

# 高纯纳米硅的规模化可控制备及其电化学性能

张佃平<sup>1,2</sup>, 李进<sup>1</sup>, 苏少鹏<sup>1</sup>, 李杨<sup>1</sup>

(1. 宁夏光伏材料重点实验室, 宁夏 银川 750021)

(2. 宁夏大学 机械工程学院, 宁夏 银川 750021)

**摘要:** 硅以具有已知元素中最高的嵌锂容量成为锂离子电池负极材料研究的热点之一。但是, 硅在嵌脱锂过程中的巨大体积膨胀 (~300%) 制约了其在锂离子电池中的应用。纳米化是解决硅嵌脱锂体积膨胀的一种有效方案。本研究采用高能电子束蒸发沉积和机械研磨两步法, 以冶金硅为原料制得了可用于高储能锂离子电池的纳米硅。通过 SEM 分析, 发现在高能电子束的作用下熔融硅蒸发后先沉积成线径在 40 nm 左右的硅纳米纤维, 进而聚集成硅纳米线束状。对沉积硅机械研磨后, 纳米硅颗粒尺寸分布较为均匀。电化学分析结果表明, 纳米硅在纯度达到 99.96% 以上的情况下, 充放电电流密度为 100 mA/g 时, 首次可逆容量为 1292.4 mAh/g, 电荷转移阻抗拟合值为 51.36 Ω。实验结果表明, 此种方法可以较好地实现纳米硅的可控和规模化制备, 为锂离子电池用纳米硅在未来工业化生产方面具有一定的指导意义。

**关键词:** 纳米硅; 规模化; 制备; 电化学性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3739-06

锂离子电池已经广泛地应用于各种移动、便捷电器设备, 并且随着电动汽车的高速发展, 锂离子电池在电动汽车中的应用也越来越受重视, 但是电动汽车对电池也提出了高续航、长寿命等更高性能的要求<sup>[1,2]</sup>。目前以石墨负极为代表的锂离子电池容量已经接近其理论容量极限 (理论容量 372 mAh/g)<sup>[3-7]</sup>, 无法满足电动汽车的要求。硅作为目前已知的最高嵌锂负极材料 (理论容量 4200 mAh/g) 引起了研究人员的高度关注。科研人员在硅与碳的复合, 硅基核壳结构构筑, 提高硅基负极材料导电性等方面做了大量工作, 并取得了一定的进展<sup>[8-11]</sup>。但是硅在嵌锂过程中的巨大体积膨胀 (大于 300%) 和粉化限制了其在锂离子电池中的应用。为了解决这一问题, 研究人员在硅的纳米化方面开展了大量工作, 主要用高能球磨的方法以冶金硅为原料制备纳米硅。所制得的纳米硅可以有效地降低硅嵌脱锂过程中的体积膨胀, 但是需要对硅进行刻蚀处理<sup>[12,13]</sup>。大量的研究发现, 硅的纳米化可极大地减小其绝对体积, 从而降低其体积膨胀率<sup>[14,15]</sup>, 所以, 硅的纳米化制备成为锂离子电池负极材料的一个主要研究方向。纳米硅的可控和规模化制备为后续实现以纳米硅为基构筑复合、稳定和高导电性的锂离子电池硅基负极材料提供了保证<sup>[16-18]</sup>。

目前纳米硅的制备主要采用自上而下和自下而上的 2 种方法。一是利用物理的方法使块状硅原料从大

到小不断地破碎达到需求的尺寸<sup>[12,15,19]</sup>, 二是利用物理或者化学的方法对硅源材料进行分解或者裂解, 通过沉积的方法获得所需尺寸的纳米硅颗粒<sup>[20-22]</sup>。研究表明, 这 2 种方法已经制备出了所需的纳米硅颗粒, 并成功地应用于锂电池硅负极中, 表现出了较好的电化学性能。但是, 在采用这 2 种方法制备纳米硅的过程中也存在一些较明显的问题, 比如, 机械破碎<sup>[12,13,15]</sup>可以对纳米硅进行大批量的制备, 但是所得到的纳米硅颗粒存在尺寸分布较宽, 颗粒形貌不易控制, 有时需要修饰等问题; 沉积方法制备的纳米硅颗粒形貌比较一致可控, 尺寸分布较窄, 但是这种方法的制备效率较低。

