

DOI:10.13228/j.boyuan.issn1005-8192.2019026

粉末非晶硅制备及其气体氢化和 电化学储氢性能研究

杨倩¹, 罗永春^{1,2}, 张海民¹, 尤超¹, 杨淞婷¹

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学有色金属先进加工与
再利用省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 以 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 为原料采用化学去锂化法制备了具有层状结构的非晶硅 ($\alpha\text{-Si}$) 粉体并对 $\alpha\text{-Si}$ 进行球磨改性, 研究了改性前后 $\alpha\text{-Si}$ 在 H_2 中的氢化行为以及氢化处理对 $\alpha\text{-Si}$ 电极在质子传导离子液体中的电化学储氢性能影响。研究表明, 球磨能明显减小 $\alpha\text{-Si}$ 粉体的颗粒尺寸, 但易引入 Fe 和 Cr 金属杂质并形成 Fe_2Si 与 CrSi_2 。氢化时 $\alpha\text{-Si}$ 逐渐发生晶化, 当氢化时间不少于 8 h 时, $\alpha\text{-Si}$ 基本完全晶化, 氢化后的 SiH_x 结构由 SiH 、 SiH_2 和 SiH_3 三种成键模式组成。球磨改性有助于增加 $\alpha\text{-Si}$ 的初始吸氢量, 随氢化时间延长, $\alpha\text{-Si}$ 的吸氢量逐渐增大, 其中经球磨和氢化 2、5、8 和 58 h 后的 $\alpha\text{-Si}$ 吸氢量分别达到 (质量分数) 0.38%、0.76%、0.91% 和 3.8%, 其吸氢速率比较缓慢。 $\alpha\text{-Si}$ 电极在质子型离子液体中具有电化学吸放氢反应活性, 但其放电容量偏低 (42~163 mAh/g), 其中球磨和氢化 8 h 的 $\alpha\text{-Si}$ 经 20 次充放电后具有最大放电容量 163 mAh/g。球磨改性和适当的氢化处理 (8 h) 有利于提高 $\alpha\text{-Si}$ 电极的放电容量。

关键词: 粉末非晶硅; 气体氢化行为; 质子型离子液体电解质; 电化学储氢性能

文献标志码: A **文章编号:** 1005-8192(2020)02-0044-09

Preparation of amorphous silicon powder and its hydrogenation and electrochemical hydrogen storage properties

YANG Qian¹, LUO Yong-chun^{1,2}, ZHANG Hai-min¹,
YOU Chao¹, YANG Song-ting¹

(1. Department of Materials Science and Engineer, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050,
Gansu, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: Amorphous silicon ($\alpha\text{-Si}$) powder with layered structure was prepared by chemical delithiation from $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ compounds and the ball milling modification of $\alpha\text{-Si}$ was carried out subsequently. The hydrogenation behavior of the $\alpha\text{-Si}$ before and after modification in H_2 and the effect of hydrogenation treatment on the electrochemical hydrogen storage performance of the $\alpha\text{-Si}$ electrode in proton conducting ionic liquid were investigated. The results showed that ball milling could obviously reduce the particle size of $\alpha\text{-Si}$, but it introduced Fe, Cr impurities and formed Fe_2Si and CrSi_2 . Crystallization of $\alpha\text{-Si}$ occurred gradually during hydrogenation and $\alpha\text{-Si}$ were completely crystallized when the hydrogenation time was more than 8 h. The structure of SiH_x were composed of SiH , SiH_2 and SiH_3 . Ball milling contributed to increase the initial hydrogen absorption of $\alpha\text{-Si}$ and the hydrogen absorption increased gradually with the hydrogenation time prolonged, while the hydrogen

作者简介: 杨倩 (1995—), 女, 硕士生; **E-mail:** yangqq612@163.com; **收稿日期:** 2019-05-13

通讯作者: 罗永春 (1964—), 男, 博士, 教授; **E-mail:** luoyc@lut.cn

absorption of α -Si for 2, 5, 8 and 58 h were 0.38wt%, 0.76wt%, 0.91wt% and 3.8wt%, respectively, but the rate of hydrogen absorption in later stage were relatively slow. There were electrochemical hydrogen absorption and desorption activity for α -Si electrode in proton conducting ionic liquid, but its discharge capacity were relatively low (42-163mAh/g), which the α -Si with ball milling and hydrogenation for 8 h had the maximum discharge capacity 163mAh/g after 20 cycles. Ball milling modification and proper hydrogenating treatment (8 h) were favorable to improve the discharge capacity of α -Si electrode.

Key words: amorphous silicon powder; gas hydrogenation behavior; protic ionic liquid electrolyte; electrochemical hydrogen storage property

Ni-MH 电池具有优良的功率特性、单位体积能量密度和安全性,但因其开路电压受限于碱性水系电解质较窄的电化学窗口(水分解理论电压 1.23 V),使其单位质量能量密度相对锂离子电池较低,同时储氢合金电极在 KOH 电解液中因腐蚀性较大导致循环稳定性较差^[1-3]。因此,寻找一种具有较宽电化学窗口与腐蚀性小的新型电解质以及与之匹配的高容量电极材料是解决上述问题的有效途径。

硅与氢可形成多种硅氢化合物,理论上 SiH_x 体系中最大含氢量(质量分数)分别为 3.44% (SiH)、6.66% (SiH_2)、9.67% (SiH_3)。已有研究表明,非晶硅、硅纳米颗粒和多孔硅等均具有高的储氢容量^[4-7]。Yasaman 等^[8]研究了 p 型多孔硅与 Pd 和石墨烯复合的复合电极在 3M H_2SO_4 中的电化学储氢性能,获得了 546mAh/g 的放电容量。尽管硅基材料具有高的储氢量,但由于易与水系碱液发生反应,不宜作为碱性溶液环境下的 Ni-MH 电池负极材料。因此,选择非水电解质代替水系酸或碱电解质成为开发高能量密度镍氢电池所必须面临的重要问题之一。离子液体(ILS)具有电化学窗口宽、性能稳定和安全性好的优势,在有机合成、电催化制氢和新型化学电源等领域有广泛的应用^[9-12]。质子型离子液体由质子(给体和受体)组成氢键网络,较弱的氢键结构可使质子以跳跃形式通过氢键网络进行跃迁迁移^[13],因此质子型离子液体能够为镍氢电池提供 H^+ 并作为其电解质。2016 年, Tiejun Meng^[14]等首次采用质子型 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EMIMAc)离子液体(Ac-作为质子受体)与醋酸(质子给体)组成混合电解质,分别通过 PECVD 和 PVD 气相反应沉积制备 n 型非晶硅薄膜(α -Si:H),研究了氢化非晶硅薄膜电极在质子型离子液体中的电化学性能。结果表明,非晶硅薄膜电极的放电容量高达 3635mAh/g,是传统储氢合金电极放电容量的 10 倍左右,这一结果为探索新

