



多孔硅纳米材料的制备及在高性能锂电池中的应用

孙林^{1,2,3} 谢杰¹ 刘涛¹ 黄松超¹ 张磊¹

陈智栋³ 姜瑞雨^{*,1} 金钟^{*,1,2}

(¹盐城工学院化学化工学院, 盐城 224051)

(²南京大学化学化工学院, 教育部介观化学重点实验室, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023)

(³常州大学江苏省光伏科学与技术国家重点实验室培育建设点, 常州 213164)

摘要: 多孔硅纳米材料具有巨大的比表面积, 可调控的物理化学性质, 在药物治疗、传感、能源储存与转化等领域拥有巨大的应用前景。尤其在高性能锂离子电池领域, 多孔硅由于其丰富的孔道结构能有效释放充放电过程中硅体积变化带来的巨大应力以及大大地缩短锂离子传输距离, 而引起了人们的广泛研究兴趣。但是, 开发简便快速的方法来合成结构可调变的多孔硅纳米材料仍是当前研究的挑战。近年来, 一些用来合成多孔硅纳米材料的方法已有报道。我们基于本课题组最近的研究进展和近年来相关文献, 比较详细综述了近年来多孔硅纳米材料的制备方法以及重点关注其在高性能锂电池领域的应用。最后, 对多孔硅纳米材料的未来发展方向做了进一步的展望。

关键词: 硅; 合成设计; 刻蚀法; 金属还原; 锂电池; 负极材料; 材料科学

中图分类号: O612.72; O646.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)03-393-13

DOI: 10.11862/CJIC.2020.062

Preparation of Porous Silicon Nanomaterials and Applications in High Energy Lithium Ion Batteries

SUN Lin^{1,2,3} XIE Jie^{1,3} LIU Tao¹ HUANG Song-Chao¹ ZHANG Lei¹

CHEN Zhi-Dong³ JIANG Rui-Yu^{*,1} JIN Zhong^{*,1,2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

(²Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

(³Jiangsu Province Cultivation base for State Key Laboratory of Photovoltaic Science and Technology, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract: Porous silicon nanomaterials hold great promise in the fields of drug therapy, sensors and energy storage and conversion due to their high specific surfaces areas and tunable physicochemical properties. Especially in the area of high energy lithium ion batteries, porous silicon has attracted many concerns owing to the abundant pore channels, which will effectively releasing the huge stress that induced by the volume change and shorten the lithium ion transport distance. However, developing rapid and convenient methods for preparing structure tunable porous silicon still remain challenge. In recent years, some feasible strategies have been proposed and developed to synthesise porous silicon. Based on the recent developments, this review detailedly

收稿日期: 2019-11-28。收修改稿日期: 2019-12-31。

江苏省自然科学基金(No.BK20181056, BK20191042, BK20171273)、江苏省光伏科学与技术国家重点实验室培育建设点开放课题基金(No.SKLPST201901)、江苏省高等学校自然科学基金(No.19KJA540001)和江苏省“六大人才高峰”高层次人才(No.JNHB-068)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jaingry@ycit.edu.cn, zhongjin@nju.edu.cn

summarizes the current popular approaches that have been employed in the preparation of porous silicon, as well as the applications in high energy lithium ion batteries. Finally, some directions that can further promote the development of porous silicon have also been proposed.

Keywords: silicon; synthesis design; etching method; metal reduction; lithium ion battery; anode material; materials science

0 引言

硅(Si)作为地壳中丰度排名第二的元素,不仅价格低廉,而且具有独特的性能。单质硅是性能优异的窄带半导体,作为一类工业上最为重要的电子材料,被广泛应用于晶体管、逻辑开关、传感器、太阳能电池、光探测器等领域^[1-3]。

多孔硅是一种特殊结构的纳米材料,它具有纳米尺寸厚度的孔壁以及纳米尺寸的空旷孔道。近年来,多孔硅由于其生物相容性、良好的发光特性、优异的光热转换性能以及巨大的能量密度,在生命科学(如活体的疾病诊断和检测、光热疗)以及能量储存与转化(如锂离子电池、太阳能电池)等领域得到了广泛的关注和深入的研究^[4-6]。尤其在锂电池领域,由于多孔硅大的比表面积、极薄的孔壁以及足够大的孔道空间能够有效抑制电极短路以及缩短锂离子的传输路径,从而提升电池的功率密度和延长电池的使用寿命,因而特别受到青睐^[7-8]。到目前为止,研究人员已经开发出了一些合成多孔硅的方法。这些方法主要可以归纳为刻蚀法^[9-12](化学刻蚀、电化学刻蚀)、金属热还原(碳热还原)^[13-17]、溶液合成^[18]等。

我们基于近期课题组在多孔硅领域的研究进展,比较详细地综述了近年来多孔硅的合成方法(刻蚀法、金属还原法、溶液法)以及重点关注其在高能锂电池领域的应用进展。详细论述了不同合成方法的优缺点。最后,对多孔硅的未来发展方向做了进一步的展望。

1 多孔硅纳米材料的合成

1.1 刻蚀法

多孔硅的制备可追溯到 1956 年^[9],但直到 1990 年其发光性质被人们发现后才受到重视^[20]。多孔硅一般通过干法或湿法刻蚀获得。干法刻蚀又称反应性离子蚀刻法,是当今微电子加工中常用的物理技术。湿法刻蚀是在碱性溶液或酸性溶液中,通过添加氧化剂、HF、贵金属等来实现对单晶硅片的化学腐蚀,所得多孔硅的孔道形状和大小可以通过改

变电流、硅片掺杂类型和掺杂量、硅片的晶体生长取向、电解液浓度、电解池构型、硅片表面预处理、反应时间等来控制,从而获得大孔(>50 nm)、介孔(2~50 nm)或微孔(<2 nm)的多孔硅^[21-23]。如美国太平洋西北国家实验室的 Li 等^[24]采用阳极氧化法制备出了介孔海绵状硅(图 1(a~f))。并通过原位透射电镜研究发现,该材料作为锂电池的负极,能很好地抑制在充放电过程中由于硅体积变化所造成的巨大应力。再如韩国蔚山科学技术院 Bang 等^[25]开发了一种简单的方法,通过电流置换反应和金属辅助化学蚀刻工艺,从市售的块体硅粉中合成出三维大孔硅颗粒。通过控制蚀刻条件能够调控所得硅颗粒的形貌。该合成工艺是制备高性能硅负极材料的一种简单、经济的方法,示意图如图 1i 所示。

除了贵金属 Ag 辅助电化学刻蚀法制备多孔硅纳米外,最近,复旦大学 Zhu 等^[26]深入研究了贵金属 Pt 辅助化学刻蚀法制备介孔硅纳米材料的刻蚀过程。研究发现了一个有趣的现象,即首先在硅材料中形成中孔,然后中控孔壁部分溶解。此外,中孔的尺寸随着刻蚀液中 HF 的浓度增大而减小,这与电化学刻蚀的现象相似。作者基于此提出了一种新的刻蚀机理,有助于深入了解金属辅助刻蚀法的过程(图 1h)。作者认为在该刻蚀过程中,与金属 Pt 在王水中的溶解过程类似,首先, Pt 和氟离子结合形成 $[PtF_6]^-$ 配离子,同时释放出电子,接着 H_2O_2 被电子还原。这里的 Pt 纳米颗粒、HF 和 H_2O_2 体系相当于组成了一个燃料电池。电子的积累造成了 Pt 的表面带负电荷,这时块体 Si 中的带正电荷的空穴被 Pt 表面负电荷的电子吸引来回穿过电荷区并最终到达硅和刻蚀液的界面处,从而参与了硅的溶解和介孔的形成。此外, $[PtF_6]^-$ 配离子能够流向介孔壁处导致介孔的溶解,造成 Pt 纳米颗粒的下沉。

尽管电化学或化学刻蚀法能够制备得到具有一定孔尺寸的多孔硅,尤其是化学刻蚀法,在大规模制备多孔硅上具有一定的优势,但是化学刻蚀需要用到具有强腐蚀性的 HF,对环境会造成比较大的污染;并且通常情况下,如果想要得到多孔硅颗粒,在

