

锂离子电池硅-碳负极材料的研究进展

朱瑞 邓卫斌 李军 廉培超 谢德龙* 梅毅*

(昆明理工大学化学工程学院, 云南省高校磷化工重点实验室, 昆明 650500)

摘要 硅基负极材料因具有较高的理论储锂容量, 将替代传统的石墨负极材料成为下一代锂离子电池最有前景的负极材料之一。然而, 硅作为负极材料体积膨胀率(可达到300%)大、导电率低、易被电解液分解产生的HF腐蚀, 这些缺点限制了其在商业应用中的发展。碳具有稳定性高、导电性好、价格低、来源广等优点, 但其理论储锂容量较低, 仅约为硅的1/10。为解决锂离子电池硅材料存在的问题, 目前主要采用将硅与碳进行复合的办法, 制备出储电量高、导电性好、循环性能优异的硅-碳复合负极材料。重点从硅碳复合结构和制备方法两个方面阐述了硅-碳复合负极材料的研究进展, 认为“鸡蛋”结构能够有效地提高循环性能和安全性能, 但是目前仍然不能够规模化生产。最后提出研究发展思路, 应用胶体颗粒共凝胶法设计制备了一种特殊的硅-碳复合核壳结构。

关键词 锂离子电池, 纳米硅-碳复合材料, 负极, 复合结构, 制备方法

Research progress of silicon-carbon cathode material for lithium ionic battery

Zhu Rui Deng Weibin Li Jun Lian Peichao Xie Delong Mei Yi

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of
Yunnan Province, Kunming 650500)

Abstract Silicon-based cathode materials have become one of the most promising lithium ion cathode materials for the next generation Li-ion batteries to substitute traditional graphite cathode because of high theoretical lithium storage capacity. However, silicon as a negative material, the large volume expansion (up to 300%), the low conductivity and the corrodibility which could react with HF from the electrolyte, those all limit its development in commercial applications. Carbon has the advantages such as high stability, good conductivity, low price, wide source and so on. But the theoretical capacity of carbon storage is low, only about one tenth of that of silicon. In order to solve the problems of lithium ion battery silicon material, the main method is to combine silicon and carbon to produce silicon-carbon composite cathode with high storage capacity, good conductivity and excellent cyclicity. The thesis set forth the research process of silicon-carbon composite cathode materials which was mainly from two aspects that silicon-carbon composite structure and preparation methods. The scientists think that “egg” structure can effectively improve the cycle and safety performance, but it was still not able to go into mass production. Finally, the thesis putted forward some ideas of mine and development of the project group: design a special kind of silicon-carbon composite with core-shell structure using colloide particles with gel technique.

Key words lithium ionic battery, nano silicon-carbon composite, negative electrode, composite structure, preparation method

随着电动汽车、便携式电子设备、军用器械以及航空航天等技术的发展, 人们越来越依赖性能良好的储能设备, 这为锂离子电池的发展提供了很好的平台^[1]。负极作为储锂的主要元件, 在衡量能量密

度、循环寿命、安全环保和产业化成本等方面都具有极其重要的意义^[2-5]。目前锂离子电池的负极主要是碳材料, 比如石墨等, 但是石墨的比容量较低, 仅为372mA·h/g, 大大限制了锂离子电池在储能领域

基金项目: 国家自然科学基金地区基金(21663015); 国家自然科学基金青年基金(51603096)

作者简介: 朱瑞(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池硅碳复合负极材料的制备及其应用研究。

联系人: 谢德龙, 男, 教授, 主要从事胶体科学与工程基础及应用研究。

梅毅, 男, 教授, 主要从事磷化工先进技术的开发与应用研究。

的发展。

经过长时间的科研探索,人们发现了性能优异的硅基负极材料。硅的理论储锂容量高达 $4200\text{mA}\cdot\text{h/g}$,同时具有丰富的地壳储量以及较高的储电平台等优点^[6]。但也存在诸多不可忽视的缺点:(1)硅在脱嵌锂离子过程中体积变化率高达300%,致使硅颗粒粉化,导致电极的可逆容量大幅度下降;(2)硅本身的导电率($6.7\times 10^{-4}\text{S/cm}$)极低,不利于电子传输;(3)硅与有机电解质具有高反应性,充放电过程中会导致锂枝晶的形成,这会引短路甚至更为严重的安全问题^[7]。碳具有稳定性高、导电性好、价格低、来源广等优点,被广泛应用于电池负极材料,但是碳的理论储锂容量较低。因此将硅-碳结合起来,协同发挥各自优势,可从根源上解决这些问题,促进锂离子电池硅-碳复合电极的迅速发展。笔者从硅碳复合材料结构和制备方法两个方面阐述硅-碳复合负极材料的研究进展。

