

Fe₂O₃ 改性 Si/SiO₂ 复合材料的 制备及其电化学性能

马子洋, 王 帅, 曹 虎, 吴沁宇, 马扬洲*, 宋广生*

(安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 以无水乙醇为砂磨剂, 将微米 Si 粉与纳米非晶型 SiO₂ (Nano-SiO₂) 通过砂磨法制备了 Si/SiO₂ 复合材料 (SNSO), 然后加入纳米 Fe₂O₃, 通过机械球磨方式制备了 Fe₂O₃ 改性 Si/SiO₂ 复合材料 (SNSO@Fe₂O₃)。采用 XRD、XPS、SEM、TEM 对 SNSO@Fe₂O₃ 进行了表征, 通过恒流充放电、循环伏安法、电化学阻抗测试了其电化学性能。结果表明, SNSO@Fe₂O₃ 呈规则的球形核壳结构, 外壳为非晶层, Fe₂O₃ 质量分数 8% 的 SNSO@Fe₂O₃ (SNSO@8% Fe₂O₃) 粒径约 2 μm; SNSO@8% Fe₂O₃ 展现出优异的循环性能, 首次放电比容量为 2150 mA·h/g, 首次库仑效率为 81.95%; 在电流密度 110 mA/g 下, 经 100 次循环后放电比容量仍稳定在 986 mA·h/g, 较 SNSO 提升了 43.3%。SNSO@8% Fe₂O₃ 稳定的循环性能归因于球磨过程中 FeSi 相的生成及非晶 SiO_x 和 Fe₂O₃ 原位反应在 Si 表面形成了厚度约 30 nm 的非晶层外壳结构, 有效缓解了 Si 的体积膨胀。

关键词: 锂离子电池; 硅基复合材料; 材料改性; 核壳结构; 低成本; 功能材料

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2440-08

Preparation and electrochemical properties of Fe₂O₃ modified Si/SiO₂ composites

MA Ziyang, WANG Shuai, CAO Hu, WU Qinyu, MA Yangzhou*, SONG Guangsheng*

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, Anhui, China)

Abstract: Fe₂O₃ modified Si/SiO₂ composites (SNSO@Fe₂O₃) were synthesized by introduction of nano Fe₂O₃ via mechanical ball milling into Si/SiO₂ composites (SNSO), which were prepared by sanding of micron Si powder with nano amorphous SiO₂ (Nano-SiO₂) using anhydrous ethanol as sanding agent, characterized by XRD, XPS, SEM, TEM, and evaluated for their electrochemical properties through constant current charge and discharge, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance. The results showed that SNSO@Fe₂O₃ exhibited a regular spherical core-shell structure with an amorphous layer on the outer shell, and a particle size of ~2 μm when the Fe₂O₃ mass fraction was 8% (SNSO@8% Fe₂O₃). SNSO@8% Fe₂O₃ displayed excellent cycling performance, with an initial discharge capacity of 2150 mA·h/g, and initial coulombic efficiency of 81.95%; At a current density of 110 mA/g, the SNSO@8% Fe₂O₃ still maintained a stable discharge specific capacity of 986 mA·h/g after 100 cycles, 43.3% higher than SNSO. The stable cycling performance of SNSO@8% Fe₂O₃ was attributed to the FeSi phase generated during ball milling and the amorphous layer shell structure of about 30 nm on the Si surface formed during the *in-situ* reaction of amorphous SiO_x and Fe₂O₃, which effectively alleviated the volume expansion of Si.

Key words: lithium-ion batteries; silicon-based composites; material modification; core-shell structure; low cost; functional materials

收稿日期: 2023-12-02; 定用日期: 2024-01-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231034

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52207246); 国家级外国专家引进计划项目 (G20190219004); 安徽省教育委员会自然科学基金项目 (KJ2020A0263, YJS20210336); 先进金属材料绿色制造与表面技术重点实验室项目 (GFST2022ZR02, GFST2021KF01)

作者简介: 马子洋 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: mzy_ahut@163.com。联系人: 马扬洲 (1987—), 男, 博士, 讲师, E-mail: yangzhou.ma@outlook.com; 宋广生 (1963—), 男, 教授, E-mail: song_ahut@163.com。

锂离子电池 (LIBs) 作为最重要的储能器件之一, 在 3C 电子产品、新能源汽车、人工智能、大型智能电网和航空航天等方面得到广泛应用^[1]。然而, 传统的电池系统能量密度较低 (150~180 W·h/kg)^[2], 不能满足日益增加的对高能量密度 LIBs 的需求。如何提高 LIBs 能量密度已成为相关研究者面临的紧迫问题。能量密度的提升关键在于开发高比容量的正负极材料。传统石墨负极已经开发至其理论比容量 372 mA·h/g, 很难在目前的电池体系中进一步提高能量密度^[3-6]。在众多已知负极材料中, 硅 (Si) 因具有高理论比容量 (约 4200 mA·h/g), 合适的脱/嵌锂电位 (约 0.1~0.4 V), 以及在地壳中丰富的储量 (约 26.4%) 得到广泛研究^[7-9]。然而, Si 负极材料也面临着诸多问题, 如本征电导率较差, 脱/嵌锂过程中存在较大的体积膨胀率 (>400%) 以及由此导致的较高安全风险^[10], 极大地阻碍了其直接商业化应用。

现阶段主要通过硅材料的改性、制备工艺优化以及辅料 (黏结剂、导电剂、电解液) 改性来解决上述问题^[11]。研究发现, 当 Si 颗粒尺寸在 150 nm 以下时^[12], 可有效缓解 Si 在首次脱/嵌锂过程中的体积膨胀, 因此多种纳米结构相继出现, 如纳米颗粒^[13]、纳米线^[14]、纳米棒^[15]和纳米管^[16]等。BENSALAH 等^[17]通过射频磁控溅射技术在多壁碳纳米管 (MWCNT) 上沉积硅纳米薄膜来制备硅基负极; ZHANG 等^[18]以 SiO₂ 粉末为原料, 采用熔盐电解法成功制备出具有高首次库仑效率 (ICE)、低膨胀率的硅纳米线材料。但这些方法制备工艺复杂、成本较高, 难以直接商业化应用。复合也是改善 Si 基负极电化学性能最有效的方法之一, 通过与导电性好、体积变化小的基质复合, 得到多相复合材料, 达到降低 Si 的体积膨胀率、改善导电性的目的^[19]。GUO 等^[20]以 SiO 与 S 单质为原料, 通过 SiO 在高温下的歧化反应结合 HF 刻蚀, 制备了 S 掺杂多孔 Si/SiO₂ 复合材料 (S@pSi/SiO₂), 在 1 A/g 的电流密度下, 循环 300 圈依然保持 1035 mA·h/g 的可逆比容量, 其良好的电化学性能主要源于构建的多孔 Si/SiO₂ 复合体系。然而, SiO 在高温下的歧化反应受多种因素影响难以控制, 无法广泛运用。

