

自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的制备及其超级电容特性

邢正伟, 沈鸿烈*, 唐群涛, 姚涵好, 杨楠楠

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 南京 210016)

摘 要: 首先利用二步阳极氧化法制备了自支撑多孔硅, 再利用真空抽滤法在自支撑多孔硅中沉积 ZnO 纳米籽晶层, 最后用水热合成法使 ZnO 纳米籽晶进一步长大。采用扫描电子显微镜、X 射线能谱分析和光致发光谱分析对样品的形貌、元素及发光性能进行了表征。结果表明: 自支撑多孔硅内部成功填充了 ZnO 纳米颗粒并形成了自支撑多孔硅/ZnO 复合材料。将这种复合材料作为超级电容器电极进行了电化学测试, 包括循环伏安、阻抗谱和恒电流充放电测试, 该复合材料有较好的超级电容特性, 比容量可达到 15.7 F/g, 相比于自支撑多孔硅提高 120 倍。

关键词: 自支撑多孔硅; ZnO 纳米颗粒; 真空抽滤; 光致发光; 超级电容器

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)09-2082-06

超级电容器具有广泛的应用, 比如用于混合动力电动汽车和存储备份等应急供电设备^[1]。超级电容器有 2 种主要类型: 第 1 种类型是双电层电容器, 这种类型超级电容器储存能量的方式是通过在电极和电解质之间的界面积累电荷; 第 2 种类型是电化学超级电容器, 这种类型超级电容器也叫赝电容器, 能量存储时依靠可逆的法拉第反应^[2]。

碳材料(活性炭)由于超高的比表面积通常用作第 1 种类型超级电容器电极材料, 这方面的研究已经取得比较大进展。多孔硅具有活性炭类似的多孔结构, 其在电容器中的应用已有报道, 但这些器件具有较低的比容量(5 mF/g)^[3]。多孔硅是一种由单晶或多晶硅片在含有氢氟酸溶液中, 利用电化学或化学刻蚀产生的纳米材料^[4-5], 1956 年 Uhler^[6]首先制备了这种结构。这种材料的突出特点是具有巨大的比表面积(高达 103 m²/cm³), 这一特点使其可以应用在超级电容器中。同时, 多孔硅制备简单、成本低廉, 易于实现工业化, 但高电阻和高反应活性导致能量密度低和稳定性差^[7-8]。在多孔硅表面加上涂层已被公认为是一种减少电阻并增加其

稳定性的有效途径^[9]。另外, 将多孔硅从体硅衬底剥离形成的自支撑多孔硅可以提高其能量密度^[10]。常用的赝电容超级电容器电极材料包括多种金属氧化物如氧化钨、氧化钒和氧化锰等^[11]。在各种金属氧化物中, ZnO 的比容量可以达到 55 F/g^[9], 同时, 其成本低、产量丰富、环境友好性和电化学活性^[13]等优势使其成为超级电容器重要的活性材料。

自支撑多孔硅与 ZnO 作为重要的超级电容器电极材料, 迄今为止鲜见将它们结合在一起作为超级电容器电极材料的报道, 本文从协同利用这两者优点的思路出发, 先利用二步阳极氧化法制备了自支撑多孔硅, 再利用真空抽滤法在自支撑多孔硅中沉积 ZnO 纳米籽晶层, 最后用水热合成法生长 ZnO 纳米颗粒, 从而构建了自支撑多孔硅/ZnO 复合材料并研究了其超级电容特性。

1 实 验

1.1 自支撑多孔硅的制备

采用 p 型(100)单面抛光单晶硅片, 电阻率为 0.01~0.02 Ω·cm, 厚度为 525 μm。首先用标准

收稿日期: 2015-08-16; 录用日期: 2015-11-25; 网络出版时间: 2015-12-16 14:33

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151216.1433.004.html

基金项目: 国家自然科学基金(61176062); 中央高校基本科研业务费专项资金(3082015NJ20150024); 江苏省前瞻性联合创新项目(BY2013003-08); 江苏高校优势学科建设工程

通讯作者: 沈鸿烈, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为光电薄膜材料及器件。 E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn

引用格式: 邢正伟, 沈鸿烈, 唐群涛, 等. 自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的制备及其超级电容特性[J]. 复合材料学报, 2016, 33(9): 2082-2087. XING Z W, SHEN H L, TANG Q T, et al. Preparation of freestanding porous silicon/ZnO composites and its supercapacitor property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 2082-2087 (in Chinese).

