第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190620

纳米银复合的多孔生物质硅材料的制备及储锂性能

方 涛，高 帅，梁晓杜，李幼聪，张 霞，马 婷，廖丽霞

(东北林业大学化学化工与资源利用学院，哈尔滨 150040)

摘 要：以废弃的谷壳为原料，通过镁热还原−银镜反应法成功制备了多孔硅/银复合纳米材料，并研究其结构形貌及储锂性能。结果表明：采用谷壳为原料获得的硅/银复合材料为纳米多孔结构，其粒径约为 10~20 nm，纳米银的原位复合可显著提高电极的循环稳定性能、倍率性能和比容量。原位纳米银粒子复合后的 Si/Ag 电极 50 次循环后的容量依然能维持 750.4 mA·h/g，为石墨类碳材料容量的 2 倍以上，较生物质硅电极提高了 370.2 mA·h/g，采用 800 mA/g 的电流密度进行大电流充放电时，Si/Ag 电极表现出 618.3 mA·h/g 的可逆容量，远高于 Si 电极 380.2 mA·h/g 的容量。性能的改善缘于复合后本体材料较高的导电性和电极/电解液界面的优良性能。

关键词：硅；生物质；锂离子电池；谷壳；镁热还原−银镜反应法
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0551–07
网络出版时间：2020–01–14

Reversible Storage of Lithium in Porous Biomass Silicon Decorated Silver Nanoparticles

FANG Tao, *GAO Shuai*, *LIANG Xiaodu*, *LI Youcong, ZHANG Xia*, *MA Ting*, *LIAO Lixia*
(College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: A porous Si/Ag composite material derived by waste rice husk was synthesized *via* magnesiothermic reduction-silver mirror reaction. The structure, surface morphology and lithium storage performance were investigated. The results show that the particle sizes of obtained biomass silicon material with a porous structure are 10−20 nm, and the cycle performance, rate performance and specific capacity of the electrode all are improved by recombining silver nanoparticles. The capacity of electrode with the silver particles can retain 750.4 mA·h/g after 50 cycles, which is twice greater than that of graphite, and it is 370.2 mA·h/g greater than that of pure biomass silicon electrode. The biomass Si/Ag electrode exhibits the specific capacity of 618.3 mA·h/g at current density of 800 mA/g, which is higher than that of biomass silicon (380.2 mA·h/g), due to the higher conductivity of Si/Ag nanomaterial and excellent property of electrode/electrolyte interface.

Keywords: silicon; biomass; lithium ion battery; rice husk; magnesiothermic reduction-silver mirror reaction

锂离子电池由于具有放电电压平台稳定、轻便、无记忆效应、自放电率低等优点已经广泛应用于手机、笔记本电脑、摄像机等各种便携式电子器件中。然而，各种新兴的电动运输系统、储能系统等对锂离子电池的能量密度、功率密度、循环寿命等提出了更高的要求。目前商业化应用的锂离子电池负极材料为石墨类碳材料，其理论容量仅为 372 mA·h/g，难以满足高功率高能量储能装置的要求。

硅资源丰富，在地壳中储量第二，作为锂离子电池负极材料使用，具有高达 4 200 mA·h/g 的理论容量，且相对 Li/Li^+放电电位较低，被认为是具有较强应用前景的锂离子电池负极材料[1−2]。然而硅材料具有较弱的电子导电性，且在反复脱嵌锂过程中会发生巨大体积形变(大约 300%)，表现出较差的循环稳定性能[3]。将硅制备成纳米复合物，可以缓解循环过程中引起的材料粉化现象，从而增强材

收稿日期：2019–09–07。　修订日期：2019–11–30。
基金项目：国家自然科学基金(51602046)；中央高校基本科研业务费项目(2572018BC30)；黑龙江省博士后面上项目(LBH-Z14003，LBH-Z14014)；大学生创新项目(201810225469)。
第一作者：方 涛(1979—)，男，博士，副教授。
通信作者：廖丽霞(1979—)，女，博士，副教授。

Received date: 2019–09–07.　**Revised date:** 2019–11–30.
First author: FANG Tao (1979–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: nefuft@163.com
Correspondent author: LIAO Lixia (1979–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: lxliao1024@126.com

料的稳定性能。Si/C 复合材料的碳层可提供较大的缓冲空间，缓解硅纳米粒子的团聚，在一定程度上也能提高硅的导电性能，受到研究者们的广泛关注[4−5]。然而在高倍率下，碳层的导电性极其有限，电极的大倍率性能依然不尽人意，导电添加剂的引入可显著改善性能[6−7]。Chen 等[8]对硅纳米线进行了铜和碳的复合，并比较了电极的循环性能和倍率性能。当倍率在 0.05 C 和 0.1 C 时，前者的首次充放电容量明显低于后者，当倍率提升到 0.5 C 时，铜复合的纳米线与碳复合的首次可逆容量相当，但电极经历 50 次循环后，铜复合的硅纳米线表现出 1 750 mA·h/g 的可逆比容量，明显高于碳包覆的材料(1 504 mA·h/g)，且容量保持率也从 40.6%提升到 59.0%。铜包覆层表现出较高的循环稳定性能和倍率性能，缘于材料良好的导电性和电极结构的高稳定性。

