

一维硅纳米线研究进展

蒋思威, 成家旭, 樊珈宏, 姚俊, 董鹏, 张英杰*, 曾晓苑, 王贤树,
吴昊, 吴灿, 周忠仁*

(锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 一维纳米结构材料主要以硅纳米线以及硅纳米管为主, 而硅纳米线作为一维硅纳米材料的典型代表, 不仅具有半导体所有特殊性质, 还展现出不同于普通硅材料的场发射、热导率及可见光致发光等物理性质, 在众多热门方面如纳米电子器件、光电子器件, 尤其是新能源领域—作为锂离子电池(LIBs)的负极材料目前引起世界的广泛关注, 因为其一维几何形状适应了循环过程中硅的大体积变化, 并能在所有操作阶段易于电子传递, 因此具有巨大的潜在应用价值, 成为当今世界科学研究领域的热点和前沿。然而纳米线的大规模可控制备依然是个难题。本文介绍了一维硅纳米线结构的制备、合成方法以及作为硅负极电化学性能的研究进展, 并对储锂性能提升机制进行了探讨。

[关键词] 硅纳米线; 新能源; 负极材料; 锂离子电池

[中图分类号] TB383.1

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)01-0016-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.004

当今世界, 随着锂离子电池的快速发展和人类活动需求的日益增加, 为了满足现代社会的能源储存需求, 开发长寿、高效、环保、低成本、可靠的电池迫在眉睫。目前, 现有的负极材料的容量已不能满足人类的要求^[1-6]。商业化的石墨材料实际储锂容量已经接近其理论嵌锂容量(仅有 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 严重限制了锂离子电池能量密度的进一步提升。作为可替代的硅负极材料, 由于其理论容量高($3972 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)、储量丰富、低的放电平台($<0.5 \text{ V}$), 被认为是下一代锂离子电池的理想负极^[7-8]。然而, 锂离子电池仍然缺乏所需的能量储存水平, 无法完全满足电动汽车等应用的需求。在正在研究的先进材料中, 纳米硅表现出了作为负极

材料取代常用石墨的巨大潜力。硅已被证明具有很高的理论重量, 约 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比之下石墨只有 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然硅纳米颗粒具有非常高的容量, 但由于在锂化过程中电极体积膨胀严重, 导致循环中硅遭受快速降解, 并且会对材料施加很大的应变。然而在每一次循环中, 这种应变都会在电极粒子中产生裂缝, 并导致它们分解成更小的粒子, 从而在粒子之间产生空隙, 以致不易相互接触, 进而表现出较差的导电性。在这篇综述中, 我们讨论了在过去几年中对硅负极的新研究。除了强调设计良好的硅纳米线结构的制备、合成方法, 我们专门研究了硅纳米线在锂电池中作为负极材料的电化学性能, 并对储锂性能提升机制进行了探讨。在一维硅纳米线制备过程中, 通过不同的方法从而使它们应用于不同领域, 最主要的是在锂离子电池领域产生更高的负极性能以获得更有前景的有效策略。

1 一维硅纳米线的制备

1.1 激光烧蚀法

激光烧蚀法又名激光蒸发法, 是用一束高能激光辐射靶材表面, 使其表面迅速加热融化蒸发, 随后冷却结晶生长的一种制备材料的方法。Tang^[9]等人通过在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下激光烧蚀 Si 靶材, 以高增长率实

[收稿日期] 2022-09-16

[第一作者] 蒋思威(1998—), 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要研究方向为锂离子电池硅碳负极。

[通信作者] 张英杰(1963—), 女, 黑龙江双鸭山人, 二级教授、博导, 研究方向为锂离子电池关键电极材料制备及应用。周忠仁(1989—), 男, 山东滕州人, 副教授, 博士, 研究方向为熔盐电化学与锂离子电池关键电极材料制备。

[基金项目] 国家自然科学基金(51804148)

[引用格式] 蒋思威, 成家旭, 樊珈宏, 等. 一维硅纳米线研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 16-19.