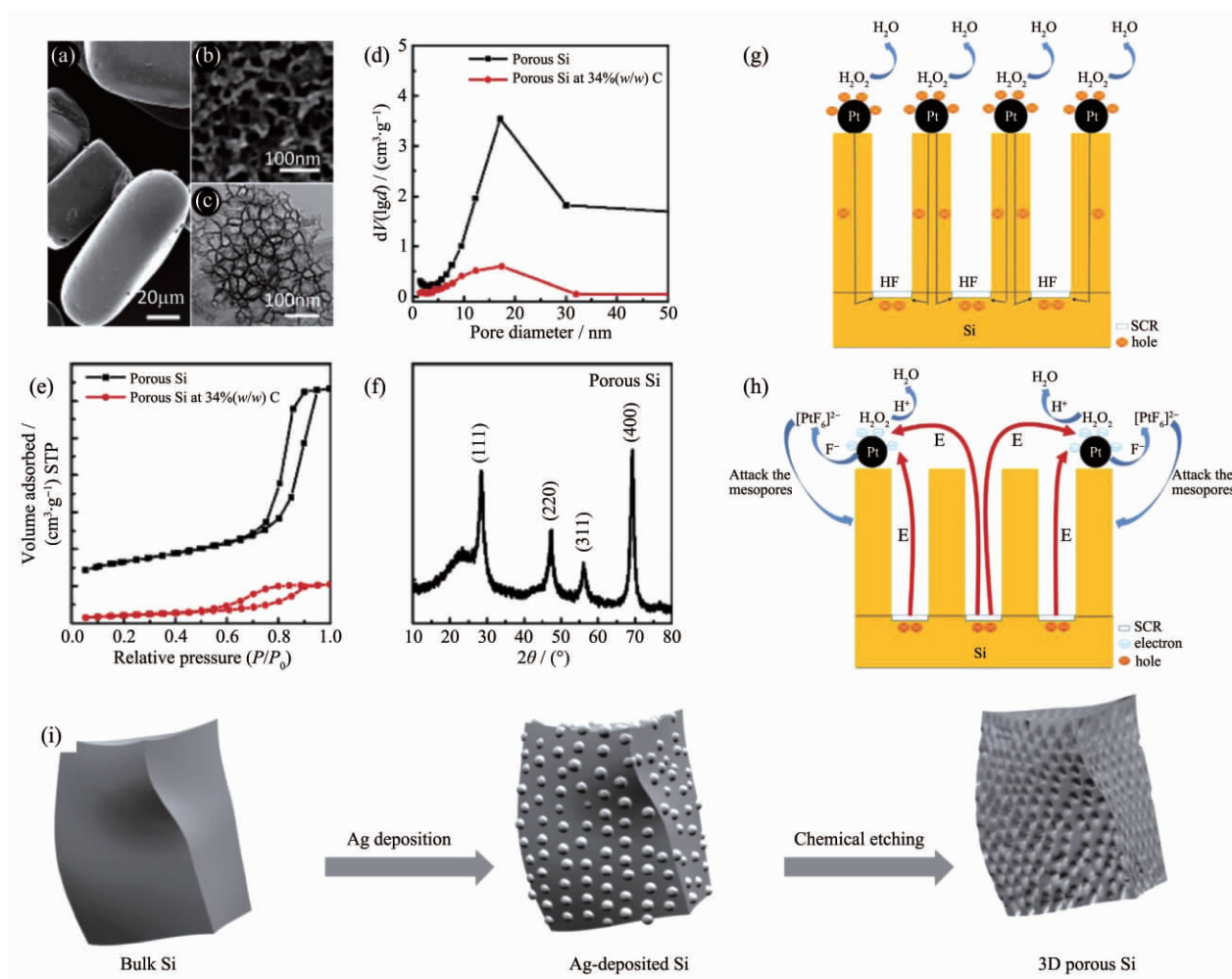


图1 通过电化学 (a~f)^[24]和化学刻蚀法 (g~i)^[25]制备得到三维多孔硅的表征及示意图

Fig.1 Corresponding characterizations and schematic diagram for production of 3D porous silicon obtained by electrochemical (a~f)^[24] and chemical (g~i)^[25] etching methods

刻蚀结束后还需要采用电解抛光技术, 导致多孔硅从硅片上脱落, 之后用超声波粉碎成小颗粒, 而获得颗粒大小相对均匀的多孔硅则需要结合光刻蚀或微滴图案化技术实现。总之, 刻蚀法制备多孔硅的操作较复杂、重复性差、环境不友好, 并且不能有效调控孔道大小, 这些缺点极大限制了刻蚀法合成多孔硅的大规模应用。

硅金属合金(硅铝、硅铁、硅锰等)在汽车、航空、及其机器制造等行业具有重要的用途。除了电化学、化学刻蚀外, 从硅合金中通过洗脱金属也是一种有效制备多孔硅的方法。主要原理是利用合金中的金属作为“造孔剂”, 通过一定浓度的酸将金属洗脱, 原位留下相应尺寸的孔。如图2所示, 韩国汉阳大学 Sohn 等^[27]采用两步化学刻蚀法从硅合金中制备得到了多孔硅。作者首先将硅合金置于酸性介质中, 通过

酸刻蚀, 在脱合金硅颗粒中形成了大量的孔隙。随后通过碱化处理减小了硅的尺寸, 又使得硅孔隙增大而没有破坏内部硅的微结构。所得到的多孔硅作为锂电池负极展示了优异的电化学性能。从硅合金中通过洗脱金属制备多孔硅具有工艺简单、易于规模化合成的优点。但是该工艺所得多孔硅的比表面积、孔道尺寸等跟合金类型、合金尺寸、硅含量等密切相关。因此, 从不同厂家的硅合金中所得多孔硅在结构、性能上有一定的差异。

1.2 金属还原法

另一种与刻蚀法一样利用“自上而下”的合成策略制备多孔硅的方法是金属还原法。通常在一定温度下利用金属(如镁、钠、铝等)还原特定形貌的 SiO_2 , 酸洗除去生成的副产物 MgO 得到具有多孔结构的硅纳米材料。通过控制还原反应的参数条件, 产物可

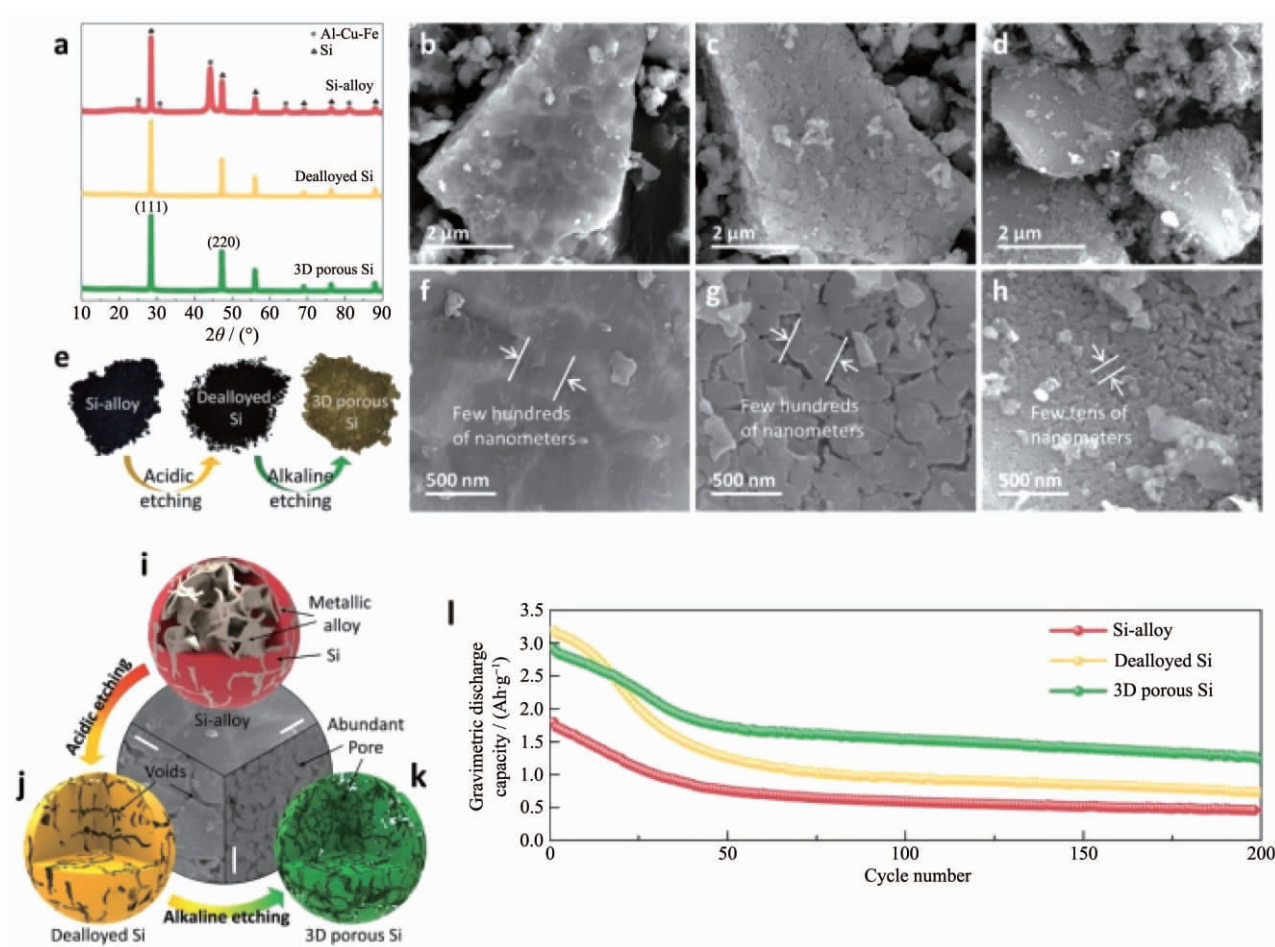


图 2 (a) 硅合金、脱合金硅以及 3D 多孔硅的 XRD 图; (b) 硅合金、(c) 脱合金硅以及 (d) 3D 多孔硅的低倍扫描电镜(SEM)图; (e) 硅合金、脱合金硅以及 3D 多孔硅的光学照片; (f-h) 3 种形态硅的高倍 SEM 图^[26]; (i) 硅合金、(j) 脱合金硅以及 (k) 3D 多孔硅的示意图; (l) 硅合金、脱合金硅以及 3D 多孔硅负极锂电池的循环稳定性测试^[27]