常规纳米硅材料的制备过程中会用到有毒试剂或昂贵的前驱体或强酸，且制备方法涉及到硅前驱体的高温裂解或硅本体材料的激光剥蚀[9−12]，这些都会大幅度增加材料的生产成本，也不绿色环保。近年来，生物质材料受到了能源材料研究者们的普遍关注。稻谷是我国最主要的粮食作物之一，产量约占全国粮食总产量的一半。稻壳一般作为畜牧饲料载体或燃料。谷壳中 15%~20%的成分为 SiO_2，且含有大量由纤维素、半纤维素和木质素组成的大量碳水化合物，对原材料进行酸解处理后，易形成多孔结构，可为充放电过程中材料的体积膨胀提供缓冲空间。近几年来，关于废弃生物质可持续性能源材料也受到了研究者们的广泛关注，一般将其制备成生物质碳电极应用在锂离子电池[13−14]、钠离子电池[15]、太阳能电池[16]、超级电容器[17]中，利用其作为硅源的研究较少。

本研究以谷壳为硅源，采用酸解−镁热还原−HF 刻蚀法制备了多孔硅材料，并基于银镜反应对其进行银纳米粒子复合，制备硅电极，探究材料结构、形貌及电化学性能的关系。为废弃生物质材料的能源转化利用提供新思路和方法。

1 实验

1.1 材料制备

生物质纳米硅材料的合成：将洗干净的稻谷壳粉碎过 200 目筛(筛孔尺寸为 0.75 μm)，用 10%(质量分数)的 HCl 在 100 ℃酸化处理 2 h 以除去其中的金属阳离子，过滤、洗涤至中性后，将其置于 700 ℃马弗炉中裂解 3 h，获得白色的 SiO_2 粉末。将该粉末、镁粉和氯化钠按照 1:1:10 的质量比在手套箱中研磨后在氩气气氛，600 ℃反应 3 h，然后用浓度为 1 mol/L 的 HCl 除去反应中生成的 MgO，再采用质量分数为 5%的 HF 刻蚀残留的 SiO_2，最后用蒸馏水洗涤至中性，并于真空烘箱 60 ℃干燥 10 h，得到的土黄色产物即为纳米 Si 粉。

银硅复合材料的制备：向含有 0.018 5 g 的 $AgNO_3$ 溶液中滴加浓氨水至溶液呈透明状，调节其 pH 值为 10。加入 0.1 g 生物质纳米硅粉于上述溶液中，超声分散，并滴加 2% (质量分数)的甲醛 0.12 mL，搅拌 2 h，过滤洗涤溶液至中性，于真空烘箱中 60 ℃干燥 10 h，获得略带金属光泽的棕黄色产物，即为 Si/Ag 复合纳米材料。

1.2 结构和形貌表征

实验采用 X 射线衍射仪(D/max-rB 型，日本理学电子株式会社)对材料结构进行表征，采用扫描电子显微镜(S4700 型，日本 Hitachi 公司)和透射电子显微镜(H-7650 型，日本 Hitachi 公司)观察材料的表面形貌。采用吸附仪(ASAP 2010 型，美国 Micromeritics 公司)在液氮(77 K)条件下测定样品的 N_2 吸附−脱附等温曲线。

1.3 电化学性能测试

将活性物质(纳米 Si 粉或 Si/Ag 材料)、乙炔黑、丁苯橡胶(SBR)与羧甲基纤维素钠(CMC，SBR 与 CMC 质量比为 2:3)的混合物按 6:2:2 的质量比混合均匀，向其中添加适量蒸馏水调节黏稠度，并置于玛瑙研钵中研磨成均匀的浆料，将膏体涂覆于洁净的铜箔上，并置于真空烘箱中 120 ℃烘干，待其冷却至室温后取出，用切片机切成直径为 14 mm 的圆形极片，并用压片机将其压实后置于 80 ℃真空烘箱中烘干，即得到 Si 电极或 Si/Ag 电极。

将上述电极片、锂片分别作为工作电极和对电极，以含 1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC) (其体积比为 1:1)的溶液为电解液在充满氩气的手套箱中组装 2025 型扣式电池。

