第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210050

TiO_2 改性 SiO 材料的制备及储锂性能

张美霞，徐亚彬，易　丽，江海湖，梁　逵

(湖南大学材料科学与工程学院，长沙 410082)

摘　要：通过溶胶–凝胶和高温固相法制备了 SiO@TiO_2/C 复合材料。结果表明：由于 TiO_2 对界面稳定性及锂离子扩散过程的促进作用，SiO@TiO_2/C 材料拥有优良的循环和倍率性能。在 1 A/g 的电流密度下循环 150 次，材料表现出 710 mA·h/g 的比容量；在 4 A/g 的高电流密度下可逆比容量仍能达到 430 mA·h/g。

关键词：氧化亚硅；碳；二氧化钛；负极材料；锂离子电池
中图分类号：TB333　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2115–08
网络出版时间：2021–09–03



Preparation and Lithium Storage Properties of TiO_2 Modified SiO Materials

ZHANG Meixia, *XU Yabin*, *YI Li*, *JIANG Haihu*, *LIANG Kui*
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A SiO@TiO_2/C composite was synthesized by a sol–gel method and a subsequent high-temperature solid-phase method. The results show that SiO@TiO_2/C material exhibits an excellent cycling and rating performance due to the promotion of TiO_2 on the interface stability and lithium-ion diffusion process. A high specific capacity of 710 mA·h/g is achieved after 150 cycles at a current density of 1 A/g, and the reversible capacity is 430 mA·h/g at a high current density of 4 A/g.

Keywords: silicon monoxide; carbon; titanium dioxide; anode material; lithium-ion batteries

伴随能源需求的增长，开发高能量密度和高功率密度锂离子电池已成为储能领域中的焦点问题[1–2]，其中，负极材料的发展对锂离子电池能量密度的提升有着至关重要的作用。硅(Si)具有高的理论比容量(~4 200 mA·h/g)和合适的锂化电位(~0.4 V)，一度成为替代商用石墨的热门负极材料。然而，Si 的低本征电导率和大体积效应(>300%)严重限制了其商业化发展[3–4]。作为硅的氧化物，氧化亚硅(SiO)由于较高的理论比容量和比 Si 小的体积膨胀，成为了负极优选材料。但是，SiO 同样存在体积膨胀和导电性差等问题。在充放电过程中，SiO 的体积膨胀不可避免地会造成电极结构和固体电解质界面(SEI)膜的不稳定，易导致活性颗粒的破裂和电极材料与集流体的分离，且不利于电子及离子的传输，最终导致 SiO 电极的电化学性能恶化[5–6]。

针对上述问题，研究人员提出了多种方法来提高 SiO 负极材料的电化学性能，其中，电极表面合理的包覆层设计被认为是有效的方法[7–8]。这主要是因为包覆层可有效地避免电极与电解液的直接接触，促进 SEI 膜的稳定形成，从而提高电极结构及界面的稳定性。碳材料通常具备优良的导电性和小的体积效应，被广泛用做锂离子电池的电极材料的包覆层[9–10]。例如，Zhang 等[11]利用聚苯胺碳化得到的无定型碳和石墨协同缓冲 SiO 的体积变化，并构建良好的导电网络，获得的 SiO/石墨/C 复合材料表现出优良的储锂性能，在 0.2 C 循环 100 次后可逆比容量为 540 mA·h/g。Feng 等[12]用金属有机框架化合物作为碳源包覆于 SiO 表面，所得复合材料的

收稿日期：2021–01–18。　修订日期：2021–02–18。
第一作者：张美霞(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：梁　逵(1969—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–01–18.　**Revised date:** 2021–02–18.
First author: ZHANG Meixia (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 761634591@qq.com
Correspondent author: LIANG Kui (1969–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: liangkui363@163.com

倍率和循环性能较纯 SiO 材料均有所提高，在 2 A/g 的高电流密度下可逆比容量为 171 mA·h/g，约为 SiO 可逆比容量的 2 倍。然而，碳包覆层缓冲应力的能力有限且离子扩散性能较差[13–14]，导致材料的电化学性能仍不能满足实际所需，因此寻找其他途径进一步提高材料性能是有必要的，如构建混合包覆层[15–16]。众所周知，二氧化钛(TiO_2)在充放电过程中表现出出色的结构稳定性，可用作包覆材料来提高电极材料的循环稳定性。此外，TiO_2 具有一定的脱/嵌锂活性，有利于改善锂离子扩散能力，并提高电极材料的倍率性能[17–18]。

本工作结合 TiO_2 与碳材料共同对 SiO 进行改性，得到了 SiO@TiO_2/C 复合材料，并借助结构表征和电化学性能测试手段对复合材料的性能进行表征。结果表明，SiO@TiO_2/C 电极的电化学性能较 SiO@C 电极有了较大的提升。同时，通过对复合材料循环前后的形貌以及锂离子扩散动力学的分析，证明了 TiO_2 能有效维持电极本体结构和界面的稳定性，提高锂离子扩散速率，从而改善 SiO@TiO_2/C 复合材料的循环稳定性和倍率性能。

1 实验

1.1 原料

SiO(沛县日进文硅品材料有限公司)，平均粒径 D_{50}=5 μm。钛酸四丁酯和一水合柠檬酸均为分析纯试剂，均购自国药集团。所有实验药品使用前未做进一步处理。