RCA(Radio Corporation of America)法清洗单晶硅片, 将清洗干净的硅片置于单槽电解池中进行阳极氧化腐蚀, 腐蚀液为 $\text{HF}(40\%) : \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (分析纯) = 1 : 1 (体积比)。阳极氧化在无光照的条件下进行, 在硅片抛光一侧形成多孔硅^[14]。通过改变腐蚀电流密度和腐蚀时间, 使形成的多孔硅从衬底上自动剥离形成自支撑多孔硅, 衬底则可以重复利用^[10]。采用典型的二步法: 第 1 步, 腐蚀电流 $110 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 时间 15 min , 这一层作为 ZnO 生长层; 第 2 步, 腐蚀电流 $240 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 时间 70 s , 该层用于多孔硅的剥离。

1.2 ZnO 纳米颗粒的制备

ZnO 纳米颗粒的制备常常依赖于锌盐水溶液的热分解, 为了在自支撑多孔硅中生长 ZnO 纳米颗粒, 首先利用热分解法在自支撑多孔硅中生长

ZnO 纳米籽晶层^[15]。由于自支撑多孔硅的孔洞结构较小, 配制了不同物质的量分数的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液, 通过抽滤和吸附 2 种方法, 让溶液进入多孔硅内部, 使其在多孔硅内部形成溶液膜; 再将样品在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下氩气气氛中保温 30 min , 从而热分解形成 ZnO 纳米籽晶层; 然后, 将 0.48 g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2 mL 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 80 mL 的 H_2O 中, 搅拌均匀, 加入反应釜中, 将已经形成籽晶层的多孔硅放入其中, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的保温箱中反应 6 h 。经此工艺, 形成自支撑多孔硅/ZnO 复合材料。

为了方便电化学测试, 采用磁控溅射法在自支撑多孔硅背面生长 150 nm 厚的 TiW 合金作为集流体收集电子, 并用银浆引出铜线。图 1 为制备自支撑多孔硅/ZnO 复合材料流程示意图, 图 2 为自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的数码照片。

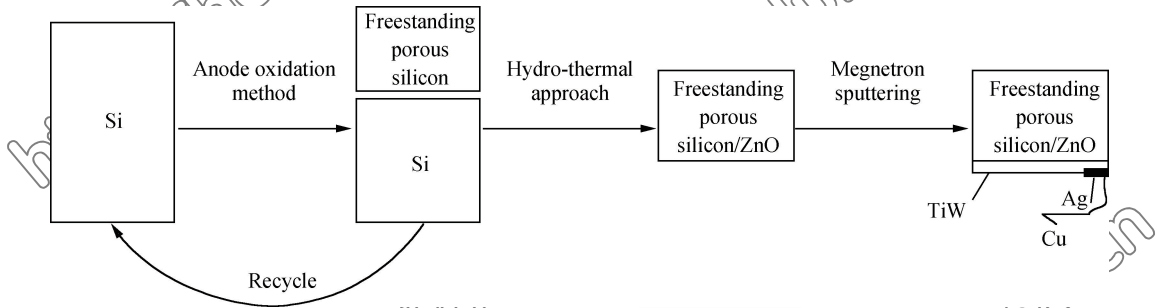


图 1 制备自支撑多孔硅/ZnO 复合材料流程示意图

Fig. 1 Schematic of fabrication process for freestanding porous silicon/ZnO composites

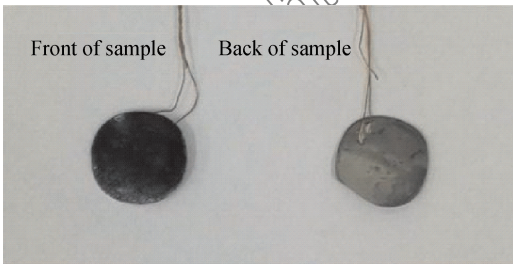


图 2 自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的数码照片

Fig. 2 Digital photograph of freestanding porous silicon/ZnO composites

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800, 3 kV) 观察自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的表面形貌和截面形貌; 采用 X 射线能谱仪 (EDS, Bruke, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源) 分析自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的元素组成; 采用光致发光测试仪 (PTIQM40-NIR) 分析自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的发光性能, 测试