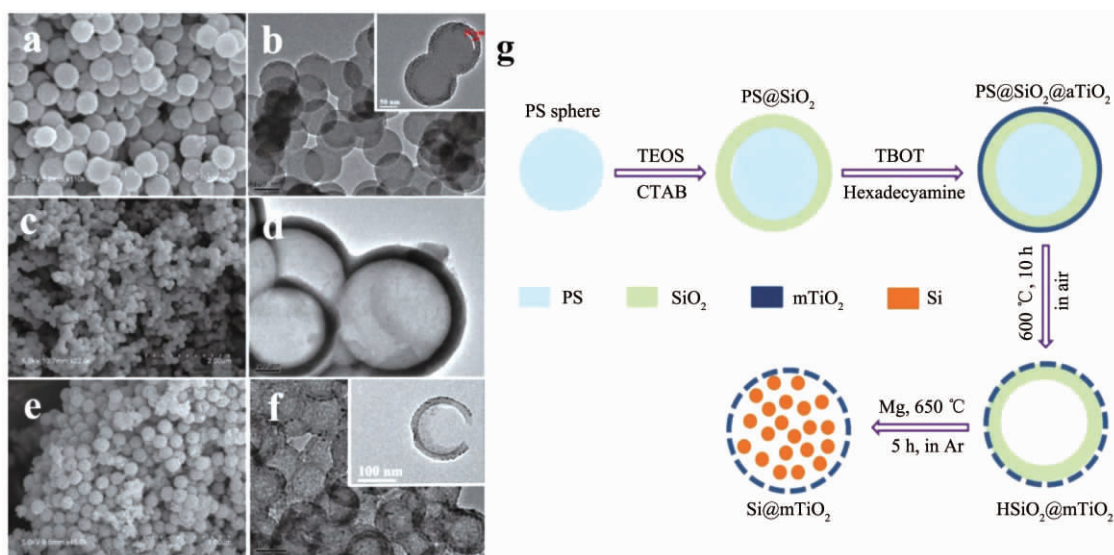
Fig.2 (a) XRD patterns for Si-alloy, dealloyed Si, and 3D porous Si particles; Low-magnification SEM images of (b) Si-alloy, (c) dealloyed Si, and (d) 3D porous Si particles; (e) Photos of Si-alloy, dealloyed Si, and 3D porous Si powders; High-magnification scanning electron microscope (SEM) images of (f) Si-alloy, (g) dealloyed Si, and (h) 3D porous Si particles; Schematic illustration of a synthetic route toward 3D porous Si^[26]; Drawings and scanning electron microscopy (SEM) images of (i) Si-alloy, (j) dealloyed Si, and (k) 3D porous Si particles (Scale bar, 150 nm; (l) Gravimetric discharge capacity as a function of cycle number for Si-alloy, dealloyed Si, and 3D porous Si electrodes^[27]

以保持和 SiO_2 前驱体一致的形貌^[28-34]。金属还原法相较于工业化的碳热还原而言,大大降低了反应温度。其中较为经典的一种方法如美国佐治亚理工学院 Bao 等^[35]利用镁蒸气的还原作用,把多孔的硅藻土还原成单质硅,溶解副产物 MgO 后,得到了同时具有介孔和微孔结构的单质硅复制品。还有一种方法是利用 SiO 的歧化反应,首先得到 Si 和 SiO_2 ,再通过刻蚀生成的 SiO_2 得到多孔 Si 材料^[36]。

对于硅负极锂电池而言,设计合成 Si@C 蛋黄

结构是解决硅体积膨胀的有效途径之一。通常均采用 SiO_2 做模板,首先得到具有核壳结构的 $\text{Si@SiO}_2\text{@C}$ 复合材料,再用 HF 溶解 SiO_2 得到具有蛋黄结构的 Si@C 。如图 3 所示,我们课题组采用聚苯乙烯(PS)球作为模板,通过多步组装并基于镁热还原的方法得到了石榴状的 $\text{Si}/\text{多孔 TiO}_2$ 纳米复合材料^[37]。

然而,需要注意的是, HF 具有很强的腐蚀性,可能导致材料中 Si 含量显著降低。新加坡科技设计大



Inserts in (b) and (f) show the presence of the SiO₂ layer of HSiO₂@mTiO₂ and the core-shell morphology of Si@mTiO₂, respectively

图3 (a) PS@SiO₂、(b) HSiO₂@mTiO₂ 和(c) Si@mTiO₂ 的 SEM 图; (b~f) 对应的透射电镜(TEM)图; (g) 合成 Si@mTiO₂ 的示意图^[37]

Fig.3 SEM images of (a) PS@SiO₂, (b) HSiO₂@mTiO₂ and (c) Si@mTiO₂; (b~f) Corresponding transmission electron microscopy (TEM) images; (g) Schematic illustration of the preparation of Si@mTiO₂ composite nanospheres^[37]

学 Du 等^[38]在镁热还原的基础上采用 Al₂O₃ 作为牺牲剂,开发了绿色途径合成了蚕茧状 Si@C 蛋黄结构(P-Si NRs@void@NC),避免了使用 HF,如图 4(A~G)所示。进一步以碳材料为模板,结合镁热还原的方法也是制备 Si@C 复合材料的有利途径。韩国首尔国立大学 Kim 等^[39]结合溶胶-凝胶法和镁热还原法制备了介孔硅涂覆碳纳米管的复合材料,示意如图 4H 所示,该新型复合材料充分结合了多孔硅和碳纳米管的优点,作为锂电池负极材料展示了优异的电化学性能。并且,该合成方法易于放大,为后续材料的大规模制备提供了可能。最近,中国科学院宁波材料技术与工程研究所 Zuo 等^[40]提出了基于镁热还原自模板合成大孔/介孔硅新的反应机理,他们以零维 SiO₂ 颗粒为原料,通过简单、可放大的镁热还原工艺合成了三维分级大孔/介孔硅材料(图 4(I~O))。通过对大孔/介孔硅的结构系统表征,作者提出了一种控制多孔硅形成的自模板机理。他们认为,高温下金属镁粉首先转化为液态,为了使界面自由能最小化,在液态镁中的 SiO₂ 颗粒通过自组装过程形成局部的晶态胶体。这时液态镁和镁蒸气与 SiO₂ 反应生成单质 Si,该反应优先从 SiO₂ 颗粒的外表面开始。原位生成的单质 Si 颗粒一起构建出了连续的三维骨架。之所以把该反应叫做自模板过程是因为这里的 SiO₂ 既作为控制单质 Si 的模板,又同时作为硅源。硅的融合过程会导致在连骨架中形成介孔,同

时,未反应的 SiO₂ 仍然残留在 3D 连续 Si 骨架中,将未反应的 SiO₂ 溶解后就得到 3D 大孔/介孔 Si。该大孔/介孔硅作为锂电池负极的循环稳定性和倍率性能明显优于工业用纳米和微米硅颗粒。此外,与硅纳米颗粒相比,大孔/介孔硅在光催化析氢方面也表现出了优异的催化性能。

需要注意的是,尽管对比碳热还原所需的高温(超过 1 000 °C),镁热还原的温度已经较低(~650 °C)。但在该温度仍然需要消耗大量的能量。为了解决此问题,中国科学技术大学的 Lin 等^[41]开发出了一种在低温熔融盐中制备多孔 Si 的方法,即通过在 AlCl₃ 中用金属镁或铝来还原微米级的含硅分子筛(图 5)。该反应温度仅为 200 °C,大大降低了金属还原的反应温度。当然,金属还原法的主要缺点是反应条件不容易控制,易导致过度还原生成硅化物,或 SiO₂ 未被充分还原,因此重复性比较差,但该方法在合成具有特定形貌的多孔 Si 上具有独到之处^[42]。

