

有序介孔硅/碳复合结构负极材料的制备与电化学性能研究

王 静¹, 陈志柠¹, 郭玉忠¹, 黄瑞安², 王剑华¹

(昆明理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093)

摘 要: 以 SBA-15(SiO_2)有序介孔模板为前驱体, 通过镁热还原和碳包覆修饰路线, 制备出二维定向组装的束捆状有序介孔覆碳纳米组织(OMP-Si/C), 并细致研究了 SBA-15 的镁热还原过程, 对 OMP-Si/C 复合结构进行电化学性能测试。经 XRD 测试分析发现: 镁热还原过程中存在 Mg_2Si 中间相反应路径, 基于此提出反应温度-时间($T-t$)相转变图; DSC/TG 表明, Mg 相通过反应-熔化协调联动作用, 在低于熔点(648°C)时熔化, 且发生液/固反应。从 FE-SEM 观察到 SBA-15 柱状单元被装配成类藕根链束捆状 Si 有序介孔组织, 并基于镁液微涡流场卷吸作用机理解释了该二维定向组装过程。所得致密纳米组织能有效抵消充放电过程中 Si 相的固有体积变化, 从而表现出优异的循环稳定性和倍率性能。

关 键 词: 锂离子电池; Si 有序介孔组织; 镁热还原反应; Mg_2Si 中间相; 微流场装配

中图分类号: O646 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Performance of Ordered Mesoporous Si/C Composite for Anode Material

WANG Jing¹, CHENG Zhi-Ning¹, GUO Yu-Zhong¹, HUANG Rui-An², WANG Jian-Hua¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Using SBA-15 of SiO_2 template as precursor, a bundle-shaped ordered mesoporous nanoarchitecture Si/C composite (OMP-Si/C) was successfully assembled 2D-directionally by a magnesiothermic reduction reaction (MRR) route and the ensuing carbon-coating modification processing, and the MRR process of the SBA-15 was investigated in depth, the electrochemical performance of as-prepared OMP-Si/C composites was tested. Analysis based on XRD data reveals the presence of a reaction path of Mg_2Si intermediate phase in MRR process, on which a $T-t$ (reaction temperature-reaction time) phase transition diagram is proposed. DSC/TG analysis shows that Mg particles may melt below its melting point (648°C) upon reaction, and in liquid-solid reaction pattern react with SiO_2 via melting-reaction teamwork. Observed from FE-SEM, SBA-15 column units are validated to assemble into a lotus-root-chain-bundle shaped nanoarchitecture of ordered mesoporous silicon, which can effectively offset the drastic volume change of Si material inherent in the charge/discharge process, and exhibit excellent cycling stability and rate capability. Based on the micro-fluid field assembling mechanism, the two-dimensional directional assembly process can be reasonably interpreted.

Key words: Li-ion battery; ordered mesoporous Si architecture; magnesiothermic reduction reaction; intermediate phase of Mg_2Si ; micro fluid field assembly

收稿日期: 2017-03-30; 收到修改稿日期: 2017-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(51464025) National Natural Science Foundation of China (51464025)

作者简介: 王 静(1992-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1456429099@qq.com

通讯作者: 郭玉忠, 教授. E-mail: yzguocn62@sina.com; 黄瑞安, 副教授. E-mail: rahuang2002@163.com

硅材料以其高达 3600 mAh/g 的理论比容量、原料丰富易得、环境友好等特点,有望取代商用石墨作为下一代负极材料^[1-3]。然而,硅材料存在一系列技术障碍并未实现商业化应用:(1)在嵌/脱 Li 过程中会产生原 Si 颗粒 3 倍以上的体积胀缩,导致微米级 Si 颗粒碎裂、组织坍塌、活性物质与集电极间剥离等电极失效问题,表现为电池容量的急剧衰减^[4-5];(2)在循环过程中巨大体积变化进一步诱致固体电解质界面(SEI)不稳定并不断消耗 Li⁺和电解质,容量进一步衰减^[6]。为解决 Si 体积膨胀问题,研究者们近年来提出纳米结构化路线,即将微米初级单元硅设计制备成各种纳米尺寸结构,如硅纳米线^[7]、纳米管^[8]、纳米空心球^[9]、纳米片、带、膜^[10-11]等。这些纳米单元被直接装配于集电极箔片上,形成不易剥落的整体式纳米电极,其内部空穴、通道能有效缓冲 Si 单元的体积效应问题^[12]。或者,通过化学刻蚀微米级 Si 颗粒制备各种 Si 介孔组织,替代前述 Si 纳米结构^[13-14]。介孔孔道为 Li⁺提供快捷传输通道的同时,也能有效缓解体膨胀,使电化学性能有效提升^[6,13-15]。另一途径是进行表面包覆修饰,引入如金属、碳、氧化物、有机导电高分子等第二组元^[16],在改善和强化 Si 纳米构架的机械韧性和导电性方面效果显著^[17]。纳米结构化以及表面修饰有效解决了电极体积效应、结构粉化及 SEI 层不稳定等问题。然而,纳米结构极低的堆砌密度会衍生出储能密度低的问题^[18],且制备工艺精细复杂、难以低成本、规模化生产^[19]。

