

锂离子电池多孔硅/碳复合负极材料的研究

黄燕华¹, 韩响², 陈慧鑫³, 陈松岩², 杨勇³

(1.集美大学 诚毅学院; 厦门 361021; 2. 厦门大学 物理与机电工程学院, 厦门 361005; 3. 厦门大学 化学化工学院, 厦门 361005)

摘要: 以商业化多晶硅粉为原料, 采用金属银催化剂诱导化学腐蚀的方法制得三维多孔硅材料。通过优化腐蚀条件, 得到孔径约为 130 nm, 比表面为 4.85 m²/g 的多孔硅材料。将多孔硅和 PAN 溶液混合球磨并经高温烧结后在多孔硅表面包覆上一层致密的无定形碳膜, 从而制得多孔硅/碳复合材料作为锂离子电池的负极材料。3D 多孔硅结构可以缓解电化学嵌/脱锂过程中材料的体积效应, 无定形碳膜层可有效改善复合材料的导电性能。电化学性能测试表明, 该多孔硅/碳复合负极材料电池在 0.4 A/g 的恒电流下, 首次放电容量 3345 mAh/g, 首次循环库伦效率 85.8%, 循环 55 次后容量仍保持有 1645 mAh/g。并且在 4 A/g 的倍率下, 容量仍维持有 1174 mAh/g。该方法原料成本低廉, 可规模化生产。

关键词: 化学腐蚀; 多孔硅/碳; 锂离子电池

中图分类号: TM911; O613 文献标识码: A

Investigation of Porous Silicon/Carbon Composite as Anodes for Lithium Ion Batteries

HUANG Yan-Hua¹, HAN Xiang², CHEN Hui-Xin³, CHEN Song-Yan², YANG Yong³

(1. College of Chengyi, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2. College of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: 3D porous silicon was synthesized by metal-assisted chemical etching process using commercially available polycrystalline silicon powders. After chemical etching in optimized solution, 3D porous silicon structures with pore size of about 130 nm and specific surface area of about 4.85 m²/g was obtained. Subsequently, the 3D porous silicon powders treated with ball milling and heat carbonization processes were coated with amorphous carbon and utilized as the anode electrode material for lithium ion battery. The combination of the 3D porous structure and a carbon coating layer can accommodate large mechanical strains by providing the empty space of the pores to alleviate the volume change, and by increasing the electrical conductivity with the carbon layer. The electrodes achieve an initial charge capacity of 3345 mAh/g with coulombic efficiency of 85.8% as well as a high reversible capacity of 1645 mAh/g after 55 cycles at 0.4 A/g. And it is capable to retain a capacity of 1174 mAh/g even at 4 A/g. Thus, this work introduces a novel and easy potential industrial method for fabrication Si/C materials for high-performance lithium ion battery.

Key words: chemical etching; porous silicon/carbon; lithium ion battery

收稿日期: 2014-07-07; 收到修改稿日期: 2014-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(61176050, 21233004) National Natural Science Foundation of China(61176050, 21233004)

作者简介: 黄燕华(1980-), 女, 讲师. E-mail: yanhuahuang@126.com

通讯作者: 陈松岩, 教授. E-mail: sychen@xmu.edu.cn

锂离子电池具有储能密度大、开路电压高、自放电率低等优点,在便携式电子设备中得到广泛应用。但是,随着电子设备和电动汽车等快速发展,对锂离子电池的容量和能量密度提出了越来越高的要求^[1-2]。目前,在商业化的锂离子电池体系中,一般采用石墨类碳作为负极材料,但是石墨的理论容量仅有 372 mAh/g,且倍率性能不佳,开发新型的高容量负极材料成为研究热点。硅的理论比容量高达 4200 mAh/g,比石墨类负极材料的比容量高一个数量级,并且其嵌/脱锂电位适中,与电解液反应活性低,在地壳中储量丰富,价格低廉,是新一代锂离子电池负极材料的理想选择^[3]。但是,硅在与锂的合金化反应过程中,硅材料会产生剧烈的体积膨胀(>300%),容易导致活性材料在循环过程中发生急剧粉化脱落,电极活性材料与集流体电接触减弱,使得电池循环寿命急速衰减。同时,由于硅材料的体积膨胀效应,使得硅材料在电解液中无法产生牢固的表面固体电解质(Solid Electrolyte Interface, SEI)膜,电极结构被破坏,新暴露出的硅表面会不断形成新的 SEI 膜,导致充放电效率降低,加速容量衰减^[4-5]。