1.3 溶液法

上述多孔硅的制备均采用自上而下(top-down)的策略。众所周知,基于自下而上(bottom-up)的湿化学法合成纳米材料具有操作简便、易于放大、产物形貌可控性强等优点。但与合成传统的纳米金属或金属氧化物不同,能在溶剂中离子化的 Si 前驱体非常稀缺,目前还鲜有报道利用自下而上(bottom-up)的方法合成多孔硅。但与 Si 同主族的 Ge 的有序介孔

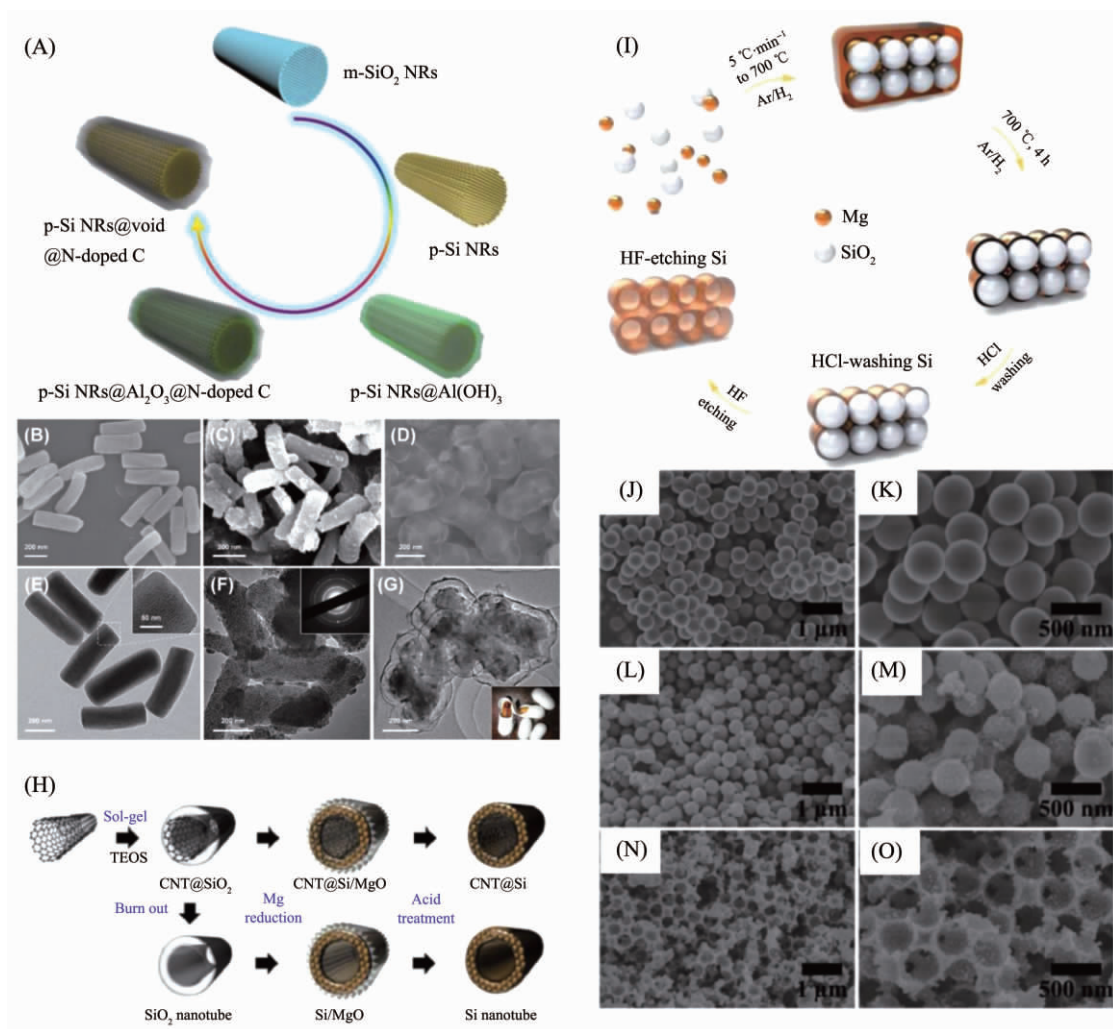


图 4 (A) 合成 P-Si NRs@void@NC 复合材料的示意图; (B) 介孔 SiO₂ 纳米棒、(C) 多孔 Si 纳米棒和 (D) P-Si NRs@void@NC 复合材料的 FESEM 图; (E) 介孔 SiO₂ 纳米棒的 TEM 图(插图显示出有序的介孔通道); (F) 多孔 Si 纳米棒的 TEM 图(插图是对应的选区电子衍射图); (G) P-Si NRs@void@NC 复合材料的 TEM 图(插图显示出蚕茧状形貌)^[38]; (H) 合成碳纳米管 @ 介孔硅复合材料以及介孔硅的示意图^[39]; (I) 合成三维大孔/介孔硅的示意图; (J, K) SiO₂、(L, M) HCl 洗涤硅和 (N, O) HF 刻蚀硅的 SEM 图^[40]

Fig.4 (A) Schematic illustration of the synthesis process for a p-Si NRs@void@NC composite; (B~D) FESEM images of (B) m-SiO₂ NRs, (C) p-Si NRs, and (D) the p-Si NRs@void@NC composite; (E) TEM image of m-SiO₂ NRs, indicating ordered and radially oriented mesochannels (inset); (F) TEM image of p-Si NRs, the inset shows its selected area electron diffraction pattern; (G) TEM image of the p-Si NRs@void@NC composite, showing a silkworm cocoon-like morphology (inset)^[38]; (H) Schematic illustration of the synthesis of CNT@mesoporous silicon and meso-porous Si nanotubes^[39]; (I) Schematic figure of the mechanism for the 3D hierarchical macro-/mesoporous silicon; SEM images of the pristine SiO₂ (J, K), the "HCl washing" silicon (L, M), and the "HF-etching" silicon (N, O)^[40]

材料的合成却已有报道。如加州大学洛杉矶分校的 Tolbert 等在含有阳离子表面活性剂十六烷基三乙基溴化铵(CTEAB)的乙二醇溶液中,通过 K₄Ge₉ 中的 Ge₉⁴⁻簇离子自身聚合得到了具有六方 P6mm 结构的有序介孔材料 Tolbert-Ge^[43]。宾夕法尼亚州立大学 Dai 等^[18]利用四氯化硅作为含硅前驱体,钠钾合金作

为还原剂,原位生成的氯化钠、氯化钾作为硬模板,结合高温热处理,制备得到了具有大比表面积的介孔硅(mPSi),并研究了光催化产氢性能,如图 6(a~c)所示。此外,如图 6(d~f)所示,山东大学 Lin 等^[44]利用溶剂热反应,开发出了金属镁粉还原四氯化硅制备无定型多孔硅的方法,进一步拓展了该方法的使用

