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.0454-5648.20210092

基于表面改性纳米硅复合负极材料的制备及其性能

张 炜[1]，谢旭佳[2]，叶嘉敏[1]，柯 曦[1]，施志聪[1]

(1. 广东工业大学材料与能源学院，广州 510006；2. 汕头比亚迪电子有限公司，广东 汕头 515073)

摘 要：基于简单易操作的湿法包覆制备了以纳米硅粉体和石墨(G)为主要原料，添加表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚和石墨烯(GR)的 Si/C@GR/G 复合材料。研究了不同组分配比对复合材料的成分、形貌及电化学性能的影响。结果表明：制得的复合材料具有良好的循环稳定性，体积膨胀得到缓解。当复合材料中硅质量分数为 10%，首次放电比容量约为 730 mA·h/g，在电流密度为 100 mA/g 经 100 次循环后，其放电比容量稳定维持在 500 mA·h/g 左右，也展现了良好的倍率性能，首次 Coulombic 效率达到 87.27%，相比纯硅不足 70%的效率有了大幅度提高。

关键词：锂离子电池；硅–碳；复合负极；表面改性；湿法包覆
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2123–07
网络出版时间：2021–09–09



Preparation and Performance of Silicon Nanoparticles Composite Anode Material Based on Surface Modification

ZHANG Wei[1], *XIE Xujia*[2], *YE Jiamin*[1], *KE Xi*[1], *SHI Zhicong*[1]
(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Shantou Byd Electronics Co., Ltd., Shantou 515073, Guangdong, China)

Abstract: Si/C@graphene(GR)/graphite(G) composite anode materials were prepared by a simple and easy-to-operate wet coating method with silicon nanoparticles and graphite as main raw materials, fatty alcohol polyoxyethylene ether as a surfactant and graphene. The effect of allocation ratio on the composition, morphology and electrochemical performance of the composite materials was investigated. The results show that the prepared composite materials exhibit a superior cycling stability, and the volume expansion alleviates. When the silicon nanoparticles content is 10%, the initial discharge capacity is approximately 730 mA·h/g. After 100 cycles at a current density of 100 mA/g, the discharge capacity can stably maintain at 500 mA·h/g. The initial coulomb efficiency reaches 87.27%, revealing a great improvement in comparison with the efficiency of pure silicon material (*i.e.*, less than 70%).

Keywords: lithium-ion battery; silicon–carbon; composite anode material; surface modification; wet coating method

随着我国经济的迅速腾飞，现有的能源体系已不能满足需求。化石燃料的消耗是不可逆的，也带来了无法估量的环境问题[1–2]。电能的广泛应用带动了锂离子电池的发展[3–5]。当前商用锂离子电池的负极使用的主要是各类石墨材料，尽管制备技术成熟，但是最大只能达到其理论比容量值(372 mA·h/g)，难以满足对电池能量密度和使用稳定性的高要求[6–8]。因此，研发高性能锂离子电池是当务之急。硅因其在地壳中含量丰富，具有较高的理论比容量(4 200 mA·h/g)和较低的锂插入电势，而成为关注热点[9–12]，但将其直接作为负极材料并不能凸显高容量优势，这主要是因为当锂离子插入/脱出硅的晶胞中时，会引起严重的体积膨胀，进而在电极表面上出现裂纹，导致电池容量的快速衰减和较差的循环寿命[13–14]。针对硅材料的

收稿日期：2021–02–05。　修订日期：2021–03–27。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(21673051)；广东省科技厅国际合作项目(2019A050510043)；广东省科技厅产学研重大专项(2017B010119003)。
第一作者：张 炜(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：施志聪(1975—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–02–05.　**Revised date:** 2021–03–27.
First author: ZHANG Wei (1996–), female, Master candidate.
E-mail: zhangwei121125@163.com
Correspondent author: SHI Zhicong (1975–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhicong@gdut.edu.cn