为了解决硅基负极的循环稳定性问题,最近十年来,研究人员进行了大量的探索研究:1)制备纳米硅材料,如纳米硅颗粒^[6-7]、硅纳米线^[8-9]、硅纳米管^[10-11]、硅基薄膜^[12]等,纳米硅材料具有比表面积大、离子扩散路径短、蠕虫性强及可塑性高等特点,能够在一定程度上缓解其体积效应,提高材料的循环稳定性;2)制备硅基复合材料,向硅材料中引入具有优异机械性能和导电性能的第二相,如硅/碳复合负极材料^[13-14]、硅基金属复合物^[15-16]等,通过第二相优异的机械性能来抑制硅的体积效应,并且由于第二相的导电性比较高,也能增加复合材料的整体导电性,从而提高电极的倍率性能。

综合以上方法,将硅纳米化和复合化方法结合起来,制备纳米硅结构/碳复合材料作为锂离子电池负极材料是提高电化学性能的可行有效的方法。纳米硅结构可有效缓冲体积膨胀,缩短锂离子扩散距离,与碳材料的复合可避免纳米颗粒在循环过程中发生团聚,提高导电性,增强初始效率、循环稳定性和倍率性能。但是,制备纳米结构的硅通常方法复杂、成本较高、不易规模生产,比如高温处理、使用昂贵的硅烷^[17-19]等。本工作采用商业化的多晶硅粉,应用简单的金属诱导化学腐蚀方法制备三维(3D)多孔硅材料。将 3D 多孔硅材料和 PAN 溶液混合球磨粉碎成更小的颗粒,并通过高温烧结在 3D 多孔硅表面包覆致密的碳膜。

1 实验方法

1.1 银(Ag)诱导腐蚀制备 3D 多孔硅

多孔硅的制备分成两步:1)沉积 Ag 过程:对市购的多晶硅粉(37 μm)进行酸洗(10% HCl 30 min)后,加入到 AgNO_3 +2% HF 的沉积银溶液中沉积 Ag 2 min, AgNO_3 的浓度分别选为 0.02、0.04、0.06 mol/L,沉积完后用去离子水冲洗干净;2)化学腐蚀:将沉积完 Ag 颗粒的多晶硅粉加入到 5 mol/L HF+1% H_2O_2 腐蚀溶液中腐蚀,腐蚀溶液温度固定为 50 $^\circ\text{C}$,腐蚀时间 2 h。腐蚀完的多孔硅经去离子水冲洗干净后用红外灯烘干备用。

1.2 多孔硅/碳结构的制备

将多孔硅材料与 PAN 溶液(10wt% DMF)一起置于球磨机中进行球磨 2 h(多孔硅: PAN 溶液=8:6),球磨速度 400 r/min。然后,将混合浆料装到铜箔电极集流体上,并在真空炉中 80 $^\circ\text{C}$ 干燥 3 h。最后将制备的 PAN 包覆的多孔硅材料电极置于 700 $^\circ\text{C}$ 的真空炉中烧结 1 h,升温速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$,自然降温。

1.3 电化学测试

为了测试电化学性能,多孔硅/碳复合材料装配到 CR2025 纽扣电池上作为工作电极,锂箔作为对电极。电池组装在充满氩气的手套箱内进行。电解液由 1 mol/L LiPF_6 +EC/DEC(1:1)和 10% FEC 组成。为了加以对比,未包覆碳的多孔硅也做了电池进行性能测试,多孔硅电极采用 PS:Super P:PVDF=8:1:1 作为电极材料。电池的恒电流充放电测试采用 LAND-CT2001A 电池测试仪,测试温度 30 $^\circ\text{C}$,测试电压范围为 0.005~2.5 V。采用 SEM 和 TEM 测试仪表征多孔硅和电极的形貌和结构,XRD、EDS 和 Raman 测试用以分析材料的成分。