1 硅-碳复合材料的结构

1.1 核壳结构

1.1.1 纳米线型

纳米线型结构具有较大的比表面积、有效的电子传导途径和较小的应力变化等优点^[8],与球形结构相比,电子在传输过程中不需要克服纳米颗粒接触处的应力^[9-10],是一种优化锂离子硅-碳电池电化学性能的潜在候选者。

Cui等^[11]设计出了一种用于高功率和长寿命的碳-硅核壳纳米线结构锂离子电池电极材料。在碳纳米纤维上涂覆非晶硅以形成核-壳结构,由于碳与硅相比具有小得多的容量,所以碳芯经受较小的结构应力或锂循环过程中的损害,可以作为机械支持和高效的电子传导途径^[12]。这些纳米线具有 $2000\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高电荷存储容量和良好的循环寿命。第一个循环的库伦效率高达90%,后续循环的库伦效率高达98%~99.6%。值得注意的是,使用这些核-壳纳米线已经获得了高质量负载和约 $4\text{mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的面积容量,这与商用电池价值相当。

Kim等^[13]使用SBA-15模板制备出直径为6.5nm的介孔硅-碳核壳纳米线锂离子电池负极材料。组装电池测试,在 600mA/g 的电流密度下,首次充电容量可达到 $3163\text{mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率可达到86%,80次循环后的容量保留率为87%。该复合材料具有较好的性能,主要是因为硅表面包覆的碳壳起到了电子传导和机械支撑的作用。

1.1.2 “鸡蛋”型

“鸡蛋”型结构是由多孔纳米硅为“蛋黄”与自支撑的碳为“蛋壳”组成的,不仅在一定程度上缓冲硅的体积变化,并且包覆硅颗粒的碳壳具有较高的导电性,大大改善了固体-电解质界面的结构完整性^[14-15]。

Jung等^[16]利用原位聚合法以纳米硅为“蛋黄”、碳为“蛋壳”、球磨石墨(BMG)为缓冲剂制备出了多孔的“鸡蛋”型Si-C复合材料。该复合材料第一次循环之后可逆容量为 $1720\text{mA}\cdot\text{h/g}$,50次循环后可逆容量仍可达到 $1615\text{mA}\cdot\text{h/g}$,容量保留率高达93%,循环性能得到了有效的改善。该方法的创新点是把BMG夹在“鸡蛋”结构之间,BMG作为缓冲剂,可以有效的控制硅颗粒的体积膨胀。

Liu等^[17]通过溶胶-凝胶法制备了“鸡蛋”型Si-C复合材料。该复合材料的优势在于“蛋黄”与“蛋壳”之间的缓冲空间得到了改善,且有效地避免了由于碳壳分布不均匀而导致的电解质溶液与硅接触反应。经过电化学表征,在 80mA/g 的电流密度下,该材料的首次可逆容量为 $2833\text{mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率高达99.84%,1000次循环之后容量保留率为74%。

1.2 嵌入结构

嵌入式Si-C复合材料主要以高导电性的碳骨架为主。相比于核壳型Si-C复合材料,硅在嵌入式Si-C复合材料中的含量有所降低,从而使电池电极具有较高的循环稳定性和电极活性^[18-19]。根据碳骨架中碳源的不同分为嵌入无定形碳型、嵌入石墨型和嵌入石墨烯型。

1.2.1 嵌入无定形碳

Magasinski等^[20]首先将炭黑经过高温煅烧得到导电碳骨架,经过两次化学气相沉积制备出纳米Si-C复合材料。该复合材料以多支碳骨架为主且具有低的表面密度和高的比表面积($80\text{m}^2/\text{g}$),经过表征,该复合材料表现出优异的电化学性能,在 40mA/g 的倍率下,其可逆容量可达到 $1950\text{mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率为99.5%。

