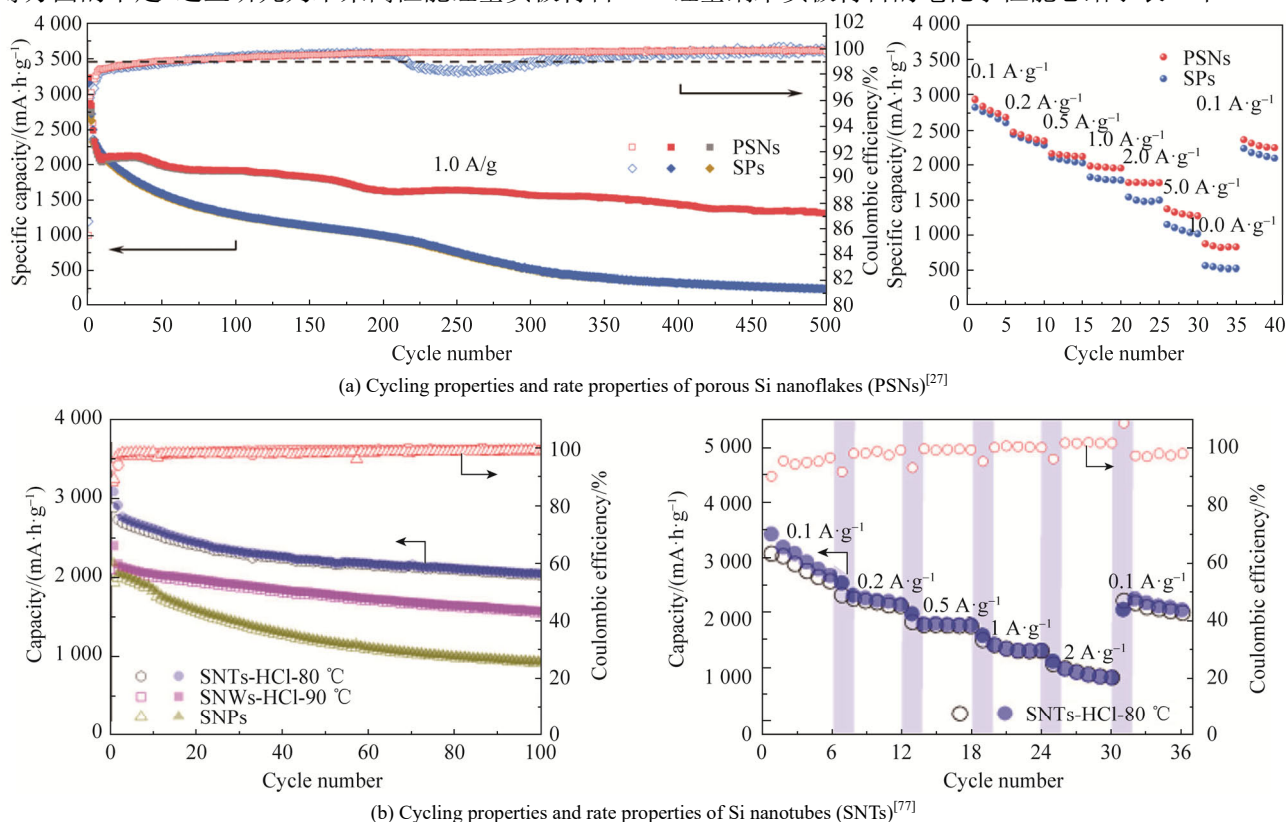
将碳化硅引入硅材料同样可以增强硅基负极材料的机械稳定性, 缓解体积效应, 进而提升硅的储锂性能。Du 等^[22]用吸附结晶紫的有机蒙脱石制备了 Si/SiC 纳米复合材料, 并探究了该材料用作锂离子电池负极的电化学性能。相比于纯硅负极材料, Si/SiC 纳米复合材料具有良好界面结构和多级孔结构, 表现出了更好的循环性能, 含 11% (质量分数)碳化硅的 Si/SiC 纳米复合负极材料(Si/SiC1)在 1 A/g 下循环 100 圈仍保持 1 507 mA·h/g 的高可逆比容量, 其与 LiCoO₂ 正极搭配组装的全电池在 0.5 C 下循环 100 圈, 仍保持 148 mA·h/g 的高比容量。

