

# 源于溪木贼的高性能锂离子电池三维多孔 生物质硅/碳复合负极材料

李昆儒<sup>1</sup>, 胡省辉<sup>1</sup>, 张正富<sup>1</sup>, 郭玉忠<sup>1</sup>, 黄瑞安<sup>2</sup>

(昆明理工大学 1. 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093)

**摘要:** 锂离子电池硅基负极材料的理论比容量比传统石墨材料高 10 倍, 是最有前途的锂离子电池负极材料之一。然而硅基纳米材料的制备工艺复杂、成本高昂, 严重限制了锂离子电池硅负极的商业应用。本工作采用溪木贼为原料, 通过深度还原、浅度氧化和碳包覆工艺制备了三维多孔生物质硅/碳复合材料(多孔 3D-bio-Si/C)。三维多孔结构不仅有利于 Li<sup>+</sup> 的快速传输, 而且提供足够的空隙缓解在脱-嵌锂过程中发生的体积变化。得益于三维结构中大量的孔隙和高强度的外部碳层, 多孔 3D-bio-Si/C 制备的电极表现出优异的电化学性能。当电流密度为 1 A/g 时, 多孔 3D-bio-Si/C 的可逆容量为 1243.2 mAh/g, 循环 400 次后仍可保持 933.4 mAh/g, 容量保持率高达 89%。利用溪木贼作为生物质硅源制备高性能硅基负极材料, 实现了低成本、可规模化、绿色和可持续的合成路线, 有望为 Si 基锂离子电池负极材料的商业应用打下基础。

**关键词:** 溪木贼; 锂离子电池; 多孔硅; 硅/碳复合材料; 负极材料

中图分类号: TQ152 文献标志码: A

## Three-dimensional Porous Biogenic Si/C Composite for High Performance Lithium-ion Battery Anode Derived from Equisetum Fluviatile

LI Kunru<sup>1</sup>, HU Xinghui<sup>1</sup>, ZHANG Zhengfu<sup>1</sup>, GUO Yuzhong<sup>1</sup>, HUANG Ruian<sup>2</sup>

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Silicon-based materials are one of the most promising anode materials for lithium-ion batteries (LIBs) because of their theoretical capacity which is ten times higher than that of conventional graphite. However, the complex fabrication process and the high cost of silicon-based nanomaterials limit their practical application. In this study, equisetum fluviatile was used as raw material to prepare a three-dimensional porous biogenic Si/C composite (3D-bio-Si/C) by deep reduction, mild oxidation and carbon coating processes. The three-dimensional porous structure not only allows rapid diffusion of Li<sup>+</sup>, but also provides enough voids to accommodate the volume change on Li<sup>+</sup> insertion and extraction. Benefiting from the abundant internal porosity and the high-strength outer carbon film of the three-dimensional porous structure, the obtained 3D-bio-Si/C shows remarkable electrochemical performance. This 3D-bio-Si/C can deliver reversible specific capacity of 1243.2 mAh/g at a current density of 1 A/g, and maintain 933.4 mAh/g after 400 cycles. This low-cost, scalable, green and sustainable route to synthesize high-performance silicon-based

收稿日期: 2020-09-08; 收到修改稿日期: 2020-11-08; 网络出版日期: 2020-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(51464025) National Natural Science Foundation of China (51464025)

作者简介: 李昆儒(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: likunru@stu.kust.edu.cn

LI Kunru(1996-), male, Master candidate. E-mail: likunru@stu.kust.edu.cn

通信作者: 郭玉忠, 教授. E-mail: yzguocn62@sina.com; 黄瑞安, 副教授. E-mail: hruiian@siom.ac.cn

GUO Yuzhong, professor. E-mail: yzguocn62@sina.com; HUANG Ruian, associate professor. E-mail: hruiian@siom.ac.cn

anode material derived from *quisetum fluviatile* lays a foundation for the commercial preparation of Si based lithium-ion battery anode materials.

**Key words:** *quisetum fluviatile*; lithium-ion battery; porous silicon; silicon/carbon composite; anode material

锂离子电池具有高能量密度和长循环寿命等优点,目前广泛应用于新能源汽车、移动电子设备和智能装置等领域<sup>[1-2]</sup>。目前商用锂离子电池中最常见的负极材料仍然是石墨材料,但由于其比容量相对较低(372 mAh/g),难以满足发展的迫切需要<sup>[3-4]</sup>。锂离子电池硅负极材料具有理论比容量高(4200 mAh/g)、工作电压低(<0.5 V)、成本低廉和自然界来源丰富等优点,被认为是锂离子电池最有潜力的负极材料之一<sup>[5-6]</sup>。然而硅在脱锂-嵌锂的过程中存在剧烈的体积变化(~300%),导致活性物质粉碎和不稳定的固体电解质(SEI)膜中间相持续生成,从而直接造成硅负极容量的迅速衰减<sup>[7-8]</sup>。研究者制备出各种硅材料来解决上述问题,如:硅纳米线<sup>[9]</sup>、硅纳米球<sup>[10]</sup>和空心硅纳米球<sup>[11]</sup>等,这些材料在锂离子电池中表现出较好的电化学性能。然而,利用化学气相沉积和激光烧蚀等传统方法制备单质硅,不仅成本高,有污染,而且过程复杂,限制了其大规模生产<sup>[12-13]</sup>。所以,开发低成本、可规模化、制备流程简便且绿色环保的可持续硅源迫在眉睫。

