

有机硅改性酚醛树脂的研究进展

郭亚军 胡立红* 周永红

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,南京 210042)

摘 要 硅元素因其优异的耐高温、富韧性、憎水性,被广泛用于无机-有机复合材料中,在酚醛树脂中的改性应用更成为了近些年研究的热点。阐述了含硅化合物改性酚醛树脂应用研究进展,主要介绍了硅改性酚醛树脂复合材料的微观形貌、热稳定性和机械强度,最后对其前景进行了展望。

关键词 无机-有机复合材料,酚醛树脂,微观形貌,热稳定性,机械强度

Research progress on phenolic resin modified with silicon

Guo Yajun Hu Lihong Zhou Yonghong

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry(CAF),
Nanjing 210042)

Abstract Silicon is widely used in inorganic-organic composite materials because of its excellent thermal stability, toughness and hydrophobic behavior, which has become a hot issue in phenolic resin in recent years. The research progress in application of phenolic resin modified with compounds containing silicon was elaborated, and mainly introduced the microstructure, thermal stability and mechanical strength of composite material, and prospected its future application.

Key words inorganic-organic composite material, phenolic resin, microstructure, thermal stability, mechanical strength

酚醛树脂因其良好的阻燃性、独特的抗烧蚀性、优良的耐热性和卓越的粘附性,在石油化工设备和管道、航空航天、建筑节能保温、汽车内饰等领域得到了广泛的应用^[1]。但由酚醛树脂制成的泡沫塑料,相比聚苯乙烯和聚氨酯泡沫,存在脆性大、易掉渣和力学强度差的问题,因此如何对酚醛树脂进行改性以提高其性能,成为研究领域的一大热点。酚醛树脂的化学改性一般是通过控制分子链交联状态的不稳定性、封锁酚羟基使其醚化和环氧化,以及引进其他组分来完成^[2]。

在合成酚醛树脂过程中,通过引进与酚醛树脂上的酚羟基、羟甲基等活性点可以发生化学反应的化合物,生成具有特殊结构的高聚物,从而达到特定的效果。例如,木质素对苯酚的替代可以提高酚醛树脂的韧性^[3]、加入桐油可以改善酚醛树脂的溶

性^[4]、添加双马来酰亚胺可以提高树脂对玻璃纤维的粘结力^[5]、引进腰果壳油可以提高酚醛制品的机械性能^[6]等。而鉴于某些无机元素之间形成的复合材料表现出的优异性能,如硅-四氧化三铁复合材料的磁性和电导率都明显提高^[7-8];钛-陶瓷复合材料能够保证塑料品不会引起变色和老化现象^[9]。为无机元素通过特定的官能团反应引入到有机材料中以提高无机-有机复合材料的性能提供了新的思路。其中含硅元素化合物与酚醛树脂制得的复合材料既可以由于 Si—O 键的形成提高酚醛树脂的力学性能,又因硅元素特有的低导热系数改善酚醛制品的保温效果。故笔者对硅改性酚醛树脂的反应原理、含硅酚醛树脂复合材料的制备和性能、复合材料在新领域的应用进行了详细的讨论,旨在为无机组分改性酚醛树脂复合材料的进一步研究提供理论参考。

基金项目:中国林业科学研究院基金重点推广项目(2017YFD0601000);国家自然科学基金面上项目(31470613);林化所创新工程项目(LHSXKQ11)