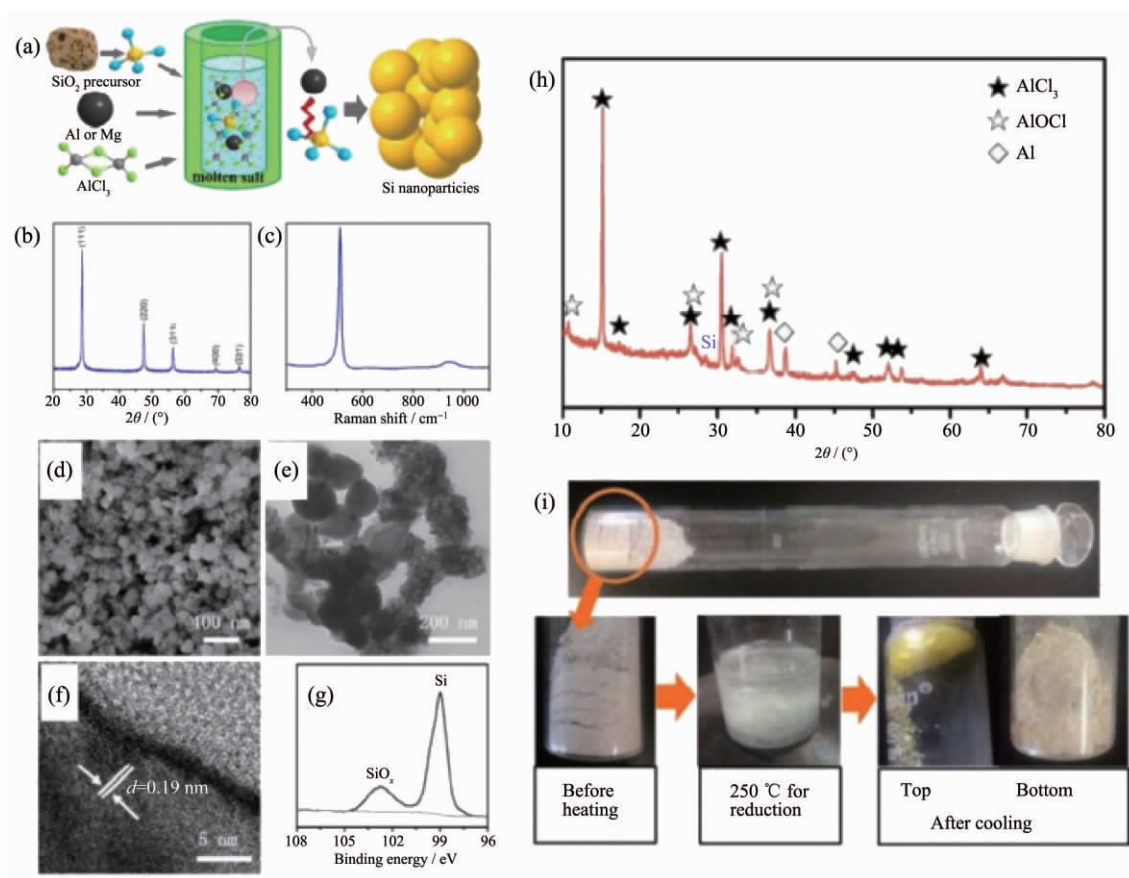


图5 (a) 反应釜中铝热还原示意图; 所得硅的(b) XRD图和(c) Raman谱图; (d) SEM、(e) TEM、(f) HRTEM和(g) XPS图; (h) 反应后所得产物未经任何处理的XRD图; (i) 不同反应阶段产物的数码照片^[42]

Fig.5 (a) Schematic illustration of the reduction procedure in stainless steel autoclave; (b) XRD patterns and (c) Raman spectrum of the prepared Si sample; (d) SEM, (e) TEM, (f) HRTEM images, and (g) XPS spectra of the prepared Si sample; (h) XRD patterns of the crude products without any washing treatment of the proposed reaction system; (i) Digital photos of the different reaction stages^[42]

范围。

此外,在2007年南开大学陈军教授课题组^[45]报道了一例合成多孔硅的新颖方法。他们利用NaSi和NH₄Br的溶剂热反应合成得到了鸟巢状的多孔硅纳米材料(图7(a~g))。由于该反应生成H₂,在溶剂热反应过程中,他们利用LaNi₅合金作为H₂的吸收材料,从而加速该反应的进行。而且研究发现,LaNi₅合金可以有效控制所得硅材料的形貌。不加LaNi₅合金时,所得硅材料呈现无序或者棒状形貌,只有在LaNi₅合金存在的情况下,才会得到鸟巢状多孔硅。2014年,中国科学技术大学的钱逸泰院士课题组^[46]开发出了低温(200℃)镁热还原Na₂SiO₃·9H₂O制备蜂窝状多孔硅的方法(图7(h~m)),该方法利用Na₂SiO₃·9H₂O取代传统的SiO₂作为模板剂,由于Na₂SiO₃·9H₂O的熔点很低(约42℃),因此,可以在较

低的温度下通过镁热还原得到晶型蜂窝状多孔硅,大大降低了镁热还原的温度。

我们课题组也利用简便的溶液法合成得到了一系列多孔硅。针对小分子HSiCl₃在正丙胺催化剂存在下会发生歧化、聚合反应的特点,我们研究发现,HSiCl₃聚合形成的硅氢团簇具有较低的活化能垒,更容易被还原成零价硅。此外,这类中性或带电荷的团簇化合物能溶于常规有机溶剂,非常适合利用传统的“液晶模板”法作为前驱体组装合成多孔硅材料(pSi)。图8(a~i)表明在常温常压的条件下就能和Zintl化合物Mg₂Si反应,并且原位生成的无机盐作为硬模板,通过后期的洗脱在原位形成介孔^[47]。而在同样的条件下,小分子硅烷SiCl₄或HSiCl₃与Mg₂Si并不能发生化学反应。同样的现象通过将MgSi₂换成金属Mg粉也能观察到(图8(j~o))^[48]。

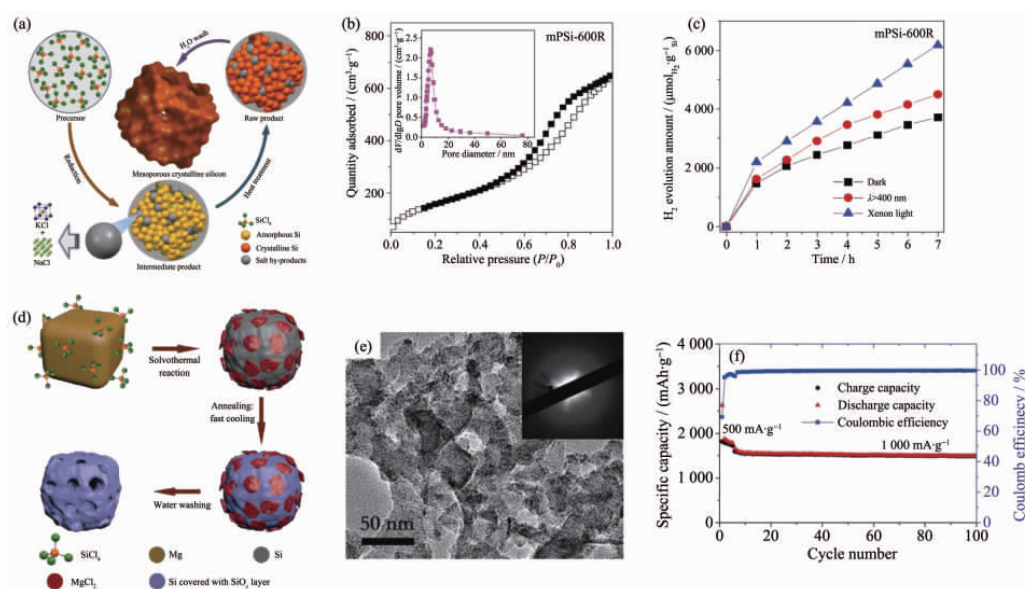


图 6 (a) “自下而上”法合成介孔硅的示意图; (b) 介孔硅的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH (Barret-Joyner-Halenda) 孔径分布图; (c) 不同光照条件下介孔硅的光催化产氢能力^[18]; (d) 无定型多孔硅阳极的合成示意图; (e) 无定型多孔硅的 TEM 图; (f) 无定型多孔硅负极锂电池的循环稳定性能^[44]

Fig.6 (a) Scheme of the synthesis route of mPSi; (b) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and BJH (Barret-Joyner-Halenda) pore size distribution (inset) of the obtained mPSi; (c) Comparison of H_2 evolution activities of mPSi under different light conditions^[18]; (d) Synthesis process of amorphous porous Si anode; (e) TEM image of porous Si; (f) Cycling performance and coulombic efficiency of amorphous porous silicon at $1\ 000\ mA \cdot g^{-1}$ ^[44]

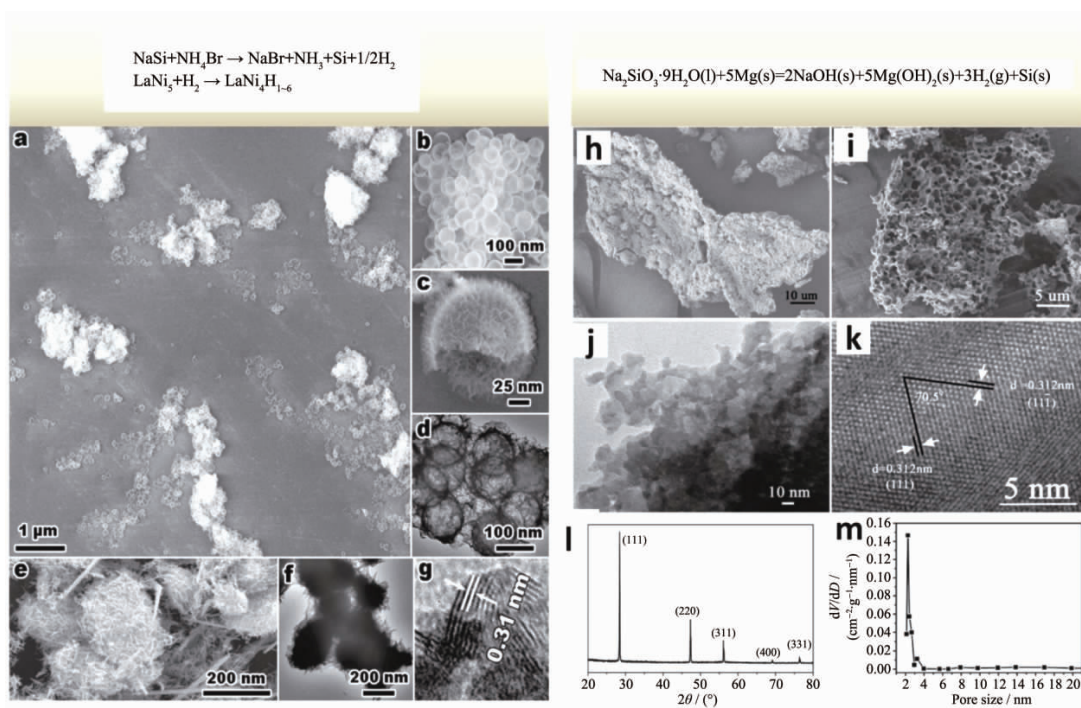


图 7 (a~c) 鸟巢状空心硅纳米球的 SEM 图和(d) TEM 图; 卷曲状硅纳米球的(e) SEM、(f) TEM 和(g) HRTEM 图^[45]; (h) 反应产物团聚的 SEM 图; 蜂窝状多孔硅的(i) SEM、(j) TEM、(k) HRTEM、(l) XRD 和(m) BJH 孔径分布图^[46]

