

煤系固废基硅/碳复合材料的结构设计与电化学储能

赵赛丹¹, 邢宝林^{1,2}, 张亚超³, 郭 晖³, 张传祥^{1,2}, 曾会会¹, 屈笑笑¹, 程 松^{1,2}

(1. 河南理工大学化学化工学院, 河南省煤炭绿色转化重点实验室, 河南 焦作 454003; 2. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部级共建协同创新中心, 河南 焦作 454003; 3. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘 要: 煤系固废的高值化利用在推动绿色低碳发展和实现“双碳”目标中扮演着至关重要的角色。基于煤系固废资源粉煤灰和煤气化渣的富硅特性, 分别以粉煤灰和煤气化渣为前驱体, 通过熔盐辅助镁热还原工艺结合碳包覆策略和一步镁热还原工艺制备出具有“核壳结构”的粉煤灰基硅碳复合材料和具有“镶嵌结构”的煤气化渣基硅碳连生体复合材料。2 种复合材料均具有较高的比表面积($215.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $274.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和丰富的层次孔结构(微孔和介孔协同分布); 粉煤灰基硅碳复合材料中碳组分占比 28.1% (质量分数), 其丰富的 sp^3 结构缺陷和边缘缺陷能够增加锂离子的吸附活性位点; 煤气化渣基硅碳连生体复合材料中碳组分占比 36.9%, 其较高含量的 sp^2 碳能够增强复合材料的结构稳定性且丰富的堆叠缺陷能够为锂离子提供传输路径。两种复合材料用作锂离子电池负极时在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下可逆容量分别为 $800\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $420\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 且在 $500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下经 300 次循环后可逆容量仍可达 $348\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $334\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 展现出良好的倍率性能及循环稳定性, 为煤系固废的高值化利用提供了新路径, 有利于推动低成本、高性能储能材料的开发和应用。

关键词: 煤系固废; 粉煤灰; 煤气化渣; 硅/碳复合材料; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: TM242 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3585-15

网络出版时间: 2025-11-06



中国能源“富煤贫油少气”的特征决定了煤炭的主导地位, 2024 年中国原煤产量达 47.8 亿吨, 煤炭消费量占能源消费总量的 53.2%^[1]。煤炭资源的规模化开采及加工不可避免地导致煤矸石、粉煤灰、煤气化渣等固体废物的持续产生和积累^[2]。据统计, 中国煤基固废累计排放已超数百亿吨, 而利用率仅为 50%, 且处理方式主要为露天堆填, 造成资源浪费和生态威胁^[3]。因此, 煤基固废高值化及环境友好化利用具有重要现实意义。

粉煤灰和煤气化渣年排放量分别超 6 亿和 5000 万吨^[4-5], 其资源化利用仍局限于建材和农业等低附加值领域^[6-7]。粉煤灰和煤气化渣的矿相组成均为富硅相, 基于此, 研究人员开发了粉煤灰基和煤气化渣基介孔二氧化硅吸附剂^[8-9]、煤气化渣基分子筛^[10]以及粉煤灰衍生分层介孔沸石^[11]等吸附材料, 而且证明了粉煤灰和煤气化渣在超级电容器^[12]、钾离子电池^[13]等储能领域的应用前景。因此, 粉煤灰和煤气化渣的富硅特性使其有望成为制备硅负极

的潜在前驱体。

镁热还原法具有还原温度低, 工艺简单且环境友好等优势^[14], 自 Bao 等报道镁热还原法制备多孔硅以来, 已被广泛用于硅基材料的设计开发^[15], 前驱体也从纳米二氧化硅拓展至蒙脱土、天然石英及光伏硅泥废料^[16-19]。然而, 镁热还原法在煤基材料领域的研究仍处于初级阶段。Jing 等^[20]通过静电纺丝和改性镁热反应从工业废粉煤灰合成的纳米棒, 经 100 次循环后可逆容量达 $1136.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而其复杂的工艺限制其应用。因此, 开发煤基固废制备硅材料的简单高效路线成为热点课题。

本工作以粉煤灰为前驱体, 通过镁热还原工艺结合碳包覆策略制备具有“核壳结构”的硅碳复合材料; 以富含硅源和良好结晶度碳源的煤气化渣为前驱体, 通过一步镁热还原工艺制备呈“镶嵌结构”的硅碳连生体复合材料, 系统研究 2 种复合材料中碳层组成及电化学性能, 构建碳组分微观结构和储锂特性之间的构效关系。

收稿日期: 2025-06-09。 修订日期: 2025-07-22。

基金项目: 国家自然科学基金(52274261, 52304284, 52474290); 河南省重点科技项目(252102231063)。

第一作者: 赵赛丹(1996—), 女, 博士研究生。

通信作者: 邢宝林(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-09.

Revised date: 2025-07-22.

First author: ZHAO Saidan (1996—), female, Doctoral candidate.

E-mail: saidan001@163.com

Correspondent author: XING Baolin (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: baolinxing@hpu.edu.cn

1 实验

1.1 原料

粉煤灰(FA)来自天津国能津能热电有限公司, 煤气化渣(CGS)则来自内蒙古自治区鄂尔多斯市乌审旗图克镇某大型煤气化工产业园区, 经测试粉煤灰和煤气化渣的烧失量分别为 5.0%和 33.5%, 在镁热还原实验前通过高温除去粉煤灰中的少量残碳, 而煤气化渣中的残碳则保留下来使其作为一种同时富含硅源和碳源的前驱体。2 种材料的化学组成见表 1。由表 1 可知, 粉煤灰中主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 其质量分数分别为 47.5%和 37.2%, 其次是 Fe_2O_3 、 CaO 等; 煤气化渣中 SiO_2 的质量分数为 45.0%, 其次, 为 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO 等。上述 2 种材料均含有丰富的 SiO_2 。

镁粉(Mg, 35 μm)来自天津市大茂化学试剂合伙企业(有限公司); 氯化钠(NaCl , 分析纯)来自阿拉丁化学试剂有限公司; 盐酸(HCl , 分析纯)和氢氟酸(HF , 分析纯)均来自广州化学试剂厂; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯)来自天津市科密欧化学试剂有限公司; 酚醛树脂来自上海麦克林生化科技股份有限公司。

图 1 为粉煤灰和煤气化渣的 X 射线衍射(XRD)谱和扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 1a 和图 1b 可见, 粉煤灰中主要晶相以莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和石英(SiO_2)矿物为主; 煤气化渣中晶相则以石英(SiO_2)矿物为主, 上述 2 种材料中均含有丰富的 SiO_2 。此外, 2 种材料的 XRD 谱在 2θ 为 $16^\circ \sim 26^\circ$ 时均呈现显著的衍射峰, 其中, 粉煤灰的驼形峰表明其包含非晶相铝硅酸盐^[21]; 而煤气化渣在该区域

表 1 粉煤灰和煤气化渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of ash from fly ash and coal gasification slag

w/%

Chemical composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	SO_3	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Others
FA	47.5	37.2	5.8	4.0	1.1	1.3	0.8	1.1	0.2	1.0
CGS	45.0	20.6	12.1	10.5	2.7	2.4	2.3	1.3	0.3	2.8

w—Mass fraction.

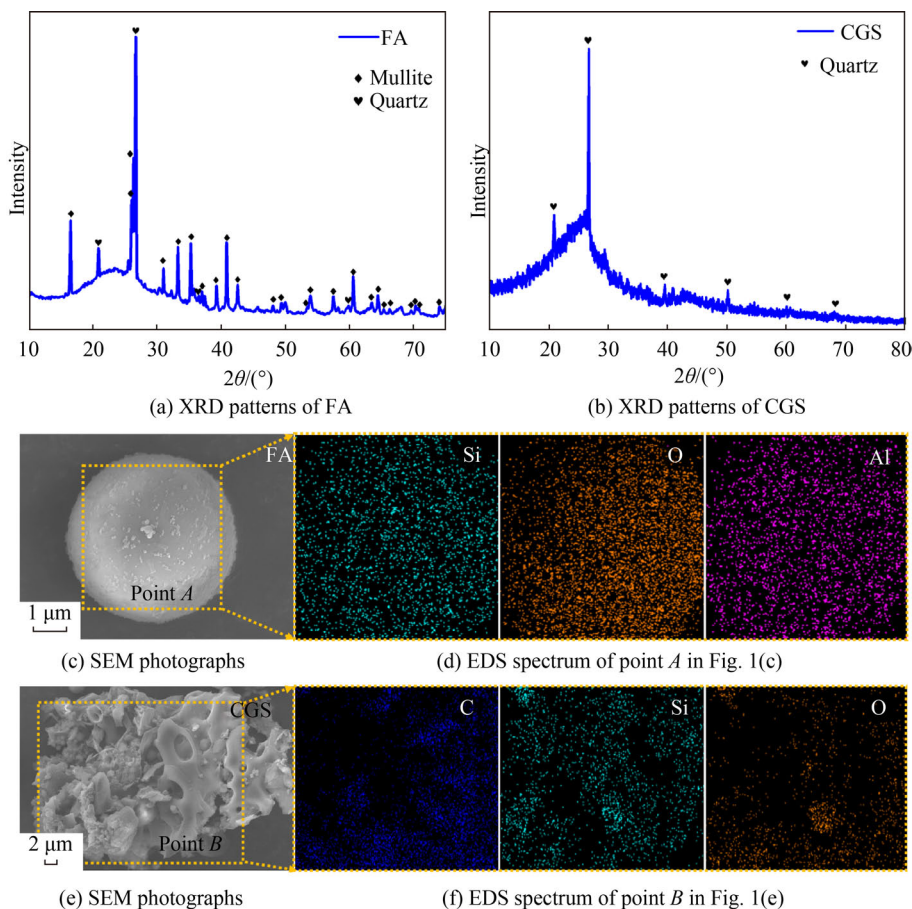


图 1 粉煤灰和煤气化渣的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig. 1 XRD patterns and SEM photographs of FA and CGS

