

DOI:10.16356/j.1005-2615.2020.01.016

Si@SiO₂/N 掺杂碳复合材料的制备及电化学性能研究

林家楷¹, 焦景轩², 沈凯¹, 徐庆宇²

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106; 2. 东南大学物理学院, 南京, 211189)

摘要: 提出了一种核壳结构的 Si@SiO₂@NC (NC 为 N 掺杂碳) 复合材料用于改善锂离子电池硅基负极材料在充放电过程中硅的体积膨胀和导电性差而导致的容量衰减等问题。该复合材料采用氧等离子体技术处理 Si 纳米颗粒的表面获得 SiO₂ 层, 然后在其表面碳化聚苯胺涂层获得 N 掺杂的无定形碳。SiO₂ 中间层具有可靠的缓冲效果和良好的机械支撑, 可以在充放电过程中抑制 Si 纳米颗粒的体积膨胀, N 掺杂的无定形碳可以用作电子和 Li⁺ 的快速传输通道。与 Si 纳米颗粒相比, Si@SiO₂@NC 复合材料的首次放电容量可达 2 583.1 mAh/g, 库仑效率为 81%, 在电流密度为 200 mA/g 时, 循环 40 次后仍然具有 1 015 mAh/g 的高可逆容量。

关键词: 锂离子电池负极材料; Si; SiO₂ 层; 聚苯胺

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2020)01-0124-07

Preparation and Electrochemical Properties of Si@SiO₂/N Doped Carbon Composites

LIN Jiakai¹, JIAO Jingxuan², SHEN Kai¹, XU Qingyu²

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China; 2. School of Physics, Southeast University, Nanjing, 211189, China)

Abstract: A core-shell Si@SiO₂@NC (N-doped carbon) composite material is proposed for improving the performance of silicon-based lithium-ion battery resulting from the volume expansion and poor conductivity of Si during the charge and discharge processes. SiO₂ layer is prepared by treating the surface of Si nanoparticles with oxygen plasma, and N-doped amorphous carbon is obtained by carbonizing the polyaniline coating. The SiO₂ interlayer has a reliable buffer effect and good mechanical support to restrain the volume expansion of Si nanoparticles during charge and discharge processes, and N-doped amorphous carbon can serve as a fast transport channel for electrons and Li⁺. Compared with Si nanoparticles, Si@SiO₂@NC composites show a high initial discharge capacity of 2 583.1 mAh/g with Coulombic efficiency of 81% as well as a high reversible capacity of 1 015 mAh/g at a current density of 200 mA/g after 40 cycles.

Key words: lithium-ion battery anode materials; Si; SiO₂ layer; polyaniline

石墨作为商用锂离子电池负极材料的重要组成部分,其理论比容量仅为 372 mAh/g,无法满足便携式电子产品和电动汽车快速发展的巨大需求。因此,寻找新的负极材料变得非常迫切。硅具有 4 200 mAh/g 的理论比容量,是石墨的 10 倍以

上,并且其相对于锂金属,放电电位非常低,约为 0.2 V^[1],被认为是最有希望替代或补充锂离子电池中石墨负极的材料之一。然而,纯硅在锂离子嵌入/脱出过程中导电性差并且体积膨胀严重(高达 300%),导致容量保持率差和较低的库仑效率,因

基金项目: 国家重点研发计划专项基金(2017YFB1103500)资助项目。

收稿日期: 2019-09-01; **修订日期:** 2019-11-04

通信作者: 沈凯,男,副教授, E-mail: shenkai84@nuaa.edu.cn。

引用格式: 林家楷,焦景轩,沈凯,等. Si@SiO₂/N 掺杂碳复合材料的制备及电化学性能研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2020, 52(1): 124-130. LIN Jiakai, JIAO Jingxuan, SHEN Kai, et al. Preparation and electrochemical properties of Si@SiO₂/N doped carbon composites[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2020, 52(1): 124-130.