使用计算机控制的新威 BTS-510A 型充放电测试仪对扣式电池在 0.01~1.50 V 范围内以 50 mA/g 的电流密度进行充放电测试，并采用由 Si 电极或 Si/Ag 电极作为工作电极，金属锂片作为对电极和参比电极的三电极体系在上海辰华 CHI660E 型电化学工作站上进行循环伏安和交流阻抗测试分析。循环伏安的扫描范围 0.01~2.00 V，电化学阻抗测试(EIS)的振幅为 5 mV，频率范围为 0.01 Hz~0.10 MHz。

2　结果与讨论

2.1　材料表征

图 1 为制备所得 Si 及 Si/Ag 复合材料的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 1 可以看出，生物质 Si 的衍射峰与 Si 的标准谱(JCPDS 27-1402)完全吻合。在 2θ 为 28.4°、47.3°、56.1°、69.1°、76.4°和 88.0°处的衍射峰分别对应于 Si 的(111)、(220)、(311)、(400)、(331)和(422)晶面，峰形窄而尖锐，表明基于镁热还原法制备得到的硅具有较高的结晶度。在 Si/Ag 复合材料的 XRD 谱中，2θ为 38.1°、44.3°、64.4°、77.5°和 81.5°处的衍射峰分别出现了对应于银的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面，与银的标准谱(JCPDS 04-0783)一致。说明通过银镜反应将纳米银粒子成功地复合在生物质硅材料上。

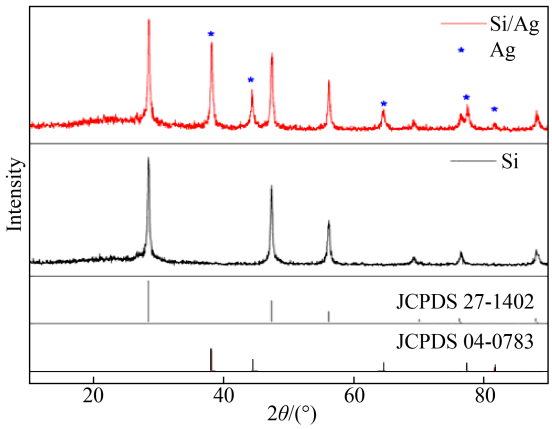
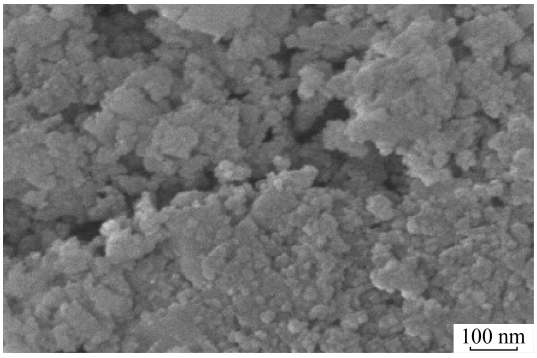


图 1　Si 及 Si/Ag 材料的 XRD 谱
Fig. 1　XRD spectra of Si and Si/Ag materials

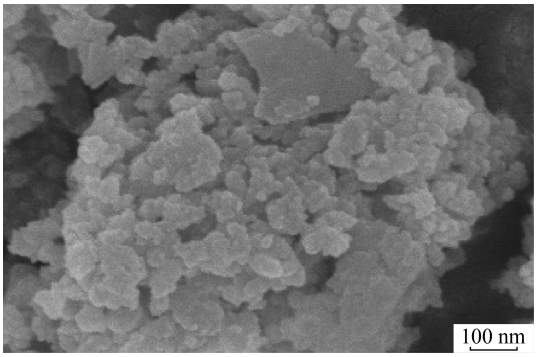
图 2 为材料微观形貌的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 2 可以看出，制备的 Si 和 Si/Ag 复合材料表面形貌基本相同，粒径约为 20~30 nm，且都存在一定程度的团聚现象。

图 3 为 Si 和 Si/Ag 材料形貌的透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)照片。从图 3 可以看出，纳米硅材料中出现了一些狭缝孔隙和晶面距离为 0.313 nm 的晶格条纹，孔隙缘于裂解碳有机物产生的 CO_2，其晶格条纹对应为硅的(111)晶面。采用银镜反应对生物质硅进行复合后，图 3d 中出现了晶面距离为 0.236 nm 的晶格条纹，对应为 Ag 的纳米球颗粒，表明采用银镜反应，纳米银粒子可原位地与纳米硅复合。