木贼是现存最古老的活体维管植物之一,它从土壤中吸收硅酸和可溶性二氧化硅,并在其细胞壁、细胞内和细胞间隙中沉积二氧化硅<sup>[14]</sup>。木贼是木贼科的典型成员,可沿淡水岸边或浅水中茂密生长,目前一般大量种植作为景观植物。木贼是纳米二氧化硅及其衍生物的天然储集层,其二氧化硅含量占干重的25%,是二氧化硅含量最多的植物<sup>[15]</sup>。不仅如此,木贼还含有良好的纳米级二氧化硅,有望成为硅材料的理想来源。最近,有报道用稻壳作为锂离子电池硅负极的硅源<sup>[16]</sup>,但由于稻壳的块状结构,最终只得到硅纳米颗粒。而从木贼中提取的生物质二氧化硅,具有三维分级多孔结构<sup>[17]</sup>。利用木贼作为生物质硅源,不仅可以实现可再生生物质的最大利用,而且可以为硅基材料的工业化生产提供绿色、可规模化和可持续发展的低成本和充足的资源。

本工作利用木贼合成多孔 3D-bio-Si/C 复合材料。从木贼中提取生物质 SiO<sub>2</sub>(多孔 3D-bio-SiO<sub>2</sub>),采用深度还原、浅度氧化的策略还原成三维多孔生物质 Si(多孔 3D-bio-Si),并以聚偏氟乙烯(PVDF)为碳源制备具有优良电化学性能的多孔 3D-bio-Si/C 锂离子电池复合负极材料。

## 1 实验方法

### 1.1 多孔 3D-bio-SiO<sub>2</sub> 的制备

首先,将没有经过任何处理的溪木贼剪成大约 1 cm 的小节,放入 1.0 mol/L 沸腾盐酸溶液(HCl)中酸浸 2 h,用去离子水和无水乙醇反复清洗,直到洗液达到中性后放在鼓风干燥箱里 75 °C 干燥 24 h。然后样品在空气气氛中 700 °C 热处理 5 h,升温速率为 1 °C/min,随炉降温后即可得到多孔 3D-bio-SiO<sub>2</sub>。

### 1.2 多孔 3D-bio-Si 的制备

将 1.0 g 的多孔 3D-bio-SiO<sub>2</sub> 粉末和 2.0 g 镁粉(直径~5 μm,中国国药集团化学试剂有限公司,AR,99%)的混合物在充满氩气的管式炉中 660 °C 热处理 10 h,升温速率为 3 °C/min。得到的样品直接放入带盖的刚玉坩埚中,在空气气氛下 600 °C 热处理 6 h,升温速率为 3 °C/min。得到的样品在 1.0 mol/L 盐酸溶液中浸泡 24 h,充分除去 MgO。用去离子水和无水乙醇反复洗涤,离心收集产物,直到洗液达到中性后在 75 °C 干燥 12 h,即可得到多孔 3D-bio-Si。

### 1.3 多孔 3D-bio-Si/C 的制备

分别将 0.18 g 多孔 3D-bio-Si 和 0.18 g 聚偏氟乙烯(PVDF)分散在 5 mL *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中并超声搅拌 30 min,两者混合后超声搅拌 1 h,再将混合溶液逐滴滴入 200 mL 去离子水中,以分离 NMP 和多孔 3D-bio-Si/PVDF,离心收集多孔 3D-bio-Si/PVDF 样品,在鼓风干燥箱 75 °C 干燥 24 h。最后在氩气气氛下于 800 °C 管式炉中碳化 4 h,随炉降温,获得多孔 3D-bio-Si/C。在 600 °C 空气气氛下将多孔 3D-bio-Si/C 中的碳清除,根据前后质量之差得到多孔 3D-bio-Si/C 中 Si 的含量约为 72.17%。

### 1.4 材料表征和电化学测试

采用 Rigaku-DMAX2400 型衍射仪对样品物相进行分析,扫描速率为 10 (°)/min。采用显微拉曼成像光谱仪(Thermo Scientific DXR xi)分析非晶物相。用场发射扫描电子显微镜(日本日立公司 SU8010 FESEM 型高分辨冷场发射扫描电子显微镜,加速电压为 2 kV)分析样品的形貌,用透射电镜(Tecnai G2 TF30 透射电子显微镜,工作电压为 200 KV)研究样品的结构和化学组成。用 Uadratorb-evo 全自动

比表面和孔径分布分析仪在 77 K 下测试氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。在制备工作电极时, 以去离子水为溶剂, 将多孔 3D-bio-Si/C、乙炔黑和海藻酸钠(SA)质量比为 80 : 10 : 10 的混合物在研钵中制成水系浆料, 并均匀地涂覆到铜箔上, 于 80 °C 下真空干燥 24 h, 用冲片机裁成电极极片, 再在 80 °C 下真空干燥 4 h 获得工作电极, 其中活性物质的负载量为 0.984 mg/cm<sup>2</sup>。采用锂片作为对电极, 隔膜为聚丙烯薄膜(Celgard 2400 隔膜), 1.0 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的碳酸乙烯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(体积比为 1 : 1)溶液 (电池级, 张家港国泰华荣有限公司)为电解液, 在充满氩气的手套箱(Universal (2400/750/900), Mikrouna) 中组装成 CR2025 型纽扣电池。在上海辰华电化学工作站(CHI 760E)上进行循环伏安特性测量, 扫描速率为 0.5 mV/s。利用 LAND CT-2001 电池测试系统, 在 0.01 和 2.0 V 的截止电压, 25 °C 下测试电池的恒流充放电和循环性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成过程分析