SiO 首次锂化过程中会原位生成氧化锂 (Li₂O) 和硅酸锂, 在缓冲体积膨胀、提高循环稳定性的同时也会加快锂离子消耗, 因而造成 SiO 负极的 ICE 相对较低^[21-24]。工业上制备 SiO 通常将等物质的量的 Si 和 SiO₂ 在约 1400 °C 的高真空条件下反应蒸发, 并急速冷却、沉积获得大块材料, 其制备过程不仅需要精确的温度和真空度控制, 而且后续也要

破碎研磨成粉体^[25]。

本文拟以廉价微米 Si 与纳米非晶型 SiO₂ (Nano-SiO₂) 为原料, 通过湿法砂磨来制备 Si/SiO₂ 复合材料 (SNSO)。其中, Si 作为高容量活性材料主体, SiO₂ 作为缓冲介质, 抑制 Si 的膨胀, 改善循环稳定性能。随后, 将纳米 Fe₂O₃ 与 SNSO 通过机械球磨方式无序共混, 得到改性复合材料 SNSO@Fe₂O₃, 以实现室温短流程制备 SiO 负极材料。以期绿色、低成本和高性能硅基负极材料的制备提供一条思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微米 Si 粉 (粒径约 20 μm), 工业级, 恒欣科技产业有限公司; 纳米非晶型 SiO₂ (Nano-SiO₂)、纳米 Fe₂O₃、无水乙醇、海藻酸钠 (SA), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 导电炭黑 (Super-P)、铜箔, 电池级, 深圳市科晶智达科技有限公司; 金属 Li 片、电解液, 电池级, 广东烛光新能源科技有限公司; 隔膜 (聚乙烯/聚丙烯), AR, 深圳科路得科技有限公司。

WST 涡轮式纳米砂磨机, 常州龙鑫智能装备有限公司; PBM-1 型行星球磨机, 湖南长沙创未来机械有限公司; D8 Avance 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Nova Nano SEM430 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM), 日本 JEOL; CS310H 型电化学分析仪, 武汉科思特仪器股份有限公司; NEWARE BTS-610 型高性能电池系统, 深圳市新威尔电子有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 SNSO 的制备

按 $m(\text{微米 Si 粉}) : m(\text{Nano-SiO}_2) = 2 : 1$ 称取 Si/SiO₂ 混合物料 (200 g) 进行砂磨实验, 砂磨溶剂无水乙醇为 800 g。首先, 将 Si/SiO₂ 混合物料和无水乙醇放入砂磨机中搅拌并以低功率转速 (500 r/min) 预混合 20 min; 然后, 将砂磨机转速上调 (1400 r/min), 进行砂磨混合细化, 砂磨时间 3 h。最后, 取研磨后的浆料在 70 °C 烘箱中去除无水乙醇, 得到深褐色粉末 SNSO。

1.2.2 SNSO@Fe₂O₃ 的制备

采用 Fe₂O₃ 对 SNSO 进行改性, 保持两者总质量为 2.5 g。在球磨罐中加入不同质量分数的 Fe₂O₃ (6%、8%、20%, 以材料总质量计, 下同), 并放入充满氢气的手套箱中排除罐中空气的干扰。随后, 使用球料

比[m (直径分别为 3、5、8、10 mm 的锆球) : m (物料)] 40 : 1、转速 500 r/min 球磨 10 h, 最终得到 Fe_2O_3 改性 Si/SiO_2 复合材料 ($\text{SNSO}@_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$), 分别记为 $\text{SNSO}@_{6\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$ 、 $\text{SNSO}@_{8\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$ 、 $\text{SNSO}@_{20\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$ 。其制备过程示意图如图 1 所示。

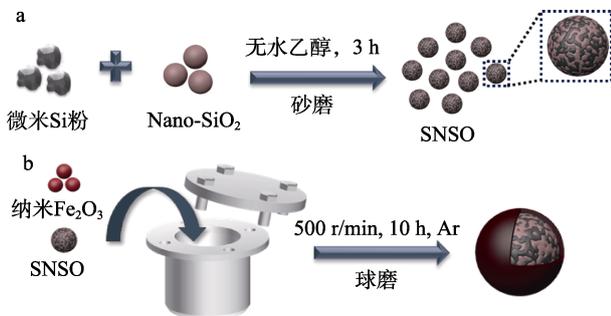


图 1 $\text{SNSO}@_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 复合材料的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3@_{\text{SNSO}}$ composite materials

1.3 表征与测试

XRD 表征: 靶材 Cu 靶, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$ 。
TEM 表征: 工作电压 200 kV。通过 XPS 表征复合前后样品中 Si 表面价态的变化。

CR2025 纽扣半电池组装: 工作电极为不同阶段制备的硅基复合材料制成的极片, 由活性物质 (SNSO 或 $\text{SNSO}@_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$)、Super-P 和质量分数为 3% 海藻酸钠水溶液按照质量比 6 : 2 : 2 混合制成浆料, 并使用 200 μm 的刮刀涂覆在铜箔上制得, 电池组装以金属 Li 片为对电极, 按照负极极片-电解液-隔膜-电解液-Li 片顺序逐一组装, 该过程在充满氩气的手套箱中进行。

电化学性能测试: 在高性能电池系统上进行恒流充放电性能测试, 测试电压区间为 0.01~1.50 V; 在电化学工作站上进行电池的循环伏安法 (CV) 测试, 扫描速率 0.1 mV/s, 电压范围 0.01~3.00 V; 电化学阻抗 (EIS) 测试在 0.01~100 kHz 的频率范围内进行。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 XRD 和 XPS 分析

