

铁负载酸活化蒙脱石制备硅/硅化铁纳米复合材料及其储锂性能

杜 静^{1,2,3}, 李向军⁴, 谢捷洋^{1,2,3}, 韦寿淑^{1,2,3}, 熊 涛^{1,2,3}, 何诗雅^{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: 纳米硅的储锂容量高, 被认为是最有应用前景的新一代锂电负极材料。然而纳米硅的体积膨胀效应和低电导性不利于其实际应用。将天然蒙脱石酸活化和铁负载改性, 再经过镁热还原反应, 得到了原位复合的硅/硅化铁纳米复合材料。硅化铁具有良好的导电性和机械稳定性, 可显著提升硅负极的循环稳定性和倍率性能。在 1 A/g 的电流密度下循环 500 圈后, 硅/硅化铁纳米复合材料的比容量高达 781 mA·h/g, 容量保持率为 77%。该方法为制备高性能硅基负极材料提供了新思路。

关键词: 蒙脱石; 镁热还原; 硅化铁; 硅纳米材料; 锂离子电池负极

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)10-3252-11

网络出版时间: 2024-08-29



锂离子电池具有高能量密度、高功率、长寿命、低自放电和环保等优势, 在消费电子、电动工具、电动汽车等领域得到广泛应用; 而这些领域的快速发展对锂离子电池提出了更高要求, 亟需开发更高能量和功率密度的锂离子电池。目前, 正极材料的容量受限($<250 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 提升负极的容量成为主要研究方向^[1]。硅的储锂容量($3579 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)约为石墨负极的 10 倍($372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 被认为是最具有应用前景的负极材料。然而, 硅在脱/嵌锂过程中巨大的体积变化及其低电导性, 制约了实际应用^[2-5]。目前, 解决该问题的方法主要有: 1) 纳米化以减少硅颗粒因体积变化而引起的破裂, 如制备硅纳米球^[6]、纳米线^[7]、纳米片^[8]等; 2) 在活性颗粒中引入第二相物质, 如碳^[9-11]、金属^[12-13]、金属氧化物^[14]、金属硅化物^[15-19]等, 从而增强硅负极的导电性和机械稳定性。

硅化铁具有机械硬度高、导电性好等特点^[20-22]。硅化铁与硅复合抑制硅在嵌锂/脱锂过程中的膨胀,

从而维持活性材料之间的电接触; 此外, $\alpha\text{-FeSi}_2$ ($2.6 \times 10^{-3} \Omega$) 的电阻率比 Si ($6.0 \times 10^{-3} \Omega$) 低 2 个数量级^[23], 与硅复合可显著提高硅基材料的导电性。例如, Choi 等^[24]通过射频磁控溅射制备了 $\text{FeSi}_{2.7}(\text{FeSi}_2/\text{Si}$ 复合材料)薄膜, 其首圈放电比容量为 $756 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 经过 100 圈循环后仍具有 92% 的容量保持率。Zhu 等^[25]通过高能机械球磨法从低品位的硅铁合金中制备了 FeSi_2/Si 纳米复合材料并用碳进行包覆, 循环 100 圈后, FeSi_2/Si 复合纳米材料的比容量高达 $1360 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Jo 等^[26]通过高能球磨和气相沉积法制备了 $\alpha\text{-FeSi}_2/\text{Si}/\text{C}$ 纳米复合材料, 其全电池在 0.7 C 充电/0.5 C 放电的条件下, 循环 200 圈后容量保持率为 83%。上述研究表明, 硅化铁与硅复合可有效地提升硅基负极的电化学性能。然而, 目前硅/硅化铁纳米复合材料的制备主要是采用高能球磨法, 如球磨硅粉和铁粉^[22-23, 26-28]、球磨硅铁合金^[20, 25]。但高能球磨法制备的材料纯度较低(易引入研磨球杂质)、粒径大($>100 \text{ nm}$)、形貌不可控, 不利于商业化应用。

收稿日期: 2024-02-12。 修订日期: 2024-03-17。

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

第一作者: 杜 静(1996—), 女, 博士研究生;

李向军(1986—), 男, 硕士。

通信作者: 陈情泽(1991—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-02-12. Revised date: 2024-03-17.

First author: DU Jing (1996—), female, Doctoral candidate;

LI Xiangjun (1986—), male, Master.

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

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

E-mail: chenqingze@gig.ac.cn

镁热还原法是制备多孔纳米硅的常用方法,其基本原理是在相对较低的温度下(500~900 °C),镁粉还原二氧化硅生成多孔硅^[29]。该反应释放的热量 $[\Delta H(298\text{ K})=-297\text{ kJ/mol}]^{[30]}$ 可用于原位制备硅基复合材料,如 Si/SiC^[31]、Si/Cu₃Si^[32]、Si/MoSi₂^[33]等。蒙脱石是一类典型的 2:1 型层状硅酸盐矿物,具有二氧化硅含量高(60%)、天然微纳米结构和储量丰富等特点。通过酸溶去除蒙脱石八面体中的阳离子,可得到高比表面积(可达 664 m²/g)的多孔纳米二氧化硅^[34]。研究表明,在镁热还原反应中,黏土矿物衍生的多孔二氧化硅能保持纳米结构,是制备纳米硅的理想原料^[35-38]。另外,纳米二氧化硅具有大比表面积,对 Fe 元素具有好的负载和分散作用。镁粉可同时将铁氧化物和二氧化硅还原为铁和硅单质,得到的铁和硅单质再利用反应过程中释放的热量进一步形成硅铁合金。理论上,以负载铁的酸化蒙脱石为前驱体,通过镁热还原反应,有望制得原位复合的硅/硅化铁纳米复合材料。

鉴于此,本工作以蒙脱石为原料,通过酸活化和铁负载改性,再采用镁热还原反应制备原位复合的硅/硅化铁纳米复合材料;通过调控前驱体中铁和硅的比例,探讨了铁含量对镁热还原产物结构和组分的影响。在此基础上,将硅/硅化铁作为负极材料,评估了其储锂性能,并建立了“微观结构-储锂性能”的构效关系。本工作为硅/硅化铁纳米复合负极材料的制备提供新方法,同时为蒙脱石的高值利用提供了新思路。

1 实验

1.1 试剂与原料

所用的蒙脱石(Mnt)来自内蒙古自治区赤峰市,纯度(质量分数)大于 95%,未进一步提纯。镁粉(Mg, 35 μm)购自上海茂果科技有限公司)、氯化铁(FeCl₃·6H₂O)和氯化钠(NaCl)购自上海阿拉丁化学试剂有限公司;盐酸(HCl, 37%, 质量分数)和氢氟酸(HF, 40%, 质量分数)均购于广州化学试剂厂。上述试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

酸化蒙脱石(SiO₂)的制备:首先取 10 g 蒙脱石放入 250 mL 的玛瑙球磨罐中,球料比为 5:1,在 350 r/min 的转速下研磨 6 h。然后取 10 g 球磨后的蒙脱石加入至 200 mL 4 mol/L 的 HCl 溶液中,80 °C 加热搅拌 6 h,再离心、超纯水洗涤至 pH 值中性,冷冻干燥 24 h,得到酸活化蒙脱石(SiO₂)。球磨蒙脱石再酸洗的目的是缩短酸洗时间和酸用量,该方法

已在课题组近期工作中报道^[34]。

铁负载酸化蒙脱石(Fe-SiO₂)的制备:取 5 g SiO₂分散于 100 mL 的超纯水溶液中,搅拌 15 min,接着加入 0.1 mol/L 的 FeCl₃ 溶液,搅拌 1 h,再加入氢氧化钠溶液调至 pH 值为 10,使 Fe³⁺完全沉淀。老化 10 h 后,离心干燥,得到 Fe-SiO₂ 复合材料。为探讨铁含量对产物的影响,设置了 Fe/Si 理论质量比为 0、10%和 20%的 3 种样品,分别命名为样品 SiO₂、样品 Fe-SiO₂-1 和样品 Fe-SiO₂-2。