镁热还原 SiO₂ 可在保持原 SiO₂ 初始结构不变下低成本规模化制备的硅纳米结构,为 Si 纳米化提供一个重要途径^[20-21]。YANG 等^[22]镁蒸汽还原 SBA-15 分子筛模板,制备出类莲藕根状硅有序介孔覆碳材料。利用此线路以相应 SiO₂ 结构为原料,已成功制备出来硅纳米球^[7]、纳米管^[8]、纳米线^[9]。但是, SiO₂ 镁热还原过程较为复杂,其动力学路径、产物相组成及空间分布等与其原料组织、混料均匀性、加热制度等众多因素密切相关^[23]。其中镁热还原产物中是否出现 Mg₂Si 等副产物,会直接影响 Si 收率的高低,进而对电化学性能产生影响。

本工作以 SBA-15 分子筛为前驱体经镁热还原制备 Si 有序介孔覆碳复合纳米结构,细致研究了 SiO₂ 还原过程中物相组成、动力学途径及 Si 介孔结构变化趋势,并对样品的电化学循环行为进行表征,以期获得较高 Si 收率和对初始结构单元堆砌装配方式的深入理解。

1 实验方法

1.1 材料制备

将市购的介孔二氧化硅 SBA-15(南京先锋纳米有限公司, AR, 99%)与镁粉(200 目, 中国国药集团化学试剂有限公司, AR, 99%)按 1:1 的质量比,机械混匀后转移至刚玉舟中,在氩气保护的管式炉中以 4℃/min 升至预定温度下保温预定时间。随炉冷却后,反应产物经 1 mol/L HCl 浸洗后用去离子水、无水乙醇清洗后,经 60℃真空干燥 12 h,即得到有序介孔硅样品(标记为 OMP-Si)。利用蔗糖热解法对 OMP-Si 表面进行碳包覆修饰,获得碳包覆样品(标记为 OMP-Si/C),利用氧化失重法(700℃)分析样品包碳量为 23%,其工艺操作见文献^[24]。

1.2 材料测试分析

使用 Rigaku III 型 X 射线衍射(XRD)仪对材料进行物相分析, CuKα1 线(0.15406 nm),管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描范围为 2θ=10°~90°,扫描速度 8°/min,步宽为 0.02°/s。采用美国 FEI 公司场发射扫描电镜(FEI Quanta 650)进行材料形貌表征。用 STA449F3 型热重-差热分析仪(DSC/TG)以 10℃/min 的升温速率升至 1000℃,进行材料的热效应分析。QuadraSorb SI 比表面分析仪(美国康塔仪器公司)。

1.3 电池组装及电化学性能测试

用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,把制备的硅基活性材料、导电碳黑(Super P) (40 nm, Timical)和聚偏氟乙烯(PVDF)以 8:1:1 的质量比混合搅拌成浆料,涂布于铜箔上,将涂好的极片转移到 80℃的真空烘箱中烘干经成型压片。在充 Ar 手套箱(Universal (2400/750/900), Mikrouna)中进行电池组装。制备的硅基材料作为半电池正极,锂片为负极,以溶有 2% VC(碳酸乙烯酯)的 1 mol/L LiPF₆碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC(v/v)=1:1)溶液为电解液,组装成 CR2025 型纽扣电池进行电化学测试。使用电池测试仪(LAND 2001A, 武汉金诺电子有限公司)对电池进行充放电测试,充放电电压区间设为 0.01~2.0 V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 给出 SBA-15 镁热还原样品的 XRD 图谱。图 1(a)是 400、500、600、660℃保温 5 h 反应产物