出现尖锐衍射峰则归因于其本身结晶度较高的残碳^[22]。由图 1c 和图 1e 可见, 粉煤灰主要为粗糙的球状颗粒体, 能量色散 X 射线谱(EDS)分析显示其表面分散着大量的 Si、O 和 Al 元素, 这一结果与粉煤灰的 XRD 谱一致。而煤气化渣的 SEM 照片中存在着光滑的片状结构和大量的小颗粒聚集体, 结合元素组成图可知, 光滑的多孔片层主要为残碳, 而小颗粒聚集体则是富含 SiO₂ 的矿物, 2 种物质紧密连接形成了天然的结合体, 因此, 具备制备硅碳复合材料的天然优势。

1.2 硅及硅碳复合材料的制备

1.2.1 硅材料的制备 首先, 粉煤灰经预先球磨处理后, 分别取 1 g 粉煤灰、1 g 镁粉和 2 g 氯化钠, 置于研钵中手动研磨 5 min 使其充分混合均匀。然后, 将混合后的样品转移至不锈钢反应釜中, 在氩气氛围下以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 750 °C 并恒温 8 h 后, 自然冷却至室温。之后, 将样品缓慢转移至 150 mL 1.5 mol/L 的盐酸溶液中, 60 °C 水浴处理 6 h 后, 用去离子水多次洗涤至中性, 并放入 80 °C 的烘箱中烘干, 最后, 用 0.1 mol/L 的氢氟酸溶液对烘干后的样品进行处理, 以除去未反应的 SiO₂, 最终获得的粉煤灰基硅材料记为样品 FA-Si。

1.2.2 硅碳复合材料的制备 1) 煤气化渣基硅碳复合材料的制备。

取 1 g 球磨后的煤气化渣、0.6 g 镁粉和 2 g 氯化钠置于研钵中手动研磨 5 min, 将充分混合均匀后的样品转移至不锈钢反应釜中, 制备工艺同 1.2.1, 最终获得的煤气化渣基硅碳复合材料记为样品 CGS-Si-C。

2) 粉煤灰基硅碳复合材料的制备。

样品 FA-Si 的碳包覆是以酚醛树脂为碳源, 经高温碳化过程制得。其具体制备流程如下: 首先, 取 0.2 g 粉煤灰基硅材料分散在 20 mL 乙醇和 40 mL 去离子水的混合溶液中, 并对其超声分散 30 min。然后, 向悬浮液中添加 0.008 g 的 CTAB 并搅拌 2 h 后, 用去离子水和无水乙醇洗涤, 除去多余的 CTAB。之后, 将 FA-Si 和酚醛树脂按质量比 1:1 分散在 30 mL 的无水乙醇中搅拌 4 h 后用去离子水和无水乙醇洗涤、离心和干燥。最终, 将干燥样品在 800 °C 的氩气氛围下碳化 2 h, 所得产物记为样品 FA-Si@C。

1.3 硅碳复合材料的微观结构表征

采用 SmartLab 型 X 射线衍射分析仪对样品的微晶结构进行表征。测试条件: Cu 靶($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 管电压 40 kV, 扫描范围 10°~80°。采用 InVia 型拉

曼光谱(Raman)仪对样品的晶格缺陷进行表征。测试参数: 激光波长 λ_L 为 532 nm。利用 Compact Merlin 型场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌, 并结合 EDS 测量样品特定区域的元素组成和含量。采用 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌和晶型结构。采用 Autosorb-iQ-MP 型低温氮气物理吸附仪分析样品的孔结构和比表面积。采用 BET 比表面积测试法计算比表面积, 并采用密度泛函理论(DFT)模型分析孔径分布。采用 STA449F3-QMS403D 型热重分析仪在氮气气氛下研究前驱体样品的热失重过程, 温度范围为室温至 1000 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.4 硅碳负极材料的制备及其电化学性能测试

以 70%、15%、15% 的质量比分别称取样品 FA-Si@C (样品 CGS-Si-C)、导电炭黑和海藻酸钠, 样品 FA-Si@C (样品 CGS-Si-C) 和导电炭黑在研钵充分混合均匀后加入预先溶解于去离子水的海藻酸钠中, 将所得浆料涂在 0.2 mm 的铜箔上, 放入真空烘箱中在 100 °C 干燥 10 h, 烘干后裁成直径为 14 mm 圆片作为工作电极。以圆形金属锂片作为对照电极, Celgard 2400 聚丙烯膜为隔膜, 电解液为 1 mol/L LiPF₆, 其溶剂[碳酸乙烯酯(EC 与碳酸二乙酯 DEC, 体积比为 1:1)]中需额外添加 10% (质量分数) 的氟代碳酸乙烯酯(FEC)作为保护剂。CR2016 型纽扣型半电池组装过程在充满氩气的手套箱中进行(H₂O 和 O₂ 均低于 10⁻⁷)。采用新威尔测试系统(BTS-4000)进行恒流充放电测试(GCD)。通过电化学工作站(CHI760D 型)进行循环伏安法(CV)和交流阻抗测试(EIS)。

2 结果与讨论

2.1 硅碳复合材料的结构特征

图 2 为 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的制备流程图。由图 2 可见, 采用熔盐辅助镁热还原法和碳包覆联合策略制备 FA-Si@C 复合材料。CGS-Si-C 则是以同时富含硅源和良好结晶度碳源的煤气化渣为前驱体, 通过一步熔盐辅助镁热还原法合成。镁热还原过程中温度达到镁的熔点(648.5 °C)后, 镁以蒸气的形式脱出并逐步扩散至粉煤灰和煤气化渣中硅组分表面, 按照式(1)反应生成 Si 和 MgO, 但为了获得较高的还原率, 通常会使用过量镁粉, 因此会发生式(2)反应生成 Mg₂Si, 同时由于煤气化渣本身存在残碳, 因此, 不可避免地会发生式(3)的副反应生成 SiC^[23]。镁热还原过程中生成的 MgO 在

后续反应过程中被 HCl 除去。由于镁热还原是剧烈放热过程, 会导致局部温度高达 1300 °C, 不可避免地会破坏生成的硅材料的结构。因此, 为减少或避免镁热还原过程对硅材料结构的破坏, 可添加适量的 NaCl (具有 801 °C 的较高熔点)^[24], 以高效吸收镁热还原过程释放的大量热量, 保证整个反应

系统的温平衡^[25]。

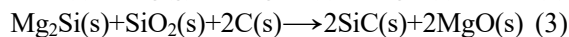
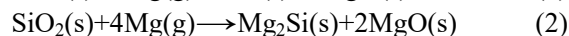
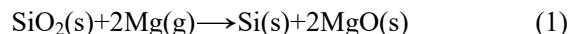


