

储能材料与器件

## 非晶态纳米硅粉制备方法综述

王腾辉<sup>1,2</sup>, 陈 果<sup>1</sup>, 杨学林<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>三峡大学电气与新能源学院; <sup>2</sup>三峡大学材料与化工学院; 湖北 宜昌 443002)

**摘 要:** 硅基材料是具备良好应用前景的锂离子电池负极材料。然而, 硅基负极材料也面临机械稳定性和电化学稳定性差等问题, 限制了其作为锂离子电池材料的实际应用。非晶态纳米硅粉通过将硅颗粒纳米化与非晶化, 可显著改善机械稳定性和电化学稳定性, 其有效的制备方法对于改善锂离子电池的各项性能具有重要意义。非晶态纳米硅粉的制备有以下几种方法: 用还原性强的金属或非金属还原硅氧化物或卤化物; 将原料硅液化或汽化后快速冷凝; 通过热分解气相反应制备。本文对非晶态纳米硅粉的制备方法进行综述, 包括机械球磨法、化学还原法、溶剂热法、液相急冷法以及气相沉积法等。并围绕经济性、工业化生产可行性等方面介绍了各种制备方法的优缺点。本文同时介绍了等离子蒸发冷凝法、喷雾造粒技术、自蔓延燃烧法、改良西门子法、电沉积法等其他具有可能性的制备方法, 以期为非晶态纳米硅粉的制备提供更多参考。

**关键词:** 非晶态; 纳米硅粉; 锂离子电池; 负极材料; 制备方法

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0360

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2021) 02-440-08

## Review of preparations of amorphous nanostructured silicon powder

WANG Tenghui<sup>1,2</sup>, CHEN Guo<sup>1</sup>, YANG Xuelin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>College of Electrical Engineering & New Energy; <sup>2</sup>College of Materials and Chemical Engineering; Chinese Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

**Abstract:** Silicon-based materials are promising anode materials for the application of lithium-ion batteries. However, silicon-based anode materials also have problems such as mechanical and electrochemical instability, which limits their practical application as anode material for lithium-ion batteries. In amorphous nanostructured silicon powder, the mechanical and electrochemical instability can be effectively alleviated by reducing the particle size to nanoscale and translating the structure from crystalline to amorphous. Thus, the effective preparation of amorphous nanosilicon powder is of great significance for improving the performance of lithium-ion batteries. The preparation of amorphous nanostructured silicon powder is based on the following principles: reduction of silicon oxides or halides by adding metals or nonmetals with a strong reductant, quick freezing of liquid or gaseous silicon, and thermal decomposition of gaseous silicon. The preparations of amorphous nanosilicon powder are reviewed, including mechanical ball milling, chemical reduction, solvent heating, liquid phase quenching, and vapor deposition. The advantages and disadvantages of various preparation methods are introduced considering their economics, feasibility of industrial

收稿日期: 2020-11-09; 修改稿日期: 2020-12-02。

基金项目: 国家重点研发计划子课题 (2018YFB0905400), 国家自然科学基金项目 (51772169), 湖北省技术创新重大专项 (2019AAA164)。

第一作者: 王腾辉 (2000—), 男, 本科生, 主要从事储能电池材料研究, E-mail: tenghui928@163.com; 通信作者: 杨学林, 教授, 博士生导师, 主要从事储能电池材料研究, E-mail: xlyang@ctgu.edu.cn。

production, and so on. In addition, other possible methods such as plasma evaporation-condensation, spray drying, self-propagating combustion, improved Siemens method, and electrodeposition technology are described to offer more references for the preparation of amorphous nanosilicon powder.

**Key words:** amorphous; nanostructured silicon powder; lithium-ion battery; anode materials; preparation methods

锂离子电池具有循环寿命长、能量密度大、自放电率小、库仑效率高和安全性优良等特点<sup>[1]</sup>。石墨作为锂离子电池阳极在便携式电子设备市场和新能源汽车等领域取得了巨大成功<sup>[2]</sup>。随着新能源产业的不断发展,人们对锂离子电池性能提出更高的要求,传统的石墨电极材料容量逐渐达到理论极限容量,所以寻找新的高容量、高倍率、高安全、低成本、低污染的负极材料成为了锂离子电池行业的研究热点。硅作为地球上储量第二丰富的元素,具有近10倍于石墨的理论比容量(约4200 mA·h/g)、较低的工作电位和较高的环境友好性成为了最有潜力的下一代负极材料之一<sup>[3]</sup>。然而,硅基材料在循环的过程中存在巨大的体积形变(约300%)导致电极粉碎,同时导电性差、容量衰减快等原因限制了其商业化的发展<sup>[4]</sup>。因此,人们对硅基负极材料在表面修饰、形貌结构控制等多个方向做出了许多改性尝试<sup>[5]</sup>,这其中也包括将硅负极材料进行纳米化和非晶化。