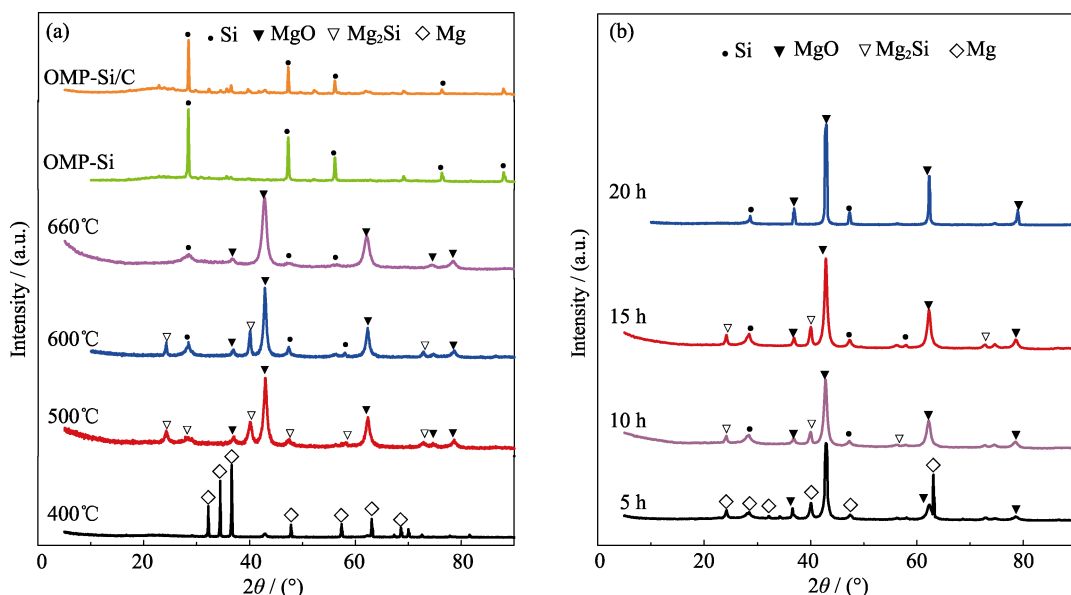


图1 SBA-15 镁热还原样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples prepared by magnesiothermic reduction routes

(a) Reaction at 400, 500, 600 and 660°C for 5 h, OMP-Si and OMP-Si/C; (b) Reaction at 560°C for 5, 10, 15 and 20 h

及样品 OMP-Si、OMP-Si/C 的 XRD 图谱, 而图 1(b) 则是 560°C 保温 5、10、15、20 h 反应产物的 XRD 图谱。图 1(a) 中 400°C 产物仅观察到 Mg 的衍射峰, 说明反应还未发生; 500°C 产物中出现 MgO 和 Mg₂Si 的衍射峰; 当反应温度升高到 600°C 时, 反应产物中不仅有 MgO 和 Mg₂Si, 且 Si 衍射峰出现; 660°C 产物中 Si 和 MgO 的衍射峰强度增加, 而 Mg₂Si 相则完全消失。即保温时间一定, 随反应温度升高, 含 Si 相按 Mg→Mg₂Si→Mg₂Si+Si→Si 顺序变化, 说明镁热过程中先生成 Mg₂Si 中间相, 随温度升高该相逐渐转变为 Si 相。图 1(b) 也展示出相类似的转变规律, 随反应时间的延长, 含 Si 相仍按 Mg→Mg₂Si→Mg₂Si+Si→Si 顺序变化。还原样品进行酸洗及包碳处理后的 XRD 图谱如图 1(a) 所示, OMP-Si 和 OMP-Si/C 均在 2θ=28.6° 处观察到 Si 的主峰, 未出现 MgO、Mg₂Si 等杂质, 说明经 HCl 处理后杂质被去除, 得到纯硅相。经碳包覆后, 样品衍射峰并无明显变化, 且在 2θ=23° 处出现无定形碳峰包。

从 Mg₂Si 中间相存在及演化规律, 综合相关热力学分析, 给出如图 2 所示反应温度-时间相图(T-t 相图)。T-t 平面被中间相产生线(I)、转变结束线(III)、Si 相转变线(II)分割成以下四个相区: 未反应区、Mg₂Si 中间相区、Mg₂Si+Si 混合相区, 以及 Si 相区。图中两垂直相交线即表明无论恒温反应抑或定时保温, Si 相态转变均按 Mg→Mg₂Si→Mg₂Si+Si→Si 顺序。物系连续加热时亦按上述相变顺序(见图中连续转变线), 快速升温时转变迅速完成且相变温度高, 反之则转变温度低耗时长, 且常会出

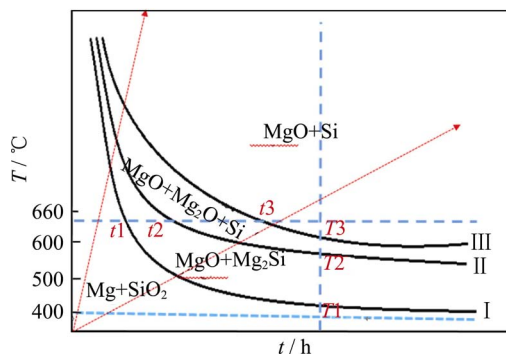
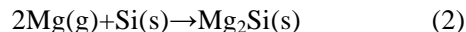


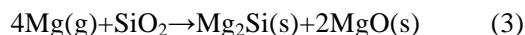
图2 SBA-15 镁热还原反应相变温度-时间图(T-t 图)

Fig. 2 Temperature-time graph reaction transformation of SBA-15 via magnesiothermic reduction routes (T-t graph)

现未转变残余相。综合图 1、2 规律分析, SiO₂ 镁热还原相变经历下述反应过程:



反应(1)与(2)联合得到反应(3), 而中间相 Mg₂Si 存在对 SiO₂ 的还原作用(反应(4)):