Chen等^[21]设计出了一种硅纳米颗粒嵌入无定形碳的分形结构的Si-C复合材料。经过电化学测试,在 80mA/g 的电流密度下,首次不可逆容量可达到 $1550\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。此结构不仅通过聚合物碳化后的多孔结构缓解了纳米硅颗粒的膨胀和粉化,而且利用炭黑网络形成了良好的导电通路。

Wu等^[22]通过水凝胶原位聚合的方法,制备出了硅颗粒表面涂覆导电聚合物保形涂层的三维网络

结构。这种三维网络结构是由丙烯腈单体和植酸分子反应生成的连续导电聚丙烯腈网络构成,主要通过氢键/静电作用与 SiO_2 表面结合^[23-25],以此来缓解纳米硅颗粒的体积膨胀。经过测试,在 5000mA/g 的电流密度下,经过 10000 次循环之后,容量保留率高达 83%,循环性能显著提高。

1.2.2 嵌入石墨

Wen 等^[26]通过用石墨和硅粉嵌入沥青进行热解来制备 Si-C 复合材料。将其用作锂离子电池的阴极材料,在电流密度为 0.25mA/cm² 与电压范围为 0.02~1.5V 的条件下,初始可逆容量可达到 800~900mA·h/g。为了提高初始可逆性和抑制循环过程中可逆容量的褪去,向复合材料中加入少量的 CaCO_3 进行改性,应用到商业电池中,性能得到了明显的提高。

Holzapfel 等^[27]通过两步化学气相沉积法制备出了 Si-石墨复合材料,该材料具有较高的充电容量,并且衰减较慢,经过电化学表征,初始可逆容量为 2500mA·h/g,当电流密度为 50mA/g 时,经过 100 次循环测试后容量仍可达到 1900mA·h/g。纯石墨电极的不可逆容量大约为 24%,而复合材料电极的不可逆容量最低可降低到 1%。同时 Zheng 等^[28]通过两步球磨制备出 Si-石墨-C 复合电极材料。经过电化学性能测试,当电流密度为 0.2mA/cm² 时,初始可逆容量为 700mA·h/g,并且在 120 次循环之后仍未产生容量损失。

Cahen 等^[29]通过用各种碱金属石墨插层化合物直接还原液体 SiCl_4 来制备 Si-石墨复合材料。研究发现,该复合材料比通过球磨方法得到的材料具有更好的容量保留性。但是经过对可逆容量降低的原因进行探索发现,在锂离子的脱嵌过程中,少量锂离子与石墨形成 LiC_2 ^[30] 或 LiC_3 ^[31]。

1.2.3 嵌入石墨烯

Chou 等^[32]将石墨烯和 Si 进行简单的混合制备了 Si-石墨烯复合材料。电化学性能测试表明,Si-石墨烯锂离子电池的可逆容量可维持在 1168mA·h/g,循环 30 次后平均库伦效率可达到 93%,电化学阻抗谱图显示,相比于纳米硅电极,Si-石墨烯电荷转移电阻降低到了 50% 以下,说明 Si-石墨烯复合材料的离子电导率有所提高。同时,Yang 等^[33]通过共价键将纳米硅颗粒接枝在导电基质石墨烯上,这种分层结构不仅有效的防止了石墨烯层的过度叠加,而且提高了纳米硅颗粒的分散性。

Evanoff 等^[34]通过化学气相沉积法制备了 Si-

石墨烯复合材料,相比于前者将 Si-石墨烯简单的混合^[35],该聚合材料在控制沉积层的厚度上进行了改进,减小硅体积膨胀的同时提高了 SEI 膜的形成稳定性。电化学表征显示,锂离子的脱嵌可逆容量超过 2000mA·h/g,且经过 150 次循环后性能依旧稳定。