型高能量密度的镍氢电池提供了新的思路。但采用气相沉积法制备非晶硅薄膜不仅效率低且成本较高,且所采用的 SiH_4 具有可燃性和毒性,这不利于硅材料在电池中的应用。基于上述非晶硅优良的电化学储氢性能以及为降低非晶硅电极的制备成本,本文以 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 合金为前驱体,采用在乙醇中用超声辅助化学去锂化法制备出非晶硅(α -Si)粉体,研究了球磨改性后非晶硅的气体氢化行为以及氢化处理对非晶硅在质子型离子液体中电化学储氢性能的影响。

1 试验方法

本试验采用化学去锂化法制备 α -Si 粉体。将购置的 1g $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 合金粉与 120 mL 无水乙醇置于氩气保护的三颈烧瓶中,在磁力搅拌条件下反应 12 h。待反应完成后,将得到的溶液用蒸馏水和 1 mol/L 的盐酸进行清洗过滤,清洗至滤液的 pH 值在 7 附近即可。将得到的粉体置于真空管式炉中加热至 120℃,干燥 3 h 后随炉冷却至室温,即可得到 α -Si 粉体。采用 GM-3B 高能振动球磨机在抽真空及氩气保护下对 α -Si 球磨 4 h,球料比为 10:1;将球磨前后的 α -Si 粉体用 HF 溶液刻蚀以去除表面氧化物,随后用蒸馏水清洗,最后将其真空干燥后备用。采用 Seivert 型气体储氢装置(H-Sorb 2600)对球磨前后的 α -Si 进行氢化,氢气纯度为 99.999%(质量分数),氢化压力和温度分别为 6 MPa 与 500℃。

用 Bruker D8 Advance 型 XRD 衍射仪分析所制备样品的结构,结合 Jade6.0 软件对 XRD 衍射谱进行物相检索。采用 JSM6700F 型场发射 SEM 电镜和 EDS 能谱仪观察分析试样的表面形貌和化学组成。用 JEM2010 型透射电子显微镜分析非晶硅的微结构。采用 Horbia 共聚焦显微拉曼和 Bruker Vertex70 型红外谱仪分析非晶硅氢化前后的 Si-H 键合结构变化。用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪对非晶硅粉体表面的元素组成和价态进行分析。

将 α -Si、乙炔黑和 PTFE 乳液按 8 : 1 : 1 比例混合均匀后涂覆在泡沫镍基底上,在 80 °C 下真空干燥 24 h 后冷却至室温取出,将其冲压成直径为 12 mm 的圆片后在压片机上压实得到负极薄片,正极采用烧结 Ni(OH)₂,采用质子型 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 (EMIMAc) 离子液体 (质子受体) 与醋酸 (质子给体) 组成混合电解质。在手套箱中依次将负极、无纺布隔膜和正极置入 Swagelok 型电池中进行装配,随后滴入适量电解液后密封电池。利用 CT2001A 型蓝电电池测试仪对电池进行充放电测试,充放电电流密度为 200 mA/g,充电容量为 1200 mAh/g,截止电压为 0.2 V。采用 CHI660e 型电化学工作站对三电极 Swagelok 电池进行循环伏安测试,电位扫描速度分别为 10、30、50 和 100 mV/s,电位扫描区间为 -1.7~0.4 V,参比电极采用美国创新仪器公司生产的 LF-1 型 Ag/AgCl 参比电极,其相对于标准氢电极的标准电极电位为 0.242 V。