图 2 为微米 Si 粉、 SNSO 和 $\text{SNSO}@_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 的 XRD 谱图。

从图 2 可以看出, 微米 Si 粉在 $2\theta=28.3^\circ$ 、 47.2° 、 56.1° 、 69.0° 和 76.3° 处的尖锐衍射峰分别对应 $\text{Si}(111)$ 、 (220) 、 (311) 、 (400) 和 (331) 晶面^[26], 与标准卡片 (PDF#75-0589) 相匹配; SNSO 只可清晰看到 Si 的

特征峰, 未发现引入的 SiO_2 , 主要是由于 SiO_2 是纳米非晶, 故没有尖锐峰的体现。而经过 Fe_2O_3 改性的 $\text{SNSO}@_{8\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$ 中只检测到 Si 的衍射峰, 未发现明显的 Fe_2O_3 峰, 这可能是由于 Fe_2O_3 含量较少, 也可能是由于内部发生一定的氧化还原反应。而 $\text{SNSO}@_{20\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$ 在 $2\theta=45.4^\circ$ 和 50.0° 处出现新的衍射峰, 分别对应 $\text{FeSi}(210)$ 和 (211) 晶面, 说明 Fe_2O_3 的引入促进了 FeSi 物质的生成, 这可能是由于 Si 与内部的 Fe_2O_3 作用置换出 Fe, Si 与 Fe 进一步反应生成 FeSi ^[27]。此外, 在放大图 (图 2b) 中 $2\theta=15^\circ\sim 30^\circ$ 处可以看到明显“鼓包”的非晶峰, 主要是由于 Nano- SiO_2 的引入, 其次, 随着 Fe_2O_3 含量的增加, 此非晶峰变强, 这说明 Fe_2O_3 的引入有助于颗粒细化。

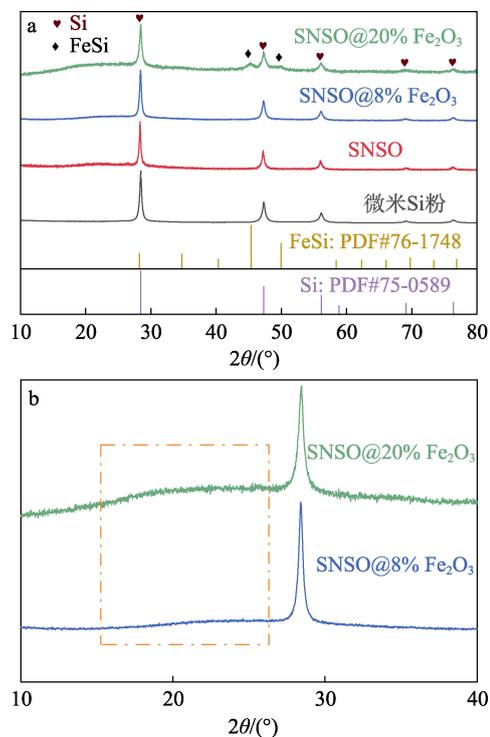


图 2 微米 Si 粉、 SNSO 和 $\text{SNSO}@_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of micro Si powder, SNSO and $\text{SNSO}@_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

图 3 为 SNSO 、 Fe_2O_3 和 $\text{SNSO}@_{8\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$ 的 XPS 谱图。

从 XPS 全谱 (图 3a) 可以看出, $\text{SNSO}@_{8\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$ 有两个微弱的 $\text{Fe } 2p$ 峰位, 分别是 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 。同时, 相比 SNSO , $\text{SNSO}@_{8\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$ 也具有 Si 1s 和 Si 2p 两个峰位, 但峰的强度明显较低, 这主要是由于 Fe_2O_3 的引入导致 Si 相对含量变低。从 SNSO 的 Si 2p、 Fe_2O_3 的 Fe 2p 高分辨 XPS 谱图 (图 3b、c) 可以看出, Si 2p 有 5 个分级峰, 结合能从高到低依次为 Si^{4+} 、 Si^{3+} 、 Si^{2+} 、 Si^+ 、 Si^0 , 可以明显看出, 与 Fe_2O_3 复合后 (图 3d), 在结合能 103.1 eV 处峰变强, 表明其表面高价态硅含量变多, 这是由于在球磨过

程中, 不断暴露出的 Si 颗粒表面被 Fe₂O₃ 氧化, 致使低价态的 Si 元素向高价态发生转变, 在表面生成 SiO_x^[28]; 同时, Fe₂O₃ 中 Fe 元素价态降低 (图 3e)。从 SNSO@8% Fe₂O₃ 的 Si 2p、Fe 2p 高分辨 XPS 谱图(图 3d、e)可以看出, 相比 Fe₂O₃, SNSO@8% Fe₂O₃ 材料的 Fe 2p 分级峰向低结合能方向都有不同程度的偏移, 说明高价态 Fe 元素得到电子化合价降低, 结合前述 XRD 分析可知, 最终还原出的活性 Fe 与 Si 形成 FeSi 相^[27]。