这一关键问题，研究人员设计了很多新方法来进行改善，目前集中在硅材料纳米结构化，构建内部空间缓冲膨胀以及制备复合材料[15–17]等。

改善方法中的硅碳复合材料备受青睐，由硅材料提供高比容量，同时碳材料的电化学及结构稳定性优异，导电性好，锂化时几乎无体积变化，保持电极完整[18]。Zhou 等[19]制备了无定形碳层覆盖硅表面的硅/碳纳米球复合材料，阻止了硅的大量团聚，表现出稳定的循环和倍率性能。在利用热解碳的基础上加入石墨，实现双倍的性能提升。Su 等[20]基于纳米硅，片状石墨和酚醛树脂热解无定形碳合成了 Si/C 复合材料，初始容量达到 640.51 mA·h/g，首次充放电 Coulombic 效率为 73.82%，在不同倍率下仍有良好的循环性能。这些研究为硅的进一步改性提供了可靠思路。

本工作以纳米硅(Si)粉体和石墨(G)为主要原料，辅以添加表面活性剂(脂肪醇聚氧乙烯醚，AEO-7)和石墨烯(GR)，制备了复合负极材料，记为 Si/C@GR/G。通过研究硅和石墨的不同配比对复合负极材料电化学性能的影响，确定二者间的最优配比。采用简单易操作的湿法制样，构造一次活性剂表面改性，二次石墨烯包覆的紧密结构，再与石墨复合，共同应对硅的体积效应。选用的表面活性剂分子中的醚键不易被酸、碱破坏，因此水溶性和稳定性较好，且不与电解质发生反应[21]，利用电吸附作用将其均匀包覆在硅颗粒表面，在经历碳化过程后形成空隙，为后续硅的体积膨胀提供缓冲空间，降低粉化程度，无定形碳的存在减少了硅颗粒与电解液的直接接触，有利于形成稳定的固态电解质界面(SEI)膜[22–24]，少量的石墨烯主要起增强活性物质导电性的作用[25]。

1 实验

1.1 原料

脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-7)购自成都艾科达化学试剂有限公司。纳米硅粉，粒度 100 nm，纯度 99.9%(质量分数)，购自宁波革鑫新能源科技有限公司。石墨烯(TA-001A)购自厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司。石墨购自湖南中科星城石墨有限公司。羧甲基纤维素钠(CMC2200)、丁苯橡胶(SBR-307，固含量 48%)、导电炭黑(Super P Li)购自广东烛光新能源科技有限公司。商用锂离子电池用电解液，产品配方 TCGG-SI，购自广州天赐高新材料股份有限公司。

1.2 Si/C@GR/G 复合材料的制备

用量筒量取 30 mL 蒸馏水倒于烧杯中，向其中滴加 0.2 g 脂肪醇聚氧乙烯醚，磁力搅拌至形成分散溶液。在搅拌状态下缓慢加入 0.1 g 纳米硅粉(占活性物质质量分数 10%)，利用表面活性剂对纳米硅进行表面改性，搅拌并超声 0.5 h。称取 0.05 g 石墨烯(占比 5%)置于 30 mL 蒸馏水中，配制石墨烯的水分散溶液；称取 0.85 g 石墨置于 80 mL 蒸馏水中，配置石墨水分散溶液。重复上述操作，调整硅粉质量占活性物质的质量比分别为 20%、30%和 50%，相应减少石墨的质量，由此制得不同硅含量的复合材料。

待硅粉溶液超声分散后，缓慢滴加至石墨烯分散液中，在表面活性剂包裹后的硅粉表面形成石墨烯二次包覆。经磁力搅拌 15 min 后，整体缓慢加入至石墨分散液中搅拌并超声 2 h。将均匀分散的溶液转移至培养皿中，立即放入液氮中至溶液完全凝固，之后置于冷冻干燥机进行真空干燥 3 d。

干燥后得到硅碳负极材料的前驱体，在氩气气氛的管式炉中 500 ℃煅烧 10 h，自然冷却至室温后取出，得到用于涂布的活性材料。

1.3 物理表征

采用 X 射线衍射仪(D/max–Ultima Ⅳ，Cu K_α，λ=0.154 06 nm，日本理学)对材料进行物相分析，衍射角范围 20°~80°，扫描速率 8 (°)/min。采用冷场场发射扫描电子显微镜(SEM，Hitachi S–4800，日本日立)对制得的复合材料进行表面形貌观察。