1.2 样品制备

首先，对 SiO 原料进行预处理：量取 0.4 mL 的钛酸四丁酯溶液溶于乙醇溶剂中，搅拌 30 min 后加入 2 g SiO，再次搅拌 12 h，得到 SiO@TiO_2 前驱体。然后称取一定比例的柠檬酸，溶于含有 25 mL 超纯水和 75 mL 乙醇的混合溶液中，搅拌均匀后加入 SiO@TiO_2 前驱体，70 ℃水浴加热并搅拌至溶剂挥发。最后，将装有样品的坩埚转移至管式炉中，在 N_2 气氛 700 ℃煅烧 4 h，得到反应产物 SiO@TiO_2/C。

为了对比，在不添加钛酸四丁酯的情况下，按照上述步骤制备了不含 TiO_2 的复合材料，记为样品 SiO@C。

1.3 结构表征

采用日本理学公司的 Rigaku MiniFlex 600 型的 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相结构表征。通过德国 WITec 公司的 Alpha-300R 型 Raman 光谱仪对样品的化学结构进行表征。采用德国耐驰公司 STA 449 F 5 型热重分析仪分析样品中的含碳量。利用捷克 Tescan 公司的 Maia3 型扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)检测样品的表面形貌和元素分布。

1.4 电化学表征

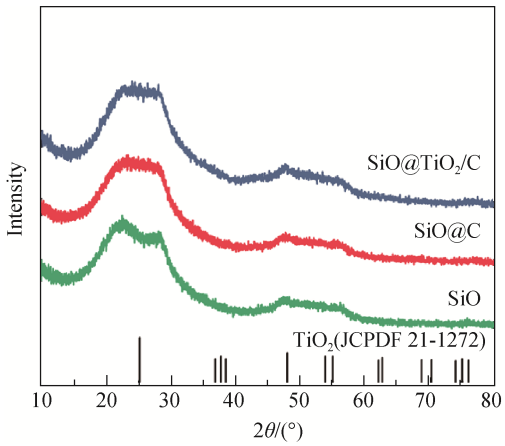
以去离子水为溶剂，将复合材料、海藻酸钠和导电炭黑按照 6:2:2 的质量比制成浆料并搅拌 3 h。将搅匀的浆料涂覆于铜箔上，于 80 ℃真空干燥 24 h，烘干后取出，再用切片机裁成直径为 14 mm 的极片，并放至手套箱。活性物质的负载量为 0.58~0.70 mg/cm^2。在手套箱内，以极片为正极，金属锂片为负极，隔膜为 Celgard 2 400，1 mol/L 的 $LiPF_6$/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸甲乙酯(EMC)+碳酸二甲酯(DMC)+10%(质量分数)氟代碳酸乙烯酯(FEC)为电解液，制成 CR2032 型扣式半电池。

采用广东深圳市新威尔电子有限公司的 CT-3008 型电池测试系统在 28 ℃的恒温条件下对扣式电池进行恒流充放电循环测试，测试电压区间为 0.05~2.00 V。通过上海辰华仪器有限公司的 CHI604E 型电化学工作站测量循环伏安(CV)曲线，电压区间为 0.05~2.00 V，测试温度为 25 ℃。通过电化学工作站测量电化学阻抗谱(EIS)，频率范围为 0.01 Hz~100.00 kHz，振幅为 5 mV。

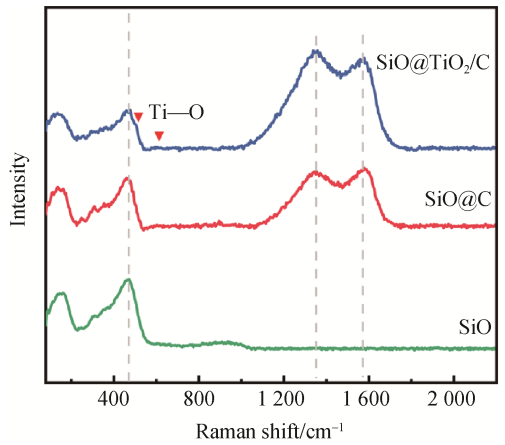
2 结果与讨论

2.1 结构和形貌分析

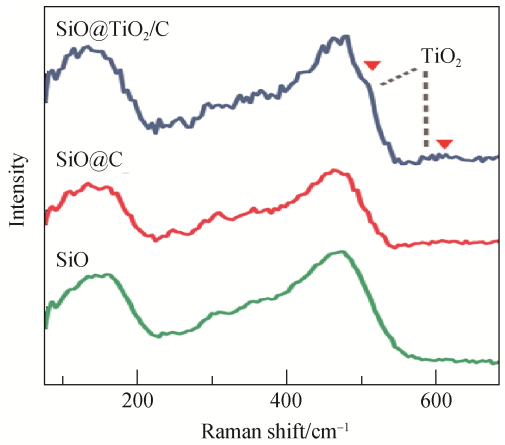
图 1a 为样品 SiO、样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 的 XRD 谱。所有样品在 20°~30°范围内均出现 1 个宽峰，属于非晶态 SiO 的特征峰[19]。样品 SiO@C 谱中未观察到石墨的特征峰，且由于 TiO_2 含量较低且其峰强较弱，在样品 SiO@TiO_2/C 的谱中也未明显观察到 TiO_2 的特征峰。为此，利用 Raman 光谱仪对样品的物相进行进一步测试分析，如图 1b 所示。由图 1b 可见，3 个样品在 480 cm^{-1} 附近出现衍射峰，对应于 SiO 的特征峰。样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 在 1 350 cm^{-1} 和 1 580 cm^{-1} 位置有明显宽峰，对应于无定形碳的 D 峰和 G 峰[20]，说明有机碳源(柠檬酸)经高温煅烧后转变成了无定型碳。同时，从 Raman 光谱局部放大图(图 1c)可见，样品 SiO@TiO_2/C 在 516 cm^{-1} 和 607 cm^{-1} 附近有额外的小峰出现，而其他 2 个样品中未检测到该峰，证明了 TiO_2 的存在[21]。