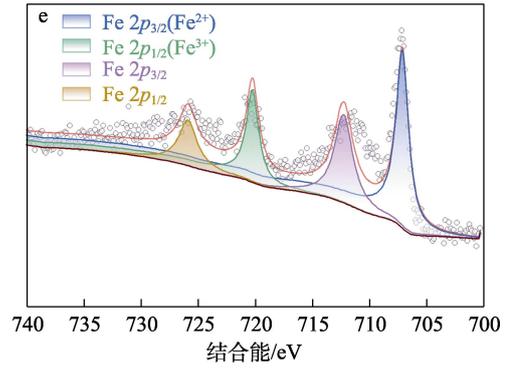
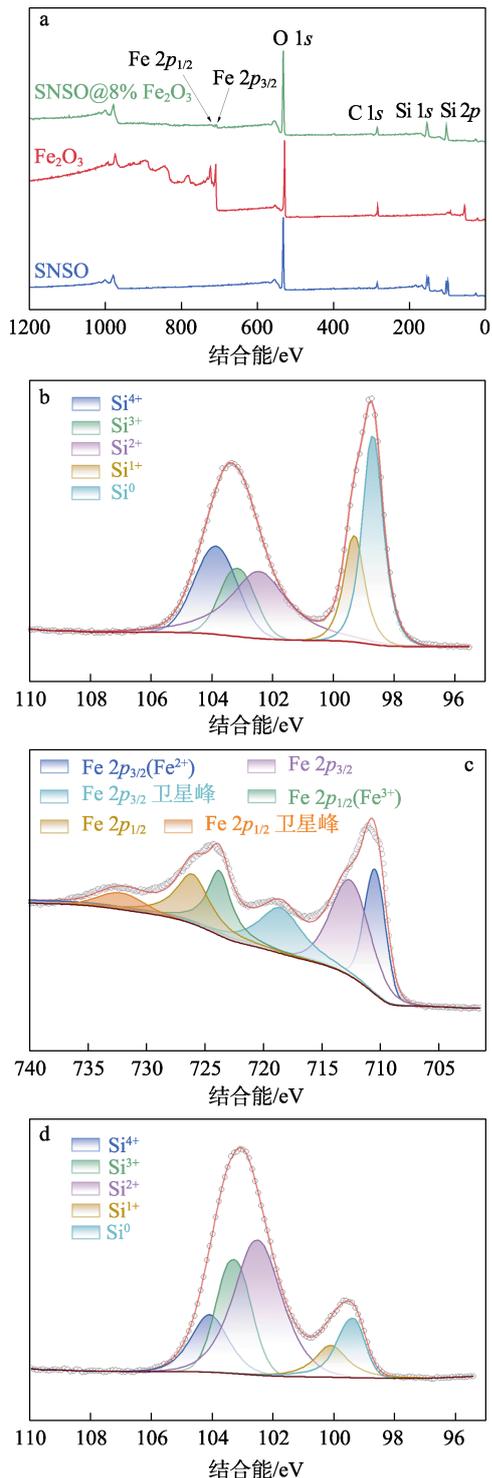


图 3 SNSO@8% Fe₂O₃、Fe₂O₃ 和 SNSO 的 XPS 全谱 (a); SNSO 的 Si 2p 高分辨 XPS 谱图 (b); Fe₂O₃ 的 Fe 2p 高分辨 XPS 谱图 (c); SNSO@8% Fe₂O₃ 的 Si 2p (d) 和 Fe 2p (e) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 3 XPS full spectra of SNSO@8% Fe₂O₃, Fe₂O₃ and SNSO (a); Si 2p high-resolution XPS spectra of SNSO (b); Fe 2p high-resolution XPS spectra of Fe₂O₃ (c); Si 2p (d) and Fe 2p (e) high-resolution XPS spectra of SNSO@8% Fe₂O₃

2.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 4a~c 为 SNSO、SNSO@8% Fe₂O₃ 和 SNSO@20% Fe₂O₃ 的 SEM 图。

从图 4 可以看出, 经湿法砂磨处理后, SNSO 颗粒细小, 同时, Si 颗粒表面不均匀且有团聚现象 (图 4a), 这主要是因为, 通过无水乙醇砂磨的方式使缓冲相依附于 Si 颗粒表面, 这种结构可抑制 Si 的体积膨胀, 进而促进长循环稳定性。SNSO@8% Fe₂O₃ 颗粒呈形状规则的球形, 尺寸约为 2 μm 且分布均匀, 同时观察到材料表面有大量的小颗粒 (图 4b), 这主要是 Fe₂O₃ 与 SNSO 在高速球磨机械力的作用下, 发生一定的化学反应, 吸附在材料的表面, 这种细小颗粒包覆的形貌相对于未改性的材料具有更稳定的结构, 同时 XRD 结果(图 1)说明有少量 FeSi 的引入, 这有助于材料导电性的改善, 提高其倍率性能^[29]。随着 Fe₂O₃ 质量分数的增加, SNSO@20% Fe₂O₃ 材料表面团聚现象更为明显, 形貌发生较大的改变 (图 4c)。经对比图 4b、c, SNSO@8% Fe₂O₃ 的表面团聚程度较低, 材料更趋近于球形, 并且表面吸附的小颗粒也更加均匀。

图 4d~i 是 SNSO@8% Fe₂O₃ 的 TEM 图、SAD 图以及相应的 EDS 图。可以看出, SNSO@8% Fe₂O₃ 的大致形貌以及样品中 Si、O 和 Fe 元素的分布情况, 进一步说明了通过高能球磨成功制备了 Fe₂O₃ 改性的多相结构。SNSO@8% Fe₂O₃ 呈现核壳结构, 其中心核部分为 Si 颗粒, 外壳主要由厚度约 30 nm 的非晶层组成 (图 4d、h), 与 SNSO 相比, 经改性的样品表现出更规则的形貌, 核壳结构使其具有更优异的性能^[30-32]。

从图 4e 的 HRTEM 可以看出, SNSO@8% Fe₂O₃

的晶态 Si 区域晶面间距为 0.31 nm，对应 Si(111)晶面，在 Si 的晶格条纹附近出现了较小的晶格条纹，其晶面间距为 0.20 nm，对应晶态 FeSi (210) 晶面条纹^[33]，这与 2.1.1 节中 XRD、XPS 结果一致。FeSi 的形成主要是由于 Si 与 Fe₂O₃ 发生氧化还原反应导致 Fe 的价态降低，还原出活性较高的 Fe 与 Si 作用形成 FeSi 相^[34]。据此推断，周围无定形非晶区可能是形成的 SiO_x 或者 Fe-Si-O 物质结构^[35]。

从图 4f 的 SNSO@8% Fe₂O₃ 核内结构选区衍射形貌可以看出，衍射斑点对应着晶态 Si(111)、(311)和

(220)晶面。其中，两个漫散环具有非晶特征(图 4g)，分别对应着非晶的 SiO_x 和 Fe-Si-O 物质。同时，离散的斑点组成不连续环，来自多晶 Si 的衍射，衍射斑点对应着晶态 Si(311)和(220)晶面。

从图 4h~i 的 TEM 以及相应的元素分析可以看出，Si 作为提供比容量的主要载体，其元素信号呈现中间强周边弱的梯度分布；O 和 Fe 元素分布在颗粒外部，周边信号主要来自于 Fe-Si-O 的非晶层和非晶的 SiO_x，这说明反应主要发生在 Si 的表面并形成一定的壳层，这与样品的核壳结构相对应。

