

引用格式:方俊,黄利武,陈云贵.快速凝固法结合镧变质细化锂离子电池硅负极材料[J].有色设备,2025,39(4):41-50.
FANG Jun, HUANG Liwu, CHEN Yungui. Refining silicon for anode of lithium-ion batteries via rapid solidification method combined with lanthanum modification[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(4): 41-50.

快速凝固法结合镧变质细化锂离子电池硅负极材料

方俊¹, 黄利武^{1,2,3*}, 陈云贵^{3,4}

1. 四川大学材料科学与工程学院, 四川成都 610065;
2. 深地工程智能建造与健康运维全国重点实验室, 四川成都 610065;
3. 教育部后续能源材料与器件工程研究中心, 四川成都 610064;
4. 四川大学新能源与低碳技术研究院, 四川成都 610065)

[摘要] 针对快速凝固工艺中冷却速率不均导致的铝硅合金中硅相粗化及粒径分布不均的问题,本研究创新性地结合了单辊快速凝固、镧(La)变质与酸刻蚀三重工艺,并采用XRD、SEM、EDS、XPS、CV、GITT等分析方法探究了在La变质与快速凝固工艺协同作用下对Al-12 wt.% Si合金中共晶硅的形貌演变及电化学性能的影响。结果表明:在10 m/s的辊速下,添加La 1%实现了对共晶硅的纳米级细化,共晶硅由微米级枝状结构转变为50~150 nm硅颗粒,同时制备的La-x%硅粉的平均孔径由18.81 nm缩减至15.51 nm,比表面积降低至61.88 cm²/g,相比纯硅负极,电化学性能提升。La-1%硅负极展现出88.3%的首次库伦效率,在0.5 A/g的电流密度下,50圈循环后释放出1 421.4 mAh/g的可逆比容量,拟合计算得到 R_{SEI} 和 R_{ct} 值下降;La-1%硅负极倍率性能表现突出,在2.0 A/g的高电流密度下可逆比容量高达1 117.24 mAh/g,同时 D_{Li^+} 提升,嵌锂过程 D_{Li^+} 达 $2.3 \times 10^{-12} \sim 1.9 \times 10^{-11}$ cm²/s,脱锂过程 D_{Li^+} 达 $3.2 \times 10^{-12} \sim 5.8 \times 10^{-11}$ cm²/s。该复合制备工艺为高性能硅负极的可控及规模化制备提供了新思路。

[关键词] 锂离子电池;快速凝固法;镧变质;纳米硅;硅负极;粒径细化

[中图分类号] TM912; TF845

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2025)04-0041-10

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.04.005

0 引言

随着科技的迅猛发展以及对清洁能源的需求不断增加,锂离子电池作为清洁能源存储的核心载体需求激增。硅负极材料的理论比容量(4 200 mAh/g)因远超石墨(372 mAh/g),被视为突破锂离子电池能量密度瓶颈的关键。然而,硅在充放电过程中存在剧烈的体积膨胀(可达400%),导致电极粉化、SEI膜持续重构及容量衰减等问题^[1-2]。

为应对硅负极的体积膨胀问题,通常对硅材料进行纳米结构或多孔结构设计^[3-5]。其中,自上而下的金属合金刻蚀制备多孔硅的方法具有效率高、重复性高、可控的优点^[6-8],引起研究人员的关注。

通常采用铝硅合金作为原料,由于铝的活泼性好,盐酸优先与铝发生反应。同时,在常温常压下,硅与盐酸几乎不反应,因此盐酸通过选择性溶解铝硅合金中的铝相,形成孔位得到多孔硅^[9-11]。与此同时,通过对合金进行预处理可有效细化与调控合金中的硅相,例如添加变质剂^[6,12-14]、超声波振动、快速凝固法^[8,15]等。其中,快速凝固技术在多孔硅制备中展现出工艺简单、效率高等显著优势,在锂离子电池负极领域具有重要应用潜力^[16-17]。本课题组前期研究^[18]表明,通过提高快速凝固过程的辊轮转速可提高Al-20 wt.% Si合金熔体的过冷度和冷却速率,从而实现硅相的细化。然而试验过程中发现,Al-Si合金中硅含量超过共晶成分(12.6 wt.%)时,必

[收稿日期] 2025-05-29

[第一作者] 方俊(1997—),女,重庆市人,硕士研究生,主要研究方向锂离子电池硅负极。

[通信作者] 黄利武(1984—),男,湖北武汉人,副教授,博士,主要研究方向锂离子电池电极材料。

然形成大尺寸的初生硅相^[15],因尺寸过大硅在反复的循环过程中更易粉碎,结构稳定性下降。因此,本研究选用共晶 Al-12 wt. % Si 合金,以最大程度减少大尺寸初生硅相的形成。

此外,在快速凝固过程中,冷却速率从带材的辊轮接触面向空气接触面逐渐降低,非均匀的冷却速率导致晶粒尺寸分布不均匀^[12]。因此,单纯依靠快速凝固工艺调节辊轮转速难以实现硅相的纳米级均匀化,需协同其他策略共同作用。在硅相细化领域,添加变质剂同样能够实现硅相细化^[14],其变质作用及细化机制已得到广泛研究。基于“孪晶面凹角边缘”(TPRE)和“杂质诱导孪晶”(IIT)机制,变质剂可选择性吸附在硅的生长晶面间,改变晶面堆垛顺序,导致硅晶体生长方向改变,从而在常规铸造工艺中将块状硅转化为纤维硅^[19-22]。因此,为了缓解共晶铝硅合金中硅相颗粒尺寸较大且不均匀的问题,变质剂细化与快速凝固技术的结合为锂离子电池中均质硅纳米结构设计提供了新思路。

由于镧元素具有优异的热稳定性和长效变质特性,同时兼具共晶硅与初生硅的双重细化能力^[23]。已有研究证实 La 变质可显著改善 Al-Si 合金的微观组织与力学性能^[24-25]。Li 等^[24]探究了冷却速率(0.2~130 K/s)和 0.4 wt. % La 添加对 Al-7.0Si-0.3Mg 合金中共晶硅的影响。结果表明高冷却速率促进了共晶 Si 中 La 原子的富集,从而诱导了多个孪晶的形成,使共晶 Si 细化。然而,La 变质与快速凝固协同作用对硅相形貌及电化学性能的影响尚不明确。基于此,本研究聚焦稀土元素镧(La)在 Al-Si 共晶合金中的变质效应,选用 Al-12 wt. % Si 共晶合金为原料,探究了不同含量的 La 变质剂结合单辊快凝工艺对共晶硅形貌及电化学性能的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