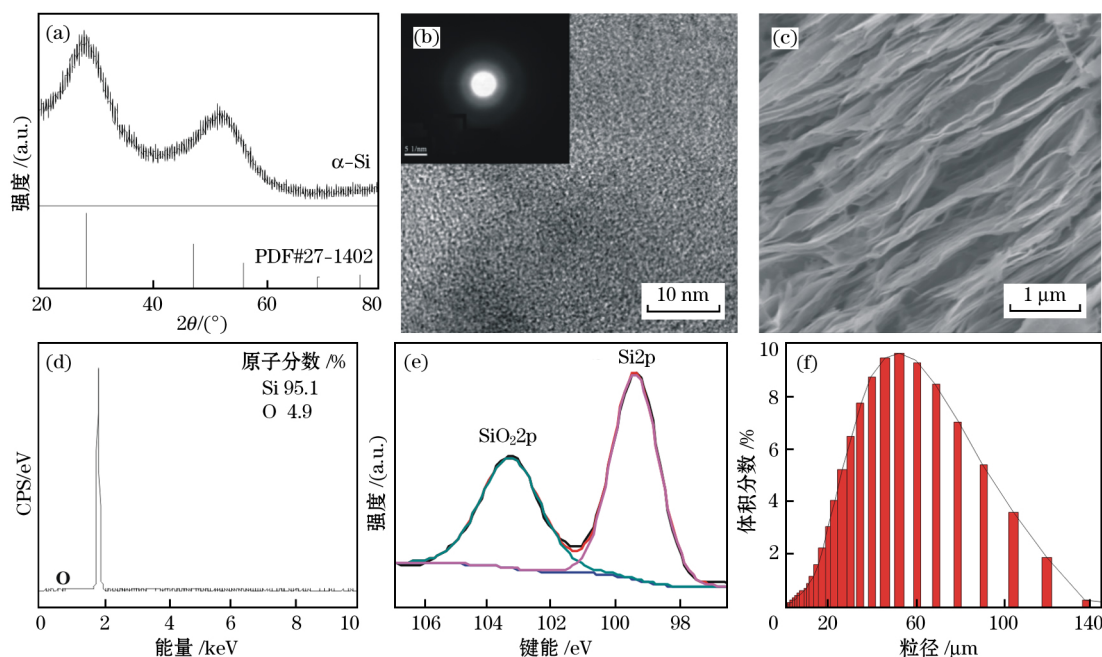
2 结果与讨论

2.1 球磨前后非晶硅的微观形貌和结构

图 1 为化学去锂化法制备 α -Si 粉体的结构、微观形貌及成分组成。结果表明,图 1(a) 中 XRD 谱在 $2\theta=28^\circ、52^\circ$ 附近出现两个典型的非晶漫散峰,对应图 1(b) 的电子衍射呈非晶态衍射晕环,其 TEM

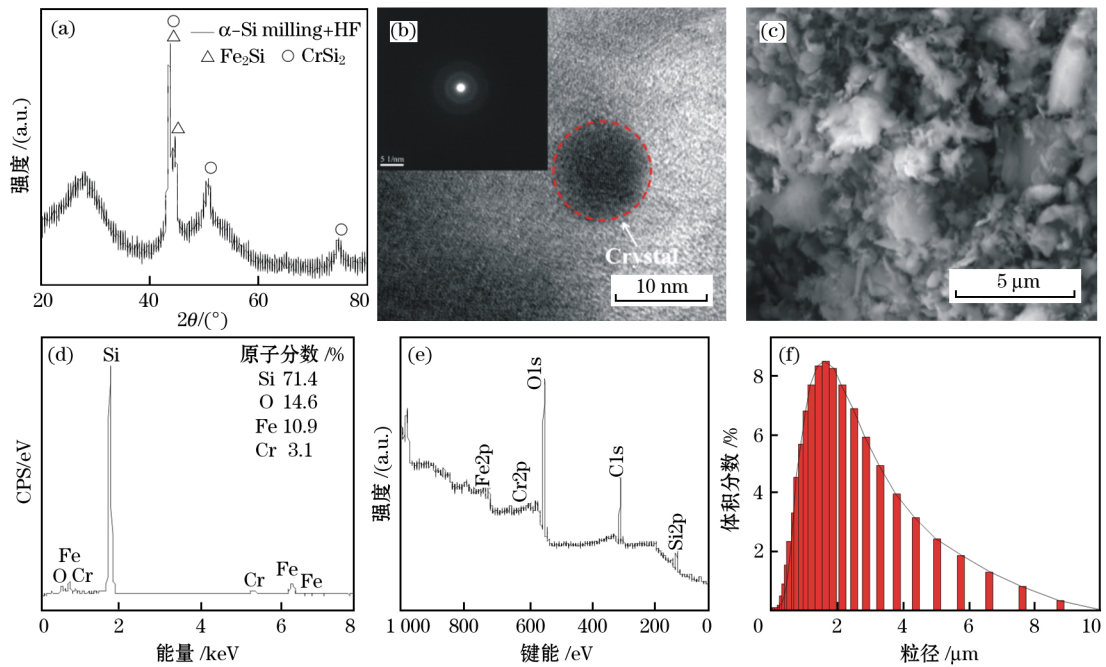
高分辨像中硅原子排列杂乱无序,表明用化学去锂化法得到了非晶硅。图 1(c) 结果表明, α -Si 粉体表面呈层状结构特征,层间间隙较小且不均匀,最大层间距约为 600 nm。EDS 能谱和 XPS 分析表明, α -Si 中的氧原子分数约为 5%,XPS 谱中除 Si2p 峰外,还存在 C1s 和 O1s 峰,其中少量的氧与碳主要来源于样品表面对空气的吸附及表面 Si 的氧化。图 1(f) 为 α -Si 粉体的粒径分布曲线,测试结果表明, α -Si 粉体的统计中值粒径为 37.26 μm ,最大粒径达 140 μm 。

图 2(a)~(f) 为 α -Si 粉体经球磨处理后的微观结构与组织形貌。由图 2(a)、(b) 可知,与球磨前相比,球磨产物的 XRD 谱中出现了新的晶体衍射峰。EDS 及 XPS 分析表明,球磨后的 α -Si 中含有 O、Fe 和 Cr 元素,这是由于高速球磨时不锈钢球磨罐内壁及磨球中的 Fe、Cr 元素引入非晶硅导致的。通过 Jade6.0 软件对 XRD 图谱进行物相检索,发现图 2(a) 中的衍射峰与 Fe₂Si 及 CrSi₂ 的标准 PDF 卡片对应良好,说明球磨时 α -Si 与 Fe、Cr 反应形成了 Fe₂Si 和 CrSi₂ 化合物。图 2(c)、(f) 分别为球磨后 α -Si 表面形貌的 SEM 图及其粒径分布曲线,与球磨前相比,球磨后的 α -Si 中层状结构基本消失,呈现出小颗粒与碎片状聚集体且团聚较为严重,其粒径分布范围为 0.02~8.5 μm ,统计中值粒径为



(a) XRD; (b) TEM; (c) SEM; (d) EDS; (e) XPS; (f) 粒径分布曲线。

图 1 化学去锂化法制备 α -Si 粉体的微观结构、组织形貌与成分以及粒径分布
 (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
 Fig 1 Microstructure, morphology, composition and partial size of the amorphous silicon prepared by chemical delithiation



(a) XRD; (b) TEM; (c) SEM; (d) EDS; (e) XPS; (f) 粒径分布曲线。

图 2 球磨处理后 α-Si 的微观结构、组织形貌与成分以及粒径分布

Fig 2 Microstructure, morphology, composition and partial size of the amorphous silicon obtained by ball milling treatment