采用半导体激光器激发, 波长为 355 nm ; 样品的电化学测试在 CHI660B 电化学工作站 (上海辰化仪器设备有限公司) 上进行。测试时采用三电极体系, 将制备的复合材料样品作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 铂电极作为辅助电极, 1 mol/L KCl 溶液为电解液, 循环伏安扫描电压区间为 $-0.5 \sim 0.5 \text{ V}$, 扫描速度为 5 mV/s , 恒流充放电电流为 5 mA , 阻抗谱测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及截面形貌

图 3 为自支撑多孔硅和自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的 SEM 照片。由图 3(a) 可以看出, 表面均匀分布着孔径约为 50 nm 的孔洞; 由图 3(b) 可知, 表面附着白色颗粒, 同时表面 EDS 元素分析 (图 3(b) 方框区域为测试区域) 结果显示, 氧原子分数为 60.9% , 硅原子分数为 32.3% , 锌原子分数

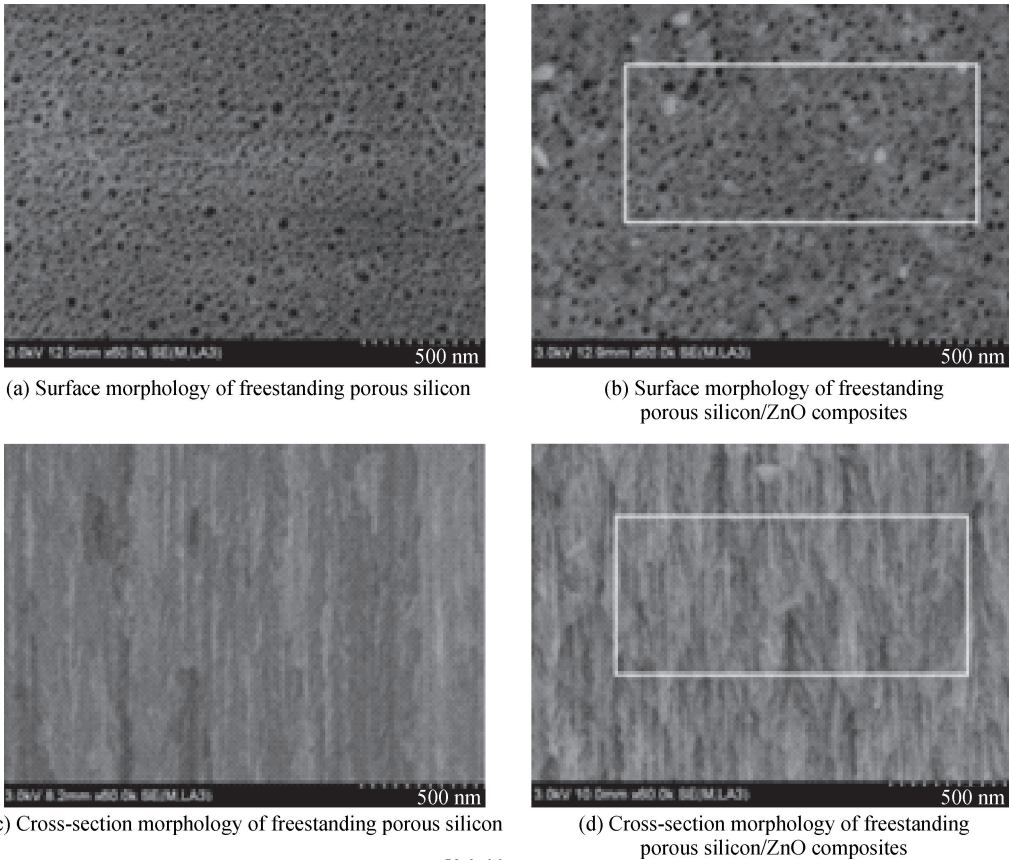


图3 自支撑多孔硅和自支撑多孔硅/ZnO复合材料的SEM照片

Fig.3 SEM photographs of freestanding porous silicon and freestanding porous silicon/ZnO composites