Al-12 wt. % Si 共晶铝硅合金购于无锡台城金属有限公司;Al-10 wt. % La 中间合金购于东北有色金属有限公司;盐酸溶液(分析纯)、无水乙醇(分析纯)和羧甲基纤维素钠(CMC,实验纯)购于成都科隆化工有限公司;导电炭黑(super P),聚丙烯酸(PAA,固含量 4%)和电解液均购于广东科路得新能源科技有限公司。

1.2 La-x% 硅粉的制备

首先,Al-12 wt. % Si 共晶铝硅合金锭在氩气保护下熔化直至熔体温度达到 750 °C,随后加入不同质量的 Al-10 wt. % La 中间合金,镧的含量分别为 0.5%、1%、2% (质量百分比),并充分搅拌,保温 30 min 后将熔体倒入 250 °C 的模具冷却,并将冷却后的 La_{x%}-Al-12 wt. % Si (x=0.5、1、2)合金块剪切成小块。随后将 La_{x%}-Al-12 wt. % Si 合金块置于快速凝固设备上的电磁感应炉内,待合金块熔化且熔体温度达到 700 °C 时,设置 0.02 MPa 的压力,启动阀门,使熔体喷射在 10 m/s 的水冷辊轮上快速凝固,得到 La_{x%}-Al-12 wt. % Si 合金带材。将带材剪碎进行盐酸刻蚀,6 g 带材在 5 M 0.5 L 的盐酸溶液中刻蚀 6 h 得到多孔硅,真空抽滤,并使用无水乙醇和去离子水交替清洗,最后在 60 °C 的真空烘箱中干燥 12 h,烘干后在玛瑙研钵中研磨后 200 目过筛。将分别添加了 0.5%、1%、2% La 后刻蚀得到的硅命名为 La-x%。未进行镧变质的样品硅命名为 La-0。

1.3 制备流程

图 1 展示了 La-x% 硅粉的制备流程示意图。

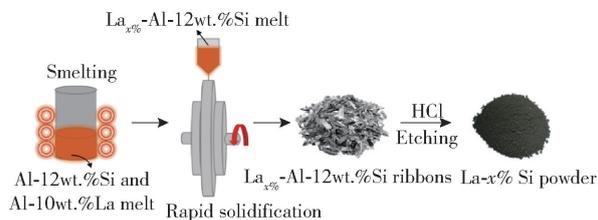


图 1 La-x% 硅粉的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of La-x%

1.4 电极制备和电池组装

首先进行负极极片的制备。将活性物质、super P、CMC、PAA 按 6:2:1:1 的质量比例混合研磨 30 min 直至均匀,滴入适当的去离子水搅拌形成浆料并涂覆在铜箔上。然后放入真空烘箱 80 °C 干燥 12 h,烘干后直接将极片裁剪为直径 14 mm 的电极片。随后进行称量并确认活性物质质量,活性物质负载量为 0.9~1.1 mg/cm²,并组装成 CR2025 型扣式半电池。组装纽扣电池时,在充满氩气的手套箱中,采用锂片(φ=16 mm)作为对电极,Celgard 2400 聚丙烯膜(φ=19 mm)作为隔膜,电解质采用 1 M LiPF₆ 溶解于含有 5 vol% FEC 添加剂的碳酸乙烯(EC)、碳酸二乙烯(DEC)(体积比为 1:1)电解液。

1.5 材料表征和电化学性能测试

1) X射线衍射(XRD,日本 Rigaku Ultima IV)用于分析镧变质后的带材及刻蚀后得到的粉末物相组成,选用波长为 1.5406 \AA 的 $\text{Cu-K}\alpha$ 靶材为辐射源,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。

2) 扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司 Sigma 300)观察了硅 La-x\% 的表面形貌,同时采用能量色散谱仪(EDS)观察了镧变质后带材的表面元素分布情况。

3) X射线光电子能谱仪(XPS,岛津 AXIS Ultra DLD)对镧变质后的带材表面及刻蚀后的 La-1\% 进行了成分及价态分析。

4) 全自动比表面积分析仪(麦克默瑞提克 ASAP 2460)对 La-0 和 La-1\% 硅粉进行了比表面积及孔径分布测定。

5) 恒电流充放电测试,采用 Land CT2001A,电压为 $0.01 \sim 2.0 \text{ V}$,前 2 圈电流密度为 0.1 A/g 。

6) 循环伏安(CV)测试,使用 CHI-660E 电化学工作站,在 $0.01 \sim 2.0 \text{ V}$ 电压范围内以 0.1 mV/s 的扫描速率完成。

7) 电化学阻抗谱(EIS)测试,频率范围为 $0.01 \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$,交流振幅为 5 mV 。

8) 恒电流间歇滴定技术(GITT)测试,脉冲电流为 0.2 A/g ,施加 30 min 后静置 2 h 。

2 结果与讨论

2.1 材料结构与微观结构表征

2.1.1 $\text{La}_{1\%}-\text{Al-12 wt. \% Si}$ 带材物相及元素分析

以镧添加量 1% 的 $\text{La}_{1\%}-\text{Al-12 wt. \% Si}$ 带材为例,分析了镧是否在熔炼过程中进入 Al-12 wt. \% Si 合金中。如图 2 所示,对 $\text{La}_{1\%}-\text{Al-12 wt. \% Si}$ 带材表面进行 SEM 观察(图 2(a)),同时进行 EDS 元素分析(图 2(b)~2(e)),图 2(b)显示 La 元素均匀地分布在带材中,表明在熔炼过程中 La 元素成功添加入 Al-12 wt. \% Si 合金熔体中,并且均匀分布在 Al-12 wt. \% Si 合金中。O 元素是由于带材表面 La 的氧化以及 Al 的氧化(图 2(e))。同时对 $\text{La-1\%}-10 \text{ m/s}$ 带材进行 XRD 物相分析,如图 3(a)所示,检测到位于 38.7° 、 44.9° 、 65.3° 、 78.4° 的强峰分别对应于铝(PDF#04-0787)的(111)、(200)、(220)、(311)晶面。位于 28.7° 、 47.6° 、 56.3° 的弱峰对应硅(PDF#27-1402)的(111)、(220)、(311)晶面,未观察到镧化合物相关的特征峰,这表明镧元素未与铝硅合金形成合金化合物^[7-8]。采用 XPS 进一步分析了 Al-12 wt. \% Si 带材表面 La 的价态,如图 3(b)所示,La 3d 光谱分为 2 组自旋轨道双峰。位于 852.0 eV 、 855.6 eV 处的峰对应 La 3d $3/2$,位于 835.2 eV 、 838.7 eV 处的峰对应 La 3d $5/2$ 。位于较

