

化学蚀刻法制备纳米硅线作为高能锂离子电池的负极

李剑文, 周爱军, 刘兴泉, 李晶泽

(电子科技大学 微电子与固体电子学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘 要: 采用金属催化剂诱导化学蚀刻法首先在单晶硅片上制备出具有高长径比的纳米硅线阵列, 然后通过超声振荡法将硅线阵列破碎为纳米硅线粉体, 最后将其作为锂离子电池的负极材料, 系统研究了金属银催化剂制备过程和各向异性化学蚀刻过程对硅片表面形貌特征的影响, 发现银催化剂在蚀刻过程出现溶解/再沉积现象。通过优化 AgNO_3 、 HF 、 H_2O_2 等试剂的浓度, 在大面积范围内得到了高长径比的纳米硅线阵列。借助超声波的作用将硅线从硅片上切割下来, 制备成纳米硅线负极进行了充放电循环测试, 观察到标准的硅锂合金/去合金化反应平台, 前五次循环的比容量均超过 1800 mAh/g。

关 键 词: 锂离子电池; 高储能; 湿化学蚀刻法; 纳米硅线

中图分类号: O613 文献标识码: A

Si Nanowire Anode Prepared by Chemical Etching for High Energy Density Lithium-ion Battery

LI Jian-Wen, ZHOU Ai-Jun, LIU Xing-Quan, LI Jing-Ze

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Microelectronics and Solid-state Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Silicon nanowire arrays were fabricated by metal-assisted chemical etching of single crystal silicon wafer. Then the silicon nanowire powder was obtained *via* ultrasonication from silicon wafer and utilized as the anode electrode material of lithium ion battery. The effects of Ag catalyst deposition process and the subsequent anisotropic chemical etching on the formation of silicon nanowires were systematically investigated. The redistribution of Ag particles was found during the chemical etching. The large-area silicon nanowire arrays with proper length-diameter ratio were obtained by optimizing the concentration of AgNO_3 , HF and H_2O_2 solution. The silicon nanowires exhibited the classical alloy-reaction plateaus of silicon and the specific capacity above 1800 mAh/g prior to the sixth cycle.

Key words: lithium-ion battery; high energy storage; chemical etching; silicon nanowires

硅单质电化学嵌锂的理论比容量为 4200 mAh/g, 是现阶段商用碳负极材料理论比容量 (372 mAh/g) 的 10 倍以上。显然, 对锂离子电池来说, 硅是一种高能量密度负极材料, 可以大幅度提高电池的储能密度。但是硅与锂生成 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 合金, 体积会膨胀

300%^[1], 容易导致活性材料粉化脱落, 造成很大的不可逆容量损失。如何减少硅材料的不可逆容量损失、提高循环寿命是当前众多研究者关注的问题。研究人员尝试将硅材料制备成纳米颗粒、纳米线以及薄膜, 发现均可以改善其循环性能。但是, 在充放

收稿日期: 2013-03-06; 收到修改稿日期: 2013-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(21073029, 51211140045); 教育部博士点基金(20100185110019); 新世纪人才计划(NCET-10-0296); 中央高校基本科研业务费(ZYGX2012Z003)

NSFC (21073029, 51211140045); RFDP (20100185110019); Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-10-0296); Fundamental Research Funds for the Central Universities (ZYGX2012Z003)

作者简介: 李剑文(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: lijianwen19880408@126.com

通讯作者: 李晶泽, 教授. E-mail: lijingze@uestc.edu.cn

电时处于电化学活性态的纳米颗粒具有超流动性,导致纳米硅颗粒在合金/去合金化过程中容易团聚长大,从而降低循环寿命^[2-3]。一维纳米线可以较好地解决这个问题,尤其是将纳米硅线一端固定在金属集流体上形成阵列。2008年,美国斯坦福大学采用气相沉积方法在不锈钢基片上生长出平均直径在100 nm以下的纳米硅线阵列,以0.05C充放电,10个循环内其比容量保持在3000 mAh/g以上^[4]。他们又大面积制备了以单晶硅线为核、无定形态硅为鞘的复合结构^[5],0.2C电流充放电在100个循环内的库伦效率均大于90%,比容量大约在1000 mAh/g。但该制备方法过程复杂,费用昂贵,实用性差。薄膜态的硅尤其是无定形态硅薄膜,具有良好的循环性能^[6],可逆比容量达到理论比容量的83.3%。但是,硅膜较厚时循环寿命衰减迅速。由此可见,寻找更简便的方法来制备纳米硅线负极材料是当务之急。