此严重降低了其循环性能^[2-3]。为了克服上述缺点,研究者开发了各种方法来控制硅的体积膨胀和增加其导电性,例如控制结构(多孔/中空结构),减小尺寸(纳米颗粒,纳米线,纳米管)^[4],各种导电材料包覆进行表面改性(碳或 MO_x 涂层, M = 金属)^[5-8]、合金化(M-Si 合金)^[9-11]等。其中, Si/SiO₂/C 复合材料作为一种改善硅电化学性能的方法引起了研究者的广泛关注^[12-16]。SiO₂ 壳不仅具有良好的机械性能,可以减轻固体电解质界面(Solid electrolyte interphase, SEI)膜的形成和抑制硅的体积膨胀^[17],而且绝缘体(SiO₂)和 Li 合金化后可以转换成导体(Li₄SiO₄, 杨氏模量约为 141 GPa)^[18-19]。硅表面上的碳层可以增加其电导率并释放由活性硅的体积变化引起的机械应力。此外,在空气^[19]中进行额外的煅烧或碱处理^[14]使 Si 纳米颗粒表面获得 SiO₂ 层是经常采用的方法;这些技术不仅污染环境,还限制其实际应用。因此,有必要开发一种更方便的制备方法来制备 Si@SiO₂@C 负极材料,进一步改善其电化学性能。

笔者设计了一种新颖、方便的合成 Si@SiO₂@NC(N 掺杂碳)复合材料的工艺。采用氧等离子体技术处理 Si 纳米颗粒得到均匀的 SiO₂ 表面薄层,进一步采用聚苯胺作为碳源,在碳化过程中可以将 N 原子均匀地结合到碳骨架中,以获得具有良好导电性的碳包覆层。本文采用了 X 射线衍射、拉曼光谱、热重分析、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜和透射电子显微镜分别对其晶体结构、化学成分和形貌做了表征。电化学测试表明:相对于 Si 纳米颗粒, Si@SiO₂@NC 电极材料的循环性能得到了明显的改善,其首次放电容量可达 2 583.1 mAh/g,库仑效率为 81%,在电流密度为 200 mA/g 时,循环 40 次后仍然具有 1 015 mAh/g 的高可逆容量。

1 实 验

1.1 材料准备和合成

1.1.1 核壳 Si@SiO₂ 的制备

将 0.5 g 的商业 Si 纳米颗粒(阿拉丁,纯度 99.9%,粒径 20~60 nm)均匀地分散在瓷舟中,将瓷舟放置在充满氧气的等离子体腔室中进行等离子体处理(腔室压强:10 Pa,功率:100 W,处理时间:20 min)以获得 Si@SiO₂ 颗粒。产生等离子体的仪器为中山格美电子有限公司生产的型号为 ENA-500 的自动射频匹配器。

1.1.2 Si@SiO₂@NC 复合材料的制备

将 0.16 g Si@SiO₂ 颗粒分散在去离子水中并

加入 3 ml 1M HCl(上海凌峰,分析纯)。搅拌 30 min 后,加入 0.2 g 苯胺单体(阿拉丁,纯度 ≥ 99.5%)并连续搅拌 30 min。然后,在冰浴中剧烈搅拌下滴加 2 ml 1M HCl 溶液和 0.5 g 过硫酸铵(上海凌峰,分析纯),继续搅拌 24 h。过滤收集 Si@SiO₂@PANI 并用水洗涤 3 次。然后,将样品放入在温度可编程的管式炉中,在 N₂ 氛围下,以 5 °C/min 的加热速率,升温至 800 °C 并保持 2 h,然后自然降温,得到 Si@SiO₂@NC。

1.2 结构表征

采用 Cu K α 源的 X 射线衍射仪(X-ray diffraction XRD)(Rigaku Smartlab3)表征样品的相组成和晶体结构。使用波长为 532 nm 的激发激光束在 Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 光谱仪上进行拉曼测量。使用 STA449F3 TGA 分析仪在空气气氛中以 10 °C/min 的加热速率在 40 °C 至 700 °C 下测试。利用扫描电子显微镜(Scanning electronic microscopy, SEM, Hitachi S-4700)和透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM, Tecnai G2F30 S-Twin)观察样品的形态。用具有 Al K α X 射线源($h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$)的 ESCALAB 250Xi 系统(Thermo Fisher, USA)进行 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)实验。

1.3 电化学测试

负极浆料由活性物质(Si@SiO₂@NC),乙炔黑和海藻酸钠组成,质量比为 70:20:10。然后,将浆料均匀涂覆在 Cu 箔上。将得到的电极在真空烘箱中 80 °C 的温度下干燥 12 h。然后,将其在一定压力下压制的工作电极冲压成圆形切片(直径 1 cm)。对于活性材料,电极上的平均负载质量约为 1 mg/cm²。在 Ar 填充的手套箱中组装纽扣电池(CR2032),使用锂箔作为对电极, Celgard 2300 作为隔膜,电解质采用溶解在碳酸亚乙酯(Ethylene carbonate, EC),碳酸二甲酯(Dimethyl carbonate, DMC)和碳酸甲乙酯(Ethyl methyl carbonate, EMC)混合物(体积比为 1:1:1)中的 1M LiPF₆ 溶液。使用 Neware 电池测试系统(深圳市新威尔电子有限公司)以不同充放电倍率进行电化学测试,充放电电压范围为 0.01~2.00 V。使用 CHI 660e 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)对组装的纽扣电池进行循环伏安测试(电压范围:0.01~2.00 V,扫描速率:0.1 mV/s)和电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试(频率范围:0.1 Hz~100 kHz,振幅:5 mV)。