为6.0%，可知白色纳米颗粒为ZnO纳米颗粒。由图3(c)可知，腐蚀形成一根根硅柱，同时在硅柱之间有一些枝状物，这是腐蚀过程中形成的硅柱的碎裂物；由图3(d)可见，硅柱比图3(c)明显饱满，枝状物更加丰富，这些正是ZnO纳米颗粒粘附生长造成的。通过截面EDS元素分析(图3(d)方框区域为测试区域)，氧原子分数为64%，硅原子分数为26%，锌原子分数为8%，也证实ZnO纳米颗粒在自支撑多孔硅中的存在。

2.2 光致发光谱

图4为自支撑多孔硅和不同方法制备的自支撑多孔硅/ZnO复合材料的光致发光谱。自支撑多孔硅发光峰在605 nm左右，这主要是由自支撑多孔硅中纳米硅颗粒的量子限制效应产生的。可以明显看出：采用抽滤法的自支撑多孔硅/ZnO复合材料发光峰发生了蓝移，而采用吸附法制备的自支撑多孔硅/ZnO复合材料的发光峰并没有蓝移，这主要是由于抽滤法增加的外力更利于溶液浸润到多孔硅内表面，有利于形成籽晶层，进而实现ZnO纳米颗粒

在多孔硅中生长。纳米ZnO价带中的电子在紫外光的激发下，跃迁到ZnO的导带而处于激发态。由于自支撑多孔硅的导带比ZnO的导带低，部分ZnO导带中处于激发态的电子转移到多孔硅的导带中，然后再与ZnO价带中的空穴发生复合发光，

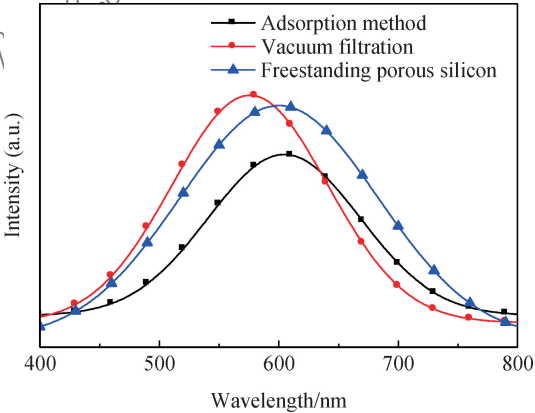


图4 自支撑多孔硅和不同方法制备的自支撑多孔硅/ZnO复合材料的光致发光谱

Fig.4 Photoluminescence spectra of freestanding porous silicon and freestanding porous silicon/ZnO composites prepared by different methods

从而导致自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的发光峰蓝移^[16]。图 5 为不同 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 浓度制备的自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的光致发光谱。 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 浓度为 0 时即为自支撑多孔硅本身的发光峰。随着作为籽晶层的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 浓度的提高, 发光峰的强度明显增强。这主要是由于 ZnO 纳米颗粒增加, 发光强度也相应的增加。

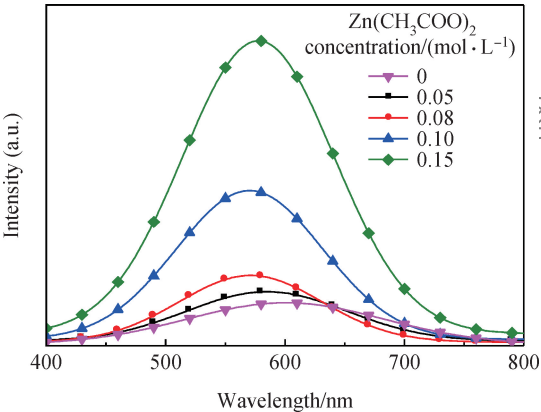


图 5 不同 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 浓度制备的自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的光致发光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of freestanding porous silicon/ZnO composites prepared by different $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ concentrations

2.3 超级电容器特性

图 6 为自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的循环伏安曲线。可知, 当 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 浓度为 0, 即为自支撑多孔硅时, 循环伏安曲线很窄, 这是因为自支撑多孔硅表现为双电层电容而且比容量很小; 随着 ZnO 纳米颗粒的加入, 可以明显看出, 循环伏安曲线出现氧化还原峰, 这是由溶液中的 H^+ 在 ZnO 中的得失引起的^[17], 其化学反应方程为