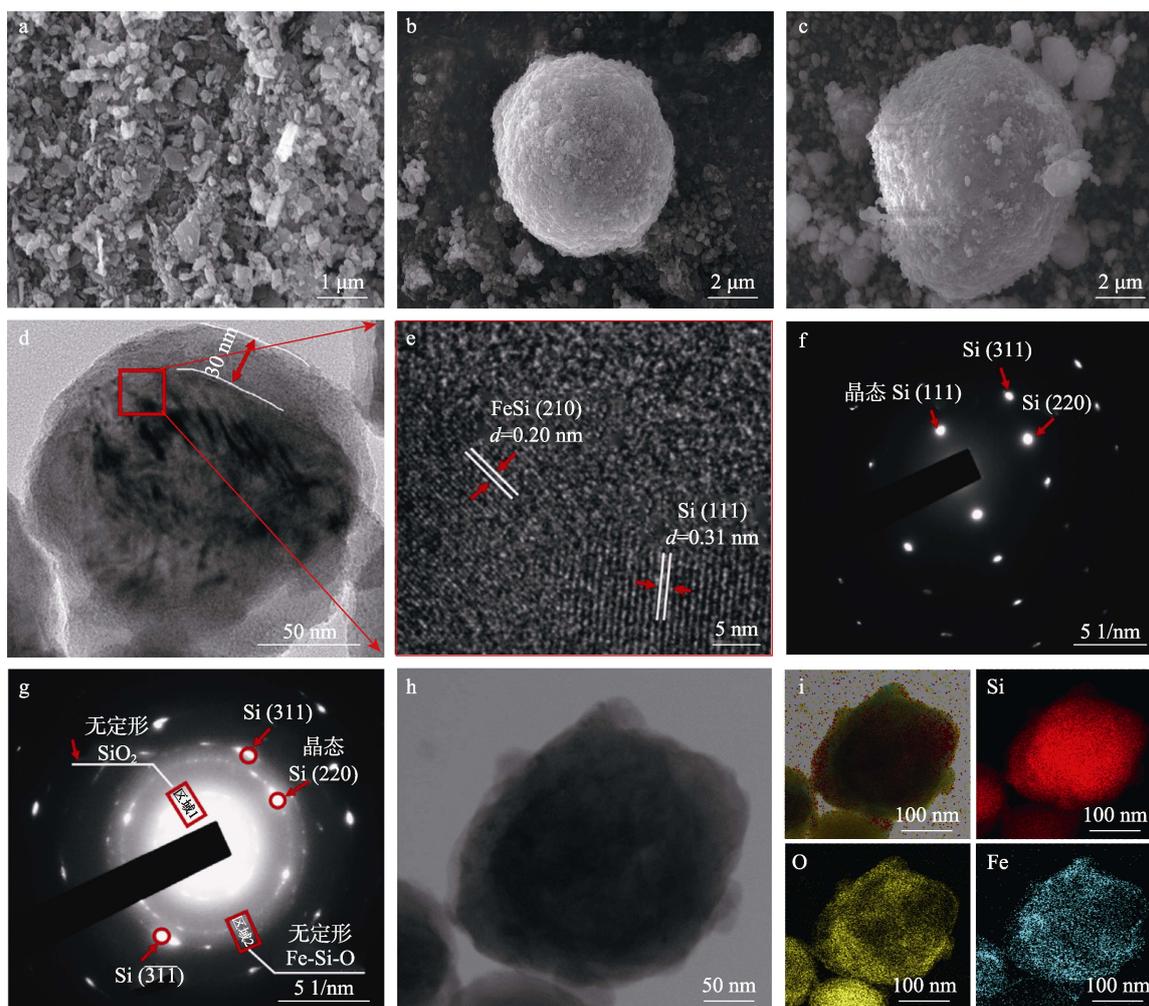


图 4 SNSO (a)、SNSO@8% Fe₂O₃ (b)、SNSO@20% Fe₂O₃ (c) 的 SEM 图；SNSO@8% Fe₂O₃ 的 TEM 图 (d、h)、HRTEM 图 (e)、SAD 图 (f、g) 和 EDS 图 (i)

Fig. 4 SEM images of SNSO (a), SNSO@8% Fe₂O₃ (b), SNSO@20% Fe₂O₃ (c); TEM (d, h), HRTEM (e), SAD (f, j) and EDS (i) images of SNSO@8% Fe₂O₃

2.2 电化学性能分析

图 5 为 Si、SNSO、SNSO@Fe₂O₃ 的电化学性能测试结果。表 1 为 SNSO 和 SNSO@Fe₂O₃ 循环性能。

从图 5a 的充放电曲线可以看出，SNSO、SNSO@6% Fe₂O₃、SNSO@8% Fe₂O₃ 和 SNSO@20% Fe₂O₃ 的放电(嵌锂)平台相同，均为 0.10 V，对应晶体硅的嵌锂^[36]。SNSO@6% Fe₂O₃、SNSO@8% Fe₂O₃ 在 0.52 V

附近出现了放电平台波动，SNSO@20% Fe₂O₃ 在 1.70 和 0.75 V 附近出现了较小的放电平台波动。这是因为，随着 Fe₂O₃ 质量分数的增加 (SNSO@20% Fe₂O₃)，逐渐出现的是纯 FeSi 的放电平台波动。SNSO、SNSO@6% Fe₂O₃、SNSO@8% Fe₂O₃ 和 SNSO@20% Fe₂O₃ 首次放电比容量分别为 2215、2238、2150 和 1940 mA·h/g，首圈充电比容量为

1559、1813、1762 和 1496 mA·h/g, ICE 分别为 70.38%、81.01%、81.95% 和 77.11%。其中, SNSO@8% Fe₂O₃ 的 ICE 最高, 相较于 SNSO, ICE 同比提高 11.57%, 这主要归因于引入 Fe₂O₃ 后形成的 Fe-Si-O 物质等在 Si 表面有助于降低锂离子的消耗; 另外, 引入 Fe₂O₃ 后形成的二次微球颗粒尺寸相对于 SNSO 较大, 颗粒尺寸增大使其比表面积减小, 减少了颗粒与电解液的接触面积, 从而降低了电解液分解消耗锂离子, 形成了较多的 SEI 膜^[37]。