(a) XRD patterns



(b) Raman spectra



(c) Partial-enlarged Raman spectra of Fig.1(b)

图 1　样品 SiO、样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 的 XRD 谱和 Raman 光谱

Fig. 1　XRD patterns and Raman spectra of SiO, SiO@C and SiO@TiO_2/C samples

为进一步了解样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 中碳的含量，对 2 个样品进行了热重(TG)分析，如图 2 所示。由于碳材料的高温氧化，2 个样品分别在 480~720 ℃和 350~600 ℃的温度范围内出现质量急剧下降。通过计算可得到相应样品中碳的质量分数，分别为 18.22%和 16.63%，两者的碳含量相近，可见 TiO_2 未对碳的含量产生较大影响，且通过进一步计算可得 TiO_2 的含量为 3.72%。

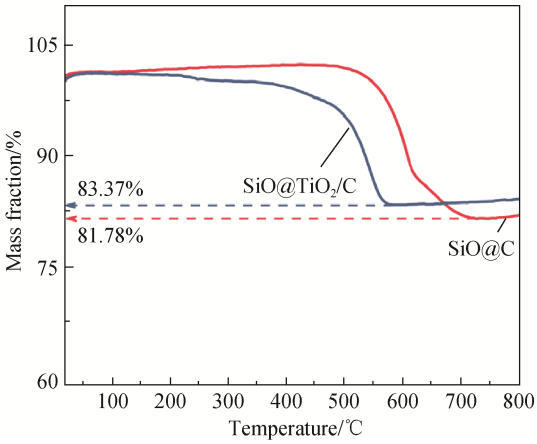


图 2　样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 的热重曲线

Fig. 2　Thermogravimetry plots of SiO@C and SiO@TiO_2/C samples

图 3a~图 3c 为样品 SiO、样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 的 SEM 照片。SiO 颗粒为不规则块状结构，粒径约为 5 μm。经过碳或 TiO_2 处理后，颗粒仍保持块状结构，说明该过程对材料形貌的影响较小，其中，样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 颗粒表面可观察到游离的片状结构物质存在，为高温烧结后的碳层，该包覆层是通过柠檬酸的高温热解得到，这一过程可能会导致碳包覆层出现分布不均的状况[22]。同时通过 EDS 对样品 SiO@TiO_2/C 的元素分布状态进行分析，如图 3d 所示。由图 3d 可见，主要元素(包括 Si、O、C、Ti)在颗粒中均匀分布，进一步证明了 SiO@TiO_2/C 复合材料中 C 和 TiO_2 的存在。

2.2　电化学性能测试

为探究样品 SiO@TiO_2/C 的电化学行为，在 0.05~2.00 V 电压内以 0.05 mV/s 的扫描速率对扣式电池进行 CV 测试，其对应曲线如图 4a 所示。在首次放电过程中，于 1.2 V 附近出现明显的宽还原峰，且该峰在随后的充放电循环中消失，对应于电极和电解液间的不可逆反应[23]。当电位低于 0.3 V 时，出现还原峰，归属于 SiO 的嵌锂行为[12]，对应的反应式如式(1)~式(3)，其中，生成的氧化锂(Li_2O)和硅酸锂(Li_xSiO_y)具有电化学惰性，在后续充放电过程中可作为缓冲物质以缓解电极材料的体积膨胀。随着循环的进行，其氧化还原峰逐渐增强，是循环期间电极材料活化作用的结果[24]。另外，从图 4a 中插图可见，在 1.5 V 附近出现了 1 个弱还原峰，对应

于 TiO_2 的锂化反应[25]，见式(4)。由于电极的充放电电压范围为 0.05~2.00 V，因此，TiO_2 在后续充放电过程中以嵌锂态的形式存在，且嵌锂态物质 Li_nTiO_2 ($0<n\leqslant 1$)为锂离子良导体[26]，有利于提高锂离子扩散速率，进而减小电极极化，促进后续反应的进行。