图 1 是多孔 3D-bio-Si/C 的合成示意图。溪木贼除杂后得到多孔 3D-bio-SiO<sub>2</sub>, 经过镁热还原得到多孔 3D-bio-Si, 再在多孔 3D-bio-Si 的表面包覆一层非晶碳膜得到多孔 3D-bio-Si/C。在包覆过程中, 利用 PVDF 不溶于水和 NMP 溶于水的特性, 将多孔 3D-bio-Si/PVDF/NMP 的混合溶液逐滴滴入去离子水中。此时混合溶液中的 NMP 向水中扩散, 而水向 NMP 中扩散, 形成动力学双扩散过程<sup>[18]</sup>。随着扩散的进行, 多孔 3D-bio-Si/PVDF 与 NMP 分离, PVDF 在多孔 3D-bio-Si 表面和孔洞包覆, 经过离心、干燥和碳化过程即可获得多孔 3D-bio-Si/C。

### 2.2 物相和形貌分析

图 2 是在制备多孔 3D-bio-Si/C 过程中不同阶段产物的 XRD 图谱。3D-bio-SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱在 2θ=22.5°附近有一个宽峰, 表明多孔 3D-bio-SiO<sub>2</sub> 是非晶态的。通过与镁粉反应, SiO<sub>2</sub> 被深度还原得到 Mg<sub>2</sub>Si, 而在 XRD 图谱中检测到单质 Mg 是因为镁粉过量。Mg<sub>2</sub>Si 在空气中发生浅度氧化得到单质 Si, 而过量的 Mg 也被氧化成 MgO。经过盐酸洗涤后, 副产物 MgO 被洗掉, 得到多孔 3D-bio-Si。再经过 PVDF 的表面包覆和碳化就得到多孔 3D-bio-Si/C, XRD 图谱表明碳是以非晶态的形式存在。深度还原、浅度氧化反应的方程式如下所示:

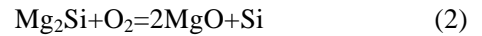


图 3 是多孔 3D-bio-Si 和多孔 3D-bio-Si/C 的拉曼光谱图。多孔 3D-bio-Si 和多孔 3D-bio-Si/C 分别在 516 和 507 cm<sup>-1</sup> 处出现 Si 峰, Si 峰发生红移的原因可能是由于 Si 和 C 之间的热膨胀系数差异造成的应力导致的<sup>[19]</sup>。在 1342(D 带)和 1585 cm<sup>-1</sup>(G 带)处的两个峰是多孔 3D-bio-Si/C 中碳材料的特征峰, 表明碳被成功地包覆在多孔 3D-bio-Si 的表面。在多孔 3D-bio-Si 的 300 cm<sup>-1</sup> 和多孔 3D-bio-Si/C 的

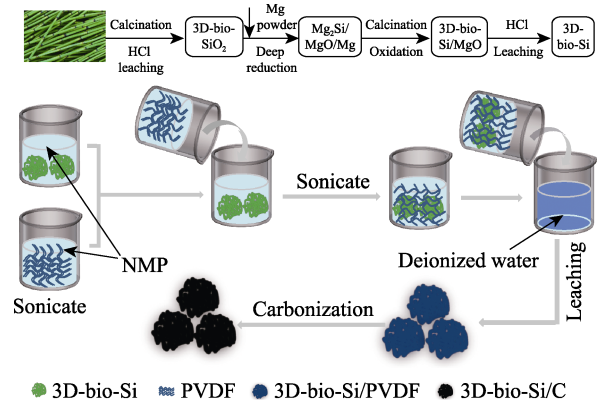


图 1 多孔 3D-bio-Si/C 合成过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration for the fabrication of 3D-bio-Si/C

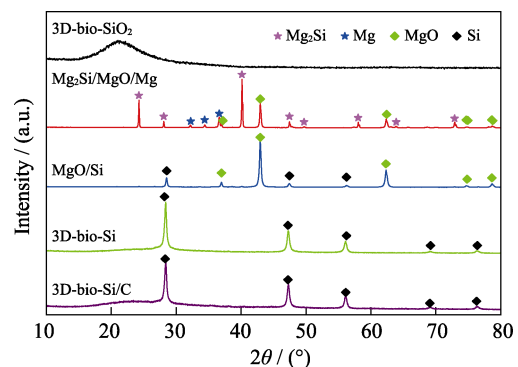


图 2 多孔 3D-bio-Si/C 制备过程中不同阶段产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns for products in different preparation stages of 3D-bio-Si/C

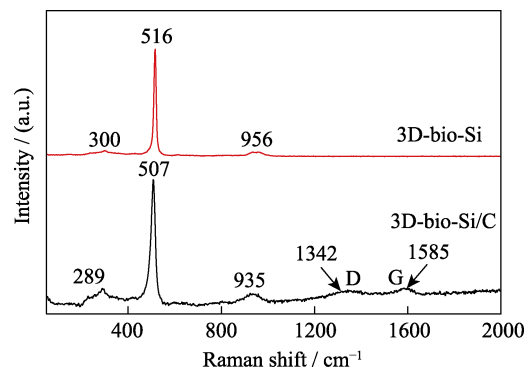


图 3 多孔 3D-bio-Si 和多孔 3D-bio-Si/C 的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of 3D-bio-Si and 3D-bio-Si/C

$289\text{ cm}^{-1}$  处分别有一个弱峰, 有可能存在痕量的  $\text{SiO}_2$ <sup>[20]</sup>。图 4 是多孔 3D-bio-Si 的高分辨 X 射线光电子能谱图(XPS), 在 103 和 99 eV 附近有两个明显的峰, 分别对应于  $\text{SiO}_2$  和 Si, 表明在浅度氧化过程中 Si 表面存在氧化薄层<sup>[21]</sup>。