作者简介:郭亚军(1992-),男,硕士,主要从事生物基酚醛树脂的研究。

联系人:胡立红(1974-),女,副研究员,主要从事生物质高分子材料的应用研究。

1 含硅酚醛树脂复合材料的性能研究

硅元素化合物表面的亲电基团与酚醛树脂的酚羟基或羟甲基发生 SE1 取代反应来制备有机硅改性酚醛树脂。

1.1 微观形貌

Haraguchi 等^[10-11]以酚醛树脂为基体,以四甲氧基硅烷原位聚合生成的纳米 SiO_2 为增强体,并用 SEM 对材料相界面的形貌进行了研究。结果发现,超微细、尺寸在几十纳米的 SiO_2 均匀地分散在透明材料中,形成规整的交联网络结构;尺寸为 100nm 的 SiO_2 聚集体在半透明材料中清晰可见;而在不透明材料中,尽管相界面模糊,但依然能看到微米级的 SiO_2 颗粒嵌入到了其中。原因在于,酚醛树脂和 SiO_2 形成交联互穿网络时, SiO_2 在不同阶段“冻结”而成。Hernández-Padrón 等^[12]以硅溶胶和枞酸改性的热塑性酚醛树脂为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 SiO_2 改性酚醛树脂复合材料。 SiO_2 表面的羟基和树脂表面的羧基发生缩合反应,形成了化学键结合力更强的核(SiO_2)-壳(酚醛树脂)结构,因此被认为是具有很大发展潜力的工程和设计材料。

Li 等^[13]用硅烷偶联剂 KH-560 与 Novolac 树脂开环加成得到改性酚醛树脂(m-NR),将苯基三甲氧基硅烷(PTMS)和二甲基二氯硅烷(DMDMS)水解-缩合得到含硅羟基的有机硅中间体(SI),混合得到黄色透明的硅改性酚醛树脂。TEM 观察发现,当达到固化温度时,小分子气体不断逸出,小的孔洞在界面处逐渐形成,这个过程称为诱导期。随着固化反应的进行,这些小洞由于其低表面能,充当了泡孔生长过程中核的作用,分子量增加,交联网络结构形成。Wang 等^[14]将木质素酚醛树脂和硅粉溶解在乙醇里,超声分散后固化,放置在设定好温度的马弗炉里,得到碳化硅纳米线。TEM 测试发现,1000℃时硅颗粒呈均匀分布,检测不到 SiC 纳米线的存在。当温度升高到 1100℃时,直径在 30~100nm,长度几微米的纳米线开始出现。当温度升高到 1200℃时,清晰地看到直的和弯曲的纳米线交联成高密度的网状结构。这归结于在高温、高压下, CO(g) 和 Si(g) 或者 CO(g) 和 SiO(g) 反应加剧。

Xu 等^[15]通过熔融硅在酚醛树脂热解后的孔状碳质前驱体中的渗透反应,制备成微细多孔的 SiC 基泡沫材料。并利用 SEM 研究了升温速率对泡沫形成过程中微观结构的影响。结果发现,当升温速率在 6℃/min 时,SiC 基泡沫的孔隙度约为 72%,泡

孔尺寸约为 0.5mm。从外观形貌上来讲,大部分硅都均匀分布在材料的中心,一部分硅填充在尖锐部分的边缘,避免应力集中。Ma 等^[16]通过溶胶-凝胶法制备了酚醛树脂- SiO_2 复合陶瓷体,并以无机组分含量不同的树脂为前驱体,得到碳/碳(C/C)复合材料。结果表明,随 SiO_2 含量的增加,C/C 复合材料的密度变大,孔隙率变小。SEM 测试发现, SiO_2 小颗粒会填充到酚醛树脂热解产生的空隙中,这不仅是孔隙率变小的原因,还能够对相界面起到良好的连接作用,从而提高复合材料的性能。

崔旭等^[17]用硅烷偶联剂 KH-560 对正硅酸乙酯(TEOS)水解的纳米 SiO_2 进行修饰,并依接枝率的不同对酚醛泡沫进行改性研究,测试了泡沫机械性能、形态、热稳定性和阻燃性能。SEM 研究结果表明,当纳米 SiO_2 添加量为 3%时,相对于纯酚醛泡沫而言,改性泡体的孔径变的均匀,开孔率明显降低。这是少量的 SiO_2 粒子分散在泡孔内,改善酚醛泡体的缺陷部位,能够均匀承载应力载荷的结果。而纳米 SiO_2 粒子添加量过多,则易团聚,效果反而不好。刘金虎等^[18]通过 TEOS 在碱性条件下水解制备出 SiO_2 粒子,并用 SEM 和 TEM 对 SiO_2 粒子改性酚醛泡沫进行观察。结果显示,球状或类球形的 SiO_2 粒子比较均匀地分散到了泡沫的边缘,能够看到粒子和泡体结合处有白色过渡区,相界面结合程度良好。同时其表面羟基和酚醛树脂的羟甲基发生脱水缩合形成 Si-O-C 共价键,在泡体受到外界作用力时,可以吸收一部分形变能,降低甚至阻止断裂的发生,进而改善泡沫的力学性质,这在材料包装领域得到了更多的关注^[19]。