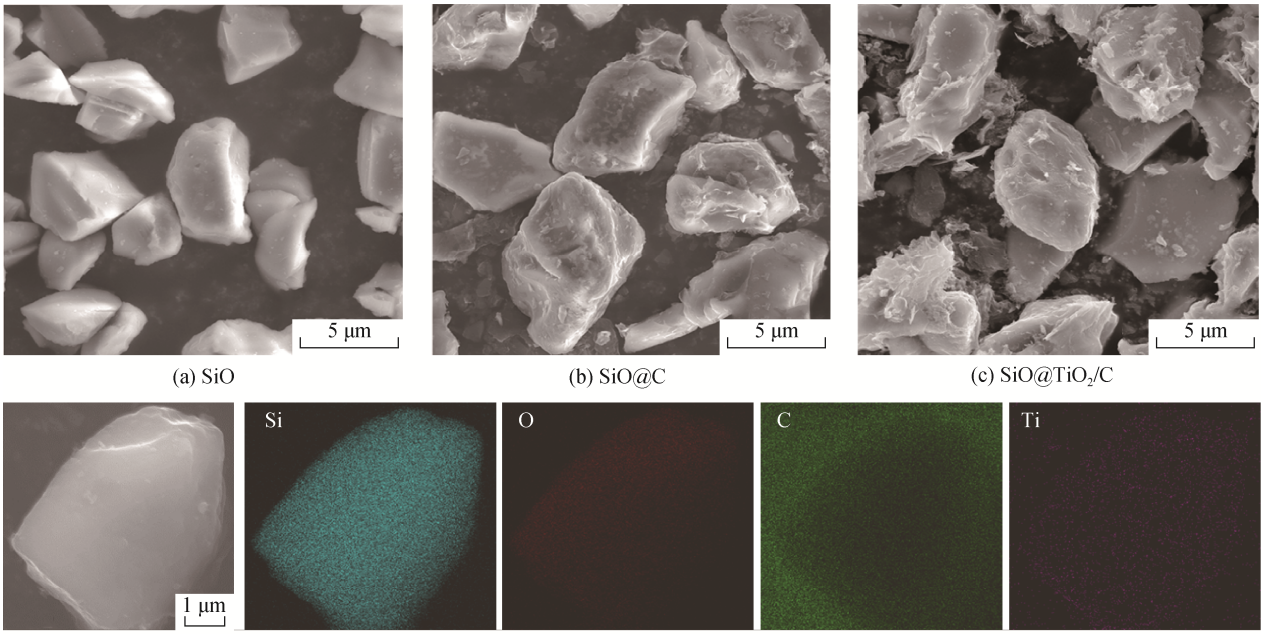


图 3　样品 SiO、样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 的 SEM 照片和样品 SiO@TiO_2/C 的元素分布

Fig. 3　SEM images of SiO, SiO@C and SiO@TiO_2/C samples and elemental mapping of SiO@TiO_2/C sample

$$SiO+2Li^++2e^-\rightarrow Si+Li_2O \quad (1)$$

$$ySiO+xLi^++xe^-\rightarrow (y-1)Si+Li_xSiO_y \quad (2)$$

$$Si+xLi^++xe^-\leftrightarrow Li_xSi \quad (3)$$

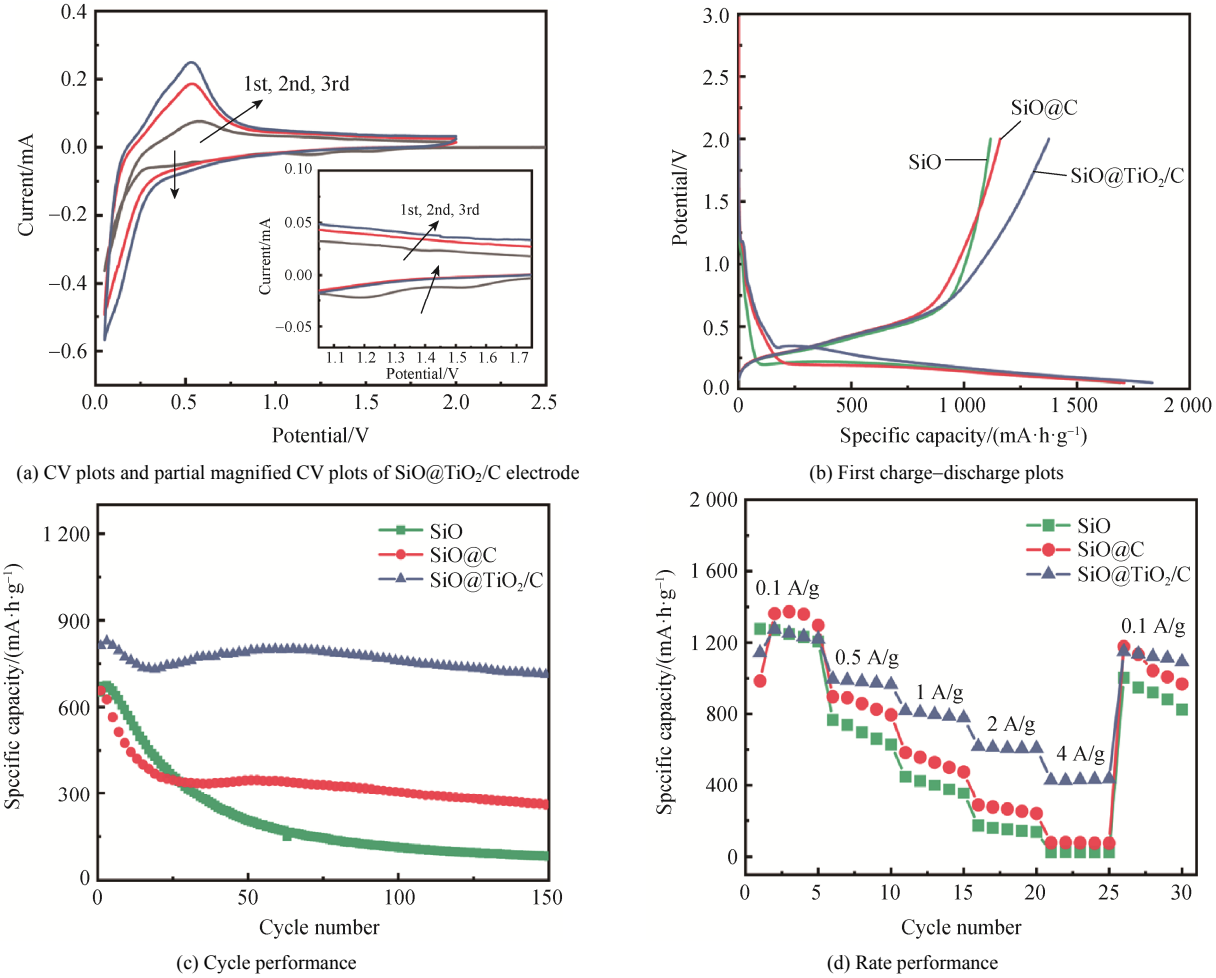
$$TiO_2+nLi^++ne^-\rightarrow Li_nTiO_2 \quad (0<n\leqslant 1) \quad (4)$$