1.4 电化学性能测试

将羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶和去离子水按 2.5:1.5:96.0 的质量比配置。用天平称取 1.25 g 羧甲基纤维素钠加入到 47.19 g 去离子水中，水浴搅拌至透明黏稠状，再加入 1.56 g 丁苯橡胶，在水浴锅中磁力搅拌至分散均匀，即得到含量为 4%的黏结剂。

首先称取制备的活性材料 0.24 g，充分研磨，再与导电炭黑，黏结剂按 8:1:1 的质量比配比进行研磨搅拌至形成分散均匀的浆料，而后用工字型刮刀将其涂覆在铜箔上，浆料厚度 75 μm。在 60 ℃的真空干燥箱中干燥 12 h，取出后在切片机上裁为直径为 12 mm 的圆片并压片，压力为 6 MPa，得到负极极片。极片单位面积活性物质质量为 1.17 mg/cm^2，压实密度为 1.05 g/cm^3。称量标记后迅速转移至氩气气氛手套箱中装配 CR-2032 型扣式电池，对电极为金属锂片，隔膜型号为 Celgard 2400，直径为 19 mm，装配静置 12 h 后进行各项电化学性能测试。

采用电池充放电测试系统(LANHE CT2001A，武汉市蓝电电子股份有限公司)在设定的电流密度进行循环充放电测试。电压范围为 0.01~2.00 V，电

流根据极片上的活性物质来确定，先用 50 mA/g 的电流密度活化 3 圈，然后用 100 mA/g 的电流密度进行长循环测试。倍率性能测试先用 50 mA/g 的电流密度活化 3 圈后，再依次各用 100、200、500、1 000、2 000、100 mA/g 循环 10 圈，测试电池在不同倍率下的容量，保持率和恢复能力。

采用电化学分析仪进行交流阻抗测试和循环伏安测试(ZIVE SP1，上海安赞商贸有限公司)。电化学阻抗测试参数：测试频率范围为 0.001~10^6 Hz，正弦波电位信号的振幅为 1 mV。循环伏安测试参数：扫描范围为 0.02~1.50 V，扫描速率为 0.1 mV/s。

2　结果与讨论

2.1　物理表征及结果分析

图 1 为不同硅含量复合材料的 XRD 谱。在复合材料的谱线中 26.38°的位置可以清晰地观察到石墨的特征峰，对应石墨的(002)晶面。复合材料中石墨的特征峰右侧 28.44°处的二强峰则是硅的最强峰，对应其(111)晶面，在 4 条谱线中均明显存在该峰，且没有其他杂质特征峰的存在，说明在经历各项制备工艺后没有出现新的晶面，硅颗粒仍然保持着良好的晶体结构[26]。40°到 60°中间微弱的峰都能分别对应硅和石墨的特征峰，表明复合材料中硅和石墨的结构未发生变化。