Fig.7 (a~c) SEM and (d) TEM images of nest-like Si nanospheres; (e) SEM, (f) TEM, and (g) high-resolution TEM images of coil-like Si nanospheres^[45]; (h) SEM image of agglomerated as-prepared reacted products; (i) SEM image, (j) TEM image, (k) HRTEM image, (l) XRD pattern and (m) BJH pore diameter distribution of the honeycomb-like Si product^[46]

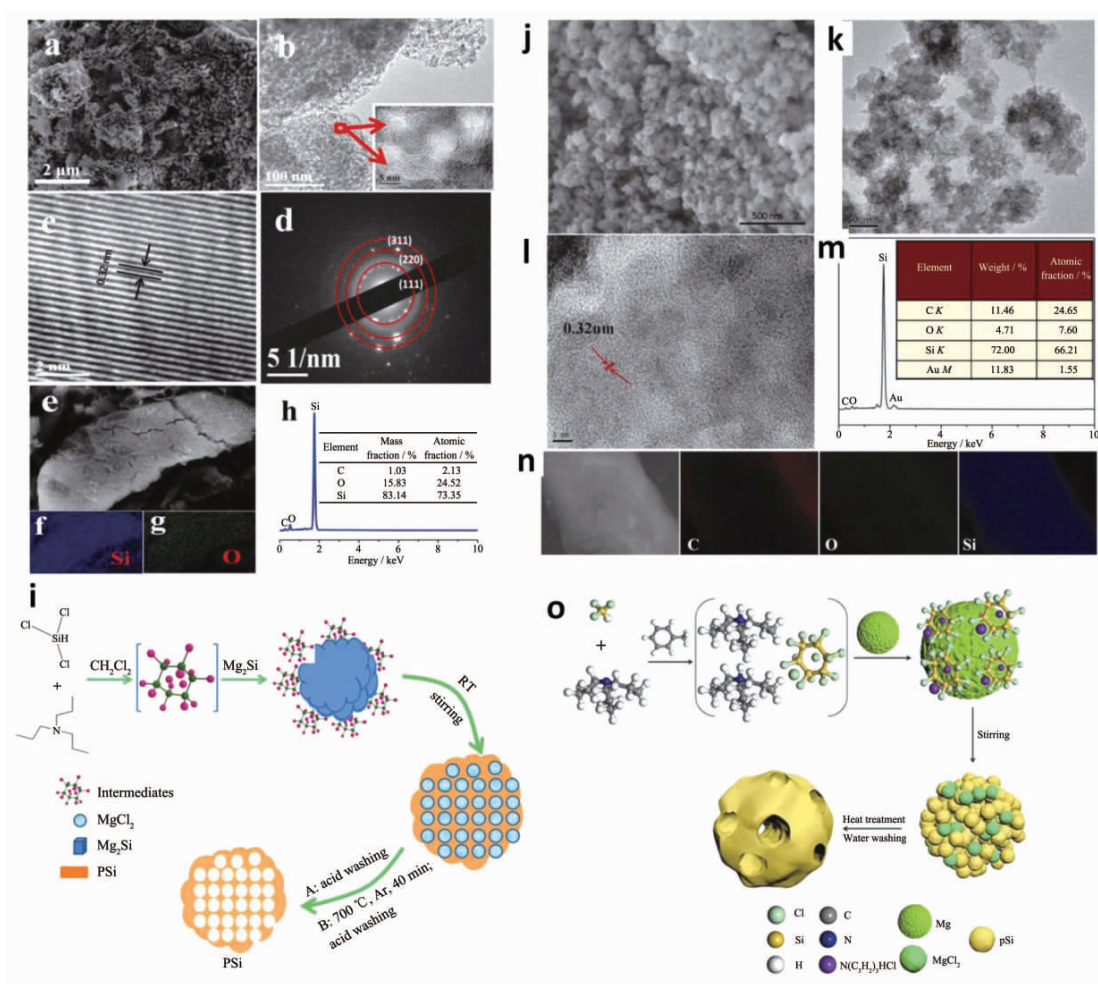


图8 介孔Si的(a) SEM、(b) TEM、(c) HRTEM和(d) SAED图; (e~g) 多孔Si的SEM图和对应Si、O元素的mapping图和X射线能谱仪(EDS)能谱图^[47]; (i) 介孔Si的合成示意图; 多孔Si的(j) SEM、(k) TEM、(l) HRTEM和(m) EDS图; (n) 多孔Si的SEM图及对应的元素mapping图; (o) 多孔Si的合成示意图^[48]

Fig.8 (a) SEM image, (b) TEM image, (c) HRTEM image and (d) SAED pattern of mesoporous silicon; (e~g) SEM image and corresponding mapping of Si and O elements and (h) energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectra of mesoporous silicon^[47]; (i) Schematic Illustration for prepared mesoporous Si; (j) SEM image, (k) TEM image, (l) HRTEM image, (m) EDS spectra of porous Si; (n) SEM image and corresponding mapping of porous Si; (o) Scheme of the synthetic route to porous Si^[48]

想要基于温和的溶液法制备多孔硅材料, 关键要筛选、合成出一些具有较低活化能垒和优异溶解性能的含硅前驱体。常见的如 SiO_2 、 SiCl_4 、 SiH_4 和 SiR_4 等化合物中的 Si 都是最高价态, 其中 Si 与 O、Cl、C、H 的键合能分别约为 466、391、347 和 326 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 Si-Si 键合能仅为 226 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此, 如果用常见的 Si 化合物作为前驱体合成多孔硅需要非常苛刻的反应条件(如高温、高压、强还原剂), 且反应过程中通常会涉及到 Si 的自由基中间体, 反应速度快, 难以控制, 因此不适合作为溶液反应的 Si 前驱体。此外, 利用溶液法也需要考虑溶剂回收再利

用, 防止污染等问题。

2 多孔硅在高性能锂电池中的应用

多孔硅尤其是介孔硅是一种具有特殊结构的纳米材料, 它具有纳米尺寸厚度的孔壁以及可调介孔尺寸的空旷孔道。在锂电池领域, 由于多孔硅具有大的比表面积、极薄的孔壁以及足够大的孔道空间能够有效抑制电极断路以及缩短锂离子的传输距离, 从而提升电池的功率密度和延长电池的使用寿命, 因而特别受到青睐^[8,49-50]。如武汉科技大学 An 等^[51]报道了一种“从上而下”的方法大规模合成了蚁巢状多

孔硅材料(AMPSi)并研究了其作为锂电池负极的电化学性能。如图 9 所示,作者首先将金属 Mg 和 Si 反应生成 Mg-Si 合金,然后在 N_2 气氛下高温热处理(750 $^{\circ}C$),这时合金中的 Mg 和 N_2 反应生成 Mg_3N_2 ,从而将巢状多孔硅分离出来。

尽管相对于块体硅而言,多孔硅拥有的丰富孔道能够在一定程度上提升锂离子的传输速率,但限于硅的半导体特性,导电性差仍然是限制硅负极锂电池性能提升的关键因素之一。因此,对多孔硅进行合适的后处理显得非常有必要。常规的后处理方法主要是对多孔硅进行碳包覆处理,通过碳包覆或掺杂可以大大增强多孔硅的导电性,从而提升其倍率性能^[52-55]。表 1 总结了近年来所报道的多孔硅负极的电化学性能。此外,除了碳包覆处理外,还可以结合导电高分子尤其是弹性导电高分子进行后修饰,弹