反应(3)、(4)揭示 Mg₂Si 相过渡路径: 反应前期 Mg₂Si 由反应界面处新生游离 Si 原子与后至 Mg 原子化合而成, 因而前沿处新生 Si 迅速被耗尽, 故前期仅存 Mg₂Si 相; 反应中后期, 镁被消耗殆尽, 反应区积累的 Mg₂Si 相与液相区域中游离的 SiO₂ 反应, 逐渐转化为 Si 晶相, 亦证明还原后期出现的 Si 相是 SiO₂ 被还原而成, 并非前期残留。热力学分析发现, 即使超过 1000°C 高温, 该反应亦可发生^[25-26], 本工

作在 660℃ 还原处理 5 h 即可获得 Mg_2Si 几近完全转化的高 Si 收率。镁热还原 SiO_2 因其原始纳米结构的不同、混料均匀性及加热制度等方面的影响, 其反应动力学路径、产物组成及空间分布均存在差异^[27]。本文所提出的 Mg_2Si 中间相反应路径模型虽是基于 SBA-15 有序介孔组织结构, 但该模型亦可用于分析其它镁还原反应路径。

2.2 FESEM 照片

通过场发射扫描电镜(FESEM)对样品的微观结构和表面形貌进行表征。图 3(a)~(b)观察到 SBA-15 由 300 nm×600 nm 短柱状“藕根节”单元杂乱无规堆积而成, 节单元(二维六方有序介孔组织)有团聚现象。图 3(c)~(d)发现 400℃ 反应 20 h 产物与 SBA-15 原始形貌并无区别, 结合 XRD 结果说明此条件下还原反应并未发生。图 3(e)~(f)是经 500℃ 反应 20 h 产物的图像, 节单元表面变得粗糙, 少部分节单元首尾相连形成几微米长的“藕根节”链, 但整体上仍杂乱无序堆积。反应温度继续升高至 600℃, 如图 3(g)~(h)原本杂乱无序的单元节已经基本有序化排列, 节与节之间连接紧密。图 3(i)~(j)还原条件为 660℃ 反应 5 h, 从图 3(i)观察到全部节单元均链接, 并排形成成长 20~50 μm 的束捆状结构; 束捆内单元密切融接成藕根链, 链间同向并排成束捆系(图 3(j))。从图 3(k)观察到 660℃ 反应 5 h 还原产物经盐酸浸蚀后除

去 $\text{MgO}/\text{Mg}_2\text{Si}$, 链束状结构并没有被破坏, 说明束捆内单元节纵向和侧向连接界面区域已反应焊合, 经 Si 晶相连接成不易崩散的结构。图 3(l)为酸浸样品局部放大图像, 表面存在大量介孔道, 为 Li^+ 迅捷输运至 Si 介孔壁提供通道。

图 4 是 SBA-15/Mg 质量比 1 : 1 混合粉体的 DSC/TG 分析曲线, 从图中发现以 10℃/min 连续升温至 620.8℃ 处出现一个尖锐的放热峰并伴随着 0.07% 的失重, 即此时还原反应已发生。同时热量回传致使 Mg 颗粒熔化, 因而镁熔点(650℃)处无吸热峰出现, 表明镁热还原反应与镁熔化在同一温度下联动发生。从图 2 的结果可知, 升温速率较低还原相变温度降低, 因而本研究所用 4℃/min 升温速率样品在 500℃ 及以上温度均发生联动反应, 即所涉体系属液/固还原反应。在上述反应-熔化联动机制所致的液/固还原体制下, 初始无规堆垛的 SBA-15 单元节出现纵横二维有序重构趋势。然而, Fan^[28-29]及 Bao^[21]对 SiO_2 气相镁热还原研究均发现, 反应后的介孔硅仍保持杂乱无序堆积组织, 因此本研究出现的二维有序重构现象可归因于液-固反应所致。

图 5 给出二维定向链束捆组织镁液微流场装配模型示意图: (1) SBA-15/Mg 粉体混合物反应开始随即推动 Mg 熔融, 直至 SBA-15 完全浸润悬浮于连续镁熔体中; (2) SBA-15 反应界面附近温度高

