

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2020.115

纳米硅@碳高性能锂离子电池负极材料

王霞¹, 王勇¹, 王岛², 石维¹, 李宗宝¹

(1. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州铜仁 554300; 2. 华南师范大学华南先进光电子研究院, 广州 510006)

摘要:采用化学气相沉积法, 通过在纳米硅表面原位制备碳层而获得具有坚固核壳结构的 nano-Si@C 锂离子电池负极材料, 该材料能有效克服硅负极在充放电过程中出现的体积变化大和电导率低的问题。实验结果表明, nano-Si@C 具有优良的电化学性能, 首次库伦效率为 87.0%, 循环 100 次仍能保持高比容量 ($1\ 133\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 和高容量保持率。循环前后的透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 结果证明, 紧密坚固的核壳结构使 nano-Si@C 在充放电过程中保持较好的结构稳定性, 有利于电极的循环稳定。

关键词:化学气相沉积法; 纳米硅; 核壳结构; 锂离子电池

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2021)10-066-09

Robust nano-Si@C as high-performance lithium-ion battery anode

WANG Xia¹, WANG Yong¹, WANG Dao², SHI Wei¹, LI Zongbao¹

(1. School of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren, Guizhou 510006, P. R. China; 2. South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou, 510006, P. R. China)

Abstract: Using chemical vapor deposition method, a nano-Si@C composite with a core-shell structure was obtained by robust thin carbon layer coated in situ on nano-Si surface, which solved the problems of huge volume change and poor conductivity from Si. Experimental results show that nano-Si@C composite exhibits excellent electrochemical properties, such as high initial coulombic efficiency of 87.0%, high capacity of $1\ 133\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles, and high capacity retention rate. Furthermore, the transmission electron microscopy images present strong structural stability of the composite with robust core-shell structure during the discharging/charging cycles, benefiting to improve the cycling stability of the electrode.

Keywords: chemical vapor deposition; nano-Si; core-shell structure; lithium ion battery

收稿日期: 2020-06-28 网络出版日期: 2020-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(11964032); 贵州省自然科学基金(黔教合 KY 字[2019]060); 铜仁市科技项目(铜市科研[2020]123); 铜仁学院博士启动基金项目(trxyDH1905)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (11964032), the Natural Science Foundation of Guizhou Province ([2019]060), the Natural Science Foundation of Tongren City ([2020]123), and the Special Research Fund for the Doctoral Program of Tongren University (trxyDH1905).

作者简介: 王霞(1982—), 女, 教授, 主要从事新型功能材料研究, (E-mail) wxmj1215@126.com。

通讯作者: 李宗宝, 男, 教授, 主要从事光电材料性能研究, (E-mail) zongbaoli1982@163.com。

锂离子电池具有电压高、能量密度大、库伦效率高、循环寿命长和污染低等优点,被广泛用作各种便携式电子设备以及电动汽车的电源^[1-3]。作为锂离子电池负极材料,硅的理论比容量($\text{Li}_{22}\text{Si}_5, 4\ 200\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)高出已商业化石墨类材料理论比容量($372\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)10 倍以上,使其在锂离子电池负极方面有巨大的应用前景^[4-5]。然而,纯硅电极存在导电性差和在嵌脱锂过程中结构变化较大、易崩塌等缺点,从而导致首次效率和循环寿命低,限制了其在锂离子电池中的广泛应用^[6]。因此,开发新的技术工艺和新型硅基复合材料,尤其是硅碳复合负极材料,用以解决纯硅电极的上述缺陷,有利于大幅提升锂离子电池负极材料的电化学性能。

碳材料因具有良好的导电性能和在嵌脱锂过程中体积变化小的优点,能够很好地弥补纯硅负极材料的上述缺陷,进而提升硅基负极材料的综合储锂性能^[7-10]。用无定形碳包覆纳米硅可在硅表面构建碳材料骨架,能够有效缓冲硅在嵌脱锂过程中产生的巨大体积变化,提升硅电极的稳定性进而大幅提升锂离子电池性能^[11-15]。Gan 等^[16]和 Zhu 等^[17]用不同方法制备的核壳结构 Si@C 复合材料均表现出良好的电化学性能,首次库伦效率分别达到 66% 和 72.1%。同时,碳优异的导电性较好地弥补了硅基电极导电性差的缺陷,有利于提升电极的电化学性能。采用化学气相沉积法(CVD)将无定形碳均匀地沉积并包覆在硅颗粒表面而获得稳定的核壳结构^[18-22],能够克服传统制备方法(球磨混合法、溶液包覆法和喷雾干燥法等)在核壳结构制备均匀性方面的不足,最终整体提升硅碳复合负极材料的循环性能和倍率性能。Xiao 等^[23]采用 CVD 法制备的 Si@C 负极材料在 0.5C 的倍率下循环 100 圈后仍能够保持 $800\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,展现出较好的性能。

笔者以纳米硅为原料、乙炔(C_2H_2)气体为碳源、镍(Ni)为催化剂,通过 CVD 法对纳米硅(nano-Si)进行碳包覆,制备了具有坚固核壳结构的 nano-Si@C 复合材料,并对其电化学性能进行了系统研究。以 nano-Si@C 复合材料制备锂离子电池负极,获得了较高的首次库伦效率、优异的循环性能和倍率性能。最后,通过透射电子显微镜(TEM)对 nano-Si@C 复合材料多次循环后的颗粒形貌进行表征,确定了核壳结构在循环过程中对电极稳定性的增强程度及对电池电极寿命延长的贡献,用以指导后续锂电池负极材料的制备。