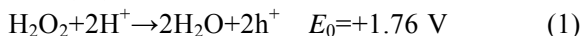
2 结果与讨论

2.1 Ag 的催化蚀刻机理分析

由于硅和锗等半导体材料在 HF 酸溶液中会提供电子给金属离子,而金属(如 Au、Ag、Cu 和 Pt)等具有较高的还原电势,因此该类金属离子容易通过电化学反应被还原成金属原子,从而形成颗粒沉积在半导体表面上^[20]。沉积 Ag 颗粒的多晶硅粉浸入 5 mol/L HF+1% H_2O_2 溶液中,发生置换反应,Ag 作为阴极,硅作为阳极,其反应机理类似电化学腐蚀,即在硅粉表面同时发生两个反应。Ag 颗粒作为阴极,主要是 H_2O_2 和 H^+ 离子发生还原反应失去空

穴;硅作为阳极获得空穴发生氧化反应并被 HF 酸溶解掉,反应方程式如下^[21-23]:

阴极(银):



阳极(硅):



阴极反应中, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.76V)的氧化还原电势高于 H^+/H_2 (0V),所以在阴极,反应(1)更容易发生,即 H_2O_2 是主要的反应剂。在整个反应中,由于 H_2O_2 的氧化作用,Ag 原子又不断被氧化成 Ag^+ 离子,这样在 Ag/溶液界面附近会有一定浓度的 Ag^+ 离子层,硅又不断将电子传递给 Ag^+ 离子形成 Ag 原子颗粒再次沉积在硅粉表面,整个蚀刻过程中 Ag 发生 $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ 的循环变化,从而避免在硅粉表面形成宏观尺寸的 Ag 金属结构^[24]。Huang 等^[25]提出在 Ag 的催化作用下,Ag 覆盖的硅衬底腐蚀速率比没有 Ag 覆盖衬底的腐蚀速率快很多,因此硅衬底表面腐蚀形成多孔硅结构。

实验研究了在沉积 Ag 过程中改变 AgNO_3 溶液的浓度,而化学腐蚀条件完全相同的多孔硅形貌。从图 1 不同 AgNO_3 浓度腐蚀得到的多孔硅 SEM 照片可以看到, AgNO_3 浓度为 0.02 mol/L 时腐蚀得到结构均匀分布的多孔硅;当 AgNO_3 浓度提高到 0.04 和 0.06 mol/L 时,腐蚀得到的多孔硅或硅纳米线发生大量坍塌,有的甚至完全被抛光掉,且在硅线之间的孔洞结构里聚集了大量的 Ag 团簇。这是由于 AgNO_3 浓度较小时,多晶硅粉表面沉积的 Ag 颗粒密度较小,则 Ag 颗粒之间的间隙较大,形成均匀分布的 Ag 颗粒,硅衬底腐蚀出多孔形貌;但当 AgNO_3 浓度较大,沉积在硅衬底表面的 Ag 颗粒间隙过小,Ag 颗粒团聚会形成 Ag 团簇。在化学腐蚀时硅衬底不仅发生纵向腐蚀,而且由于大量 Ag^+ 的扩散和再沉积发生了横向腐蚀,故腐蚀得到的多孔硅或硅纳米线容易坍塌掉或直接被抛光掉。氮吸附(BET)测试表明,图 1(b, c)样品的比表面积(分别为

2.37 和 2.35 m^2/g)比图 1(a)样品的比表面积(4.85 m^2/g)少了 50%以上。

结合 SEM 照片和 BET 测试分析,沉积 Ag 的溶液最佳浓度为 0.02 mol/L $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{HF}$,对该条件下获得的多孔硅样品进行进一步表征。图 2(a)为沉积 Ag 实验后的多晶硅粉表面,可以见到多晶硅粉表面分布较为均匀的白色颗粒,且白色颗粒尺寸皆为纳米量级。由图 3(a)的 EDS 能谱分析可以判定该多晶硅粉表面的白色颗粒为 Ag 颗粒。在化学腐蚀时,由于每个多晶硅颗粒的 3D 表面都与腐蚀溶液完全接触并被腐蚀,从而形成表面 3D 的多孔硅形貌,如图 2(b)所示。对多孔硅样品进行进一步氮脱附测试,孔径分布如图 3(b)所示,表明腐蚀得到的多孔硅孔径大部分在 130 nm 左右。腐蚀后的样品与未腐蚀的样品进行 XRD 分析对比,如图 3(c)所示,发现腐蚀后样品表面有部分残留的 Ag,而原来的多晶硅粉的晶向保持不变,这充分说明金属 Ag 诱导腐蚀多晶硅粉可以制得理想的 3D 多孔硅材料。