最近,金属诱导化学蚀刻法制备纳米硅线阵列受到学术界的广泛关注。该方法是将处于硅片表面的特定金属作为催化剂,与金属催化剂相接触处的硅蚀刻速度远远大于直接与蚀刻液相接触处的硅,从而将金属催化剂的负图案转移给硅片。相比其他纳米硅线制备方法,化学蚀刻法使用的设备简单、操作方便、费用低、环境污染较轻,适合大规模批量生产。清华大学朱静院士课题组在金属诱导化学蚀刻法制备大面积纳米硅线阵列方面做了大量的工作^[7-9]。通过化学蚀刻法制备的硅线阵列已应用于传感器^[10]、太阳能电池^[11]、大规模 p-n 结阵列^[12]、热电器件^[13]以及高能锂离子电池^[13-14]等方面。

本工作使用金属诱导化学蚀刻法制备出高长径比纳米硅线阵列,将其剥离下来所得到的纳米硅线作为锂离子电池负极,研究了其电化学性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验使用的试剂包括 N 型单晶硅片(晶向<110>、

电阻率 2~4 Ω·cm,峨眉半导体材料厂)、氢氟酸(40% V/V,成都市科龙化工试剂厂)、过氧化氢(30% V/V,成都市科龙化工试剂厂)、硝酸银(分析纯≥99.8%,成都市科龙化工试剂厂)、丙酮(分析纯,成都海兴化工试剂厂)、无水乙醇(分析纯,成都海兴化工试剂厂)、去离子水。所有试剂均未经过进一步处理。

采用 FEI 公司 Inspect F 型扫描电子显微镜测试硅线形貌。装配半电池所用对电极为金属锂片,电解液(张家港国泰华荣公司)溶剂为 (EC): (DEC): (DMC) = 1:1:1、溶质为 1 mol/L LiPF₆,采用自制电池壳作为模具组装电池。武汉市蓝电电子有限公司的 CT2001A 测试仪进行充放电循环测试。

1.2 实验过程

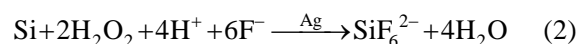
取 φ100 mm 的单晶硅片,用玻璃刀切割成 1 cm×1 cm 的正方形。采用丙酮清洗 5 min,酒精清洗 5 min(除去硅片上的轻有机物),蒸馏水冲洗 3 min,随后放入煮沸的 Piranha 溶液(H₂SO₄:H₂O₂=3:1)中 1 h(除去硅片上的重有机物),蒸馏水冲洗 10 min,再在 40%HF 溶液中浸泡 30 s(除去表面 SiO₂层),最后用去离子水清洗干净待用。

金属诱导化学蚀刻法制备纳米硅线阵列具体过程如图 1 所示:室温下将洗净的硅片放入 AgNO₃-HF 沉积液中(2vol% HF),在硅片表面沉积 Ag 颗粒;再将附有 Ag 颗粒的硅片放入 HF-H₂O₂ 蚀刻液,利用催化剂引起的较快蚀刻速度来形成纳米硅线阵列。反应方程式如下^[2]:

沉积过程:



蚀刻过程:



得到高长径比的纳米硅线阵列后,使用浓硝酸去除残留的 Ag 粒子,在酒精中进行超声振荡 20 min 后,加热蒸发酒精,搜集到黄色的纳米硅线粉末,将其与乙炔黑按照 15:80(w/w)的比例混合,再加上