2 结果与讨论

图1(a)为Si纳米颗粒和Si@SiO₂@NC复合材料的XRD谱。两种样品的衍射峰都很清晰,并在 $2\theta = 28.6^\circ, 47.3^\circ, 56.1^\circ, 69.1^\circ$ 和 76.4° 处有明显的峰,分别对应于面心立方结构的Si(JCPDS卡片No. 27-1402)^[20]的(111), (220), (311), (400)和(331)的晶面。XRD谱相似表明,氧气等离子体处理后的硅纳米颗粒仅部分氧化,并且主要保留晶体Si。此外,在 23° 处观察到宽峰,其对应于无定形碳^[21],表明聚苯胺在N₂气氛中加热至 800°C , 2 h后

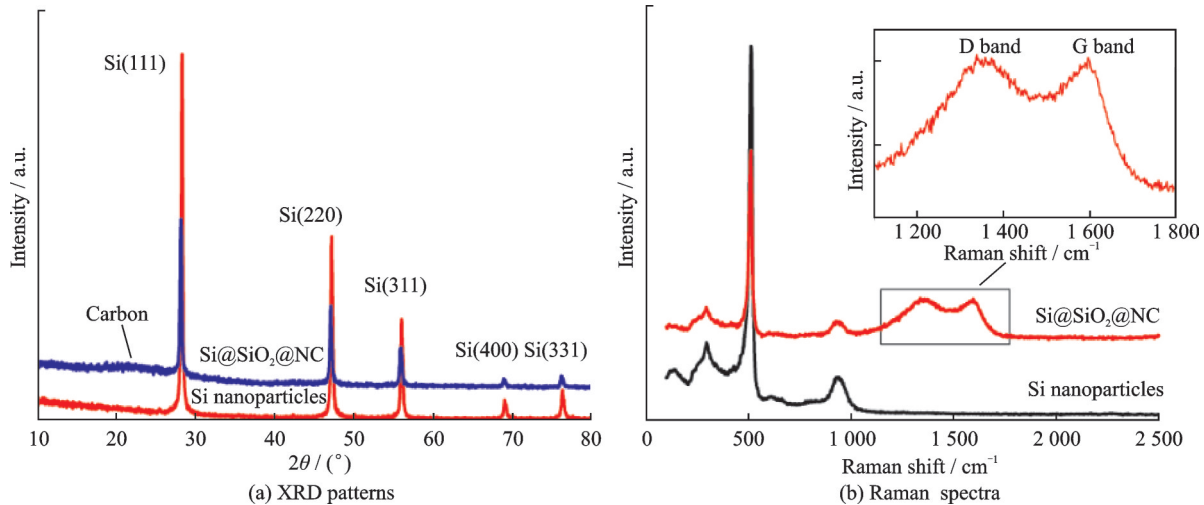


图1 Si纳米颗粒和Si@SiO₂@NC的XRD图和拉曼光谱

Fig.1 XRD patterns and Raman spectra of Si nanoparticles and Si@SiO₂@NC

图2为Si@SiO₂@NC复合材料的TG和DTG曲线。从DTG和TG曲线可以看出,样品的燃烧温度为 601°C ,在 700°C 下的质量损失约为30.4%。其质量损失主要是因为无定形碳在空气中发生氧化;然而,实际碳含量略高于TG曲线得到的结果,这是Si纳米颗粒在加热过程中的氧化所造成的^[24]。