1.2 热稳定性

酚醛材料用于建筑材料、石油化工设备和管道保温材料时,严峻的室外环境对其热稳定性提出了极高的要求。Chiang 等^[20]以 3-异氰丙基三乙氧基硅烷改性热塑性树脂和四氢呋喃为 A 组分,以水、盐酸、正硅酸四乙酯为 B 组分,制备成纳米复合材料。热失重(TGA)测试结果显示,当正硅酸四乙酯的含量分别为 20%和 80%时,材料热失重 5%时的温度分别为 290℃和 312℃。因此,含正硅酸四乙酯的无机相提高了复合材料的热稳定性。

Li 等^[21]通过热塑性树脂和甲基三甲基硅烷间的酯化反应合成了硅改性树脂(SN)。TGA 和高温氧化实验表明,硅的引入使材料的热稳定性和抗氧化性都得到提高。将水含量分别为 2%、6%和 10%的树脂对比发现,水含量为 6%时分散更为均一,硅

烷基团要么通过接枝反应接枝到酚醛树脂上,使酚羟基免于氧化,要么自聚成富硅颗粒进而氧化成 SiO_2 结构,从而表现出高抗氧化性。

Zhang 等^[22]将三硅氧基苯基笼型倍半硅氧烷(POSS)和甲阶酚醛树脂在四氢呋喃中溶解、挥发和固化,制备了纳米复合材料。并对 POSS 质量分数为 0、1.0%、3.0%、5.0%、7.0% 和 10.4% 的 6 个样品进行了分析。TGA 测试显示,随着 POSS 质量分数的增加,材料热失重 5% 时的温度依次为 273、288、293、296、295 和 307℃,材料的热稳定性得到明显提升。

Li 等^[23]用 TGA 对硅改性酚醛树脂复合材料的热性能进行了测试。研究表明,该材料热失重 5% 的温度和 900℃ 下的残炭率分别是 356.6℃ 和 67.78%,比纯酚醛树脂提高了 76℃ 和 9%。随硅含量增加,材料热稳定性提高,但当硅含量超过 25% 时,热稳定性反而下降。原因在于,当硅含量为 15% 左右时,它能够在酚醛树脂中分散均匀,相容性好,界面缝隙不明显,硅元素具有的优良抗氧化性能能够像保护层一样阻止氧气进入材料内部,而当硅含量超过 25% 以后,两组分间相容性差。

Periadurai 等^[24]以质量分数 5% 的白炭黑和线型酚醛树脂制备出 SiO_2 -酚醛树脂复合材料。TGA 结果表明,第一阶段复合材料的热降解温度比纯酚醛树脂高 70℃,第二阶段高 50℃,且复合材料的残炭率高于纯酚醛树脂的任何阶段。这是因为在燃烧时,复合材料会生成碳质硅酸盐结构附着在表面形成保护层,从而阻止内层材料的进一步降解。临界氧指数仪显示。复合材料的氧指数值高达 43,比纯酚醛树脂的 38 提高了 13%。这主要是由于, SiO_2 和酚醛树脂界面间的强相互作用显著降低了热释放速率的峰值和总烟雾量。

Hernández-Padrón 等^[25]研究了纯酚醛树脂、羧基封端的改性酚醛树脂(MPFR)和 SiO_2 改性 MPFR 在 TGA 下的热稳定性。结果表明,在 1000℃ 高温下,它们的残炭率依次为 20%、33% 和 46%。 SiO_2 和酚醛树脂间的强相互作用降低了复合材料在室温到 1000℃ 间的热分解速率,最终呈现出良好的热稳定性。

Li 等^[26]通过两步法对酚醛树脂进行改性,先是将硅烷接枝到酚醛树脂上,然后以硼酸作为固化剂,促进硅烷在酚醛树脂上的自聚,从而得到硅硼双改性酚醛树脂复合材料。TGA 测试表明,该材料的最大降解率 $D_{\max}$ 减少了约 2%/min,900℃ 下材料的残