2.2 球磨包碳增加电导性

为了进一步提高多孔硅材料的电化学性能,采用球磨并烧结的方法在多孔硅表面包覆一层稳定致密的碳层。由图 4 可以清晰地看出多孔硅由于球磨应力作用,断裂成更小的多孔硅颗粒,并且多孔硅的整个表面都被碳膜覆盖,且孔洞结构仍然完好,这为电极充放电时硅材料体积膨胀提供了空间。图 5(a)Raman 测试表明多孔硅与 PAN 溶液混合球磨后在 2250 cm^{-1} 附近出现宽广的 PAN 谱峰;混合浆料经 700 $^\circ\text{C}$ 烧结后, PAN 谱峰消失,出现了 1360 cm^{-1} 附近(D band, disordered)和 1586 cm^{-1} 附近(G band, graphene)的特征峰。D 峰和 G 峰面积比大约为 2.0,表明形成了无定形碳^[26]。并且,520 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 附近的晶硅特征峰依然存在,只是烧结后 520 cm^{-1} 的谱峰移到了 506 cm^{-1} 附近,这是由于高温烧结过程中 Si 和 C 之间的热应力作用引起的。图 5(b)给出了球磨包碳的样品烧结前后的 XRD 图谱,烧结前,涂敷在铜电极上的混合浆料存在 Si 和 Cu 峰;烧结

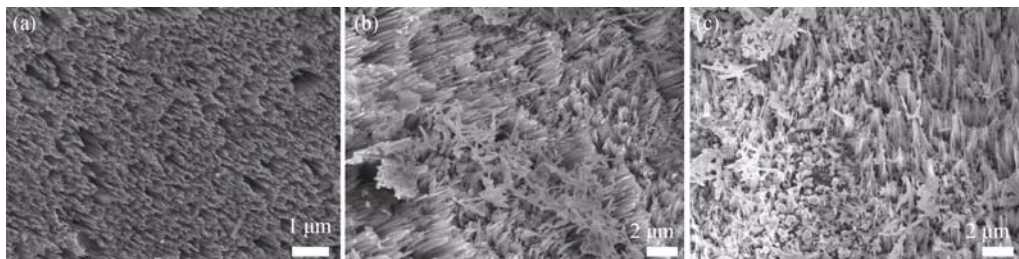


图1 不同浓度 AgNO_3 腐蚀样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PS etching using different concentrations of AgNO_3 solution
(a) 0.02 mol/L $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{HF}$; (b) 0.04 mol/L $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{HF}$; (c) 0.06 mol/L $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{HF}$

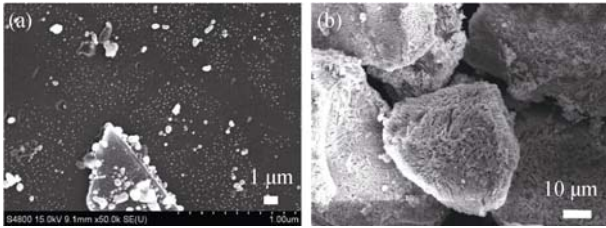


图 2 最佳浓度沉积溶液制备的多孔硅样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of Ag-deposited Si (a) and chemically etched Si (b)

后, Si 峰由于热应力作用其衍射角往低角度方向发生了微小移动, 并出现新的铜硅合金和硅碳峰。由于多孔硅表面已被碳覆盖, 所以铜硅合金只能存在铜集流体的表面, 表明铜集流体和活性材料之间良好的连接性。从这些测试结果表明, 球磨包碳并烧结可