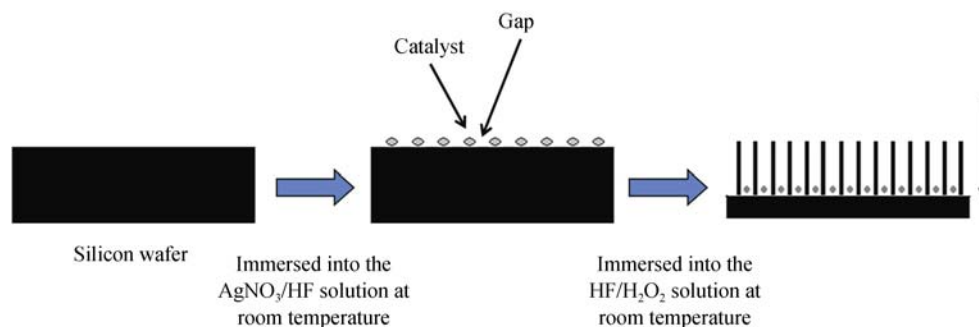


图 1 金属催化剂化学蚀刻法制备纳米硅线阵列过程示意图

Fig. 1 Fabrication process of Si nanowires array by metal catalyst assisted chemical etching method

5% 的 PVDF 粘结剂搅拌研磨 10 min, 均匀涂抹在铜箔上, 在真空干燥箱中 120℃ 干燥 12 h, 装配成半电池进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 制备纳米硅线

通过上述实验流程可知, 硅片表面的最终形貌与催化剂沉积过程和湿化学蚀刻过程密切相关。本文围绕这两个过程详细探讨了纳米硅线的形成机理, 并在优化实验条件下成功制备了纳米硅线阵列。

图 2(a-c) 是在硅片表面沉积不同厚度金属银催化剂的 SEM 照片。如图 2(a) 所示, 当 AgNO_3 溶液浓度为 2 mmol/L 时, 所沉积的银发生明显的团聚, 形成了尺寸约为数百纳米的大颗粒, 并嵌入到硅片表面。随着 AgNO_3 溶液浓度增加至 5 mmol/L, 如图 2(b) 所示, 表面残留硅的比例进一步缩小, 银催化剂的覆盖率进一步加大, 且沉积银的生长模式发生了变化, 不局限在二维平面内生长, 观察到了大量一维纳米棒状结构。如图 2(c) 所示, 当 AgNO_3 浓度继续上升, 棒状银逐渐演变成枝晶状。然后将上述样品放入相同的蚀刻液反应同样时间, 发现蚀刻后的样品表现出不同的表面形貌。对催化剂呈颗粒状分布的样品, 化学蚀刻后仅发现一些中空的硅柱

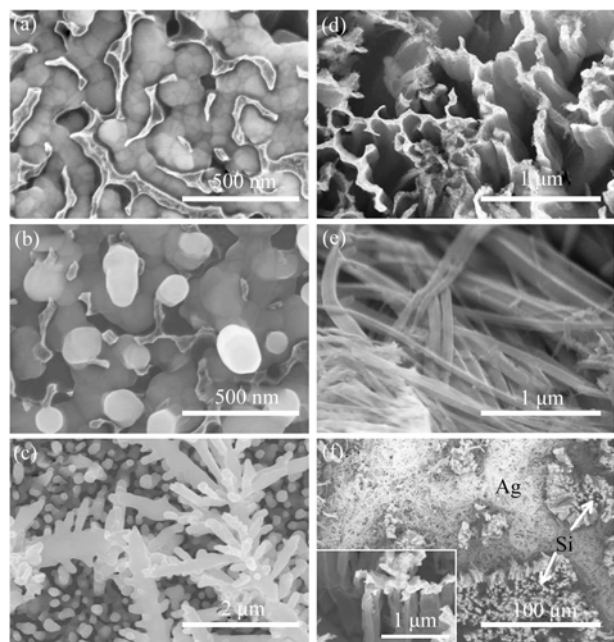


图 2 浸泡于三种不同浓度沉积液样品蚀刻前后的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of Si wafers after being immersed for 7 min in the 2vol% HF solution containing 2 (a); 5 (b); 15 (c) mmol/L AgNO_3 ; then etched in the solution of $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2 = 5:1$ for 10 min from a (d), b (e) and c (f)