图 3 为 FA-Si 的 XRD 谱、Raman 光谱、SEM 和 TEM 照片。由图 3a 可见, FA-Si 呈现出明显的

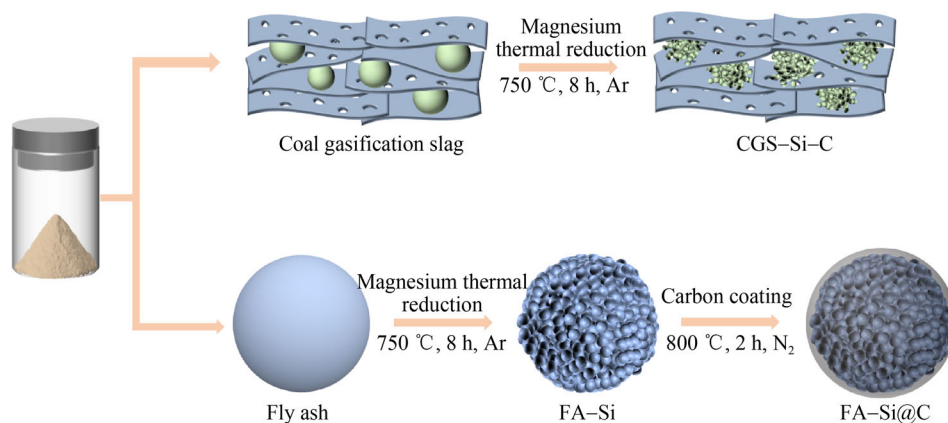


图 2 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的制备流程图

Fig. 2 Schematic diagram for the preparation process of FA-Si@C and CGS-Si-C

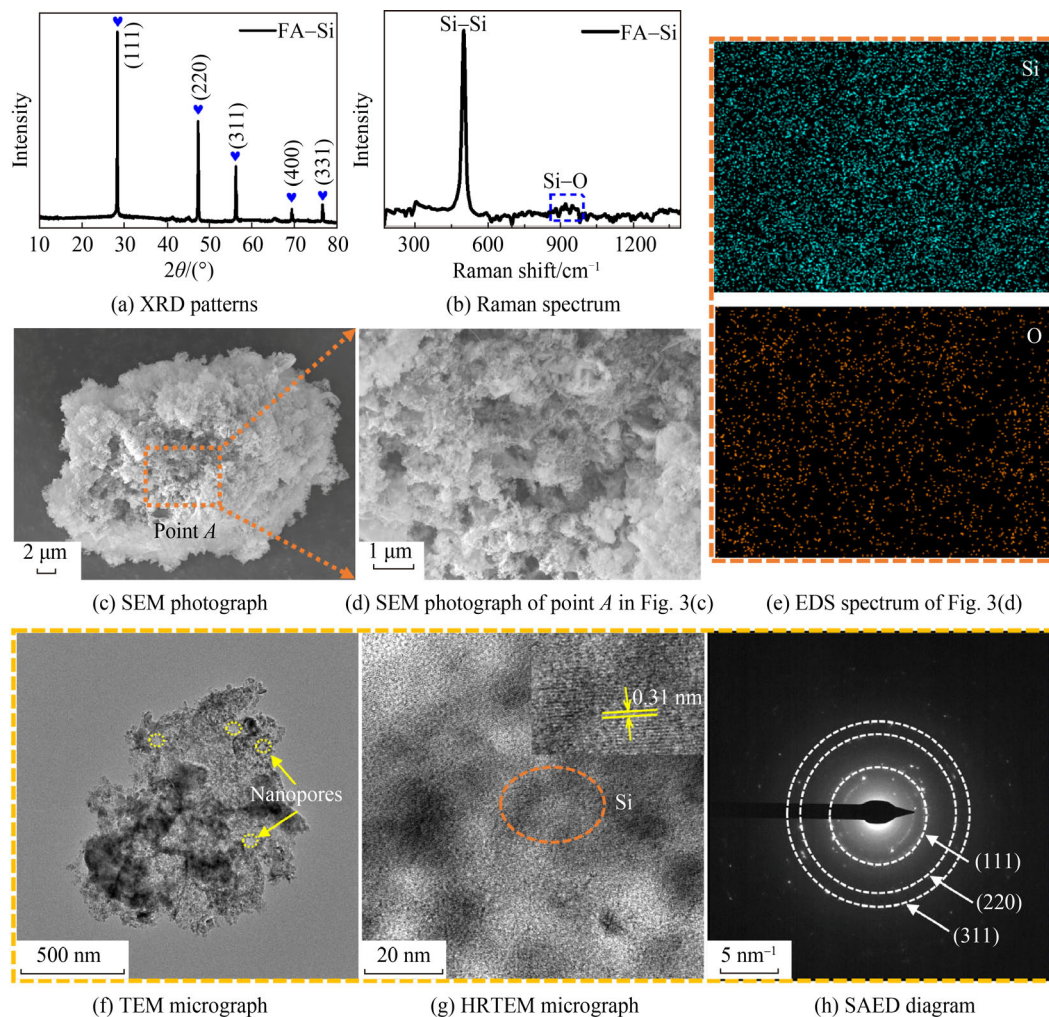


图 3 FA-Si 的 XRD 谱、Raman 光谱、SEM 和 TEM 照片

Fig. 3 XRD patterns, Raman spectrum, SEM and TEM images of FA-Si

硅衍射峰, 其中, 在 2θ 为 28.4° 、 47.3° 、 56.1° 、 69.1° 、 76.4° 处出现的 5 个衍射峰, 分别对应于立方相晶体硅的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面(JCPDS 27-1402), 这表明粉煤灰经镁热还原后得到的 FA-Si 以结晶性良好的硅晶体为主^[26]。由图 3b 可见, FA-Si 在 510 cm^{-1} 附近均出现了十分尖锐的衍射峰, 单晶硅在 521 cm^{-1} 附近具有代表硅的一阶光学声子拉曼散射峰, 证明以粉煤灰为前驱体制备的硅材料具有良好的结晶性^[27]。Raman 谱中位于 940 cm^{-1} 附近的驼峰对应于 SiO_x 中的 Si—O 键, SiO_x 的存在主要是由于硅颗粒表面发生氧化反应。由图 3c 可见, 经镁热还原后得到的 FA-Si 基本保持了前驱体的结构, 整体呈现出类球形结构。由于镁热还原过程中镁蒸气从粉煤灰颗粒表面逐步向内扩散, 粉煤灰的球形结构碎裂成更小的不规则颗粒。EDS 元素扫描结果(图 3e)进一步证实了 FA-Si 表面的颗粒体主要由 Si 和 O 2 种元素组成。此外, 从 FA-Si 的局部放大图(图

3d)中可以看到其表面存在大量孔隙, 这可归因为镁热还原过程中会产生大量 MgO , 后续过程中其被 HCl 除去时导致了孔隙的形成^[16]。由图 3f 可见, FA-Si 主要由晶体硅颗粒紧密堆叠而成, 堆积的颗粒间存在纳米孔。同时利用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和电子衍射测试进一步分析了 FA-Si 的晶体结构信息。从 HRTEM 照片(见图 3g)可以清晰地观测到归属于单质硅的晶格条纹($d=0.31\text{ nm}$), 并且选区电子衍射(SAED)图(见图 3h)中清晰的衍射圆环分别对应晶体硅的(111)、(220)、(311)晶面, 这与 XRD 分析结果一致, 证实经熔盐辅助镁热还原法得到的 FA-Si 中形成了具有较高结晶度的晶体硅^[28]。

硅/碳复合材料 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的微观形貌特征如图 4 所示。由图 4 可见, 经碳包覆得到的 FA-Si@C(见图 4a)整体形貌与 FA-Si(见图 3c)基本一致, 且由 EDS 分析检测(见图 4c)可见, FA-Si@C 表面除 Si 和 O 元素外, 还均匀分布一层 C 元素,

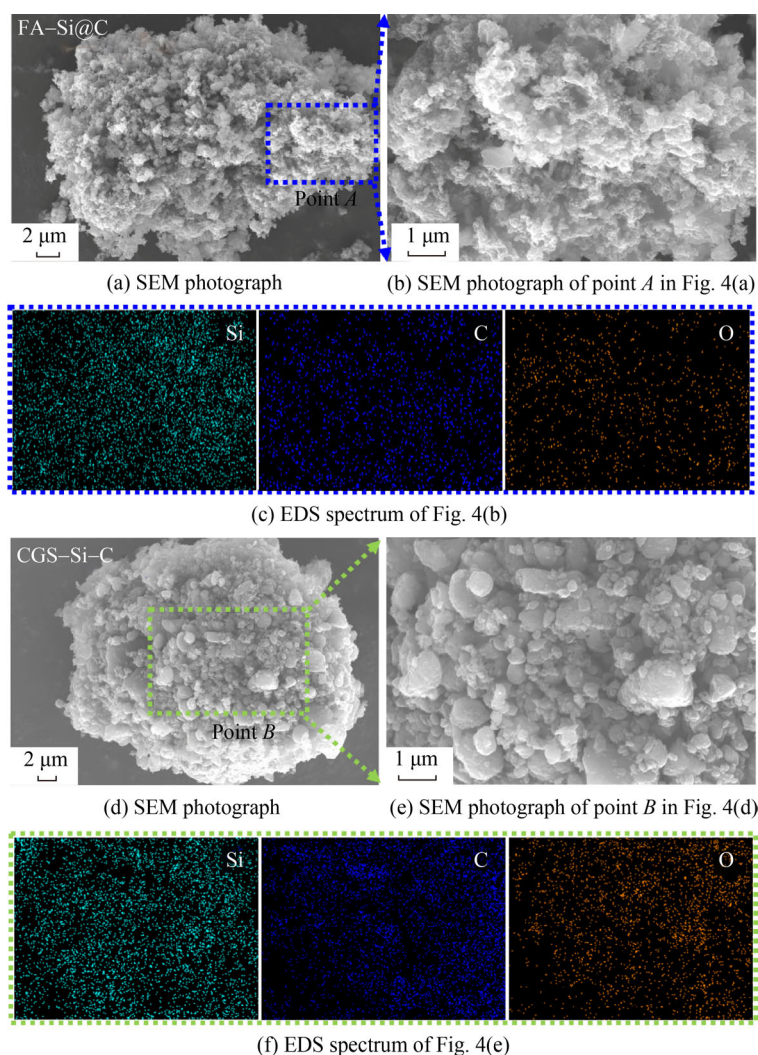


图 4 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的 SEM 照片 EDS 能谱

Fig. 4 SEM photographs and EDS spectra of FA-Si@C and CGS-Si-C

证明在 FA-Si 表面成功实现了“碳包覆”。由图 4d 可见, CGS-Si-C 主要是由堆叠的片层和颗粒状物质组成, 经局部放大发现, 颗粒状物质密集地嵌布于堆叠的片层结构中形成“镶嵌结构”; 同时 EDS 分析结果(见图 4f)表明 CGS-Si-C 的片层物质主要由 C 元素组成, 颗粒状物质则由 Si 和 O 元素组成, 证明通过镁热还原成功将煤气化渣中的石英矿物转换为硅晶体颗粒, 且嵌布于煤气化渣前驱体的片状碳结构上, 形成硅碳连生体复合材料。

图 5 为 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的 TEM 照片。由图 5a 可见, 碳包覆策略未改变硅材料的形貌, 仍表现为聚集体且伴有孔隙结构, 但从 HRTEM 照片(见图 5b)中可以观测到带有明显晶格条纹的硅晶体颗粒聚集体的边缘空隙处引入无定形碳层, 呈现出典型的碳包硅特征。从选定区域的 STEM-EDS 元素映射图(见图 5c)可以观察到, 在 Si 元素所在区域均

匀散布着一层 C 元素, 证实在硅表面形成了无定型碳壳层, O 元素是硅材料在空气中发生氧化反应形成的。而从 CGS-Si-C 的 TEM 照片(见图 5d)中可以清晰地观察到片层结构和紧密堆积的颗粒聚集体, 结合 HRTEM 图(见图 5e)中嵌布在大片碳结构中带有明显硅晶格条纹的颗粒体, 进一步证实了 CGS-Si-C 中硅组分和碳组分呈镶嵌结构, 这一结论在 STEM-EDS 元素映射图(见图 5f)中得到印证, 即在 C 元素均匀分布的区域嵌布着硅颗粒聚集体。此外, 从 CGS-Si-C 的 HRTEM 图中(见图 5e)中还可以清晰地观察到类石墨微晶堆叠结构, 这一特征在 FA-Si@C 中未发现。上述分析证明煤气化渣经一步镁热还原法直接获得具有“镶嵌结构”的硅碳连生体复合材料, 且碳基体中存在显著的类石墨微晶结构, 而通过碳包覆策略获得的“核壳结构”FA-Si@C 中碳壳层则以无定形碳为主。