现了硅纳米线(SiNW)的大规模合成。激光源是脉冲 KrF 准分子激光器, Si 目标通过压制 5 μm 大小的 Si 粉末制成。Ar 作为保护气和载气,从靠近硅靶的一侧流向另一侧。在 Si 靶材激光烧蚀 2 小时后,已经生长出直径范围为 3 至 43 nm 和数百微米的长度的 Si 纳米线。通过 XRD、拉曼、电子数据处理、透射电镜和热透射电镜对新星发光二极管进行了分析。最终通过激光烧蚀成功大规模合成硅纳米线,将脉冲激光烧蚀方法从沉积薄膜扩展到纳米线的合成。因此,激光烧蚀法具有产量大,纯度高等优势,但由于其使用的设备较为昂贵,生产过程要求高且产品成本高,进而导致在工业领域应用的范围较为狭窄。

1.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法又称 CVD 法,主要是利用气相反应,在高温、等离子或激光辅助等条件下控制反应气压、气流速率、基片材料温度等因素,从而控制纳米微粒薄膜的成核生长过程;或者通过薄膜后处理,控制非晶薄膜的晶化过程,从而获得纳米结构的薄膜料^[10]。纳米线在光子和光伏器件中的集成近来已经被开发并应用^[11-13]。化学气相沉积(CVD)生长技术一直是用于获得器件质量纳米线的方法之一,该纳米线可以在更小的几何形状下提供更快、更有效的器件。目前,使用 CVD 技术生长的一维金属催化硅纳米线已被视为增加硅基电子产品的电子传输和器件速度的可能手段。Usman^[14]等人研究了使用基于大气压的 CVD 方法生长的钛来催化并制备硅纳米线,以用于硅电子学。他们在四氯化硅的各种分压、温度和生长时间下进行生长实验,以确定最佳生长速率和取向直硅纳米线的条件,并对一组生长的纳米线样本进行线性回归分析。最终得出的结论是:使用 APCVD 生长的纳米线可能由于通过固体催化剂界面的扩散和/或结晶而受到限制,也可能需要进一步的实验来验证钛催化的硅纳米线生长及其最佳条件。总体而言,使用 APCVD 系统生长的钛催化硅纳米线为生长硅纳米线提供了一种具有成本效益的方法,可用于未来的硅基器件的生产。

1.3 水热法制备硅纳米线

采用水热法在高压反应釜内在高温、高压环境下,以去离子水为反应介质,使难溶的 SiO 通过硅原子的重结晶并生长出硅纳米线,很好的解决了以前方法的不足,具有成本低、实验过程简单、对晶体结

晶过程容易控制、反应物无毒无污染、生成物纯度高、硅纳米线直径分布范围小等优点。在硅纳米线生长过程中没有加入金属催化剂,而且硅纳米线的结晶过程是在相对较低的热应力条件下进行(最佳条件是温度大于等于 450 $^{\circ}\text{C}$ 、压力在 9 ~ 10 MPa)^[15],因此其位错密度远低于高温熔融条件(1 000 $^{\circ}\text{C}$ 左右)下生长的晶体,保持了很好的晶体结构。Pei^[16]等人使用 3.5gSiO 粉末作为起始材料,与 67 mL 蒸馏水混合;然后将混合物放入反应釜中;将尺寸为 42 cm 的硅衬底放入蒸馏水中,然后将清洗后的硅基底固定在反应中心的不锈钢支架上。通过在硅衬底上进行水热沉积而制备出没有金属催化剂的硅纳米线。通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜表明:硅纳米线的表面光滑,直径约为 170 nm,长度大于 10 μm ;进而通过高分辨率透射电子显微镜的图像直观的验证出每条纳米线由多晶硅芯和非晶硅护套组成。Si 和氧化硅是由一氧化硅在高温高压水热条件下产生的。最终提出了硅纳米线的生长机理:作为氧化物辅助生长。