(如图 2(d), 直径为数百纳米以上。中空是由于银纳米颗粒导致的纵向蚀刻造成的。随着 AgNO_3 浓度提高, 硅片表面出现一维棒状银结构, 样品蚀刻后(如图 2(e), 在硅片表面生成了大量 $\phi 50\sim 200$ nm 的硅线, 但这些硅线并非直立形成规则排列的阵列结构, 而是倾倒团聚在一起。将图 2(c) 样品进行蚀刻得到的硅片表面形貌如图 2(f) 所示, 蚀刻后的硅片表面可见大量 $\phi 500$ nm 左右的硅柱, 纳米线较少, 所余区域基本被枝晶状银覆盖。由此可见, 催化剂银的分布状态对蚀刻后的硅片形貌有重要影响。

将一批含有同样催化剂的样品浸泡在具有不同 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度比例的蚀刻液中蚀刻相同时间。如图 3(a-b) 所示, 在含高 H_2O_2 浓度蚀刻液蚀刻后的硅片表面, 可观察到硅线的团聚十分严重, 尤其硅线顶端呈现轮廓模糊的团聚态。如图 3(c-d) 所示, 随着蚀刻液中 H_2O_2 浓度的逐渐降低, 硅线顶端的团聚态逐渐转变为轮廓清晰的分立态。

综上所述, 除了催化剂制备过程, 湿化学蚀刻过程, 即蚀刻液的种类和蚀刻时间也是关键影响因素。进一步优化实验条件, 在 5 mmol/L AgNO_3 溶液沉积 7 min, 再在 $w(\text{HF}):w(\text{H}_2\text{O}_2)=10:1$ 蚀刻液蚀刻 10 min, 制作出了高长径比的直立纳米硅线阵列。图 4(a) 为样品剖面图, 可以清楚观察到直立的纳米硅线阵列, 直径约为 50~150 nm。图 4(b) 为俯视图, 可以发现硅线顶端团聚现象依然比较严重, 这可能是由于纳米硅线的高长径比效应所导致的物理团聚。这种团

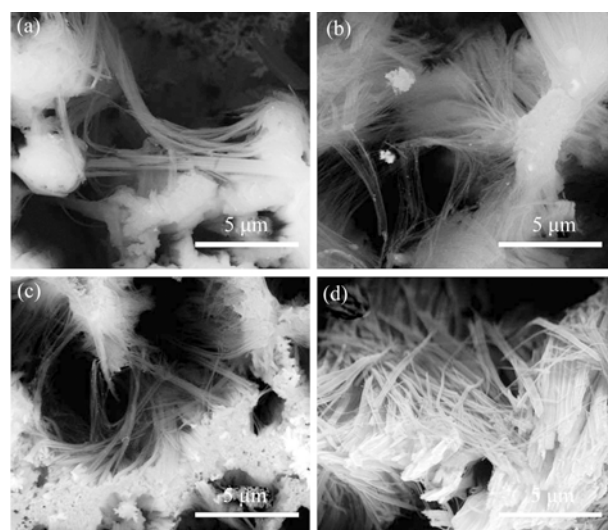


图 3 相同沉积条件样品, 在不同比例蚀刻液中蚀刻后的硅片表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the Si wafers etched for 10 min in the solution with $w(\text{HF}):w(\text{H}_2\text{O}_2)$ ranging from (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 5:1, (d) 10:1, where all of the catalyst was deposited in the solution included 5 mmol/L AgNO_3 for 12 min

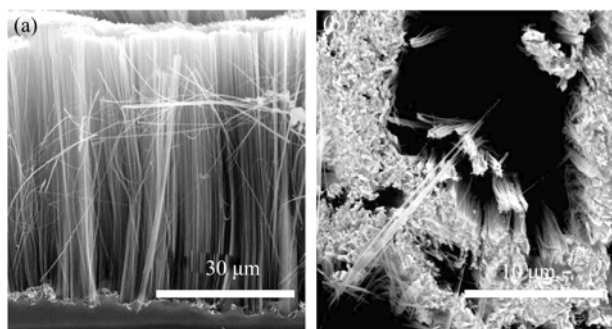


图 4 优化沉积蚀刻条件后制备出的有序纳米硅线阵列

Fig. 4 SEM images of the sample deposited in the solution containing 5 mmol/L AgNO_3 for 7 min, then etched for 10 min in the solution of $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2=10:1$