留量 R_{900} 增加了 16.7%。锥形量热仪(CC)结果发现,该材料的总热释放量(THR)、总烟雾量(TSP)和质量损失率(RML)都有所降低。热稳定性和阻燃性提高的原因在于,在高温氧化时,硅和硼形成各自的氧化物,这既能消耗一部分氧气,氧化物又能附着在材料表面,形成保护层阻碍热量的渗透。

1.3 机械性能

酚醛泡沫脆性大、易掉渣,在运输过程中难以保持泡体的完整性。因此,必须提高它的力学性能以使其在更多的领域内得到应用。Li 等^[27-28]以丁香酚和 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷为原料,制备出有机硅改性剂(TDS)用于改性酚醛树脂,并将改性树脂(SPF)与不同类型的纳米层状双金属氢氧化物(LDH)复配制备出酚醛模塑料。结果表明,模塑料的冲击性能明显提高。这是因为,TDS 对于 LDH 的分散具有明显的效果,而分散良好的 LDH 能够有效吸收体系的应力,从而提高材料整体的力学性能。

Lin 等^[29]分别制备了硼酚醛树脂(BPF)、双酚 F 型硼酚醛树脂(B-BPF)、氮化硅改性双酚 F 型硼酚醛树脂(B-BPF/m-SiN)3 种材料,它们的弯曲强度依次为 57.2、82.5、91.3MPa;弯曲模量依次为 4.7、5.4、5.5GPa;邵氏硬度依次为 79、87、94HD。因为 B—O 键的交联提高了耐压性,而 m-SiN 由于在复合材料中的良好分散性和较强的附着力,性能提升最明显。

Li 等^[30]通过 SiO_2 在氧化石墨烯表层间的固化制成复合体,并和酚醛树脂混合发泡得到改性酚醛泡沫材料。相比纯酚醛树脂而言,该材料(改性组分质量分数为 1.5%)的弯曲强度和压缩强度分别提高了 31.6% 和 36.2%。因为纳米填料自身具有的高强度对泡孔起到了支撑作用,另外纳米填料起到了成核剂的作用,使泡孔更细密,从而在受到外力冲击时表现出优异的抗压性能。

Bu 等^[31]和 Li 等^[32]以丁香酚和 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷为原料,制备出有机硅改性剂(SIE),并以原位聚合的方式对剑麻基酚醛树脂进行了改性。研究结果表明,有机硅改性酚醛模塑料具有良好的热稳定性,300℃ 也没有出现明显的热失重现象,且热稳定性随着 SIE 含量的增加而提高,其弯曲强度和压缩强度都得到了不同程度的提高,吸水率明显降低。

Schutz 等^[33]用 3-三乙氧基硅烷-1-正丙胺为前驱体,在热固性酚醛树脂基体中原位聚合生成

POSS,从而形成硅改性树脂复合材料。三点弯曲力学实验表明,复合材料的弯曲强度和断裂应变较纯树脂分别增加了 36%和 51%。这是因为, Si—O—Si 网络结构更好地使外界作用到材料上的能量得到有效分散。

Li 等^[26]以 TDS 通过原位聚合对酚醛树脂进行改性,对改性树脂和乌洛托品 (SPF/HMTA) 之间的固化反应和动力学进行了研究,并用 Sesták-Berggren 模型进行了描述。反应动力学表明, SPF/HMTA 之间的非等温固化过程为自催化过程,且在高转化阶段受分散影响比较明显,这是因为它的反应活化能小,具有较高的反应固化速率。

2 含硅酚醛树脂复合材料在新领域的应用

目前锂电池在新能源领域呈蓬勃发展之势,而针对锂电池正负极材料的研究也随之增多。其中,对硅改性酚醛树脂进行热处理用于电极材料的报道居多。Wang 等^[34]以酚醛树脂为前驱体,将纳米硅颗粒分散到酚醛树脂溶胶中,热解得到 Si/C 纳米复合材料。研究发现,以 Si/C 纳米复合材料为负极材料的锂电池,在电流密度为 100mA/g 下循环充放电 50 次后,仍具有 678mA·h/g 的可用容量。这归结于,充当稳定电极的 Si/C 涂层,在充放电期间显著提高了锂电子传输速度,同时减少了排斥阻力。

