

黏土矿物制备硅纳米材料及应用初探

陈情泽^{1,2)}, 朱润良^{1,2)}, 朱建喜^{1,2)}, 何宏平^{1,2,3)}

- 1) 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州地球化学研究所, 广州, 510640;
2) 中国科学院地球科学研究所, 北京, 100029; 3) 中国科学院大学, 北京, 100049

关键词: 黏土矿物; 硅纳米材料; 储锂; 吸附苯

黏土矿物是我国重要的矿产资源,也是储量丰富、廉价易得的天然纳米物质。但目前我国黏土矿物资源利用水平低,产品附加值不高,急需实现黏土矿物高值利用基础理论与关键技术的突破。另一方面,纳米科技的飞速发展使得纳米新材料的开发研制成为各国优先发展的战略方向。然而,纳米材料的制备生产往往工艺复杂、条件严苛,导致许多纳米材料价格昂贵,限制了其规模生产和实际应用,因此开发利用低成本的纳米材料具有重要意义。目前,研究者们多关注黏土矿物的纳微米结构特征及相关应用(如作吸附剂、载体、模板等)(Chen et al., 2017; 朱润良等, 2017; 张晓科等, 2016),对于其元素属性关注相对较少。事实上,黏土矿物是多种元素(如硅、铝等)在自然界的重要载体。因此,如何有机地结合黏土矿物的微观结构特征和元素载体属性,研制新型高效的纳米功能材料,是兼具科学意义和经济价值的重要问题。本研究以不同结构类型的黏土矿物(蒙脱石和坡缕石)为前驱体,采用金属热还原法,开发了硅/碳纳米复合材料和硅/硅氧化物多孔材料;通过现代谱学表征、微区微束分析等多种手段,明确了所得纳米材料的微观结构、化学组成和表面形貌,并阐述了相应纳米材料的制备原理;在此基础上,以储锂和吸附苯性能来评估材料的性能,探索了所得硅纳米材料在能源和环境领域的应用。

1 蒙脱石制备硅/碳纳米复合材料

1.1 硅/碳纳米复合材料的制备、结构与形貌

本部分工作以吸附染料后的有机蒙脱石为前驱体,首先通过高温碳化将蒙脱石层间的染料原位转化成氮掺杂类石墨烯片层,然后采用低温铝热还原蒙脱石,制备硅/氮掺杂类石墨烯复合材料。同时,以原始蒙脱石为前驱体制备不含碳的硅作为对比样,分析硅/碳纳米复合材料的制备机理:碳化过程中生成的碳片层在铝热还原过程中一方面作为模板,诱导硅纳米晶长成板层状结构,另一方面作为屏障,隔离新生成的硅纳米晶,防止其团聚。结构和形貌表征结果显示,所得复合材料具有较大的比表面积(153 m²/g)和多级孔结构(微孔、介孔和大孔),呈现出氮掺杂类石墨烯碳片层包裹纳米硅的板层状形貌。

1.2 硅/碳纳米复合材料的储锂性能

电化学性能表征结果显示,硅/碳纳米复合材料具有优异的电化学储锂性能(包括良好倍率性能和稳定循环性能),在大电流密度 1.0 A/g 下循环 240 圈后,比容量仍保持 1138 mAh/g,远大于纯硅的比容量(468 mAh/g)。其良好的电化学性能可归因于以下几方面:多级孔结构能有效适应充放电循环过程中硅颗粒的体积变化,缩短离子扩散路径;氮掺杂类石墨烯碳片层充当物理缓冲层和导电介质,增强复合材料的导电率,缓解由硅体积变化产生的应力,维持电极结构的完整性;硅/碳纳米复合材料较大的表面积和孔体积还能为电化学储锂反应提供充足位点,加快锂离子的嵌入和脱出,增强反应动力学。

注:本文为广东省“特支计划”科技创新领军人才项目(编号:2017TX04Z243)、国家自然科学基金资助项目(编号:41572031)的成果。

收稿日期:2020-01-10; 改回日期:2020-02-10; 责任编辑:刘志强。DOI: 10.16509/j.georeview.2020.sl.059

作者简介:陈情泽,男,1991年,博士,助理研究员,矿物表-界面反应性及矿物资源利用,Email: chenqingze@gig.ac.cn。

2 坡缕石制备硅/硅氧化物多孔材料

2.1 硅/硅氧化物多孔材料的制备、结构与形貌

本部分工作以坡缕石为前驱体、在敞口反应器中采用熔盐助镁热还原法制备了硅/硅氧化物多孔材料。制备过程中,除了熔盐吸收镁热还原反应释放的过量热量外,镁原子通过蒸发也吸收一部分热量,降低体系温度,防止高温物相生成;同时,在敞口的反应容器中,蒸发的镁原子容易被氩气流带走,还原剂量减少,导致还原反应不能充分进行,稀酸酸洗后最终得到含有硅纳米晶的无定形硅氧化物复合产物。硅/硅氧化物多孔材料兼具无定形二氧化硅和硅纳米晶的特征,呈现表面粗糙的纳米颗粒形貌,具有大比表面积(307 m²/g)、大总孔容(0.95 cm³/g)以及多级孔结构(微孔、介孔和大孔)。

2.2 硅/碳纳米复合材料的苯吸附性能

苯吸附实验结果显示,硅/硅氧化物多孔材料表

现出较高的静态和动态苯吸附容量(分别为 585.7 和 316.2 mg/g)、较快的扩散/传质速率以及良好的抗水性。其良好的苯吸附性能归因于以下三点:硅纳米晶增强了样品的多孔性特征,防止无定形二氧化硅的团聚,增大比表面积,有利于吸附更多苯分子;多级孔结构提高了苯分子在孔道内的扩散和传质性能;具有较强疏水性的硅纳米晶表面增强了样品的抗水性,使得样品在一定湿度下仍保持较高的苯吸附量,这对实际环境中的挥发性有机污染物(VOCs)去除具有重要意义。

上述工作面向当前我国经济社会发展面临的能源短缺和环境污染两大问题,从矿物资源利用的角度出发,综合利用黏土矿物的纳微米结构和元素载体特征,制备了硅/碳纳米复合材料和硅/硅氧化物多孔材料,为高性能锂离子电池负极材料和高效 VOCs 吸附剂的研制提供了新策略,同时为黏土矿物资源的高值利用提供了新思路。

参 考 文 献 / References

- 朱润良,曾淳,周青,朱建喜,何宏平. 2017. 改性蒙脱石及其污染控制研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 36(5): 697-705.
- 张晓科,蔡元峰,潘宇观. 2016. Cr³⁺在蒙脱石中吸附位置研究——基于蒙脱石、CTAB-和 NH₄⁺-交换层间域的蒙脱石吸附铬研究. 地质论评, 62(6): 1590-1602.
- Chen Q Z, Zhu R L, Ma L Y, Zhou Q, Zhu J X, He H P. 2017. Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite. Applied Clay Science, 135: 129-135.

CHEN Qingze, ZHU Runliang, ZHU Jianxi, HE Hongping:
Synthesis of silicon nanomaterials from clay minerals and the applications

Keywords: clay minerals; silicon nanomaterials; lithium storage performance; Benzene adsorption performance