图3为样品的SEM和TEM图像。图3(a)是硅纳米颗粒的SEM图,可以看到Si纳米颗粒的平均尺寸在35 nm左右。从图3(b)可以看出,经过聚

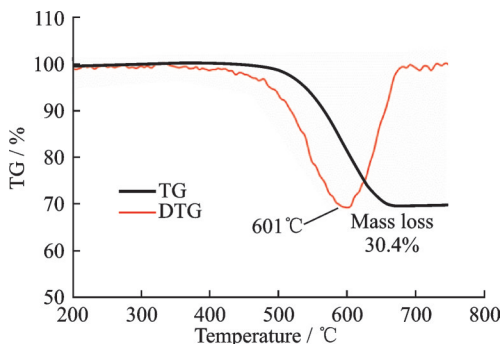


图2 Si@SiO₂@NC的TG和DTG曲线

Fig.2 TG and DTG curves of Si@SiO₂@NC

已经被碳化。

图1(b)为Si纳米颗粒和Si@SiO₂@NC复合材料的拉曼谱。从图中可以看到,位于 $510, 300$ 和 935 cm^{-1} 处有一个强峰和两个宽峰^[22],对应于Si纳米颗粒的特征峰。此外,位于 1360 和 1590 cm^{-1} 处的两个峰,来自碳的D峰(源自sp²石墨结构中存在的无序或缺陷)和G峰(源自sp²石墨碳)^[9,23]。通常认为峰的相对强度比 I_D/I_G 表示石墨化程度,比率越低,石墨化程度越高,导电性越好。Si@SiO₂@NC的强度比 I_D/I_G 为1.01,表明复合材料中的碳具有较高的石墨化程度和较好的导电性。

苯胺涂覆和碳化之后Si纳米颗粒的聚集,并且可以通过形态的变化来确认无定形碳的表面涂覆。如图3(c)所示,TEM图像进一步证实了这一点,其中蓝色圆圈标记的区域为Si纳米颗粒,蓝色箭头指向的区域为无定形碳。为了更加清晰地观察Si@SiO₂@NC的结构,本文对其做了HRTEM测试。图3(d)中晶格条纹相对应的晶面间距为0.31 nm,对应于硅的(311)面。由于SiO₂和碳都是无定形的,因而难以确定碳和SiO₂之间的界面。

通过XPS进一步研究Si@SiO₂@NC复合材料的表面元素组成和价态的曲线,如图4所示。从图4(a)中可以看到O, Si, N和C的特征峰,这表明材料含有这四种元素。图4(b)是O 1s光谱图,其峰位于 532.5 eV 处,对应于O—Si键(O²⁻),这证明硅表面SiO₂的形成。在图4(c)中,C 1s谱的峰可以拟合成3个峰,分别位于 $284.6, 286.5$ 和 288.2 eV 处,这对应于C—C, C—N, C=N键^[17]。如图4(d)所示,位于 398.2 和 400.8 eV 的N 1s峰分别对应于吡啶N(C—N=C)和季N(季胺, NR₄⁺)^[25],这证实了N在无定形碳中的取代。图4(e)是Si 2p光谱,

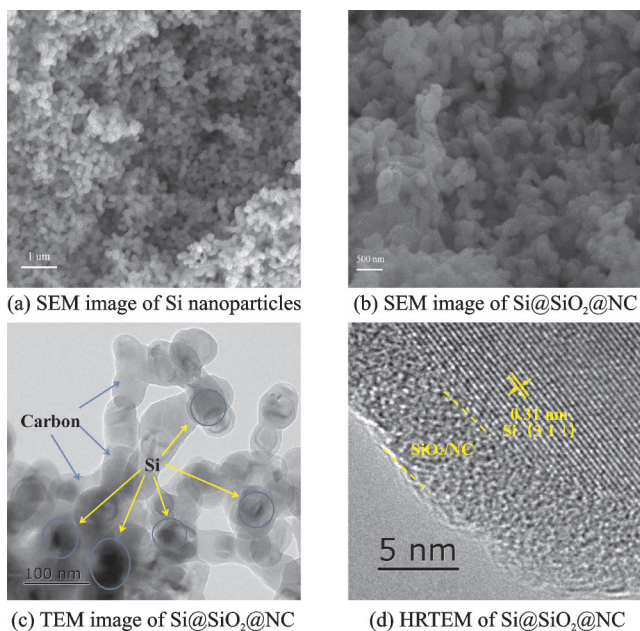


图 3 Si 纳米颗粒和 Si@SiO₂@NC 的 SEM 图, Si@SiO₂@NC 的 TEM 和 HRTEM 图
 Fig.3 SEM images of Si nanoparticles and Si@SiO₂@NC, TEM and HRTEM images of Si@SiO₂@NC