Wang 等^[36]通过一步简单的原位过滤法制备出了柔性纸片型 Si-石墨烯复合材料。纳米硅颗粒被封装在氧化石墨烯片中^[37],使电池具有更好的稳定性。电化学性能测试,相比于纯石墨烯电极材料电池,当电流密度为 1A/g 时,可逆容量可达到 3200mA·h/g。实现了许多设备微型化便于携带,对于其使用寿命也有很大的提高。总之,对于锂离子电池进入锂离子电池微型化领域是一个很大的突破。

不同 Si-C 复合材料结构对应的电化学性能见表 1。

表 1 Si-C 复合材料结构及其对应的电化学性能

结构	$Q_{\text{可逆}} / (\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	库伦效率 / %	电流 / ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	循环次数	容量保留率 / %	参考文献
纳米线型	2000	90	53	47	94	[11]
	3163	86	600	80	87	[13]
	1720	—	—	50	93.8	[16]
	2833	99.84	80	1000	74	[17]
	760	—	1000	100	86	[38]
包覆型 “鸡蛋”型	1950	99.5	40	100	99	[20]
	—	97.4	80	50	83.9	[21]
	—	—	5000	10000	83	[22]
嵌入型	2500	—	50	100	76	[27]
	2300	—	140	150	87	[34]
	3200	—	1000	150	99.99	[36]

2 Si-C 复合材料的制备方法

可以通过多种不同的方法制备上述不同结构的 Si-C 复合材料,主要包括化学气相沉积法、机械球磨法、溶胶-凝胶法^[39]。

2.1 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)法操作条件简单,比较容易实现产业化^[40],应用较为广泛。

上述 Cui 等^[11]、Magasinski 等^[21]、Holzapfel 等^[28]通过 CVD 制备出了性能优异的 Si-C 复合材料。此外,Wang 等^[41]采用两步 CVD 制备出 Si-C

纳米管复合材料。首先将碳纳米管沉积在 1cm^2 的圆形铬镍铁合金薄片上,随后利用二茂铁(双环戊二烯合铁)作为催化剂将间二甲苯接枝到碳纳米管上,然后利用流动的硅烷将纳米硅颗粒沉积到接有间二甲苯的碳纳米管上,最后在氩气的环境下进行碳化,制得 Si-C 纳米管复合材料。该方法制得的复合材料以导电良好的碳纳米管为基质,不仅提高了电子的传输效率,而且具有较高的机械强度,有效的缓解了硅在脱嵌锂离子过程中的体积膨胀,大大提高了锂离子电池的循环稳定性^[42-44]。

Gao 等^[45]通过 CVD 制备了 Si-C 纳米管复合材料。首先用 CVD 将碳纳米管沉积在被 Fe^{3+} 改性的纳米硅上,随后在 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合气体中恒温 700°C 。该方法通过控制混合气体的流速使碳纳米管均匀的沉积在纳米硅颗粒的表面并且保持沉积厚度在 $10\sim 30\text{nm}$ 之间。

但是,化学气相沉淀法成本高,所以该方法距离大规模产业化还有一段距离。

2.2 机械球磨法

机械球磨法作为一种制备 Si-C 复合材料的新技术,可以明显降低反应活化能,诱发低温化学反应,从而提高了复合材料的密实度、电/热学等性能^[46]。所以该方法的研究在新材料领域具有重要意义。

上述 Zhang 等^[29]通过机械球磨法制备出了性能优异的 Si-C 复合材料。此外,Sun 等^[47]将 Si 纳米颗粒和膨胀石墨(EG)在蔗糖溶液中进行机械球磨和随后的热解处理制备出 Si-C/石墨烯复合材料。为了提高整体的电化学性能,还对复合材料的碳含量进行了系统的研究。所设计的 $\text{Si}_{30}\text{-C}_{40}/\text{G}_{30}$ $\text{Si}:\text{C}:\text{G}=30:40:30$ (重量比)复合材料在 0.2A/g 的电流密度下表现出高达 $1259\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。此外,在 100 次和 300 次循环的情况下,可分别达到 99.1% 和 88.2% 容量保持率,这对于电池应用来说是非常有前景的。这种良好的电化学性能可归因于热解碳的均匀涂覆和良好的结合效应以及石墨烯片的导电网络。