图 5(a)是多孔 3D-bio- $\text{SiO}_2$  的扫描电子显微镜(SEM)照片, 从图中可见多孔 3D-bio- $\text{SiO}_2$  分布均匀, 表面比较粗糙, 颗粒之间相互连接, 形成大量的孔隙, 这些孔隙是由于除去纤维素和木质素等有机物所致。且粒径为 9~15 nm, 图 5(b)的透射电镜(TEM)照片进一步证实了这一点。图 5(c)是多孔 3D-bio- $\text{SiO}_2$  的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片, 可见  $\text{SiO}_2$  是非晶态的, 与 XRD 图谱结果一致。图 5(d)是多孔 3D-bio- $\text{SiO}_2$  经过镁热还原而成的多孔 3D-bio-Si 的 SEM 照片, 从图中可以看出, 经过镁热还原后多孔的  $\text{SiO}_2$  被还原成多孔结构的 Si。镁热还原是剧烈的放热反应, 反应过程中局部微区温度最高可达 1720 °C, 远远高于设定的 660 °C 还原温度<sup>[22]</sup>。高温会使还原后的 Si 在微区熔融, 形成多孔的粘连结构。从多孔 3D-bio-Si 的 TEM 照片(图 5(e))中也可以看出, 粒径约为 30 nm 的硅纳米颗粒相互连接在一起, 形成高度互联的三维多孔结构; 图 5(f)是多孔 3D-bio-Si 的 HRTEM 照片, 进一步说明多孔 3D-bio-Si 是典型的纳米晶, 0.31 nm 晶格条纹与 Si(111)晶面对应, 并且在晶态 Si 表面有 1~3 nm 的无定形  $\text{SiO}_2$  层, 这与 XPS 结果吻合。

图 6 是多孔 3D-bio-Si/C 的 SEM 和 TEM 照片。碳膜包覆后的多孔 3D-bio-Si, 仍然保持三维多孔结构, 碳膜均匀地包覆在硅的表面和孔的内表面。图 6(b, c)是多孔 3D-bio-Si/C 的透射电镜照片, 同样可以看到在硅的外表面有一层均匀的碳膜; 在 HRTEM 照片(图 6(c))中, 约 0.31 nm 的晶格条纹对应于立方相 Si 的(111)平面, 并有明显的碳和多孔 3D-bio-Si 的界限, 说明碳膜将 Si 均匀地包裹在内部。

图 7 是多孔 3D-bio- $\text{SiO}_2$ 、多孔 3D-bio-Si 和多孔 3D-bio-Si/C 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线均属于典型的 IV 型曲线, 表明样品为介孔材料<sup>[23]</sup>。 $\text{SiO}_2$  的孔径主要分布在 6 nm 左右, 而多孔 3D-bio-Si 的孔径分布变宽、孔径变大, 这可能由于经过镁热还原后,  $\text{SiO}_2$  中的 Si 被 Mg 置换出来, 形成 MgO 和 Si 的交织复合产

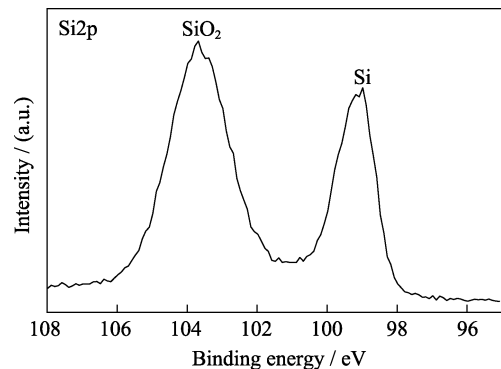


图 4 多孔 3D-bio-Si 的 Si2p 高分辨 X 射线光电子能谱图  
Fig. 4 High-resolution Si2p XPS spectrum of 3D-bio-Si