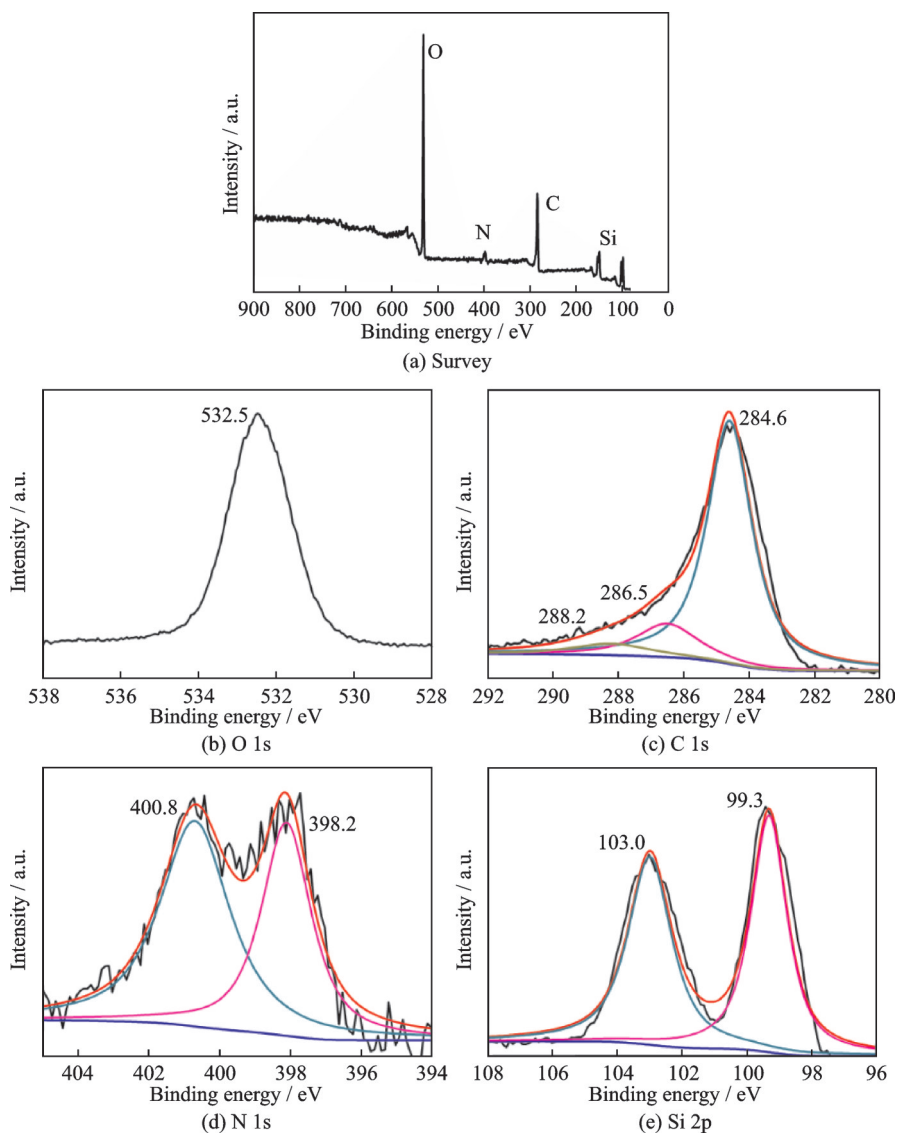


图 4 Si@SiO₂@NC 的全谱, O 1s, C 1s, N 1s 和 Si 2p
 Fig.4 Survey, O 1s, C 1s, N 1s and Si 2p of Si@SiO₂@NC

两个位于 99.3 和 103.0 eV 的峰分别属于 Si—O 键 (Si^{4+}) 和 Si—Si 键 (Si^0)^[26], 进一步证明了在氧气等离子体处理期间, Si 纳米颗粒表面 SiO_2 的形成。

$\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 作为负极材料电化学性能如图 5 所示。图 5(a) 为 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 和 Si 纳米颗粒分别作为负极的电池的首次充放电曲线。 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 复合材料在 200 mA/g 的电流密度下, 首次放电/充电比容量为 2 583/2 093 mAh/g, 库仑效率为 81%。在相同条件下, Si 纳米颗粒的首次放电/充电比容量仅为 2 174/1 798 mAh/g。从图中可以看出, 在首次循环时, 两种样品的比容量急剧下降, 这是因为电解液在活性颗粒表面上形成 SEI 膜, 导致电解液减少和不可逆转的容量损失。图 5(b) 为 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 和 Si 纳米颗粒在 200 mA/g 的电流密度下进行 40 次放电循环曲线。从图中可以看到, $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 在 40 次循环后仍表现出 1 015 mAh/g 的较高比容量, 而硅的比容量迅速衰减至 119 mAh/g, 这是因为硅表面的 SiO_2 和 NC 层作为缓冲层具有良好的机械支撑以抑制 Si 的体积膨胀并增加其导电性。相比于 Si 纳米颗粒, $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 负极的循环性能得到了明显改善。