Wang 等^[48]通过机械球磨法制备了 Si-微球碳(MCMB)复合材料。首先通过将纳米硅和微球碳按照质量比 1:5 的比例进行简单的混合,随后将其分为 3 组,分别进行不同时间(5h、10h、20h)的研磨,最后进行恒温干燥和高温碳化得到 Si-MCMB 复合材料。经过测试发现,研磨时间为 10h 时,电化学性能最好(如表 2)。主要是因为研磨时间的长短

影响了微球碳的结构,要想得到电化学性能良好的硅碳复合材料,需要严格控制研磨时间。

表 2 Si-微球碳复合材料的首次循环性能测试^[48]

研磨 时间/h	$Q_{\text{放电}} /$ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	$Q_{\text{充电}} /$ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	$Q_{\text{不可逆}} /$ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	库伦效率/ %
5	1105	936	239	84.7
10	1175	1066	115	90.7
20	1273	1012	261	79.5

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备复合材料的一种较为新颖的实验方法。首先通过控制一定的条件将有机溶液或者无机溶液制备乳液,然后再与纳米固体颗粒均匀混合,通过高温煅烧凝胶制备出各种功能性复合材料。

上述 Liu 等^[17]通过溶胶-凝胶法制备出了性能优异的 Si-C 复合材料。此外,Morita 等^[49]通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{Si-SiO}_x\text{-C}$ 复合材料。首先将研磨的 SiO 与石墨加入含糠醇、乙醇和水的溶剂中,然后加入 HCl 使其形成聚合物乳液,最后经过凝胶、干燥、煅烧得到 $\text{Si-SiO}_x\text{-C}$ 复合材料,此时, SiO_x 被分解成 Si 和 SiO_2 。经电化学性能测试,库伦效率和容量保留率均较低,主要是由于不导电的 SiO_2 的形成,所以选择含氧少的碳源作为导电基质对于锂离子电池的循环稳定性非常重要^[50]。

Wang 等^[51]通过溶胶-凝胶法制备了 Si-C 复合材料。首先将间苯二酚与甲醛制备成聚合物乳液,接着将其作为碳源与纳米硅颗粒均匀混合,然后使该聚合物乳液团聚干燥,最后经过高温煅烧,形成了碳包覆硅的三维网状结构。该结构的优点是聚合物中苯环与苯环之间主要通过苯环的 4、6 位发生反应^[52-53],形成最终的网状结构,将纳米硅颗粒包裹在网状结构之中,有效的控制了纳米硅在脱嵌锂过程中的体积膨胀。

Xin 等^[54]通过溶胶-凝胶法制备出 Si/石墨烯-氧化石墨烯(GO)复合材料。首先利用溶胶-凝胶法将原硅酸四乙酯与 GO^[55]制备成 SiO_2/GO 凝胶乳液,随后通过镁热还原法得到了硅/石墨凝胶乳液,然后与 GO 复合,最后通过喷雾干燥和高温煅烧得到 Si/石墨烯-GO 复合材料。该方法有效的缓冲了硅的体积膨胀。但是在镁热还原过程中生成了 Mg_2SiO_4 和 Mg_2Si ,降低了 Si/石墨烯-GO 复合材料的储锂容量。EDS 测试结果表明, $\text{C}:\text{Si}:\text{O}=2:13:5$,碳所占比重较小,在一定程度上影响了电子

的传导。如果能够把这两个方面改进,将会极大地促进 Si-C 复合材料在锂离子电池中的应用。

3 结语与展望

硅虽然具有较高的理论比容量而被应用于锂离子电池,但是其在脱嵌锂过程中存在着严重的体积膨胀问题,导致锂离子电池的循环稳定性急速下降。为了解决这个缺陷,人们将其与结构稳定的碳进行复合,并且分别从结构设计和制备方法上做了大量的研究工作,制备了各种结构的 Si-C 复合材料,既保证了硅的高容量,同时利用碳层限制了硅在充放电过程中的体积膨胀和结构粉化,从而提高了其循环稳定性。