为了防止硅阳极在循环过程中造成活性材料的损坏以及电极的粉化,在已经存在的大多数硅负极材料中通常将其做成纳米结构(纳米线、纳米棒、纳米球),纳米硅材料使电池的循环性能得到明显改善,其原理是通过减小硅材料尺寸来缩短充放电过程中离子的扩散路径,同时减缓充放电过程体积

变化引起的电极材料劣化<sup>[6-7]</sup>。

与晶体硅相比,尽管非晶硅的电子电导率和热导率较差<sup>[8]</sup>,但非晶硅在充放电过程中体积膨胀明显缓解<sup>[9]</sup>。非晶硅嵌锂时体积膨胀呈现各向同性(晶态硅呈各向异性),因此,在充放电过程中非晶硅具有更好的结构可逆性<sup>[9]</sup>。此外,非晶硅具有更好的机械稳定性,其结构破裂的临界尺寸达到870 nm,相比之下晶态硅临界尺寸仅有150 nm<sup>[10]</sup>。Lin等<sup>[11]</sup>制备的非晶硅材料以1 A/g大电流进行充放电,150次循环后克容量可保持在1500 mA·h/g,与晶态硅相比循环稳定性显著改善。

此外,非晶硅具有“长程有序、短程无序”的特点,其结构存在很多“悬键”和“空洞”(图1),在循环过程中更能够承受粉碎作用,其独特的锂化过程具有比晶体硅更低的锂化能垒、更加稳定的容量和更好的应力缓解机制<sup>[12]</sup>。

## 1 非晶态纳米硅粉的制备方法

非晶态纳米硅粉的制备主要有以下方法:①还原性强的金属或者非金属还原硅氧化物或者卤化物;②将原料硅液化或气化后,快速冷凝;③通过热分解气相反应。主要的制备方式包括机械球磨法、化学还原法、溶剂热法、液相急冷法和气相沉积法等。

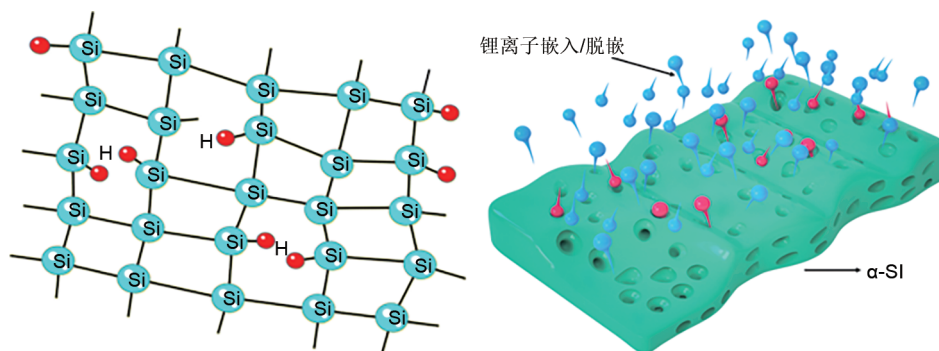


图1 氢化非晶硅及锂离子嵌入/脱嵌示意

Fig. 1 Hydrogenated amorphous silicon and lithium-ion insertion and extraction

### 1.1 机械球磨法

机械球磨法是利用机械旋转以及粒子之间的相互作用而产生的机械碾压力和剪切力将直径较大的材料研磨成微米甚至纳米粉末<sup>[13]</sup>,同时球磨机内可进行固相化学反应来制备硅粉或者将硅带材研磨成粒径较小的硅粉。球磨机容器的半径、添加剂种类、球磨机转速都会对硅粉的性质产生影响<sup>[14]</sup>。

研究者提出了不同的基于碱土金属和二氧化硅反应来制备硅粉的方法,如梁初等<sup>[15]</sup>利用以二氧化硅和碱土金属氢化物为原料,在惰性气体保护下,球磨制备非晶硅粉体,其具体步骤为:①将二氧化硅粉末在80~120℃真空烘箱中干燥10~24h;②在真空或保护气氛下,将干燥的二氧化硅和碱土金属氢化物(氢化镁)装入密封的球磨罐(比例为1:2~6),在0~5℃下球磨发生化学反应,转速控制在200~600 r/min,持续12~300h;③球磨结束后,将取出的固体产物用稀酸、乙醇洗涤3遍,并用去离子水将溶液洗至中性,然后将其过滤、烘干即可得到非晶硅粉体。

在我国,机械球磨法是生产硅粉的主要方法之一<sup>[9]</sup>,这种方法的优点是成本低、操作简单、满足工业化大量生产。其不足之处在于成品材料一致性较差,杂质含量较高,有团聚效应且材料的形貌和粒度范围难以控制。