图 5(c) 为 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 在 100 至 1 000 mA/g 的不同电流密度下的倍率性能测试。随着电流密度从 100 mA/g 逐渐增加到 200, 400, 800 和

1 000 mA/g 时, 相对应的放电比容量分别为 2 195, 1 706, 1 218, 848 和 641 mAh/g。当电流密度回到 100 mA/g 时, 仍然可以获得 1 321 mAh/g 的高放电比容量。这证明 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 具有良好的倍率性能并且能在高电流密度下保持稳定。这是因为 NC 基体可以作为电子和 Li^+ 的快速传输通道, 在充/放电过程中具有良好的导电性和快速的 Li^+ 扩散能力。

图 5(d) 是 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 在 0.01~2.00 V 范围内前 3 圈的循环伏安曲线, 扫描速率为 0.1 mV/s。首次放电过程中, 0.7 V 左右的还原峰来自电解液的分解^[27], 这通常发生在首次合金化过程中。前两个循环之间的还原峰面积的差异显示出不可逆容量, 这是因为在首次放电过程中形成了不可逆的固体电解质界面膜。0.33 V 左右的还原峰来自 SiO_2 的还原和一系列硅酸盐的形成。从图中可以看到, 后两圈的循环中没有上述两个还原峰, 这表明 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 表面形成了稳定的 SEI 膜^[28]。另一个较大的还原峰出现在 0.1 V, 对应于 Si 的合金化过程 (Li_xSi)。在充电过程中, 0.37 V 和 0.55 V 附近出现的氧化峰, 对应于 Li^+ 从 Li_xSi 中脱出。这证实了 Si 在 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 复合材料的锂储存中起主要作用。由于负极的逐渐激活, 在随后的循环中两个氧化峰的强度逐渐增加。

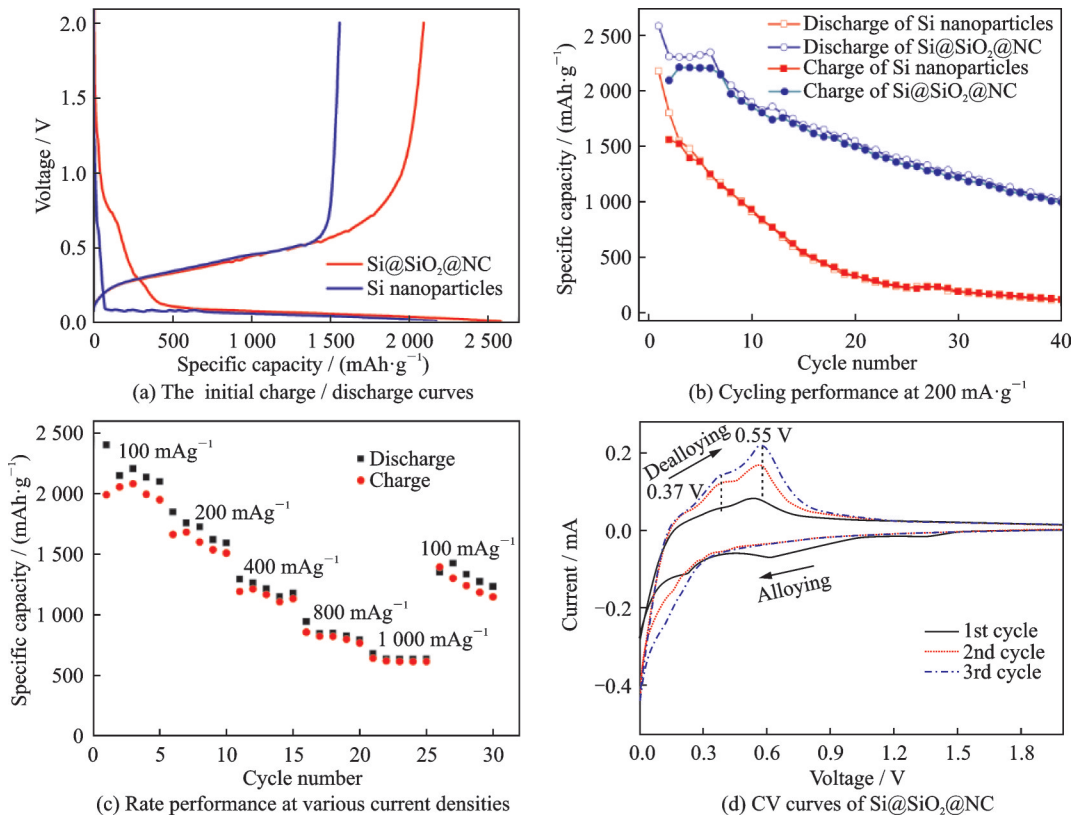


图 5 Si 纳米颗粒和 $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ 负极的电化学测试

Fig.5 Electrochemical measurement of Si nanoparticles and $\text{Si}@\text{SiO}_2@\text{NC}$ anodes