图 4 为 Si/Ag 材料的 N_2 吸附−脱附等温曲线和孔径分布曲线。由图 4a 可见，N_2 吸附−脱附等温曲线属于典型的 IV 型吸附等温线。曲线初始较为平缓，当相对压力 p/p_0 增大到 0.6 以上时，出现了 H3 型迟滞环，且在 0.9~1.0 间，曲线急速上升，这是介孔材料的典型特征，缘于介孔的毛细凝聚作用[18]。根据 BJH 模型，计算得到材料的比表面积为 105 m^2/g，平均孔径为 17.1 nm。从图 4b 的孔径分布曲线可以看出，材料孔径集中分布在 10~25 nm 间，该孔道可加快锂离子在本体材料中的脱嵌速率，同时也为材料在反复脱嵌锂过程中的体积膨胀提供了缓冲空间。



(a) Biomass Si

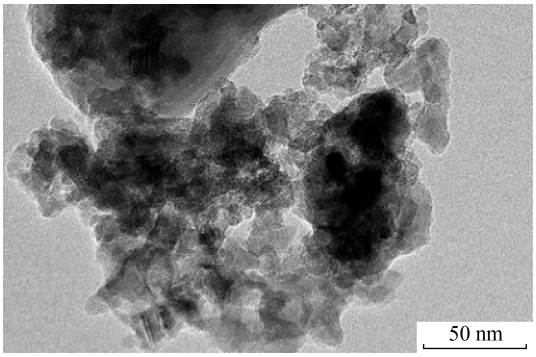


(b) Si/Ag

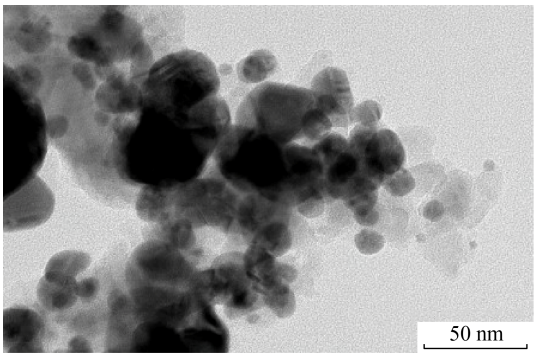
图 2　Si 和 Si/Ag 纳米材料的 SEM 照片
Fig. 2　SEM images of Si and Si/Ag materials

2.2　电化学测试及结果分析

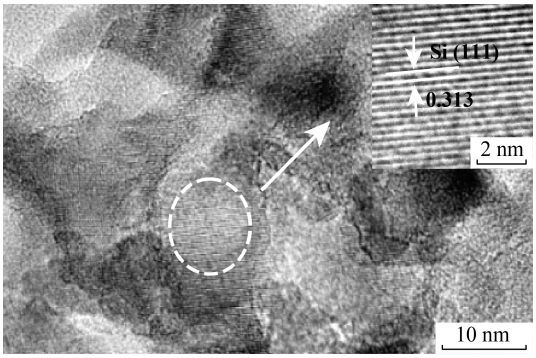
图 5a 为生物质 Si 和 Si/Ag 电极以 50 mA/g 电流密度进行恒流充放电的首次充放电曲线。由图 5a 可见，生物质硅电极的首次放电和充电比容量分别为 2 864.4 和 1 444.9 mA·h/g，较大的不可逆容量损失缘于电极/电解液界面形成固体电解质界面(SEI)膜时消耗了大量锂离子。采用纳米银粒子对生物质 Si 进行复合后首次放电和充电比容量分别增大到 2 992.7 和 1 871.9 mA·h/g。充电比容量提高了 427.0 mA·h/g，相应首次 Coulomb 效率也从 50.4%提高到 62.6%。