性导电高分子不光可以提升硅的导电性能,而且可以将多孔硅的体积膨胀限定在一个弹性空间,有效释放了体积变化所带来的巨大应力^[56-58]。

需要注意的是,利用多孔硅作为负极材料同时还存在着其它缺点,即由于多孔硅的比表面积较大,首圈充放电不可逆副反应增多,易形成不稳定的 SEI 膜,从而导致首圈库伦效率很低^[75]。解决此问题通常利用预锂化或者掺杂的方法实现^[67,76]。最近,美国斯坦福大学崔屹教授课题组^[77]开发了一种表面工程策略,在每个介孔硅(Mp-Si)颗粒上沉积一层致密的硅薄膜,并进一步用石墨烯笼封装,得到介孔硅/硅/石墨烯笼(Mp-Si@Si@G),如图 10 所示。这种策略的优点在于致密的硅薄膜降低了电解液/电极的不良接触,并使 SEI 膜的形成最小化,显著提高了多孔硅负极的首圈库伦效率(ICE)和 SEI 膜的稳定性。

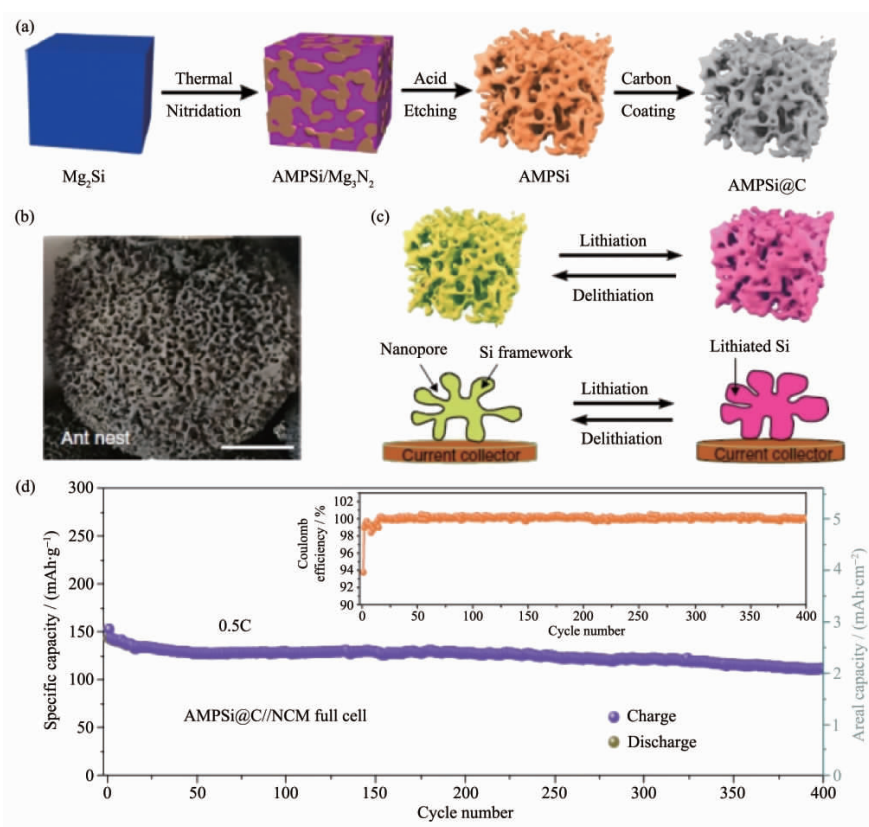


图 9 AMPSi 的合成方法的设计及示意图: (a) AMPSi 和 AMPSi@C 材料的合成示意图; (b) AMPSi 的 SEM 图(标尺为 20 cm); (c) AMPSi 的锂化/脱硫过程示意图(在循环过程中呈现向内的体积膨胀和稳定的硅骨架); (d) 0.5C 倍率($1C=160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)下 AMPSi@C 负极和 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 正极全电池的充电循环(插图为库伦效率)^[51]

Fig.9 Design and schematic showing the synthesis method of AMPSi; (a) Schematic showing the preparation of AMPSi and AMPSi@C; (b) Photograph of an ant nest (scale bar=20 cm); (c) Schematic illustrating the lithiation/delithiation process of the ant-nest-like microscale porous Si particles showing inward volume expansion and stable Si framework retention during cycling and (d) full-cell charge at 0.5C ($1C=160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) with prelithiated AMPSi@C anode and a $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode (Inset showing the corresponding coulombic efficiencies)^[51]

表 1 近年来多孔硅(pSi)基负极锂电池的电化学性能总结
Table 1 Summarization of porous silicon (pSi)-based anodes in recent years

| Anode | Synthesis method | Current density / (mA·g ⁻¹) | Capacity / (mAh·g ⁻¹) | Cycle number | Capacity retention rate / % | Reference |
|---------------------------|------------------------------|--|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------|
| pSi@N/C | Mg reduction | 200 | 750 | 120 | 80 | [59] |
| pSi@C | Mg reduction | 2 600 | 1 467 | 370 | 83 | [60] |
| pSi@CNT@expanded graphite | Mg reduction | 200 | 2 152 | 100 | 84 | [61] |
| pSi@C | Mg reduction | 200 | 1 116 | 200 | 50 | [62] |
| pSi@C | Mg reduction | 1 000 | 1 520 | 100 | 91 | [63] |
| pSi@C | Mg reduction | 1C | 1 050 | 800 | 91 | [50] |
| pSi@C (~70%(w/w) C) | Mg reduction | 50 | 400 | 100 | 80 | [64] |
| pSi@C | Mg reduction | 4 000 | 1 072 | 500 | Over 95 | [65] |
| pSi | Mg reduction | 200 | 1 793 | 120 | Over 90 | [13] |
| pSi@CNTs | Mg reduction | 500 | 1 200 | 200 | 75 | [66] |
| B-doped pSi | Mg ₂ Si oxidation | 2 000 | 1 500 | 300 | 85 | [67] |
| pSi@C | Mg ₂ Si oxidation | 2 000 | 1 215 | 200 | 80 | [68] |
| pSi@C | Mg ₂ Si oxidation | 400 | 1 124 | 100 | 86.4 | [69] |
| Cu ₃ Si@pSi | Mg ₂ Si oxidation | 400 | 700 | 200 | 61 | [70] |
| pSi@C | Carbon reduction | 100 | 933 | 100 | 100 | [71] |
| pSi@C | Al reduction | 1 200 | 2 100 | 250 | 89 | [72] |
| Si/C/SiOC | Al reduction | 2 900 | 75 | 100 | 100 | [73] |
| pSi@C | Solution method | 900 | 2 000 | 320 | 90 | [47] |
| pSi | Solution method | 1 000 | 1 100 | 100 | 100 | [74] |
| pSi@C | Solution method | 1 000 | 1 300 | 200 | 75 | [48] |

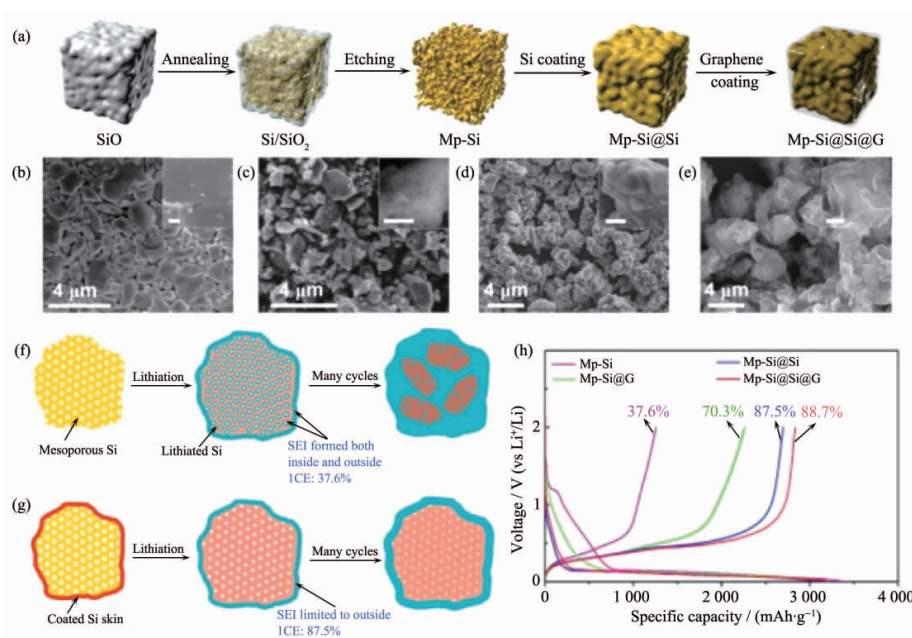


图 10 (a) 合成 Mp-Si@Si@G 微粒的示意图; (b~e) SiO、Mp-Si 和 Mp-Si@Si@G 微粒的 SEM 图(插图是微粒表面的 SEM 放大图); (f) 没有致密 Si 层和(g) 有致密 Si 层下的 SEI 形成过程; (h) 几种电极的首圈电压-容量曲线^[77]