1 实验材料和方法

1.1 nano-Si@C 复合结构的制备

制备 nano-Si@C 复合负极材料的实验流程如图 1 所示。称取 0.5 g nano-Si 置于 30 mL 去离子水中搅拌并用超声细胞粉碎仪超声 10 min,得到分散性较好的混合液 A;称取 42.5 mg 四水乙酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)作为镍源催化剂原料加入到上述 A 悬浮液中,并持续搅拌和超声分散 10 min,得到混合均匀的 nano-Si 和 Ni 源混合溶液 B;将混合溶液 B 冷冻干燥,得到 nano-Si 和 Ni 源混合粉末 D;将粉末 D 置入氩气保护的管式炉中,先通氩气 30 min,然后以 $2\ \text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $700\ \text{C}$ 并将气体改为氩气(Ar)/氢气(H_2)混合气体,保温 1 h。在该反应中,粉末中的 Ni 源被还原成 Ni 金属颗粒而成为后续甲烷气体还原反应的催化剂。然后将通往管式炉中的气体改为 Ar/ C_2H_2 混合气,在 $700\ \text{C}$ 条件下保温 20 min 后自然冷却至室温,最终得到碳层包覆的具有核壳结构的硅碳复合负极材料(nano-Si@C)。

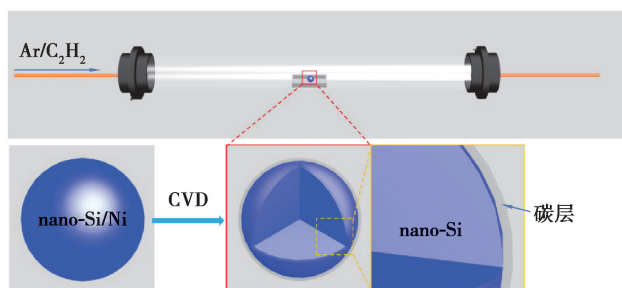


图 1 CVD 法制备碳包覆的 nano-Si@C 的流程图

Fig. 1 Process of preparing nano-Si@C with CVD method

1.2 材料表征

采用 X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD; X'pert PRO, 荷兰 PANalytical)表征 nano-Si 和 nano-Si@C 样品的晶形结构,用拉曼光谱仪(Raman spectra; HR800UV, 法国 Jobin Yvon)分析 nano-Si@C 样品中碳的特征峰,用扫描电子显微镜(scan electron microscope, SEM; S-4800, 德国 Zeiss)表征循环前的 nano-Si 和 nano-Si@C 样品的表面形貌,用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM; JEM-2100HR, 日本电子)表征 nano-Si@C 复合材料循环前后的内部结构和核壳结构。

1.3 电极制备、扣式电池组装及电化学性能测试

电极制备和扣式电池组装:首先称取一定质量的羧甲基纤维素钠(CMC)置于适量的去离子水中以合适的速度搅拌,得到均一溶液 M;以 1:1:8 的质量比依次加入 CMC、导电炭和活性材料(分别为 nano-Si 和 nano-Si@C 复合材料),持续搅拌得到黏度适中的浆料 N,用涂布机将浆料 N 均匀涂覆在铜箔上;最后,将涂覆有浆料的铜箔置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,除去电极中的水分和空气。利用冲片机将所得大片电极片切成大小均一的圆片(直径 $d = 12 \text{ mm}$),制得组装用电极片。在充满 Ar 的手套箱(水氧值均小于 $0.5 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)中组装扣式电池,组装的顺序依次为:负极壳、负极电极片、电解液、隔膜、电解液、作为对电极的锂片和正极壳。

对获得的扣式电池,主要进行如下电化学测试:电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS),所用设备为上海华辰 CHI604B;放电/充电测试和循环伏安测试(cyclic voltammetry, CV),测试所用的设备为电化学工作站(1470E/1400, 英国 Solatron)以及电池测试柜(BTS-5V3A-S1, 深圳新威)。

2 实验结果与讨论

2.1 nano-Si@C 复合材料的结构表征

图 2(a)为 nano-Si 和 nano-Si@C 的 XRD 图谱。由图可见:包覆碳层前后 nano-Si 和 nano-Si@C 样品均在 $2\theta = 28.4^\circ, 47.3^\circ, 56.1^\circ$ 和 69.1° 处出现衍射峰,分别对应 Si(111)(220)(311)和(400)4 个晶面(JCPDS No.27-1402)。图谱中无其他杂峰结构,证明实验所得纳米硅的晶相没有发生变化^[24]。此外,nano-Si@C 中硅的 XRD 峰值明显小于 nano-Si 中硅的峰值,表明在纳米硅颗粒表面成功包覆了一层无定形壳。为进一步分析 nano-Si@C 中包覆碳的成分,图 2(b)给出了 nano-Si 和 nano-Si@C 的拉曼光谱图。图中可见相较于 nano-Si,nano-Si@C 在波数 $1\ 000 \sim 2\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了明显的碳特征峰 D 峰和 G 峰(其中,D 峰表征碳的无定形程度,G 峰表征碳的结晶程度)^[25]。二者的比值 I_D/I_G 为 0.8,证明 nano-Si@C 的包覆层为无定形碳壳。