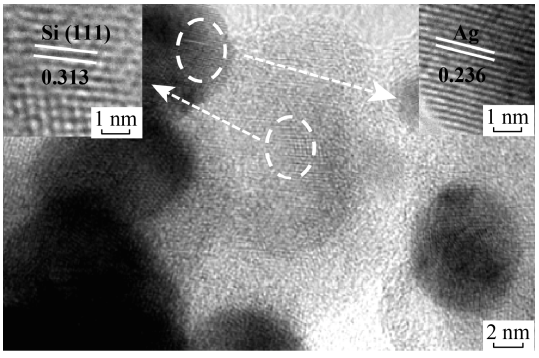
(a) TEM image of biomass Si



(b) TEM image of biomass Si/Ag



(c) HRTEM image of biomass Si

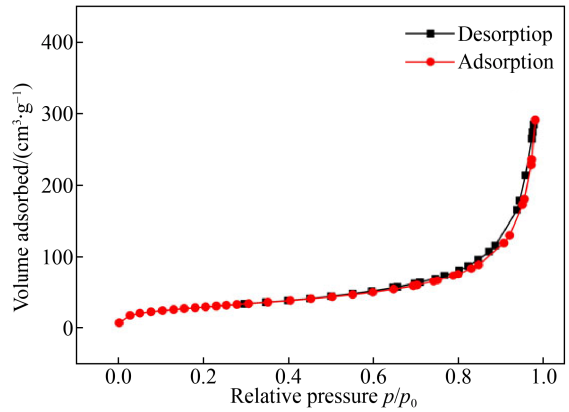


(d) HRTEM image of biomass Si/Ag

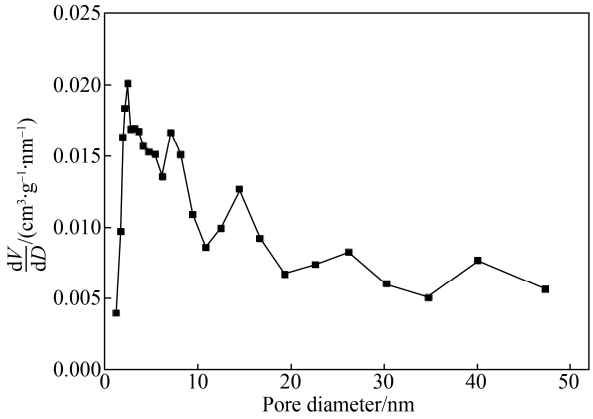
图 3 Si 和 Si/Ag 材料的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 3 TEM and high-resolution (HR) TEM images of Si and Si/Ag materials

为了研究银的复合对电极倍率性能的影响，对复合前后的电极分别在 50~800 mA/g 范围内进行倍率性能测试，结果如图 5b 所示。由图 5b 可



(a) N_2 adsorption−desorption isotherms of Si/Ag material



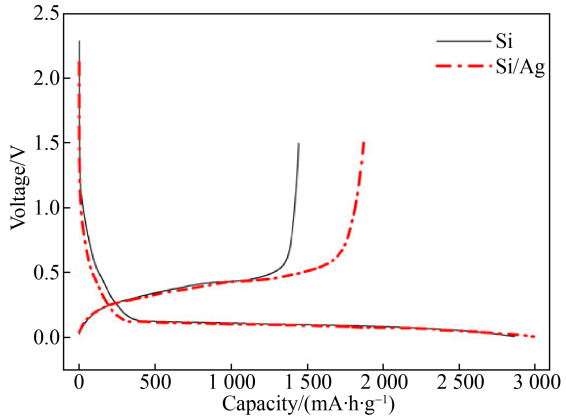
(b) Pore size distribution of Si/Ag material

图 4 Si/Ag 材料的 N_2 吸附−脱附曲线和孔径分布

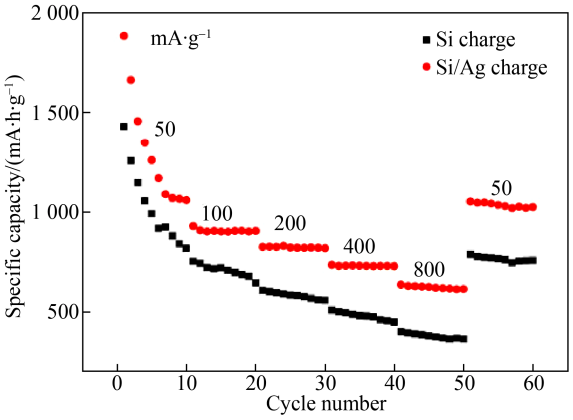
Fig. 4 N_2 adsorption−desorption isotherms and pore size distribution curve of Si/Ag materials

以看出，采用银复合后电极的容量明显高于纯生物质硅电极。随着电流密度的增大，电极极化作用增强，电极容量降低。当电流密度增大到 800 mA/g 时，Si/Ag 电极表现出 618.3 mA·h/g 的容量，远高于 Si 电极的容量(370.0 mA·h/g)，优于其它硅/碳复合材料[19−20]和 Si/Ag 复合材料[21]。这在很大程度上归因于银复合后的材料具有较高的导电性和材料的结构稳定性。当电流再回到 50 mA/g 时，Si/Ag 电极的容量基本能回到初始容量，表明银的复合增强了材料的结构稳定性能。

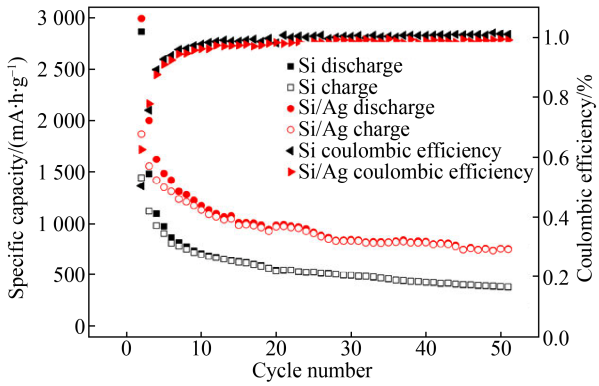
对复合前后的电极以 50 mA/g 电流密度循环了 50 次，其循环性能图如图 5c 所示。由图 5c 可见，随着循环次数的增加，电极容量发生衰减，这缘于不可逆形成 $Li_{13}Si_4$、$Li_{12}Si_7$ 引起了材料中硅的损耗[22]。50 次循环后 Si/Ag 电极的充电比容量为 750.4 mA·h/g，较未复合银纳米粒子的生物质硅电极提高了 370.2 mA·h/g(生物质硅电极为 380.2 mA·h/g)，其容量保持率也提高了 13.8%(从 26.3%提高到 40.1%)。