除了复合碳材料和碳化硅外, 引入部分氧化硅也是提高硅基材料循环稳定性的有效策略。SiO_x($x \approx 1$)负极具有较低的体积膨胀率($\approx 160\%$)和较高的放电比容量($\approx 2 400$ mA·h/g)^[95]。研究显示, SiO_x的倍率性能优于纯硅负极, 更适合用于快速充放电^[96]。Si/SiO_x纳米复合材料中, 非活性或活性较低的无定形 SiO_x相包围活性的 Si 相, 在循环过程中可以缓冲 Si 的体积效应^[97]。Park 等^[26]将滑石制备的 Si/SiO_x纳米复合材料(p-Si/SiO_x)包碳得到 C@p-Si/SiO_x, 该材料用作锂离子电池负极时, 在 5 C 电流密度下显示 675 mA·h/g 的可逆容量, 1 C 下循环 800 圈后, 可逆容量保持率仍有 79.3%。

总体而言, 黏土矿物衍生硅基纳米负极材料在锂离子电池负极领域显示出极大的应用潜力。结合黏土矿物独特的纳米结构和合适的制备方法, 研究者制备了不同硅纳米结构(如一维纳米棒、零维纳米颗粒等)来缓解纯硅材料充放电过程中的体积效应, 并通过将碳材料、碳化硅和氧化硅等增强相与硅材料

复合,进一步改善硅负极材料在导电性和循环稳定性等方面的不足。这些研究为未来高性能硅基负极材料

的开发提供了重要的启示和理论支撑。黏土矿物衍生硅基纳米负极材料的电化学性能总结于表 2 中。



SPs represent the Si particles produced from amorphous silica derived by removing Talc's octahedral sheets.

图 3 多级孔硅纳米片负极以及硅纳米管负极的循环性能和倍率性能

Fig. 3 Cycling properties and rate properties of Si nanoflakes and Si nanotubes

表 2 黏土矿物衍生硅基纳米负极材料的电化学性能

Table 2 Electrochemical performances of clay mineral-derived silicon-based anode nanomaterials

Clay minerals	Silicon-based anode materials	Cycling properties	Rate properties	Ref.
Sepiolite	Silicon nanorods	1.0 A/g, 1 350 mA·h/g (100 cycles) 5.0 A/g, 816 mA·h/g (500 cycles)	10.0 A/g, 478 mA·h/g	[20]
Montmorillonite	Si(Montmorillonite)	1.0 A/g, 1 369 mA·h/g (200 cycles)	10.0 A/g, 562 mA·h/g	[21]
Talc	PSNs	1.0 A/g, 1 303 mA·h/g (500 cycles)	1.0 A/g, 1 985 mA·h/g 10 A/g, 878 mA·h/g	[27]
	PSNs//LiCoO ₂	0.5 C, 142 mA·h/g (50 cycles)	5 C, 90 mA·h/g	
Halloysite	H-Si	0.2 C, 2 224.3 mA·h/g (100 cycles) 1 C, 838.9 mA·h/g (1 000 cycles)	5 C, 500 mA·h/g	[62]
Halloysite	Si	1.0 A/g, 3 752.4 mA·h/g (1 cycle) 3.5 A/g, 1 469.0 mA·h/g (400 cycles) 5 A/g, 735.1 mA·h/g (1 000 cycles)	10 A/g, 1 050 mA·h/g	[64]
Halloysite	SNTs	0.2 A/g, 3 044 mA·h/g (1 cycle) 1.0 A/g, 1 033 (1 000 cycles)	2.0 A/g, 947 mA·h/g	[77]
	SNTs//LiCoO ₂	1 C, 104 mA·h/g (1 cycle) 1 C, 41 mA·h/g (100 cycles)		
Montmorillonite	Carbon-coated Si nanosheets	0.2 C, 1 250 mA·h/g (200 cycles) 0.5 C, 865 mA·h/g (500 cycles) 1.0 C, 670 mA·h/g (700 cycles)	Capacity of 20 C/ Capacity of 2 C=60%	[19]
Talc	Carbon-coated hyperporous silicon flakes	0.5 C, 1 619 mA·h/g (200 cycles)	10 C, 580 mA·h/g	[24]
Montmorillonite	Silicon flake/nitrogen-doped graphene-like carbon composite	1.0 A/g, 1 138 mA·h/g (240 cycles)	8.0 A/g, 434 mA·h/g	[82]
Montmorillonite	Si/SiC1 (11% (in mass) SiC)	1.0 A/g, 1 507 (100 cycles)	10.0 A/g, 440 mA·h/g	[22]
	Si/SiC1//LiCoO ₂	0.5 C, 148 mA·h/g (100 cycles)	3 C, 84 mA·h/g	
Talc	C@(Si/SiO _x)	1 C, 470 mA·h/g (300 cycles)	0.1–2.0 C, Almost identical capacity	[25]
Talc	C@porous-Si/SiO _x	1 C, 700 mA·h/g (800 cycles)	5 C, 675 mA·h/g	[26]