基于电极材料首次充放电曲线(图 4b)对比分析电化学性能。由图 4b 可见，3 个样品在低于 0.6 V 的电位处均出现了较长的充放电电压平台，归因于 SiO 材料的脱/嵌锂行为[23]，与 CV 曲线表现一致，且可逆比容量主要来源于该平台区域。样品 SiO、样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 电极的首次充电比容量分别为 1 117、1 159 mA·h/g 和 1 376 mA·h/g，首次 Coulombic 效率分别为 66%、68%和 75%。相对于样品 SiO 电极，经 C 或 TiO_2/C 包覆的样品首次 Coulombic 效率均有所提高，这是由于外壳层避免了活性物质与电解液的直接接触，提高了 SiO 材料的结构稳定性，减少了电解液的不可逆损耗。同时，TiO_2 的引入有利于进一步增强电极界面稳定性，从而促进稳定 SEI 的形成，并减少首次不可逆容量的消耗，提高 SiO@TiO_2/C 负极材料的首次 Coulombic 效率。

图 4c 为样品 SiO、样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 3 个电极的循环性能，借此进一步表征电极材料的循环稳定性。对于样品 SiO 电极，其可逆比容量衰减严重，经 150 次循环后，比容量仅剩 82 mA·h/g，保持率为 13%，其主要原因是由于体积膨胀导致活性颗粒在脱/嵌锂过程中不断开裂、粉化以及电极表面 SEI 膜的重复裂解–形成[27]。循环充放电 150 次后，样品 SiO@C 电极比容量为 258 mA·h/g，容量保持率为 39%，比容量较样品 SiO 电极提升了 215%，归结为碳包覆层对 SiO 体积效应的缓冲作用。经 TiO_2 进一步修饰的样品 SiO@TiO_2/C 电极在循环 150 次后，比容量为 710 mA·h/g，容量保持率达到 87%，性能较 SiO@C 电极有了进一步的提升，这是由于在碳的改善作用下，体积变化很小的 TiO_2 能进一步优化材料的结构稳定性，使样品 SiO@TiO_2/C 电极材料获得优良的循环稳定性。

此外，对比 3 个电极在不同电流密度的倍率特性(图 4d)可发现，样品 SiO 电极表现出最差的倍率性能，主要由于 SiO 材料本征导电率低，随电流密度的增大，其极化作用更加明显。相比之下，样品 SiO@TiO_2/C 表现出更为优良的倍率性能。在电流

密度为 0.1、0.5、1.0 A/g 和 2.0 A/g 时，样品 SiO@TiO_2/C 电极对应的充电比容量分别为 1 224、980、798 mA·h/g 和 610 mA·h/g，甚至在 4.0 A/g 的高电流密度条件下仍能达到 430 mA·h/g 的比容量，远高于其他 2 个电极材料。此外，当回到最初 0.1 A/g 的电流密度时，经过高电流密度循环后的电极仍能获得 1 123 mA·h/g 的高比容量，约为初始比容量的 91.7%，说明样品 SiO@TiO_2/C 具有较好的可逆性。这主要归因于 TiO_2 的嵌锂化合物 Li_nTiO_2 对电极材料锂离子扩散能力的改善作用。



(a) CV plots and partial magnified CV plots of SiO@TiO_2/C electrode　(b) First charge–discharge plots

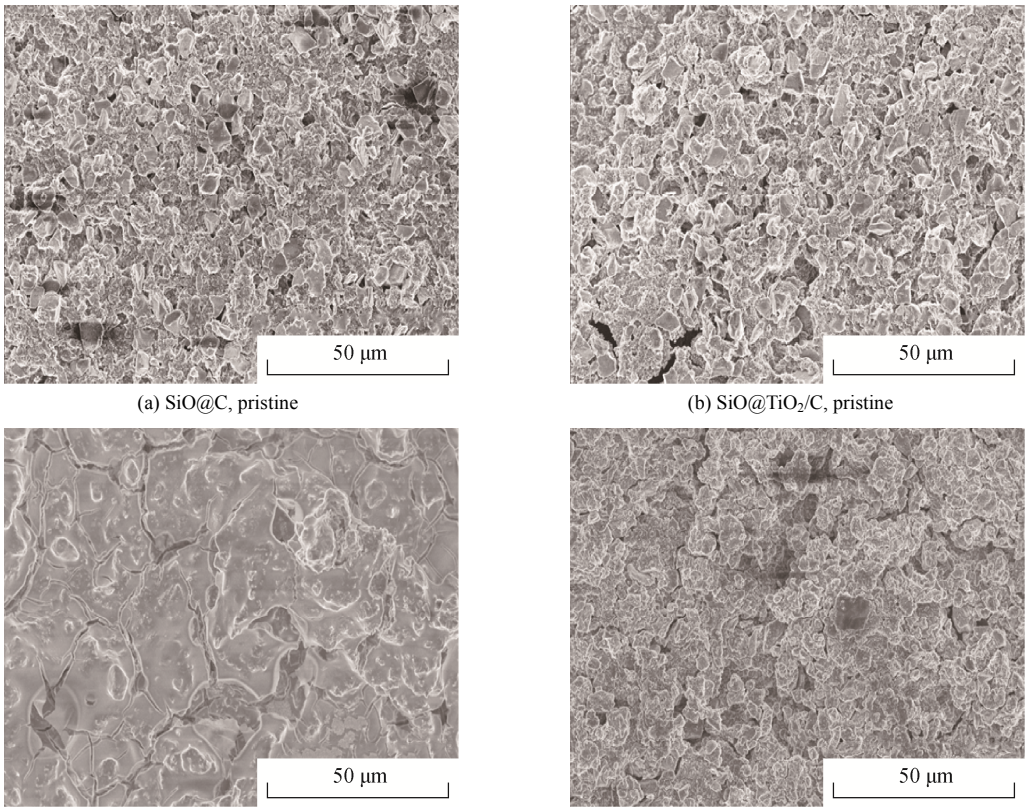
(c) Cycle performance　(d) Rate performance