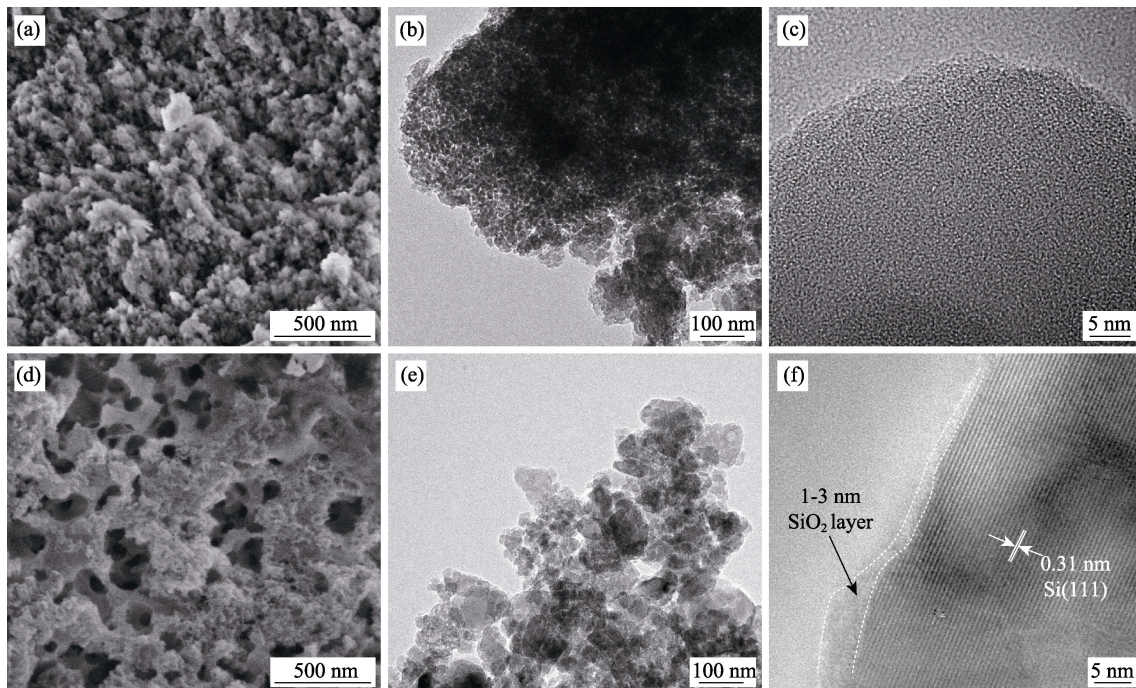


图 5 (a~c)多孔 3D-bio- $\text{SiO}_2$  和(d~f)多孔 3D-bio-Si 的(a, d)扫描电镜照片、(b, e)透射电镜照片和(c, f)高分辨透射电镜照片  
Fig. 5 (a, d) SEM, (b, e) TEM and (c, f) HRTEM images of (a-c) 3D-bio- $\text{SiO}_2$  and (d-f) 3D-bio-Si

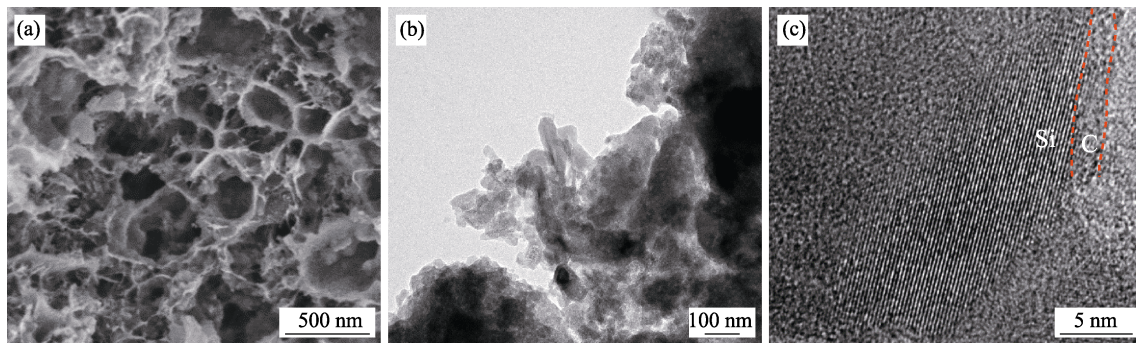
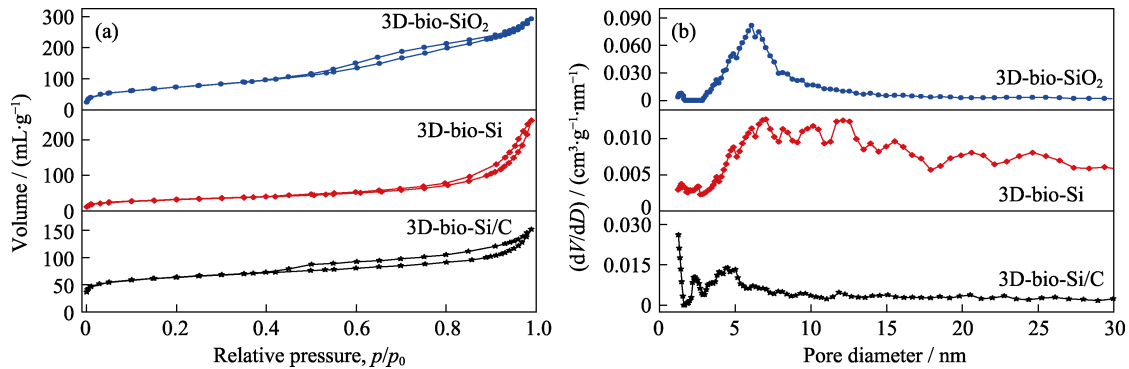


图6 多孔 3D-bio-Si/C 的(a)扫描电镜照片、(b)透射电镜照片和(c)高分辨透射电镜照片

Fig. 6 SEM (a), TEM (b) and HRTEM (c) images of 3D-bio-Si/C

图7 多孔 3D-bio-SiO<sub>2</sub>、多孔 3D-bio-Si 和多孔 3D-bio-Si/C 的(a)N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和(b)孔径分布曲线Fig. 7 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves for 3D-bio-SiO<sub>2</sub>, 3D-bio-Si and 3D-bio-Si/C

物, 再经过 HCl 的洗涤去除副产物 MgO, 留下大量的孔洞。孔洞主要分布在 15 nm 以下, 也有 20~30 nm 的介孔。而经过碳膜包覆后, 多孔 3D-bio-Si 中大于 5 nm 的介孔被碳膜堵塞, 剩余以小于 5 nm 的介孔和热解炭产生的微孔为主。多孔 3D-bio-SiO<sub>2</sub> 的比表面积为 227.05 m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.428 cm<sup>3</sup>/g, 而多孔 3D-bio-Si 的比表面积为 113.45 m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.358 cm<sup>3</sup>/g。造成比表面积急剧下降可能是由于从溪木贼中提取的 SiO<sub>2</sub> 为纳米级, 且表面粗糙, 比表面积较大; 而经过镁热还原后硅纳米颗粒相互连接, 构成三维多孔结构, 且原本粗糙的表面经过高温后熔融, 变得更为光滑。多孔 3D-bio-Si/C 的比表面积是 231.65 m<sup>2</sup>/g, 孔体积是 0.186 cm<sup>3</sup>/g。相比多孔 3D-bio-Si, 孔体积减少了 0.172 cm<sup>3</sup>/g, 这是由于碳膜将原有介孔堵塞导致的; 多孔 3D-bio-Si/C 的比表面积增加了 118.2 m<sup>2</sup>/g, 这可归因于碳膜的包覆形成了大量的微孔, 从而导致比表面积的大幅度提高。