4 挑战

综述了黏土矿物制备衍生纳米材料的制备及其在锂离子电池负极材料领域应用方面的研究进展。黏土矿物以其独特的形貌、晶体结构和表面物理化学性能,在碳基材料和硅基材料领域展现出许多优势,并有望在商业化锂离子电池负极中得到应用。但是,目前仍面临一些挑战:

以黏土矿物为无机模板制备的碳材料,其结构依赖于无机模板本身的结构,黏土矿物衍生硅基材料的结构同样也与黏土矿物本身密切相关。不同地理环境或不同矿源的黏土矿物结构、品质不一,即使是同一种黏土矿物由于来源产地、提纯方法不同,制得的碳材料和硅材料也难以保证结构、性能的统一。而商业化碳材料和硅材料在性能上需要严格把控,这为黏土矿物衍生碳基和硅基纳米材料在商业化方面带来了挑战。为解决这一问题,亟需加强黏土矿物相关基础研究,特别是针对不同产地、结构和成分的黏土矿物进行更深入的矿物学和工艺学研究。这将有助于全面了解黏土矿物的多样性和复杂性,为后续开发低成本、绿色高效的黏土矿物提纯方法和改性技术提供丰富的基础数据。

以镁热还原法制备黏土矿物衍生纳米硅材料还存在一些问题,如产物含有杂质、产物性质不均一等。目前该方向仍处于实验室阶段,需要改进镁热还原方法或者开发新的低成本制备高性能硅纳米材料的方法,以提高商业化可能性。改进镁热还原的反应条件,如采用较慢的升温速率、分段升温和使用吸热剂等方法,有助于避免过高温度导致的杂质物相和产物尺寸过大及性质不均一等问题。此外,相比高温炉持续外部加热方式,机械辅助镁热还原法产生的热量较少,避免了极端高温,可有效改善反应不均一的问题。新兴的电化学还原制硅法目前也仍处于实验室阶段,若要实现规模化生产,还需要提高制备效率,降低能耗,确保安全性和可控性,以及在大规模生产时保持一致的产品质量。

硅/碳纳米复合材料作为一类重要的商业化硅基负极材料,其制备过程需使用与纳米硅材料相匹配的碳材料(如石墨烯、碳纳米管)进行复合。复合技术路线涉及分散、干燥、捏合、压实、碳化、包覆等较多工艺。开发成本低、工艺简单的硅/碳纳米复合材料制备方法对于其规模化应用至关重要。结合黏土矿物结构和性能易调控的特点,开发更多硅/碳纳米复合材料低成本制备技术,有望加快硅/碳负

极的商业化进程。

总而言之,黏土矿物衍生纳米材料在锂离子电池负极材料领域显示了极大的应用潜力,但在原材料选择、制备方法调控、负极材料性能优化等方面仍需继续加强研究,以满足商业化的需求。此外,应促进学术界与产业界的协同研究,加速从实验室到工业制造的转化。本文旨在为推动黏土矿物衍生纳米材料在锂离子电池负极材料领域深度发展提供一些有价值的参考。

参考文献:

- [1] 宋永华, 阳岳希, 胡泽春. 电动汽车电池的现状及发展趋势[J]. 电网技术, 2011, 35(4): 1-7.
SONG Yonghua, YANG Yuexi, HU Zechun. Power Syst Technol, 2011, 35(4): 1-7.
- [2] XU B, LEE J, KWON D, et al. Mitigation strategies for Li-ion battery thermal runaway: A review[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2021, 150: 111437.
- [3] WU F X, MAIER J, YU Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(5): 1569-1614.
- [4] LI J Y, LIN C, WENG M Y, et al. Structural origin of the high-voltage instability of lithium cobalt oxide[J]. Nat Nanotechnol, 2021, 16(5): 599-605.
- [5] GU M, HE Y, ZHENG J M, et al. Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges[J]. Nano Energy, 2015, 17: 366-383.
- [6] WANG C Y, YANG C P, ZHENG Z J. Toward practical high-energy and high-power lithium battery anodes: Present and future[J]. Adv Sci, 2022, 9(9): e2105213.
- [7] DU C Y, ZHAO Z Y, LIU H, et al. The status of representative anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chem Rec, 2023, 23(5): e202300004.
- [8] 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 等. 常见黏土矿物电镜扫描微孔特征与甲烷吸附性[J]. 石油学报, 2012, 33(2): 249-256.
JI Liming, QIU Junli, XIA Yanqing, et al. Acta Petrolei Sin, 2012, 33(2): 249-256.
- [9] SCHOONHEYDT R A. Reflections on the material science of clay minerals[J]. Appl Clay Sci, 2016, 131: 107-112.
- [10] DEDZO G K, DETELLIER C. Clay minerals—Ionic liquids, nanoarchitectures, and applications[J]. Adv Funct Materials, 2018, 28(27): 1703845.
- [11] FANG X Y, WU L L, GENG A S, et al. The effects of minerals on oil cracking in confined pyrolysis experiments[J]. IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2019, 360(1): 012009.
- [12] 卿艳红, 苏小丽, 王钺博, 等. 蒙脱石黏土矿物环境材料构建的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(19): 19018-19026.
QING Yanhong, SU Xiaoli, WANG Yuebo, et al. Mater Rep, 2020, 34(19): 19018-19026.
- [13] KANG N X, ZHOU W C, QI Z, et al. Recent progress of natural mineral materials in environmental remediation[J]. Catalysts, 2022, 12(9): 996.
- [14] TIAN L L, XIONG L, HUANG C, et al. Gel hybrid copolymer of organic palygorskite and methyl methacrylate electrolyte coated onto