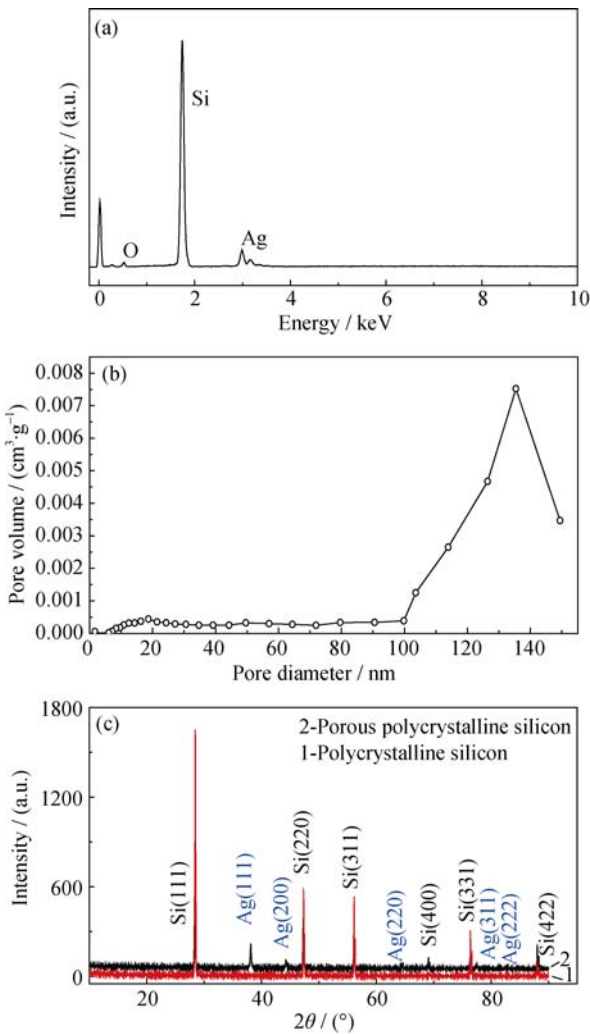


图 3 最佳浓度沉积溶液制备的多孔硅的尺寸及成分分析
Fig. 3 Component and size analysis of PS particles prepared at optimum concentration
(a) EDS pattern of Ag-deposited Si; (b) BJH shows the pore size distribution of PS particles; (c) XRD patterns of polycrystalline before and after metal-assisted chemical etching

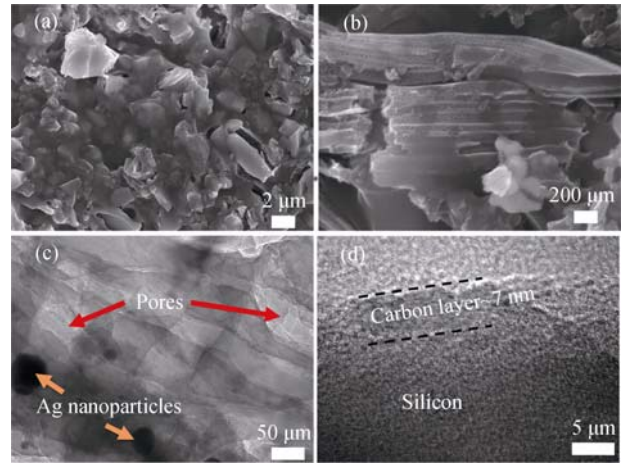


图 4 多孔硅进行球磨包碳并烧结后样品的 SEM(a, b)和 TEM(c, d)照片
Fig. 4 SEM (a, b) and TEM images (c, d) of carbon-coated porous silicon

以有效地在多孔硅表面覆盖一层稳定致密的碳膜。

2.3 电化学性能测试

以最佳浓度沉积溶液制备多孔硅样品经球磨包碳并烧结后形成的多孔硅/碳(PS/C)结构作为锂离子电池的负极材料, 在恒电流 0.4 A/g 下对该 PS/C 负极锂离子电池进行充放电循环测试。为了对比, 使用没有包碳的多孔硅(PS)作为锂离子电池负极材料进行充放电循环测试, 但该电池在 0.4 A/g 的恒流下