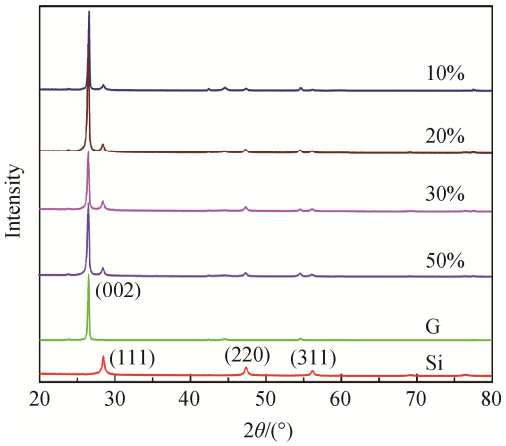
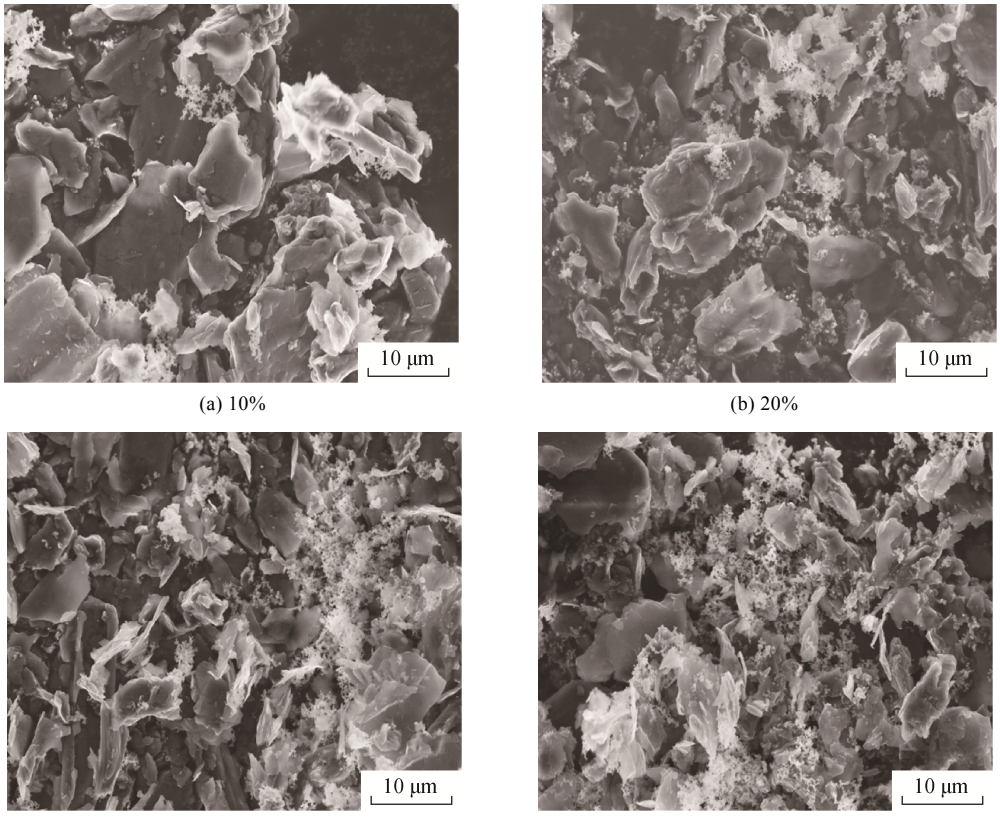


图 1　不同硅含量的 Si/C@石墨烯(GR)/石墨(G)复合材料、石墨和硅的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of Si/C@graphene(GR)/graphite(G) composites with different Si contents, graphite and Si, respectively

图 2 为不同硅含量复合材料的 SEM 照片。图 2a~图 2d 对应的硅含量依次为 10%、20%、30%和 50%。由图 2 可见，随着硅含量的增加，硅纳米颗粒的分布越来越密集且均匀，虽然由此装配的电池容量能够提高，但是巨大的体积膨胀无法得到缓解。



(a) 10%　(b) 20%

(c) 30%　(d) 50%

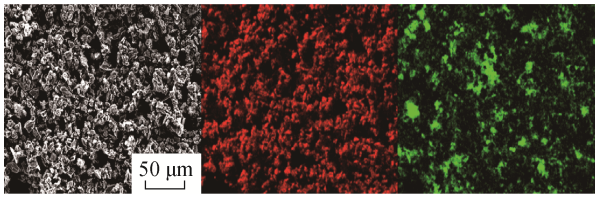
图 2　不同硅含量 Si/C@GR/G 复合材料的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of Si/C@GR/G composite with different silicon contents

当硅含量为 10%时，硅颗粒被少量片状石墨烯包覆缠绕，增强导电性的同时能在一定程度上缓冲后续充放电过程中的硅颗粒的体积膨胀。整体再与石墨复合，显著提高电池容量和循环稳定性。

为了进一步证实复合材料的均匀致密情况，使用能谱仪观察元素种类、含量及分布状态，如图 3 所示。由图 3 可见，材料中仅存在 C 和 Si 元素，两者的质量分数分别约为 90.1%和 9.9%，且其在整个复合材料中分散均匀，结构致密，对提高电极材料的循环稳定性起到重要作用。