图 4　SiO、SiO@C 和 SiO@TiO_2/C 电极的电化学性能

Fig. 4　Electrochemical performances of SiO, SiO@C and SiO@TiO_2/C electrodes

为更为直观地评估复合材料在循环过程中微观形貌的变化，可通过分析其循环前后的 SEM 照片。SiO@C 电极循环前(图 5a)的颗粒分布均匀，循环后(图 5c)出现了明显的团聚现象，且其电极表面存在许多裂纹，说明经过循环后，整体结构受到了严重破坏，造成了较差的循环性能。由图 5b 和图 5d 可见，循环充放电 150 次后，样品 SiO@TiO_2/C 电极表面的裂纹和团聚现象较样品 SiO@C 电极有明显的改善，表明样品 SiO@TiO_2/C 电极在循环过程中能更好地维持其形貌结构，这与该材料表现出的优良循环稳定性一致。同时，对样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 循环 150 圈前后的电极横截面的变化进行了对比(图 6)。样品 SiO@C 电极厚度从初始状态的 13.5 μm 变为循环 150 次后的 25.5 μm，体积膨胀率为 88.9%，低于 SiO 的理论体积膨胀值(约 200%)，这主要是由于碳层可有效减缓体积膨胀导致的机械应力，使其结构稳定性得以提高。相比之下，样品 SiO@TiO_2/C 电极的膨胀率有了进一步的降低，为 61.7%，证明了 TiO_2 能阻碍结构的崩塌，维持电极结构在循环过程的完整性。

基于电化学阻抗谱(EIS)，验证 TiO_2 对电极反应动力学的影响。图 7a 为 3 个电极的 Nyquist 谱。由图 7 可见，所有曲线都是由高频区域的半圆和低频区域的斜线组成，其中，高频区域的半圆与电极/电解液界面上的电荷转移电阻(R_{ct})有关，低频区域的斜线与锂离子在电极中的扩散阻抗相对应。与样

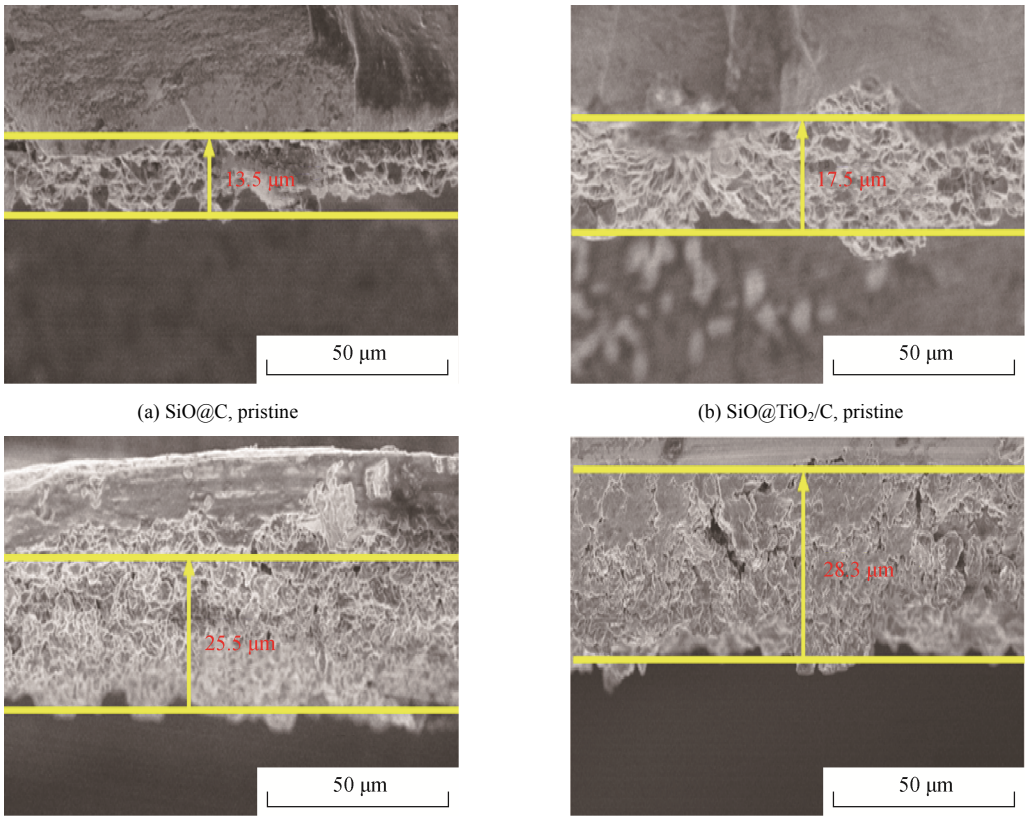


(a) SiO@C, pristine (b) SiO@TiO_2/C, pristine

(c) SiO@C, after 150 cycles (d) SiO@TiO_2/C, after 150 cycles

图 5 SiO@C 和 SiO@TiO_2/C 电极 150 圈循环前后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of SiO@C and SiO@TiO_2/C electrodes before and after 150 cycles