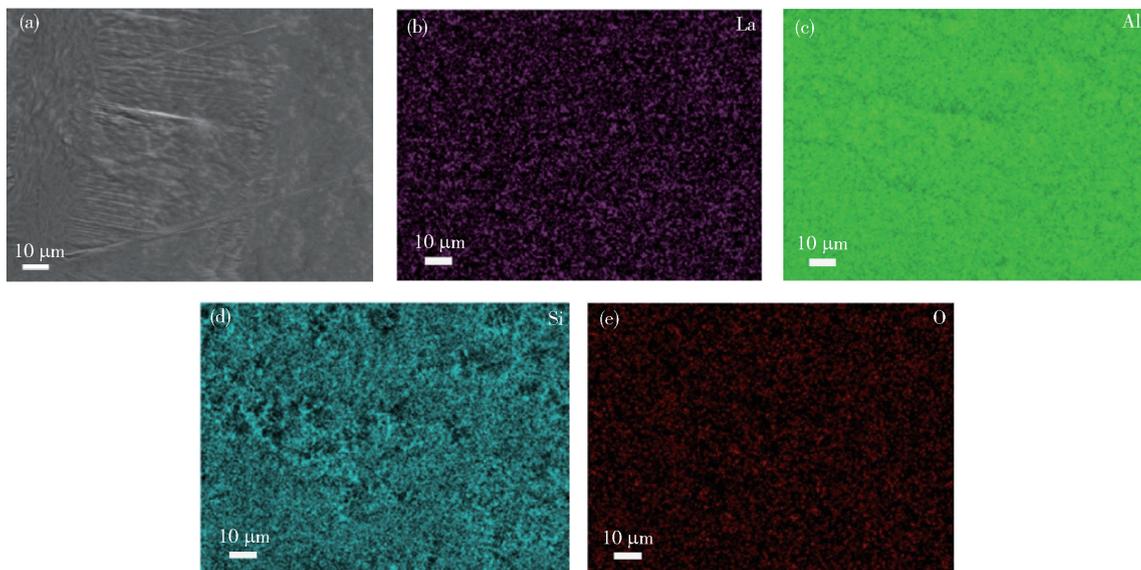


图 2 $\text{La}_{1\%}-\text{Al-12 wt. \% Si}$ 带材的 (a) SEM 图和 EDS 元素分布图: (b) 紫色表示 La 元素, (c) 绿色表示 Al 元素, (d) 蓝色表示 Si 元素, (e) 红色表示 O 元素

Fig.2 (a) SEM and EDS element distribution diagram of $\text{La}_{1\%}-\text{Al-12 wt. \% Si}$ ribbons: (b) purple indicates La element, (c) green indicates Al element, (d) blue indicates Si element, (e) red indicates O element

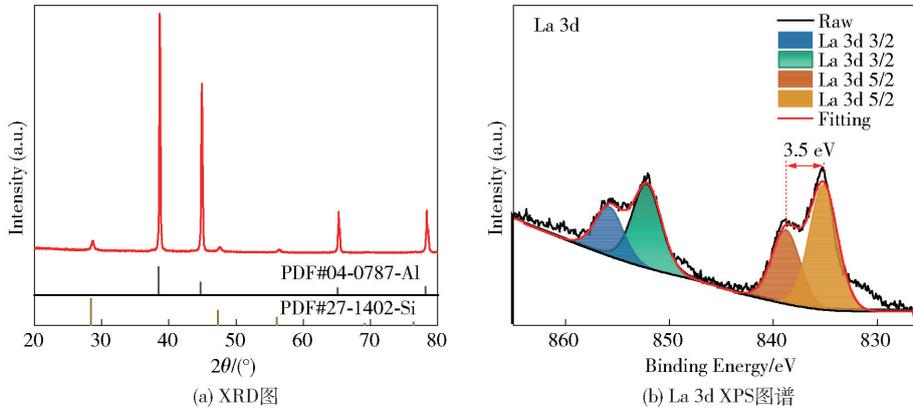


图3 $\text{La}_{1\%}$ -Al-12 wt. %Si 带材的 (a) XRD 图和 (b) La 3d XPS 图谱

Fig. 3 (a) XRD pattern and (b) La 3d XPS pattern of $\text{La}_{1\%}$ -Al-12 wt. %Si ribbons

高结合能的峰是由于振荡引起的卫星峰,这个卫星峰是由于 O 2p 轨道和 La 4f 轨道杂化以及多重分裂(未配对的 La 5d 电子与核心空穴电子的耦合)等形成^[26-27]。其中,氧化镧(La_2O_3)和氢氧化镧($\text{La}(\text{OH})_3$)在 La 3d 5/2 的双峰分裂能分别为 4.6 eV 和 3.9 eV,而碳酸镧($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$)的分裂能约为 3.5 eV, $\text{La}_{1\%}$ -Al-12 wt. %Si 带材的 La 3d 5/2 的双峰分裂能为 3.5 eV,这表明样品表面的 La 和空气中的水和二氧化碳反应,已完全羟基化和碳化,并最终形成了 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ^[28],这进一步证实了在熔炼过程中,La 已经添加进入 Al-12 wt. %Si 熔体中。

2.1.2 $\text{La}-x\%$ 硅粉成分分析

经过盐酸刻蚀,图 4(a)展示了 La-0、La-0.5%、La-1% 和 La-2% 硅粉的 XRD 图谱,所有样品在 28.4°、47.3°、56.1°、69.1° 和 76.5° 处出现特征衍射峰,分别对应立方硅(PDF#27-1402)的(111)、(220)、(311)、(400)和(331)晶面。并且在 4 个样

品中并未发现铝的特征峰(PDF#04-0787)^[7,8],表明铝已经被完全刻蚀去除。而 La 作为稀土元素,其化学性质活泼,在酸蚀过程中易与盐酸发生剧烈反应生成可溶性 LaCl_3 ^[29]。图 4(b)为 La-1% 硅粉的 XPS 全谱,可见 O K1s、O 1s、C 1s、Si 2s 和 Si 2p 特征峰,未观察到 La 3d 和 Al 2p 特征峰,进一步证实酸蚀过程已将 Al 和 La 元素完全去除,与 XRD 表征结果一致^[19-21]。图 4(c)的 Si 2p XPS 精细谱显示,位于 98.7、100.0、102.3、103.5、104.8 eV 结合能处的峰分别对应于单质硅(Si^0)及氧化态硅 Si^+ 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 、 Si^{4+} ^[6]。