1. 589 μm, 可见球磨后的 α-Si 粉体粒径明显减小。

2.2 非晶硅的气体氢化行为和 Raman 与 FTIR 分析

图 3 为球磨处理前后 α-Si 经首次氢化不同时间的吸氢曲线。由图 3 可知, 初始氢化 2~3 min 时, 所有试样的吸氢速率均较快, 此时未球磨 α-Si 的吸氢量为 0.08% (质量分数), 而球磨后 α-Si 的吸氢量增加至 0.15% (质量分数), 表明球磨改性和粒径减小有助于增加 α-Si 的初始吸氢量。初始氢化时, α-Si 的吸氢速率较快可能与初始反应时氢气在 Si 表面

的吸附行为有关, 由于 500 °C 时的热激活及氢压较高, H₂ 分子易解离成 H 原子并与 α-Si 表面悬挂键结合, 导致 α-Si 表面氢吸附加快。随氢化时间延长, 吸氢量逐渐增大, 其中未球磨 α-Si 氢化 2 h 后吸氢量达到 0.36% (质量分数), 球磨后 α-Si 经氢化 2、5、8 和 58 h 后的吸氢量分别为 0.38%、0.76%、0.91% 和 3.81% (质量分数), 但其平均吸氢速率比较缓慢。

图 4 为球磨后的 α-Si 经氢化不同时间的 XRD

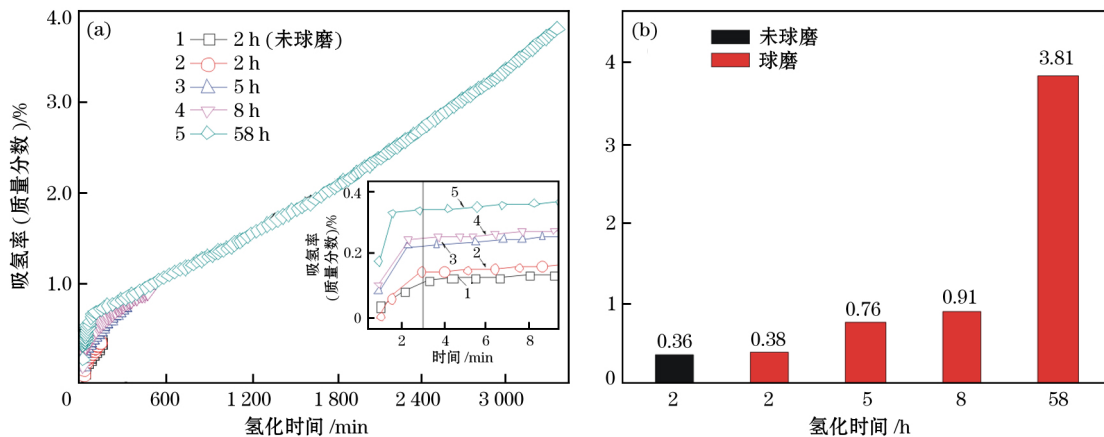


图 3 球磨处理前后的 α-Si 经氢化不同时间的吸氢曲线 (a) 和储氢容量 (b)

Fig 3 Hydrogen absorption curve (a) and the hydrogen storage capacity (b), of the amorphous silicon before and after the ball milling treatment by different hydrogenated time

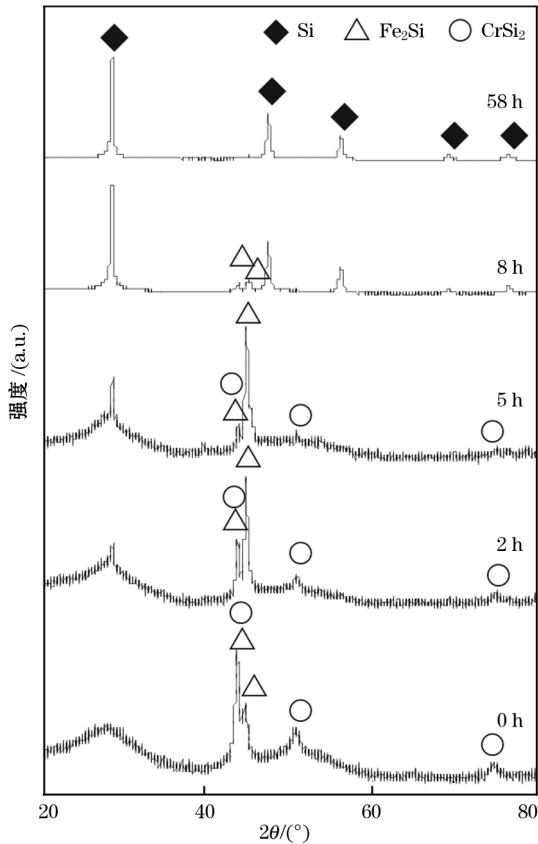
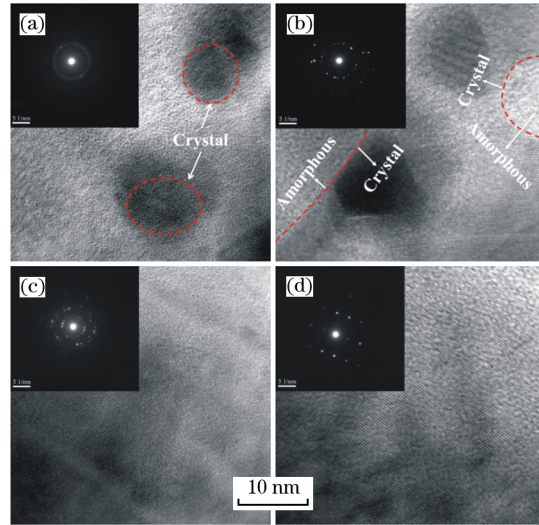


图 4 球磨后 α -Si 氢化处理时间时的 XRD 图谱

Fig 4 XRD spectrum of the ball-milling amorphous silicon by different hydrogenated time