硅/硅化铁(Si/FeSi₂)纳米复合材料的制备:取 1 g 的 Fe-SiO₂ 与 Mg、NaCl 按 1.00:0.85:3.00 的质量比混合均匀,装入不锈钢反应釜中,在氩气气氛下以 5 °C/min 的速率升温至 650 °C,恒温 3 h。待反应自然冷却后,用 1 mol/L HCl 和 1% (质量分数)的 HF 溶液依次洗涤去除 Mg、Al 等杂质,再超纯水洗涤至中性,得到硅/硅化铁纳米复合材料。样品 SiO₂、样品 Fe-SiO₂-1 和样品 Fe-SiO₂-2 镁热还原后的中间产物(水洗去除氯化钠)分别命名为样品 Med-Si、样品 Med-Si/FeSi₂-1 和样品 Med-Si/FeSi₂-2,终产物分别命名为样品 Si、样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2。

1.3 表征方法

样品的 X 射线衍射(XRD)数据通过 Rigaku MiniFlex-600 衍射仪(日本, Rigaku)测得。X 射线光电子能谱(XPS)通过 K-Alpha X 射线光电子能谱仪(英国, Thermo Fisher Scientific)测得,所得能谱均以 C 1s (284.8 eV)作为标准峰来校正。X 射线荧光光谱分析数据(XRF)由 Epsilon 3 台式能量色散型 X 射线荧光光谱仪(荷兰, Malvern Panalytical)测试得到。氮气吸附/脱附等温线在 ASAP 2020 比表面积与孔径分析仪(美国, Micromeritics Instrument Corporation)上测定。扫描电子显微镜(SEM)照片通过 SU8010 冷场发射扫描电子显微镜(日本, Hitachi)获取。扫描电子显微镜-能谱分析(SEM-EDS)通过 Xplore 30 探测器(英国, OXFORD INSTRUMENTS)获取,能谱分析区域的面积约为 1 mm×1 mm。透射电子显微镜照片(TEM)、选区电子衍射(SAED)和能谱分析(EDS)均在 Talos F200S 透射电子显微镜(美国, FEI Company)获取。

1.4 电化学性能测试

Si/FeSi₂ 纳米复合材料的电化学性能采用 CR2032 纽扣半电池进行测试。工作电极的制备方法如下:首先将活性物质、乙炔黑和海藻酸钠按照质量比 7.0:1.5:1.5 混合,加入适量超纯水,充分研磨均匀后,将浆料涂覆在铜箔(厚度为 9 μm)上,

80 °C真空干燥10 h, 活性物质负载量为0.7~1.0 mg/cm²。半电池是以工作电极为正极, 金属锂片为负极进行组装。使用的隔膜为Celgard 2500, 电解液为1 mol/L的LiPF₆溶于体积比1:1的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC)和添加10%(质量分数)的氟化碳酸乙烯酯(FEC)。整个组装过程在手套箱中进行, 水和氧气的体积分数均低于0.000 1%。

全电池是以Si/FeSi₂纳米复合材料为负极, 搭配商业化LiCoO₂(LCO)正极进行组装。正极的制备如下: 将LCO、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比为8:1:1均匀混合在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中, 然后将浆料涂覆在铝箔上(厚度16 μm), 在110 °C真空干燥10 h, 最后将烘干的电极片剪切成圆片待组装。LCO的理论比容量为185 mA·h/g (0.1 A/g)。在组装全电池前, 通过将负极和锂片直接接触进行预锂化。锂化20 min后, 将负极剥离用于组装全电池。全电池中负极容量和正极容量的比值约为1.1, 组装所使用的隔膜和电解液与半电池相同。

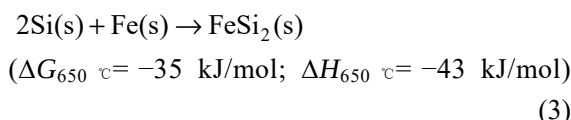
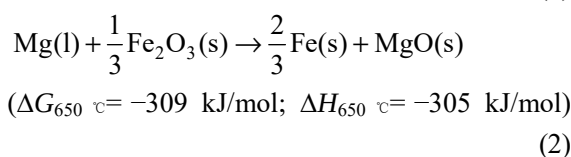
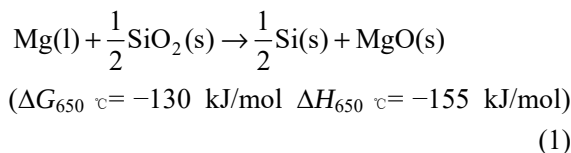
恒电流充放电测试在CT2001A型(武汉蓝电电子股份有限公司)多通道电池测试系统开展, 测试温度为室温, 半电池测试电压为0.05~1.50 V, 全电池测试电压为2.75~4.35 V。循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS)均在电化学工作站(CHI660E型, 上海辰华仪器有限公司)上完成。CV的测试条件: 扫描速率为0.1 mV/s, 电压范围为0.05~1.50 V。EIS的测试条件为: 测试电压为开路电压, 频率范围为0.01 Hz~100.00 kHz, 振幅为10 mV。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图1为Si/FeSi₂纳米复合材料在不同制备阶段的衍射谱。Mnt在约5.9°(2θ)处出现蒙脱石(001)晶面的特征衍射峰, 对应的 d 值为1.48 nm, 为典型的钙基蒙脱石。除在约26.8°(2θ)出现微弱的石英峰外, 未出现其他的杂峰, 说明蒙脱石的纯度较高。经过盐酸溶解后, 酸化蒙脱石(SiO₂)在22.4°(2θ)出现包峰, 未观察到蒙脱石的特征衍射峰(图1a), 这是由于酸溶去除了蒙脱石八面体中的金属阳离子, 四面体中的二氧化硅随机键合形成无定形二氧化硅, 导致蒙脱石的晶体结构被完全破坏^[39]。Mnt和SiO₂的化学组成如表1所示。Mnt结构中的绝大部分金属阳离子被酸溶解, 酸化产物(SiO₂)中的二氧化硅含量较高, 约为99%。Fe-SiO₂和SiO₂的衍射峰一致, 表明铁以无定形铁氧化物的形式负载于SiO₂的表面(图1a)。经过熔盐辅

助镁热还原后, 样品Med-Si主要由MgO和Si组成。样品Med-Si/FeSi₂-1和样品Med-Si/FeSi₂-2还包括α-FeSi₂(图1a)。酸洗去除MgO后, 样品Si仅含有单质硅, 样品Si/FeSi₂-1和样品Si/FeSi₂-2则同时含有单质硅和α-FeSi₂(图1b), 表明铁负载酸化蒙脱石通过熔盐辅助镁热还原反应可一步法制得硅/硅化铁纳米复合材料, 涉及的主要化学反应有:



即镁粉同时将二氧化硅和氧化铁还原为硅和铁单质, 硅和铁单质再原位结合生成硅化铁。大量研究表明, α-FeSi₂的生成温度高于950 °C^[40-41], 而本工作中的反应温度仅有650 °C, 高温物相α-FeSi₂的生成可归因于镁热还原反应过程中释放的大量热量形成了热点效应, 使局部温度超过650 °C。通过RIR值法^[42]估算得到样品Si/FeSi₂-1和样品Si/FeSi₂-2中FeSi₂相对Si的质量占比分别为4%和10%, 表明产物中α-FeSi₂的含量随着Fe-SiO₂中Fe含量的增加而增加。此外, 从衍射谱中观察到样品Si、样品Si/FeSi₂-1和样品Si/FeSi₂-2的半峰宽逐渐减小, 依据Scherrer方程式^[43]估算得到样品Si、样品Si/FeSi₂-1和样品Si/FeSi₂-2的平均晶粒尺寸分别为20、40 nm和48 nm, 即随着前驱体中Fe含量的增加, 硅的晶粒尺寸增加。

表1 Mnt和SiO₂的主要化学组成

Sample	Mass fraction/%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Mnt	64.95	15.37	9.16	5.14	4.28	0.50	0.39	0.17	0.04
SiO ₂	99.09	0.45	<0.01	<0.01	0.10	0.10	0.01	0.08	0.16

Si/FeSi₂纳米复合材料的Si 2p和Fe 2p的XPS谱如图2所示。经过分峰拟合后, Si在99.4 eV和100.0 eV有2个主要的单峰, 对应单质硅的Si 2p_{1/2}和Si 2p_{3/2}。此外, 在100.9、101.5 eV和103.4 eV位置出现了几个小峰, 对应于Si⁺(Si₂O)、Si²⁺(SiO)和Si⁴⁺(SiO₂)^[44], 这些氧化物的形成是纳米硅暴露在