从图 5b 的倍率性能曲线可以看出, 当电流密度从 0.105 A/g 增加到 1.05 A/g, SNSO@8% Fe₂O₃ 相较于其他样品有较好的倍率性能; 在 0.105 A/g 的电流密度下循环 5 圈后, SNSO 与 SNSO@8% Fe₂O₃ 的平均放电比容量分别为 1200 和 1388 mA·h/g, 第 41~45 圈的平均放电比容量分别为 200 和 836 mA·h/g。在 0.105 A/g 的电流密度下, SNSO 的容量恢复率为 16.7%, 而 SNSO@8% Fe₂O₃ 的容量恢复率为 60.2%, 同比提升 43.5%, 说明 SNSO@Fe₂O₃ 能够提升材料的倍率性能以及容量保持率。但是, 在大电流密度下, 倍率性能提升并不明显, 单独引入 Fe₂O₃ 对于电子电导提升效果不明显, 后期可结合其他改性策略进一步提升其性能。

从图 5c、d 的循环性能曲线可以看出, SNSO@Fe₂O₃ 循环稳定性相对于微米 Si 粉而言明显得到改善。当充放电电压范围 0.01~1.50 V、电流密度为 110 mA/g 时, Si 电极初始放电比容量为 3724 mA·h/g, 在循环 20 圈后放电比容量衰减为 0, 且 ICE 仅有 63.18%; SNSO 电极初始放电比容量为 2215 mA·h/g, 循环 100 圈后放电比容量为 688 mA·h/g, 容量保持率为 31.1%。

表 2 SNSO@8% Fe₂O₃ 与文献 Si 负极材料电化学性能对比Table 2 Comparison of electrochemical properties of SNSO@8% Fe₂O₃ and Si anode materials in literatures

硅负极材料	制备工艺	放电比容量/(mA·h/g)	ICE/%	循环圈数/圈	容量保持率/%	参考文献
Si/SiO ₂	HCl/HF 刻蚀, 球磨	1050	58.60	400	95.0	[23]
S 掺杂多孔 Si/SiO ₂	SiO 高温歧化	2302	69.60	300	45.0	[39]
空心立方状 Si/SiO ₂ @C	水解, 热解, 镁热, 刻蚀	2425	58.00	200	52.7	[40]
Si/SiO ₂ @AL_C	镁-机械化学反应	1000	73.10	150	87.1	[41]
多孔 SiO _x @C	稻壳铝热还原	1200	45.00	100	98.0	[42]
SNSO@8% Fe ₂ O ₃	砂磨, 球磨	2150	81.95	100	45.9	本文

注: Si/SiO₂@AL_C 代表以木质素衍生碳 (AL) 为碳源包覆前驱体 Si/SiO₂。

从图 5e 的 Nyquist 图可以看出, 相比 SNSO, 引入 Fe₂O₃ 后的 SNSO@6% Fe₂O₃、SNSO@8% Fe₂O₃ 和 SNSO@20% Fe₂O₃ 的电池内阻均有不同程度的降低, 但从一定程度上也增加了电极/电解液界面上的电荷转移阻抗。在 Nyquist 图中, 使用 ZView 软件经等效模拟电路计算, 其中 R1、R2 分别为电阻, CPE1 为常相位角元件, W1 为 Warburg 阻抗。高频区的半

表 1 SNSO 和 SNSO@Fe₂O₃ 循环性能Table 1 Cycling properties of SNSO and SNSO@Fe₂O₃

样品	首圈放电/充电比容量/(mA·h/g)	ICE/%	循环 100 圈后放电比容量/(mA·h/g)
Si	3724/2353	63.18	39
SNSO	2215/1559	70.38	688
SNSO@6% Fe ₂ O ₃	2238/1813	81.01	812
SNSO@8% Fe ₂ O ₃	2150/1762	81.95	986
SNSO@20% Fe ₂ O ₃	1940/1496	77.11	711

结合表 1, 从图 5c、d 的 SNSO 和 SNSO@Fe₂O₃ 循环性能可以看出, 在相同测试条件下, SNSO@Fe₂O₃ 循环 100 圈的容量保持率均高于微米 Si 粉与 SNSO, 其中样品 SNSO@8% Fe₂O₃ 的电化学性能提升最明显, 放电比容量仍稳定在 986 mA·h/g, 较 SNSO 提升了 43.3%, 容量保持率同比提升 14.8%。这可归因于球磨过程中的颗粒细化^[38], FeSi 相的生成以及非晶 SiO_x 和 Fe₂O₃ 原位反应在 Si 表面形成厚度约 30 nm 的非晶层外壳结构, 有效缓解了 Si 的体积膨胀; 随着 Fe₂O₃ 质量分数的增加, SNSO@20% Fe₂O₃ 的 ICE 以及长循环可逆比容量都有很大程度的下降。这可能是由于 Fe₂O₃ 的增加会导致惰性 FeSi 相的增加, 导致可逆比容量变低; 另外, 过多的 Fe₂O₃ 会形成较多的非晶 SiO_x, 这可能是 ICE 降低的一个原因。

表 2 为本文制备的 SNSO@8% Fe₂O₃ 和文献中硅负极材料在 Si/SiO₂ 基材料、合成工艺及电化学性能方面的对比结果。可以看出, SNSO@8% Fe₂O₃ 在制备过程以及电化学性能上均具有一定的优势, 仅通过研磨制备改性复合材料, 且在未包覆碳的条件下, ICE 达到 81.95%, 高于目前大多硅氧负极的 ICE^[43]。

圆弧表示 SEI 膜电阻 (R_f), 中频半圆弧则表示电极/电解质界面上的电荷转移阻抗 (R_{ct})。同时, 高频区实轴上的截距为电池内阻, 包括电解质电阻以及电池其他部分电阻。此外, 在低频区可观察到一条斜线, 其代表 Warburg 扩散阻抗 (ω), 表示锂离子在电极内部的扩散过程, 半圆的直径越小代表电荷转移电阻越小, 斜线的斜率越大表示扩散阻抗越小^[44-45]。