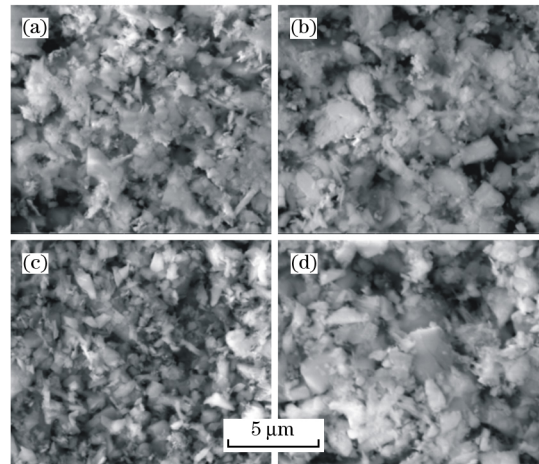
图谱。由图 4 可知,与未氢化的 α -Si 相比,当氢化时间不少于 2 h 时,氢化后 α -Si 在衍射角 $2\theta = 28^\circ$ 附近开始出现 Si 晶体衍射峰,说明 α -Si 开始发生晶化。图 5 为氢化不同时间 α -Si 的 TEM 高分辨及区域电子衍射图。由图 5 可知,氢化 2 h 时 α -Si 中浅色基体的原子排列仍杂乱无序,而在几个纳米尺度的深色区域中出现原子有序排列,其电子衍射呈现出微弱的衍射环花样,结合图 4 推测该深色区域可能是初始晶化的 α -Si;氢化 5 h 时, α -Si 中的原子排列有序区域增多,电子衍射斑点逐渐明显,说明 α -Si 已部分晶化;氢化 8 h 时,其 XRD 谱中的非晶漫散峰基本消失,电子衍射已形成明显的衍射环,说明 α -Si 基本完全晶化并形成了纳米晶组织;氢化 58 h 后, α -Si 的电子衍射变为单晶式的二维衍射斑点,这表明此时 α -Si 已完全晶化且其晶粒明显长大。氢化后 α -Si 试样表面形貌如图 6 所示,可以看出,氢化后的 α -Si 粉末形状不规则,但表面光滑,颗粒团聚较为严重,随氢化时间增加,粉末颗粒间有烧结和长大的倾向。



(a) 2 h; (b) 5 h; (c) 8 h; (d) 58 h.

图 5 球磨后 α -Si 经不同氢化处理时间时的高分辨 TEM 图

Fig 5 HRTEM of the ball-milling amorphous silicon by different hydrogenated time



(a) 2 h; (b) 5 h; (c) 8 h; (d) 58 h.

图 6 氢化处理不同时间后 α -Si 的 SEM 图

Fig 6 SEM of the amorphous silicon by different hydrogenated time

图 7 为 α -Si 试样经氢化后的 Raman 谱。 α -Si 的典型标识峰通常是位于 480 cm^{-1} 附近的散射峰 TO(横向光学振动模式),它反映了非晶网络结构中几个原子距离范围内的短程序,当短程有序程度提高时,TO 峰的峰宽变窄,且向高波数峰位方向移动^[15],而晶体硅则在 520 cm^{-1} 处出现 TO 峰^[16]。由图 7 可知,未氢化处理时, α -Si 的 TO 峰位于 483 cm^{-1} ,基本符合 α -Si 的标识峰位,经球磨和氢化 2、5、8 及 58 h 后, α -Si 的 TO 散射峰分别位于 490 cm^{-1} 、 495 cm^{-1} 、 498 cm^{-1} 和 502 cm^{-1} 处,随着氢化时间的增加,TO 峰向高波数峰位方向移动,且峰宽变窄,表明 α -Si 的短程有序程度提高,晶化程度增加。

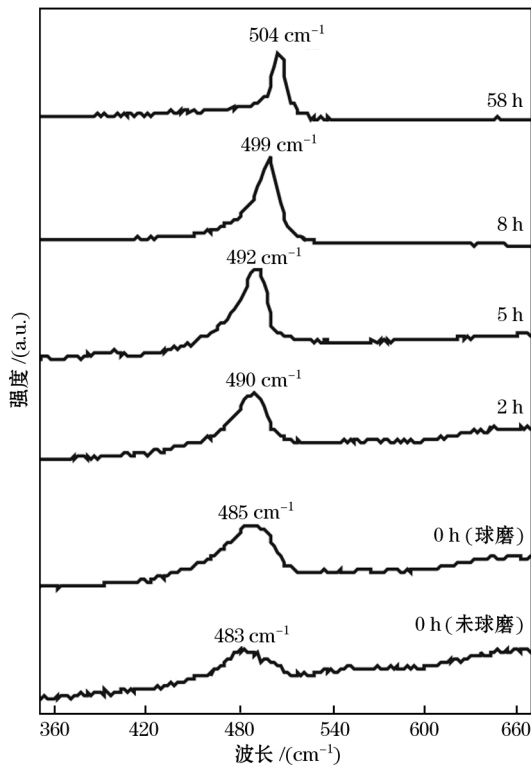


图 7 球磨前后的 α -Si 经不同氢化处理时间的 Raman 图谱

Fig 7 Raman spectrum of the amorphous silicon before and after the ball milling treatment by different hydrogenated time

492、499 和 504 cm^{-1} 处,其峰位向高波数方向移动且峰宽依次减小,这说明在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氢化条件下,增加氢化时间有利于提高非晶硅网络结构的短程有序性。研究表明,氧原子的存在可使硅表面的硅原子偏离原来位置,从而引起键角变化,导致 α -Si 的 TO 峰位处于 $490\sim 510\text{ cm}^{-1}$ 之间^[17]。随氢化时间增加, α -Si 的 Raman 谱峰位由 485 cm^{-1} 逐渐向 504 cm^{-1} 大波数方向移动,这说明氢化后的 α -Si 发生了部分氧化。

Fourier 红外透射 (FTIR) 谱是目前研究氢化非晶硅薄膜中氢含量及硅-氢键合模式最有效的方法之一。Si-H 键合模式主要有:一氢硅 (SiH)、二氢硅 (SiH_2)、三氢硅 (SiH_3) 和二氢硅链 ($(\text{SiH}_2)_n$),这些键合模式所对应的红外吸收落在 $500\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 区域,其中 SiH、 SiH_2 、 $(\text{SiH}_2)_n$ 和 SiH_3 的伸展振动模对应的红外吸收峰中心分别在 2000 、 2090 、 $2090\sim 2100$ 和 2140 cm^{-1} ,它们的摇摆振动模对应的红外吸收峰都在 $630\sim 640\text{ cm}^{-1}$ 范围内, SiH_2 和 $(\text{SiH}_2)_n$