本研究为了充分利用以上 2 种方法的优点, 规避其缺点, 通过电子束蒸发沉积和机械破碎结合的方法实现了窄尺寸分布、形貌可控的纳米硅颗粒制备, 且该方法具有良好的规模化可行性。对制得的纳米硅颗粒进行了充放电、循环伏安 (CV)、交流阻抗等电化学性能分析, 在纳米硅纯度达到 99.96% 以上的情况下, 充放电电流密度为 100 mA/g 时, 首次放电可逆容量为 1292.4 mAh/g, 嵌锂电位在 0.2 V 以下。

## 1 实验

图 1 是纳米硅制备工艺流程图。所用原料硅 (Y-Si) 是多晶硅粉体 (硅含量大于 99.9%), 将原料硅粉体投

收稿日期: 2020-10-27

基金项目: 宁夏自然科学基金 (2020AAC03007)

作者简介: 张佃平, 男, 1981 年生, 博士生, 宁夏大学机械工程学院, 宁夏 银川 750021, 电话: 0951-2062002, E-mail: zhangdp@nxu.edu.cn

入真空电子束炉铜坩埚内，利用电子束的高能量输入使硅粉体熔化、高温蒸发成原子态硅充满炉腔<sup>[23]</sup>，通过对炉壁的冷却实现了硅的沉积形成纳米束状沉积硅（C-Si），坩埚内未蒸发的硅凝固成多晶硅（D-Si）。将束状沉积硅按预定的工艺参数经过破碎、酸洗和球磨等步骤得到符合形貌和尺寸要求的纳米硅（nm-Si）。

图 2 是束状沉积硅的沉积示意图。电子束加工（EBM）是在真空条件下，利用电子枪中产生的电子，经加速、聚焦成能量密度为  $10^6 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$  的极细束流，高速（光速的 60%~70%）冲击到物体表面，并在极短的时间内，将电子的动能大部分转换为热能，使物体被冲击部位的温度达到几千摄氏度，致使材料局部熔化或蒸发<sup>[24]</sup>。束状硅生成和沉积过程中真空度控制在  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$  间，输入功率为 300 kW（±1%）。束状硅生成过程主要是通过对电子束炉真空度、温度和电子束方向等主要参数进行控制，实现熔融硅的蒸发量、蒸发速度和硅原子流动方向的控制，并通过调节电子束炉的冷却系统保证束状沉积硅的可控生长。由图可见，粉体硅在高速电子束的作用下首先形成熔融硅，随着电子束的继续加热，硅克服其饱和蒸气压变成蒸发硅并充满整个炉腔，在冷却系统的作用下，蒸发硅在炉壁得以沉积生成沉积硅。