Fig.10 (a) Schematic of the fabrication process of Mp-Si@Si@G microparticles; (b~e) SEM images of SiO, Mp-Si, Mp-Si@Si@G microparticles (Inset are magnified SEM images showing the surface of the microparticles); SEI film formation of (f) with compact Si skin coating and (g) without compact Si skin coating; (h) First-cycle voltage profiles of several electrodes^[77]

3 总结与展望

多孔硅具有大比表面积、可调控的物理化学性质等优点,在催化、能量储存与转换、生命科学等领域展现出了巨大的应用前景。我们综述了多孔硅的主流制备方法,包括刻蚀法、金属热还原法和溶液法,重点论述了多孔硅作为高能锂电池负极的应用。对于合成方法而言,当前还缺少快速、便捷的方法大规模制备多孔硅,致使多孔硅的应用受到比较大的限制。因此,开发温和、可放大的合成策略是今后的研究热点。此外,尽管多孔硅在高能锂电池中应用已经取得了比较令人振奋的进展,但还需在性能提升上持续努力。如对于多孔硅基负极材料而言,如何进一步提升电池的倍率性能和首圈库伦效率是需要解决的关键问题。此外,研究硅的表面特性也能进一步推动多孔硅在载药、靶向治疗等其它领域的应用。

参考文献:

- [1] Gonzalez-Zalba M F, Shevchenko S N, Barraud S, et al. *Nano Lett.*, **2016**,**16**:1614-1619
- [2] Luo Z C, Zhang X Z, Xiong C Y, et al. *Adv. Function. Mater.*, **2015**,**25**:158-166
- [3] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, et al. *Nat. Energy*, **2017**,**2**:17032
- [4] Xu W J, Tamarov K, Fan L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:23529-23538
- [5] Kang J Y, Kim D, Wang J X, et al. *Adv. Mater.*, **2018**,**30**:1800512
- [6] Ogata K, Jeon S, Ko D S, et al. *Nat. Commun.*, **2018**,**9**:479
- [7] Guo S C, Hu X, Hou Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:42084-42092
- [8] Jeong M G, Islam M, Du H L, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**,**209**:299-307
- [9] Martín-Sánchez D, Ponce-Alcántara S, Martínez-Pérez P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2019**,**166**:B9-B12
- [10] Geloz B, Fuwa H, Kondoh E, et al. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2018**,**7**:730-735
- [11] Zhou X Y, Chen S, Zhou H C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**,**268**:9-15
- [12] Wang F G, Cao Z Y, Liang A M, et al. *Mater. Lett.*, **2018**,**218**:249-252
- [13] Mu T S, Shen B C, Lou S F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2019**,**375**:121923
- [14] Kwon S, Kim K H, Kim W S, et al. *Nanotechnology*, **2019**,**30**:405401
- [15] Wei Q, Liu G C, Zhang C, et al. *Electrochim. Acta*, **2019**,**317**:583-593
- [16] Duan Y J, Zhao D L, Meng W J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019**,**800**:198-207
- [17] Han P, Sun W C, Li D Z, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**481**:933-939
- [18] Dai F, Zai J T, Yi R, et al. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**:3605
- [19] Uhlir J A. *Bell Syst. Tech. J.*, **1956**,**35**:333-347
- [20] Cullis A G, Canham L T. *Nature*, **1991**,**353**:335-338
- [21] Takaloo A, Kolahdouz M, Poursafar J, et al. *Mater. Res. Express*, **2018**,**5**:035905
- [22] Hasan P M Z, Sajith V K, Shahnawaze Ansari M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**,**249**:176-190
- [23] Lin J C, Hou H T, Wang H K, et al. *Opt. Mater. Express*, **2017**,**7**:880-887
- [24] Li X L, Gu M, Hu S Y, et al. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**:4105
- [25] Bang B M, Lee J I, Kim H, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2012**,**2**:878-883
- [26] Zhu B, Liu W J, Ding S J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2018**,**122**:21537-21542
- [27] Sohn M, Lee D G, Park H I, et al. *Adv. Function. Mater.*, **2018**,**28**:1800855
- [28] Mu T S, Zuo P J, Lou S F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019**,**777**:190-197
- [29] Cui M, Wang L, Guo X W, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**:3874-3881
- [30] Zuo X X, Wang X Y, Xia Y G, et al. *J. Power Sources*, **2019**,**412**:93-104
- [31] Shivaraju G C, Sudakar C, Prakash A S. *Electrochim. Acta*, **2019**,**294**:357-364
- [32] Liu Y X, Qin L J, Liu F, et al. *J. Power Sources*, **2018**,**406**:167-175
- [33] Huang L Q, Chen J, Yang X B, et al. *Mater. Lett.*, **2018**,**228**:187-190
- [34] Liu M P, Li C H, Du H B, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:4950-4952
- [35] Bao Z H, Weatherspoon M R, Shian S, et al. *Nature*, **2007**,**446**:172-175
- [36] Lu Z D, Liu N, Lee H W, et al. *ACS Nano*, **2015**,**9**:2540-2547
- [37] Sun L, Wang F, Su T T, et al. *Dalton Trans.*, **2017**,**46**:11542-11546
- [38] Du F H, Ni Y, Wang Y, et al. *ACS Nano*, **2017**,**11**:8628-8635
- [39] Kim N, Park H, Yoon N, et al. *ACS Nano*, **2018**,**12**:3853-3864
- [40] Zuo X X, Xia Y G, Ji Q, et al. *ACS Nano*, **2017**,**11**:889-899
- [41] Lin N, Han Y, Zhou J, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**

- 3187-3191
- [42]Kim N, Park H, Yoon N, et al. *ACS Nano*, **2018**,**12**:3853-3864
- [43]Sun D, Riley A E, Cadby A J, et al. *Nature*, **2006**,**441**:1126-1130
- [44]Lin L D, Xu X N, Chu C X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**:14063-14066
- [45]Ma H, Cheng F, Chen J Y, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**:4067-4070
- [46]Liang J W, Wei D H, Lin N, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**:6856-6859
- [47]Sun L, Wang F, Su T T, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:40386-40393
- [48]Wang F, Sun L, Zi W W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2019**,**25**:9071-9077
- [49]Wang Q T, Han L J, Zhang X, et al. *Mater. Lett.*, **2016**,**185**:558-560
- [50]Wu H, Du N, Shi X X, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**331**:76-81
- [51]An W, Gao B, Mei S X, et al. *Nat. Commun.*, **2019**,**10**:1447
- [52]Zhang Z L, Wang Y H, Ren W F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**126**:5265-5269
- [53]Wang B, Li X Y, Zhang X F, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:3560-3565
- [54]Park Y, Choi N S, Park S, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2013**, **3**:206-212
- [55]Zhang R Y, Du Y J, Li D, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**:6749-6755
- [56]Zhou X M, Liu Y, Du C Y, et al. *J. Power Sources*, **2018**, **381**:156-163
- [57]Du F H, Li B, Fu W, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**:6145-6150
- [58]Sun Y M, Lopez J, Lee H W, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**:2455-2461
- [59]Zhang C C, Cai X, Chen W Y, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**:9930-9939
- [60]Jia H P, Zheng J M, Song J H, et al. *Nano Energy*, **2018**,**50**:589-597
- [61]Xu T, Wang D, Qiu P, et al. *Nanoscale*, **2018**,**10**:16638-16644
- [62]Tang X F, Wen G W, Song Y. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**739**:510-517
- [63]Li B, Li S X, Jin Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**:21098-21103
- [64]Fan X Y, Yin B P, Wu T H, et al. *Energy Technol.*, **2019**,**7**:1800787
- [65]Chen S, Chen Z, Xu X Y, et al. *Small*, **2018**,**14**:1703361
- [66]Su J M, Zhao J Y, Li L Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:17807-17813
- [67]Chen M, Li B, Liu X J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**:3022-3027
- [68]Dou X Y, Chen M, Zai J T, et al. *Sustainable Energy Fuels*, **2019**,**3**:2361-2365
- [69]Zhang Y G, Du N, Chen Y F, et al. *Nanoscale*, **2018**,**10**:5626-5633
- [70]Zhang Y G, Du N, Jiang J W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019**, **792**:341-347
- [71]Guan P, Li J J, Lu T G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:34283-34290
- [72]Mishra K, Zheng J M, Patel R, et al. *Electrochim. Acta*, **2018**, **269**:509-516
- [73]Vrankovic D, Graczyk-Zajac M, Kalcher C, et al. *ACS Nano*, **2017**,**11**:11409-11416
- [74]Dai F, Yi R, Yang H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**:13257-13263
- [75]Han X, Chen H X, Li X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**:434-442
- [76]Ge M Y, Rong J P, Fang X, et al. *Nano Res.*, **2013**,**6**:174-181
- [77]Wang J Y, Liao L, Lee H R, et al. *Nano Energy*, **2019**,**61**:404-410