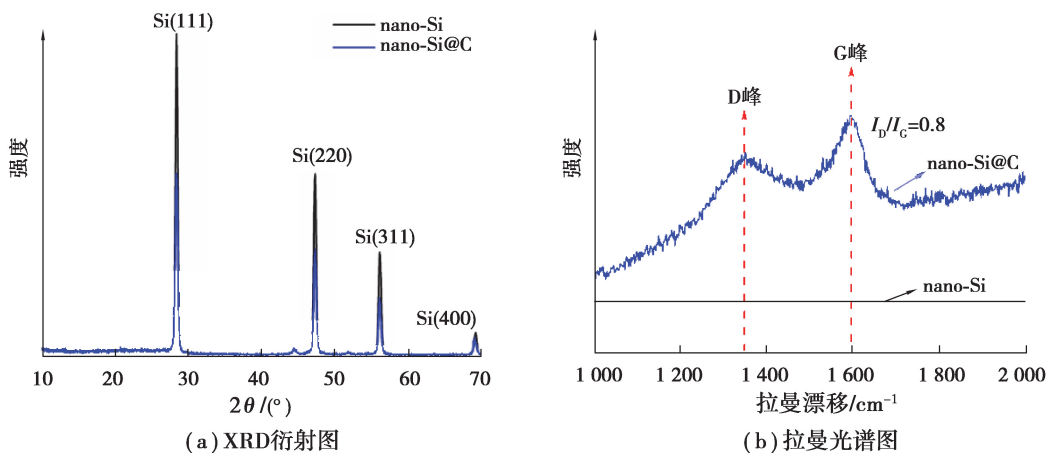
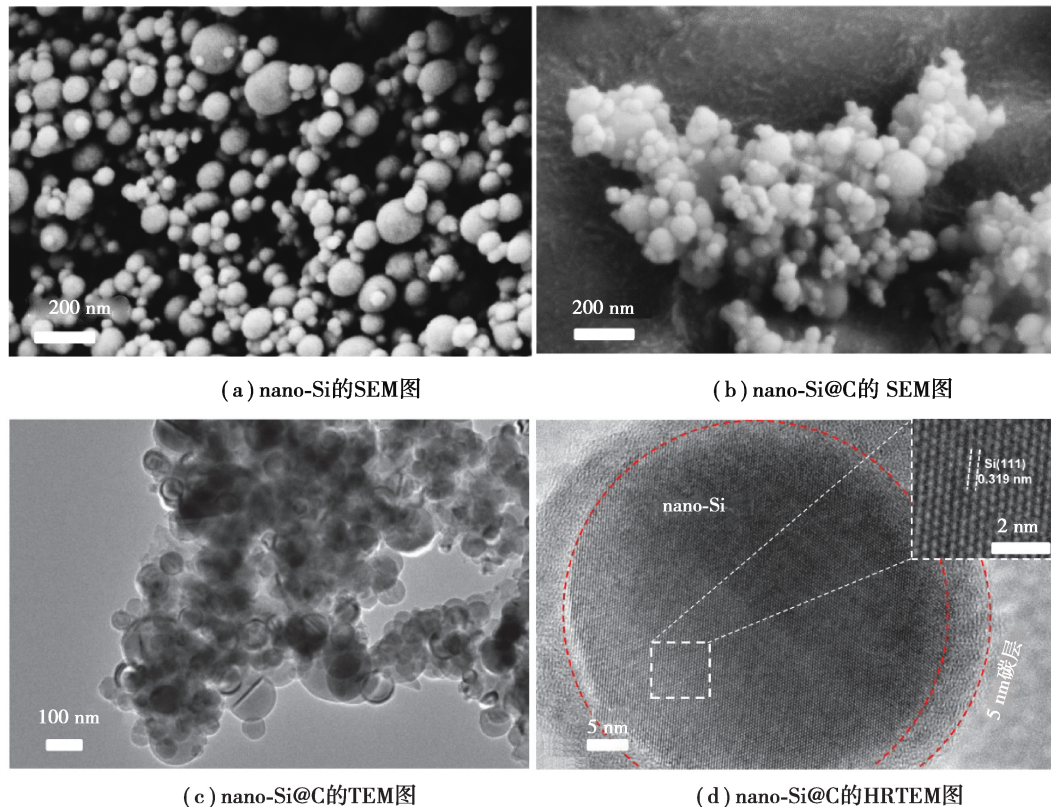


图 2 nano-Si 和 nano-Si@C 的物理性能表征

Fig. 2 Physical characterization of nano-Si and nano-Si@C

基于实验中所获得的核壳结构,对 nano-Si 和 nano-Si@C 纳米颗粒进行了 SEM 表征,结果见图 3(a)和 (b)。碳包覆前后 nano-Si 颗粒的粒径未发生明显变化,二者均保持纳米球形结构且其粒径主要分布在 50~100 nm 范围。nano-Si@C 的 TEM 测试结果(图 3(c))进一步证实 nano-Si@C 纳米颗粒呈现明显的 Si-C 核壳结构,无定形碳壳紧密包裹在纳米硅表面。从图 3(d)中的高分辨 TEM(HRTEM)可以看出,所制备的无定形碳壳厚度均匀,厚度约 5 nm。上述形貌表征证明了采用 CVD 法可以在纳米硅表面获得坚固的 nano-Si@C 核壳结构。