- Celgard 2325 applied in lithium ion batteries[J]. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(38): 47970.
- [15] LUN P Q, CHEN Z L, ZHANG Z B, et al. Enhanced ionic conductivity in halloysite nanotube-poly(vinylidene fluoride) electrolytes for solid-state lithium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(60): 34232–34240.
- [16] SANDÍ G, WINANS R E, CARRADO K A. New carbon electrodes for secondary lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(5): L95–L98.
- [17] SANDÍ G, CARRADO K A, WINANS R E, et al. Carbons for lithium battery applications prepared using sepiolite as inorganic template[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(10): 3644–3648.
- [18] LE H T T, DANG T D, CHU N T H, et al. Synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous carbon with enhanced lithium storage performance from natural Kaolin clay[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 332: 135399.
- [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(2): 2843–2851.
- [20] CHEN Q Z, ZHU R L, LIU S H, et al. Self-templating synthesis of silicon nanorods from natural sepiolite for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(15): 6356–6362.
- [21] CHEN Q Z, LIU S H, ZHU R L, et al. Clay minerals derived nanostructured silicon with various morphology: Controlled synthesis, structural evolution, and enhanced lithium storage properties[J]. *J Power Sources*, 2018, 405: 61–69.
- [22] DU J, ZHU R L, CHEN Q Z, et al. *In situ* synthesis of stable silicon carbide-reinforced silicon nanosheets from organoclay for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 617: 156566.
- [23] BERGAYA F, LAGALY G. *Handbook of Clay Science*[M]. 2nd edition. Amsterdam: Elsevier, 2013.
- [24] RYU J, HONG D, SHIN M, et al. Multiscale hyperporous silicon flake anodes for high initial coulombic efficiency and cycle stability[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10589–10597.
- [25] PARK Y K, BOYER M, HWANG G S, et al. Synthesis of Si/SiO₂ from talc and its characteristics as an anode for lithium-ion batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 833: 552–559.
- [26] PARK Y K, MYUNG Y, LEE J W. Facile and scalable synthesis of porous Si/SiO₂ nanoplates from talc for lithium-ion battery anodes[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(9): 8803–8811.
- [27] CHEN Q Z, WEI S S, ZHU R L, et al. Mechanochemical reduction of clay minerals to porous silicon nanoflakes for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Chem Commun*, 2023, 59(96): 14297–14300.
- [28] CLAVERIE M, DUMAS A, CARÊME C, et al. Synthetic talc and talc-like structures: Preparation, features and applications[J]. *Chemistry*, 2018, 24(3): 519–542.
- [29] LIU S N, ZHANG Q, YANG H M, et al. Fabrication of Si nanoparticles@carbon fibers composites from natural nanoclay as an advanced lithium-ion battery flexible anode[J]. *Minerals*, 2018, 8(5): 180.
- [30] WANG H J, TANG W, NI L S, et al. Synthesis of silicon nanosheets from kaolinite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem Solids*, 2020, 137: 109227.
- [31] LI P R, WEI J C, CHIU Y F, et al. Evaluation on cytotoxicity and genotoxicity of the exfoliated silicate nanoclay[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(6): 1608–1613.
- [32] ZHU Y R, KOTTARATH S, IROH J O, et al. Progressive intercalation and exfoliation of clay in polyaniline–montmorillonite clay nanocomposites and implication to nanocomposite impedance[J]. *Energies*, 2022, 15(15): 5366.
- [33] SUN L, SU T T, XU L, et al. Preparation of uniform Si nanoparticles for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(3): 1521–1525.
- [34] TAO Q, ZHANG Y M, ZHANG X, et al. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179(3): 708–715.
- [35] TAO Q, REDDY B J, HE H P, et al. Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent Ni and Co[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 112(3): 869–875.
- [36] TAO Q, HE H P, FROST R L, et al. Nanomaterials based upon silylated layered double hydroxides[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(7): 4334–4340.
- [37] LAIPAN M W, ZHU R L, CHEN Q Z, et al. From spent Mg/Al layered double hydroxide to porous carbon materials[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 300: 572–580.
- [38] LAIPAN M W, ZHU J X, XU Y, et al. Fabrication of layered double hydroxide/carbon nanomaterial for heavy metals removal[J]. *Appl Clay Sci*, 2020, 199: 105867.
- [39] LAUERMANNOVÁ A M, PATEROVÁ I, PATERA J, et al. Hydrotalcites in construction materials[J]. *Appl Sci*, 2020, 10(22): 7989.
- [40] LIU H G, WU S Q, TIAN N, et al. Carbon foams: 3D porous carbon materials holding immense potential[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(45): 23699–23723.
- [41] LIU G Y, GUO J M, WANG B S, et al. A porous carbon prepared by a template method using a clay mineral as a template[J]. *Adv Mater Res*, 2011, 230–232: 1151–1154.
- [42] RUIZ-GARCÍA C, PÉREZ-CARVAJAL J, BERENGUER-MURCIA A, et al. Clay-supported graphene materials: Application to hydrogen storage[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(42): 18635–18641.
- [43] THAO N T, HIEN P T. Synthesis of porous carbon materials by the replication of organoclays[J]. *Asian J Chem*, 2013, 25(14): 8136–8140.
- [44] MUSYOKA N M, REN J, LANGMI H W, et al. Synthesis of templated carbons starting from clay and clay-derived zeolites for hydrogen storage applications[J]. *Int J Energy Res*, 2015, 39(4): 494–503.
- [45] KUKUŁKA W, KIERZEK K, STANKIEWICZ N, et al. Well-designed porous graphene flakes for lithium-ion batteries with outstanding rate performance[J]. *Langmuir*, 2019, 35(39): 12613–12619.
- [46] CHEN Q Z, ZHU R L, DENG W X, et al. From used montmorillonite to carbon monolayer–montmorillonite nanocomposites[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 100: 112–117.
- [47] CHEN M S, FU W W, HU Y J, et al. Controllable growth of carbon nanosheets in the montmorillonite interlayers for high-rate and stable anode in lithium ion battery[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(30): 16262–16269.
- [48] GOURNIS D, KARAKASSIDES M A, BAKAS T, et al. Catalytic synthesis of carbon nanotubes on clay minerals[J]. *Carbon*, 2002, 40(14): 2641–2646.
- [49] BAKANDRITSOS A, SIMOPOULOS A, PETRIDIS D. Carbon nanotube growth on a swellable clay matrix[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(13): 3468–3474.