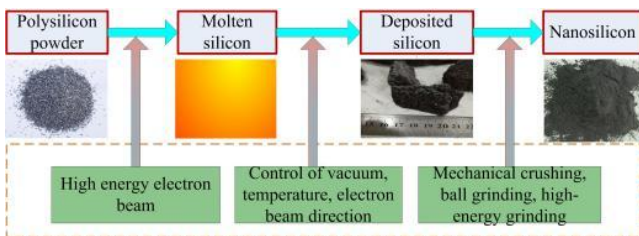


图 1 纳米硅制备工艺流程图

Fig.1 Preparation process flow chart for nanosilicon

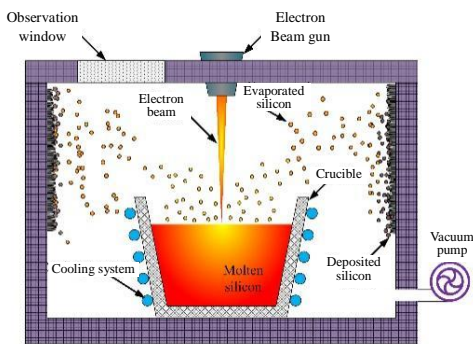


图 2 束状沉积硅的沉积示意图

Fig.2 Deposition schematic diagram of beam deposited silicon

采用 X 射线衍射仪 (XRD, SmartLab) 表征材料的物相结构。使用 i-CAP 6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) (美国产) 检测元素含量，进样流量为 0.6 L/min，载气为氩气，进气压力为 0.6 MPa，平行测试 3 次，取平均值求得样品的各元素含量，对比观察加工过程元素变化情况。利用 XPS (Thermo Scientific K-Alpha+) 对纳米硅进行表面氧化情况分析。微观形貌使用 Hitachi Regulus8100 冷场发射扫描电镜进行观察。

将制得的纳米硅作为活性材料，与乙炔导电黑和 PVDF 按质量比 8:1:1 混合均匀配成浆料，将得到的粘稠浆料涂在直径为 14 mm 的圆形泡沫镍片上制成极片，然后将极片在 120 °C 下真空干燥 12 h 备用。在高纯氩气手套箱中，以金属锂片为负极，制得极片为正极，使用 Celgard2500 聚丙烯多孔膜为隔膜，添加适量的 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6/\text{EC-EMC-DMC}$  (体积比 1:1:1) 电解液，组装成 CR2032 型扣式半电池。电池静置 48 h 后，使用电池测试系统 (LAND CTR2001A) 对组装电池进行恒流充放电性能测试，测试电流密度为 100 mA/g，电压为 0.0~3.0 V。循环伏安和阻抗试验在电化学工作站 (CHI660E) 上进行，电位扫描范围为 0.01~1.50 V(vs  $\text{Li/Li}^+$ )，扫描速率为 0.2 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成分与物相分析

表 1 是由 ICP 分析所得的原料硅 (Y-Si)、沉积硅 (C-Si) 和多晶硅 (D-Si) 各杂质元素含量经过高能电子束加工后的分布情况。经过检测，原料硅含量为 99.980 491%，沉积硅含量为 99.960 836%，略低于原料硅的含量，蒸发后的多晶硅含量为 99.999 812%，已经达到了太阳能级用硅标准。从各材料的杂质元素分布情况来看，在高速电子束的作用下，原料硅中的 Ga、Ba、Cu、Fe、Al 等元素克服饱和蒸气压从坩埚中大量蒸发与硅一起沉积进入沉积硅，对于多晶硅来说使其纯度更高，同时 Cu、Fe、Al 大量沉积可以增强沉积硅的导电性，这也为后续高导电性纳米硅的制备提供了一个很好的思路。

图 3 给出了原料硅、沉积硅、多晶硅和纳米硅的 XRD 图谱。图中衍射角  $2\theta$  值为  $28.38^\circ$ 、 $47.24^\circ$ 、 $56.88^\circ$ 、 $69.10^\circ$ 、 $76.24^\circ$  处的衍射峰分别对应立方晶系硅的 (111)、(220)、(311)、(400)、(331) 面的特征峰。其中， $2\theta$  为  $69.10^\circ$  和  $76.24^\circ$  处有 2 个弱峰，分别对应晶体硅 (400) 和 (331) 晶面的特征峰。从图中可以看出，原料硅、沉积硅和多晶硅 3 种样品的 XRD 图谱高度吻合，且与 PDF65-1060 硅的标准卡片峰的位置几乎

完全相同,说明原料硅在 高能电子束的作用下熔化后,经过蒸发与沉积制备的沉积硅和凝固后得到的多晶硅晶体结构没有发生太大变化,从衍射峰峰形规整且峰宽较窄来看,3 种样品都具有较好的晶体结构,各样品的纯度非常高<sup>[25,26]</sup>,这一结果与表 1 的成分检测结果相一致。但是,对沉积硅机械破碎和高能球磨制备的纳米硅进行 XRD 测试发现,纳米硅的 XRD 图谱衍射峰出现了明显的宽化,特别地,图中 \* 标出的 2 个弱峰基本消失,☆标出的 2 个峰已宽化不明显,说明机械破碎和高能球磨过程中,随着硅颗粒尺寸的减小直至到纳米级,一定程度上破坏了硅的晶体结构,这与相关文献描述的一致<sup>[13]</sup>。