(a) nano-Si的SEM图

(b) nano-Si@C的SEM图

(c) nano-Si@C的TEM图

(d) nano-Si@C的HRTEM图

图 3 nano-Si 和 nano-Si@C 负极材料的形貌表征

Fig. 3 Morphological characterization of nano-Si and nano-Si@C anodes

2.2 nano-Si@C 复合材料的电化学性能表征

为更好地研究电极氧化还原反应机理,分别对 nano-Si 和 nano-Si@C 电极材料进行循环伏安(CV)测试,其扫描电压范围为 0.01~1.50 V,结果分别如图 4(a)(b)所示。从图 4(a)可见,nano-Si 电极在第 1 圈 CV 曲线扫描时,在 0.72 V 附近即出现一个较宽的还原峰;在后面 4 圈测试中,该电位处的还原峰消失。主要原因是第 1 圈循环测试后,电极表面形成了固体电解质界面膜^[26-27]。然而,后 4 圈 CV 扫描曲线在 0.16 V 左右出现一个新的还原峰,这是因为锂离子嵌入 nano-Si 中形成了 Li_xSi 合金;CV 曲线在 0.32 V 和 0.51 V 附近出现的氧化峰对应于 Li_xSi 合金的脱锂过程^[28]。图 4(b)中 nano-Si@C 复合材料电极的氧化还原反应经历了与 nano-Si 电极相似的反应过程。由图中 CV 曲线可知,nano-Si@C 复合材料电极表面形成固体电解质,界面膜的电压范围为 0.2~1.0 V。随着充放电循环进行,nano-Si@C 复合材料电极的氧化峰和还原峰强度逐渐增强,表明电极材料在被逐渐活化^[29]。图 4(c)和(d)分别为 nano-Si 和 nano-Si@C 电极在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的首次放电/充电曲线。由曲线可见,nano-Si 和 nano-Si@C 电极均展现出较低的放电/充电电压平台,可为全电池提供较高的输出电压差。nano-Si 电极表现出超高的放电/充电比容量 $3\ 521.7/2\ 873.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率为 81.6%(图 4(c));而复合 nano-Si@C 电极在表现出较高比容量($2\ 273.7/1\ 978.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)的同时,较 nano-Si 电极进一步提高了首次库伦效率(87.0%),如图 4(d)所示,较大程度降低了不可逆容量的损失,有助于提高复合材料的总体容量。