空气中被氧化所致^[45]。相对 Si，样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 还在 100.5 eV 出现了归属于 α -FeSi₂ 的谱峰^[46](图 2a)。Si/FeSi₂ 纳米复合材料的 Fe 2p 的分峰拟合结果如图 2b 所示，Si 未出现 Fe 2p 的信号，样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 在 707.3 eV 出现了

归属于 α -FeSi₂ 的谱峰。相对样品 Si/FeSi₂-1，样品 Si/FeSi₂-2 中的 α -FeSi₂ 的谱峰面积更大，表明其 α -FeSi₂ 含量更高。此外，样品 Si/FeSi₂-2 在 710.8 eV 出现了归属于 Fe₂O₃ 的谱峰^[47]，可能是由 α -FeSi₂ 的氧化所致。

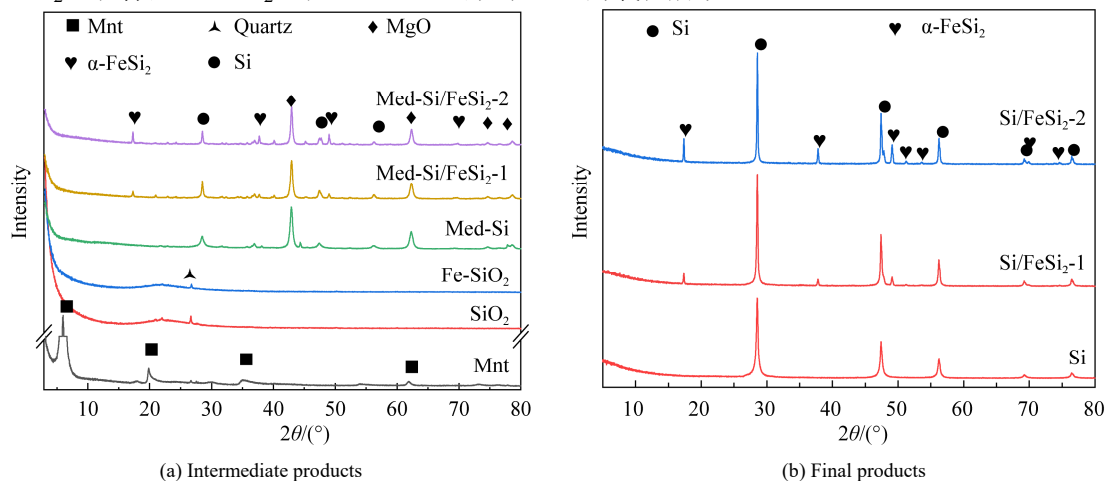


图 1 蒙脱石(Mnt)、酸化蒙脱石(SiO₂)、铁负载酸化蒙脱石(Fe-SiO₂)、不同铁负载量酸化蒙脱石镁热还原中间产物(样品 Med-Si、样品 Med-Si/FeSi₂-1 和样品 Med-Si/FeSi₂-2)和终产物(样品 Si、Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2)的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Mnt, SiO₂, Fe-SiO₂ samples, the intermediates (Med-Si, Med-Si/FeSi₂-1, and Med-Si/FeSi₂-2 samples) and final products (Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 samples)

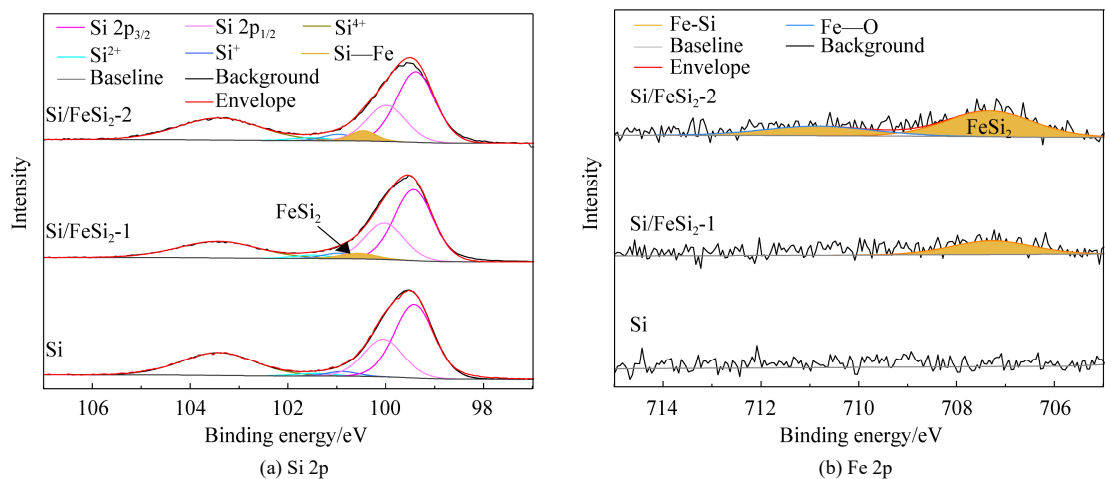


图 2 样品 Si、样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 samples

Si/FeSi₂ 纳米复合材料镁热还原前后的化学组成如表 2 所示。样品 Fe-SiO₂-1 和样品 Fe-SiO₂-2 中的 Fe/Si 质量比分别为 10%和 19%，与理论负载量接近。经过镁热还原反应和酸洗后，样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 中的 Fe/Si 质量比为 3%和 7%，Fe 含量减少的原因可能为在酸洗过程中纳米硅化铁被 HF 部分刻蚀^[48]。假设样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 产物中的 Fe 全部以 FeSi₂ 的形式存在，O 以 SiO₂ 的形式存在，理论推导样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 中 FeSi₂ 相对 Si 的质量占比为 6%和 14%，与 RIR 值估算的 4%和 10%接近。

表 2 基于 SEM-EDS 结果分析硅/硅化铁纳米复合材料镁热还原前后的化学组成

Table 2 Elemental content in Si/FeSi₂ samples before/after magnesiothermic reduction based on SEM-EDS results

Sample	Mass fraction/%			Fe/Si mass ratio/%
	Si	Fe	O	
SiO ₂	53.0	0.0	47.0	0
Fe-SiO ₂ -1	44.9	4.5	50.6	10
Fe-SiO ₂ -2	42.6	8.0	49.4	19
Si	93.4	0.0	6.6	0
Si/FeSi ₂ -1	92.7	2.8	4.5	3
Si/FeSi ₂ -2	88.5	6.3	5.2	7

2.2 微观形貌

TEM 照片显示原始的蒙脱石具有片层状形貌(图 3a), 经过盐酸活化后, 产物主要由小于 50 nm 的不规则 SiO_2 颗粒堆积而成(图 3b), 具有多孔结构(图 3b 黄色圆圈标记位置)。能谱结果表明, Fe-SiO_2 中 Fe 元素均匀负载在 SiO_2 表面(图 3c)。经镁热还原后, Si 主要由 15–30 nm 的晶粒组成(图 3d), 电子衍射环对应晶体硅的(111)、(220)和(311)晶面(图 3g), 与 XRD 结果一致。相对样品 Si, 样品 Si/FeSi_2 -1 具有更大的颗粒尺寸(35~60 nm), 且颗粒之间相互交联(图 3e)。此外, 选区电子衍射图还出现了归属

$\alpha\text{-FeSi}_2$ 的衍射环, 例如在 $d=0.237$ nm 的微弱衍射环对应 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 的(101)晶面(图 3h)。Si 和 Fe 元素面扫结果也证明了样品 Si/FeSi_2 -1 中 Fe 的存在(图 3i)。样品 Si/FeSi_2 -2 的颗粒尺寸大小不一, 部分颗粒可达 500 nm(图 3f)。上述现象与 XRD 得到的平均晶粒尺寸增加的结果一致。该现象可归因于: 1) 纳米硅的表面能较高, 在低于块体硅的熔点温度下($\sim 1410^\circ\text{C}$)能部分熔化^[49]; 2) 单位摩尔镁粉还原 Fe_2O_3 比还原 SiO_2 释放的热量更多($\Delta H_2 = -309$ kJ/mol vs. $\Delta H_1 = -130$ kJ/mol), 加入的铁极大提高了硅晶粒附近的局部温度; 3) 铁可以降低硅的熔点^[50]。