### 1.2 化学还原法

化学还原法制备非晶硅粉体的原理是利用碱土金属与硅烷发生反应,在适度高温下采用惰性气体保护还原得到硅单质,并通过后续的除杂、干燥等过程得到非晶硅粉体。张允什等<sup>[16]</sup>利用该方法将镁锉屑装入石英管内的石英舟或铁舟中,把 $\text{SiCl}_4$ 装入圆底烧瓶中并通入氩气除去装置中的氧气,用玻璃导管将圆底烧瓶与石英管连接,再将石英管加热至370~410℃并保温4~8h,冷却后经过稀盐酸洗涤产物后再经水洗、干燥得到非晶硅粉体。

该方法制备非晶硅粉具有工艺简单、成本低、设备要求较低等优势,但其缺陷在于后续处理过程繁琐。

### 1.3 溶剂热法

溶剂热法是一种在一定温度和一定压强下,利用溶液中的含硅原料与还原剂发生还原反应从而制备硅粉的方法<sup>[17]</sup>。Lin等<sup>[18]</sup>利用高纯度 $\text{SiCl}_4$ 作为硅源,镁粉作为还原剂,将无水乙二醇二甲醚与

$\text{SiCl}_4$ 的混合溶液置于100℃的烘箱中进行低温溶剂热合成,并将产物在800℃下进行高温退火,退火后将产物快速冷却至室温,经过乙醇洗涤、干燥得到孔径在10~50 nm的多孔非晶硅粉体。

溶剂热法具有成本低、操作简单等优势<sup>[18]</sup>,但其缺陷在于后续处理的过程可能会导致硅原子氧化,电极材料的容量、库仑效率等会在一定程度上受影响。

### 1.4 液相急冷法

液相急冷法是基于非晶甩带炉和球磨机来制备各种非晶态的材料。其原理是将熔融状态的金属或合金通过中间包控流装置以一定流量流入到喷嘴包,通过喷嘴喷射到高速旋转的冷却铜辊上,熔融状态材料快速冷却以得到非晶薄带<sup>[19]</sup>。这一冷却速度极快,能够在室温凝固时继续保持其液态的无序结构来抑制晶化的发生,从而得到非晶态的亚稳材料<sup>[20]</sup>。

白岩等<sup>[21]</sup>利用该方法制备出可以工业化生产的非晶硅粉体,其基本步骤为:①取质量分数为97%~99%的冶金级硅为原料,采用非自耗真空电弧炉进行熔炼,从而得到母锭;②将母锭置于非晶甩带机进行甩带,同时在甩带过程中用电弧炉重熔母锭;③将非晶硅带材置于加热装置中,先在保护性气氛下纯化,保温后,随炉冷却至室温,得到脆化带材;④对脆化带材采用机械球磨进行预粉碎和高压气流进行粉碎,从而得到非晶硅粉体。

该制备工艺优势在于通过熔炼的方式进一步提高冶金级硅的纯度,具有工艺简单、环境友好等优点,易于工业化生产,但对设备要求较高。

### 1.5 气相沉积法

#### 1.5.1 等离子增强化学气相沉积

等离子增强化学气相沉积(PECVD)是一种在真空条件下,利用高氢稀释的硅烷为原料,将辉光放电产生的低温等离子体作为热源,使得硅烷发生分解反应,经过脱氢、冷凝,从而在基体表面得到纳米硅粉的方法<sup>[22-24]</sup>,装置如图2所示<sup>[23]</sup>。等离子体系统的气体流量、冷却速率、射频功率、压强和温度都对硅粉的性质产生影响。Costa等<sup>[25]</sup>和Dutta等<sup>[23-24]</sup>通过各自的试验均得到含有非晶硅的产物硅粉。

张珈铭等<sup>[26]</sup>利用等离子增强化学气相沉积制备了高品质的硅粉,并且利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和X射线粉末衍射仪(XRD)分析表征了射频功率



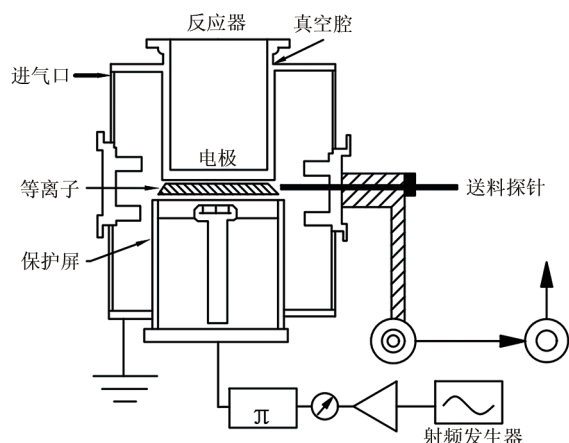


图2 PECVD制备纳米硅粉装置  
Fig. 2 Schematic diagram of PECVD device for preparation of nanostructured silicon powder

和硅烷流量对硅粉性质的影响。当射频功率为40 W时, 所得产物为非晶硅粉体, 粒径在20~90 nm。硅烷浓度会对硅粉的品质产生影响, 当硅烷浓度较高时产物主要组成为非晶硅, 浓度在约5%以下时产物主要组成为晶体硅。