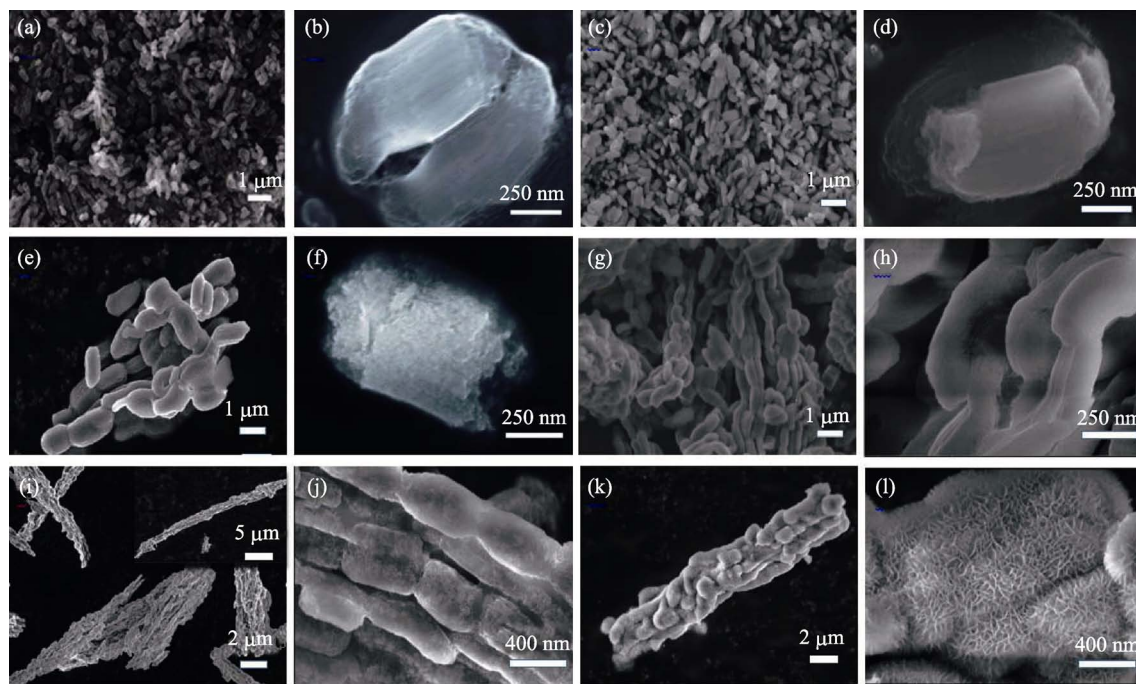


图 3 不同条件下合成的多孔硅 FESEM 照片

Fig. 3 FESEM images of porous Si synthesized under different conditions

(a, b) SBA-15; (c, d) Without acid etching, 400℃, 20 h; (e, f) Without acid etching, 500℃, 20 h; (g, h) Without acid etching, 600℃, 5 h; (i, j) Without acid etching, 660℃, 5 h; (k, l) Hydrochloric acid treatment OMP-Si, 660℃, 5 h

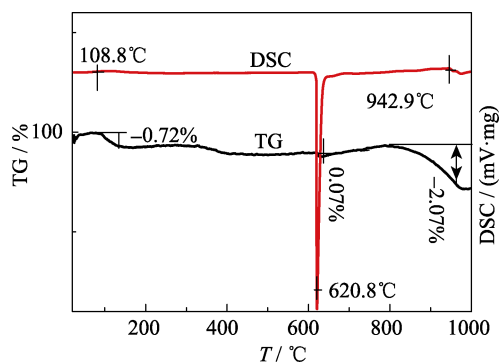


图4 SBA-15/Mg 混合粉体 DSC/TG 分析曲线

Fig. 4 DSC/TG analyzing curves of SBA-15/Mg powdery admixture sample with weight ratio of 1 : 1 at temperature rise rate of 10°C/min

($>3000^{\circ}\text{C}$)^[30], 与周围镁液环境温度($500\sim 660^{\circ}\text{C}$)形成超过 2500°C 的温差。经估算该温度差在 300 nm 宽的短柱节横向上形成 $10^7^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 量级的对流传热温度梯度场, 导致柱横向出现镁液湍流涡(冷热液体对流交换), 柱端面亦有; (3)湍流涡产生卷吸作用, 致使周围邻近短柱节纵向相吸形成“藕根节”链, 侧向链间相吸归并成束, 束进而凝并成捆。镁液微流场对 SBA-15 的二维定向装配作用强弱与反应热效应相关, 图 3 中 500°C 和 660°C 反应产物, 前者束捆短细(仅几微米), 且排布有序程度低, 后者定向装配作用强烈, 束捆粗且长达 $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 。本研究经镁液微流场装配后原堆积松散的 SBA-15 粉体(振实密度 $0.1\text{ g}/\text{cm}^3$)转向有序致密化堆积($0.8\text{ g}/\text{cm}^3$), 对各种 Si 纳米结构固有的极低堆积密度问题是一重要

突破, 且装配电池的活性物质质量以及储能密度也相应大幅提升。

图 6 是 SBA-15 和 OMP-Si 样品的 N_2 吸附-解吸等温线及孔径分布曲线。如图所示 N_2 吸附-解吸等温线均属于 IV 型曲线, 表明 SBA-15 经镁热还原反应后并未改变材料的介孔特性。基于非定域密度泛函理论(NLDFT)模拟分析, SBA-15 还原成 OMP-Si 后, 总比表面积从 $543.49\text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $126.79\text{ m}^2/\text{g}$; 介孔比表面积从 375 降至 $124\text{ m}^2/\text{g}$, 而微孔比表面从 $169\text{ m}^2/\text{g}$ 迅速降至 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 。这种微孔、介孔急剧消失的现象是由于镁热还原过程中 SBA-15 孔道不断被熔融硅层填满, OMP-Si 表面逐渐平滑。孔径分析结果显示 SBA-15、OMP-Si 孔径分别为 3.6 和 5.7 nm , 还原中由于 MgO 生长的随机性, 导致酸蚀后孔径不同程度的扩大, 但是仍能保持 SBA-15 的介孔特性。