(a) SiO@C, pristine (b) SiO@TiO_2/C, pristine

(c) SiO@C, after 150 cycles (d) SiO@TiO_2/C, after 150 cycles

图 6 SiO@C 和 SiO@TiO_2/C 电极 150 圈循环前后的横截面 SEM 照片

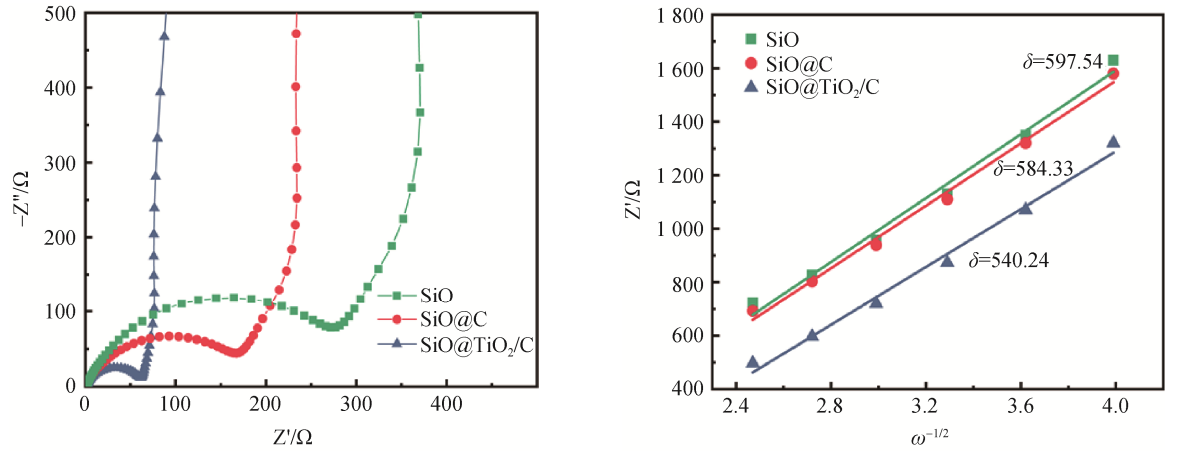
Fig. 6 Cross-sectional SEM images of SiO@C and SiO@TiO_2/C electrodes before and after 150 cycles

品 SiO 电极相对比，样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 电极对应半圆直径减小了，说明电极的导电性得到提升，主要归因于碳包覆层形成的导电网络，有利于促进电子的转移[28]。同时，锂离子扩散系数 $D(Li^+)$作为电极反应速率的决定性因素之一，也是影响电极材料性能的重要动力学参数[29]。因此，根据线性拟合图(图 7b)以及式(5)和式(6)可计算各个电极的 $D(Li^+)$，最终得到样品 SiO、样品 SiO@C 和样品 SiO@TiO_2/C 3 个电极的 $D_{Li}{}^+$分别为 4.04×10^{-15}、4.22×10^{-15} cm^2/s 和 4.94×10^{-15} cm^2/s，其中，样品 SiO@TiO_2/C 电极的离子扩散速率最大，说明 TiO_2 嵌锂态物质 Li_nTiO_2 促进了锂离子的有效传输，提高了其扩散速率，因此样品 SiO@TiO_2/C 电极表现出更为优良的倍率性能。

$$Z' = R_s + R_{ct} + \delta\omega^{-\frac{1}{2}} \tag{5}$$

$$D(Li^+) = R^2T^2 / (2A^2n^4F^4c^2\delta) \tag{6}$$

其中：R 为气体常数；T 为绝对温度；A 为电极面积；n 为转移电子数；F 为 Faraday 常数；c 为 Li^+浓度；R_s 为溶液阻抗；ω为正弦波角频率；δ 为 Warburg 系数。



(a) Nyquist plots　　(b) Linear fitting plots

δ is Warburg coefficient.

图 7　SiO、SiO@C 和 SiO@TiO_2/C 电极的 Nyquist 谱和 Z'和 $\omega^{-1/2}$ 间的线性拟合图

Fig. 7　Nyquist plots and linear fitting plots between Z' *versus* $\omega^{-1/2}$ of SiO, SiO@C and SiO@TiO_2@C electrodes

3　结论

通过溶胶凝胶结合高温固相过程成功制备了 SiO@TiO_2/C 复合材料。该材料表现出优良的电化学性能，在 1 A/g 的电流密度，循环 150 次后仍能保持 710 mA·h/g 的比容量。在 4 A/g 的高电流密度能实现 430 mA·h/g 的可逆比容量。SiO@TiO_2/C 材料电化学性能的改善，源于 2 个方面：1) TiO_2 的引入有利于改善电极和电解液间的界面稳定性，缓解脱/嵌锂过程中由体积膨胀/收缩产生的内应力，提高电极结构的稳定性；2) TiO_2 锂化产物 Li_nTiO_2 能促进电极材料的锂离子扩散动力学过程，使 SiO@TiO_2/C 具备优良的倍率性能。

参考文献:

[1] ARUMUGAM M. An outlook on lithium ion battery technology[J]. ACS Cent Sci, 2017, 3(10): 1063–1069.

[2] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(33): 1800561.

[3] KO M, C CHAE S, CHO J. Challenges in accommodating volume change of Si anodes for Li-ion batteries[J]. Chem Electro Chem, 2015, 2(11): 1645–1651.