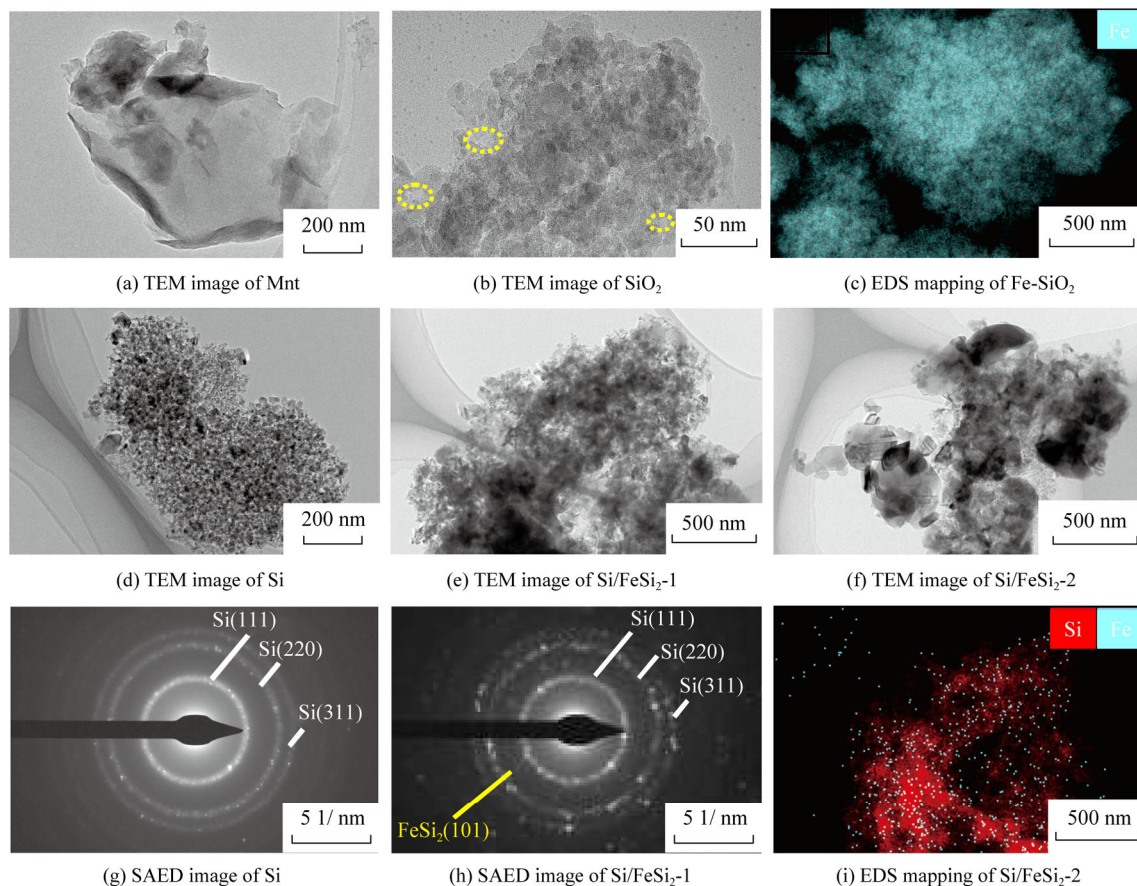


图3 样品 Mnt、样品 SiO_2 、样品 Fe-SiO_2 、样品 Si、样品 Si/FeSi_2 -1 和样品 Si/FeSi_2 -2 的 TEM 照片和 EDS 面扫图
Fig. 3 TEM images and corresponding EDS mapping of Mnt, SiO_2 , Fe-SiO_2 , Si, Si/FeSi_2 -1, and Si/FeSi_2 -2 samples

SEM 结果中也观察到类似的颗粒尺寸增大的现象。Si 主要由颗粒尺寸小于 50 nm 的硅颗粒堆积而成, 呈多孔结构(图 4a)。相对于 Si, 样品 Si/FeSi_2 -1 的颗粒尺寸略微增大, 且颗粒之间相互交联(图 4b)。样品 Si/FeSi_2 -2 中则出现了高温烧结块体(图 4c), 且具有片层状形貌(图 4d)。该现象可归因于样品 Si/FeSi_2 -2 的前驱体中铁含量更高, 对晶粒的烧结作用增强, 晶粒熔融长大、颗粒之间相互连通的孔隙收缩, 从而形成

致密块体。此外, Si/Fe 熔融的表面张力促使了片层状结构的形成, 这种现象在文献[32, 44]中也有报道。

2.3 比表面积和孔径分布

样品 Si、样品 Si/FeSi_2 -1 和样品 Si/FeSi_2 -2 的氮气吸附/脱附等温线(图 5)均呈现 II 型等温线, 回滞环为 H3 型(基于 IUPAC 分类规则)^[51]。在高压区域, 样品 Si 比样品 Si/FeSi_2 -1 和样品 Si/FeSi_2 -2 的氮气吸附量更高, 表明其具有更多大孔, 对应于颗粒堆积

形成的孔隙。样品 Si、样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 的比表面积和孔容依次减小(表 3), 该现

象可归因于铁促进了硅颗粒的熔融烧结, 从而减少了颗粒堆积形成的孔隙。

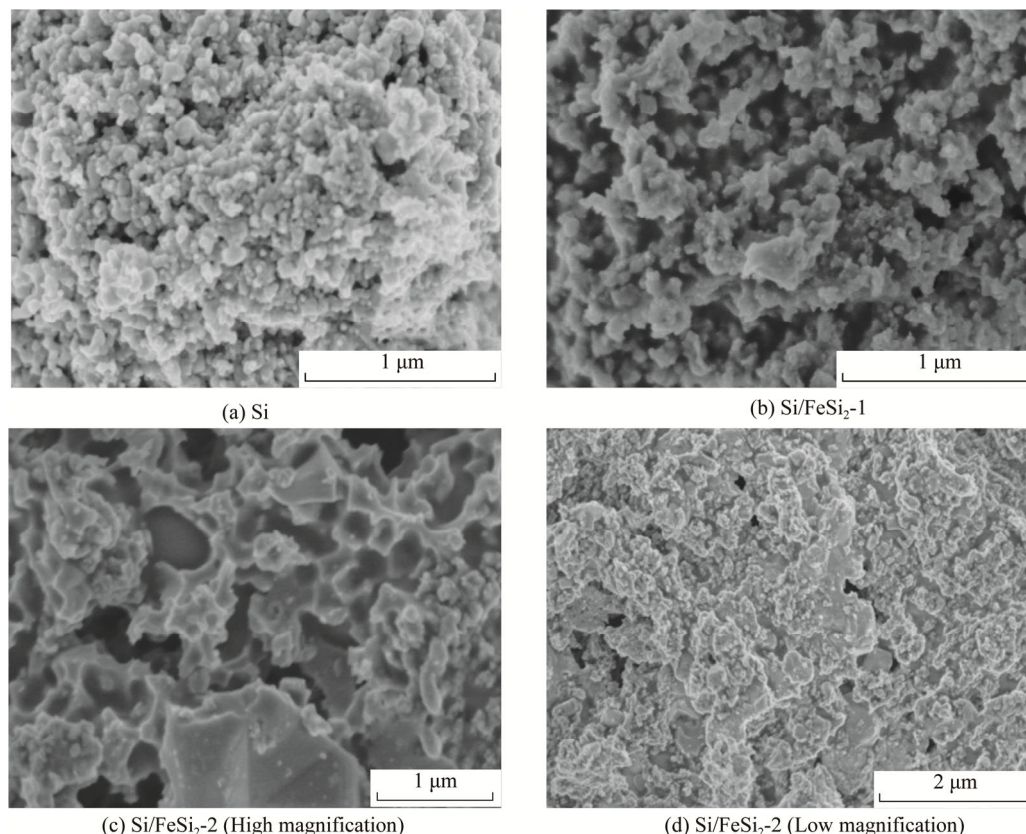


图 4 样品 Si、样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 samples

表 3 样品 Si、样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 的比表面积 (S_{BET}) 和孔结构数据

Table 3 Specific area (S_{BET}) and porosity data of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm
Si	89	0.39	20.4
Si/FeSi ₂ -1	42	0.12	13.6
Si/FeSi ₂ -2	33	0.10	14.3