等离子增强化学气相沉积法是一种制备非晶硅粉体的优良方法, 其产物主要组成为非晶态硅粉, 且硅粉的粒度可控, 纯度较高。该方法不足之处在于生产成本偏高, 产量较低。

### 1.5.2 热化学气相沉积

热化学气相沉积(TCVD)是一种利用电阻加热、高频感应加热和辐射加热在常压或低压下以一定温度发生化学反应生成薄膜或者粉体的技术<sup>[27-31]</sup>。利用稀释的硅烷为原料, 在一定温度下使硅烷发生分解反应, 从而制备晶体硅和非晶硅。杨红等<sup>[29]</sup>在真空环境中利用管式加热器作为热源, 在常压、分解温度600 °C、硅烷气体流速为60 mL/min条件下使得硅烷热解, 制备出粒径在50 nm左右的非晶硅粉。朱成良等<sup>[30]</sup>在高纯氮气氛围下, 利用加热器加热, 在温度为530 °C、气体流速为60 mL/min的常压条件下成功制备出非晶硅粉体, 并讨论了温度对非晶硅粉体晶化程度的影响。另外, 汪新颜等<sup>[29]</sup>在试验过程中发现, 在温度为600 °C、压强为0.2 MPa条件下, 通入不同流量的硅烷时, 产物硅粉的组成相均为非晶态。

热化学气相沉积具有设备简单、易操作等优点, 具有一定工业应用前景<sup>[28-29]</sup>, 但产量较低。

### 1.5.3 激光诱导化学气相沉积

激光诱导化学气相沉积(LICVD)是一种利用硅烷对特定波长激光的共振吸收, 诱导硅烷发生热解反应, 在一定工艺条件下制备出几纳米到几十纳米的晶体硅和非晶硅粉体的技术<sup>[31]</sup>。其中, 激光强度、硅烷浓度、气体流量等因素会对硅粉的性质产生影响。

目前, 日本帝人公司能够使用该方法进行纳米硅粉的工业化生产。在我国, 王卫乡等<sup>[32]</sup>利用自行设计加工的激光诱导化学气相沉积装置, 在氩气稀释的氛围下, 控制硅烷浓度为3%、总流量为80 mL/min、反应池压力为435 Torr(1 Torr=133.34 Pa), 制备出平均粒径在15 nm左右的微晶硅和非晶硅粉体。范素芹等<sup>[33]</sup>利用自制的CO<sub>2</sub>激光诱导化学气相沉积设备(图3)制备出不同品质的硅粉。其结果表明, 当硅烷气体流量在80 mL/min以上且当加热时间减少时, 主要产物为非晶硅粉。另外, 梁礼正等<sup>[34]</sup>和李亚利等<sup>[35]</sup>通过各自实验讨论了激光功率、激光强度、反应室压力、气体流量等因素对硅粉品质的影响。

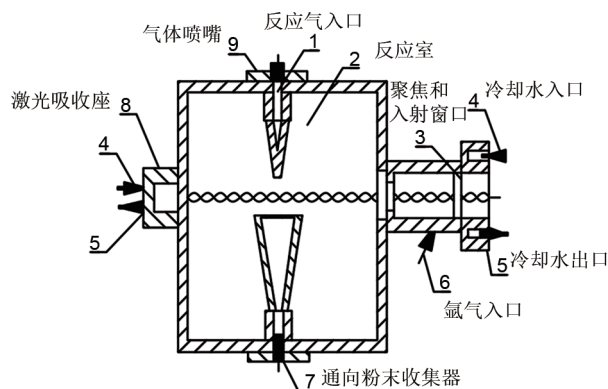


图3 LICVD制粉装置  
Fig. 3 Schematic diagram of powder preparation device by LICVD

LICVD法具有粒径可控、分布均匀、团聚效应少以及可以连续运作等优点<sup>[31-34]</sup>。该方法不足之处在于生产成本偏高、对设备的要求较高、产量较低。

### 1.5.4 流化床法

流化床法是利用硅烷或者三氯氢硅等为原料, 与流化气体(一般为氢气或氮气)按一定比例从床层底部通入床层内(保持颗粒均匀悬浮, 并与流体充分接触), 通过连续热解和化学气相沉积过程, 在反应器中生成固体硅粉。在流化床反应器中, 反应

时长、产物粒度随着温度、压力、环境等参数的改变而改变。一般产物具有晶态和非晶态两种状态<sup>[36-38]</sup>。

解忠伟<sup>[36]</sup>采用自制的流化床反应器,在温度500℃、气体流量1000 mL/min条件下,分别控制硅烷浓度为3%和5%,都获得了粉末一致性好、粒径小的非晶硅粉体,同时设计多组试验讨论了其他反应温度、气体流量和硅烷浓度对非晶硅品质的影响。Zbib等<sup>[37]</sup>利用流化床法以硅烷为原料制备出了平均粒径在80 nm左右的非晶态球形硅粉,并在600~700℃中以不同温度梯度对非晶硅进行退火处理从而制备晶体硅粉。