的弯曲振动模分别对应峰位在 880 和 890 cm^{-1} 的红外吸收,而 845 cm^{-1} 处的吸收几乎完全由 $(\text{SiH}_2)_n$ 的摇摆振动模所引起^[18]。图 8 为球磨前后的 α -Si 及其氢化处理不同时间的 FTIR 图谱。由图可知, 630 cm^{-1} 处的红外吸收峰对应 SiH、 SiH_2 、 SiH_3 以及 $(\text{SiH}_2)_n$ 的摇摆振动模的共同吸收峰,代表了各种 Si-H 键摇摆振动强度的总和;在 860 cm^{-1} 附近出现单峰,其对应于 SiH_3 的弯曲振动模。在 2000 和 2100 cm^{-1} 峰位附近均未出现与 Si-H 和 $(\text{SiH}_2)_n$ 伸缩振动模有关的红外吸收峰^[19],在 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内也未观察到双峰吸收带,说明 α -Si 试样中不含有二氢硅链 $(\text{SiH}_2)_n$ 聚合物。以上分析表明,球磨前后的 α -Si 经氢化后形成的 SiH_x 结构均由 SiH、 SiH_2 和 SiH_3 三种成键模式组成。

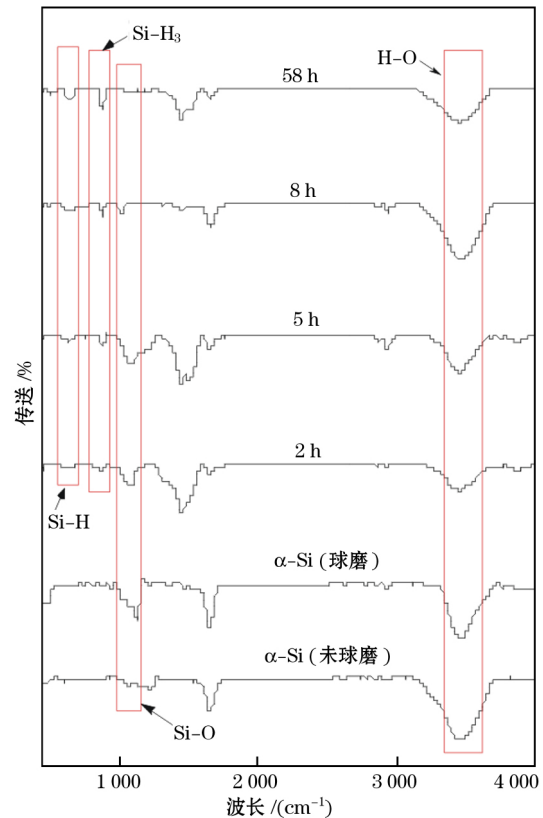


图 8 球磨前后的 α -Si 经不同氢化处理时间后 FTIR 图谱

Fig 8 FTIR of the amorphous silicon before and after the ball milling treatment by different hydrogenated time

2.3 氢化非晶硅的电化学性能

图 9 为 α -Si 电极在质子型离子液体电解质中的充放电电压及循环曲线。由图 9(a)可知,所有 α -Si

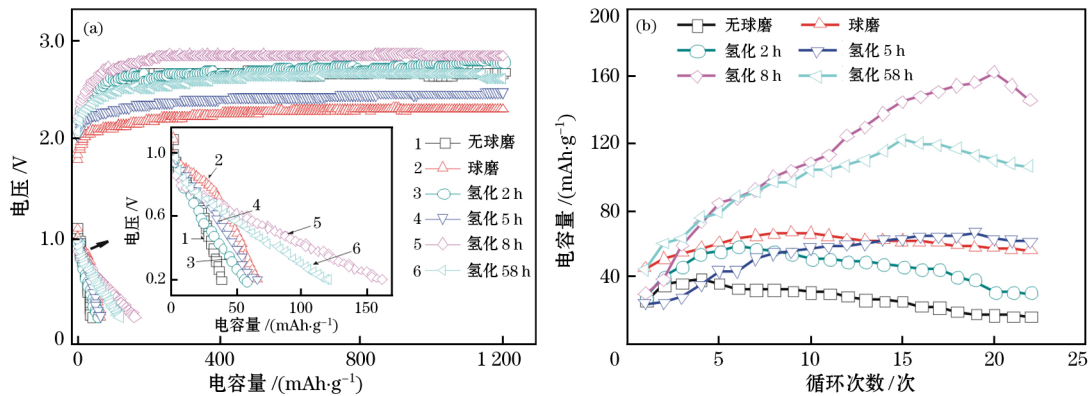


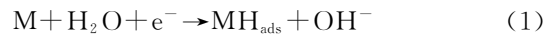
图 9 氢化处理前后 α -Si 电极在质子型离子液体中的充放电曲线 (a) 和循环曲线 (b)

Fig 9 Charge-discharge curve (a) and cyclic curve (b) of the silicon electrode before and after hydrogenation treatment in protic ionic liquid electrolyte