2.3 电化学性能测试分析

图 7(a)为 OMP-Si/C 样品的前 10 次恒流充放电循环电势-比容量曲线。初次放电曲线在 $0.9\sim 0.2\text{ V}$ 处出现陡峭电压平台, 与 SEI 膜的形成有关; $0.2\sim 0.01\text{ V}$ 存在另一平缓电压平台, 为晶体 Si 与 Li 合金化并形成 Li_xSi 非晶相过程^[31]; 在 0.4 V 附近出现一电压平台, 与 Li_xSi 非晶相脱 Li 去合金化过程相关; 图中显示经最初几次循环后, 放电曲线几近重合, 说明活性物质表面 SEI 膜趋于稳定, Si 介孔结构芯/碳覆层/SEI 膜层复合组织的伸缩变形及破坏程度亦趋于稳定^[32]。图 7(b)则给出 OMP-Si/C 随

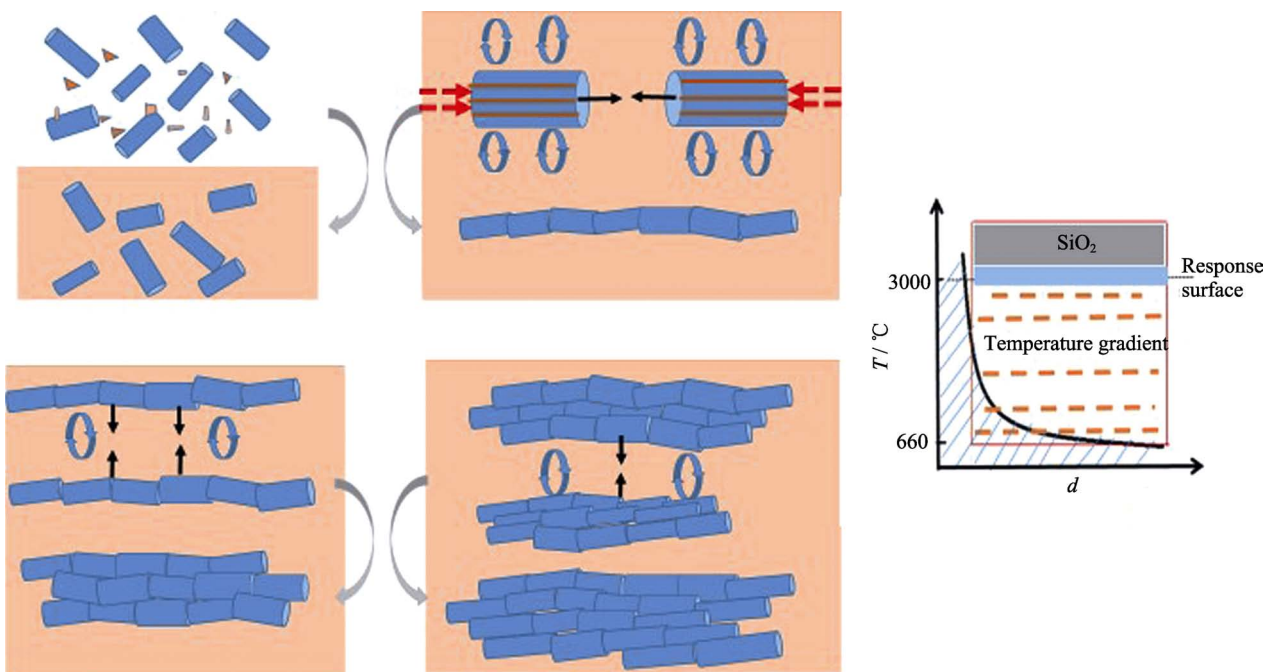


图5 SBA-15 镁热还原反应机理示意图

Fig. 5 Schematic illustration of the mechanism of SBA-15 magnesiothermic reduction

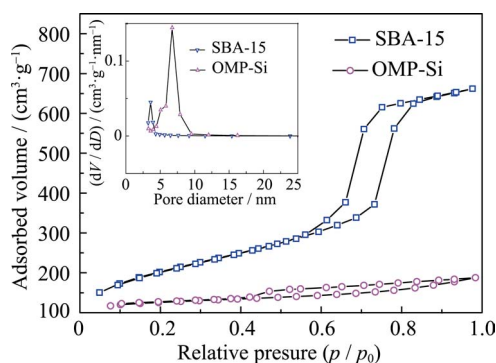
图 6 N₂ 吸附-解吸等温线和孔径分布图

Fig. 6 N₂ adsorption and desorption isotherms with inset showing the pore size distribution curve for synthesized samples