流化床法具有可实现连续的物料输入输出、能耗低、颗粒较细等优点<sup>[39]</sup>,但不足之处在于产量较低。

## 2 其他可能性方法评述

上述方法均在一定条件下成功制备出非晶硅粉体。以下方法没有明确地报道出是否实现非晶态粉体的制备,或者其主要目的并非制备非晶态硅粉,但可为制备非晶硅粉体提供更多参考。

### 2.1 等离子蒸发冷凝法

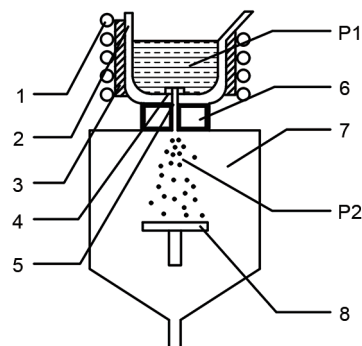
等离子蒸发冷凝法通过等离子热源将反应原料气化为原子和分子,或者部分电离成离子,并通过快速冷凝技术冷凝成粉体。

张思源等<sup>[40]</sup>和王立惠等<sup>[41]</sup>均采用感应等离子法在各自的试验中制备出纯度高、粒径分布窄的硅粉,并且讨论系统压力、送粉速率、冷却速率等因素对硅粉品质的影响。秦海青等<sup>[42]</sup>采用感应等离子体法成功制备出平均粒径为27.8 nm的分散性好、比表面积大的硅粉;Tanaka等<sup>[43]</sup>利用电弧等离子体制备出粒径在30 nm左右的硅粉。等离子蒸发冷凝法所制备的硅粉具有粒径可控、纯度高等优点。

### 2.2 喷雾造粒技术

喷雾造粒技术制备纳米硅粉的原理是将原料硅加热熔融后,通过雾化器雾化,在流化床内经过冷却、干燥后最终制备出硅粉。罗学涛等<sup>[44]</sup>利用冶金级硅作为原料,将原料硅放在坩埚中,通过感应线圈电磁加热熔融后加入造渣剂,在温度1550~1850℃下进行造渣精炼后,在硅液温度为1500~1700℃下启动雾化器雾化,调整体系温度、气压和流速等工艺参数后,在雾化室内通过承接盘收集

制备的纳米硅粉(图4)。该方法工艺参数可控,可以在不同的冷却速率下制备硅粉,产品纯度较高,且可连续生产。



1—感应线圈; 2—石墨坩埚; 3—保温板; 4—阀门; 5—导流管; 6—雾化器; 7—雾化室; 8—承接盘; P1—原料硅液; P2—产物硅粉

图4 喷雾造粒制备硅粉

Fig. 4 Schematic diagram of silicon powder preparation by spray granulation technology

### 2.3 自蔓延燃烧法

自蔓延燃烧法是利用反应物之间化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料的方法<sup>[45]</sup>。其中,对于纳米硅粉的制备基于的主要化学原理是碱土金属与二氧化硅的反应。

Liu等<sup>[46]</sup>通过两阶段技术在615℃时制备了纳米硅粉;Won等<sup>[47]</sup>在此基础上利用湿法冶金的原理得到纯度更高的硅粉。自蔓延燃烧法制备硅粉操作简单、原料易得,但其缺陷在于工艺可控性较差、容易引入杂质且合成的粉体粒径较大。

### 2.4 改良西门子法

改良西门子法,主要反应原理是利用三氯氢硅等硅源与氢气等还原性气体,发生氧化还原反应制备硅粉。宋张佐<sup>[48]</sup>在利用该方法制备多晶硅的过程中产生了大量非晶硅粉,由此对产生非晶硅粉的各种原因和温度、反应时间、电压、物料配比等制备参数进行详细分析。

除以上方法外,制备非晶硅粉体的其他可能性方法还包括激光熔凝法、辐照法、溅射沉积法<sup>[49]</sup>、电沉积法<sup>[50]</sup>以及滴落法<sup>[51]</sup>等,在此不作详细介绍。

## 3 总结

非晶态纳米硅粉的制备,机械球磨法、化学还原法和溶剂热法具有设备要求较低、操作简单、成本低等优势,但所制备的硅粉粒径一致性较差,或

者需要酸洗除杂等繁琐的后续处理。液相急冷法可以实现品质较好的非晶态纳米硅粉的制备,但对设备要求较高。气相沉积法对于非晶硅粉体的制备需要精确控制一系列工艺参数,产量低,且原料储存和运输成本高。

技术经济性方面:①液相急冷法采用冶金级硅原料熔炼、甩带、脆化、粉碎,原料廉价、操作简单、可批量生产且成品纯度较高,经济性良好;②机械球磨法利用二氧化硅与碱土金属氢化物球磨反应生成非晶硅,操作简单、可批量生产且能耗较低,但原料成本较高,经济性一般;③化学还原法和溶剂热法以 $\text{SiCl}_4$ 作为原料,且产物需要除杂,经济性较差;④气相沉积法需要液态硅源,制备操控复杂,经济性最差。