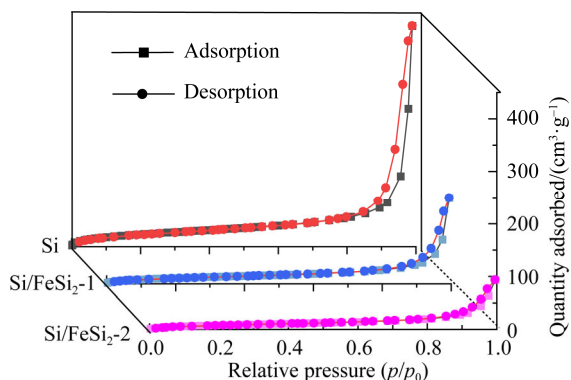


图 5 样品 Si、样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 的氮气吸附/脱附等温线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 samples

2.4 储锂机理和性能评价

图 6a 为 Si/FeSi₂ 电极的循环伏安曲线。在首圈阴极扫描的过程中, Si/FeSi₂-1 电极在 1.29 V 和 0.76 V 出现宽峰, 这 2 个峰在第 2 圈循环中消失, 对应首圈循环中电解液的分解和固体电解质膜(SEI)的形成。低于 0.1 V 出现的尖锐还原峰对应晶体硅向无定形硅的转化。在第 2 和第 3 圈阴极扫描过程中, 0.17 V 出现的新还原峰对应无定形硅的锂化过程。在阳极扫描过程中, 0.37 V 和 0.51 V 出现的氧化峰对应 Li_xSi 合金中 Li⁺的脱出过程^[52]。该循环伏安曲线的氧化还原特征峰与硅基本相似。

Si/FeSi₂ 电极的首圈恒流充/放电曲线如图 6b 所示, 充/放电电压平台与循环伏安曲线的氧化还原峰位置相对应。在 0.1~1.3 V 和 0.1 V 处出现的倾斜曲线和较长的电压平台, 分别代表 SEI 的形成和晶体硅的锂化过程。在 1.3~0.1 V 放电区间, Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极比 Si 电极的嵌锂容量更低, 表明副反应更少。Si、Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极的首圈放电和充电比容量分别为 2 707 mA·h/g 和 2 040 mA·h/g、2 047 mA·h/g 和 1 676 mA·h/g、1 831 mA·h/g 和 1 528 mA·h/g, 对应的

首圈 Coulomb 效率为 75.4%、81.9%和 83.4%。相对于 Si 电极, Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极的首圈放电容量逐渐降低。这是由于活性硅的含量降低, 低储锂活性的硅化铁(100 mAh·g⁻¹)含量增加所致^[53–54]。此外,

Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极相对 Si 电极的首圈 Coulomb 效率更高, 且在前期循环阶段表现出更高的平均 Coulomb 效率(图 6c), 该现象可归因于比表面积减小, 减弱了电解液分解形成 SEI 的副反应。

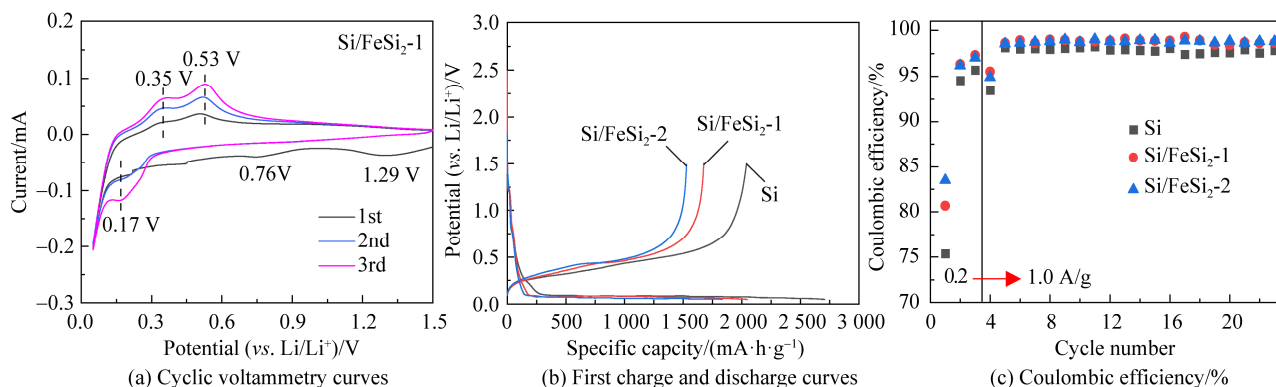


图 6 Si、Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极的循环伏安曲线、在 0.2 A/g 下首圈恒流充放电曲线和在 1 A/g 下的 Coulomb 效率比较 (前 3 圈为 0.2 A/g)

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves, first charge and discharge curves, and Coulombic efficiency of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 electrodes

Si/FeSi₂ 电极材料的倍率性能如图 7a 所示。Si/FeSi₂-1 电极在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 A/g 和 10.0 A/g 下的比容量分别为 1808、1737、1469、1274、978、668 mA·h/g 和 328 mA·h/g。当电流密度从 10.0 A/g 变回 0.1 A/g 时, 其容量能恢复到初始值, 表明 Si/FeSi₂-1 电极具有优异的可逆性。在不同的电流密度下, Si/FeSi₂-2 电极的容量均低于 Si/FeSi₂-1 电极, 这是因为 Si/FeSi₂-2 中的硅化铁含量更高。在 0.1 A/g 的小电流密度下, Si 电极比 Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极具有更高的容量。然而, 当电流密度逐渐增大时, Si 电极的容量明显低于 Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极, 其原因为 α -FeSi₂ 具有导电性, 能有效提升电子传导和离子扩散速率, 从

而提升硅基负极的倍率性能。Si/FeSi₂ 电极的循环性能如图 7b 所示。在前 100 圈循环中, Si、Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极的比容量均存在逐渐增加的现象, 归因于硅的活化过程^[55–56]。经过 500 次循环后, Si、Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极的容量分别为 417、781 mA·h/g 和 561 mA·h/g, 容量保持率分别为 35%、77%和 50%。相对 Si 电极, Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极具有更高的容量保持率, 表明 α -FeSi₂ 的复合能提升硅基电极结构的稳定性。此外, Si/FeSi₂-1 电极比 Si/FeSi₂-2 电极具有更优异的循环稳定性, 这是因为 Si/FeSi₂-2 存在高温烧结块体(尺寸大于 150 nm), 导致电极在循环过程中难以保持结构稳定性^[2]。

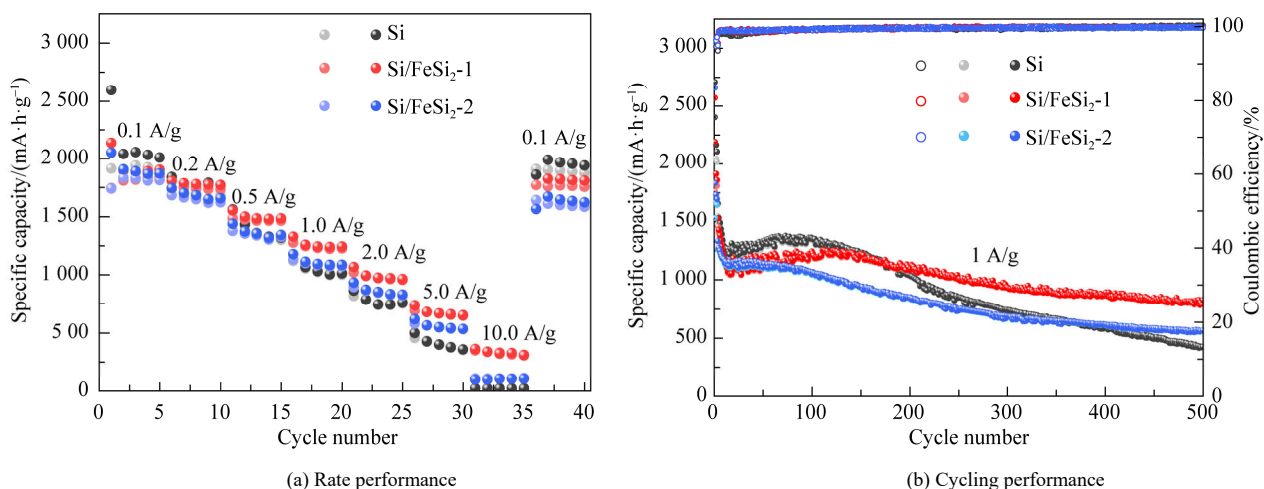


图 7 Si、Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极的倍率性能和循环性能

Fig. 7 Rate performance and cycling performance of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 electrodes