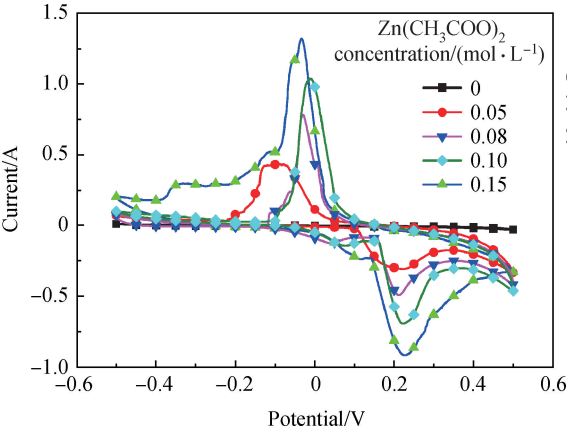


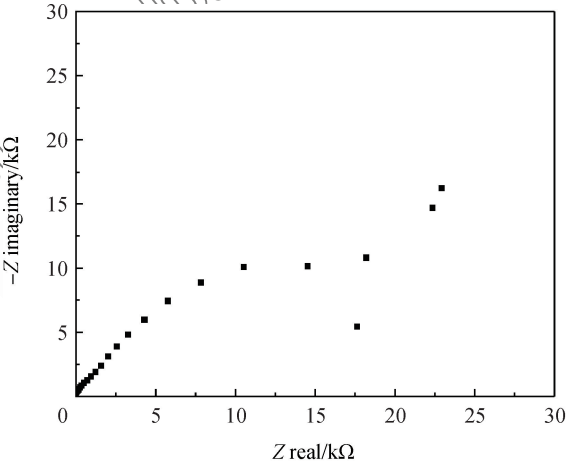
图 6 自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of freestanding porous silicon/ZnO composites

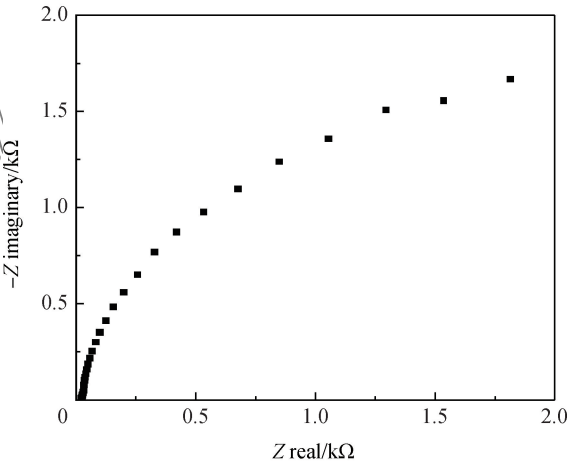


图 7 为自支撑多孔硅和自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的奈奎斯特阻抗图, 用于分析电子在电解液和电极表面转移的特性。奈奎斯特阻抗图在高频区域的半圆半径对应于电荷转移电阻, 可以看出, 自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的半径远远小于自支撑多孔硅的半径, 反应了自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的电荷转移电阻远远小于自支撑多孔硅的电荷转移电阻^[18], 说明 ZnO 的加入提高了复合材料的电导率。

图 8 (a) 为自支撑多孔硅的充放电曲线。图 8 (b) 为不同 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 浓度制备的自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的充放电曲线。电化学充放电曲线是一种显示电极超级电容特性很重要的手段, 可以看出, 随着 ZnO 纳米颗粒的增加, 作为电



(a) Freestanding porous silicon



(b) Freestanding porous silicon/ZnO composites

图 7 自支撑多孔硅和自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的奈奎斯特阻抗图

Fig. 7 Nyquist impedance images for freestanding porous silicon and freestanding porous silicon/ZnO composites