[4] CHAE S, KO M, KIM K, et al. Confronting issues of the practical implementation of Si anode in high-energy lithium-ion batteries[J]. Joule, 2017, 1(1): 47–60.

[5] FU R S, JI J J, YUN L, et al. Graphene wrapped silicon suboxides anodes with suppressed Li-uptake behavior enabled superior cycling stability[J]. Energy Storage Mater, 2021, 35: 317–326.

[6] LOULI A J, ELLIS L D, DAHN J R. Operando pressure measurements reveal solid electrolyte interphase growth to rank Li-ion cell performance[J]. Joule, 2019, 3(3): 745–761.

[7] TAN T, LEE P-K, ZETTSU N, et al. Highly stable lithium-ion battery anode with polyimide coating anchored onto micron-size silicon monoxide *via* self-assembled monolayer[J]. J Power Sources, 2020, 453: 227874.

[8] YOM J H, LEE J K, YOON W Y. Improved electrochemical behavior of W-coated SiO–graphite composite anode in lithium-ion secondary battery[J]. J Appl Electrochem, 2015, 45(5): 397–403.

[9] 沈晓辉, 范瑞娟, 田占元, 等. 锂离子电池硅碳负极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1530–1538.
SHEN Xiaohui, FAN Ruijuan, TIAN Zhanyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(10): 1530–1538.

[10] SHI L R, PANG C L, CHEN S L, et al. Vertical graphene growth on SiO microparticles for stable lithium ion battery anodes[J]. Nano Lett, 2017, 17(6): 3681–3687.

[11] ZHANG Q L, LIN N, XU T J, et al. Scalable synthesis of carbon stabilized SiO/graphite sheets composite as anode for high-performance Li ion batteries[J]. RSC Adv, 2017, 7(63): 39762–39766.

[12] FENG L, HAN X, SU X R, et al. Metal-organic frameworks derived porous carbon coated SiO composite as superior anode material for lithium ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2018, 765: 512–519.

[13] LI H Q, ZHOU H S. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: Present and future[J]. Chem Commun, 2012, 48(9): 1201–1217.

[14] SUN L, WANG F, SU T T, et al. Step-by-step assembly preparation of core–shell Si-mesoporous TiO_2 composite nanospheres with enhanced lithium-storage properties[J]. Dalton Trans, 2017, 46(35): 11542–11546.

[15] LUO W, WANG Y X, WANG L J, et al. Silicon/mesoporous carbon/crystalline TiO_2 nanoparticles for highly stable lithium storage[J]. ACS Nano, 2016, 10(11): 10524–10532.

[16] LU B, MA B J, DENG X L, et al. Dual stabilized architecture of hollow Si@TiO_2@C nanospheres as anode of high-performance Li-ion battery[J]. Chem Eng J, 2018, 351: 269–279.

[17] CAO Z G, CHEN X Q, XING L D, et al. Nano-MnO_2@TiO_2 microspheres: A novel structure and excellent performance as anode of lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2018, 379: 174–181.

[18] DOU F, WENG Y H, CHEN G R, et al. Volume expansion restriction effects of thick TiO_2/C hybrid coatings on micro-sized SiO_x anode materials[J]. Chem Eng J, 2020, 387: 124106.

[19] HU L, XIA W M, TANG R H, et al. Excellent cyclic and rate performances of SiO/C/Graphite composites as Li-ion battery anode[J]. Front Chem, 2020, 8: 388.

[20] FAN S J, WANG H, QIAN J F, et al. Covalently bonded silicon/carbon nanocomposites as cycle-stable anodes for Li-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(14): 16411–16416.

[21] YUAN Y F, CHEN F, YIN S M, et al. Foam-like, 3-dimension mesoporous N-doped carbon-assembling TiO_2 nanoparticles (P25) as high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 420: 38–45.

[22] 张瑛洁, 刘洪兵. 锂离子电池硅/碳复合负极材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4): 989–994.
ZHANG Yingjie, LIU Hongbing. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2015, 34(4): 989–994.

[23] GUO L Z, HE H Y, REN Y R, et al. Core–shell SiO@F-doped C composites with interspaces and voids as anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2018, 335: 32–40.

[24] PENG M X, QIU Y C, ZHANG M X, et al. Improved electrochemical performance of SiO-based anode by N, P binary doped carbon coating[J]. Appl Surf Sci, 2020, 507: 145060.

[25] BAI X, LI T, QI Y X, et al. One-step fabricating nitrogen-doped TiO_2 nanoparticles coated with carbon to achieve excellent high-rate lithium storage performance[J]. Electrochim Acta, 2016, 187: 389–396.

[26] LI Z L, ZHAO H L, LV P P, et al. Watermelon-like structured SiO_x–TiO_2@C nanocomposite as a high-performance lithium-ion battery anode[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(31): 1605711.

[27] 吴永康, 傅儒生, 刘兆平, 等. 锂离子电池硅氧化物负极材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1645–1652.
WU Yongkang, FU Rusheng, LIU Zhaoping, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(11): 1645–1652.

[28] WANG K, WU Y, LUO S, et al. Hybrid super-aligned carbon nanotube/carbon black conductive networks: A strategy to improve both electrical conductivity and capacity for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2013, 233:209–215.

[29] XIAO Z X, YU C H, LIN X Q, et al. TiO_2 as a multifunction coating layer to enhance the electrochemical performance of SiO_x@TiO_2@C composite as anode material[J]. Nano Energy, 2020, 77: 105082.