现如今对于锂离子电池而言,提高循环性能、控制成本是重中之重,针对锂离子电池 Si-C 复合电极的现状,提出可规模化制备核壳结构 Si-C 材料的思路,即通过胶体共团聚法制备具有可控多孔结构的聚合物/Si 复合凝胶作为前驱体,然后再经过一定温度热解,聚合物纳米颗粒碳化后可以形成稳定三维网状结构的多孔碳壳,并且碳壳和纳米硅之间生成了一定的缓冲空间,得到理想的 Si-C 核壳结构,不仅可以提高锂离子电池循环稳定性,而且可以有效地控制成本,规模化生产,从而有望进一步推动锂离子电池的发展。

参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] 李劲, 邵威, 毛洪仁, 等. 废弃锂离子电池回收处理的污染物分析[J]. 化工进展, 2016, 35(5): 1529-1538.
- [4] 周丹, 梁风, 姚耀春, 等. 锂离子电池电解液负极成膜添加剂的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(5): 1477-1483.
- [5] 王仙宁, 凌锋, 潘薇, 等. 锂离子电池负极材料中国专利分析[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 336-339.
- [6] Megahed S, Scrosati B. Lithium-ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 1994, 51(1/2): 79-104.
- [7] Luo F, Liu B, Zheng J, et al. Review-Nano-silicon/carbon composite anode materials towards practical application for next generation Li-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(14): A2509-A2528.
- [8] Feng X J, Yang J, Gao P F, et al. Facile approach to an advanced nanoporous silicon/carbon composite anode material for lithiumion batteries[J]. Rsc Advances, 2012, 2(13): 5701-5706.
- [9] Farhan S, Wang R, Jiang H, et al. A novel method for the processing of carbon foam containing in situ grown nano-materials and silicon nanowires[J]. Materials Letters, 2015, 159: 439-442.
- [10] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[M]//Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group, 2007, 3(1): 187-191.
- [11] Cui L F, Yang Y, Hsu C M, et al. Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2009, 9(9): 3370-3374.
- [12] Andreas K, Jan B, Susanne D, et al. Stability and performance of heterogeneous anode assemblies of silicon nanowires on carbon meshes for lithium-sulfur battery applications[J]. MRS Proceedings, 2015, 1751.
- [13] Kim H, Cho J. Superior lithium electroactive mesoporous Si-carbon core-shell nanowires for lithium battery anode material[J]. Nano Letters, 2008, 8(11): 3688-3691.
- [14] Huang B R, Yang Y K, Lin T C, et al. Core/shell structure of a silicon nanorod/carbon nanotube field emission cathode[J]. Journal of Nanomaterials, 2011, 2012(2012): 7-12.
- [15] Lee B S, Son S B, Park K M, et al. Fabrication of Si core/C shell nanofibers and their electrochemical performances as a lithium-ion battery anode[J]. Journal of Power Sources, 2012, 206(2): 267-273.
- [16] Jung D W, Kim K H, Lee J, et al. In situ synthesis and cell performance of a Si/C core-shell/ball-milled graphite composite for lithium ion batteries[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2013, 13(12): 7855-7859.
- [17] Liu N, Wu H, McDowell M T, et al. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3315-3321.
- [18] Yin Y X, Xin S, Wan L J, et al. Electro spray synthesis of silicon/carbon nanoporous microspheres as improved anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(29): 14148-14154.
- [19] Cui L F, Yang Y, Cui Y, et al. Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2009, 9(9): 3370-3374.
- [20] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach[J]. Nature Materials, 2010, 9(4): 353-358.
- [21] Chen Y J, Nie M Y, Lucht B, et al. High capacity, stable silicon/carbon anodes for lithium-ion batteries prepared using emulsion-templated directed assembly[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(7): 4678-4683.
- [22] 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[J]. Nature Communications, 2015, 4(3): 1943.
- [23] Pan L, Yu G, Lee H R, et al. Hierarchical nanostructured conducting polymer hydrogel with high electrochemical activity[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(24): 9287-9292.