2.1.3 SEM 图

图 5 为 La-0、La-0.5%、La-1% 和 La-2% 硅粉的 SEM 图,随着镧添加量的增加,观察硅的形貌变化。在 10 m/s 的辊速下,未添加 La 的样品中(La-0%),图 5(a)、(b),硅主要以微米级枝状结构为主,其中硅枝晶的直径为 50~100 nm。添加 0.5%

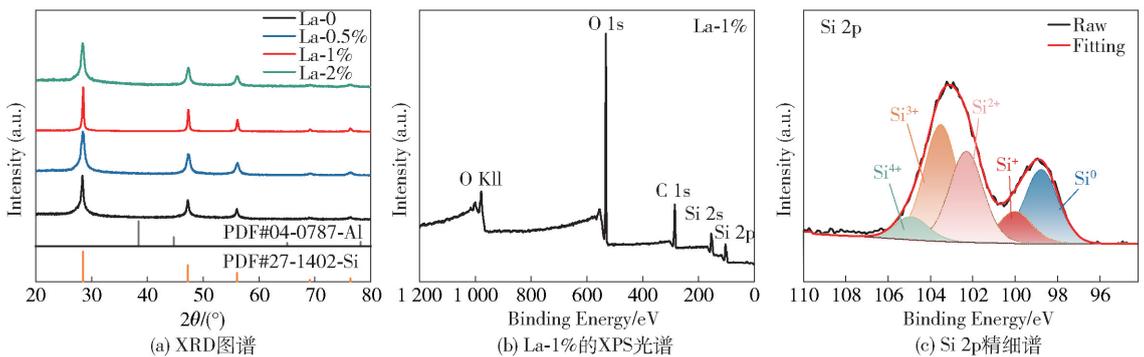


图4 (a) La-0、La-0.5%、La-1%、La-2% 硅粉的 XRD 图谱, (b) La-1% 的 XPS 光谱和 (c) Si 2p 精细谱

Fig. 4 (a) XRD patterns of La-0, La-0.5%, La-1%, La-2%, (b) XPS spectrum and (c) Si 2p fine spectrum of La-1%

La (La-0.5%, 图5(c), (d))时,硅主要呈现枝状形貌且出现少许粒径50~100 nm的纳米硅颗粒。当La含量增至1% (La-1%, 图5(e), (f))时,枝状硅不明显,形貌主要呈现为更均匀的硅颗粒,其尺寸范围在50~150 nm,且硅颗粒之间相互团聚。当La添加量进一步增加至2%时 (La-2%, 图5(g), (h))时,硅主要呈现块状结构,且块状硅的表面由50 nm硅颗粒组成,硅颗粒的分散性降低。综合分析表明,在10 m/s 辊速下,镧的添加成功改变了硅

的形貌;随着La含量增加,硅由枝状结构逐渐向纳米硅转变。其中,当镧添加1%时,对Al-12 wt.% Si合金中硅的细化作用最明显,得到了50~150 nm粒径的硅颗粒,形貌尺寸更加均匀,变质效果达到最佳,更均匀的纳米硅颗粒有利于在循环过程中分散体积膨胀导致的应力,抑制颗粒粉碎^[5]。而0.5% La因变质剂量不足未能完全细化枝状硅;2% La则出现硅颗粒粗化形成块状,细化效果反而降低。为此,下文进一步分析对比了La-0和La-1%硅粉。

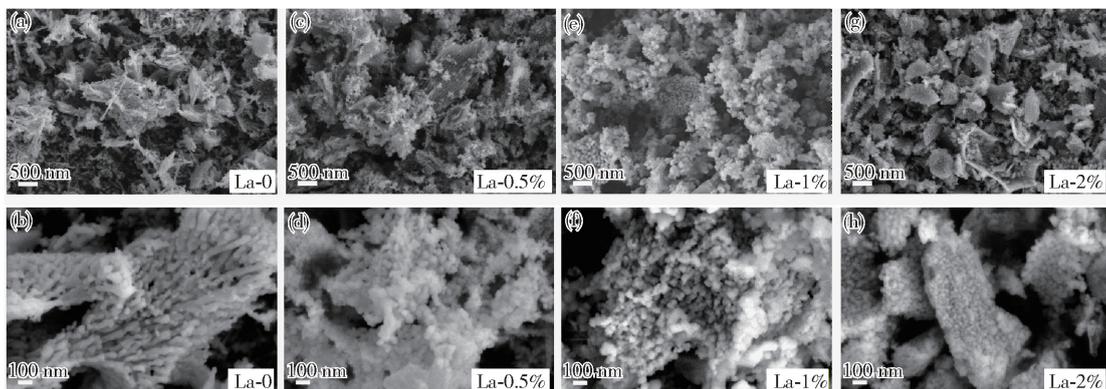


图5 不同放大倍数下(a,b)La-0, (c,d)La-0.5%, (e,f)La-1%, (g,h)La-2%的SEM图

Fig.5 SEM images of (a,b) La-0, (c,d) La-0.5%, (e,f) La-1%, (g,h) La-2% at different magnifications

2.1.4 比表面积和孔径分布分析

进一步结合氮气吸脱附测试对La-0和La-1%硅粉的比表面积和孔径分布进行了比较。如图6(a)所示,La-0和La-1%的等温曲线均为II型等温线,伴随H3型迟滞环,表明La-0和La-1%的孔结构不规则^[30]。图6(b)显示了La-0和La-1%的孔径分布曲线图,La-0的孔径分布范围主要在10~50 nm,镧变质后,La-1%的孔径分布范围主要在20~40 nm,并且La-1%的孔径分布曲线相较于

La-0更加均匀。结合表1的平均孔径测试数据,La-1%具有更小的平均孔径(15.51 nm)。这主要是因为La-1%中粒径50~150 nm的硅颗粒互相团聚,更易形成致密的小孔,而La-0主要为微米尺寸的枝状硅,枝状硅之间相互堆积更易形成大孔。同时,测得La-1%的比表面积(61.88 m²/g)小于La-0(73.33 m²/g),更小的比表面降低了与电解液的接触,有利于减少不可逆副反应的发生概率^[31]。