(a) Initial charge/discharge curves of Si and Si/Ag electrodes



(b) Rate performance of Si and Si/Ag electrodes

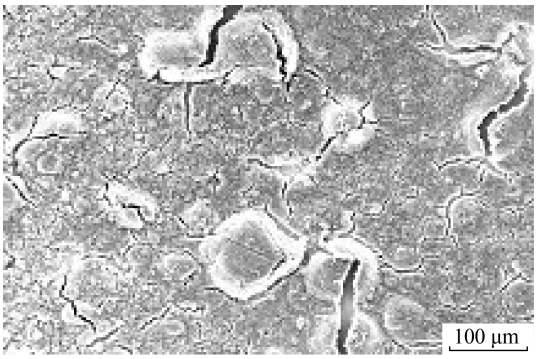


(c) Cycle performance of Si and Si/Ag electrodes

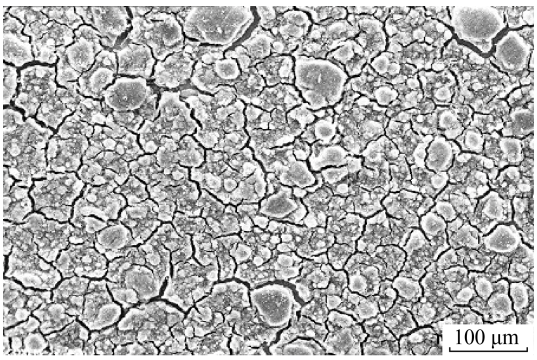
图 5　Si 及 Si/Ag 电极的充放电曲线、倍率性能和循环稳定性能

Fig. 5　Charge–discharge curves, cyclic performance and rate performances of Si and Si/Ag electrodes

图 6 为经历 50 次循环后 Si 及 Si/Ag 电极表面的 SEM 照片。从图 6 可以看出，循环后两电极表面均出现了裂缝，且生物质硅电极表面的沟壑尤为显著，材料颗粒间出现了较大的洞隙，该洞隙削弱了导电剂与活性物质间的接触能力，引起了电池容量的衰减。此外，可以看到极片表面覆盖了一层不太均匀致密的 SEI 膜，相对而言，硅/银电极表面裂缝较小，表面 SEI 膜较为均匀，表明银纳米粒子的存在可产生防止硅粒子粉化的机械应力[23]，对材料颗粒的粉化而遭破坏的导电网络起到一定的补偿作用，一定程度上减缓材料颗粒在充放电过程中体积变化造成的机械不稳定，从而有助于形成稳定的 SEI 膜[24]。



(a) Si electrode after 50 cycles



(b) Si/Ag electrode after 50 cycles

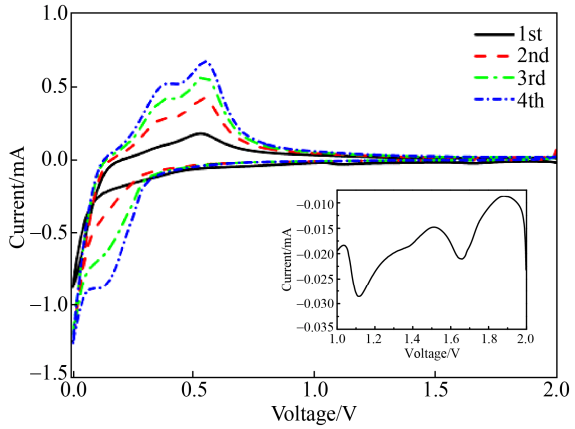
图 6　循环 50 次后 Si 及 Si/Ag 电极表面的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of Si and Si/Ag electrodes after 50 cycles