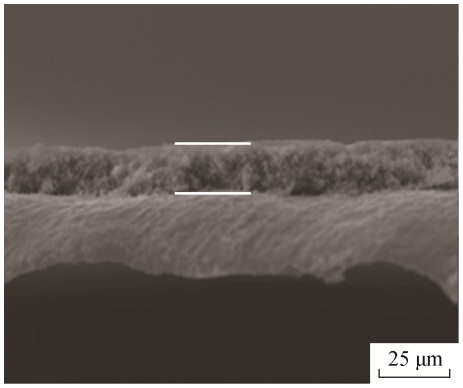
通过对循环前后电极截面的 SEM 照片进行观察，测量厚度的变化，以此证明对纳米硅进行的表面改性和二次包覆对体积膨胀起到了一定的抑制作用，结果如图 4 所示。



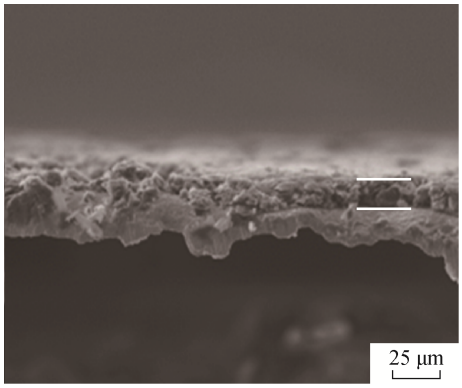
(a) SEM image (b) C (c) Si

图 3 10%Si/C@GR/G 复合材料的 SEM 照片及 C 和 Si 元素分布

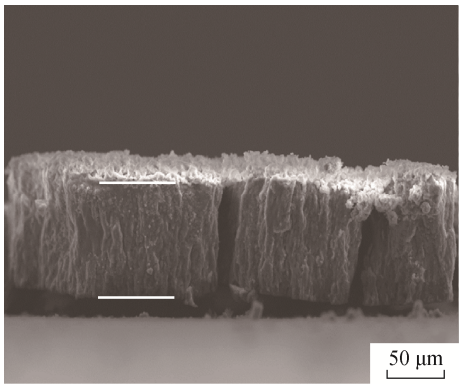
Fig. 3 SEM image and elemental distribution of C and Si of 10%Si/C@GR/G composite



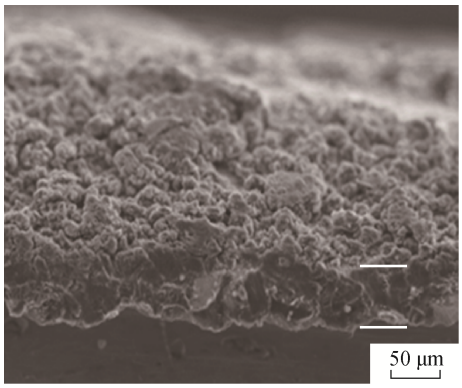
(a) Si, before



(b) 10%Si/C@GR/G, before



(c) Si, after



(d) 10%Si/C@GR/G, after

图 4 循环前和循环后的电极截面 SEM 照片

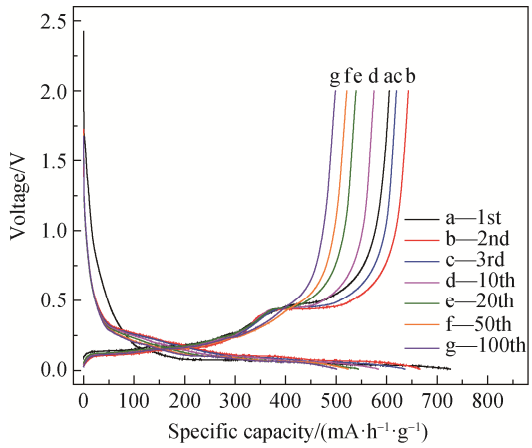
Fig. 4 SEM images of electrode section before and after cycle

图 4 中用平行线标注循环前后极片上材料，根据测量的厚度差计算电极体积膨胀率，硅电极循环 30 圈前后的厚度分别为 14.75 μm 和 80.95 μm，体积膨胀率为 448.81%；制备的 10%Si/C@GR/G 电极循环 200 圈前后的厚度分别为 14.29 μm 和 52.46 μm，体积膨胀率为 267.11%。10%Si/C@GR/G 电极的膨胀率远小于硅电极，且循环次数远大于后者，复合材料体积效应减弱，硅颗粒的膨胀得到缓解。