为了进一步研究 SiO₂/NC 双涂层对 Si 电化学性能的影响,本文对 Si 和 Si@SiO₂@NC 两个材料经过首次循环的电池进行了电化学阻抗谱测试。如图 6 所示,两个电池在循环前的奈奎斯特图由高频范围内的凹陷半圆和低频范围内的斜线组成^[29]。凹陷半圆的直径对应于活性材料和锂片之间的电荷转移电阻,而线性区域反映了 Li⁺ 通过活性材料的扩散电阻。奈奎斯特图可以通过插图中的等效电路进行拟合。在电路中, R_e 代表电解质电阻, C_{PEI} 代表双层电容, W_o 代表扩散控制的 Warburg 阻抗, R_{ct} 代表电荷转移电阻。通过等效电路拟合得到的参数列于表 1 中。Si 和 Si@SiO₂@NC 复合材料的 R_e 值相差不大,而 R_{ct} 的拟合值分别为 266 Ω 和 144 Ω 。 R_{ct} 随着 SiO₂@NC 结构的引入而明显降低^[28],表明该结构有利于电荷转移和降低界面电化学反应的电阻。

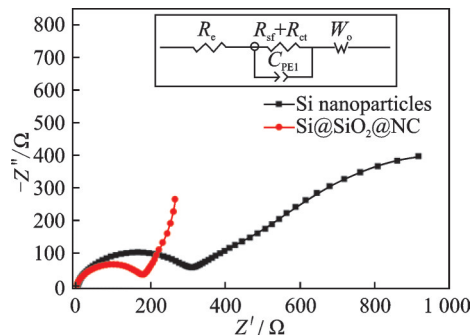


图 6 Si 纳米颗粒和 Si@SiO₂@NC 电极的 EIS 曲线(插图显示了等效电路)

Fig.6 EIS curves of Si nanoparticles and Si@SiO₂@NC electrodes (inset shows the equivalent circuit)

表 1 通过拟合 EIS 曲线, Si 纳米颗粒和 Si@SiO₂@NC 复合材料的电阻

Table 1 Resistance of Si nanoparticles and Si@SiO₂@NC composites by fitting the EIS curves

样本	R_e/Ω	R_{ct}/Ω
Si	1.82	266
Si@SiO ₂ @NC	1.10	144

3 结 论

本文采用氧等离子体技术对 Si 纳米颗粒进行表面氧化并随后对聚苯胺涂层进行碳化,成功地制备了用于锂离子电池中的 Si@SiO₂@NC 负极复合材料。涂层 SiO₂ 和 N 掺杂的无定形碳层协同作用,提供了缓冲层,以适应活性 Si 纳米颗粒的显著体积变化并形成高电导率的电子网络。Si@SiO₂@NC 复合材料表现出优异的电化学性能,其具有 2 583.1 mAh/g 的高首次放电容量和 81% 的库仑效率以及在电流密度为 200 mA/g 时

40 次循环后仍然保持 1 015 mAh/g 的高可逆容量。因此,本文提供了一种获得高性能锂离子电池复合负极材料的有效方法。

参考文献:

- [1] WANG Mingshan, FAN Lizhen. Silicon/carbon nanocomposite pyrolyzed from phenolic resin as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2013, 244(15): 570-574.
- [2] 郝亮,朱佳佳,丁兵,等. 电化学储能材料与技术研究进展[J]. 南京航空航天大学学报, 2015, 47(5): 650-658.
- [3] HAO Liang, ZHU Jiajia, DING Bing, et al. Research progress of materials and technology for electrochemical energy storage[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015, 47(5): 650-658.
- [4] BAEK S H, PARK J S, BAE E J, et al. Influence of the crystallographic orientation of silicon nanowires in a carbon matrix on electrochemical performance as negative electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 244(15): 515-520.
- [5] SZCZECH J R, JIN Song. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 56-72.
- [6] KIM J W, RYU J H, LEE K T. Improvement of silicon powder negative electrodes by copper electroless deposition for lithium secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 2005, 147(1/2): 227-233.
- [7] YOSHIO M, WANG Hongyu, FUKUDA K, et al. Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(12): A1598-A1603.
- [8] LIU Weiren, WANG Jenhao, WU Hungchun. Electrochemical characterizations on Si and C-coated Si particle electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochem Soc, 2005, 152(9): A1719-A1725.
- [9] CHEN Huixin, XIAO Ying, WANG Lin, et al. Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 6657-6662.
- [10] YI Ran, DAI Fang, MIKHAIL L. Micro-sized Si-C composite with interconnected nanoscale building blocks as high-performance anodes for practical application in lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2013, 3(3): 295-300.
- [11] EOM J Y, PARK J W, KWON H S, et al. Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotube/silicon composites produced by ballmilling [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(9): A1678-A1684.