规模化生产能力方面:液相急冷法、机械球磨法、化学还原法和溶剂热法均有较好的规模化生产能力,具有良好的产业化前景;气相沉积法虽然在微电子制造加工等领域初步应用,但由于其制备过程操控复杂、生产效率较低、产品经济性较差等方面,难以大规模推广。

## 4 展 望

非晶态纳米硅粉应用于锂离子电池负极材料,能有效改善电极材料性能,但目前相关报道较少。实现非晶态纳米硅粉的有效制备,对锂离子电池负极材料的机械稳定性和电化学稳定性具有重要意义。非晶态纳米硅粉经过掺杂和包覆等改性处理后,在锂离子电池负极材料领域具有广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] 肖忠良,夏妮,宋刘斌,等.锂离子电池硅基负极材料研究进展[J].电源技术,2019,43(1):154-157.  
XIAO Zhongliang, XIA Ni, SONG Liubin, et al. Research progress of silicon-based anode materials for Li-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43(1): 154-157.
- [2] 黄玥,徐鹏,张旭红,等.锂离子电池硅碳复合负极材料结构设计与研究进展[J].应用化工,2020,49(1):185-189.  
HUANG Yue, XU Peng, ZHANG Xuhong, et al. Advances in the design and research of silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(1): 185-189.
- [3] LI Peng, ZHAO Guoqiang, ZHENG Xiaobo, et al. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications[J]. Energy Storage Materials, 2018, 15: 422-446.
- [4] MANJ R Z A, ZHANG Fangzhou, REHMAN W U, et al. Toward understanding the interaction within silicon-based anodes for stable lithium storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: doi: 10.1016/j.cej.2019.123821.
- [5] FENG Kun, LI M, LIU Wenwen, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications [J]. Small, 2018, 14(8): 1-33.
- [6] TEKI R, DATTA M K, KRISHNAN R, et al. Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries[J]. Small, 2010, 5(20): 2236-2242.
- [7] 王舟.具有纳米结构的硅基材料作为锂离子电池阳极的应用[J].广东化工,2017,44(14):164-165.  
WANG Zhou. Silicon-based nanomaterials used as lithium-ion battery anodes[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(14): 164-165.
- [8] 李世彬,吴志明,袁凯,等.氢化非晶硅薄膜的热导率研究[J].物理学报,2008,57(5):3126-3131.  
LI Shibin, WU Zhiming, YUAN Kai, et al. Study on thermal conductivity of hydrogenated amorphous silicon films[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(5): 3126-3131.
- [9] BEAULIEU L Y, HATCHARD T D, BONAKDARPOUR A, et al. Reaction of Li with alloy thin films studied by *in situ* AFM[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): A1457-A1464.
- [10] MCDOWELL M T, LEE S W, HARRIS J T, et al. *In situ* TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres[J]. Nano Letters, 2013, 13: 758-764.
- [11] LIN Liangdong, XU Xuena, CHU Chenxiao, et al. Mesoporous amorphous silicon: A simple synthesis of a high-rate and long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(45): 14063-14066.
- [12] 贾铮.锂离子电池无定形硅负极锂化过程中的应力缓解机制[C]//2018年全国固体力学学术会议摘要集(上).哈尔滨,2018.  
JIA Zheng. Stress relief mechanism in amorphous silicon anode lithification of lithium ion batteries[C]//2018 National Conference on Solid Mechanics. Harbin, 2018.
- [13] 张思源,张鑫,王彦军,等.纳米硅粉制备技术及发展前景展望[J].金属世界,2019(1):31-35.  
ZHANG Siyuan, ZHANG Xin, WANG Yanjun, et al. Preparation technology and prospect of nanometer silicon powder[J]. Metal World, 2019(1): 31-35.
- [14] SVRCEK V, REHSPRINGER J L, GAFFET E, et al. Unaggregated silicon nanocrystals obtained by ball milling[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 275(3/4): 589-597.
- [15] 梁初,陈云,王凯,等.一种非晶硅粉体的制备方法:中国,201710247883.X[P].2017-07-14.  
LIANG Chu, CHEN Yun, WANG Kai, et al. A preparation method of amorphous silicon powder: CN 201710247883.X[P]. 2017-7-14.
- [16] 张允什,袁华堂,张大昕.无定形硅的制备方法:中国,90108098.5[P].1992-04-08.