1.4 熔盐电解法

熔盐电解法^[17]即采用熔融盐为电解质,通过施加一定的槽电压,实现阴极氧化物在固态形式下的电解脱氧后得到产品。此法具有工艺简单,便于操作,投资成本低,对原料无特殊要求,所得产品纯度高、杂质含量低、产品形貌易于控制等优点,在金属氧化物原位固态脱氧制备金属及合金方面体现出独特的魅力。锂离子电池的高比容量和可重复的电极组装过程与高纯度和规则形貌的硅纳米线息息相关。Zhang 等人^[18]以甲酸镍为金属催化剂前驱体,在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下,由镍含量为 0.8wt% 的 Ni/SiO₂ 多孔颗粒直接电解制得了具有 90.53% 的初始库伦效率,比容量为 3 377 mAh·g⁻¹ 的直硅纳米线(直径 65 ~ 150 nm)。此外,硅纳米线/碳复合材料表现出优异的循环性能,在 100 次循环后保留了 90.38% 的初始容量。虽然该团队对电荷储存性能的进一步研究仍在进行中,但这些初步结果表明,甲酸镍是一种高效且有效的金属催化剂前驱体,用于通过熔盐电解催化制备高纯度直硅纳米线,并适用于大规模生产。

2 一维硅纳米线在锂离子电池负极材料中的应用

硅因具有比石墨更高的储锂比容量、来源丰富、

环境友好等优点成为最有希望替代商用石墨的负极材料^[19]。但由于硅是半导体,导电性差,本征电导率低,需要添加额外的导电剂,这样会导致硅的体积减少,从而降低其压实密度,使电池容量下降;其次硅电极在循环过程中体积膨胀严重(膨胀率 > 300%),会使 Si 颗粒粉碎以及在集流体上脱落,导致循环稳定性变差;再者锂离子的重复插入/脱插所引起的巨大体积变化会导致 SEI 膜破裂,从而使暴露出的新的 Si 表面与电解液发生反应,导致电解液的不消耗和形成厚的 SEI 膜,进而使电池的 electrochemical 活性下降以及增加电池的 electrochemical 阻抗,对电池的应用造成很大的影响。而用硅纳米线制成的电池负极能解决这一问题。目前工业化生产的硅纳米线是通过碳热还原 SiO₂ 来获得,并产生 CO₂ 排放,对环境非常不友好。中国地质大学董轶凡等人^[20] 开发了一种更可持续的方法,通过使用低熔点三元熔盐 CaCl₂-MgCl₂-NaCl,在 650 °C 的低温下,通过直接电化学还原 CaSiO₃ (一种可溶于熔盐的丰富且廉价的硅源)来大量生产硅纳米线,在该熔点下, CaSiO₃ 仍然保持较高的溶解度,且是依赖 CaO 来支撑电解质,这有利于 O²⁻ 阴离子的运输,大大改善了反应动力学,并能够在低温下进行电解。Si 纳米线产品可用作大容量锂离子电池负极材料,具有优异的循环性能。这种在较低温度下实际生产 Si 的环保策略可以应用于其他熔盐系统,并且有利于废玻璃和煤灰的回收。

3 展望

一维硅纳米线作为锂离子电池(LIBs)的负极材料自研究以来一直引起了人们的极大兴趣,因为它的一维几何结构能适应循环过程中 Si 的巨大体积变化,并能在所有操作阶段实现方便的电子传输。除此之外,一维硅纳米线的长宽比能够方便研究原子尺度的锂化过程机制和其体积变化过程。目前,各种具有不同形态和成分的一维纳米结构已经被探索,但还需进一步改进现有技术来为电子设备和许多类型的可再生能源研究开发先进的储能系统。其次,解决一维硅纳米结构的低堆积密度和体积能量密度问题仍是目前的研究重点和难点,亟需构建对 SEI 稳定形成的定量分析和基础参数数据库。

[参考文献]

[1] Tang Y, Zhang Y, Li W, et al. Rational material design for

ultrafast rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(17): 5926 - 5940.

[2] Wang C, Jiang C, Xu Y, et al. A Selectively Permeable Membrane for Enhancing Cyclability of Organic Sodium-Ion Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(41): 9182 - 9187.

[3] Gao L, Li J, Ju J, et al. Designing of root-soil-like polyethylene oxide-based composite electrolyte for dendrite-free and long-cycling all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124478.

[4] Shan X, Cao Z, Zhu G, et al. A trimethylol melamine functionalized polyvinyl alcohol network for high performance nano-silicon anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(45): 26029 - 26038.