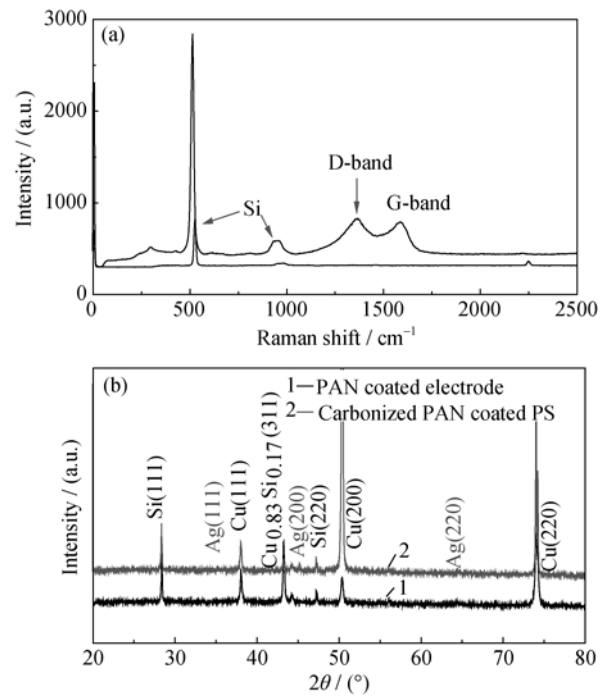


图 5 多孔硅进行球磨包碳并烧结后样品的拉曼(a)和 XRD(b)分析
Fig. 5 Raman spectra (a) and XRD patterns (b) of carbon-coated porous silicon

无法进行充放电循环, 因此将电流降低到 0.1 A/g 对其进行充放电循环。图 6(A)为 PS 负极材料锂离子电池在 0.1 A/g 的恒电流下 1、2、5、10、20 次循环的充放电曲线。首次充放电容量分别为 1394 和 3175 mAh/g, 库伦效率为 43.9%。首次循环充放电容量与本课题组前期工作^[27]相比有所提高, 主要是由于该多孔硅材料具有开放的孔道结构和比较大的比表面积, 有利于电解液在电极材料中的渗透和锂离子的快速传输, 但是该样品库伦效率很低, 且比容量迅速减小, 第 2 次循环时放电容量仅为 1244 mAh/g, 减少 50%以上, 到第 20 次循环时放电容量仅剩 75 mAh/g, 容量保持率极低。图 6(B)为 PS/C 作为负极的锂离子电池在 0.4 A/g 的恒电流下的充放电曲线, 首次放电容量为 3345 mAh/g, 充电容量 2871 mAh/g, 首次库伦效率高达 85.8%。图 6(B)相比 6(A)首次嵌锂曲线在 0.75 V 出现了一个小平台, 这说明 SEI 膜的形成有助于循环性能的提高, 这可归因于包碳的作用。在 0.08 V 附近有一个很长的电压平台是典型的晶体硅嵌锂电压平台, 而在后续循环中, 该 0.08 V 的电压平台提高到了 0.2 V 附近, 这是因为随着充放电进行, 晶体硅向非晶硅转化。并且, 两个图的脱锂曲线都在 0.5 V 附近出现电压平台, 这是典型的硅脱锂电压平台。但是, PS/C 基负极材料的锂离子电池循环稳定性明显优于 PS 基负极材料的锂离子电池, 55 次循环

后其放电容量仍为 1645 mAh/g, 图 6(C)显示前者的库伦效率从第二次循环后就一直在 96%以上, 从第四次循环后就基本稳定在 98.7%左右。PS/C 基电极首次库伦效率高和容量保持率相比 PS 电极得到了大幅提高, 原因有以下几点: (1)多孔硅材料具有孔洞结构, 能够有效缓冲硅在充放电过程中的体积效应, 吸收材料内部的应力, 从而提高电极的循环稳定性; (2)多孔硅材料具有很大的比表面积, 为 Li^+ 离子的迁移提供了快速的边界通道; (3)无定形碳包覆层可缓冲硅的体积效应, 稳定电极材料结构; (4)碳包覆层具有良好的导电性, 能够在循环过程中维持电极材料的电接触; (5)碳包覆层能够稳定复合材料与电解液的界面, 使多孔硅材料与电解液之间形成稳定的 SEI 膜, 从而提高材料的循环性能。

另外, PS/C 基电极还表现出优异的倍率性能, 实验分别测试了充放电电流从 0.4~4 A/g 的循环性能, 如图 6(D)所示, 在 4 A/g 的高倍率下, PS/C 基电极的稳定容量仍高达 1174 mAh/g。倍率性能良好主要是由于包碳后进行的高温烧结使得铜极集流体与活性材料之间生成一层 Cu-Si 合金, 提高了铜极集流体与活性材料之间的连接性, 增强了材料的导电性, 提高了其电化学性能^[28]。同时, Cu-Si 合金还可以钝化材料表面, 有助材料在循环过程中形成更稳定的 SEI 膜^[29]。