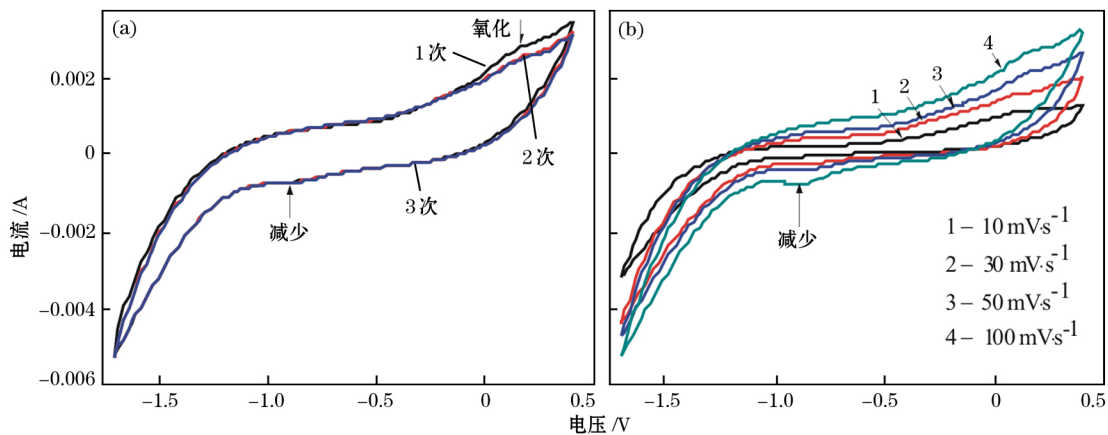
电极的充电平台电压范围为 2.3~2.85 V,表现出较高的充电过电位和极化,且无明显的放电平台,其中经球磨但未氢化处理的 α -Si 的充电电压相对较低。图 9(b) 表明, α -Si 电极的首次放电容量均低于 42.0 mAh/g,随充放电活化次数增加,电极放电容量逐渐增加,其中原始去锂化 α -Si 试样的最大放电容量最低(38.0 mAh/g),球磨后但未氢化处理的 α -Si 其最大放电容量为 66.0 mAh/g,当 α -Si 经氢化处理 2、5、8 和 58 h 后,其最大放电容量分别达到 57.9、66.4、162.5 和 121.9 mAh/g。上述结果表明,通过球磨减小试样粒径以及适当氢化处理(8 h)均有利于提高 α -Si 的放电容量,其中氢化处理的影响更为明显。

图 10 为球磨和氢化处理 8 h 的 α -Si 在质子型离子液体电解质中的循环伏安曲线。结果表明,在一

0.9 V(vs. Ag/AgCl)处出现一还原峰,其对应 H^+ 的还原以及 H 在 α -Si 表面的吸附与吸收;而在 +0.2 V(vs. Ag/AgCl)附近观察到一氧化峰,随扫描速率增加,阳极峰峰值电流逐渐增加,峰值电位向正方向偏移,说明 α -Si 电极在电极-质子型离子液体电解质界面处发生了氢原子的吸附还原与氧化解吸反应,具有电化学吸放氢反应活性。在水系碱性溶液中,金属氢化物电极反应如下:



由于金属氢化物电极在 6M KOH 水溶液中的吸氢峰接近析氢电位阈值,所以两者在 CV 曲线上因重叠而无法区分^[20-21]。与金属氢化物电极在碱性水溶液中的典型 CV 曲线不同,离子液体中的吸氢电位与电解质的还原约有 0.3 V 的电位差^[14]。若 α -

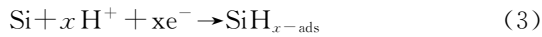


(a) 扫速为 50 mV/s; (b) 不同扫速。

图 10 球磨和氢化 8 h 的 α -Si 电极在质子型离子液体电解质中的循环伏安曲线

Fig 10 Cyclic voltammetry curves of the amorphous silicon electrode by ball milling and 8 h hydrogenation in protic ionic liquid electrolyte

Si 电极在质子型离子液体中按以下反应进行:



当 Si 电极充电时,离子液体中键合较弱的氢被还原和吸附于 Si 电极表面,随后吸附氢原子转变为吸收氢原子,再通过扩散进入 Si 体相的晶格中,前者为电荷传输过程,后者则为氢原子扩散过程;当放电时, Si 中的氢扩散至阳极与溶液界面处发生氧化与解吸。

由上述 α -Si 电极电化学吸放氢反应的特点可知,粉体 α -Si 虽然在质子型离子液体中具有电化学吸放氢反应活性,但与文献[14]中报道的具有超高电容量的 n 型非晶硅薄膜电极相比,粉体 α -Si 电极的库伦效率和放电容量偏低,这可能与以下因素有关:研究表明,氢在无序非晶硅中的扩散系数约为 $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ [22],该值明显小于典型储氢合金中氢的扩散系数($\sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)[23],因此,进一步减小 α -Si 的颗粒尺寸有利于氢的快速扩散。本试验中的球磨改性虽在一定程度上减小了 α -Si 的颗粒尺寸,但球磨时 α -Si 发生的杂质污染与氧化导致其表面析/吸氢催化活性明显下降。其次,本征非晶硅的导电性一般比掺杂 B、P 元素的 n 或 p 型非晶硅低 4~6 个数量级[24-25],若考虑离子液体与非晶硅电极间的浸润性与相容性,采用常规粘接和压片式方法制备电极会显著减弱电极界面处的电子传输,导致反应时电极发生严重极化。本文及文献[14]研究结果均表明,后氢化处理能有效提升 α -Si 电极的电化学储氢性能,但目前加热氢化时如何影响和促进 α -Si 电化学储氢性能的作用机制尚不清楚。因此,在研究后氢化处理影响机制的基础上,如何提高粉体 α -Si 的导电性以及构筑三维多孔 α -Si 电极以改善离子液体与电极间的浸润性与相容性,以及如何改善质子型离子液体的导电性及氢离子扩散等问题仍需进一步研究。

3 结论

用化学去锂化法制备出非晶硅(α -Si)粉体材料。球磨能明显减小 α -Si 粉体的颗粒尺寸,但球磨时易引入 Fe、Cr 金属杂质并形成 Fe_2Si 和 CrSi_2 。 α -Si 经气体氢化后得到 SiH_x ,由 SiH 、 SiH_2 和 SiH_3 三种成键模式组成;氢化时 α -Si 逐渐发生晶化,当氢化时间不少于 8 h 时, α -Si 基本完全晶化。球磨改性有助于减小粉体的粒径和增加 α -Si 的初始吸氢量,