2.2 形貌分析

图 4 是原料硅 (Y-Si) 和沉积硅 (C-Si) 光学照片与微观形貌对比。从图 4b 中可以看出,所得到的沉积硅宏观外形如钟乳石,沿着炉壁垂直的方向具有明显的定向生长的特征,整体生长方向一致性较好,侧面表现出明显的分层现象。进一步从图中右上角的微观形貌插图可以看出,沉积硅的生长方向严格垂直于炉壁。而图 4a 原料硅的宏观外形没有表现出各向异性的特征,从亮度对比也可以看出其为各向同性。从图中右上角微观形貌插图分析可以进一步地确定原料硅

为凝固态组织结构。说明经过高能电子束的加工,原料硅经过蒸发后实现了定向生长成为沉积硅。

图 5 为沉积硅不同截面的 SEM 像。由图 5a 可以明显看出,硅的生长以沉积方式进行,局部形貌通过放大(图 5b)可以看出,沉积硅的沉积过程类似蘑菇生长,相邻间的沉积部分具有较为明显的分界面。结合图 5c 和 5d 可知,沉积硅的沉积过程是先生成纳米硅线,纳米硅线然后再成束生长成沉积硅,纳米硅线的圆度均一性较好,直径在 40 nm 左右,纳米硅束成簇状且外形分布像羽毛状,形状和外形尺寸一致性较好。

图 6a 和 6b 是所制备的纳米硅不同放大倍数下的微观形貌。从图 6a 可以看出,纳米硅的团聚比较严重,这也是纳米材料所存在的共性问题,在后续的研究过程中需要进一步探讨纳米硅的分散问题,并且由后面的电化学性能测试也可以知道,纳米硅的团聚将严重地影响其嵌锂容量。由图 6b 可以看出,沉积硅经过破碎、高能球磨后所制得纳米硅颗粒的形貌和尺寸分布相对来说比较接近,并且大多保持为柱状结构。从图 6b 中的圈出物可以明显地看出,是两根柱状硅结合在一起,说明沉积硅在破碎过程中与其沉积过程相反,先是将成簇状纳米硅束打断成束状,束状纳米硅进一步破碎成柱状纳米硅。

表 1 不同样品杂质元素含量

Table 1 Contents of impurity elements in different samples (µg/g)

Sample	Al	B	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	Ga	K	Mg	Mn	Na	P	Ti
Y-Si	2.368	<0.1830	52.52	0.1151	0.6858	6.761	5.921	125.5	0.1375	0.222	0.1234	0.2905	0.1825	0.2641
C-Si	78.8	<0.1830	97.53	2.64	1.925	27.45	10.25	38.56	1.241	4.64	5.958	113.3	8.736	0.6147
D-Si	0.8134	<0.1830	<0.05	0.1199	0.0413	0.0757	0.2013	<0.05	<0.1	0.4585	<0.05	0.1416	<0.1701	0.0295

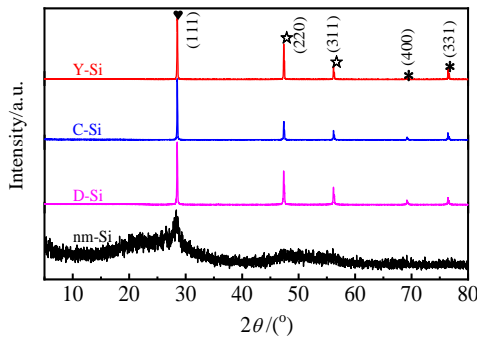


图 3 原料硅、沉积硅、多晶硅和纳米硅的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of raw silicon, deposited silicon, polycrystalline silicon and nanosilicon