- [50] ZHANG S S, ZHU J Y, ZHANG X W, et al. The removal mechanism of nitrobenzene by the Cu-Fe/Carbon material under different aeration conditions[J]. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123584.
- [51] MOURID E H, LAKRAIMI M, BENAZIZ L, et al. Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 168: 87–95.
- [52] ZHU R L, CHEN Q Z, WANG X, et al. Templated synthesis of nitrogen-doped graphene-like carbon materials using spent montmorillonite[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(10): 7522–7528.
- [53] CHEN Q Z, LIU H M, ZHU R L, et al. Facile synthesis of nitrogen and sulfur Co-doped graphene-like carbon materials using methyl blue/montmorillonite composites[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 225: 137–143.
- [54] YANG S S, LI C Q, LI Y H, et al. Insight into the effect of clay mineral structure on clay-derived N-doped carbon materials and their efficient electrocatalytic performance[J]. *Surf Interfaces*, 2022, 31: 102000.
- [55] FU N, WEI H M, LIN H L, et al. Iron nanoclusters as template/activator for the synthesis of nitrogen doped porous carbon and its CO₂ adsorption application[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(11): 9955–9963.
- [56] SONOBE N, KYOTANI T, TOMITA A. Carbonization of polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate between the lamellae of montmorillonite[J]. *Carbon*, 1990, 28(4): 483–488.
- [57] SONOBE N, KYOTANI T, TOMITA A. Formation of graphite thin film from polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate carbons prepared between the lamellae of montmorillonite[J]. *Carbon*, 1991, 29(1): 61–67.
- [58] LAIPAN M W, FU H Y, ZHU R L, et al. Converting spent Cu/Fe layered double hydroxide into Cr(VI) reductant and porous carbon material[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 7277.
- [59] WANG Z J, YU X L, HE W H, et al. Construction of a unique two-dimensional hierarchical carbon architecture for superior lithium-ion storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(49): 33399–33404.
- [60] XING Z Y, LU J, JI X L. A brief review of metallothermic reduction reactions for materials preparation[J]. *Small Meth*, 2018, 2(12): 1800062.
- [61] ENTWISTLE J, RENNIE A, PATWARDHAN S. A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(38): 18344–18356.
- [62] ZHOU X Y, WU L L, YANG J, et al. Synthesis of nano-sized silicon from natural halloysite clay and its high performance as anode for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 324: 33–40.
- [63] CHEN Q Z, ZHU R L, FU H Y, et al. From natural clay minerals to porous silicon nanoparticles[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 260: 76–83.
- [64] TANG W, GUO X X, LIU X H, et al. Interconnected silicon nanoparticles originated from halloysite nanotubes through the magnesiothermic reduction: A high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 162: 499–506.
- [65] ADPAKPANG K, PATIL S B, OH S M, et al. Effective chemical route to 2D nanostructured silicon electrode material: Phase transition from exfoliated clay nanosheet to porous Si nanoplate[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 204: 60–68.
- [66] NOHIRA T, YASUDA K, ITO Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon[J]. *Nat Mater*, 2003, 2(6): 397–401.
- [67] YASUDA K, NOHIRA T, AMEZAWA K, et al. Mechanism of direct electrolytic reduction of solid SiO₂ to Si in molten CaCl₂[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(4): D69.
- [68] YASUDA K, NOHIRA T, TAKAHASHI K, et al. Electrolytic reduction of a powder-molded SiO₂ pellet in molten CaCl₂ and acceleration of reduction by Si addition to the pellet[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(12): D232.
- [69] KOBAYASHI K, NOHIRA T, HAGIWARA R, et al. Direct electrolytic reduction of powdery SiO₂ in molten CaCl₂ with pellet-type SiO₂ contacting electrodes[J]. *ECS Trans*, 2010, 33(7): 239–248.
- [70] NISHIMURA Y, NOHIRA T, KOBAYASHI K, et al. Formation of Si nanowires by direct electrolytic reduction of porous SiO₂ pellets in molten CaCl₂[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(6): E55.
- [71] TOBA T, YASUDA K, NOHIRA T, et al. Fundamental study on reduction rate for electrolytic reduction of SiO₂ powder in molten CaCl₂[J]. *ECS Trans*, 2013, 50(11): 119–126.
- [72] ZHAO Z Q, XIE H W, QU J K, et al. A natural transporter of silicon and carbon: Conversion of rice husks to silicon carbide or carbon-silicon hybrid for lithium-ion battery anodes via a molten salt electrolysis approach[J]. *Batter Supercaps*, 2019, 2(12): 1007–1015.
- [73] CHOI J H, KIM H K, JIN E M, et al. Facile and scalable synthesis of silicon nanowires from waste rice husk silica by the molten salt process[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 399: 122949.
- [74] PANG D, WENG W, ZHOU J, et al. Controllable conversion of rice husks to Si/C and SiC/C composites in molten salts[J]. *J Energy Chem*, 2021, 55: 102–107.
- [75] WANG F, MA Y S, LI P, et al. Electrochemical conversion of silica nanoparticles to silicon nanotubes in molten salts: Implications for high-performance lithium-ion battery anode[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4(7): 7028–7036.
- [76] WANG F, LIU W, MA Y S, et al. Fabricating silicon nanotubes by electrochemical exfoliation and reduction of layer-structured CaSiO₃ in molten salt[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(26): 30668–30677.
- [77] WANG F, LI P, LI W, et al. Electrochemical synthesis of multidimensional nanostructured silicon as a negative electrode material for lithium-ion battery[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 7689–7700.
- [78] YU Q, LIU J, LIANG Y L, et al. Synthesis of 3D stacked silicon nanosheets via electrochemical reduction of attapulgite in molten salt for high-performance lithium-ion batteries anode[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 422: 140515.
- [79] LI P, KIM H, MYUNG S T, et al. Diverting exploration of silicon anode into practical way: A review focused on silicon-graphite composite for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 35: 550–576.
- [80] ZHANG P P, ZHAO C X, NING W K, et al. Utilization of pelagic clay to prepare porous silicon as negative electrode for lithium-ion batteries[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2022, 642: 128605.
- [81] GAO S L, YANG D D, PAN Y Y, et al. From natural material to high-performance silicon based anode: Towards cost-efficient silicon based electrodes in high-performance Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 327: 135058.
- [82] CHEN Q Z, ZHU R L, HE Q Z, et al. *In situ* synthesis of a silicon