- [24] Kovalenko, A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J]. *Science*, 2011, 334(6052): 75-79.
- [25] Mazouzi D, Lestriez B, Roue L, et al. Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, 12(11): A215-A218.
- [26] Wen Z S, Yang J. High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithiumion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(2): 165-168.
- [27] Holzapfel M, Buqa H, Krumeich F, et al. Chemical vapor deposited silicon/graphite compound material as negative electrode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(10): A516-A520.
- [28] Zheng Y, Yang J. Nano-porous Si/C composites for anode material of lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(19): 5863-5867.
- [29] Cahen S, Janot R, Laffont-Dantras L, et al. Chemical reduction of SiCl_4 for the preparation of silicon-graphite composites used as negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(7): A512-A519.
- [30] Janot R, Conard J, Guérard D, et al. Ball milling: a new route for the synthesis of superdense lithium GICs[J]. *Carbon*, 2001, 39(12): 1931-1934.
- [31] Avdeev V V, Nalimova V A, Semenenko K N, et al. The alkali metals in graphite matrixes new aspects of metallic state chemistry[J]. *High Pressure Research*, 1990, 6(1): 11-25.
- [32] Chou S L, Wang J Z, Choucair M, et al. Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(2): 303-306.
- [33] Yang S, Li G, Zhu Q, et al. Covalent binding of Si nanoparticles to graphene sheets and its influence on lithium storage properties of Si negative electrode[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(8): 3420-3425.
- [34] Evanoff K, Magasinski A, Yang J, et al. Nanosilicon-coated graphene granules as anodes for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(4): 495-498.
- [35] 陈坚, 徐晖. 石墨烯及其纳米复合材料作为锂离子电池负极的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(9): 36-44.
- [36] Wang J Z, Zhong C, Chou S L, et al. Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(11): 1467-1470.
- [37] Liu Z, Guo P, Liu B, et al. Carbon-coated Si nanoparticles/reduced graphene oxide multilayer anchored to nanostructured current collector as lithium-ion battery anode[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 41-47.
- [38] Li X L, Meduri P. Hollow core-shell structured porous Si-C nanocomposites for Li-ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(22): 11014-11017.
- [39] 高鹏飞, 杨军. 锂离子电池硅复合负极材料研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 23(2): 264-274.
- [40] Luo Z, Fan D, Liu X, et al. High performance silicon carbon composite anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 16-21.
- [41] Wang W, Epur R, Kumta P N, et al. Vertically aligned silicon/carbon nanotube (VASCNT) arrays: hierarchical anodes for lithium-ion battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(5): 429-432.
- [42] Casimir A, Zhang H G, Ogoke O, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: effectiveness of materials synthesis and electrode preparation[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 359-376.
- [43] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483-487.
- [44] Zhou Y, Guo H, Yang Y, et al. Facile synthesis of silicon/carbon nanospheres composite anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2016, 168(20): 138-142.
- [45] Gao P F, Nuli Y N, He Y S, et al. Direct scattered growth of MWNT on Si for high performance anode material in Li-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(48): 9149-9151.
- [46] Fecht H J, Hellstern E, Fu Z, et al. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21(9): 2333-2337.
- [47] Sun W, Hu R, Zhang M, et al. Binding of carbon coated nanosilicon in graphene sheets by wet ball-milling and pyrolysis as high performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 318: 113-120.
- [48] Wang G X, Yao J, Liu H K, et al. Characterization of nanocrystalline Si-MCMB composite anode materials[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(8): A250-A253.
- [49] Morita T, Takami N. Nano Si cluster- SiO_x -C composite material as high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(2): A425-A430.
- [50] Xu Y H, Zhu Y J, Wang C S, et al. Mesoporous carbon/silicon composite anodes with enhanced performance for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(25): 9751-9757.
- [51] Wang G X, Ahn J H, Yao J, et al. Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(7): 689-692.
- [52] Pekala R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(9): 3221-3227.
- [53] Werstler D D. Quantitative ^{13}C -NMR characterization of aqueous formaldehyde resins: 2. Resorcinol-formaldehyde resins[J]. *Polymer*, 1986, 27(5): 757-764.
- [54] Xin X, Zhou X, Wang F, et al. A 3D porous architecture of Si/graphene nanocomposite as high-performance anode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(16): 7724-7730.
- [55] Yang S, Li G, Zhu Q, et al. Covalent binding of Si nanoparticles to graphene sheets and its influence on lithium storage properties of Si negative electrode[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(8): 3420-3425.

收稿日期: 2018-03-02

修稿日期: 2018-04-16