随氢化时间地延长, α -Si 的吸氢量逐渐增大,其中球磨后的 α -Si 氢化 2、5、8 和 58 h 的最大吸氢量(质量分数)分别为 0.38%、0.76%、0.91% 和 3.8%,但后期平均吸氢速率比较缓慢。粉体 α -Si 电极在质子型离子液体中具有电化学吸放氢反应活性,但其放电容量偏低(42~163 mAh/g),其中球磨和氢化 8 h 的 α -Si 经 20 次充放电后具有最大放电容量 162.5 mAh/g。球磨改性和减小粒径以及适当的氢化处理(8 h)有利于提高 α -Si 电极的放电容量,其中氢化处理的影响更为显著。

参考文献:

- [1] 陈贵贵,周万海,朱丁.先进镍氢电池及其关键电极材料[J].金属功能材料,2017,24(1):4.
- [2] OUYANG L Z, HUANG J L, WANG H, et al. Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017(200): 164.
- [3] Young K H, Nei J. The Current status of hydrogen storage alloy development for electrochemical applications [J]. Materials, 2013, 6(10): 4574.
- [4] Kale P, Gangal A C, Edla R, et al. Investigation of hydrogen storage behavior of silicon nanoparticles [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4): 3741.
- [5] ZHAN C, CHU P K, REN D, et al. Release of hydrogen during transformation from porous silicon to silicon oxide at normal temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(7): 4513.
- [6] Lysenko V, Bidault F, Alekseev S, et al. Study of porous silicon nanostructures as hydrogen reservoirs[J]. Journal of Physical Chemistry: B, 2005(109): 19711.
- [7] Mahdizadeh S J, Goharshadi E K. Hydrogen storage on silicon, carbon, and silicon carbide nanotubes: A combined quantum mechanics and grand canonical monte carlo simulation study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(4): 1719.
- [8] Honarpazhouh Y, Astarai F R, Naderi H R, et al. Electrochemical hydrogen storage in Pd-coated porous silicon/graphene oxide[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(28): 12175.
- [9] LIU H, YU H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35(4): 674.
- [10] WANG X, HAO J. Recent advances in ionic liquid-based electrochemical biosensors[J]. Science Bulletin, 2016, 61(16): 1281.
- [11] Wallace A G, Symes M D. Water-Splitting electrocatalysts synthesized using ionic liquids[J]. Trends in Chemistry, 2019, 1(2): 247.
- [12] GAO X P, Mariani A, Jeong S, et al. Prototype rechargeable magnesium batteries using ionic liquid electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2019(423): 52.

- [13] Kreuer K D, Paddison S J, Spohr E. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4637.
- [14] Meng Tiejun, Young Kwo, Beglau David. Hydrogenated amorphous silicon thin film anode for proton conducting batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016(302): 31.
- [15] Vink R L, Barkema G T, Van d W W F. Raman spectra and structure of amorphous Si[J]. *Physical Review: B*, 2001, 63(11): 1.
- [16] Smit C, Van Swaaij, R A C M M, Donker H, et al. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(5): 3582.
- [17] MA Zhi-xun, LIAO Xian-bo, KONG Guang-lin, et al. Raman research of nano-silicon inlaying the oxidized silicon film [J]. *Science in China: A*, 2000, 30(2): 169.
- [18] Langford A A, Fleet M L, Nelson B P, et al. Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon[J]. *Physical Review: B*, 1992, 45(23): 13367.
- [19] 何剑. 氢化非晶硅薄膜结构及其物理效应[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.
- [20] Tliha M, Mathlouthi H, Khaldi C, et al. Electrochemical properties of the $\text{LaNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.35}$ hydrogen storage alloy[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1391.
- [21] LI X, DONG H, ZHANG A, et al. Electrochemical impedance and cyclic voltammetry characterization of a metal hydride electrode in alkaline electrolytes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 426(1/2): 96.
- [22] Gerke S, Becker H W, Rogalla D, et al. Influence of post-hydrogenation upon electrical, optical and structural properties of hydrogen-less sputter-deposited amorphous silicon [J]. *Thin Solid Films*, 2016(598): 161.
- [23] ZHENG G, Popov B N, White R E. Electrochemical determination of the diffusion coefficient of hydrogen through an $\text{La-Ni}_{4.25}\text{Al}_{0.25}$ electrode in alkaline aqueous solution[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, 142(8): 2695.
- [24] 山秀文, 雷青松, 薛俊明, 等. 射频功率对非晶硅薄膜光电性能的影响[J]. *真空*, 2011, 48(6): 29.
- [25] 朱美芳, 熊绍珍. 太阳能电池基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2014.

工业和信息化部批复组建国家稀土功能材料创新中心

为深入贯彻落实习近平总书记对稀土产业发展的重要指示精神,工业和信息化部积极推动行业创新资源汇聚,加快稀土功能材料领域制造业创新中心建设,日前已批复国瑞科创稀土功能材料有限公司组建国家稀土功能材料创新中心。

国家稀土功能材料创新中心由内蒙古自治区工业和信息化厅、江西省工业和信息化厅共同组织南北稀土骨干企业与高校联合组建,建设方案已经专家论证通过。该创新中心将围绕稀土磁性、发光、催化、合金等功能材料产业和稀土二次资源回收利用等领域,重点攻克高端稀土功能材料设计、加工、制造一体化技术,稀土新材料批量化制备关键技术,前沿稀土新材料开发及应用技术等,打造集关键共性技术研发、中试孵化、测试验证和成果转移转化为一体的新型创新平台,从而加快稀土功能材料领域关键共性技术突破,不断增强产业创新能力,支撑制造强国建设。

国家稀土功能材料创新中心依托公司为国瑞科创稀土功能材料有限公司。近年来,内蒙古自治区工信厅、江西省工信厅分别以轻稀土、中重稀土为主要方向开展了省级制造业创新中心建设,两地强强联合成立了国瑞科创稀土功能材料有限公司。该公司股东单位包括江西理工大学、中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司、江西铜业集团有限公司、中国南方稀土集团有限公司、中国科学院包头稀土研发中心等 16 家行业重点单位。该创新中心后续还将在内蒙古自治区、江西省两地支持下,秉承开放理念,进一步吸纳更多高校、科研院所、企业和社会资本加入,打造开放平台,实现可持续发展。

(中国稀土行业协会撰稿)