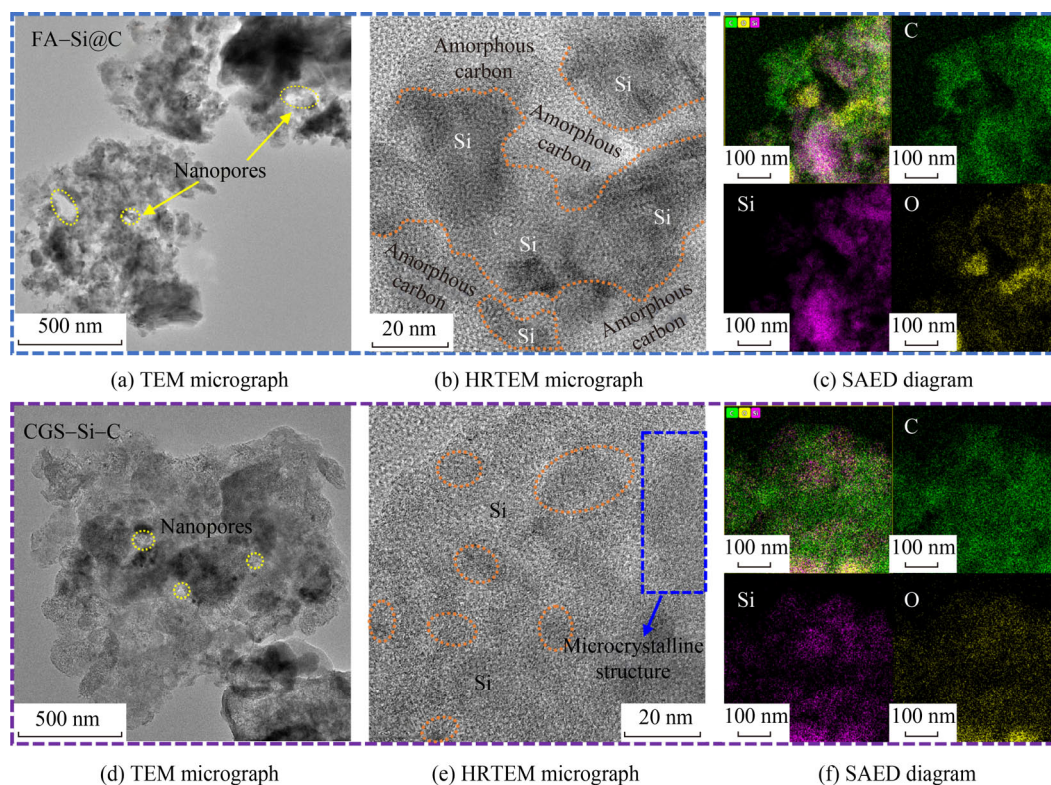


图 5 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的 TEM 照片
Fig. 5 TEM micrographs of FA-Si@C and CGS-Si-C

通过热重(TG)分析评估 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 中硅和碳组分的相对含量。图 6 为 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的 TG 曲线、XRD 谱和 Raman 光谱。由图 6a 和 6b 可见, TG 曲线整体呈现 3 个特征性阶段: 在温度低于 140 °C 的初始阶段, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 中轻微的质量损失可归因于材料中水分的脱附过程; 当温度升至 600/640 °C 时, FA-Si@C

和 CGS-Si-C 中质量损失率分别达 28.1%(质量分数)和 36.9%, 这主要是由于 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 中碳层在氧化性气氛中的氧化反应, 证明 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 中碳组分的含量分别为 28.1%和 36.9%; 当温度继续升高时, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 样品出现轻微的质量增益, 这主要是因为硅颗粒的表面发生氧化反应生成 SiO_x 产物^[29]。

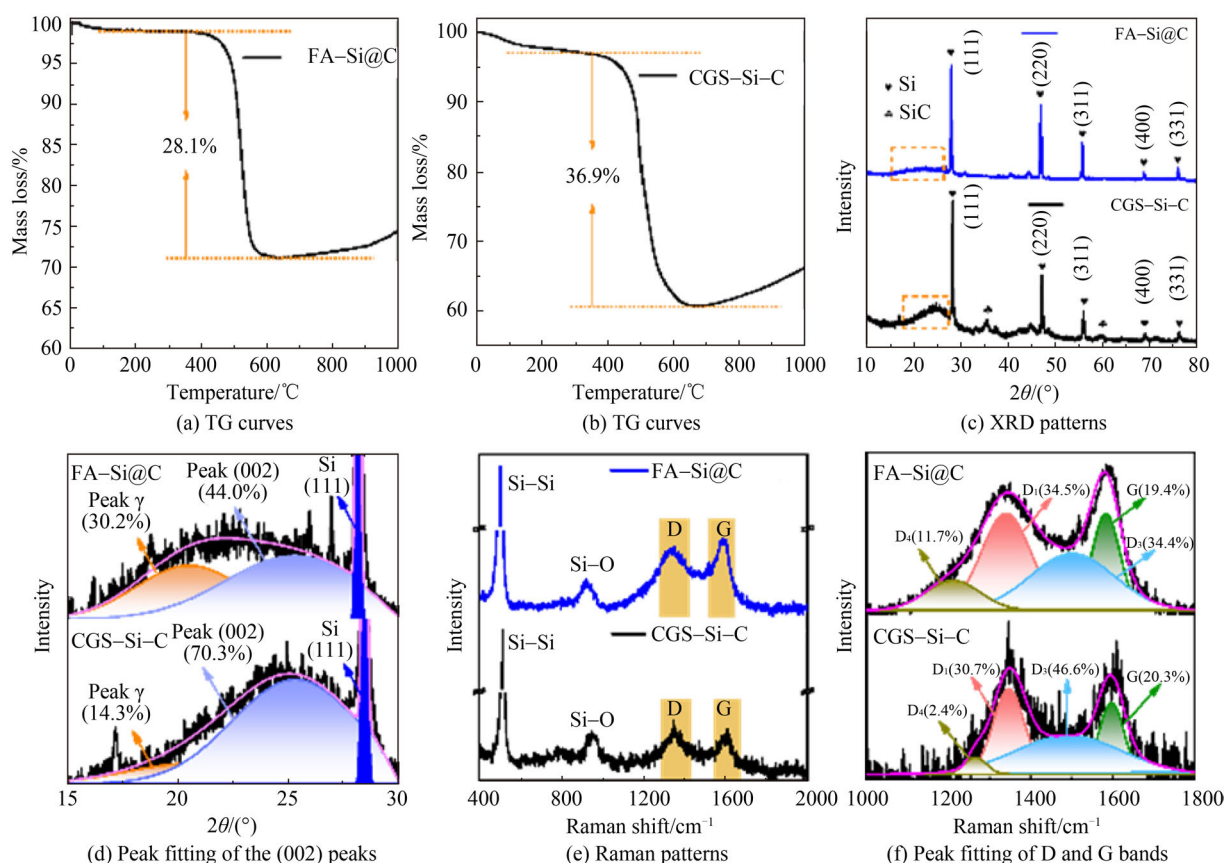


图 6 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的 TG 曲线、XRD 谱和 Raman 光谱
Fig. 6 TG curves, XRD patterns and Raman patterns of FA-Si@C and CGS-Si-C

由图 6c 可见, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 均出现了对应于立方相晶体硅的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面的衍射峰,表明煤气化渣前驱体中的硅经镁热还原后转换为单质硅晶体,而 FA-Si@C 中硅的晶体结构在经历高温碳化过程后保持不变。此外,CGS-Si-C 还出现了对应 SiC 的衍射峰,证明在煤气化渣镁热还原过程中存在生成 SiC 的副反应。CGS-Si-C 和 FA-Si@C 的 XRD 谱中位于 2θ 为 25° 附近的衍射峰分别对应于煤气化渣前驱体中的残碳和 FA-Si@C 中酚醛树脂高温分解形成的碳层^[30],证明碳包覆策略成功在 FA-Si 表面引入碳层。为了进一步评估 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 中碳层的组成,分别对位于 2θ 25° 附近的衍射峰进行高斯分峰拟合(图 6d),得到代表类石墨微晶(sp^2 碳)的(002)峰和代表无定形碳(sp^3 碳)的 γ 峰^[31]。由拟合结果可见,FA-Si@C 中 sp^2 碳和 sp^3 碳的含量分别为 44.0%和 30.2%,CGS-Si-C 中 sp^2 碳和 sp^3 碳的含量分别为 70.3%和 14.3%,表明 FA-Si@C 中的外壳碳层中富含无定形碳和类石墨微晶,而 CGS-Si-C 中则以类石墨微晶为主。由图 6e 可见,FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的拉曼光谱在 510 cm^{-1} 和 940 cm^{-1} 附近都出现了代表单晶硅的尖锐衍射峰和

对应于 SiO_x 中的 Si—O 键,证明以煤气化渣为前驱体制备的硅材料具有良好的结晶性且经碳包覆后 FA-Si@C 中硅的晶体结构保持不变。此外,FA-Si@C 和 CGS-Si-C 在 1342 cm^{-1} 和 1587 cm^{-1} 处出现了碳的 D 峰(源于无序碳原子)和 G 峰(源于有序 sp^2 杂化碳原子)^[32],通过高斯拟合对 D 峰和 G 峰进行分峰拟合(见图 6f),分别得到了位于 1200 、 1340 、 1500 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近的 D_4 峰(sp^2 - sp^3 碳杂化结构或边缘缺陷)、 D_1 峰(sp^3 结构缺陷的 A_{1g} 振动模式)、 D_3 峰(非结晶石墨烯碳层中短程 sp^3 碳引起的堆叠缺陷)和 G 峰(石墨晶格中的 sp^2 碳)^[33]。根据拟合结果可知(见图 6f),FA-Si@C 中 sp^3 结构缺陷和边缘缺陷含量明显高于 CGS-Si-C,而 CGS-Si-C 中结晶碳层堆叠缺陷和石墨晶格 sp^2 碳含量比 FA-Si@C 更丰富。此外,通过计算 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 中 D_1 峰和 G 峰的峰面积比值(A_{D_1}/A_G)分别为 1.78 和 1.51,证明 FA-Si@C 中表面碳层的石墨化度低于 CGS-Si-C 中的残碳^[34]。FA-Si@C 中丰富的 sp^3 结构缺陷和边缘缺陷能够增加锂离子的吸附活性位点,而 CGS-Si-C 中更高的 sp^2 碳含量和堆叠缺陷可以增强材料的结构稳定性,并为锂离子提供传输路径^[35]。