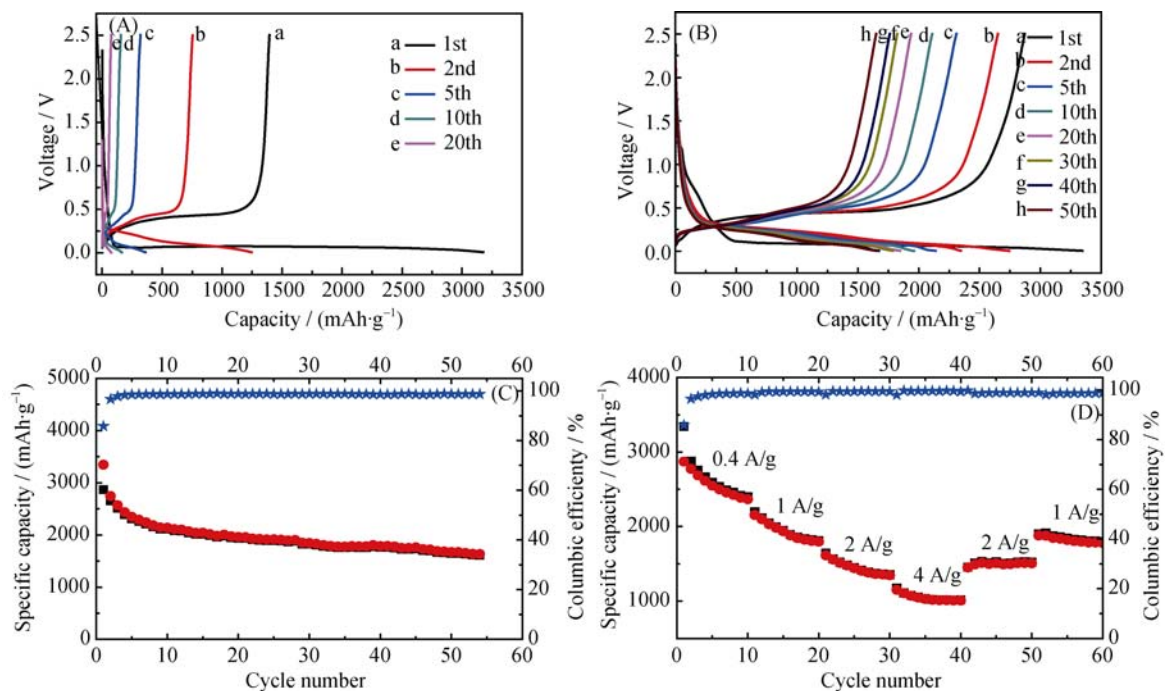


图 6 PS 和 PS/C 基负极材料锂离子电池的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of PS and PS/C electrode anode

(A) Voltage profiles of PS anodes at 0.1 A/g; (B) Voltage profiles of PS/C anodes at 0.4 A/g; (C) Cycling performance of the PS/C electrode at 0.4 A/g; (D) Rate capability of PS/C electrode

3 结论

利用金属 Ag 诱导化学腐蚀的方法制备了 3D 多孔硅材料, 将优化腐蚀条件后制得的多孔硅材料进行球磨包碳并烧结后成为多孔硅/碳结构的材料, 以该材料作为锂离子电池负极。该多孔硅/碳基电极在 0.4 A/g 的恒电流下, 首次放电容量 3345 mAh/g, 首次循环库伦效率 85.8%, 循环 55 次后容量仍保持有 1645 mAh/g, 并且在 4 A/g 的倍率下, 容量仍维持有 1174 mAh/g。这是因为材料中的多孔硅结构有效缓冲了电池在锂化过程中的体积膨胀, 并且大的比表面积为锂离子的迁移提供了快速通道, 并且材料表面无定形碳膜的包覆增强了材料的导电性, 并与电解液形成稳定的 SEI 膜。