### 2.3 电化学性能

图 8(a) 是多孔 3D-bio-Si/C 在 0.01~2 V(vs. Li<sup>+</sup>/Li) 电压范围内第 1~6 圈(电流密度为 0.05 A/g) 的充放电曲线, 首次放电/充电比容量分别为 4560.6、2154.6 mAh/g, 库仑效率为 47.24%, 首圈容量的巨大损失主要归因于多孔 3D-bio-Si/C 的巨大比表面, 材料表面过多的

活性点消耗了额外的锂并生成稳定的 SEI 膜。从第 2 圈开始, 充放电曲线在 0.45 和 0.2 V 附近出现充放电平台, 曲线基本重合, 表明已经形成稳定的 SEI 膜, 电极结构趋于稳定状态。图 8(b) 是多孔 3D-bio-Si/C 的循环伏安(CV) 曲线, 电位扫描区间为 0.01~2 V(vs. Li<sup>+</sup>/Li), 扫描速度为 0.5 mV/s。第一个放电过程中, 在 1.2 V 附近的还原峰是由于巨大的比表面积造成的众多活性点, 消耗了大量的 Li<sup>+</sup> 所致; 0.6 V 附近的还原峰在后面的循环中消失, 这是由于电解液分解, 生成 SEI 膜, 产生了首圈不可逆容量。在 0.21 V 附近的一个还原峰与 Li<sup>+</sup> 嵌入多孔硅过程吻合较好, 对应硅的合金化; 而在充电过程中, 在 0.46 V 附近尖锐的氧化峰是由于 Li<sup>+</sup> 从硅锂合金中脱嵌, 对应硅的去合金化, 生成了无定形硅, 这与充放电曲线相吻合<sup>[24]</sup>。再以恒流充放电(电流密度为 1 A/g) 的方式对多孔 3D-bio-Si/C 的循环性能进行测试, 结果如图 8(c) 所示。首次充电比容量为 1243.2 mAh/g, 循环 10 次后达到稳定状态, 经过 400 次循环后仍然可以获得 933.4 mAh/g 的比容量, 保持稳定状态的 89%, 表明多孔 3D-bio-Si/C 有良好的循环稳定性。图 8(c) 中循环十多圈后容量有上升趋势, 这是由于多孔 3D-bio-Si/C 中有大量的微孔和介孔, 循环过程中电解液进入孔隙比较缓慢, 导致十多圈后 Li<sup>+</sup> 进入 Si