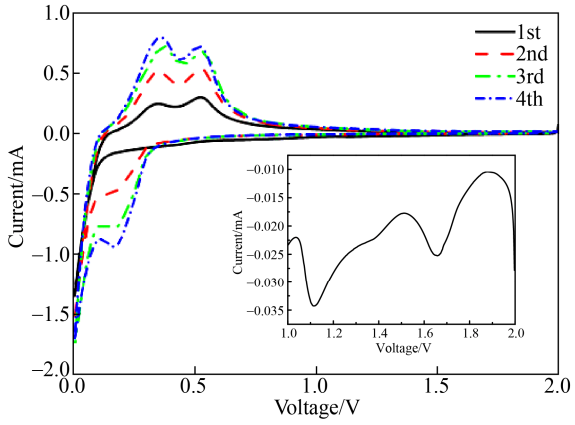
为进一步研究硅银复合对电极性能的影响，对生物质 Si 及 Si/Ag 电极进行了循环伏安(CV)性能测试，如图 7a 和图 7b 所示。图 7b 中没有出现银的嵌锂峰，表明银纳米粒子未参与锂离子的脱嵌。首次负向扫描在 1.2 和 1.6 V 附近出现了 2 个小峰(图 7b 内插图)，对应为 SEI 膜的形成峰，随后在 0.2 V 附近出现了 1 个宽峰，为硅嵌入锂中形成 Li_xSi 合金的峰。正向扫描过程中，在 0.35 和 0.52 V 处出现了 2 个宽峰，为硅的脱锂峰，与文献[7]报道一致。随着扫描次数的增加，嵌锂和脱锂峰的峰电流强度均逐渐增大，缘于晶态硅不断活化。复合纳米银后电极的峰电流均高于纯生物质硅电极，表明银的复合可增强电极的动力学行为。

图 8 为电极的交流阻抗谱，图谱由高频区域内的 SEI 膜及电极作用阻抗 $R_{sei+int}$、中频区域的电荷

转移阻抗 R_{ct} 和低频区域的斜线 Warburg 扩散阻抗组成。从图 8 可以看出，采用纳米银粒子复合后材料的阻抗显著降低。为进一步分析具体的阻抗值，采用等效电路进行阻抗拟合，拟合结果如图 8 所示。复合银纳米粒子后电极的 $R_{sei+int}$ 由 450.1 Ω 降到 21.7 Ω，R_{ct} 由 589.8 Ω 降到 434.4 Ω 的。Ag 纳米粒子的引入，显著提高了材料的导电性能和电极/电解液界面 SEI 膜的粒子导电性能，增强了锂离子和电子在电极/电解液界面上的传输速率。



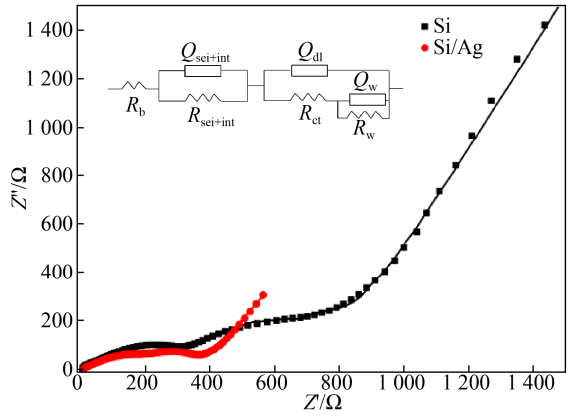
(a) Si electrode



(b) Si/Ag electrode

图 7 Si 和 Si/Ag 电极的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammogram (CV) curves of Si and Si/Ag electrodes



R_b—Bulk resistance of materials; $Q_{sei+int}$—Constant phase elements of solid electrolyte interface (SEI) film and interaction; $R_{sei+int}$—Resistance of SEI film and interaction; Q_{dl}—Double layer capacitance; R_{ct}—Charge transfer resistance; Q_w—Constant phase elements of Warburg diffusion; R_w—Warburg diffusion resistance.

图 8 Si 及 Si/Ag 电极的交流阻抗谱

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of Si and Si/Ag electrodes

3 结论

以废弃稻谷壳为原料基于镁热还原−银镜反应法制备了 Si/Ag 复合材料，对材料的结构形貌及电化学性能研究表明：获得的生物质硅材料为纳米多孔结构，基于银镜反应可将纳米 Ag 粒子与纳米 Si 进行原位复合，显著增强材料的导电性能，提高锂离子和电子在电极/电解液界面上的传输能力，进而改善材料的循环稳定性能和大电流充放电性能。生物质 Si/Ag 电极经历 50 次循环后，其充电容量依然能维持 750.4 mA·h/g，为石墨类碳材料容量的 2 倍以上，在 800 mA/g 电流密度下进行充放电时，可逆容量达到 618.3 mA·h/g。

参考文献:

[1] LIN L D, XU X N, CHU C X, et al. Mesoporous amorphous silicon: A simple synthesis of a high-rate and long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Edit, 2016, 55(45): 14063–14066.

[2] LIU N, WU H, MCDOWELL M T, et al. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. Nano Lett, 2012, 12(6): 3315–3321.