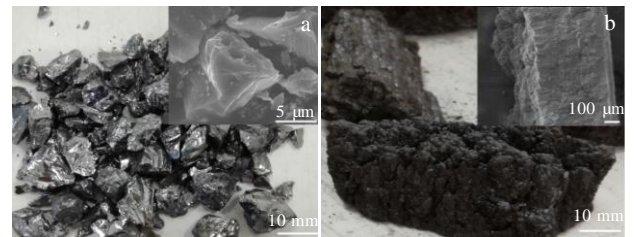


图 4 原料硅和沉积硅的光学照片与微观形貌对比

Fig.4 Comparison of optical photos and SEM images between raw silicon (a) and deposited silicon (b)

2.3 电化学性能

图 7a 为将纳米硅作为活性剂制备的扣式电池的前 3 次充放电曲线。从图中可以看出,首次放电比容

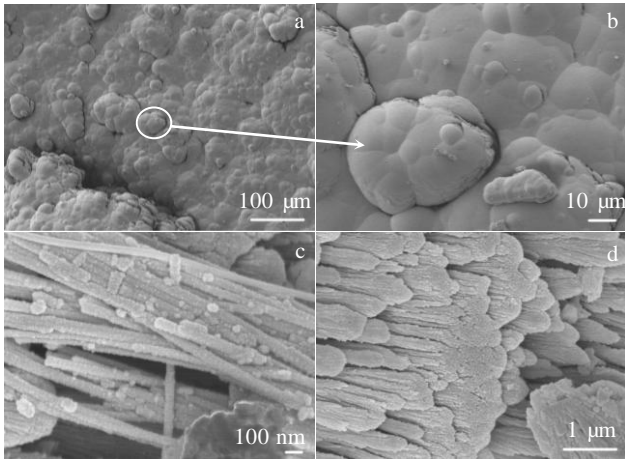


图 5 沉积硅不同截面的 SEM 像

Fig.5 SEM images of different sections in deposited silicon

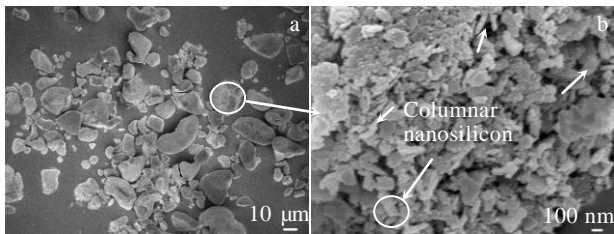


图 6 不同放大倍数下纳米硅的 SEM 像

Fig.6 SEM images of nanosilicon at different amplification multiples

量为 1292.4 mAh/g，首次充电比容量为 486 mAh/g，库伦效率为 37.6%。首次放电过程中在 1.25 V 以下出现明显的平台对应硅的嵌锂过程，且在 0.75 V 以下平台更加明显。后 2 次放电和充电比容量均低于 500 mAh/g，说明在第 1 次放电后，纳米硅生成了较厚的固体电解质膜(SEI)并且纳米硅活性明显降低。针对第 1 次放电比容量较低的结果，参考相关文献并结合 SEM、ICP 和 XPS 检测结果来推断，可能的主要原因：第 1，所制备的纳米硅的纯度在 99.96% 以上，明显高于有关文献中的纯度<sup>[15,25]</sup>，虽然添加了导电黑，但是对于其导电率的提高有限。第 2，纳米硅的 SEM 像显示其团聚比较严重，进一步地限制了锂离子的通过率，内部大量的纳米硅没有能参与到嵌锂的过程<sup>[25]</sup>。第 3，通过对制备的纳米硅进行 XPS 测试结果(如图 8 所示)显示，Si 2p XPS 图谱由 98.8 eV 的原子态的 Si 和 102.7 eV 的 SiO<sub>x</sub>(x<2)组成，说明制得的纳米硅颗粒表面生成有硅氧化物，SiO<sub>x</sub> 的生成的主要原因是纳米硅表面的活性较强<sup>[27]</sup>。制备过程中纳米硅表面 SiO<sub>x</sub> 的生成，进一步地降低了首次放电比容量<sup>[28,29]</sup>。