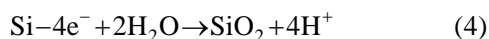
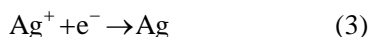
(a) Cross section; (b) Top view

聚和图 3(a-b)中的团聚有明显不同,图 3(a-b)中的硅线虽然底部为分立的硅线,但是顶端实际上是连接在一起的,轮廓模糊。图 4(b)中的硅线顶端轮廓清晰,相互之间没有连接,只是依靠在一起。

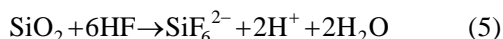
2.2 金属催化剂沉积和蚀刻机理分析

与 H 标准电位相比,硅的氧化还原电位为 -0.857 V ,说明硅较容易发生氧化反应。其次,Cu、Pt、Ag、Au 等贵金属同氢相比均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而沉积在硅表面,与此同时,硅表面被氧化成 SiO_2 ,随即被 HF 快速腐蚀。朱静课题组详细比较过上述四种金属的沉积蚀刻过程^[15-16],发现只有 Au、Ag 两种金属沉积蚀刻后能形成纳米硅线阵列,这表明反应机理还有待进一步深入研究。一般认为,在此过程发生了如下反应:

沉积过程:



蚀刻过程:



根据上述分析,在沉积过程中, Ag^+ 所起的主要作用是从 Si 上获得电子(反应(3)),诱使 SiO_2 中间产物的形成(反应(4))。随后 HF 蚀刻掉 SiO_2 (反应(5)),沉积的 Ag 颗粒将附在腐蚀形成的新鲜硅表面,即实际上嵌入 Si 片(如图 2(a)所示)。若该过程继续进行下去, Si 持续将电子转移给 Ag^+ , HF 迅速蚀刻掉 SiO_2 , SiO_2 与 Si 之间的蚀刻速度差导致硅线的形成,这也是常规蚀刻法制备纳米硅线阵列的机理^[7]。但在不断产生 SiO_2 的同时,越来越多的 Ag 优先沉积在硅片表面,导致 Ag 枝晶在大面积范围内形成,阻碍了各向异性化学蚀刻反应的进一步进行。因此该反应过程在后期实验中仅用来沉积

Ag 颗粒。

在改进蚀刻过程中将蚀刻液更换为 $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2$, H_2O_2 与 Ag 发生如下反应:



H_2O_2 的作用是通过反应(6)将在沉积过程中形成的 Ag 氧化为 Ag^+ , 这样在 Ag/溶液界面附近会有一定浓度的 Ag^+ 层,硅不断将电子传递给 Ag^+ 并生成 SiO_2 (反应(4)),同时 Ag^+ 又再沉积到硅片表面(反应(3)),避免了宏观尺寸银金属结构的出现,保证了各向异性化学蚀刻的进行。HF 的作用是迅速蚀刻掉 SiO_2 并通过蚀刻速度差形成硅线(反应(5))。在整个蚀刻过程中 Ag 不断进行 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ 的循环变化,持续将电子转移给 H_2O_2 形成 SiO_2 进而产生蚀刻速度差,最终得到纳米硅线。

图 5 为图 2(e)样品硅线根部图片,展示了蚀刻后银催化剂的形态。首先,可以观察到银颗粒催化剂尺寸相比于蚀刻前(如图 2(b))有所减小,这是因为在蚀刻过程中由于 Ag^+ 要逐渐均匀分布在蚀刻液中,导致硅表面处 Ag^+ 向外扩散,产生 Ag^+ 流失现象,使得 Ag 粒子越来越小^[17]。其次,Ag 粒子之间互相连结成为孔径较为均匀的网络结构,而硅线正是从这些网孔中“生长”出来的。上述现象清晰表明在蚀刻过程中硅表面的 Ag^+ 层存在一定的流动性、再分布性,导致再沉积后银粒子形状发生改变。