- ZHANG Yunshi, YUAN Huatang, ZHANG Daxin. Preparation method of amorphous silicon: CN 90108098.5[P]. 1992-04-08.
- [17] 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 155.
- XU Ruren, PANG Wenqin. Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009: 155.
- [18] 林良栋. 高比能锂离子电池负极材料硅, 锂的可控制备与电化学性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- LIN Liangdong. Controllable syntheses and electrochemical performance of silicon and lithium anode for high-energy-density lithium ion batteries[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [19] 徐绍明. 非晶材料甩带机及其参数化设计[D]. 太原: 太原科技大学, 2013.
- XU Shaoming. Design of amorphous material belt sling machine and its parameterization[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2013.
- [20] 陈肖华, 任德志, 徐丽萍, 等. 非晶成带机的关键技术研究[J]. 机床与液压, 2007, 35(4): 95-97.
- CHEN Xiaohua, REN Dezhi, XU Liping, et al. Research on the crucial technology of non-crystalloid flimsy alloy machine[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2007, 35(4): 95-97.
- [21] 白岩, 马书良, 成信刚, 等. 非晶硅粉体的制备方法、非晶硅粉体以及锂离子电池: 中国, 201710777314.6[P]. 2018-01-12.
- BAI Yan, MA Shuliang, CHENG Xingang, et al. Preparation method of amorphous silicon powder, amorphous silicon powder and lithium ion battery: CN 201710777314.6[P]. 2018-01-12.
- [22] BOSSEL C, DUTTA J, HOURIET R, et al. Processing of nano-scaled silicon powders to prepare slip cast structural ceramics[J]. Materials Science & Engineering A, 1995, 204(1/2): 107-112.
- [23] DUTTA J, BACSA W, HOLLENSTEIN C. Microstructural properties of silicon powder produced in a low-pressure silane discharge[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(8): 3729-3733.
- [24] DUTTA J, HOFMANN H, HOURIET R, et al. Growth, microstructure and sintering behavior of nanosized silicon powders[J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 1997, 127(1/2/3): 263-272.
- [25] COSTA J, ROURA P, CANILLAS A, et al. On the structural origin of the photoluminescence in silicon powder produced in PECVD processes[J]. Thin Solid Films, 1996, 276(1/2): 96-99.
- [26] 张珈铭, 张念波, 张静全, 等. PECVD法硅纳米晶体的制备及在线表面改性[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2014, 40(6): 928-934.
- ZHANG Jiaming, ZHANG Nianbo, ZHANG Jingquan, et al. The synthesis and in-flight passivation of silicon nanocrystals via PECVD[J]. Journal of Southwest University for Nationalities (Natural Science Edition), 2014, 40(6): 928-934.
- [27] 刘志宏, 张淑英, 刘智勇, 等. 化学气相沉积制备粉体材料的原理及研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(6): 359-364.
- LIU Zhihong, ZHANG Shuying, LIU Zhiyong, et al. Principle and research development of powder materials prepared by chemical vapor deposition[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(6): 359-364.
- [28] 杨红, 金达莱, 马照军, 等. 热CVD法制备纳米硅粉及其表征[J]. 浙江大学学报(理学版), 2008, 35(3): 280-284.
- YANG Hong, JIN Dalai, MA Zhaojun, et al. Thermal CVD synthesis and characterization of silicon nanopowders[J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2008, 35(3): 280-284.
- [29] 汪新颜, 金达莱, 马照军, 等. 硅烷流量对硅烷热CVD法制备纳米硅粉的影响[J]. 浙江理工大学学报, 2007, 24(5): 545-548.
- WANG Xinyan, JIN Dalai, MA Zhaojun, et al. The effect of silane flow rate on nano-silicon powder production by silane thermal CVD[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2007, 24(5): 545-548.
- [30] 朱成良, 姚剑, 徐敏, 等. 硅烷法制备非晶硅粉的晶化研究[J]. 浙江理工大学学报, 2008, 25(2): 207-209.
- ZHU Chengliang, YAO Jian, XU Min, et al. Crystallization of amorphous silicon powder prepared by silane process[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2008, 25(2): 207-209.
- [31] 王卫乡, 刘颂豪, 张有, 等. CO<sub>2</sub>激光CVD制备纳米硅粉[J]. 激光与红外, 1995(2): 27-31.
- WANG Weixiang, LIU Songhao, ZHANG You, et al. Nanosized silicon powders produced by CO<sub>2</sub> laser-induced chemical vapor deposition[J]. Laser and Infrared, 1995(2): 27-31.
- [32] 王卫乡, 李道火, 刘宗才, 等. 激光诱导化学气相沉积纳米硅粉[C]//首届中国功能材料及其应用学术会议. 桂林, 1992.
- WANG Weixiang, LI Daohuo, LIU Zongcai, et al. Laser-induced chemical vapor deposition of nano-silicon powder[C]//First Chinese Academic Conference on Functional Materials and Applications. Guilin, Guangxi, China, 1992.
- [33] 范素芹, 吕红霞. LICVD法纳米硅粉的制备及激光能量阈值研究[J]. 河北科技大学学报, 2004, 25(3): 38-40.
- FAN Suqin, LÜ Hongxia. Nano-silicon powder produced by LICVD and study of laser threshold limit value[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2004, 25(3): 38-40.
- [34] 梁礼正, 张海燕, 何艳阳, 等. 制备参数和退火对激光诱导化学气相沉积合成纳米硅的粒径和红外光谱的影响[J]. 红外与激光工程, 2001, 30(5): 382-386.
- LING Lizheng, ZHANG Haiyan, HE Yanyang, et al. Effect of technologic parameters on particle diameters of nano-Si produced by LICVD[J]. Infrared and Laser Engineering, 2001, 30(5): 382-386.
- [35] 李亚利, 梁勇. 激光诱导硅烷气相合成纳米硅粉研究[J]. 中国激光, 1994, 21(7): 609-612.
- LI Yali, LIANG Yong. Synthesis of nanometric Si powders from SiH<sub>4</sub> by laser-induced gas phase reactions[J]. Chinese Journal of Lasers, 1994, 21(7): 609-612.
- [36] 解忠伟. 硅烷均相裂解产物形态, 结构和组成的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- XIE Zhongwei. Studies on silane homogeneous pyrolysis: morphology and components of the produces[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [37] ZBIB M B, DAHL M M, SAHAYM U, et al. Characterization of granular silicon, powders, and agglomerates from a fluidized bed reactor[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(6): 2583-2590.
- [38] SANTANA C J, JONES K S. The effects of processing conditions on the density and microstructure of hot-pressed silicon powder