图 7b 为纳米硅作为负极材料制备扣式电池的循环伏安曲线(CV)。由图中可知，第 1 次循环还原曲线在 1.1 V 附近出现 1 个较宽的峰，这是由于电解液的分解在电极表面逐步形成固体电解质膜(SEI)的原因，这与图 7a 中所出现的放电平台电压基本一致。进一步的在 0.7 V 附近出现了 1 个相对较窄和强的峰，说明电极材料表面纳米硅活性较强，除了产生一定的 SEI 膜之外，有大量的硅锂化合物 Li<sub>x</sub>Si 产生，与文献中提到的纯硅的还原峰出现的电压值 0.73 V 接近<sup>[30]</sup>。充电过程中硅锂发生化学反应生成 Li<sub>x</sub>Si，化学反应方程式如下<sup>[28,31]</sup>：



并且由图中可以看出，锂离子的大部分嵌入电压低于 0.2 V，这与图 7a 中的放电平台电压基本一致。在第 1 次循环氧化曲线中，0.35 和 0.5 V 处的 2 个氧化峰，对应的是 Li<sub>x</sub>Si 合金的去合金化过程，与文献中描述的脱锂反应出现在 0.36 和 0.52 V 基本一致<sup>[32]</sup>。在第 2 次循环中的氧化峰出现在 0.35 V 左右，这个峰对应的是非晶硅脱锂的过程。经过前 2 次充放电循环后，在第 3 次循环中已经没有明显的阴极峰和阳极峰，表明纳米硅颗粒粉化，逐渐由晶体硅变成无定形硅并且形成了较厚的 SEI 膜，加长了锂离子的扩散路径和降低了硅负极的导电活性，使后续硅负极嵌脱锂容量逐渐趋于稳定并且明显降低，这与图 7a 中充放电曲线结果一致<sup>[3,33]</sup>。

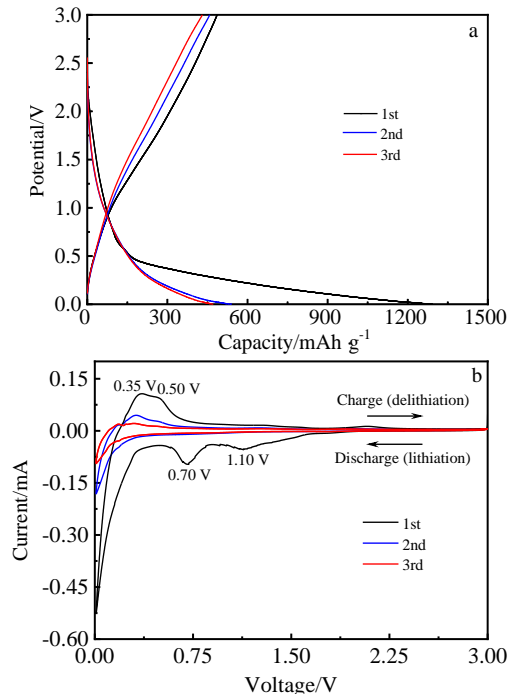


图 7 纳米硅作负极材料制备电池的充放电曲线以及循环伏安曲线

Fig.7 Voltage-specific capacity curves (a) and CV curves (b) of battery with nanosilicon as anode