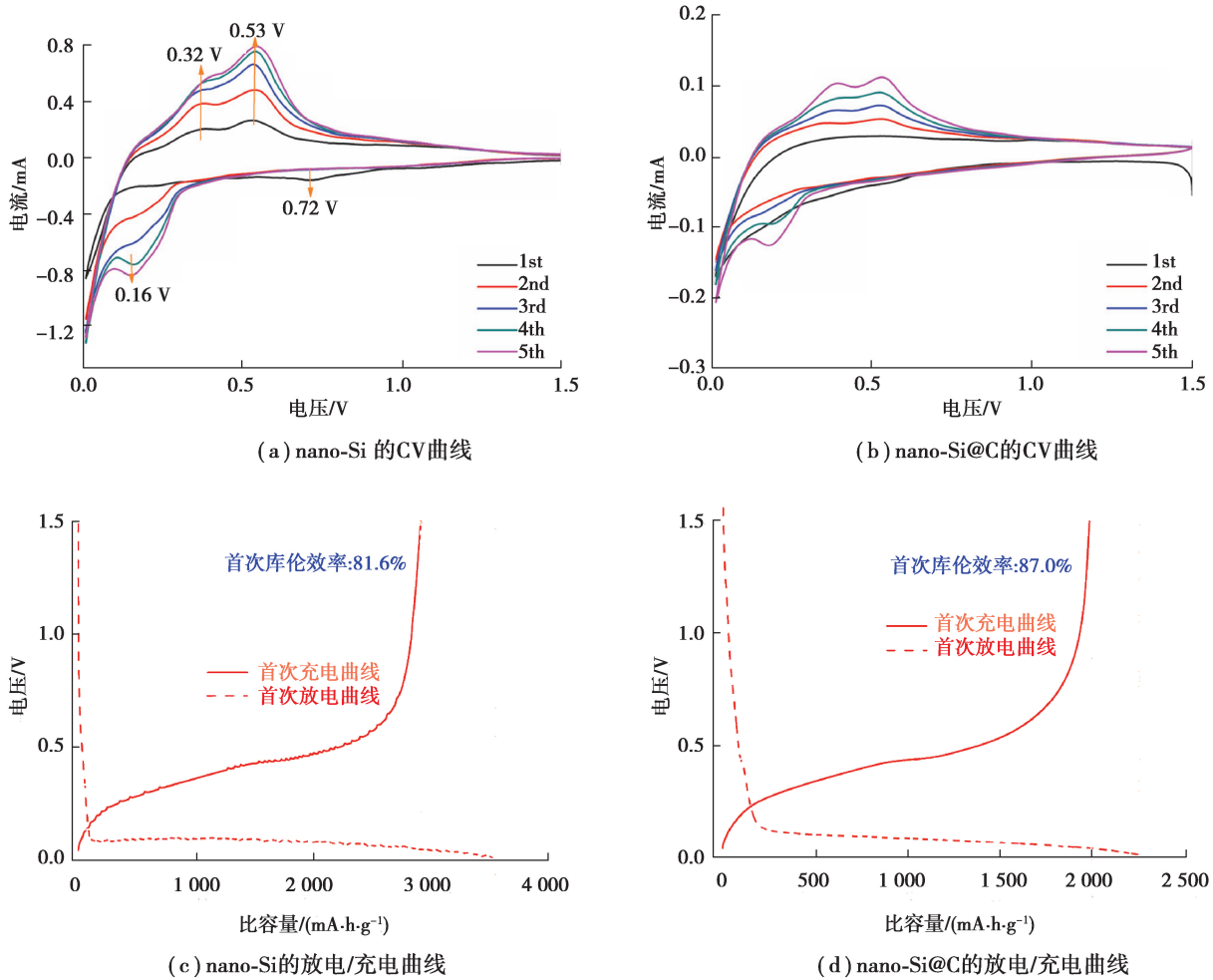


图 4 nano-Si 和 nano-Si@C 负极材料的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical properties of nano-Si and nano-Si@C anodes

nano-Si 和 nano-Si@C 电极的充放电循环曲线如图 5(a)所示,其电压范围为 0.01~1.50 V,电流密度为 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从图 5(a)可以看出,尽管 nano-Si 电极表现出较高的放电比容量($3\,521 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$),但其循环性能差,仅 50 圈后比容量就急剧降至 $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。其主要原因是纳米硅在充放电过程中产生巨大的体积变化,造成电极材料破裂粉化,从而导致活性材料失效致使容量急剧衰减。相比之下,由于碳骨架(即紧密坚固碳壳)的存在,nano-Si@C 电极则表现出良好的循环性能,循环 50 圈后保持有 $1\,313 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量;循环次数增加至 100 圈时,其容量仍能保持在 $1\,133 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。上述容量的缓慢衰减主要是由于少数 nano-Si@C 纳米颗粒间的结合不够紧密(图 3(c)),在长循环后少数纳米颗粒因为体积变化而脱落,从而导致电极容量缓慢衰减^[30-32]。虽然通过改善碳层厚度能够有效提升 nano-Si@C 负极材料的循环稳定性,但厚度过大会影响锂离子的传输从而降低电极的倍率性能^[33]。进一步实验还测试了大电流密度($400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)下的循环曲线以探究包覆碳核壳结构 nano-Si@C 电极的稳定性。由图 5(b)可见,nano-Si@C 复合负极材料在大电流密度循环 50 圈后容量值仍保持在 $1\,022 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,表现出较好的循环稳定性。通过上述的分析可知,采用 CVD 法对 nano-Si 颗粒进行碳包覆制备的 nano-Si@C 电极在循环稳定性方面得到很大的提升;同时,nano-Si@C 紧密坚固的核壳结构能够有效缓冲 Si 充放电过程中出现的较大体积变化问题,有利于提高 nano-Si@C 的循环性能。

为探究 nano-Si@C 电极在不同电流下倍率性能曲线特征,图 5(c)给出了 nano-Si 和 nano-Si@C 电极在电压范围 0.01~1.50 V、电流密度依次为 100,200,400,800,100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的测试曲线。由循环曲线可以看出,随着电流密度逐渐增加:1) nano-Si 电极的比容量迅速降低,由 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的 $2\,000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 迅速下

降到 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的 $720 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的 $75 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度再次恢复到 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其充电比容量只能恢复到 $581 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;继续循环时其容量迅速衰减,70 圈后仅剩 $134 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,证明 nano-Si 电极性能的稳定性较差。2) 与 nano-Si 电极相比,复合后的 nano-Si@C 电极展现出良好的倍率性能。在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时充电比容量达 $1700 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;当电流密度增加到 $200,400,800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 后,其比容量仍能保持在 $1250,937,440 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;当电流密度再次恢复到 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其充电比容量可恢复到 $1370 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 70 圈后比容量仍可保持在 $1200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,证明 nano-Si@C 电极在性能稳定性方面较 nano-Si 有较大提升。图 5(d) 给出了 nano-Si 和 nano-Si@C 电极在不同电流密度下充电比容量的保持率。由图中数据对比得知:相对于 nano-Si 电极,多次循环后的 nano-Si@C 电极具有较高的容量保持率。在 $200,400,800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,其容量保持率分别提高了 1.73,10.53 和 7.75 倍。当电流密度恢复到 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 后,其容量保持率提高了 5.67 倍。上述电化学性能的提升源于包覆在纳米硅颗粒表面坚固均匀的碳层,避免了硅与电解液直接接触,减少了副反应的发生,同时缓冲了硅的体积效应^[22]。另外,碳层和硅表面紧密结合,增强了 nano-Si@C 复合材料的导电性和 Si/C 之间的结合强度,更加有效地保持了硅在循环过程中的结构完整性,整体提升 nano-Si@C 复合材料的循环稳定性和倍率性能。