[3] CHOI S, KWON T W, COSKUN A, et al. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries[J]. Science, 2017, 357: 279–283.

[4] 肖思, 谢旭佳, 谢雍基, 等. 锂离子电池硅/石墨烯负极材料的电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1–8.
XIAO Si, XIE Xujia, XIE Yongji, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1–8.

[5] MU T S, ZUO P J, LOU S F, et al. A three-dimensional silicon/nitrogen-doped graphitized carbon composite as high-performance anode material for lithium ion batteries[J]. J Alloy Compd, 2019, 777: 190–197.

[6] YU Y, GU L, ZHU C B, et al. Reversible storage of lithium in silver-coated three-dimensional macroporous silicon[J]. Adv Mater, 2010, 22(20): 2247–2250.

[7] YIN S S, JI Q, ZUO X X, et al. Silicon lithium-ion battery anode with enhanced performance: Multiple effects of silver nanoparticles[J]. J Mater Sci Technol, 2018, 34(10): 1902–1911.

[8] CHEN H X, XIAO Y, WANG L, et al. Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2011, 196(16): 6657–6662.

[9] MAGASINSKI A, DIXON P, HERTZBERG B. et al.

High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach[J]. Nat Mater, 2010, 9(4): 353–358.

[10] ZHU X Y, CHEN H, WANG Y, et al. Growth of silicon/carbon microrods on graphite microspheres as improved anodes for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(14): 4483–4489.

[11] KIM J S, PFLEGING W, KOHLER R, et al. Three-dimensional silicon/carbon core–shell electrode as an anode material for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 279: 13–20.

[12] LUO X, ZHANG H J, PAN W, et al. SiO_x nanodandelion by laser ablation for anode of lithium-ion battery[J]. Small, 2015, 11(45): 6009–6012.

[13] FROMM O, HECKMANN A, RODEHORST U C, et al. Carbons from biomass precursors as anode materials for lithium ion batteries: New insights into carbonization and graphitization behavior and into their correlation to electrochemical performance[J]. Carbon, 2018, 128: 147–163.

[14] SANKAR S, SARAVANAN S, AHMED A T A, et al. Spherical activated-carbon nanoparticles derived from biomass green tea wastes for anode material of lithium-ion battery[J]. Mater Lett, 2019, 240: 189–192.

[15] TIAN W F, WANG L, HUO K, et al. Red phosphorus filled biomass carbon as high-capacity and long-life anode for sodium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 430: 60–66.

[16] BUTT M T Z, PREUSS K, TITIRICI M M, et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon aerogel counter electrodes for dye sensitized solar cells[J]. Materials, 2018, 11(7): 1171–1181.

[17] ZHANG G X, CHEN Y M, CHEN Y G, et al. Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors[J]. Mater Res Bull, 2018, 102: 391–398.

[18] SHANG T X, REN R Q, ZHU Y, et al. Oxygen- and nitrogen-co-doped activated carbon from waste particleboard for potential application in high-performance capacitance[J]. Electrochim Acta, 2015, 163: 32–40.

[19] HUANG X K, SUI X Y, YANG H, et al. HF-free synthesis of Si/C yolk/shell anodes for lithium-ion batteries[J]. J. Mater Chem A, 2018, 6: 2593–2599.

[20] 王洁, 张健, 于样, 等. 碳化芦苇叶直接制备高性能 Si/C 锂离子电池负极试验[J]. 林业工程学报, 2019, 4(5): 84–91.
WANG Jie, ZHANG Jian, YU Yang, et al. J For Eng (in Chinese), 2019, 4(5): 84–91.

[21] 崔涛, 王要武, 尚玉明, 等. 锂离子电池 Si/Ag 复合材料的制备及性能研究[C]//第 30 届全国化学与物理电源学术年会, 上海, 2003: 264–266.
CUI Tao, WANG Yaowu, SHANG Yuming, et al. Preparation of Si/Ag composite as anode materials for lithium ion batteries[C]//30th China Chemical and Physical Power Academic Conference, Shanghai, China, 2003: 264–266.

[22] 张瑞, 姜训勇. 金属硅的储锂性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 159–164.
ZHANG Rui, JIANG Xunyong. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(2): 159–164.

[23] 杨学林, 温兆银, 张露露, 等. 基于银镜反应的硅/银复合负极材料的制备及其表征[J]. 无机化学学报, 2007, 23(12): 2054–2058.
YANG Xuelin, WEN Zhaoying, ZHANG Lulu, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2007, 23(12): 2054–2058.

[24] KIM C, JUNG J W, YOON K R, et al. A high-capacity and long-cycle-life lithium-ion battery anode architecture: Silver nanoparticle-decorated SnO_2/NiO nanotubes[J]. ACS Nano, 2016, 10: 11317–11326.