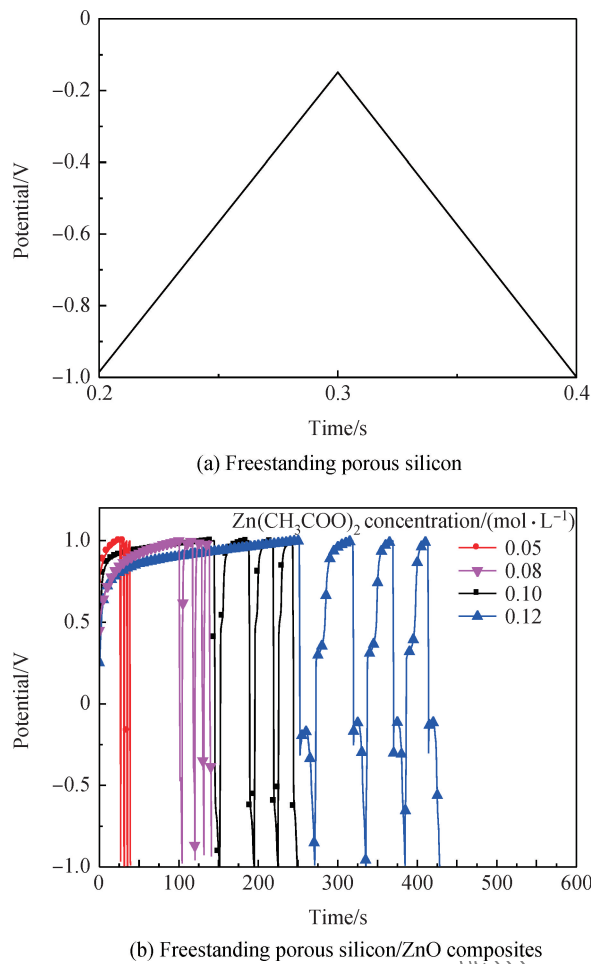


图 8 自支撑多孔硅和不同 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 浓度制备的自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的充放电曲线

Fig. 8 Charge/discharge curves of freestanding porous silicon and freestanding porous silicon/ZnO composites prepared by different $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ concentrations

极的活性物质增加,充放电时间逐步增加。同时,背电极和电极材料对电子的消耗影响了充放电曲线的形状^[19]。电极的比容量 C (F/g)为

$$C = \frac{i \Delta t}{m \Delta v}$$

式中: i 为充电电流, $i=5 \text{ mA}$; m 为活性物质质量, g ; Δt 为充放电时间, s ; Δv 为电势差, V 。

图 8(由低浓度到高浓度)所对应的活性物质质量分别为 3.9、7.0、6.8、8.4、8.5 mg,经计算得到的比容量分别为 0.13、1.8、6.4、9.3、15.7 F/g。从计算结果可以看出,将自支撑多孔硅应用在超级电容器中时,由于多孔硅表面缺陷严重^[8]和本身电阻高,严重影响了电子传输,从而导致比容量很低。ZnO 纳米颗粒的加入,一方面提供了新的能量存储方式,另一方面降低了电阻,使得超级电容器比容

量提高 120 倍。可见本文制备的自支撑多孔硅/ZnO 复合材料可以有效地提高自支撑多孔硅的比容量,同时本文采用的制备自支撑多孔硅和复合材料的方法,在未来发展多孔硅基复合材料中将有很大应用潜力。

3 结 论

- (1) 采用二步阳极氧化法成功制备自支撑多孔硅,该方法具有操作简单和重复率好的特点。
- (2) 采用真空抽滤将 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液滤过自支撑多孔硅,由于有压力的存在,使 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液更充分地浸润自支撑多孔硅内表面,自支撑多孔硅内部更容易形成籽晶层。
- (3) 通过对样品光致发光谱分析可以看出, ZnO 纳米颗粒的加入,使得自支撑多孔硅发光峰从 605 nm 转移到 570 nm,峰强也随着 ZnO 纳米颗粒增加而有所增强。
- (4) 电化学测试结果显示,制备的自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的比容量为 15.7 F/g,相对于自支撑多孔硅提高 120 倍。如果对多孔硅表面钝化和 ZnO 纳米颗粒填充工艺进一步优化,自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的比容量将有更大的提升空间。

参考文献:

[1] LI S M, WANG Y S, YANG S Y, et al. Electrochemical deposition of nanostructured manganese oxide on hierarchically porous graphene/carbon nanotube structure for ultrahigh-performance electrochemical capacitors[J]. Journal of Power Sources, 2013, 225: 347-355.

[2] NARYOUNG J, SOONGEUN K, DOONWOOK L, et al. Synthesis of chemically bonded graphene/carbon nanotube composites and their application in large volumetric capacitancesupercapacitors [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (47): 6854-6858.