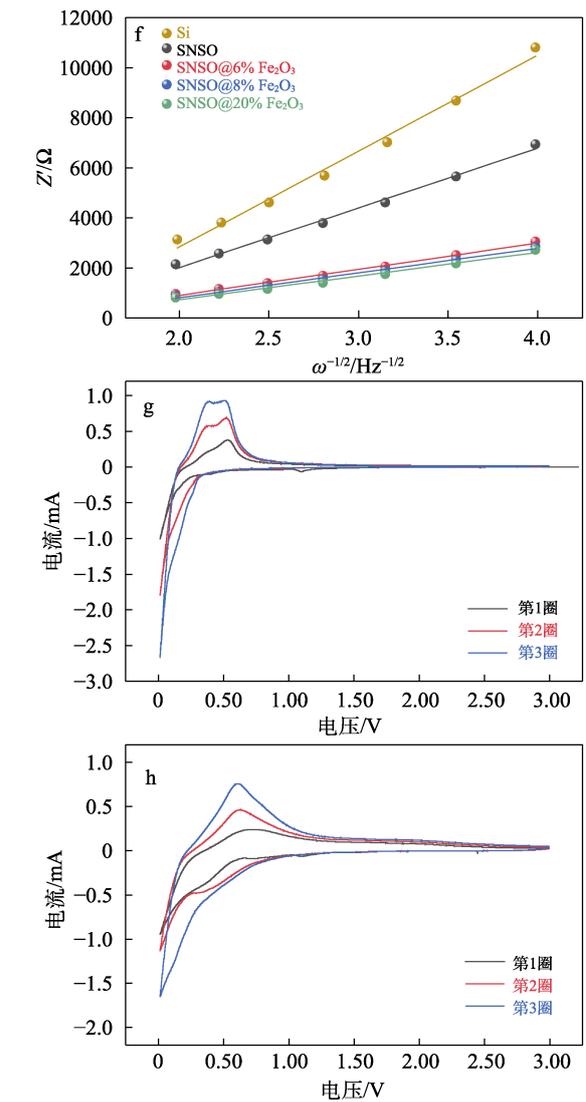
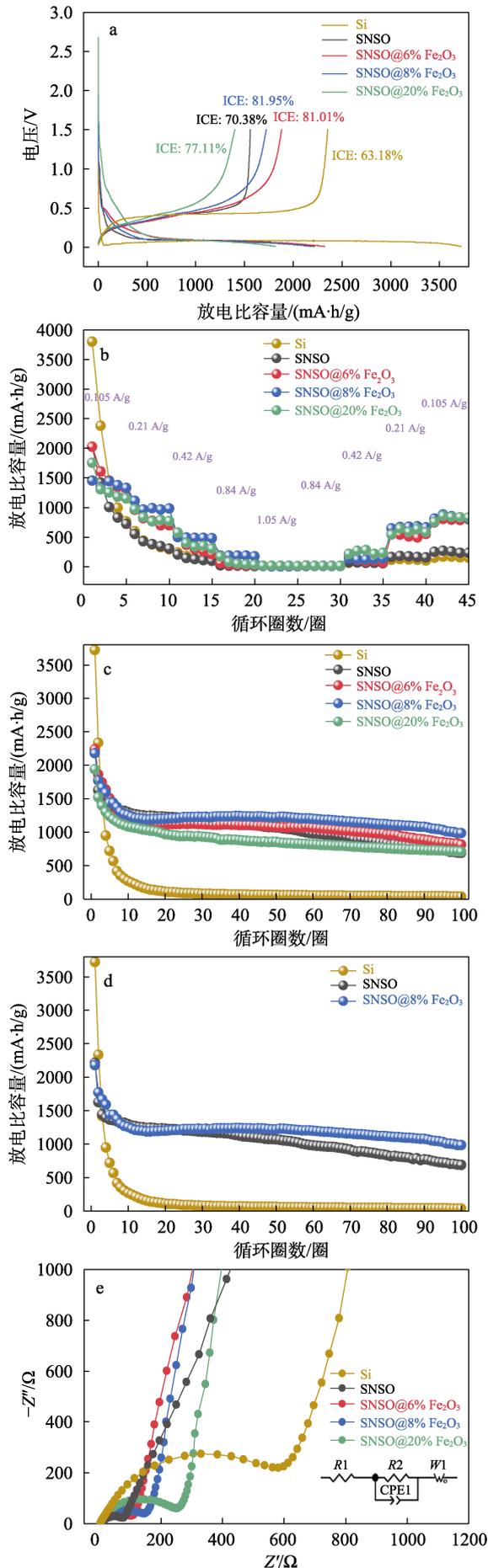


图 5 Si、SNSO、SNSO@Fe₂O₃ 首次充放电曲线 (a)、倍率性能 (b)、循环性能 (c、d)、Nyquist 图 (e) 和在低频下 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的关系 (f); SNSO (g) 和 SNSO@8% Fe₂O₃ (h) 的 CV 曲线

Fig. 5 First charge/discharge curves (a), rate performance (b) and cycling performance (c, d), Nyquist plots (e), relationship between Z' and $\omega^{-1/2}$ (f) of Si, SNSO and SNSO@Fe₂O₃; CV curves of SNSO (g) and SNSO@8% Fe₂O₃ (h)

这是由于 Fe₂O₃ 为高电位的活性材料，首次与电解液接触过程中有一段时间的活化过程，进而使得界面阻抗增加。

从图 5f 的 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 之间的关系低频区拟合图可以看出，相较于 Si 与 SNSO，Fe₂O₃ 改性复合材料 SNSO@6% Fe₂O₃、SNSO@8% Fe₂O₃ 和 SNSO@20% Fe₂O₃ 的斜率明显减小，因为锂离子扩散系数 (D_{Li^+}) 与 ω 成反比，故其斜率越小，锂离子扩散越好，表明 SNSO@6% Fe₂O₃ 在低频区对应的锂离子扩散的 Warburg 阻抗明显降低，这是因为，引入 Fe₂O₃ 可有效提升锂离子扩散速率，提高样品导电率，