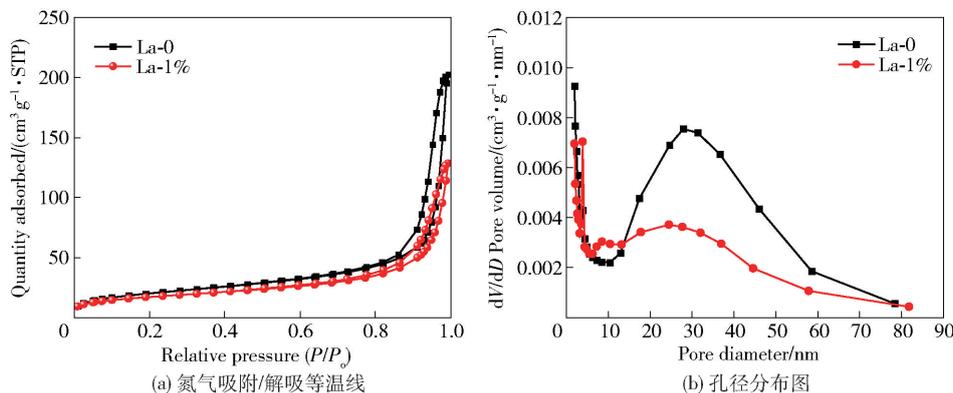


图6 (a) 氮气吸附/解吸等温线和(b)孔径分布

Fig.6 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherm and (b) pore diameter distribution of La-0 and La-1%

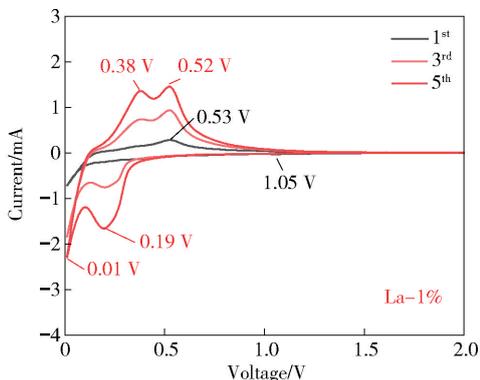
表 1 La-0 和 La-1% 的 SSA、孔容和平均孔径
Tab.1 SSA, pore volume and average pore diameter of La-0 and La-1%

	La-0	La-1%
SSA/(m ² ·g ⁻¹)	73.33	61.88
BJH Desorption average pore diameter/nm	18.81	15.51

2.2 材料的电化学性能

2.2.1 CV 曲线和恒电流充放电曲线

图 7(a) 为 La-1% 的 CV 曲线, 在第 1 圈的循环中, La-1% 在 1.05 V 出现了 1 个不可逆的还原峰, 这是由于在首次循环中, 电极与电解液接触并反应形成了不可逆的 SEI 膜^[15]。在还原反应过程中, La-1% 出现了 2 个还原峰, 第 1 个还原峰出现在 0.19 V, 这个还原峰是由于 Li⁺ 嵌入硅负极并形成 Li_xSi 相(0 ≤ x ≤ 3.75)。而位于 0.01 V 的第 2 个还原峰对应 Li_xSi 相完全转变为晶体 Li₁₅Si₄^[32]。在氧化反应过程中, La-1% 的第 1 个氧化峰为 0.38 V,

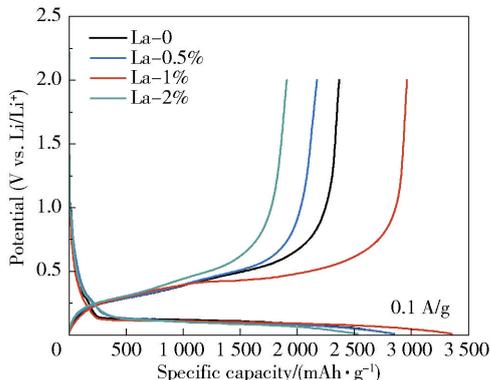


(a) La-1% 的 CV 曲线

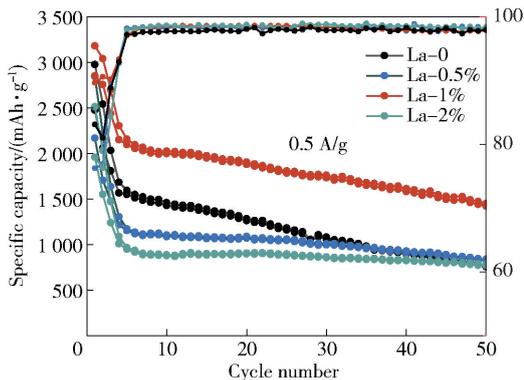
该反应是由于 Li_xSi 转化为 Li-Si 化合物, 在 0.52 V 处出现第 2 个氧化峰, 这个峰对应 Li-Si 化合物转化为非晶硅^[6]。图 7(b) 展示了 La-0、La-0.5%、La-1%、La-2% 的首次恒电流充放电曲线。在 0.1 A/g 的电流密度下, La-0、La-0.5%、La-1%、La-2% 的首次充放电比容量分别为 2 475.1/2 977.2、2 172.6/2 840.9、2 961.2/3 352.5、1 907.5/2 527.3 mAh/g, 首次库伦效率分别为 83.1%、76.48%、88.3%、75.48%。相比 La-0, La-1% 展现出更高的首次放电容量和首次库伦效率。这主要是由于 La-1% 具有更小的比表面积, 从而减少了与电解液的接触, 因此不可逆的副反应减少, 可逆容量更高, 首次库伦效率提高^[31,33]。

2.2.2 循环性能和倍率性能

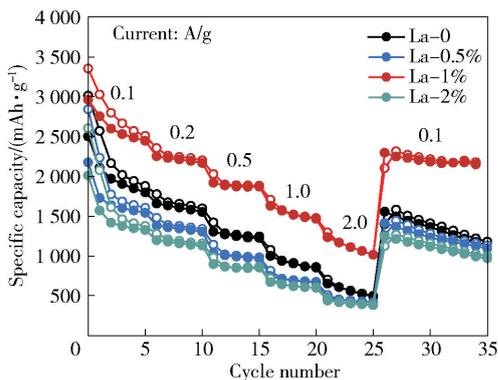
进一步测试了 La-0、La-0.5%、La-1% 和 La-2% 的循环性能和倍率性能。图 7(c) 为循环性能对比图, 在 50 圈循环后, La-0、La-0.5%、La-1%、La-2% 的可逆比容量分别为 757.3、823.0、1 421.4、768.7 mAh/g。La-1% 展现出最高的可逆比容量。



(b) 首次恒电流充放电曲线



(c) 循环性能



(d) 倍率性能

图 7 (a) La-1% 的 CV 曲线; (b) 首次恒电流充放电曲线; (c) 循环性能; (d) 倍率性能

Fig.7 (a) CV curves of La-1%, (b) Initial galvanostatic charge and discharge curves, (c) cyclic performance and (d) rate performance