- flake/nitrogen-doped graphene-like carbon composite from organoclay for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(18): 2644–2647.
- [83] WEN Z H, LU G H, CUI S M, et al. Rational design of carbon network cross-linked Si–SiC hollow nanosphere as anode of lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1): 342–351.
- [84] WENG Y H, CHEN G R, DOU F, et al. *In situ* growth of silicon carbide interface enhances the long life and high power of the mulberry-like Si-based anode for lithium-ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2020, 32: 101856.
- [85] ZHANG Z H, LI H B. Sequential-template synthesis of hollowed carbon polyhedron@SiC@Si for lithium-ion battery with high capacity and electrochemical stability[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 514: 145920.
- [86] YU D C, LEE S, HWANG G S. On the origin of Si nanocrystal formation in a Si suboxide matrix[J]. *J Appl Phys*, 2007, 102(8): 084309.
- [87] 陆浩, 刘柏男, 褚赓, 等. 锂离子电池负极材料产业化技术进展[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(2): 109–119.
LU Hao, LIU Bonan, CHU Geng, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2016, 5(2): 109–119.
- [88] 潘广宏, 梁文斌, 唐堃, 等. 孔道可控的锂离子电池无定形碳负极材料[J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(2): 292–296.
PAN Guanghong, LIANG Wenbin, TANG Kun, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2019, 8(2): 292–296.
- [89] BORUAH J, CHOWDHURY D. Advances in carbon nanomaterial–clay nanocomposites for diverse applications[J]. *Minerals*, 2022, 13(1): 26.
- [90] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van der waals heterostructures[J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 419–425.
- [91] CHEN W, LEI T Y, LV W Q, et al. Atomic interlamellar ion path in high sulfur content lithium-montmorillonite host enables high-rate and stable lithium-sulfur battery[J]. *Adv Mater*, 2018: e1804084.
- [92] ZHU B, WANG X Y, YAO P C, et al. Towards high energy density lithium battery anodes: Silicon and lithium[J]. *Chem Sci*, 2019, 10(30): 7132–7148.
- [93] MAJEED M K, IQBAL R, HUSSAIN A, et al. Silicon-based anode materials for lithium batteries: Recent progress, new trends, and future perspectives[J]. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2024, 49(2): 221–253.
- [94] GE M Z, CAO C Y, BIESOLD G M, et al. Recent advances in silicon-based electrodes: From fundamental research toward practical applications[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(16): e2004577.
- [95] KIM J H, PARK C M, KIM H, et al. Electrochemical behavior of SiO anode for Li secondary batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, 661(1): 245–249.
- [96] PAN K, ZOU F, CANOVA M, et al. Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-Ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 413: 20–28.
- [97] PARK E, YOO H, LEE J, et al. Dual-size silicon nanocrystal-embedded SiO_x nanocomposite as a high-capacity lithium storage material[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7690–7696.