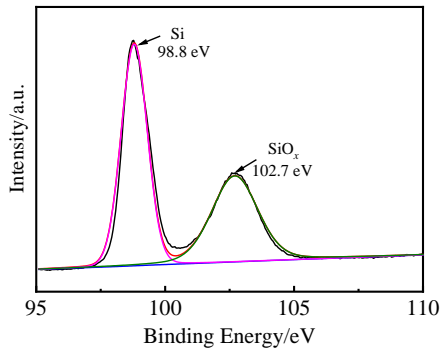


图 8 纳米硅 XPS 拟合图谱

Fig.8 XPS fitting spectra of nanosilicon

为了从多个角度研究所制备的纳米硅电化学性能,对其进行了交流阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)分析,结果如图 9 所示。图中左上插图是交流阻抗谱图的等效电路。其中,  $R_s$  表示电解液电阻,  $R_{ct}$  表示电荷转移电阻,  $CPE1$  表示常相位元件,  $W_1$  表示扩散电阻。图中右下插图是交流阻抗谱图的高频部分放大图。半圆半径的大小与电极的电荷转移阻抗有关,其拟合值为  $51.36 \Omega$ ,相对于用多晶硅直接球磨所制得纳米硅,其值要低<sup>[15]</sup>。但综合来说,由于纳米硅纯度较高,其导电性很差,导致电极的电荷转移阻抗较高,后期可以通过对纳米硅进行高导电性元素掺杂改性,提升其导电性。

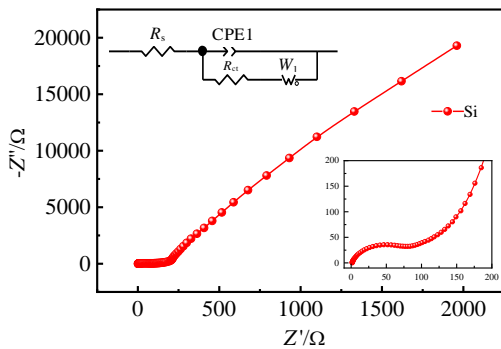


图 9 纳米硅的交流阻抗谱 (EIS)

Fig.9 EIS curves of nanosilicon

### 3 结 论

1) 利用高能电子束在真空环境下对多晶硅加热蒸发后可实现硅的线型生长、成束的可控沉积,对沉积硅破碎和高能球磨可制得窄尺寸分布、形貌一致性强的纳米硅颗粒,纳米硅线径在  $40 \text{ nm}$  左右。

2) 所制得的纳米硅纯度在  $99.96\%$  以上,在此纯度下首次放电比容量可达  $1292.4 \text{ mAh/g}$ ,说明纳米硅颗

粒具有一定的嵌锂能力。

3) CV 曲线表明,所制得的纳米硅颗粒具有较低的嵌锂电位,在  $0.2 \text{ V}$  以下。在  $0.7 \text{ V}$  附近出现了 1 个相对较窄和强的峰,说明电极材料表面纳米硅活性较强。3 次循环后硅负极电化学活性逐渐消失。EIS 谱图表明,所制得的纳米硅颗粒相较于用多晶硅直接球磨制得纳米硅颗粒,电荷转移阻抗要低,拟合值为  $51.36 \Omega$ 。

### 参考文献 References

- [1] Li Min, Hou Xianhua, Sha Yujing *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 248: 721
- [2] Kwon M J, Maniyazagan M, Yang H W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 842: 155 900
- [3] Xu Zhenglong, Liu Xianming, Luo Yongsong *et al. Progress in Materials Science*[J], 2017, 90: 1
- [4] Zuo Daxian, Tian Guanglei, Li Xiang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 706: 24
- [5] Wang Liangbiao, Zhang Kailong, Pan Honglin *et al. Nanoscale* [J], 2018, 10(40): 18 936
- [6] Wan Xiaohan, Tang Zehua, Chen Jiale *et al. Chemistry Letters*[J], 2019, 48(12): 1547
- [7] Pham Tuyet Nhung, Jaewook Ko, Bui Vu Khac Hoang *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 532: 147 435
- [8] Obrovac M N, Christensen L, Le D B *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(9): 849
- [9] Wang Mingshan, Wang Guoliang, Wang Shuai *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 356: 895
- [10] Zhang Hui, Zhang Xiaofeng, Jin Hong *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 360: 974
- [11] Zhou Nan, Wu Yufan, Li Yiran *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 500: 144 026
- [12] Ge Mingyuan, Lu Yunhao, Ercius Peter *et al. Nano Letters*[J], 2014, 14(1): 261
- [13] Zhu Bin, Jin Yan, Tan Yingling *et al. Nano Letters*[J], 2015, 15(9): 5750
- [14] Abel Paul R, Lin Yongmao, Celio Hugo *et al. ACS Nano*[J], 2012, 6(3): 2506
- [15] Leblanc Dominic, Hovington Pierre, Kim Chisu *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 299: 529
- [16] Graetz J, Ahn C C, Yazami R *et al. Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2003, 6(9): 194
- [17] Zhang X W, Patil P K, Wang C S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2004, 125(2): 206
- [18] Wu Yen Jun, Chen Yu An, Huang Chun Lung *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 400: 125 958