根据蚀刻前后银催化剂的形貌变化,可以将银催化剂颗粒的演变归纳为如图 6 所示的三种情况。若银颗粒分布均匀但沉积总量不足(如图 2(a)),则在蚀刻过程中以 Ag^+ 从银硅界面处向溶液中的纵向扩散为主要过程(如图 6 所示),即界面处的 Ag^+ 处于流失趋势,在界面处不易发生 Ag 的再沉积现象,导致催化剂 Ag 颗粒越来越小,最终慢慢消失,硅片表面仅蚀刻出中空硅柱等结构(如图 2(d))。若存在足够量的银且颗粒分布均匀(如图 2(b)),银粒子在 Ag^+

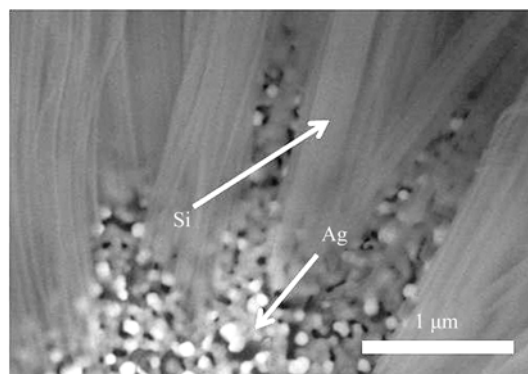


图 5 图 2(e)硅线根部 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of the bottom of Fig. 2(e)

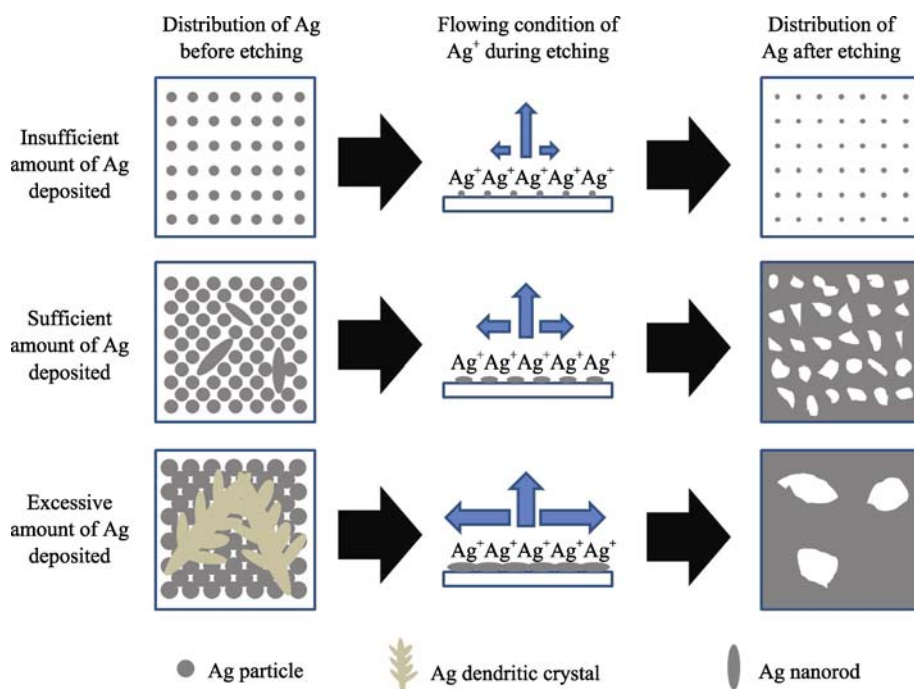


图 6 蚀刻过程中银催化剂颗粒的三种演变情况示意图

Fig. 6 Illustration of the process of Ag particle evolution with different amount of Ag deposited

层纵向和横向扩散的综合作用下逐渐演变为多孔网络结构, 每个网孔能保持在数十至数百纳米的尺度, 从而导致分立硅线的形成(如图 2(e)). 若催化剂银的量过多且分布不均(如图 2(c)), 则 Ag^+ 横向扩散成为主要过程, 导致原本分立的银颗粒逐渐转变为枝晶状银网络(如图 2(f)), 造成硅片被多层催化剂网络覆盖, 最终致使发生各向同性刻蚀, 即硅片表面大部分被整体蚀刻, 仅剩下一些直径为数百纳米的硅棒(如图 2(f)插图)).