- [11] SHU Jie, LI Hong, YANG Ruizhi, et al. Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(1): 51-54.
- [12] REHMAN S, GUO S, HOU Y. Rational design of Si/SiO₂@Hierarchical porous carbon spheres as efficient polysulfide reservoirs for high-performance Li-S battery[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(16): 3167-3172.
- [13] YANG Tao, TIAN Xiaodong, LI Xiao, et al. Double core-shell Si@C@SiO₂ for anode material of lithium-ion batteries with excellent cycling stability [J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(9): 2165-2170.
- [14] LEE S J, KIM H J, CHOI S, et al. Delicate structural control of Si-SiO_x-C composite via high-speed spray pyrolysis for Li-ion battery anodes [J]. *Nano Lett*, 2017, 17(3): 1870-1876.
- [15] FUKUI H, OHSUKA H, HINO T, et al. A Si-O-C composite anode: High capability and proposed mechanism of lithium storage associated with microstructural characteristics [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(4): 998-1008.
- [16] JIANG Bolun, ZENG Shi, WANG Hui, et al. Dual core-shell structured Si@SiO_x@C nanocomposite synthesized via a one-step pyrolysis method as a highly stable anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(46): 31611-31616.
- [17] SIM S, OH P, PARK S, et al. Critical thickness of SiO₂ coating layer on core@shell bulk@nanowire Si anode materials for Li-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2013, 25(32): 4498-4503.
- [18] SU Liwei, ZHOU Zhen, REN Manman. Core double-shell Si@SiO₂@C nanocomposites as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Chem Commun*, 2010, 46(15): 2590-2592.
- [19] TAO Huachao, YANG Xuelin, ZHANG Lulu, et al. Double-walled core-shell structured Si@SiO₂@C nanocomposite as anode for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2014, 20(11): 1547-1552.
- [20] YI Ran, DAI Fang, GORDIN M L, et al. Influence of silicon nanoscale building blocks size and carbon coating on the performance of micro-sized Si-C composite Li-ion anodes [J]. *Adv Energy Mater*, 2013, 3(11): 1507-1515.
- [21] CHEN Zhiyi, WANG Zhengluo, ZHAO Zhiwei, et al. Facile fabrication of hierarchical porous N/O functionalized carbon derived from blighted grains towards electrochemical capacitors [J]. *Transactions of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2018, 35(4): 639-647.
- [22] KIM S J, KIM M C, HAN S B, et al. 3D flexible Si based-composite (Si@Si₃N₄)/CNF electrode with enhanced cyclability and high rate capability for lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 545-553.
- [23] FANG Guoqing, KANEKO S, LIU Weiwei, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon coated CoSnO₃ via hydrothermal carbonization of carboxylated chitosan as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283(15): 963-967.
- [24] ZHU Min, YANG Jie, YU Zhihao. Novel hybrid Si nanocrystals embedded in a conductive SiO_x@C matrix from one single precursor as a high performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(15): 7026-7034.
- [25] PIPER D M, YERSAK T A, SON S B, et al. Conformal coatings of cyclized-PAN for mechanically resilient Si nano-composite anodes [J]. *Adv Energy Mater*, 2013, 3(6): 697-702.
- [26] LIU Nian, WU Hui, MCDOWELL M T. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes [J]. *Nano Lett*, 2012, 12(6): 3315-3321.
- [27] ZHOU Yu, TIAN Zhanyuan, FAN Ruijian, et al. Scalable synthesis of Si/SiO₂@C composite from micro-silica particles for high performance lithium battery anodes [J]. *Powder Technology*, 2015, 284: 365-370.
- [28] AGYEMAN D A, SONG K, LEE G H. Carbon-coated Si nanoparticles anchored between reduced graphene oxides as an extremely reversible anode material for high energy-density Li-ion battery [J]. *Adv Energy Mater*, 2016. DOI: 10.1002/aenm.201600904.
- [29] ZHANG Miao, HOU Xianhua, WANG jie. Interwaved Si@C/CNTs & CNFs composites as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 588: 206-211.

(编辑: 胥橙庭)