采用低温氮气物理吸附仪对 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的孔结构特征进行分析, 结果如图 7 所示。根据图 7a 的 N_2 吸附-脱附等温线及国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类规则可以判定, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 材料均呈现典型的 IV 型等温线特征, 且在 $p/p_0=0.45\sim0.99$ 的相对压力下均伴随 H_3 型迟滞回线, 表明 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 材料的孔结构均以介孔为主, 且在低相对压力 ($P/P_0<0.01$) 范围内曲线均有显著上升, 表明 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 中存在微孔^[36], 因此, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 均为具有微孔和介孔共存的层次孔结构。通过 BET 公式计算得出 FA-Si@C 和

CGS-Si-C 的比表面积分别为 215.7 和 $274.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 较大的比表面积可以为锂离子提供储锂位点, 增加其储锂容量^[37]。由图 7b 的孔径分布曲线可知, 微孔主要集中在 1.5 nm 附近, 而介孔则主要分布在 $2\sim4\text{ nm}$ 范围内。此外, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的总孔容分别为 $0.23\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.49\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。结合上述表征分析可知: FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的微孔和介孔共存的层次孔结构应源自晶体硅颗粒之间的空隙和 HCl 对 MgO 腐蚀形成的孔洞^[38]。综上所述, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 中存在的层次孔结构有利于锂离子的存储和传输, 同时为纳米硅的体积膨胀提供缓冲空间。

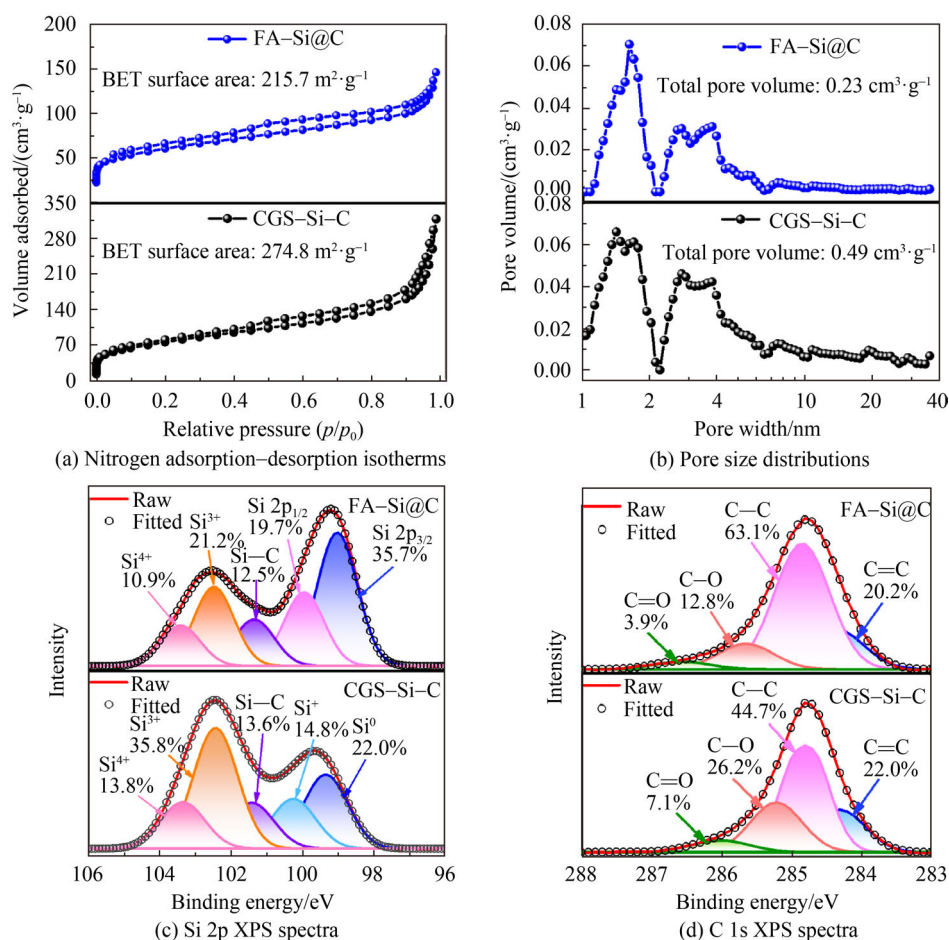


图 7 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的氮吸附-解吸等温线、孔径分布和 XPS 能谱

Fig. 7 Nitrogen adsorption-desorption isotherms, pore size distributions and XPS survey spectra of FA-Si@C and CGS-Si-C

由图 7c 可见, 两者均在 $98\sim105\text{ eV}$ 的范围内呈现 2 个主峰, 经分峰拟合后得到了 5 个单峰。其中 FA-Si@C 位于 99.0 eV 和 99.9 eV 的拟合峰对应于单晶硅(Si^0)的 $\text{Si } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Si } 2p_{3/2}$, CGS-Si-C 中位于 99.4 eV 的拟合峰对应于单晶硅(Si^0)。位于 101.4 eV 的拟合峰对应于 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 分别对应于 FA-Si@C 中的表面包覆碳层和 CGS-Si-C 中的 SiC 。此外,

位于 100.3 , 102.4 eV 和 103.4 eV 的拟合峰均归因于 SiO_x , 对应于不同氧化态的硅(Si^+ 、 Si^{3+} 和 Si^{4+})^[39-41]。从拟合结果可以看出, FA-Si@C 中单晶硅的含量更高, 而 CGS-Si-C 中氧化态的 SiO_x 占比更多。研究表明, SiO_x 的本征电导率低, 同时面临着体积变化引起连续固体电解质界面膜(SEI 膜)开裂和重组问题, 导致含 SiO_x 负极材料首次库伦效率

(ICE)较低^[42]。FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的高分辨 C 1s 图谱(见图 7d)中位于 283~288 eV 的主衍射峰经分峰拟合后得到了 4 个单峰, 其中, 位于 284.4 eV 处的拟合峰代表 C=C 键(sp²), 284.8 eV 处的拟合峰归属于 C—C 键(sp³)^[43]。FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的 sp² 碳含量分别为 20.2%和 22.0%, sp³ 碳含量分别为 63.1%和 44.7%, 表明 FA-Si@C 中 sp³ 碳含量高于 CGS-Si-C, 而 CGS-Si-C 中 sp² 碳含量高于 FA-Si@C, 这一结果与 XRD 谱和 Raman 光谱结果保持一致。

2.2 硅碳复合材料的电化学性能

图 8 为 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的电化学性能。由图 8a 和图 8b 可见, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的首次放电曲线在 1.1~1.5 V 之间均存在 1 个倾斜电压平台, 对应于 SEI 膜的形成过程, 并且该平台在后续循环过程中消失, 说明在首次充放电后已经形成稳定的 SEI 膜。随后放电曲线在 0.1 V 附近进入长电压平台, 代表晶体硅在首次嵌锂过程中发生合金化反应形成 Li_xSi。此外该电压平台在后续循环中逐渐被斜坡所取代, 表明第 1 个循环中形成 Li_xSi 逐步分解为无定型相硅^[44]。FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的首次充/放电容量分别为 1103/1610 mA·h·g⁻¹ 和 597/1080 mA·h·g⁻¹, 对应的 ICE 分别为 68.5%和 55.3%, 其中, 不可逆容量主要由于 SEI 膜的形成和 Li⁺的不可逆锂化引起^[45]。CGS-Si-C 相对较低的 ICE 主要是由于其较高的比表面积(274.8 m²·g⁻¹)将增加副反应的界面, 导致形成较多的 SEI 膜, 且含量更高的 SiO_x组分在形成表面 SEI 膜时则会消耗了大量的 Li⁺^[46]。在第 2 次循环中, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的充/放电比容量为 1040/1121 mA·h·g⁻¹ 和 552/605 mA·h·g⁻¹, 库伦效率迅速增加到 92.8%和 91.2%, 证明经过首次充放电循环后 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 电极表面均形成了稳定的 SEI 膜。由图 8c 和图 8d 可见, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 首次放电过程中, 在 1.25 V 和 1.1 V 附近的较宽的还原峰和弱还原峰, 均对应电极表面 SEI 膜的形成, 在随后的循环过程中该还原峰消失, 表明经首次循环后负极材料表面已形成了较为稳定的 SEI 膜^[47]。从第 2 次扫描开始, FA-Si@C 在 0.16 V 附近出现了 1 个新的还原峰, 对应于锂化过程中锂硅合金相(Li_xSi)的形成。在充电过程中, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 在 0.35 和 0.51 V 附近出现的 2 个氧化峰分别对应于 Li_xSi 中的锂逐渐脱出发生去锂化过程和最终完全转变为非晶硅的过程^[48]。FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的第 2 次和第 3 次循环伏安曲线几乎重叠, 表明经首次充放电后 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 具

有高度可逆的 Li⁺的嵌入/脱出过程。此外, 在反复充放电循环中, 所有电极的还原峰和氧化峰的电流峰值随循环周期的增加而增强, 表明 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 负极在稳定之前均存在活化过程, 为后续电池的循环提供了保障^[49]。由图 8e 可见, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 在 50~2000 mA·g⁻¹ 电流密度下的可逆容量分别为 800/420、650/340、540/250、415/160、343/138 mA·h·g⁻¹ 和 245/103 mA·h·g⁻¹; 当电流密度恢复到 50 mA·g⁻¹ 时, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 2 种材料仍然可以获得 680/350 mA·h·g⁻¹ 的高可逆容量, 表现出优异的循环稳定性。由图 8f 和图 8g 可见, 在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下经 100 次循环后, FA-Si@C 的比容量为 596 mA·h·g⁻¹, 容量保持率达 86%, 在 500 mA·g⁻¹ 电流密度下经 300 次循环后的比容量为 348 mA·h·g⁻¹, 容量保持率达 65%。CGS-Si-C 在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的比容量自初始状态呈增长趋势, 经 100 次循环后的比容量为 434 mA·h·g⁻¹, 在 500 mA·g⁻¹ 电流密度下经 300 次循环后的比容量为 334 mA·h·g⁻¹。FA-Si@C 和 CGS-Si-C 在循环充放电过程中均表现出良好的长循环稳定性, 对于 FA-Si@C, 良好的循环稳定性主要得益于其丰富的层次多孔结构和均匀包覆的碳层能为硅的体积膨胀预留缓冲空间, 缓解了活性材料的粉化和电极结构的开裂。而 CGS-Si-C 优异的循环稳定性归因于 sp² 碳可以增强材料的结构稳定性, 同时在初始充放电过程中堆叠缺陷中未脱嵌的锂离子在后续循环过程中不断脱出, 进而表现出不断增加的电化学储锂性能^[50]。