图7(d)为倍率性能对比图,La-1%倍率性能表现最佳,在0.1、0.2、0.5、1.0和2.0 A/g的电流密度下,La-1%的平均可逆容量分别为2562.1、2209.6、1882.0、1532.5、1117.2 mAh/g,当电流恢复至0.1 A/g的电流密度时,可逆容量高达2296.1 mAh/g。由此可见,在10 m/s的转速下,La-1%中相对均匀的粒径50~150 nm硅颗粒更有利于硅的容量释放,同时其更小的比表面积,不可逆副反应减少,首次可逆比容量更高。因此,La-1%的电化学性能表现最佳^[2, 33]。

2.2.3 电化学阻抗测试

为了了解La-0和La-1%电极的本征电化学反应动力学,进行了电化学阻抗测试(EIS),如图8所示。奈奎斯特曲线由2个半圆和1条斜线组成,

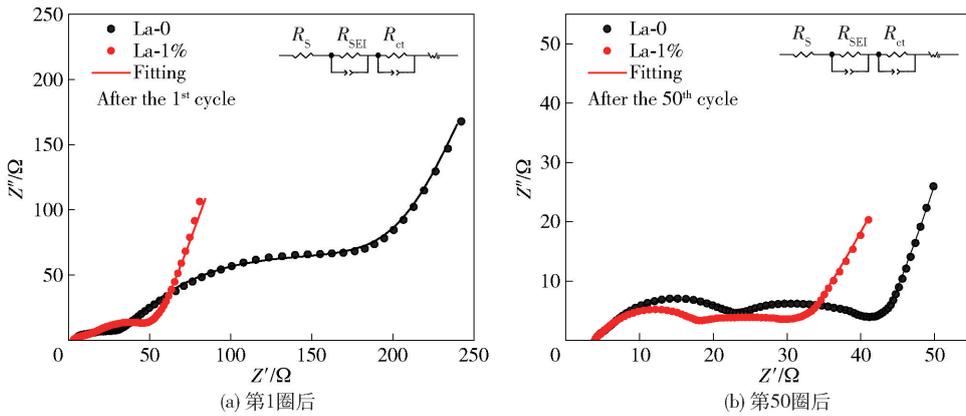


图8 La-0和La-1%在第1圈及第50圈后的奈奎斯特曲线

Fig. 8 Nyquist curves for La-0 and La-1% after the 1st cycle and 50th cycle

表2 第1圈和第50圈后La-0和La-1%的 R_s , R_{ct} 和 R_{SEI} 值

Tab. 2 R_s , R_{ct} and R_{SEI} values of La-0 and La-1% after the 1th and 50th cycles

Samples	Cycle number	R_s/Ω	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω
La-0	1 st	2.07	26.18	81.06
	50 th	4.38	19.96	13.84
La-1%	1 st	2.95	9.22	37.42
	50 th	4.10	14.36	8.83

2.2.4 锂离子扩散性能测试

进一步探究了La-0与La-1%样品在充放电过程中的锂离子扩散性能,对其进行了GITT测试,结果如图9(a)、(b)所示,通过公式(1)计算得到锂

离子扩散系数(D_{Li^+}),如图9(c)、(d)所示。高频区和中频区的2个半圆分别表示SEI电阻(R_{SEI})和电荷转移电阻(R_{ct})。低频区域的斜线表示Warburg阻抗(Z_w)^[3],得到等效电路图如插图所示。拟合计算的到La-0和La-1%的 R_s 、 R_{ct} 、 R_{SEI} 值列于表2。由于活性材料的活化,50次循环后,La-0和La-1%的 R_{SEI} 和 R_{ct} 值均有所下降。但总体来看,无论在第1圈和第50圈循环后,La-1%的 R_{SEI} 均低于La-0,这可能由于La-1%较小的SSA,副反应下降,同时La-1%更均匀的50~150 nm的硅颗粒结构有利于在循环过程中缓解体积膨胀、抑制电极粉化,从而维持结构稳定性,形成了更稳定的SEI膜^[2, 5]。经过50圈循环后,La-1%展现出最低的 R_{SEI} (14.36 Ohm)和 R_{ct} (8.83 Ohm),表明La-1%比La-0具有更优异的电化学动力学性能。

离子扩散系数(D_{Li^+}),如图9(c)、(d)所示。

$$D_{Li^+}^{GITT} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (1)$$

式中: τ 为电流脉冲的持续时间,s; m_B 是电极的活性物质质量,g; S 为电极的面积,cm; ΔE_s 是电流脉冲前后的准热力学平衡电位差,V; ΔE_t 为电流脉冲时间的电位差,V; V_M 是电极活性物质的摩尔体积,cm³/mol; M_B 是活性物质的摩尔质量,g/mol^[6]。

La-0和La-1%硅粉的锂离子扩散系数呈现“W”形曲线,并含有2个最小区域,这可能与脱锂/嵌锂过程中 Li_xSi 晶体中的相共存有关,特别是与a-LiSi和a-Li₁₃Si₄相的相变过程有关^[34]。在嵌锂阶段,La-0和La-1%的 D_{Li^+} 分别为 $7.6 \times 10^{-13} \sim 1.2 \times 10^{-11}$ cm²/s和 $2.3 \times 10^{-12} \sim 1.9 \times 10^{-11}$ cm²/s;脱锂