对蚀刻液来讲, 当 H_2O_2 比例增加, 硅的蚀刻速度加快, 放热量增大, H_2O_2 的分解加剧, 产生的气泡增多, 可能影响蚀刻。更重要的是 Ag /溶液界面附近的 Ag^+ 层与蚀刻液中存在 Ag^+ 浓度差, 界面附近的 Ag^+ 会由于浓度差流向硅线顶端然后进入溶液中^[17]。 H_2O_2 比例增加, 界面附近 Ag^+ 浓度也随之增加, 造成更多 Ag^+ 流失, 从而使形成的银网络孔径变大, 硅线直径增加, 分立不明显(如图 3(a)、(b))。

2.3 纳米硅线电化学性能

使用超声振荡搜集到纳米硅线粉末后, 将其制成锂离子半电池负极, 在 0.1C 下进行充放电循环测试。

图 7 为纳米硅线粉末 SEM 照片, 可以观察到硅线直径均匀, 在 200 nm 左右, 长度分布在几微米至数十微米量级之间。相比纳米线阵列, 其长径比为缩小, 这与超声作用随机截断纳米线有关。

图 8 为纳米硅线负极在充放电截止电压为 1 mV~

2 V、0.1C 倍率下的循环曲线。首次放电比容量约为 5200 mAh/g, 远高于硅的理论比容量 4200 mAh/g。但值得注意的是首次放电曲线在 1.6 V 及 0.75 V 左右各有一个短平台, 所占比容量约为 1500 mAh/g。在第二次放电曲线中, 1.6 V 处的平台完全消失, 0.75 V 处的平台容量大为缩小。一般认为 1.6 V 电压平台是氧化亚硅的锂化反应平台^[18]。氧化亚硅的形成可能是强酸除去残余银催化剂过程中, 对表面活性较高的硅纳米线也形成了不完全氧化。扣除首次不可逆比容量之后, 首次放电比容量小于硅的理论比容量。纳米硅线负极的放电电压平台在 0.1 V, 充电电压平台为 0.45 V, 与文献[19]较为吻合。在第四、五次循环时, 放电比容量的衰减开始减缓, 说明随着循环次数的增加, 硅线活性材料的利用率仍然在逐步降低, 但五次循环之后放电比容量仍然超过 1800 mAh/g, 远远优于块材硅的循环性能^[18]。但是, 充放电库伦效率较低, 可能经过强酸处理过的硅线表面有太多的缺陷, 从而导致在放电曲线中 0.5 V 仍有较大的不可逆容量损失。另外, 这里所制备的硅线 $\phi 200$ nm 左右, 比其他方法报道结果的直径大^[4-5]。导致在充放电过程中其塑性形变能力不够, 活性材料易于失去电活性, 将来还需进一步优化实验条件, 缩小纳米线的直径, 提高产率, 优化硅线表面物理化学状态, 以便进一步提高硅负极的循环性能和加速硅负极的商业化应用进程。

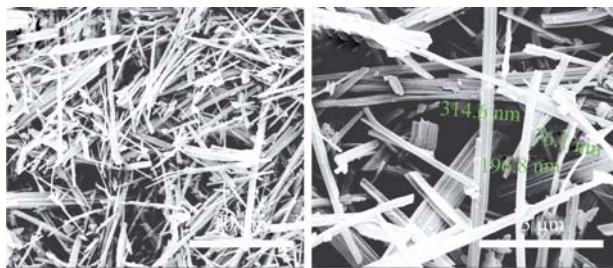


图 7 超声振荡后搜集到的纳米硅线 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of Si nanowires obtained by ultrasonication