- [19] Zaghbi K, Charest P, Dontigny M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(24): 8280
- [20] Nakaso K, Han B, Ahn K H *et al. Journal of Aerosol Science*[J], 2003, 34(7): 869
- [21] Huang Weiqi, Liu Shirong, Huang Zhongmei *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5: 16 682
- [22] Wan Xiaohan, Fan Yakun, Ma Wenhui *et al. Materials Letters*[J], 2018, 220: 144
- [23] Jia Guobin(贾国斌), Yin Zhongrong(尹中荣). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 113
- [24] Ren Dechun(任德春), Zhang Huibo(张慧博), Li Shujun(李述军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3218
- [25] Li Zhen(李 振), Zhang Zhenzhong(张振忠), Geng Zhipeng(耿志鹏) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2018, 38(6): 494
- [26] Wang Weixiang(王卫乡), Liu Songhao(刘颂豪), Mei Yanbiao(梅宴标) *et al. Applied Laser*(应用激光)[J], 1995, 15: 8
- [27] Tang Hong, Tu Jiangping, Liu Xiayuan *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(16): 5834
- [28] Goriparti Subrahmanyam, Miele Ermanno, Angelis Francesco De *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 257: 421
- [29] Gu Jingwei, Zeng Ying, Feng Xiaofang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 662: 185
- [30] Chen Shuangqiang, Shen Laifa, Aken Peter *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29 (21): 1 605 650
- [31] Limthongkul P, Jang Y I, Dudney N J *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51(4): 1103
- [32] Zhang Yichi, You Ya, Xin Sen *et al. Nano Energy*[J], 2016, 25: 120
- [33] Li Jing, Dahn J R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(3): 156

## Controllable and Large-Scale Preparation of High-Purity Nano-Silicon and Its Electrochemical Performance

Zhang Dianping<sup>1,2</sup>, Li Jin<sup>1</sup>, Su Shaopeng<sup>1</sup>, Li Yang<sup>1</sup>

(1. Ningxia Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Yinchuan 750021, China)

(2. School of Mechanical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Silicon (Si) has become one of the hot spots in the research of anode materials in lithium-ion batteries (LIBs) for its highest lithium intercalation capacity among known elements. However, the large volume expansion (~300%) of Si due to the lithium intercalation restricts its application in LIBs. Nano-crystallized is an effective solution to resolve the volume expansion. In this study, nano-Si which can be used for high energy storage lithium-ion battery was prepared from metallurgical Si by two steps method of high-energy electron beam evaporation and deposition and mechanical grinding. According to scanning electron microscopy (SEM) observation, the molten Si deposits into Si nanofibers with a linear diameter of about 40 nm after evaporation under the action of high-energy electron beam, and then the nanofibers gather into Si nanobundles. And the size distribution of nano-Si particles is uniform after mechanical grinding. The results of electrochemical tests show that the first reversible capacity is 1292.4 mAh/g, and the charge transfer impedance fitting value is 51.36  $\Omega$ , under the condition of the nano-Si purity reaches more than 99.96% and the discharge density is 100 mA/g. The experimental result indicates that this method can be applied to the controllable and large-scale preparation of nano-Si, and has certain guiding significance for Si in the future industrial production of LIBs.

**Key words:** nano-silicon; scalable; preparation; electrochemical performance

---

Corresponding author: Li Jin, Ph. D., Professor, Ningxia Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Yinchuan 750021, P. R. China, Tel: 0086-951-2062002, E-mail: li-jin@163.com