Su 等^[35]用纳米硅、石墨和酚醛树脂作原料,通过液态固化和热解制备出了高性能 Si/C 纳米复合材料。以该材料作为锂电池的负极,在电流密度 100mA/g 下,初始电容量为 640.51mA·h/g,且初始库仑效率达 73.82%。在不同的电流密度下,经过 40 个周期的充放电后,锂电池的电容量仍保持在 80%以上,表现出了优异的电化学性能。这是由复合材料中硅尺寸的不规则性、结构稳定性和碳层的均匀分布共同决定的。

Luo 等^[36]通过在溶胶-凝胶法水解成的 SiO₂ 纳米颗粒上包覆酚醛树脂基碳涂层,作为锂电子电池的阳极材料。实验结果对比表明,碳涂层厚度在 10nm 的复合材料拥有最佳的电化学性能,在电流密度 500mA/g 下,经过 500 次充放电循环后,该电池仍然拥有 1006mA·h/g 的电容量,同时库仑效率高于 99.5%。

3 结语与展望

硅改性酚醛树脂的研究方兴未艾,经过硅改性

的酚醛复合材料的形貌形态、热稳定性和机械性能都得到了不同程度的改善。但目前由于化石资源的枯竭和环境问题的加剧,越来越多的科研工作者致力于发展以生物质资源替代苯酚作为与醛类化合物反应的原料,如木质素、腰果酚、桐油、亚麻油、松香等,如何提高含硅化合物和生物质原料的相容性,使两者的协同作用发挥到最大化,既是科研工作者面临的机遇和挑战,也是酚醛树脂行业必然的发展趋势。

参考文献

- [1] 唐路林,李乃宁,吴培熙.高性能酚醛树脂及其应用技术[M].北京:化学工业出版社,2007:2-3.
- [2] 顾继友.胶粘剂与涂料[M].北京:中国林业出版社,1999:120.
- [3] 马灼明,李淑君,杨冬梅.酶解木质素的活化及用于酚醛树脂的制备[J].森林工程,2017,33(2):64-67.
- [4] 余刚.桐油改性酚醛树脂的研究[J].中国胶粘剂,1995,44(6):121-126.
- [5] 曹鹏,齐暑华,理莎莎,等.双马来酰亚胺改性酚醛树脂及其性能研究[J].中国胶粘剂,2011,20(12):16-19.
- [6] Liang B C, Li X Y, Hu L H, et al. Foaming resol resin modified with polyhydroxylated cardanol and its application to phenolic foams[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 80: 194-196.
- [7] 张均成,王婷,邱志明,等.纳米 SiO₂/Fe₃O₄ 磁性流体的制备及其性能表征[J].东北电力大学学报,2015,35(4):40-46.
- [8] 时金金,郭元茹,潘清江.以碱木质素胺盐为模板制备纳米二氧化钛及其光催化性能研究[J].森林工程,2015,31(3):54-56.
- [9] 张海丰,张鹏宇,赵贵龙,等.纳米二氧化钛的制备及其应用研究进展[J].东北电力大学学报,2014,34(2):52-56.
- [10] Haraguchi K, Usami Y, Yamamura K, et al. Morphological investigation of hybrid materials composed of phenolic resin and silica prepared by in situ polymerization[J]. Polymer, 1998, 39(25):6243-6250.
- [11] Haraguchi K, Usami Y, Ono Y. The preparation and characterization of hybrid materials composed of phenolic resin and silica[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(13):3337-3344.
- [12] Hernández-Padrón G, Lima R M, Nava R, et al. Preparation and characterization of SiO₂-functionalized phenolic resin hybrid materials[J]. Advances in Polymer Technology, 2002, 21(2):116-124.
- [13] Li S, Chen F H, Han Y, et al. Enhanced compatibility and morphology evolution of the hybrids involving phenolic resin