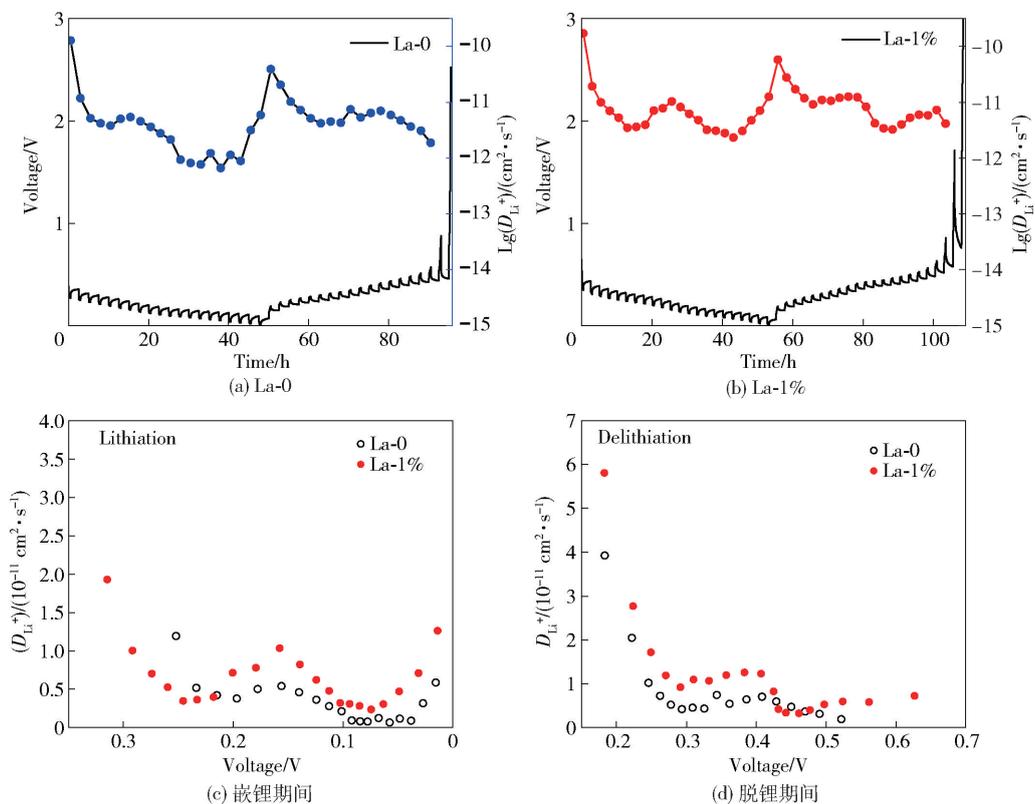


图 9 GITT 测试计算的 $\lg(D_{Li^+})$ (a) La-0, (b) La-1%; (c) 嵌锂和 (d) 脱锂期间的 D_{Li^+}

Fig. 9 $\lg(D_{Li^+})$ calculated by GITT (a) La-0, (b) La-1%; D_{Li^+} during (c) lithiation and (d) delithiation

阶段, 两者的 D_{Li^+} 分别为 $1.9 \times 10^{-12} \sim 3.9 \times 10^{-11} cm^2/s$ 和 $3.2 \times 10^{-12} \sim 5.8 \times 10^{-11} cm^2/s$, 该数值范围与文献报道的纳米硅材料扩散系数相当^[34-35]。对比可见, 相较于未变质的 La-0 样品, La-1% 硅材料在嵌锂与脱锂过程中均表现出更高的 D_{Li^+} 值, 这表明 La-1% 硅负极的 Li^+ 扩散能力更强。

3 结论

本研究针对快速凝固 Al-12 wt.% Si 合金中硅相粗大且分布不均的问题, 采用镧变质结合单辊快速凝固技术制备了 $La_{x\%}$ -Al-12 wt.% Si 合金带材, 并利用酸刻蚀去除多余铝相及镧相。通过调节镧含量, 对硅的形貌及电化学性能进行了探究分析, 主要结论如下。

1) 在 10 m/s 的辊速下, 1% 的镧添加量显著细化了共晶硅相, 使其由微米级枝状结构转变为相对均匀的粒径 50 ~ 150 nm 的纳米硅颗粒, 平均孔径减小。同时硅颗粒之间相互团聚, 比表面积下降, 有利

于减少不可逆副反应的发生。

2) La-1% 硅粉展现出优异的电化学性能, 纯硅负极的首次库伦效率由 83.1% (La-0) 提升 88.3% (La-1%)。La-1% 硅负极在 0.5 A/g 电流密度下循环 50 圈后仍保持 1421.4 mAh/g 的可逆容量, R_{SEI} 和 R_{ct} 分别降至 14.36 Ω 和 8.83 Ω , 在 2.0 A/g 的高倍率下仍能释放 1117.24 mAh/g 的容量, 计算得到脱嵌锂过程中 D_{Li^+} 提高。

本研究通过 La 变质、单辊快速凝固、酸刻蚀协同策略, 实现了 Al-12 wt.% Si 合金中共晶硅相的纳米化调控及电化学性能提升。该工艺为规模化制备高性能硅负极提供了新思路。后续需进一步与石墨复合并探寻适配的硅碳负极制备工艺, 开发高性能硅碳复合材料用作下一代锂离子电池负极材料。

[参考文献]

- [1] Zhang X, Weng J, Ye C, et al. Strategies for controlling or releasing the influence due to the volume expansion of silicon inside Si-C composite anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. Materials, 2022, 15(12): 4264.
- [2] Liang B, Liu Y, Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries[J].