从而获得更好的电化学性能。同时, 高能球磨使颗粒细化, 缩短了锂离子传输距离, 进一步改善了锂离子的扩散。

从图 5g、h 的 SNSO 与 SNSO@8% Fe₂O₃ 的 CV 曲线可以看出, 两个样品在 0.01 V 附近对应晶态锂硅合金相的形成, SNSO 负极第 1 次扫描时, 在 1.10 V 处出现一个不可逆的还原峰, 该现象可能是由于电解液分解以及材料与电解液接触形成 SEI 膜^[46]。但该峰在随后的循环过程中并未观察到, 表明在第 1 次循环过程中生成的 SEI 膜是稳定的。随着 Fe₂O₃ 的加入, SNSO@8% Fe₂O₃ 在 1.10 V 附近的还原峰强度明显变弱, 表明首次嵌锂过程中不可逆反应变弱, 可能是由于样品表面形成的 Fe-Si-O 非晶氧化层的存在降低了不可逆反应的发生, 有助于 SEI 膜的形成。此外, SNSO 在 0.38 与 0.52 V 附近出现两个较大的氧化峰, 同时, SNSO@8% Fe₂O₃ 在 0.58 V 附近也出现一个氧化峰, 这对应着 Li_xSi 相的脱锂反应^[47], 表明经 Fe₂O₃ 改性后的 SNSO@8% Fe₂O₃ 仍以 Si 作为储锂主体, 其氧化峰强度降低、宽化并向高电位偏移, 说明 SNSO@8% Fe₂O₃ 相较于 SNSO 储锂电位升高, 可能是残留的少量 Fe₂O₃ 所致^[48]。在接下来的循环中, SNSO 随着脱/嵌锂扫描次数的增加, 峰强度逐渐增加, 表明活性物质逐渐被活化, 导致 CV 曲线中的氧化还原峰逐渐增大。

3 结论

(1) 以廉价的商业微米 Si 粉为原料, 通过砂磨法将其与 Nano-SiO₂ 缓冲相复合, 以此达到颗粒细化以及降低 Si 在脱嵌锂过程中体积膨胀的目的, 同时在此基础上通过高能球磨法引入 Fe₂O₃, 成功制备了具有核壳结构的复合材料 SNSO@Fe₂O₃。

(2) Fe₂O₃ 质量分数为 8% 的 SNSO@8% Fe₂O₃ 展现出良好的循环性能以及 ICE 性能, 在 110 mA/g 的电流密度下, ICE 为 81.95%, 循环 100 圈后仍保持 986 mA·h/g 的放电比容量, 相比 SNSO 容量保持率同比提升 14.8%。在负极材料中引入 Fe₂O₃ 后有效提升了锂离子的扩散速率, 提高了样品导电率, 成功实现了硅基体的改性。

SNSO@8% Fe₂O₃ 有效改善了硅基负极的电化学性能, 有望为硅基负极材料的产业化发展带来新的思路和方法。

参考文献:

[1] SHEN X H, TIAN Z Y, FAN R J, *et al.* Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(4): 1067-1090.
[2] LI P, ZHAO G Q, ZHENG X B, *et al.* Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery

applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 15: 422-446.
[3] WANG S (王帅), SONG G S (宋广生), CUIE W, *et al.* Research progress of initial coulomb efficiency of silicon anode in lithium-ion batteries[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2020, 51(11): 11076-11082.
[4] FENG K, LI M, LIU W W, *et al.* Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications[J]. *Small*, 2018, 14(8): 201702737.
[5] LI C, SHI T F, LI D C, *et al.* Effect of surface modification on electrochemical performance of nano-sized Si as an anode material for Li-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(41): 34715-34723.
[6] YOU S Z, TAN H T, WEI L C, *et al.* Design strategies of Si/C composite anode for lithium-ion batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 27(48): 12237-12256.
[7] DU A M, LI H, CHEN X W, *et al.* Recent research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(19): 202201269.
[8] XU K, LIU X F, GUAN K K, *et al.* Research progress on coating structure of silicon anode materials for lithium-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(23): 5135-5160.
[9] LI Y F, LI Q M, CHAI J L, *et al.* Si-based anode lithium-ion batteries: A comprehensive review of recent progress[J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(11): 2948-2970.
[10] WANG S, WU Q Y, CAI Z F, *et al.* Significantly enhanced performance of Li-storage via *in-situ* oxidation of silicon particles by zinc oxide[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36: 106504.
[11] WANG S (王帅), TANG M (唐梦), CAO H (曹虎), *et al.* Research progress on surface modification of silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2161-2171.
[12] 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.
[13] REN W F, LI J T, ZHANG S J, *et al.* Fabrication of multi-shell coated silicon nanoparticles via *in-situ* electroless deposition as high performance anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 48: 160-168.
[14] STOKES K, FLYNN G, GEANEY H, *et al.* Axial Si-Ge heterostructure nanowires as lithium-ion battery anodes[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(9): 5569-5575.
[15] TANAKA A, OHTA R, DOUGAKIUCHI M, *et al.* Silicon nanorod formation from powder feedstock through co-condensation in plasma flash evaporation and its feasibility for lithium-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 22445.
[16] ZEFERINO G I, CHIU H C, GAUVIN R, *et al.* Silicon doped carbon nanotubes as high energy anode for lithium-ion batteries[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103158.
[17] BENSALAH N, KAMAND F Z, ZAGHOU M, *et al.* Silicon nanofilms as anode materials for flexible lithium ion batteries[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 690: 137516.
[18] ZHANG Y N, ZHANG Y J, LI X, *et al.* Low-cost fabrication of silicon nanowires by molten salt electrolysis and their electrochemical performances as lithium-ion battery anodes[J]. *JOM*, 2019, 72(6): 2245-2249.
[19] DONG H, WANG J, DING H, *et al.* Exploring the practical applications of silicon anodes: A review of silicon-based composites for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2022, 28(7): 3057-3077.
[20] GUO D, WANG J, MAI Y, *et al.* S-doped crosslinked porous Si/SiO₂ anode materials with excellent lithium storage performance synthesized via disproportionation[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(4): 5799-5807.
[21] CHEN T, WU J, ZHANG Q L, *et al.* Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 126-144.
[22] ZHOU H Z, LIU J, GUO L S, *et al.* Disproportionated SiO_x/C composite anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129386.
[23] WU H, ZHENG L H, ZHAN J, *et al.* Recycling silicon-based industrial waste as sustainable sources of Si/SiO₂ composites for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227513.
[24] ZHU X B, LIU B, SHAO J W, *et al.* Fundamental mechanisms and promising strategies for the industrial application of SiO_x anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(17): 202213363.