[5] Chen J, Xu Y, Cao M, et al. A stable 2D nano-columnar sandwich layered phthalocyanine negative electrode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 426: 169 - 177.

[6] Casimir A, Zhang H, Ogoke O, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 359 - 376.

[7] Ji L, Lin Z, Alcoutlabi M, et al. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2682 - 2699.

[8] Qiao J H, Yang Z Y, Shi L, et al. An Overview of the Research on Silicon-Metal Matrix Composite Lithium Storage Materials [J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2022, 36(1): 10 - 14.

[9] Tang Y H, Zhang Y F, Lee C S, et al. Large Scale Synthesis of Silicon Nanowires by Laser Ablation [J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1998, 1: 73 - 77.

[10] Zhang S W, GUO J H. Preparation of molybdenum disulfide films by chemical vapor deposition method and its photocatalytic degradation capability to methylene blue [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(12): 2543 - 2548.

[11] Parlevliet D, Jennings P. Thin film silicon nanowire photovoltaic devices produced with gold and tin catalysts [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(10): 4431 - 4436.

[12] Bolisetty S, Adamcik J, Heier J, et al. Amyloid Directed Synthesis of Titanium Dioxide Nanowires and Their Applications in Hybrid Photovoltaic Devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(16): 3424 - 3428.

- [13] Rodrigues R, Ferreira Q, Mendonça A L, et al. Template role of polyhexylthiophene nanowires on efficient bilayer photovoltaic cells [J]. *Synthetic Metals*, 2014, 190: 72 – 78.
- [14] Dirican M, Yanilmaz M, Fu K, et al. Carbon-Confined PVA-Derived Silicon/Silica/Carbon Nanofiber Composites as Anode for Lithium-Ion Batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161(14): 2197 – 2203.
- [15] Yang L J, Wang J L, Yang C T, et al. Preparation of Silicon Nanowires by Hydrothermal and Its Physical Properties [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013, 37(04): 564 – 570.
- [16] Tang Y H, Pei L Z, Lin L W, et al. Preparation of silicon nanowires by hydrothermal deposition on silicon substrates [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(4): 044301.
- [17] Zhou Z, Dong P, Wang D, et al. Silicon-titanium nanocomposite synthesized via the direct electrolysis of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ precursor in molten salt and their performance as the anode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 362 – 370.
- [18] Zhang J, Fang S, Qi X, et al. Preparation of high-purity straight silicon nanowires by molten salt electrolysis [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 40: 171 – 179.
- [19] Wu H, Cui Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries [J]. *Nano Today*, 2012, 7(5): 414 – 429.
- [20] Dong Y F, Tyler Slade, et al. Low-Temperature Molten-Salt Production of Silicon Nanowires by the Electrochemical Reduction of CaSiO_3 [J]. *Angewandte Chemie*, 2017.

Advances in One-dimensional Silicon Nanowires

JIANG Si-wei, CHENG Jia-xu, FAN Jia-hong, YAO Jun, DONG Peng, ZHANG Ying-jie*, ZENG Xiao-yuan, WANG Xian-shu, WU Hao, WU Can, ZHOU Zhong-ren*

Abstract: One-dimensional nanostructure materials are mainly silicon nanowires and silicon nanotubes, And silicon nanowires, as a typical representative of one-dimensional silicon nanowaterials, Not only has all the special properties of semiconductors, It also shows different physical properties such as field emission, thermal conductivity and visible light luminescence from ordinary silicon materials, In many popular aspects, such as nanoelectronic devices, optoelectronic devices, Especially in the new energy field, as cathode materials for lithium ion batteries (LIBs) have attracted wide attention in the world, Because its one-dimensional geometry adapts to the bulk changes of silicon during cycling, And can easily make electronic transfer at all operation stages, Therefore, it has great potential application value, It has become the hot spot and frontier in the field of scientific research in the world today. However, the large-scale control preparation of nanowires is still a difficult problem. The paper introduces the design, synthesis method and electrochemical performance of one-dimensional silicon nanowire structure, and discusses the improvement mechanism of lithium storage performance.

Key words: Silicon nanowires; New energy resources; Anode material; Lithium-ion batteries