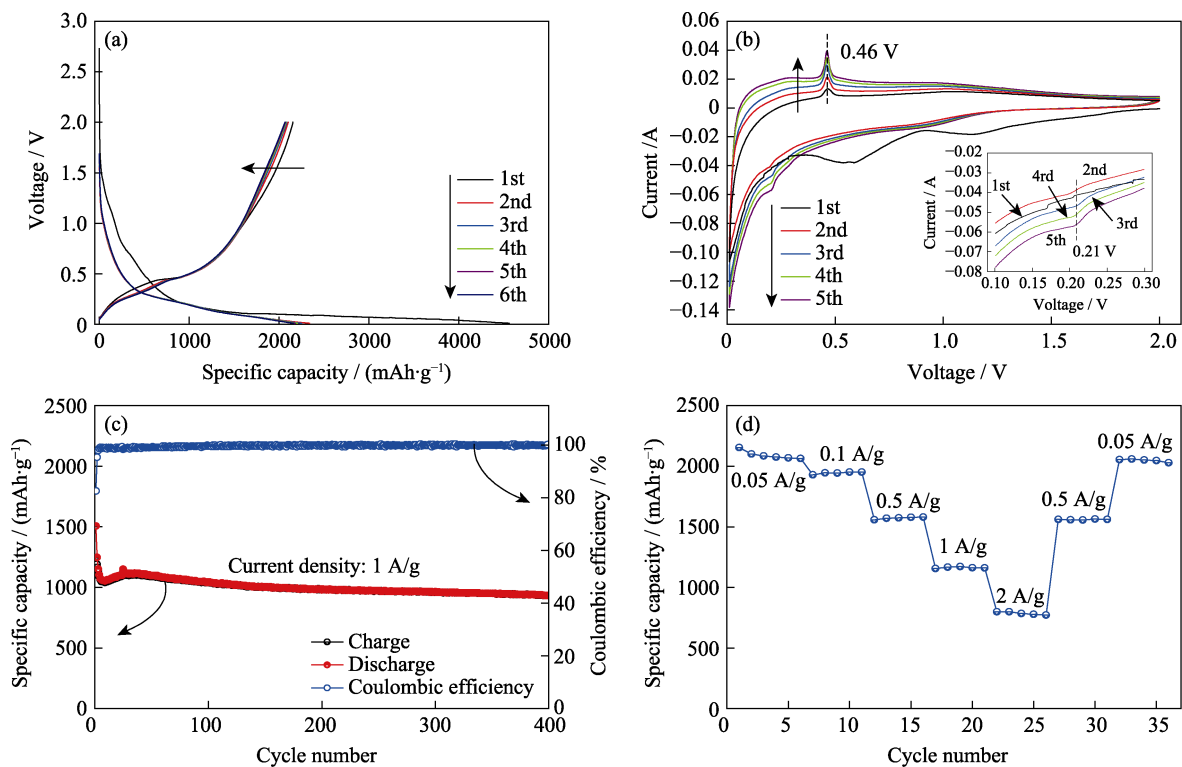


图 8 多孔 3D-bio-Si/C (a)在 0.05 A/g 电流密度下的第 1~6 圈的充放电曲线, (b)循环伏安 (CV)曲线, (c)循环性能曲线(1 A/g)和(d)倍率性能曲线

Fig. 8 (a) Charge and discharge curves for initial 6 cycles at 0.05 A/g, (b) CV curves at a scanning rate of 0.5 mV/s, (c) cycling performance (1 A/g), and (d) rate capability at different rates of 3D-bio-Si/C

内部并合金化的过程容量才达到稳定。由于极化作用, 电极即使达到了充放电截止电压, 电极内部的 Si 也没有完全合金化, 使容量偏低, 而随着循环次数的增加, 电解液也不断深入孔隙, 使更多的  $\text{Li}^+$  深入 Si 内部并与之合金化, 导致容量不断升高, 从宏观来看, 这是一个嵌锂容量随循环次数不断升高的缓慢活化过程, 当锂离子与所有的 Si 都可以合金化后, 容量达到最大值。Xu 等<sup>[25]</sup>的工作中也发现类似的慢活化行为。图 8(d)是多孔 3D-bio-Si/C 的倍率性能, 分别用 0.05、0.1、0.5、1、2 A/g 的电流密度对其充放电, 充电比容量分别为 2154.6、1951.8、1580.5、

1171.4、799.6 mAh/g, 当电流回到 0.5 和 0.05 A/g 时, 比容量仍有 1563.8、2059.6 mAh/g, 说明多孔 3D-bio-Si/C 具有优异的倍率性能, 能够承受大电流的充放电。

表 1 将本研究的电化学性能与报道的生物质硅作为硅源的负极材料工作进行比较。本工作的材料合成工艺简单, 而制备的多孔 3D-bio-Si/C 的综合电化学性能优越, 可归因于溪木贼生物质硅特有的三维多孔结构, 在缓解体积膨胀效应和锂离子的快速传输方面均具有优势, 使其综合电化学性能有了本质的提高。

表 1 不同生物质硅作为锂离子电池负极材料的电化学性能比较

Table 1 Comparison of electrochemical properties for various biomass-derived Si as LIBs anodes

Sample	Si source	Structure	Current density/(A·g <sup>-1</sup> )	Capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> ) (Cycle number)	Ref.
Si/N-doped C	Rice husk	Spheres	0.5	1031 (100 <sup>th</sup> )	[10]
Si/C	Rice husk	Spheres	0.1	560 (180 <sup>th</sup> )	[26]
Si/N-doped C	Bamboo charcoal	Porous	0.2	603 (120 <sup>th</sup> )	[27]
Si@C/RGO	Bamboo leaf	Nanoparticles	0.84	1900 (100 <sup>th</sup> )	[28]
Si/N-doped C	Horsetail	Nanoparticles	1	750 (760 <sup>th</sup> )	[29]
Si/C	Reed plants	Porous	0.5	1050 (200 <sup>th</sup> )	[30]
Si/C	Rice husk	Bulks	0.1	537 (100 <sup>th</sup> )	[16]
3D-bio-Si/C	Equisetum fluviatile	Porous	1	933 (400 <sup>th</sup> )	This work

### 3 结论

综上所述, 本课题组以溪木贼为原料, 通过深度镁热还原、浅度氧化的方法得到多孔 3D-bio-Si, 经 PVDF 包覆、碳化成功制备了多孔 3D-bio-Si/C 复合锂离子电池负极材料。这种多孔 3D-bio-Si/C 具有储锂性能优越、循环稳定性好和倍率性能出众的优点。在 1 A/g 的电流密度下, 循环 400 次后仍可保持 933 mAh/g 的比容量; 在 0.05 A/g 的电流密度下, 达到 2154.6 mAh/g 的充电比容量, 电流密度增加到 2 A/g 时, 充电比容量为 799.6 mAh/g, 当电流密度回到 0.05 A/g 时还能保持 2059.6 mAh/g, 表现出优异的倍率性能。这种多孔 3D-bio-Si/C 结构能够有效缓解传统硅材料在充放电过程中带来的体积变化, 具有高容量、长寿命和高倍率的优势, 并避免了在传统 Si 基合成过程中使用的昂贵的前驱体和有毒的试剂, 是一种绿色、可规模化、低成本和可持续的合成路线, 有望为 Si 基锂离子电池负极材料的商业应用打下基础。