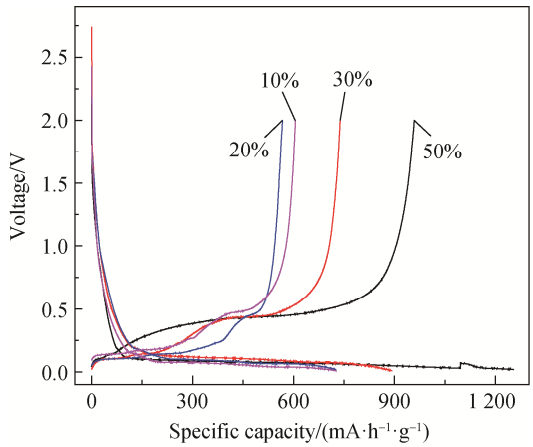
2.2 电化学性能测试及结果分析

图 5a 为在电流密度 100 mA/g 的 10%Si/C@GR/G 电池在不同圈数的充放电曲线。由图 5a 可见，各圈的循环曲线中放电平台低，范围稳定在 0~0.2 V，符合硅材料的特性。首圈有明显的 SEI 膜生成的特征区域，充电和放电比容量分别约为 610 mA·h/g 和

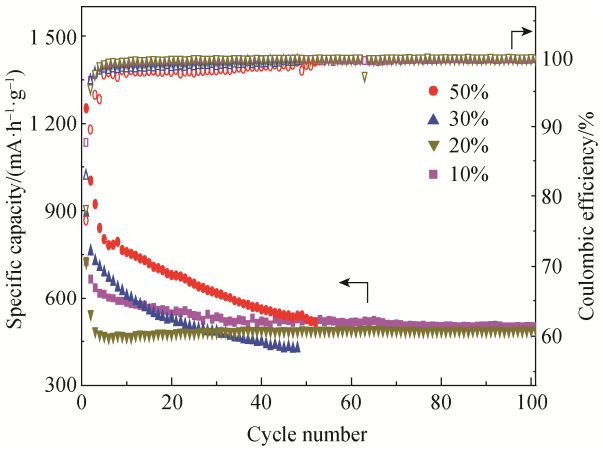
730 mA·h/g，首次 Coulombic 效率接近 84%，较纯硅电极有显著提高，后续循环 Coulombic 效率不断提高。可逆比容量的衰减速率较纯硅电大幅减慢。图 5b 为不同硅含量复合材料的首圈充放电曲线和首次 Coulombic 效率对比。首圈放电曲线的宽平台



(a) Charge–discharge curves of 10%Si/C@GR/G composite



(b) Galvanostatic charge–discharge curves in the first cycle



(c) Cycling properties of composites

图 5　Si/C@GR/G 复合材料的电化学性能

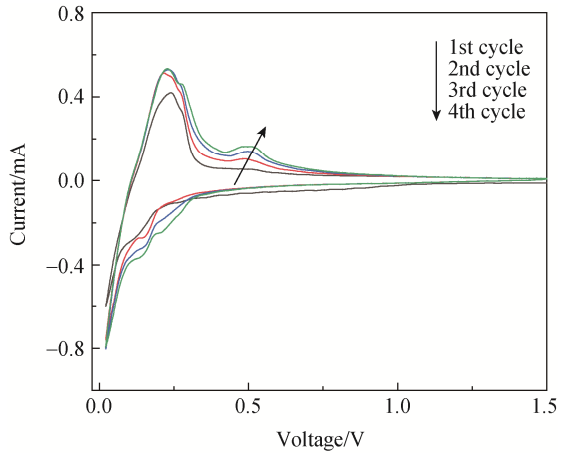
Fig. 5　Electrochemical properties of Si/C@GR/G composites

表明 SEI 膜的形成，随着硅含量的降低，充放电比容量也相应下降，硅含量为 10%和 20%的复合材料的放电比容量相近，但硅含量为 10%的复合材料的充电比容量高于硅含量为 20%的复合材料，这得益于 Coulombic 效率的提高，并且硅含量为 10%的也是所有复合材料中 Coulombic 效率最高的。