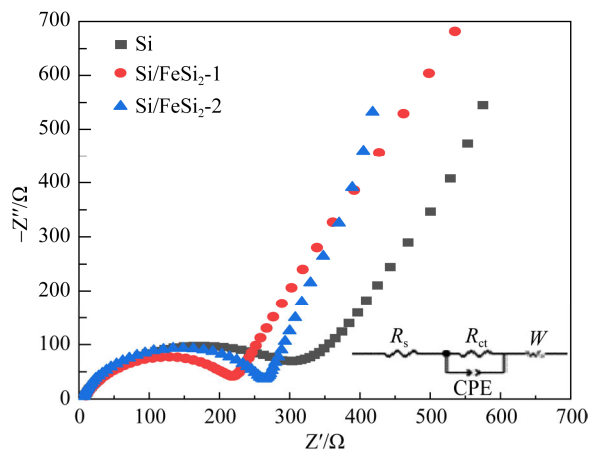
图 8 为 Si/FeSi₂ 电极的电化学阻抗谱。高频率区域与电荷传递过程有关, 高频率半圆直径越小, 则电荷传输阻抗(R_{ct})越小。根据图 8 插图中的等效电路图

进行拟合, 样品 Si、样品 Si/FeSi₂-1 和样品 Si/FeSi₂-2 的 R_{ct} 分别为 290、204 Ω 和 255 Ω , 表明硅化铁能够有效降低电荷传输阻抗。表 4 列举了近年来报道的

表 4 本工作与前人研究工作中不同硅/金属硅化物纳米复合材料电化学性能比较

Table 4 Electrochemical performances of different metal silicide-reinforced silicon anodes compared with previous reports

Material	Initial Coulombic efficiency/%	Specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	Cycle number	Capacity retention rate	Reference
Si/FeSi ₂ -1	81.00	1 110	1.00	200	>95.0%	This work
Si/ α -FeSi ₂ /3D carbon	88.00	890	1.40	100	82.4%	[57]
Si/Al ₄ Cu ₉ /AlFe/AlFeSi ₂	88.70	1 250	0.30	200	85.7%	[58]
Si/C/FeSi _x	70.00	1 280	0.50	100	86.0%	[59]
Si/TiFeSi ₂	80.00	1 000	0.20	100	92.0%	[18]
Si/FeSi ₂ @C	86.00	1 205	0.40	100	97.0%	[25]
Si/MoSi ₂	77.60	1 647	0.84	150	85.2%	[33]
NiSi ₂ /Si/carbon	81.00	1 272	2.00	200	86.7%	[60]
Si-Cu ₃ Si-Cu	74.69	1 401	1.00	200	74.9%	[61]



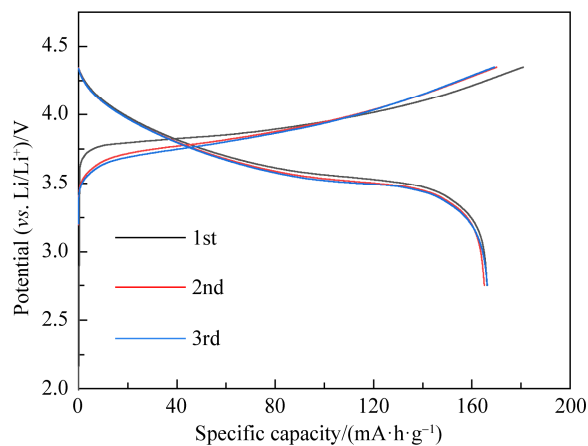
R_{ct} is charge transfer impedance; R_s is ohmic impedance; W is Warburg impedance; CPE is capacitance.

图 8 Si、Si/FeSi₂-1 和 Si/FeSi₂-2 电极在循环前的阻抗谱图 (插入图等效电路图)

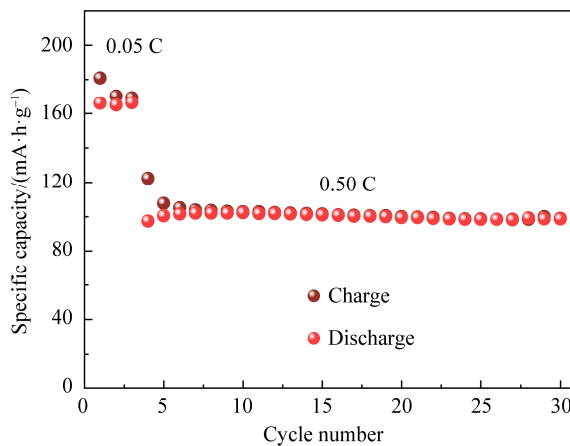
Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy spectra of the Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 electrodes before cycling (insert: the corresponding equivalent circuit)

硅/金属硅化物纳米复合材料的电化学性能, 相比之下, 本工作制备的硅/硅化铁纳米复合材料具有高的比容量和优异的容量保持率, 但首圈 Coulomb 效率相对较低, 应用于全电池时需要进行预锂化。

为了进一步验证硅/硅化铁纳米复合材料的可应用性, 本工作将样品 Si/FeSi₂-1 负极和商业钴酸锂(LCO)正极组装成全电池(Si/FeSi₂-1//LCO)。全电池的比容量根据正极的质量计算。图 9a 为 Si/FeSi₂-1//LCO 在 0.05 C (1 C=160 mA/g) 下前 3 圈的恒流充放电曲线。Si/FeSi₂-1//LCO 的首圈充电比容量和放电比容量分别为 180 mA·h/g 和 166 mA·h/g, 首圈 Coulomb 效率为 91.8%。第 2 圈和第 3 圈的放电比容量与第 1 圈接近。Si/FeSi₂-1//LCO 的循环性能如图 9b 所示, 在 0.5 C 下循环 30 圈后的放电比容量为 99 mA·h/g, 容量保持率为 97%。上述全电池性能表明硅/硅化铁负极材料具有实际应用前景。



(a) The initial three charge and discharge curves



(b) Cycling performance

图 9 Si/FeSi₂-1//LCO 全电池在 0.05 C 下的前 3 圈恒流充放电曲线和在 0.5 C 下的循环性能

Fig. 9 Initial three charge and discharge curves at 0.05 C and cycling performance at 0.5 C of the Si/FeSi₂-1//LCO full cell

3 结论

以天然的蒙脱石为原料, 通过酸活化和铁负载改性, 再经镁热还原反应制备了原位复合的 Si/ α -FeSi₂ 纳米复合材料。该方法通过镁粉同时还原硅氧化物和铁氧化物, 所得纳米硅和纳米铁晶粒利用反应过程中释放的热量进一步原位结合形成硅/硅化铁纳米复合材料, 具有步骤简单、高效节能等优点。对材料的结构形貌及电化学性能研究表明:

1) 调控前驱体中的硅/铁质量比可以获得不同比例的 Si 和 FeSi₂ 纳米复合材料; 2) 在镁热还原过程中, 铁的存在能促进硅晶粒的烧结, 导致纳米硅晶粒尺寸增加、比表面积减小; 3) Si/FeSi₂ 复合材料比纯 Si 具有更优异的倍率性能和循环性能, 表明 α -FeSi₂ 能有效增强硅材料的导电性, 从而提升锂离子和电子在电极上的传输能力; 此外, α -FeSi₂ 作为缓冲基质, 可减小硅的体积膨胀, 维持电极结构材料的稳定性; 4) 由于前驱体中铁含量增加, Si/FeSi₂-2 比 Si/FeSi₂-1 容量更低, 电极结构稳定性更差。因此, 控制前驱体中铁含量对于制备高性能的硅基纳米复合材料至关重要。

参考文献:

- [1] YIM C H, NIKETIC S, SALEM N, et al. Towards improving the practical energy density of Li-ion batteries: Optimization and evaluation of silicon: Graphite composites in full cells[J]. J Electrochem Soc, 2016, 164(1): A6294–A6302.
- [2] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1522–1531.
- [3] MCDOWELL M T, LEE S W, NIX W D, et al. 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2013, 25(36): 4966–4985.
- [4] ZUO X X, ZHU J, MÜLLER-BUSCHBAUM P, et al. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review[J]. Nano Energy, 2017, 31: 113–143.
- [5] 余晨露, 田晓华, 张哲娟, 等. 锂离子电池硅基负极比容量提升的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(6): 1614–1628.
YU Chenlu, TIAN Xiaohua, ZHANG Zhejuan, et al. Energy Storage Sci Technol, 2020, 9(6): 1614–1628.
- [6] YANG Z X, DU Y, HOU G L, et al. Nanoporous silicon spheres preparation via a controllable magnesiothermic reduction as anode for Li-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2020, 329: 135141.
- [7] LIU N, HU L B, MCDOWELL M T, et al. Prelithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries[J]. ACS Nano, 2011, 5(8): 6487–6493.
- [8] CHEN S, CHEN Z, XU X Y, et al. Scalable 2D mesoporous silicon nanosheets for high-performance lithium-ion battery anode[J]. Small, 2018, 14(12): e1703361.
- [9] AN W L, HE P, CHE Z Z, et al. Scalable synthesis of pore-rich Si/C@C core-shell-structured microspheres for practical long-life lithium-ion battery anodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(8): 10308–10318.
- [10] 周军华, 罗飞, 褚赓, 等. 锂离子电池纳米硅碳负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 569–582.
ZHOU Junhua, LUO Fei, CHU Geng, et al. Energy Storage Sci Technol, 2020, 9(2): 569–582.
- [11] 张伟, 齐小鹏, 方升, 等. 碳在锂离子电池硅碳复合材料中的作用[J]. 化学进展, 2020, 32(4): 454–466.
ZHANG Wei, QI Xiaopeng, FANG Sheng, et al. Prog Chem, 2020, 32(4): 454–466.
- [12] 方涛, 高帅, 梁晓杜, 等. 纳米银复合的多孔生物硅材料的制备及储锂性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 551–557.
FANG Tao, GAO Shuai, LIANG Xiaodu, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 551–557.
- [13] LIU Y Y, SUN M H, YUAN Y F, et al. Accommodation of silicon in an interconnected copper network for robust Li-ion storage[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(14): 1910249.
- [14] REN Y B, HE X W, SUI W B, et al. Carbon/binder free 3D Si@Cu₂O anode for high performance lithium ion battery[J]. J Mater Res Technol, 2020, 9(4): 8081–8091.
- [15] LI T, CAO Y L, AI X P, et al. Cycleable graphite/FeSi₆ alloy composite as a high capacity anode material for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2008, 184(2): 473–476.
- [16] TAMIRAT A G, LUI Y, DONG X L, et al. Ultrathin silicon nanolayer implanted Ni₃Si/Ni nanoparticles as superlong-cycle lithium-ion anode material[J]. Small Struct, 2021, 2(2): 2000126.
- [17] SEO H, YANG H R, YANG Y, et al. Scalable synthesis and electrochemical properties of porous Si-CoSi₂-C composites as an anode for Li-ion batteries[J]. Materials (Basel), 2021, 14(18): 5397.
- [18] PARK H I, SOHN M, CHOI J H, et al. Microstructural tuning of Si/TiFeSi₂ nanocomposite as lithium storage materials by mechanical deformation[J]. Electrochim Acta, 2016, 210: 301–307.
- [19] DING B, CAI Z F, AHSAN Z, et al. A review of metal silicides for lithium-ion battery anode application[J]. Acta Metall Sin Engl Lett, 2021, 34(3): 291–308.
- [20] WANG H, FAN S J, CAO Y L, et al. Building a cycle-stable Fe-Si alloy/carbon nanocomposite anode for Li-ion batteries through a covalent-bonding method[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(27): 30503–30509.
- [21] DOMI Y, USUI H, SHINDO Y, et al. Electrochemical lithiation and delithiation properties of FeSi₂/Si composite electrodes in ionic-liquid electrolytes[J]. Electrochemistry, 2020, 88(6): 548–554.
- [22] CHEN Y, QIAN J F, CAO Y L, et al. Green synthesis and stable li-storage performance of FeSi(2)/Si@C nanocomposite for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(7): 3753–3758.
- [23] USUI H, NOUNO K, TAKEMOTO Y, et al. Influence of mechanical grinding on lithium insertion and extraction properties of iron silicide/silicon composites[J]. J Power Sources, 2014, 268: 848–852.
- [24] CHOI J A, KIM D W, BAE Y S, et al. Electrochemical and interfacial behavior of a FeSi_{2.7} thin film electrode in an ionic liquid electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(27): 9818–9823.
- [25] ZHU B, JIN Y, TAN Y L, et al. Scalable production of Si nanoparticles directly from low grade sources for lithium-ion battery anode[J]. Nano Lett, 2015, 15(9): 5750–5754.
- [26] JO M, SIM S, KIM J, et al. Practical implantation of Si nanoparticles in Carbon-coated α -FeSi₂ matrix for Lithium-ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2022, 140: 107335.
- [27] RUTTER M, SIOZIOS V, WINTER M, et al. Mechanochemical

- synthesis of Fe-Si-based anode materials for high-energy lithium ion full-cells[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(1): 743–758.
- [28] GAO M X, WANG D S, ZHANG X Q, et al. A hybrid Si@FeSi_x/SiO_x anode structure for high performance lithium-ion batteries via ammonia-assisted one-pot synthesis[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(20): 10767–10776.
- [29] 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.
- [30] CORDOVA S, SHAFIROVICH E. Combustion synthesis of nanocrystalline silicon from silica and magnesium silicide[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 254: 123288.
- [31] 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.
- [32] ZHOU X Y, REN Y P, YANG J, et al. Si nanoflake-assembled blocks towards high initial coulombic efficiency anodes for lithium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(86): 12214–12217.
- [33] WU L L, YANG J, ZHOU X Y, et al. Enhanced electrochemical performance of heterogeneous Si/MoSi₂ anodes prepared by a magnesiothermic reduction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(26): 16862–16868.
- [34] HE S Y, ZHU R L, CHEN Q Z, et al. Development of a novel hierarchical porous and hydrophobic silica from montmorillonite for benzene adsorption[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 329: 125031.
- [35] REN Y, XIANG L Z, YIN X C, et al. Ultrathin Si nanosheets dispersed in graphene matrix enable stable interface and high rate capability of anode for lithium-ion batteries[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(16): 2110046.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 刘昊, 王晓飞, 周彬, 等. 矿物在电化学储能领域的应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2130–2143.
LIU Hao, WANG Xiaofei, ZHOU Bin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(10): 2130–2143.
- [39] BERGAYA F, LAGALY G. *Handbook of Clay Science*[M]. Newnes, 2013.
- [40] KLOC C, ARUSHANOV E, WENDL M, et al. Preparation and properties of FeSi, α -FeSi₂ and β -FeSi₂ single crystals[J]. *J Alloys Compd*, 1995, 219(1–2): 93–96.
- [41] LIN X W, BEHAR M, DESIMONI J, et al. Low-temperature ion-induced epitaxial growth of α -FeSi₂ and cubic FeSi₂ in Si[J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(1): 105–107.
- [42] HUBBARD C R, SNYDER R L. RIR-measurement and use in quantitative XRD[J]. *Powder Diff*, 1988, 3(2): 74–77.
- [43] PATTERSON A L. The scherrer formula for X-ray particle size determination[J]. *Phys Rev*, 1939, 56(10): 978–982.
- [44] HIMPSEL F J, MCFEELY F R, TALEB-IBRAHIMI A, et al. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1988, 38(9): 6084–6096.
- [45] 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.
- [46] TRIPATHI J K, GARBRECHT M, KAPLAN W D, et al. The effect of Fe-coverage on the structure, morphology and magnetic properties of α -FeSi₂ nanoislands[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(49): 495603.
- [47] CHENAKIN S P, GALSTYAN G G, TOLSTOGOUZOV A B, et al. XPS and ToF-SIMS characterization of a Finemet surface: Effect of heating[J]. *Surf Interface Anal*, 2009, 41(3): 231–237.
- [48] HE J Y, WANG X, WU X L, et al. Anisotropic etching of microscale β -FeSi₂ particles: Formation, mechanism, and quantum confinement of β -FeSi₂ nanowhiskers[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(8): 3254–3256.
- [49] REN Y P, ZHOU X Y, ZHOU H C, et al. Zn-assisted magnesiothermic reduction for the preparation of ultra-fine silicon nanocrystals for lithium ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2017, 328: 691–696.
- [50] JENSEN W A, LIU N M, ROSKER E, et al. Eutectoid transformations in Fe-Si Alloys for thermoelectric applications[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 721: 705–711.
- [51] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure Appl Chem*, 2015, 87(9–10): 1051–1069.
- [52] 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.
- [53] CHAE S, KO M, PARK S, et al. Micron-sized Fe-Cu-Si ternary composite anodes for high energy Li-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(4): 1251–1257.
- [54] JO C, GROOMBRIDGE A S, DE LA VERPILLIERE J, et al. Continuous-flow synthesis of carbon-coated silicon/iron silicide secondary particles for Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 698–707.
- [55] GREEN M, FIELDER E, SCROSATI B, et al. Structured silicon anodes for lithium battery applications[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6(5): A75.
- [56] SZCZECZ J R, JIN S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(1): 56–72.
- [57] KANG I, JANG J, YI K W, et al. Porous nanocomposite anodes of silicon/iron silicide/3D carbon network for lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 770: 369–376.
- [58] KIM S H, LEE D H, PARK C, et al. Nanocrystalline silicon embedded in an alloy matrix as an anode material for high energy density lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, 395: 328–335.
- [59] HE W, TIAN H, ZHANG S, et al. Scalable synthesis of Si/C anode enhanced by FeSi_x nanoparticles from low-cost ferrosilicon for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 353: 270–276.
- [60] JIA H P, STOCK C, KLOEPSCH R, et al. Facile synthesis and lithium storage properties of a porous NiSi₂/Si/carbon composite anode material for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(3): 1508–1515.
- [61] GUO J F, PEI S E, HE Z S, et al. Novel porous Si-Cu₃Si-Cu microsphere composites with excellent electrochemical lithium storage[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 348: 136334.