循环次数放电容量、库仑效率变化曲线, OMP-Si 被列入以资比较。两者容量曲线趋势相似, 且 50 次循环相较第 5 次容量均衰减很少(OMP-Si/C: 840, 900 mAh/g, OMP-Si: 330, 360 mAh/g), 说明包碳层并未改变有序介孔结构和机械强度, 保留原来介孔组织缓冲体变效应特性的同时还显著提升了导电性^[33]。

图 8 为有序介孔组织倍率性能测试结果。图 8(a), (b) 分别为 OMP-Si 和 OMP-Si/C 介孔组织在不同电流密度下循环容量变化。电流密度从 0.1 提高至 2.0 A/g, 未包覆碳(OMP-Si)样品比容量仅减少 1/3,

而恢复至 0.1 时, 比容量基本恢复至最初水平; 结合 SEM、BET 等分析结果说明, SBA-15 经二维定向装配成束捆化有序介孔致密块体(30~50 μm)组织介孔通道仍然高效畅通, Li⁺输运不受阻碍, 仍具备良好的倍率特性。而经碳包覆后(见图 8(b))OMP-Si/C 倍率性能有所劣化, 碳包覆层虽然强化了导电网络, 但原 Si 介孔通道内部和孔口尺寸减小致使 Li⁺输运受到一定迟滞, 导电体系组构方式仍然存在挑战。

3 结论

以 SBA-15 为前驱体, 经过镁热还原和包覆碳层修饰技术路线, 成功制备出高储能密度的二维有序束捆状介孔硅/碳复合结构。在 SBA-15 镁热还原过程中存在 Mg₂Si 中间相反应路径, 并藉此提出 *T-t* 转变图。镁热还原反应过程中, 反应-熔化两过程协调联动发生, 低于 Mg 熔点处即可发生液/固还原反应。温度梯度差导致反应区周围存在镁液湍流涡, 致使短柱单元纵向链接、侧向归束、束间凝并成束捆, 即通过微流场二维定向装配机制堆砌出致密有序介孔 Si 结构, 且该组织能有效削减充放电过程中体积变化, 展现出优异的循环稳定性和倍率性能。

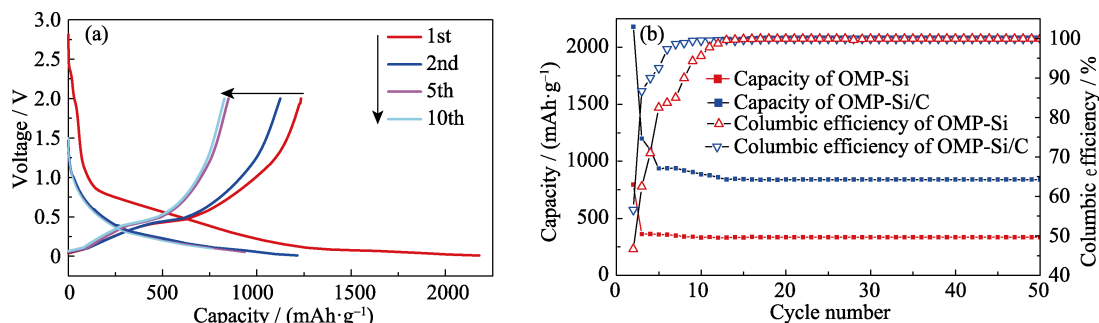


图 7 OMP-Si/C 样品的充放电曲线(a), 比容量和库仑效率(b)

Fig. 7 (a) Charge/discharge curves of OMP-Si/C sample and (b) the specific capacity and columbic efficiency versus cycle number for as-prepared samples