- [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(18): 4985-4990.
- [39] 杨文智, 黄伟明, 黄伟, 等. 太阳能级纳米硅粉制备技术及发展概况[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(1): 110-115.
- YANG Wenzhi, HUANG Weiming, HUANG Wei, et al. Preparation technology and development of solar grade nano silicon powder[J]. Ordnance Materials Science and Engineering, 2015, 38(1): 110-115.
- [40] 张思源, 张鑫, 王彦军, 等. 感应等离子制备纳米硅粉的工艺及性能研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(3): 18-22.
- ZHANG Siyuan, ZHANG Xin, WANG Yanjun, et al. Study on technology and properties of nano silicon powder prepared by induction plasma[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2020, 10(3): 18-22.
- [41] 王立惠, 张振军, 刘文平, 等. 感应等离子法制备纳米硅粉工艺初探[J]. 超硬材料工程, 2018, 30(2): 41-45.
- WANG Lihui, ZHANG Zhenjun, LIU Wenping, et al. Study on preparation of nano silicon powder by induction plasma[J]. Superhard Material Engineering, 2018, 30(2): 41-45.
- [42] 秦海青, 张振军, 刘文平, 等. 一种纳米硅粉的制备方法: 中国, 201610577932.1[P]. 2016-07-21.
- QIN Haiqing, ZHANG Zhenjun, LIU Wenping, et al. A preparation method of nano silicon powder: CN 201610577932.1[P]. 2016-07-21.
- [43] TANAKA K, ISHIZAKI K, YUMOTO S, et al. Production of ultra-fine silicon powder by the arc plasma method[J]. Journal of Materials Science, 1987, 22(6): 2192-2198.
- [44] 罗学涛, 卢成浩, 方明, 等. 一种硅粉的制备方法: 中国, 201310026873.5[P]. 2013-04-17.
- LUO Xuetao, LU Chenghao, FANG Ming, et al. A preparation method of silicon powder: CN 201310026873.5[P]. 2013-01-24.
- [45] 程花蕾, 崔斌, 成海鸥, 等. 溶胶-自蔓延燃烧法制备纳米材料的研究进展[J]. 电子器件, 2007(6): 1-4.
- CHENG Halei, CUI Bin, CHENG Haiou, et al. Research and progress of sol-gel auto-combustion process in the synthesis of nanomaterials[J]. Journal of Electron Devices, 2007(6): 1-4.
- [46] LIU Qingsheng, TANG Haifeng, FANG Hui. Upgrade silicon powder prepared by SHS with acid leaching treatment[J]. Advanced Materials Research, 2011, 402: 312-315.
- [47] WON Changwhan, NERSISYAN H H, WON Hyungill. Solar-grade silicon powder prepared by combining combustion synthesis with hydrometallurgy[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(2): 745-750.
- [48] 宋张佐. 多晶硅无定型硅粉形成原因及控制[J]. 云南化工, 2019, 46(1): 12-14.
- SONG Zhangzuo. Cause analysis and control measures of amorphous silicon powder in polysilicon production[J]. Yunnan Chemical Technology, 2019, 46(1): 12-14.
- [49] FARMAKIS F, ELMASIDES C, FANZ P. High energy density amorphous silicon anodes for lithium ion batteries deposited by DC sputtering[J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 301-305.
- [50] LI Weitian, GUO Xianwei, LU Yue, et al. Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2017, 7: 203-208.
- [51] LIU Zhengxin, NAGAI T, MASUDA A, et al. Seeding method with silicon powder for the formation of silicon spheres in the drop method[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(9): doi: 10.1063/1.2718872.