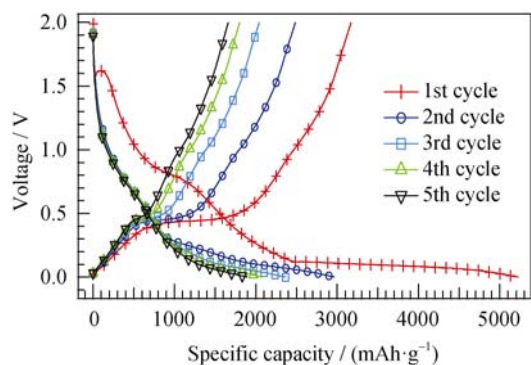


图 8 纳米硅线负极的充放电循环曲线

Fig. 8 Charge/discharge curves of Si nanowires anode

3 结论

本文详细分析了金属诱导化学蚀刻法制备纳米硅线阵列时沉积与蚀刻两个关键步骤对硅线形貌的影响,探讨了蚀刻过程中银粒子催化剂的作用及可能的形态演变模式。通过优化催化剂沉积液和刻蚀液中组分、沉积时间和蚀刻时间,得到了长径比高、垂直取向的纳米硅线阵列,并用超声振荡法将其从硅片基底上分离,搜集到直径在 200 nm 左右的纳米硅线粉体。最后作为锂离子电池负极,装配成半电池,进行电化学测试,五次充放电循环后其比容量在 1800 mAh/g 以上。

参考文献:

- [1] Ybshio M, Tsumura T, Dimov N. Electrochemical behaviors of silicon based anode material. *J. Power Sources*, 2005, **146**(1/2): 10–14.
- [2] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J. Power Sources*, 2007, **163**(2): 1003–1039.
- [3] Liu W R, Guo Z Z, Young W S, *et al.* Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive. *J. Power Sources*, 2005, **140**(1): 139–144.
- [4] Chan C K, Peng H, Liu G, *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**(1): 31–35.
- [5] Cui L F, Ruffo R, Chan C K, *et al.* Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano Lett.*, 2009, **9**(1): 491–495.
- [6] Ohara S, Suzuki J, Sekine K, *et al.* A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life. *J. Power Sources*, 2004, **136**(2): 303–306.
- [7] Peng K Q, Yan Y J, Gao S P, *et al.* Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nanoelectrochemistry. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(16): 1164–1167.
- [8] Peng K Q, Wu Y, Fang H, *et al.* Uniform, axial-orientation alignment of one-dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**(18): 2737–2742.
- [9] Fang H, Wu Y, Zhao J, *et al.* Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays. *Nanotechnology*, 2006, **17**(15): 3768–3774.
- [10] Huang X, Duan X, Cui Y, *et al.* Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 2001, **294**(5545): 1313–1317.
- [11] LV Wen-Hui, ZHANG Shuai. Fabrication and energy-conversion properties of Si nanowire arrays photoanode. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2011, **17**(4): 402–405.
- [12] Peng K, Huang Z, Zhu J. Fabrication of large-area silicon nanowire p-n junction diode arrays. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(5): 73–76.
- [13] Chern W, Hsu K, Chun I S, *et al.* Nonlithographic patterning and metal-assisted chemical etching for manufacturing of tunable light-emitting silicon nanowire array. *Nano Lett.*, 2010, **10**(5): 1582–1588.
- [14] Peng K, Jie J, Zhang W, *et al.* Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(3): 033105–1–3.
- [15] Peng K, Yan Y, Gao S, *et al.* Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**(2): 127–132.
- [16] Peng K, Hu J, Yan Y, *et al.* Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**(3): 387–394.
- [17] Zhang M L, Peng K Q, Fan X, *et al.* Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(12): 4444–4450.
- [18] Si. Q, Hanai K, Ichikawa T, *et al.* Improvement of cyclic behavior of a ball-milled SiO and carbon nanofiber composite anode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, **196**(22): 9774–9779.
- [19] Li H, Huang X, Chen L, *et al.* A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999, **2**(11): 547–549.