### 参考文献:

- [1] FU X W, ZHONG W H. Biomaterials for high-energy lithium-based batteries: strategies, challenges, and perspectives. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(40)**: 1901774.
- [2] REHMAN W U, WANG H F, MANJ R Z A, *et al.* When silicon materials meet natural sources: opportunities and challenges for low-cost lithium storage. *Small*, 2019: 1904508.
- [3] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**: 587–603.
- [4] LIU Z H, YU Q, ZHAO Y L, *et al.* Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48**: 285–309.
- [5] PIPER D M, TRAVIS J J, YOUNG M, *et al.* Reversible high-capacity Si nanocomposite anodes for lithium-ion batteries enabled by molecular layer deposition. *Advanced Materials*, 2014, **26(10)**: 1596–1601.
- [6] BAO Z H, WEATHERSPOON M R, SHIAN S, *et al.* Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas. *Nature*, 2007, **446**: 172–175.
- [7] DU F D, WANG K X, CHEN J S. Strategies to succeed in improving the lithium-ion storage properties of silicon nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(1)**: 32–50.
- [8] 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. *Advanced Materials*, 2013, **25(36)**: 4966–4985.
- [9] DU N, ZHANG H, FAN X, *et al.* Large-scale synthesis of silicon arrays of nanowire on titanium substrate as high-performance anode of Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **526**: 53–58.
- [10] ZHANG Y C, YOU Y, XIN S, *et al.* Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen doped carbon/carbon nanotube spheres as low cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2016, **25**: 120–127.
- [11] GAO P B, HUANG X, ZHAO Y T, *et al.* Formation of Si hollow structures as promising anode materials through reduction of silica in AlCl<sub>3</sub>-NaCl molten salt. *ACS Nano*, 2018, **12(11)**: 11481–11490.
- [12] LUO X, ZHANG H J, PAN W, *et al.* SiO<sub>x</sub> nanodandelion by laser ablation for anode of lithium-ion battery. *Small*, 2015, **11(45)**: 6009–6012.
- [13] CHEN Y, LIU L F, XIONG J, *et al.* Porous Si nanowires from cheap metallurgical silicon stabilized by a surface oxide layer for lithium ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**: 6701–6709.
- [14] GREGOIRE C, REMUS-BOREL W, VIVANCOS J, *et al.* Discovery of a multigene family of aquaporin silicon transporters in the primitive plant *Equisetum arvense*. *Plant Journal*, 2012, **72(2)**: 320–330.
- [15] SAPEI L, NÖSKE R, STRAUCH P, *et al.* Isolation of mesoporous biogenic silica from the perennial plant *Equisetum hyemale*. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**: 2020–2025.
- [16] YU K F, ZHANG H X, QI H, *et al.* Rice husk as the source of silicon/carbon anode material and stable electrochemical performance. *ChemistrySelect*, 2018, **3(19)**: 5439–5444.
- [17] HUANG R A, HU X H, GUO Y Z, *et al.* Highly Hierarchical fibrillar biogenic silica with mesoporous structure derived from the perennial plant *Equisetum fluviatile*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(31)**: 35259–35265.
- [18] XIE A T, CUI J Y, YANG J, *et al.* Photo-Fenton self-cleaning PVDF/NH<sub>2</sub>-MIL-88B(Fe) membranes towards highly-efficient oil/water emulsion separation. *Journal of Membrane Science*, 2020, **595**: 117499.
- [19] HASSAN F M, CHABOT V, ELSAYED A R, *et al.* Engineered Si electrode nanoarchitecture: a scalable postfabrication treatment for the production of next-generation Li-ion batteries. *Nano Letters*, 2014, **14(1)**: 277–283.
- [20] HUANG R A, GUO Y Z, CHEN Z N, *et al.* An easy and scalable approach to synthesize three-dimensional sandwich-like Si/polyaniline/graphene nanoarchitecture anode for lithium ion batteries. *Ceramics International*, 2018, **44(4)**: 4282–4286.
- [21] LIANG J W, LI X N, HOU Z G, *et al.* A deep reduction and partial oxidation strategy for fabrication of mesoporous Si anode for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2016, **10(2)**: 2295–2304.
- [22] WON C W, NERSISYAN H H, WON H I. Solar-grade silicon powder prepared by combining combustion synthesis with hydrometallurgy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95(2)**: 745–750.
- [23] ZHAN J, XU C F, LONG Y Y, *et al.* Bi<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>10</sub>: preparation by polyacrylamide gel method and electrochemical performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(7)**: 827–833.
- [24] SHELKE M V, GULLAPALLI H, KALAGA K, *et al.* Facile synthesis of 3D anode assembly with Si nanoparticles sealed in highly pure few layer graphene deposited on porous current collector for long life Li-ion battery. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, **4(10)**: 1601043.
- [25] 许笑目, 张兴帅, 郭玉忠, 等. 无序介孔硅复合纳米结构的制备与慢活化行为. *高等学校化学学报*, 2017, **38(5)**: 713–721.
- [26] CHU H Y, WU Q Z, HUANG J G. Rice husk derived silicon/carbon and silica/carbon nanocomposites as anodic materials for lithium-ion batteries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **558**: 495–503.
- [27] ZHANG C C, CAI X, CHEN W Y, *et al.* 3D porous silicon/N-doped carbon composite derived from bamboo charcoal as high-performance anode material for lithium ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**: 9930–9939.
- [28] WANG L, GAO B, PENG C J, *et al.* Bamboo leaf derived ultrafine Si nanoparticles and Si/C nanocomposites for high-performance Li-ion battery anodes. *Nanoscale*, 2015, **7**: 13840–13847.
- [29] HE Y Y, XU G, WANG C S, *et al.* Horsetail-derived Si@N-doped carbon as low-cost and long cycle life anode for Li-ion half/full cells. *Electrochimica Acta*, 2018, **264**: 173–182.
- [30] LIU J, KOPOLD P, PETER A V A, *et al.* Energy storage materials from nature through nanotechnology: a sustainable route from reed plants to a silicon anode for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54(33)**: 9632–9636.