图 9 为 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 未循环和循环 10 圈后的交流阻抗谱。由图 9a 和图 9b 可见, 2 种材料的阻抗均由高频区的半圆和低频区的斜线组成, 位于高频区的半圆代表 SEI 膜形成所造成的电阻(R_{sei}), 中频区的半圆为界面电荷转移电阻(R_{ct})以及电解质电阻(R_e), 斜线则代表了沃尔伯格(Warburg)阻抗(Z_w)^[51]。随着循环次数的增加, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的中高频区的半圆弧半径明显减小, 说明电极材料内部电阻在不断减小。根据拟合结果可知, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 电极均具有较小的 R_e 值, 这与其合适的比表面积和丰富的层次孔结构有关。在第 10 次循环以后, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 电极的 R_{sei} 分别为 9.9 Ω 和 41.9 Ω, 均低于其未经循环的 R_{sei} 值(29.1 Ω 和 192.7 Ω), 表明循环后在电极表面形成了稳定的 SEI 膜。CGS-Si-C 在未经循环时拥有较高的 R_{sei}, 这与前述其具有较低 ICE 相一

致。此外, FA-Si@C 电极的 R_{ct} 值由未经循环时的 $236.0\ \Omega$ 减小到了 $34.5\ \Omega$, CGS-Si-C 电极的 R_{ct} 值由未经循环时的 $483.2\ \Omega$ 减小到了 $47.3\ \Omega$, 说明在循

环过程中电极的逐渐活化和电解液的充分渗透显著改善了硅电极中的电荷转移特性, 材料导电子的能力明显增加^[52]。

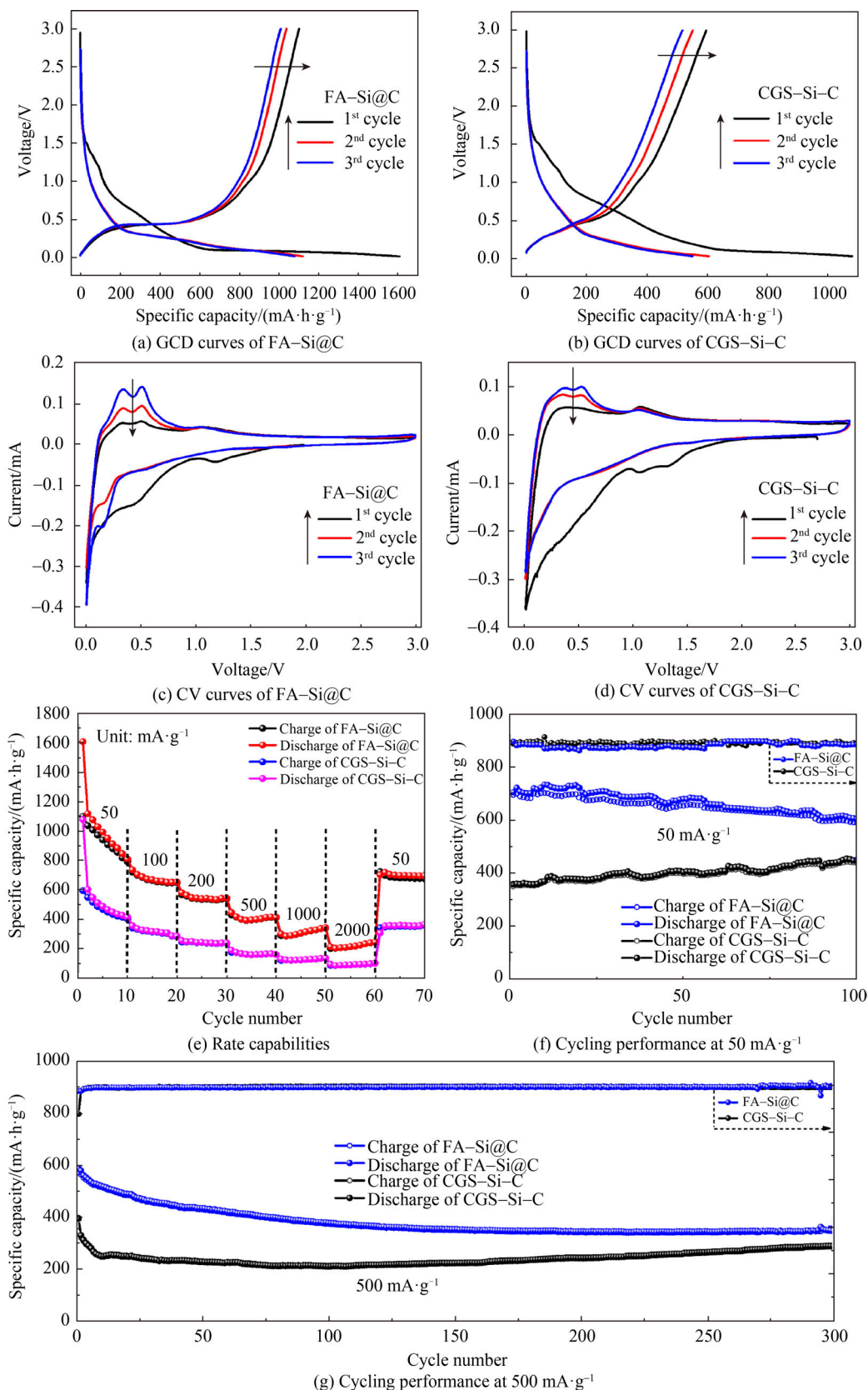


图 8 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical properties of FA-Si@C and CGS-Si-C

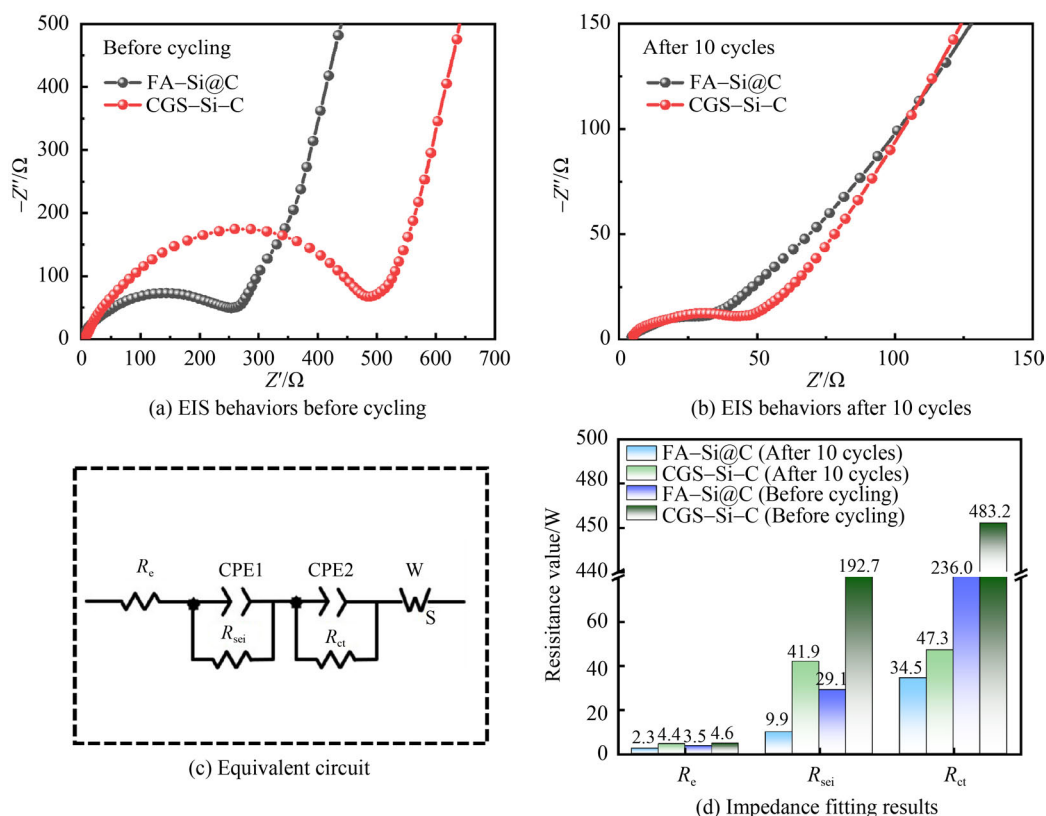


图 9 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 未循环和循环 10 圈后的交流阻抗谱

Fig. 9 EIS behaviors of FA-Si@C and CGS-Si-C uncycled and after 10 cycles

图 10 为 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的储锂机理图。由图 10 可见, FA-Si@C 和 CGS-Si-C 作为锂离子电池负极材料时均具有优异的储锂性能, 这主要归因于: ①FA-Si@C 的“核壳结构”和 CGS-Si-C 的“镶嵌结构”均能够承受硅体积变化引起的收缩和膨胀应力, 在充放电循环过程中保持结构稳定性; ②FA-Si@C 和 CGS-Si-C 均具有较高的比表面积和丰富的层次孔结构, 为锂离子提供储锂位点和快速传输路径; 但与 FA-Si@C 相比, CGS-Si-C 中过高的比表面积导致在首次嵌锂过程中消耗更多的 Li^+

以形成稳定 SEI 膜; ③FA-Si@C 中丰富的 sp^3 结构缺陷和边缘缺陷能够增加锂离子的吸附活性位点, 因此, 在初始阶段具有更高的可逆容量; CGS-Si-C 中更高的 sp^2 碳含量可以增强材料的结构稳定性, 经过长循环后仍能保持结构的稳定性, 丰富的堆叠缺陷可以为锂离子提供传输路径, 但同时不可避免地会形成不可逆的锂插入, 造成首次库伦效率的降低。综上所述, 以粉煤灰和煤气化渣为原料均可以获得具有不同结构的硅碳复合材料, 其用作锂离子电池负极材料时均表现出良好的储锂性能。