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, **451(7179)**: 652–657.
- [2] LI J L, DANIEL C, WOOD D. Materials processing for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(5)**: 2452–2460.
- [3] HUGGINS R A. Lithium alloy negative electrodes. *Journal of Power Sources*, 1999, **81-82(1)**: 13–19.
- [4] HOLZAPFEL M, BUQA H, HARDWICK L J, *et al.* Nano silicon for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2006, **52(3)**: 973–978.
- [5] JIA H, GAO P, YANG J, *et al.* Novel three-dimensional mesoporous silicon for high power lithium-ion battery anode material. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1(6)**: 1036–1039.
- [6] KOVALENKO I, ZDYRKO B, MAGASINSKI A, *et al.* A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science*, 2011, **334(6052)**: 75–79.
- [7] MA H, CHENG F Y, CHEN J, *et al.* Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage. *Advanced Materials*, 2007, **19(22)**: 4067–4070.
- [8] CHAN C K, PENG H L, LIU G, *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 2007, **3(1)**: 31–35.
- [9] CHAN C K, PATEL R N, O'CONNELL M J, *et al.* Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes. *ACS Nano*, 2010, **4(3)**: 1443–1450.
- [10] PARK M H, KIM M G, JOO J, *et al.* Silicon nanotube battery anodes. *Nano Letters*, 2009, **9(11)**: 3844–3847.
- [11] YOO J K, KIM J, JUNG Y S, *et al.* Scalable fabrication of silicon nanotubes and their application to energy storage. *Advanced Materials*, 2012, **24(40)**: 5452–5456.
- [12] YU C J, LI X, MA T, *et al.* Silicon thin films as anodes for high-performance lithium-ion batteries with effective stress relaxation. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2(1)**: 68–73.
- [13] FENG X J, YANG J, GAO P F, *et al.* Facile approach to an advanced nanoporous silicon/carbon composite anode material for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 2012, **2(13)**: 5701–5706.
- [14] WU H, ZHENG G Y, LIU N A, *et al.* Engineering empty space between Si nanoparticles for lithium-ion battery anodes. *Nano Letters*, 2012, **12(2)**: 904–909.
- [15] YU Y, GU L, ZHU C, *et al.* Reversible storage of lithium in silver-coated three-dimensional macroporous silicon. *Advanced Materials*, 2010, **22(20)**: 2247–2250.
- [16] DU JIN-YAN, CHEN JING-BO, SHANG YU-MING, *et al.* Study on Si/Ag composite materials for lithium battery anode. *Chemistry Industry and Engineering Progress*, 2012, **(S1)**: 336–339.
- [17] LIU N, WU H, MCDOWELL M T, *et al.* A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes. *Nano Letters*, 2012, **12(6)**: 3315–3321.
- [18] WU H, YU G, PAN L, *et al.* Stable Li-ion battery anodes by *in-situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nature Communications*, 2013, **4**: 6.
- [19] CHEN X L, LI X L, DING F, *et al.* Conductive rigid skeleton supported silicon as high-performance Li-ion battery anodes. *Nano Letters*, 2012, **12(8)**: 4124–4130.
- [20] OSKAM G, LONG J G, NATARAJAN A, *et al.* Electrochemical deposition of metals onto silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1998, **31(16)**: 1927.
- [21] PENG K Q, LU A J, ZHANG R Q, *et al.* Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18(19)**: 3026–3035.
- [22] QU Y, LIAO L, LI Y J, *et al.* Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires. *Nano Letters*, 2009, **9(12)**: 4539–4543.
- [23] CHARTIER C, BASTIDE S, LEVY-CLEMENT C, Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂. *Electrochimica Acta*, 2008, **53(17)**: 5509–5516.
- [24] LI JIAN-WEN, ZHOU AI-JUN, LIU XING-QUAN, *et al.* Si nanowire anode prepared by chemical etching for high energy density lithium-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(11)**: 1207–1212.
- [25] HUANG Z, GEYER N, WERNER P, *et al.* Metal-assisted chemical etching of silicon: a review. *Advanced Materials*, 2011, **23(2)**: 285–308.
- [26] BANG B M, KIM H, LEE J P, *et al.* Mass production of uniform-sized nanoporous silicon nanowire anodes *via* block copolymer lithography. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4(9)**: 3395–3399.
- [27] LIU JING-JING, SUN QIN-QIN, HAN XIANG, *et al.* Preparation of porous silicon materials as anode for lithium ion batteries. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2013, **52(4)**: 450–454.
- [28] HASSAN F M, CHABOT V, ELSAYED A R, *et al.* Engineered Si electrode nanoarchitecture: a scalable postfabrication treatment for the production of next-generation Li-ion batteries. *Nano Letters*, 2013, **14(1)**: 277–283.
- [29] HUANG X, PU H, CHANG J, *et al.* Improved cyclic performance of Si anodes for lithium-ion batteries by forming intermetallic interphases between Si nanoparticles and metal microparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5(22)**: 11965–11970.