- and silicone intermediate[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 165: 25-33.
- [14] Wang F C, Zhao L, Fang W, et al. Synthesis and characterization of silicon carbide nanowires from lignin-phenolic resin and silicon powder with an in-situ formed molten salt as catalyst[J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30(3): 222-229.
- [15] Xu S C, Zhang N L, Yang J F, et al. Silicon carbide-based foams derived from foamed SiC-filled phenolic resin by reactive infiltration of silicon[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(13): 14760-14764.
- [16] Ma C C M, Lin J M, Chang W C, et al. Carbon/carbon nanocomposites derived from phenolic resin-silica hybrid cements: microstructure, physical and morphological properties[J]. *Carbon*, 2002, 40(7): 977-984.
- [17] 崔旭, 赵宝华, 张立博, 等. KH-560 修饰纳米 SiO_2 及其改性酚醛泡沫的制备和表征[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(11): 101-104.
- [18] 刘金虎, 柳翔, 赵宝华, 等. 正硅酸乙酯水解 SiO_2 改性酚醛泡沫的制备与表征[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(2): 108-110.
- [19] 孟令馨, 徐淑艳, 谢元仲. 纳米纤维素及纤维素衍生物在包装材料领域的应用[J]. *森林工程*, 2015, 31(5): 134-138.
- [20] Chiang C L, Ma C C M. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 83(2): 207-214.
- [21] Li S, Han Y, Chen F H, et al. The effect of structure on thermal stability and anti-oxidation mechanism of silicone modified phenolic resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 124: 68-76.
- [22] Zhang Y, Lee S, Yoonessi M, et al. Phenolic resin-trisilanol-phenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybrid nanocomposites: structure and properties[J]. *Polymer*, 2006, 47(9): 2984-2996.
- [23] Li Q, Chen L, Zhang J, et al. Enhanced mechanical properties, thermal stability of phenolic-formaldehyde foam/silica nanocomposites via in situ polymerization[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2016, 55(12): 2783-2793.
- [24] Periadurai T, Vijayakumar C T, Balasubramanian M. Thermal decomposition and flame retardant behaviour of SiO_2 -phenolic nanocomposite[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 89(2): 244-249.
- [25] Hernández-Padrón G, Rojas F, García-Garduno M, et al. Development of hybrid materials consisting of SiO_2 microparticles embedded in phenolic-formaldehydic resin polymer matrices[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 355(1/2): 338-347.
- [26] Li S, Chen F H, Zhang B X, et al. Structure and improved thermal stability of phenolic resin containing silicon and boron elements[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133: 321-329.
- [27] Li C, Wan J T, Pan Y T, et al. Sustainable, Biobased silicone with layered double hydroxide hybrid and their application in natural-fiber reinforced phenolic composites with enhanced performance[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016, 4(6): 3113-3121.
- [28] Li C, Ma Z Z, Zhang X W, et al. Silicone-modified phenolic resin: relationships between molecular structure and curing behavior[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 639: 53-65.
- [29] Lin C T, Lee H T, Chen J K. Preparation and properties of bisphenol-F based boron-phenolic resin/modified silicon nitride composites and their usage as binders for grinding wheels[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 330: 1-9.
- [30] Li X Y, Wang Z Z, Wu L X. Preparation of a silica nanospheres/graphene oxide hybrid and its application in phenolic foams with improved mechanical strengths, friability and flame retardancy[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(121): 99907-99913.
- [31] Bu Z Y, Hu J J, Li B G. Novel silicon-modified phenolic novolac resins: non-isothermal curing kinetics, and mechanical and thermal properties of their biofiber-reinforced composites[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 575(1): 244-253.
- [32] Li C, Fan H, Wang D Y, et al. Novel silicon-modified phenolic novolacs and their biofiber-reinforced composites: preparation, characterization and performance[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 87(9): 189-195.
- [33] Schutz M R, Sattler K, Deeken S, et al. Thermal decomposition and flame retardant behaviour of SiO_2 -phenolic nanocomposite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117: 2272-2277.
- [34] Wang M S, Fan L Z. Silicon/carbon nanocomposite pyrolyzed from phenolic resin as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244(4): 570-574.
- [35] Su M R, Wang Z X, Guo H J, et al. Silicon, flake graphite and phenolic resin-pyrolyzed carbon based Si/C composites as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24(6): 921-925.
- [36] Luo W, Wang Y X, Chou S L, et al. Critical thickness of phenolic resin-based carbon interfacial layer for improving long cycling stability of silicon nanoparticle anodes[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 255-264.

收稿日期: 2017-06-07

修稿日期: 2017-07-24