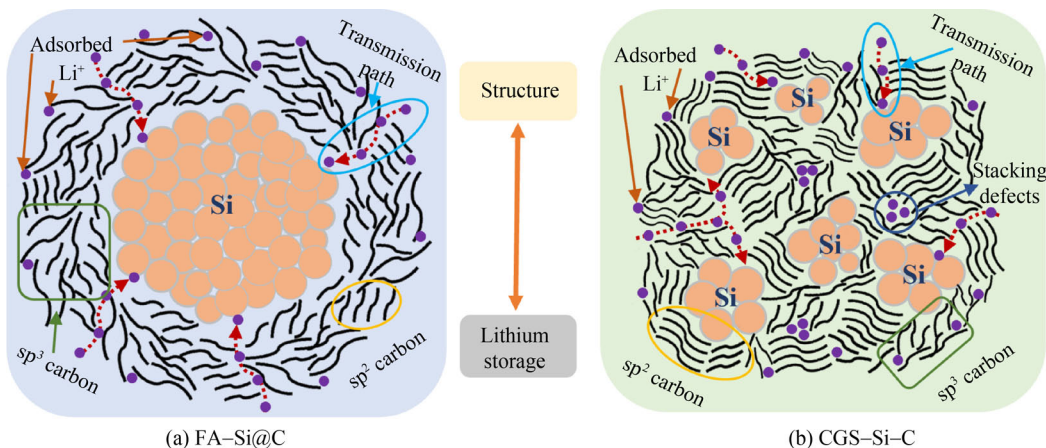


图 10 FA-Si@C 和 CGS-Si-C 的储锂机理图

Fig. 10 Lithium storage mechanism diagram of FA-Si@C and CGS-Si-C

3 结论

1) 以富硅的煤系固废资源: 粉煤灰和煤气化渣为前驱体, 分别通过熔盐辅助镁热还原工艺和碳包覆策略、一步镁热还原工艺制得粉煤灰基硅碳复合材料(FA-Si@C)和煤气化渣基硅碳复合材料(CGS-Si-C), 二者分别呈现出“核壳结构”和“镶嵌结构”, 均具有较高的比表面积($215.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $274.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和丰富的层次孔结构(富含微孔和介孔, 总孔容分别为 $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。

2) FA-Si@C 和 CGS-Si-C 用作锂离子电池负极时均表现出优异的储锂性能, 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下可逆容量分别为 $800 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $420 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 经 100 次循环后比容量保持在 $596 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $434 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下经 300 次循环后的比容量仍可达 $348 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $334 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出良好的倍率性能和循环稳定性。

3) FA-Si@C 中碳组分占比 28.1%, 丰富的 sp^3 结构缺陷和边缘缺陷能够为锂离子提供吸附活性位点; CGS-Si-C 中碳组分占比 36.9%, 较高含量的 sp^2 碳可以增强材料的结构稳定性, 同时更丰富的堆叠缺陷可以为锂离子提供传输路径, 但不可避免地会形成不可逆的锂插入而影响首次库伦效率。

参考文献:

- [1] 杨科, 何淑欣, 何祥, 等. 煤电化基地大宗固废“三化”协同利用基础与技术[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(4): 69–82.
YANG Ke, HE Shuxin, HE Xiang, et al. Coal Sci Technol, 2024, 52(4): 69–82.
- [2] 张国卿, 宋舒波, 王兴瑞, 等. 煤固废基分子筛的制备及其应用进展[J]. 化工进展, 2024, 43(5): 2311–2323.
ZHANG Guoqing, SONG Shubo, WANG Xingrui, et al. Chem Ind Eng Prog, 2024, 43(5): 2311–2323.
- [3] 韩崇刚. “双碳”目标下煤基固废高值化处理与综合利用研究[J]. 煤炭经济研究, 2023, 43(12): 30–35.
HAN Chonggang. Coal Econ Res, 2023, 43(12): 30–35.
- [4] 常瑞祺, 张建波, 李会泉, 等. 煤基固废制备胶凝材料研究进展及应用[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(2): 316–330.
CHANG Ruiqi, ZHANG Jianbo, LI Huiquan, et al. Clean Coal Technol, 2024, 30(2): 316–330.
- [5] YANG L, LI D L, ZHU Z N, et al. Effect of the intensification of preconditioning on the separation of unburned carbon from coal fly ash[J]. Fuel, 2019, 242: 174–183.
- [6] 刘仓, 金亮, 陈航超, 等. 粉煤灰资源化提取研究进展[J]. 煤炭工程, 2021, 53(增刊 1): 127–133.
LIU Cang, JIN Liang, CHEN Hangchao, et al. Coal Eng, 2021, 53(Suppl 1): 127–133.
- [7] 曲江山, 张建波, 孙志刚, 等. 煤气化渣综合利用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 184–193.
QU Jiangshan, ZHANG Jianbo, SUN Zhigang, et al. Clean Coal Technol, 2020, 26(1): 184–193.
- [8] 艾伟东, 田一茹, 李航, 等. 煤气化渣基介孔二氧化硅在聚丙烯中除味性能[J]. 应用化工, 2025, 54(7): 1758–1763.
AI Weidong, TIAN Yiru, LI Hang, et al. Appl Chem Ind, 2025, 54(7): 1758–1763.
- [9] GUO X Y, ZHAO Z L, GAO X L, et al. Study on the adsorption performance of modified high silica fly ash for methylene blue[J]. RSC Adv, 2024, 14(30): 21342–21354.
- [10] 徐敬斌, 牛香力, 陈婷婷, 等. 煤气化渣合成 4A 分子筛及其吸附性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(6): 2251–2261.
XU Qibin, NIU Xiangli, CHEN Tingting, et al. B Chin Ceram Soc, 2023, 42(6): 2251–2261.
- [11] MURAKAMI T, OTSUKA K, FUKASAWA T, et al. Hierarchical porous zeolite synthesis from coal fly ash via microwave heating[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2023, 661: 130941.
- [12] KARRI D S N, EGA S P, PERUPOGU V, et al. Enhancing the electrochemical performance of polyaniline using fly ash of coal waste for supercapacitor application[J]. ChemistrySelect, 2021, 6(10): 2576–2589.
- [13] WANG M, WANG H, WANG N, et al. The introduction of oxygen vacancy defects in Al-doped transition metal silicates derived from fly ash for high-performance aqueous potassium ion capacitor[J]. Electrochim Acta, 2022, 434: 141310.
- [14] WANG B, GUO Y H, DU J J, et al. Green utilization of silicon slime: Recovery of Si and synergetic preparation of porous silicon as lithium-ion battery anode materials[J]. Ionics, 2023, 29(12): 5099–5110.
- [15] BAO Z H, WEATHERSPOON M R, SHIAN S, et al. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas[J]. Nature, 2007, 446(7132): 172–175.
- [16] MA X W, FEI W D, LIU J M, et al. Energetic characteristics of highly reactive Si nanoparticles prepared by magnesiothermic reduction of mesoporous SiO_2 [J]. Chem Eng J, 2024, 481: 148542.
- [17] WAN N, WANG L, LI S Y, et al. Engineering high-rate anode materials via montmorillonite-derived silicon nanosheets[J]. Small, 2025: e2412705.
- [18] RASOULI A, TSOUTSOUVA M, SAFARIAN J, et al. Kinetics of magnesiothermic reduction of natural quartz[J]. Materials, 2022, 15(19): 6535.
- [19] DU J J, GUO Y H, ZHANG J G, et al. Green transformation of photovoltaic silicon mud to a high-performance P-Si@RGO anode material by magnesium thermal reduction via electrostatic assembly technology[J]. Diam Relat Mater, 2025, 152: 111947.
- [20] JIANG Y, ZHANG Y, YAN X M, et al. A sustainable route from fly ash to silicon nanorods for high performance lithium ion batteries[J]. Chem Eng J, 2017, 330: 1052–1059.
- [21] 张建波, 李占兵, 杨晨年, 等. 粉煤灰中非晶态硅赋存形态及定量分析方法研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3): 116–121.
ZHANG Jianbo, LI Zhanbing, YANG Chennian, et al. Clean Coal Technol, 2019, 25(3): 116–121.
- [22] 乔会, 左岳, 屈洁, 等. 煤气化渣残碳的分离及应用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(增刊 2): 103–111.
QIAO Hui, ZUO Yue, QU Jie, et al. Clean Coal Technol, 2024, 30(Suppl 2): 103–111.