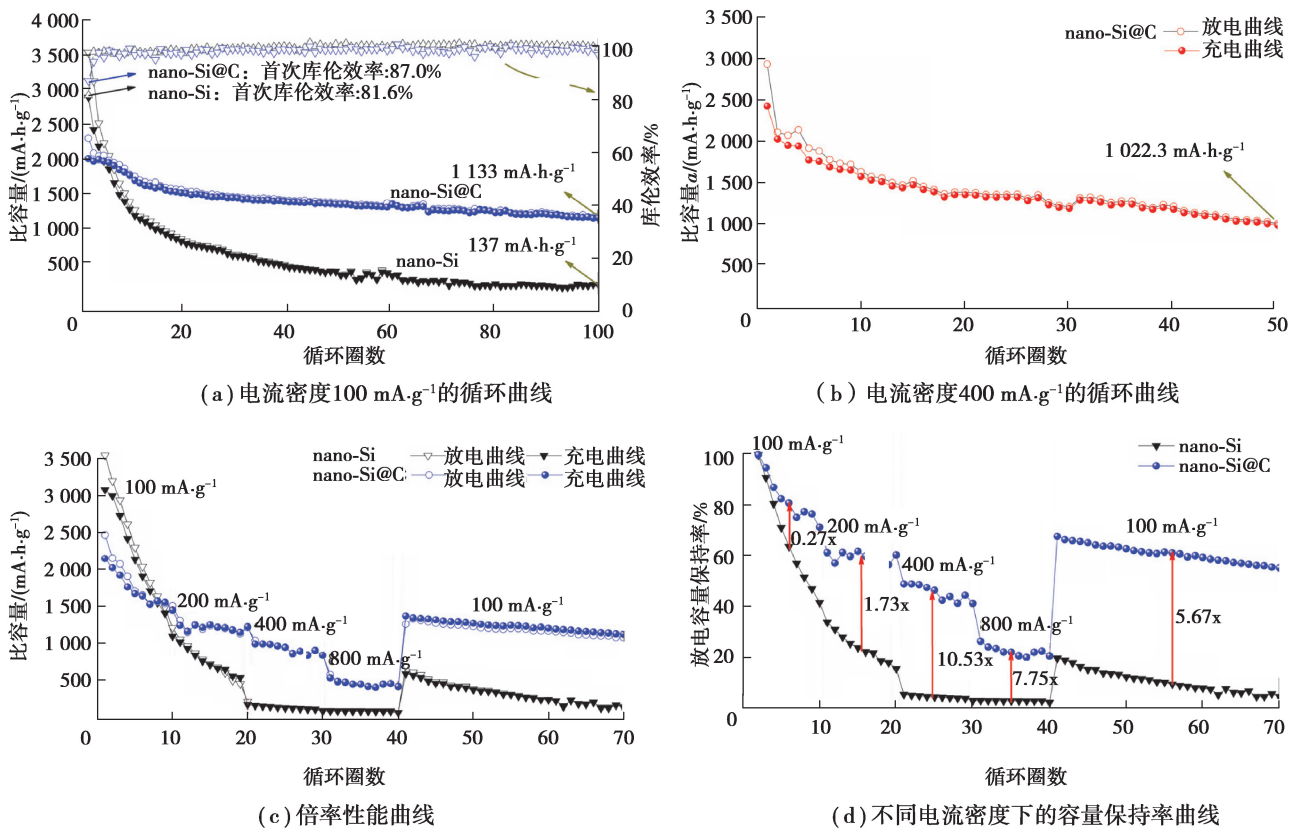


图 5 nano-Si 和 nano-Si@C 负极材料的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical properties of nano-Si and nano-Si@C anodes

为对比多次循环后 nano-Si 和 nano-Si@C 电极的稳定性,采用 TEM 表征了充放电循环 50 圈后的 nano-Si@C 电极形貌,如图 6 所示。从图中可以看出,无定形碳包裹的 nano-Si 颗粒仍然保持着较完整的核壳颗粒形状,说明 nano-Si@C 电极在循环过程中具有较好的结构完整性和稳定性。结合电化学性能测试结果可以看出,无定形碳的纳米壳层可以有效地缓冲 nano-Si 在嵌脱锂的过程中所产生的体积变化应力,从而稳固电极材料的结构。为研究电极的电荷转移情况,图 7 给出了循环前 nano-Si 和 nano-Si@C 电极的交流阻抗谱(EIS)。其中阻抗 Z 是一个复数,可表示为实部(Z')和虚部(Z'')两部分,分别对应坐标轴的横轴和纵轴,表达式为: $Z = Z' - iZ''$ 。典型的 EIS 曲线由高频区的半圆和低频区的斜线组成,分别代表电极材料表面

的电荷转移阻抗(R_c)和扩散阻抗(Z_w , Warburg)^[34-36],另外,正负两电极间存在一个溶液电阻(R_s),其对应的等效模拟电路图如图 7(b)所示。与 nano-Si 电极相比,nano-Si@C 电极表现出较低的电荷转移阻抗,表明锂离子能够在电极材料表面快速迁移,从而加快了锂离子的存储。