Clay Mineral-Derived Nanomaterials as Lithium-Ion Battery Anode Materials— A Short Review

HUANG Haiming^{1,2,3}, LI Xiangjun⁴, WEI Shoushu^{1,2,3}, DU Jing^{1,2,3}, XIE Jieyang^{1,2,3}, CHEN Qingze^{1,2,3}, ZHU Runliang^{1,2,3}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny/Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Huizhou Dingyuan New Energy Technology Company Limited, Huizhou 516227, Guangdong, China)

Extended Abstract

With the rapid development of science and technology and the growth of human demand for green energy, lithium-ion batteries as an efficient and reliable energy storage solution are widely used in batteries, power batteries and energy storage batteries. The effectiveness of these batteries is highly contingent on the quality of their electrode materials, with an emphasis on the anode. To meet the growing demand for batteries with a high energy density and an extended cycle life, some innovative approaches are explored to anode material. Despite the strides made in enhancing anode performance, the existing challenges include the often-expensive manufacturing processes and raw materials involved. This factor hinders widespread adoption and affordability in a large scale. A focus in the field shifts towards the next generation of anode materials for lithium-ion batteries. The pursuit of materials are high-performance and cost-effective.

Clay minerals as vital mineral resources have natural unique micro-/nano-structures, substantial specific surface area, and good thermal/chemical stability, which have broad applications in environmental remediation, mechanical manufacturing, and petrochemical industries. A recent focus on clay minerals extends to energy storage, particularly in the field of lithium-ion battery anode materials. Clay minerals can serve as inorganic templates for crafting carbon-based anode materials and act as precursors for silicon-based anode materials in lithium-ion batteries due to their abundant silicon elements and micro-/nano-structures. Despite the existing research, there is still a gap in meeting commercialization needs. Summarizing research progress is thus crucial to unearth a potential of clay minerals in preparing anode materials for lithium-ion batteries and advancing their commercialization.

This review was to sort out the coupling between the structural features of clay minerals and the structure/ properties of clay mineral-derived nanomaterials. This review categorized clay minerals by ionic type, providing a detailed description of natural clay minerals, particularly the often-overlooked anionic clay minerals, in a systematic manner. Clay mineral-derived nanomaterials are

classified into carbon-based and silicon-based materials, accompanied by detailed preparation methods. This review also outlined the specific applications of clay mineral-derived carbon-based and silicon-based nanomaterials in lithium-ion battery anode materials. In addition, some challenges hindering the commercialization of clay mineral-derived anode nanomaterials in the lithium-ion battery anode field were summarized.

Summary and prospects Clay minerals with their distinct morphology, crystal structure and surface physicochemical properties have some advantages in the realm of carbon-based and silicon-based materials, having an application potential in commercialized lithium-ion battery anodes. However, the preparation of clay mineral-derived nanomaterials and their commercialization as anode materials still have several challenges.

Clay minerals from different geographic environments or mineral sources, along with differing origins and purification methods have challenges to ensure uniformity in the structure and performance of clay mineral-derived carbon-based and silicon-based materials. To address this, there is a need to strengthen mineralogical and process research of clay minerals from diverse origins, structures, and compositions. This can contribute to a comprehensive understanding of the diversity and complexity of clay minerals, and provide abundant basic data for the subsequent development of low-cost, green and efficient clay mineral purification methods and modification technologies.

The preparation of clay mineral-derived silicon nanomaterials through magnesium thermal reduction has some challenges like impurities in the products and inhomogeneous properties. The existing process is in the laboratory stage, and there is a need to improve the magnesium thermal reduction method or develop cost-effective methods for producing high-performance silicon nanomaterials to enhance commercialization possibilities. Improving reaction condition (*i.e.*, slower ramp rates, staged ramping and the use of thermal scavengers) can mitigate some issues related to excessively high temperatures and ensure product quality. The emerging electrochemical reduction method is also in the early stages of development and requires a continuous improvement.

The development of low-cost and simple preparation methods for silicon/carbon nanocomposites is crucial for their scale-up applications. The development of more low-cost preparation techniques for silicon/carbon nanocomposites in combination with the easily tunable structure and properties of clay minerals is expected to accelerate the commercialization of silicon/carbon anode materials.

Clay mineral-derived nanomaterials are widely used in lithium-ion battery anode materials. The further developments on raw materials, preparation methods, and performance optimization are essential to meet commercialization demands. Collaborative research efforts between academia and industry are crucial to exploring key issues in the preparation process. Accelerating the transition from laboratory-scale research to industrial manufacturing *via* combining practical production experience with advanced technology through industry cooperation is vital for the in-depth development of clay mineral-derived nanomaterials in lithium-ion battery anode materials.

Keywords clay minerals; nanomaterials; lithium-ion batteries; anode materials