Iron Silicide/Silicon Nanomaterials Derived from Iron/Acid-Montmorillonite for High Performance Lithium-Ion Battery Anode

DU Jing^{1,2,3}, LI Xiangjun⁴, XIE Jieyang^{1,2,3}, WEI Shoushu^{1,2,3}, XIONG Tao^{1,2,3}, HE Shiya^{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

Introduction Silicon is considered as one of the most promising lithium anode materials due to its high lithium storage capacity. However, the volume expansion effect and semiconductor properties of silicon hinder its practical application. Two effective strategies exist for mitigating this issue, *i.e.*, reducing the size of silicon to nanoscale; and introducing non-active matrices to improve stability and conductivity. In recent decades, the incorporation of iron silicide (FeSi₂) with silicon (Si) has attracted much attention due to its high conductivity, mechanical hardness and environmental friendliness. Unfortunately, the Si/FeSi₂ nanocomposites are mainly prepared by high-energy ball milling, which has some drawbacks such as low purity, large particle size, and uncontrollable morphology, making it difficult to achieve the commercial application. Porous silica derived from clay minerals is extensively investigated for the preparation of silicon nanoparticles by magnesiothermic reduction. In addition, porous silica has a large specific surface area, which facilitates the effective dispersion and loading of iron oxides. The reduction of iron oxide and silica dioxide to Fe and Si can be achieved by magnesium. In this paper, a natural montmorillonite (Mnt) with a high content of silica (65%, in mass) was utilized as a raw material. Silicon/iron silicide (Si/FeSi₂) nanocomposites were synthesized *via* modification of Mnt (including acid etching and iron loading) and molten salt-assisted magnesiothermic reduction.

Methods A porous silica (SiO₂) was prepared *via* leaching Mnt at a high concentration of HCl. Subsequently, a iron oxide was loaded on SiO₂ *via* precipitation in different Fe/Si mass ratios (*i.e.*, 0, 10%, and 20%). Modified SiO₂ (Fe-SiO₂) was mixed with Mg and NaCl in a mass ratio of 1.00:0.85:3.00. Afterwards, the mixture was heated in an inert atmosphere at 650 °C for 5 h in a heating rate of 5 °C/min. After cooling naturally, the product was washed with 1 mol/L HCl and 1% (in mass) HF in sequence to remove the by-product. Finally, it was rinsed with ultra-pure water until neutral and dried at 80 °C. The sample were named as Si, Si/FeSi₂-1, and Si-FeSi₂-2, corresponding to the Fe/Si mass ratio of 0, 10%, and 20%, respectively.

Results and discussion The XRD patterns show that Si/FeSi₂ nanocomposites are consisted of Si and α -FeSi₂. An increase in Fe content in precursors leads to a higher α -FeSi₂ content in the product. Based on the results of RIR value method and elemental composition analysis, the mass ratio of FeSi₂ to Si in Si/FeSi₂-1 and Si/FeSi₂-2 is 5% and 10%, respectively. The average grain sizes of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 are 20, 40 nm, and 48 nm, respectively, according to Scherrer's equation. The grain size of silicon increases with the augmentation of Fe content in the precursor. This phenomenon analyzed by both transmission electron microscopy and scanning electron microscopy images is since the melting temperature of silicon nanoparticle is lower than that of bulk silicon (~1410 °C), the addition of iron greatly increases the local temperature ($\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -309 \text{ kJ/mol}$ vs. $\Delta H_{\text{SiO}_2} = -130 \text{ kJ/mol}$), and the addition of Fe can effectively reduces the melting point of nanocrystalline grains in Fe/Si eutectic alloys. Moreover, the specific surface areas of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 are 89, 42 m²/g, and 33 m²/g, respectively. The gradual decrease in specific surface area coincides with the concurrent increase in grain size.

As anode electrodes, Si/FeSi₂ nanocomposites exhibit a higher initial coulombic efficiency, compared with Si due to the smaller specific surface area. The rate performance show that Si exhibits higher capacity than Si/FeSi₂-1 and Si/FeSi₂-2 at a low current density of 0.1 A/g. However, when the current density increases gradually, the capacity of Si is lower than that of Si/FeSi₂-1 and Si/FeSi₂-2. This phenomenon indicates that the incorporation of α -FeSi₂ enhances both electron conduction and ion diffusion rates. After undergoing 500 cycles at a current of 1 A/g, the capacities of Si, Si/FeSi₂-1, and Si/FeSi₂-2 are 417, 781 mA·h/g, and 561 mA·h/g, respectively. The corresponding capacity retention rates are 35%, 77%, and 50%, respectively. The cycling performance demonstrates that Si/FeSi₂ nanocomposites have a more robust structure, compared to the Si electrode. In addition, the cyclic stability of Si/FeSi₂-1 is inferior to that of Si/FeSi₂-2, potentially due to the reduced structural stability resulting from a larger particle size.

Conclusions The Si/FeSi₂ nanocomposites were prepared *via* modification of montmorillonite and molten salt-assisted magnesiothermic reduction. This method utilized magnesium powder to reduce Fe₂O₃ and SiO₂ for the *in-situ* formation of Si/FeSi₂ nanocomposites. The composition of Si and FeSi₂ nanocomposites could be adjusted *via* altering the ratio of Si/Fe in the precursor. Moreover, the reduction of Fe₂O₃ resulted in an increase in grain size and a decrease in specific surface area of silicon nanoparticles. As anode materials, Si/FeSi₂ composites demonstrated the superior rate performance and cycle stability, compared to Si. This phenomenon could be due to the incorporation of α -FeSi₂, effectively enhancing the kinetics of lithium ions and electrons on the electrode. In addition, as an inert substance, FeSi₂ could reduce the volume expansion effect of silicon, thereby maintaining the stability of electrode structural. The structural stability of the Si/FeSi₂-2 electrode was relatively weaker than that of the Si/FeSi₂-1 electrode. Therefore, Fe content in the precursor could be of paramount importance for achieving high-performance silicon-based nanocomposite anodes.

Keywords montmorillonite; magnesiothermic reduction; iron silicide; silicon nanomaterials; lithium-ion battery anode