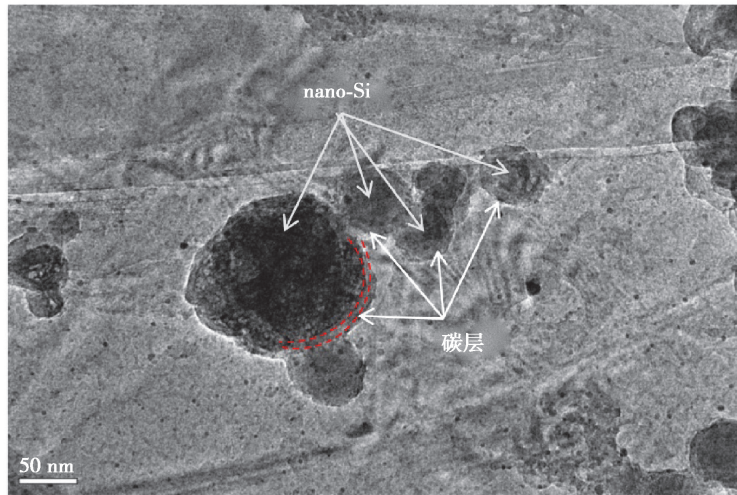


图 6 循环 50 圈后 nano-Si@C 电极材料的 TEM 图

Fig. 6 TEM image of nano-Si@C electrode after 50 cycles

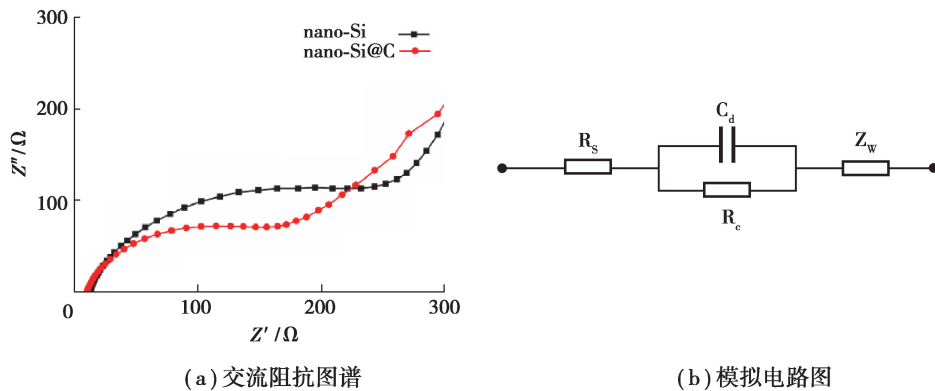


图 7 nano-Si 和 nano-Si@C 电极循环前的交流阻抗图谱和模拟电路图

Fig. 7 EIS curves of nano-Si and nano-Si@C anodes before cycling, and the simulation circuit

3 结 论

采用化学气相沉积法成功制备坚固的 nano-Si@C 复合负极材料。电化学测试表明 nano-Si@C 电极具有优异的电化学性能和较高的首次库伦效率 87.0%,提高了电极的可逆容量,并且在循环 50 圈和 100 圈后仍保持 $1\ 313\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1\ 133\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。与 nano-Si 电极相比,nano-Si@C 电极在 100,200,400,800 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的容量保持率分别提高了 0.27,1.73,10.53 和 7.75 倍。尤其是当电流密度恢复到 $100\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量保持率仍提高了 5.67 倍。循环后的 TEM 表明 nano-Si@C 电极在循环过程中具有较好的结构完整性和稳定性。该复合材料电极表现出的良好电化学性能主要得益于紧密而坚固的核壳结构有效缓解了 nano-Si@C 嵌脱锂时大的体积变化,提高了复合材料的结构稳定性;同时,该复合材料表面包覆的坚固碳壳还增加了复合材料的整体导电性,减少了锂离子传输阻抗。nano-Si@C 复合材料具有的紧密而坚固的核壳结构和优异的电化学性能,展示了其在未来新型锂离子电池领域的应用潜力。

参考文献:

- [1] Roberts A D, Li X, Zhang H F. Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 4341-4356.
- [2] Su X, Wu Q L, Li J C, et al. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(1): 1300882.
- [3] 游时利, 方玲, 许海涛, 等. 锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究进展[J]. *重庆大学学报*, 2018, 41(12): 92-100.
You S L, Fang L, Xu H T, et al. Progress in the research on anode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Li-ion batteries[J]. *Journal of Chongqing University*, 2018, 41(12): 92-100. (in Chinese)
- [4] Kim S, Jeong Y K, Wang Y, et al. A “sticky” mucin-inspired DNA-polysaccharide binder for silicon and silicon-graphite blended anodes in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1707594.
- [5] Wu J X, Qin X Y, Zhang H R, et al. Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode[J]. *Carbon*, 2015, 84: 434-443.
- [6] Wang L, Liu T F, Peng X, et al. Battery binders: highly stretchable conductive glue for high-performance silicon anodes in advanced lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(3): 1870016.
- [7] Fang S, Shen L F, Tong Z K, et al. Si nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon fibres for Li-ion battery anodes with high structural stability[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(16): 7409-7414.
- [8] Chen S Q, Bao P T, Huang X D, et al. Hierarchical 3D mesoporous silicon@graphene nanoarchitectures for lithium ion batteries with superior performance[J]. *Nano Research*, 2014, 7(1): 85-94.
- [9] Pietsch P, Westhoff D, Feinauer J, et al. Quantifying microstructural dynamics and electrochemical activity of graphite and silicon-graphite lithium ion battery anodes[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12909.
- [10] Chen H D, He S G, Hou X H, et al. nano-Si/C microsphere with hollow double spherical interlayer and submicron porous structure to enhance performance for lithium-ion battery anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 312: 242-250.
- [11] Tran M X, Woo J Y, Nguyen T A, et al. Thermolytically grafted silicon particles with ultrathin carbonaceous coating rich of phenyl moieties as lithium-storage anode material[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125169.
- [12] Xiao Z X, Lei C, Yu C H, et al. Si@ Si_3N_4 @C composite with egg-like structure as high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 565-573.
- [13] Wu X R, Yu C H, Li C C. Carbon-encapsulated gigaporous microsphere as potential Si anode-active material for lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2020, 160: 255-264.
- [14] Chen H D, Wang S F, Liu X J, et al. Double-coated Si-based composite composed with carbon layer and graphene sheets with void spaces for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 288: 134-143.
- [15] Chen H, Shen K, Hou X, et al. Si-based anode with hierarchical protective function and hollow ring-like carbon matrix for high performance lithium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 496-506.
- [16] Gan C H, Zhang C K, Liu P F, et al. Polymeric carbon encapsulated Si nanoparticles from waste Si as a battery anode with enhanced electrochemical properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 307: 107-117.
- [17] Zhu L H, Chen Y L, Wu C Q, et al. Double-carbon protected silicon anode for high performance lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 812: 151848.
- [18] Chen H D, Wang Z L, Hou X H, et al. Mass-producible method for preparation of a carbon-coated graphite@plasma nano-silicon@carbon composite with enhanced performance as lithium ion battery anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 249: 113-121.
- [19] Gu M, Ko S, Yoo S, et al. Double locked silver-coated silicon nanoparticle/graphene core/shell fiber for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 300: 351-357.
- [20] Luo Z P, Xiao Q Z, Lei G T, et al. Si nanoparticles/graphene composite membrane for high performance silicon anode in lithium ion batteries[J]. *Carbon*, 2016, 98: 373-380.

- [21] Yun Q B, Qin X Y, He Y B, et al. Micron-sized spherical Si/C hybrids assembled via water/oil system for high-performance lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211: 982-988
- [22] Zhao X, Li M J, Chang K H, et al. Composites of graphene and encapsulated silicon for practically viable high-performance lithium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2014, 7(10): 1429-1438.
- [23] Xiao Z X, Lei C, Yu C H, et al. Si@Si₃N₄@C composite with egg-like structure as high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 565-573.
- [24] Shang H, Zuo Z C, Yu L, et al. Low-temperature growth of all-carbon graphdiyne on a silicon anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(27): e1801459.
- [25] Wang B, Ryu J, Choi S, et al. Ultrafast-charging silicon-based coral-like network anodes for lithium-ion batteries with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2307-2315.
- [26] Chen H D, Hou X H, Chen F M, et al. Milled flake graphite/plasma nano-silicon@carbon composite with void sandwich structure for high performance as lithium ion battery anode at high temperature[J]. *Carbon*, 2018, 130: 433-440.
- [27] Zhang J, Zhang C, Wu S, et al. High-performance lithium-ion battery with nano-porous polycrystalline silicon particles as anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 208: 174-179.
- [28] Qin J G, Wu M Q, Feng T T, et al. High rate capability and long cycling life of graphene-coated silicon composite anodes for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 256: 259-266.
- [29] Yu Y L, Li G, Zhou S, et al. Self-adaptive Si/reduced graphene oxide scrolls for high-performance Li-ion battery anodes [J]. *Carbon*, 2017, 120: 397-404.
- [30] Zhang W, Li J J, Guan P, et al. One-pot sol-gel synthesis of Si/C yolk-shell anodes for high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155135.
- [31] Nava G, Schwan J, Boebinger M G, et al. Silicon-core-carbon-shell nanoparticles for lithium-ion batteries: rational comparison between amorphous and graphitic carbon coatings[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(10): 7236-7245.
- [32] Alvarez Barragan A, Nava G, Wagner N J, et al. Silicon-carbon composites for lithium-ion batteries: a comparative study of different carbon deposition approaches[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2018, 36(1): 011402.
- [33] Yu J L, Yang J, Feng X J, et al. Uniform carbon coating on silicon nanoparticles by dynamic CVD process for electrochemical lithium storage[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(32): 12697-12704.
- [34] Kim H W, Lee D J, Lee H, et al. Glucosamine-derived encapsulation of silicon nanoparticles for high-performance lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(35): 14557.
- [35] Zhang Y L, Mu Z J, Guo S J, et al. MXene/Si@SiO_x@C layer-by-layer superstructure with auto adjustable function for superior stable lithium storage[J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 2167-2175.
- [36] Chen H D, Wang S F, Liu X J, et al. Double-coated Si-based composite composed with carbon layer and graphene sheets with void spaces for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 288: 134-143.

(编辑 罗 敏)