[3] ROWLANDS S E, LATHAM R J, SCHLINDWEIN W S. Supercapacitor devices using porous silicon electrodes[J]. Ionics, 1999, 5(1-2): 144-149.

[4] PARKHUTIK V. Porous silicon-mechanisms of growth and applications[J]. Solid-State Electronics, 1999, 43(6): 1121-1141.

[5] FOLL H, CHRISTOPHERSEN M, CARSTENSEN J, et al. Formation and application of porous silicon[J]. Materials Science & Engineering R Reports, 2002, 39(2): 93-141.

[6] UHLIR A. Electrolytic shaping of germanium and silicon[J]. Bell System Technical Journal, 1956, 35(2): 333-347.

[7] DESPLOBAIN S, GAUTIER G, SEMAI J, et al. Investiga-

- tions on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors[J]. *Physica Status Solidi*, 2007, 4(6): 2180-2184.
- [8] OAKES L, WESTOVER A, MARES J W, et al. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(6): 3020-3027.
- [9] GRIGORAS K, KESKINEN K, GRÖNBERG L, et al. Coated porous Si for high performance on-chip supercapacitors[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 557: 1742-6596.
- [10] THAKUR M, PERNITES R B, NITTA N, et al. Free-standing macroporous silicon and pyrolyzed polyacrylonitrile as a composite anode for lithium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(15): 2998-3008.
- [11] CHEN P C, SHEN G, YI S, et al. Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4403-4411.
- [12] 鲁莉华, 龚良玉. 水热法制备 ZnO 纳米花及其超级电容特性研究[J]. *青岛农业大学学报 (自然科学版)*, 2012, 29(1): 68-71.
- LU L H, GONG L Y. Synthesis of ZnO nano-flower via hydrothermal method and its super capacitance performance[J]. *Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science)*, 2012, 29(1): 68-71 (in Chinese).
- [13] ZHANG Z, REN L, HAN W, et al. One-pot electrodeposition synthesis of ZnO/graphene composite and its use as binder-free electrode for supercapacitor[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 4374-4380.
- [14] YUE Z H, SHEN H L, ZHANG L, et al. Heterojunction solar cells produced by porous silicon layer transfer technology[J]. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2012, 108(4): 929-934.
- [15] GREENE L E, LAW M, TAN D H, et al. General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(7): 1231-1236.
- [16] 郭成花. 多孔硅复合 ZnO 和 CdS 纳米粒子的光致发光特性[D]. 济南: 山东师范大学, 2003.
- GUO C H. Photoluminescence properties of complex of porous silicon and ZnO and CdS nanometer particles[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2003 (in Chinese).
- [17] ZHANG Y, SUN X, PAN L, et al. Carbon nanotube-ZnO nanocomposite electrodes for supercapacitors[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(32-35): 1525-1528.
- [18] YUAN L, WANG H M. Corrosion behaviors of a γ -toughened $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ multi-phase ternary metal silicide alloy in NaCl solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(54): 421-429.
- [19] HUANG L, GUO G, LIU Y, et al. Reduced graphene oxide-ZnO nanocomposites for flexible supercapacitors[J]. *Journal of Display Technology*, 2012, 8(7): 373-376.

Preparation of freestanding porous silicon/ZnO composites and its supercapacitor property

XING Zhengwei, SHEN Honglie*, TANG Quntao, YAO Hanyu, YANG Nannan

(Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, College of Materials Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Two step anodic oxidation method was firstly used to prepare freestanding porous silicon. Then ZnO nanocrystal layer was deposited in the freestanding porous silicon using vacuum filtration method and hydro-thermal synthesis approach was used for further growth of ZnO nanocrystals finally. The morphology, element and luminescence properties of the samples were characterized by scanning electron microscope, X-ray energy dispersive spectrum analysis and photoluminescence spectrum analysis. The results show that ZnO nanoparticles exist in the freestanding porous silicon and porous silicon/ZnO composites form successfully. Moreover, the electrochemical tests of the composites as a supercapacitor electrode was conducted by cyclic voltammetry, impedance spectrum and galvanostatic charge/discharge tests. The composites have good supercapacitor property. The specific capacitances can reach 15.7 F/g, with an increase of 120 times compared with the freestanding porous silicon.

Keywords: freestanding porous silicon; ZnO nanoparticles; vacuum filtration; photoluminescence; supercapacitor