- Journal of Power Sources, 2014,267: 469 – 490.
- [3] Nyamtara K J, Song J K, Karima N C, et al. Two step pyrolysis synthesis method of graphite-enhanced Nano-Si/Pitch composite as long cycle life anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024,976: 173229.
- [4] Li P, Zhao G, Zheng X, et al. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications[J]. Energy Storage Materials, 2018,15: 422 – 446.
- [5] 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.
- [6] Ding J, Sun J, Li J, et al. Facile synthesis of 2D Si_x-3D Si hybrid anode materials by Ca modification effect for enhanced lithium storage performance[J]. Small, 2024,20(21): 2309346.
- [7] Cao W, Chen M, Liu Y, et al. C₂H₂O₄ etching of AlSi alloy powder: an efficient and mild preparation approach for high performance micro Si anode[J]. Electrochimica Acta, 2019,320: 134615.
- [8] Cao W, Han K, Chen M, et al. Particle size optimization enabled high initial coulombic efficiency and cycling stability of micro-sized porous Si anode via AlSi alloy powder etching[J]. Electrochimica Acta, 2019,320: 134613.
- [9] Hwang G, Park H, Bok T, et al. A high-performance nanoporous Si/Al₂O₃ foam lithium-ion battery anode fabricated by selective chemical etching of the Al–Si alloy and subsequent thermal oxidation [J]. Chemical communications, 2015,51(21): 4429 – 4432.
- [10] Kuijter T J M, Giling L J, Bloem J. Gas phase etching of silicon with HCl[J]. Journal of Crystal Growth, 1974,22(1): 29 – 33.
- [11] van der Putte P, Giling L J, Bloem J. Surface morphology of HCl etched silicon wafers: I. Gas phase composition in the silicon HCl system and surface reactions during etching [J]. Journal of Crystal Growth, 1977,41(1): 133 – 145.
- [12] Liu Q, Liu M, Xu C, et al. Effects of Sr, Ce and P on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al – 7Si alloys [J]. Materials Characterization, 2018,140: 290 – 298.
- [13] Sunitha K, Gurusami K. Study of Al–Si alloys grain refinement by inoculation [J]. Materials Today: Proceedings, 2021,43: 1825 – 1829.
- [14] Ding J, Sun J, Ban B, et al. Multidimensional silicon anodes via Sn modified Al – Si dealloying for high performance lithium-ion batteries [J]. Silicon, 2024,16(10): 4479 – 4487.
- [15] Kawaura H, Suzuki R, Kondo Y, et al. Scalable synthesis of porous silicon by acid etching of atomized Al–Si alloy powder for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023,15(29): 34909 – 34921.
- [16] Kawaura H, Suzuki R, Nagasako N, et al. Scalable synthesis of porous silicon electrodes for lithium-ion batteries via acid etching of atomized Al – Si alloy powders [J]. Journal of Power Sources, 2024,610: 234739.
- [17] Nakano H, Oh-Ishi K, Matsubara M. Tailoring the void space of a silicon anode for high-Capacity and Low-Expansion Lithium Storage [J]. Energy Technology, 2022,10(11): 2200236.
- [18] Chen F, Liu J, Chen Y, et al. Coral-like porous silicon/graphite composites for lithium-ion batteries[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024,63(13): 5752 – 5764.
- [19] Shamsuzzoha M, Hogan L M. The crystal morphology of fibrous silicon in strontium-modified Al–Si eutectic[J]. Philosophical Magazine A, 1986,54(4): 459 – 477.
- [20] Kobayashi K F, Hogan L M. The crystal growth of silicon in Al–Si alloys [J]. journal of material science, 1985,20: 1961 – 1975.
- [21] Hamilton D R, Seidensticker R G. Propagation mechanism of germanium dendrites [J]. Journal of Applied Physics, 1960,31(7): 1165 – 1168.
- [22] Lu S, Hellawell A. The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: impurity induced twinning [J]. Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, 1987,18: 1721 – 1733.
- [23] Yi H, Zhang D. Modification effect of pure rare earth metal La on as-cast hypereutectic Al–17%Si alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003,13(2): 358 – 364.
- [24] Li L, Li D, Mao F, et al. Effect of cooling rate on eutectic Si in Al–7.0Si–0.3Mg alloys modified by La additions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020,826: 154206.
- [25] Xia X, Zhao Q, Peng Y, et al. Precipitation behavior and mechanical performances of A356.2 alloy treated by Al–Sr–La composite refinement-modification agent[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020,818: 153370.
- [26] Burroughs P, Hamnett A, Orchard A F, et al. Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1976(17): 1686 – 1698.
- [27] Li J P H, Zhou X, Pang Y, et al. Understanding of binding energy calibration in XPS of lanthanum oxide by in situ treatment [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019,21(40): 22351 – 22358.
- [28] Ramana C V, Vemuri R S, Kaichev V V, et al. X-ray photoelectron spectroscopy depth profiling of La₂O₃/Si

- thin films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011,3(11): 4370 – 4373.
- [29] Aulia M A, Kurniawana C, Setyadjib M. Cerium, neodymium, and lanthanum leaching from rare earth oxides (REO) using hydrochloric acid[J]. Indonesian Journal of Chemical Science, 2021,2(10): 83 – 87.
- [30] Su H, Li X, Liu C, et al. Scalable synthesis of micrometer-sized porous silicon/carbon composites for high-stability lithium-ion battery anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451: 138394.
- [31] Kim T J, Yoon J H, Yi G, et al. Si nanoparticle clusters in hollow carbon capsules (SNC@C) as lithium battery anodes; toward high initial coulombic efficiency [J]. Nanoscale, 2019,11(28): 13650 – 13658.
- [32] Wu P, Wang H, Tang Y, et al. Three-dimensional interconnected network of graphene-wrapped porous silicon spheres: in situ magnesiothermic-reduction synthesis and enhanced lithium-storage Capabilities [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014,6(5): 3546 – 3552.
- [33] Yang D, Chen M, Han R, et al. Sealing porous carbon via surface-initiated polymerization achieves low-surface-area Si – C microparticles for Li – ion batteries[J]. Nano Energy, 2024,127: 109744.
- [34] Pan K, Zou F, Canova M, et al. Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li – ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 413: 20 – 28.
- [35] Ding N, Xu J, Yao Y X, et al. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si [J]. Solid State Ionics, 2009,180(2 – 3): 222 – 225.

Refining silicon for anode of lithium-ion batteries *via* rapid solidification method combined with lanthanum modification

FANG Jun¹, HUANG Liwu^{1,2,3*}, CHEN Yungui^{3,4}

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. State Key Laboratory of Intelligent Construction and Healthy Operation and Maintenance of Deep Underground Engineering, Chengdu 610065, China;

3. Engineering Research Center of Alternative Energy Materials & Devices, Ministry of Education, Chengdu, 610064, China;

4. Institute of New Energy and Low-Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To address silicon phase coarsening and inhomogeneous particle distribution in Al – Si alloys caused by non-uniform cooling rates during rapid solidification, the study innovatively integrates single-roller rapid solidification, lanthanum (La) modification, and acid etching. The influence of the synergistic effect of La modification and rapid solidification process on the morphology evolution and electrochemical performances of eutectic silicon in Al – 12 wt. % Si alloy was investigated through XRD, SEM, EDS, XPS, CV, and GITT analyses. Results demonstrate that under 10 m/s roller speed, 1% La modification achieves nanoscale refinement of eutectic silicon, transforming micron-sized dendritic structures into 50 ~ 150 nm nanoparticles. The structural optimization reduces the average pore size from 18.81 nm to 15.51 nm and decreases the specific surface area to 61.88 m²/g. Concurrently, the electrochemical performance of the prepared silicon anodes is improved. La – 1% silicon anode delivers an initial Coulombic efficiency of 88.3% and a reversible specific capacity of 1 421.4 mAh/g after 50 cycles at 0.5 A/g with reduced R_{SEI} and R_{ct} values. And La – 1% silicon anode displays outstanding rate performance, achieving a reversible specific capacity of 1 117.24 mAh/g at 2.0 A/g with enhanced D_{Li+} . The D_{Li+} during intercalation and deintercalation are $2.3 \times 10^{-12} \sim 1.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $3.2 \times 10^{-12} \sim 5.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. The preparing strategy provides a new idea for the controllable and large-scale preparation of high-performance silicon anode.

Keywords: lithium-ion batteries; rapid solidification method; lanthanum modification; nano silicon; silicon anode; particle size refinement