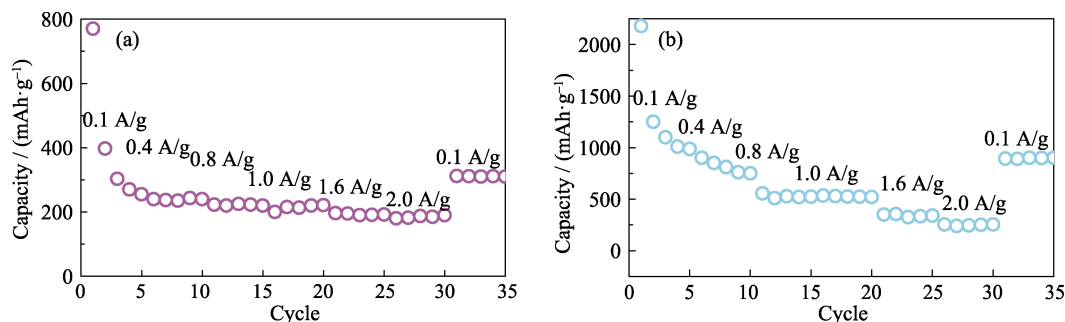


图 8 (a) OMP-Si 样品的倍率性能和(b) OMP-Si/C 样品的倍率性能

Fig. 8 Rate performance of (a) OMP-Si and (b) OMP-Si/C

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries. *Nature*, 2002, **415**(7179): 652–657.
- [2] TERADA N, YANAGI T, ARAI S, *et al.* Development of lithium batteries for energy storage and EV applications. *Journal of Power Sources*, 2001, **100**: 80–92.
- [3] SCROSATI B. Technology: charging towards the superbattery. *Nature*, 2011, **473**: 448–449.
- [4] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, *et al.* Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 1998, **10**(10): 725–763.
- [5] BOUKAMP B A, LEASH G C, HUGGINS R A J. All solid lithium electrodes with mixed conductor matrix. *Electrochem. Soc.*, 1981, **128**: 725–729.
- [6] WU H, CUI Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today*, 2012, **7**: 414–429.
- [7] 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.
- [8] ZHOU Y L, JIANG X L, CHEN L, *et al.* Novel mesoporous silicon nanorod as an anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, **127**: 252–258.
- [9] YAO Y, MCDOWELL M T, RYU I, *et al.* Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano Lett.*, 2011, **11**(7): 2949–2954.
- [10] DATTA M K, MARANCHI J, CHUNG S J, *et al.* Amorphous silicon-carbon based nano-scale thin film anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2011, **56**: 4717–4723.
- [11] TANG Y Y, XIA X H, YU Y X, *et al.* Cobalt nanomountain array supported silicon film anode for high-performance lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, **88**: 664–670.
- [12] HUANG Y, DUAN X F, WEI Q Q, *et al.* Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science*, 2001, **291**(5504): 630–633.
- [13] ZHONG H, ZHAN H, ZHOU Y H. Synthesis of nanosized mesoporous silicon by magnesium-thermal method used as anode material for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 2014, **262**: 10–14.
- [14] BANG B M, LEE J I, KIM H, *et al.* High-performance macroporous bulk silicon anodes synthesized by template-free chemical etching. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2**: 878–883.
- [15] LIANG J W, LI X N, HOU Z G, *et al.* A deep reduction and partial oxidation strategy for fabrication of mesoporous Si anode for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2016, **10**(2): 2295–2304.
- [16] SUN C F, ZHU H, OKADA M, *et al.* Interfacial oxygen stabilizes composite silicon anodes. *Nano Lett.*, 2015, **15**(1): 703–708.
- [17] ZHANG R Y, DU Y J, SHEN D, *et al.* Highly reversible and large lithium storage in mesoporous Si/C nanocomposite anodes with silicon nanoparticles embedded in a carbon framework. *Adv. Mater.*, 2014, **26**: 6749–6755.
- [18] TARASCON J M. Key challenges in future Li-battery research. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2010, **368**: 3227–3241.
- [19] GAO P C, SIMON P, FAVIER F. Silicon carbide with tunable ordered mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **180**: 172–177.
- [20] HONG I, CROSATI B, CROCE F. Mesoporous, Si/C composite anode for Li battery obtained by ‘magnesium-thermal’ reduction process. *Solid State Ionics*, 2013, **232**: 24–28.
- [21] BAO Z H, WEATHERSPOON M R, SHIAN S, *et al.* Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas. *Nature*, 2007, **446**: 172–175.
- [22] JIA H P, GAO P F, YANG J, *et al.* Novel three-dimensional mesoporous silicon for high power lithium-ion battery anode material. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**: 1036–1039.
- [23] LIU N A, HUO K F, MCDOWELL M T, *et al.* Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 1919–1–7.
- [24] TANG Y P, YUAN S, GUO Y Z, *et al.* Highly ordered mesoporous Si/C nanocomposite as high performance anode material for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, **200**: 182–188.
- [25] XIAO C M, DU N, SHI X X, *et al.* Large-scale synthesis of Si@C three-dimensional porous structures as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, **2**: 20494–20499.
- [26] KIM W S, HUA Y, SHIN J H, *et al.* Scalable synthesis of silicon nanosheets from sand as an anode for Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2014, **6**: 4297–4302.
- [27] AHN J H, KIM H E, SOO, PYO JUNG, *et al.* Variation in crystalline phases: controlling the selectivity between silicon and silicon carbide via magnesiothermic reduction using silica/carbon composites. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**: 1526–1536.
- [28] TAO H C, FAN L Z, QU X H. Facile synthesis of ordered porous Si@C nanorods as anode materials for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2012, **71**: 194–200.
- [29] WANG L L, MUNIR Z A, MAXIMOV Y M. Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**: 3693–3708.
- [30] HUGGINS R A. Lithium alloy negative electrodes. *Power Sources*, 1999, **81–82**: 13–19.
- [31] YU X L, YANG J, FENG X J, *et al.* Preparation and electrochemical properties of porous silicon/carbon composite as negative electrode materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(9): 937–942.
- [32] WADA T, ICHITSUBO T, YUBUTA K, *et al.* Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a top-down process. *Nano Lett.*, 2014, **14**: 4505–4510.
- [33] KIM H, CHOU C Y, EKERDT J G, *et al.* Structure and properties of Li–Si alloys: a first-principles study. *Journal of Physical Chemistry*, 2011, **115**(5): 2514–2521.