- [23] TANG K, RASOULI A, SAFARIAN J, et al. Magnesiothermic reduction of silica: A machine learning study[J]. *Materials*, 2023, 16(11): 4098.
- [24] MA X W, FEI W D, ZHANG X D, et al. Preparation of mesoporous Si nanoparticles by magnesiothermic reduction for the enhanced reactivity[J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3274.
- [25] HONG F, ZHOU R X, GAO C Y, et al. Fabrication of porous SiO_x/nanoSi@C composites with homogeneous silicon distribution for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 947: 169511.
- [26] XIA H T, MU X J, ZHOU J H, et al. Realization of high-capacity coulombic efficiency in sodium alginate/carbon nanotube double network coated Si-anode for lithium-ion batteries[J]. *Sustain Mater Technol*, 2024, 40: e00940.
- [27] SHI J W, ZU L H, GAO H Y, et al. Silicon-based self-assemblies for high volumetric capacity Li-ion batteries via effective stress management[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(35): 2002980.
- [28] ZHANG Y, TANG W, GAO H P, et al. Monolithic layered silicon composed of a crystalline-amorphous network for sustainable lithium-ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(24): 15671–15680.
- [29] 马耀东. 硅基复合材料负极的制备及其在锂离子电池中的应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- MA Yaodong. Preparation of silicon-based composite negative electrode and its application in lithium ion battery [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2023.
- [30] WANG D, KONG L Y, ZHANG F, et al. Porous carbon-coated silicon composites for high performance lithium-ion batterie anode[J]. *Appl Surf Sci*, 2024, 661: 160076.
- [31] WANG X, ZENG H H, XING B L, et al. Porous carbon nanoflakes constructed from anthracite-derived aromatic fragments as efficient anode for lithium-ion storage[J]. *J Energy Storage*, 2025, 118: 116268.
- [32] 邢宝林, 徐巧妙, 曾会会, 等. 褐煤基硬炭微观结构调控及其储钠特性[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(4): 2086–2098.
- XING Baolin, XU Qiaomiao, ZENG Huihui, et al. *J China Coal Soc*, 2024, 49(4): 2086–2098.
- [33] ZENG H T, KANG W W, XING B L, et al. Microstructure modulation of hard carbon derived from long-flame coal to improve electrochemical sodium storage performances[J]. *Fuel Process Technol*, 2025, 267: 108159.
- [34] ZHAO F F, ZHAO M, DONG Y R, et al. Facile preparation of micron-sized silicon-graphite-carbon composite as anode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Powder Technol*, 2022, 404: 117455.
- [35] CHANG X H, SUN B X, XIE Z W, et al. Structure robustness and Li⁺ diffusion kinetics in amorphous and graphitized carbon based Sn/C composites for lithium-ion batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 854: 113529.
- [36] XING B L, SHI F, JIN Z Z, et al. A facile ice-templating-induced puzzle coupled with carbonization strategy for kilogram-level production of porous carbon nanosheets as high-capacity anode for lithium-ion batteries[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(12): e633.
- [37] GUO H, ZHAO S D, XING B L, et al. A space-confined carbonization strategy to prepare P-doped carbon nanosheets using expanded vermiculite as a template for high-performance lithium-ion battery anode[J]. *J Energy Storage*, 2024, 84: 111005.
- [38] HOU L, XING B L, KANG W W, et al. Aluminothermic reduction synthesis of porous silicon nanosheets from vermiculite as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 218: 106418.
- [39] LIU Q, JI Y X, YIN X M, et al. Magnesiothermic reduction improved route to high-yield synthesis of interconnected porous Si@C networks anode of lithium ions batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 46: 384–393.
- [40] WEI S S, CHEN Q Z, ZHU R L, et al. One-pot synthesis of interconnected carbon-coated silicon nanosheets from clay minerals for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Appl Clay Sci*, 2024, 254: 107388.
- [41] LI X, CHEN Z Y, LIU X W, et al. Efficient lithium transport and reversible lithium plating in silicon anodes: Synergistic design of porous structure and LiF-rich SEI for fast charging[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(33): 2401686.
- [42] WANG Y, XU C, FU J J, et al. Preparation of high-performance SiO_x anode materials via dual interfacial reinforcement strategy[J]. *Chem Eng J*, 2025, 510: 161895.
- [43] LIN Y J, JIA J B, WANG J, et al. A simple and effective low-temperature pyrolysis control strategy to enhance the sodium storage performance of lignite-based carbon materials[J]. *Chem Eng J*, 2025, 504: 158858.
- [44] 赵明远, 杨绍斌, 董伟, 等. 基于埃洛石的硅纳米管制备及储锂性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1457–1465.
- ZHAO Mingyuan, YANG Shaobin, DONG Wei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1457–1465.
- [45] KANG M S, KIM S, HEO I, et al. Revealing partial graphitization of amorphous carbon in SiO₂@C during magnesiothermic reduction[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7(15): 6419–6428.
- [46] YANG L L, SONG R F, WAN D Y, et al. Magnesiothermic reduction SiO coated with vertical carbon layer as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2024, 99: 113440.
- [47] ZHANG C L, LI J J, FENG Y Y, et al. Recycling silicon cutting waste from photovoltaic industry into high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2024, 12(37): 14099–14108.
- [48] BISHOYI S S, BEHERA S K. Fabrication and electrochemical performance of Si-C composite nanostructures with SiO₂ sacrificial agent for LIB anode[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 982: 173766.
- [49] TAO J M, YAN Z R, YANG J S, et al. Boosting the cell performance of the SiO_x@C anode material via rational design of a Si-valence gradient[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(2): 129–141.
- [50] OU S Q, LIU C, YANG R G, et al. Supramolecular-driven construction of multilayered structure by modified hummers method for robust silicon anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 73: 103814.
- [51] SHI F, XING B L, ZENG H H, et al. Facile synthesis of ultrathin carbon nanosheets through NaCl-KCl templates coupled with ice-induced assembly strategy from carbon quantum dots as lithium-ion batteries anodes[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 976: 173325.
- [52] XING B L, MENG W B, LIANG H, et al. Flexible coal-derived carbon fibers via electrospinning for self-standing lithium-ion battery anodes[J]. *Int J Min Sci Technol*, 2024, 34(12): 1753–1763.

Structural Design of Coal-Based Solid Waste-Derived Silicon/Carbon Composites for Electrochemical Energy Storage

ZHAO Saidan¹, XING Baolin^{1,2}, ZHANG Yachao³, GUO Hui³, ZHANG Chuanxiang^{1,2}, ZENG Huihui¹, QU Xiaoxiao¹, CHENG Song^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Henan Key Laboratory of Coal Green Conversion, Jiaozuo 454003, Henan, China; 2. State Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean-efficiency Utilization, Jiaozuo 454003, Henan, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, Henan, China)

Extended Abstract

Introduction The large-scale mining and processing of coal resources inevitably result in the continuous generation and accumulation of solid wastes such as fly ash and coal gasification slag. However, their utilization rate remains low, with primary dependence on open-air stockpiling, leading to substantial resource depletion and ecological hazards. The existing resource utilization of fly ash and coal gasification slag is still confined to low-value-added fields like construction materials and agriculture. It is critically necessary to explore their inherent resource properties and develop high-value utilization pathways, thereby addressing environmental challenges, while enhancing economic benefits. Some researches reveal that fly ash and coal gasification slag both contain abundant silicon components in their phase compositions. This characteristic endows them with significant potential as precursors for synthesizing silicon anode materials. This study was to fabricate silicon/carbon composites with fly ash and coal gasification slag as precursors, provide novel insights into the high-value application of coal-based solid waste resources and expand the methodology for low-cost preparation of silicon-based materials for lithium-ion batteries.

Methods In the fabrication of distinct silicon-carbon composites, a fly ash-derived silicon material was prepared *via* uniformly grinding a mixture with 1 g of fly ash, 1 g of magnesium powder and 2 g of sodium chloride. Afterwards, the ground mixture was heated in argon atmosphere by magnesiothermic reduction at 750 °C for 8 h. A purified silicon material was obtained after sequential washing with hydrochloric acid and hydrofluoric acid. For the fly ash-derived silicon-carbon composite, this silicon material was dispersed with phenolic resin at an equal mass ratio, modified *via* cetyltrimethylammonium bromide assistance, and carbonized at 800 °C for 2 h to form a carbon-coated structure. In contrast, the coal gasification slag-derived composite was synthesized in a single step *via* subjecting 1 g of coal gasification slag, 0.6 g of magnesium powder, and 2 g of sodium chloride to identical magnesiothermic reduction conditions, thereby retaining inherent carbon to generate an interconnected silicon-carbon architecture.

The morphologies and microcrystalline structures of all the obtained samples were analyzed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. The thermal behavior was evaluated by thermogravimetric analysis, and the microstructures were characterized *via* BET specific surface area and pore size distribution measurements. The two composite materials were assembled into lithium-ion half-cells for charge–discharge cycling, cyclic voltammetry, and impedance testing to evaluate their lithium storage performance.

Results and discussion Silicon materials obtained *via* the magnesiothermic reduction process with fly ash as a precursor exhibit a high crystallinity, primarily composed of densely packed crystalline particles. The corresponding fly ash-based silicon-carbon composite fabricated *via* a carbon-coating strategy exhibits a “core-shell structure” with a carbon content of 28.1%. This carbon layer predominantly consists of amorphous carbon enriched with abundant sp³-hybridized structural defects and edge disorders, significantly affecting the interfacial charge transfer dynamics. In contrast, the coal gasification slag-derived composite synthesized *via* one-step magnesiothermic reduction demonstrates a distinctive mosaic architecture incorporating 36.9% carbon with substantially enhanced sp²-hybridized carbon domains, thus facilitating a superior electrical conductivity.

Fly ash-based silicon-carbon composite and coal gasification slag-derived composite both have high specific surface areas (*i.e.*, 215.7 and 274.8 m²·g^{−1}) and rich hierarchical pore structures (*i.e.*, synergistic distribution of microporous and mesoporous pores). As lithium-ion battery anodes, fly ash-derived silicon-carbon composite and coal gasification slag-derived silicon-carbon composite exhibit reversible capacities of 800 and 420 mA·h·g^{−1} at 50 mA·g^{−1}, respectively. These composites maintain reversible capacities of 348 and 334 mA·h·g^{−1} after 300 cycles at 500 mA·g^{−1}, respectively, showing superior rate capability and cycling stability. This study demonstrates that silicon-carbon composites with high-performance lithium storage characteristics can be prepared by using low-cost coal-based solid waste–fly ash and coal gasification slag as precursors, which is helpful for promoting the development and application of low-cost, high-performance energy storage materials.

Conclusions A silicon-carbon composite with a “core-shell structure” was synthesized by using fly ash as a precursor through a

magnesia-based reduction process combined with a carbon coating strategy. Also, a silicon-carbon intergrown composite exhibiting an “mosaic architecture” was prepared by using coal gasification slag as a precursor by a one-step magnesia-based reduction process. The abundant sp^3 structural defects and edge defects in fly ash-based silicon-carbon composite could enhance its lithium storage capacity, while the significant sp^2 carbon in the coal gasification slag-based composite could improve its structural stability. Consequently, the composites both exhibited excellent rate performance and cycling stability when used as anodes in lithium-ion batteries. This study could provide some insights for the high-value utilization of coal-based solid waste resources and expand avenues for low-cost preparation of silicon-based materials for lithium-ion batteries.

Keywords coal-based solid waste; fly ash; coal gasification slag; silicon/carbon composites; lithium-ion batteries; anode materials