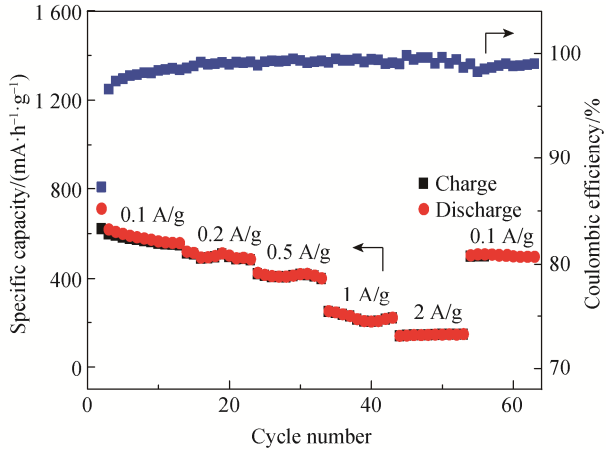
由不同硅含量复合材料涂布装配的电池的循环性能如图 5c 所示，在前 3 圈活化循环中，形成 SEI 膜的过程消耗了部分电解液，因此 4 种电池的容量都有较大衰减。观察硅含量为 50%和 30%的复合材料的曲线可见，硅含量的增加对于容量的提高效果显著，但由于硅过多导致的体积膨胀难以抑制，同时也造成了后续容量的快速衰减，表现出较差的循环性能，硅含量为 20%的复合材料则最早出现容量稳定平台，Coulombic 效率迅速提升且略高于硅含量为 10%的复合材料，但是早期容量的衰减幅度大，性能不如硅含量为 10%的复合材料。分析硅含量为 10%的复合材料的循环曲线，前 3 圈容量衰减较多，而后缓慢减少并逐渐趋于平稳，保持在 500 mA·h/g，这表明，硅颗粒的体积膨胀得到一定程度的抑制，降低了极片的粉化程度，同时 SEI 膜已经稳定生成且不易破裂再生，进而减少了电解液的消耗，提高了电极材料的循环寿命。首次 Coulombic 效率达到 87.74%并不断上升趋于 99.9%，表现出较优的性能。

图 6a 为采用硅含量为 10%复合材料的极片装配电池的循环伏安曲线。首圈 0.5~0.9 V 区间的还原反应过程，是 SEI 膜形成的过程，接近 0 和 0.15~0.35 V 的还原峰对应晶体硅锂化嵌入锂离子的过程，之后正向扫描曲线 0.25 V 及 0.50 V 左右的 2 个氧化峰则表示 Li–Si 相脱出锂离子形成无定形硅的过程[27]。随着循环的进行，锂离子的扩散通道逐步建立，电流值越来越大，说明材料的活化过程进行顺利，更多的硅颗粒和石墨参与到锂离子的脱嵌反应中。

图 6b 为 10%Si/C@GR/G 电池在不同电流密度的充放电比容量和 Coulombic 效率。由图 6b 可见，在电流密度为 2 A/g，电池表现出低于 200 mA·h/g 的容量，保持率略低，表明其不适合在大电流工作，但当电流密度回到 0.1 A/g 时，10%Si/C@GR/G 恢复到和先前 0.1 A/g 时相近的比容量，表现出较好的恢复能力。首次 Coulombic 效率也达到 87%，较纯硅电极材料更高，结构也更稳定。



(a) CV curves

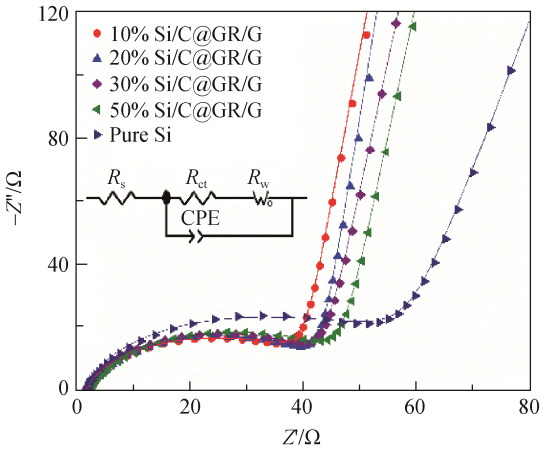


(b) Rate capablity

图 6 10%Si/C@GR/G 复合材料的循环伏安曲线和倍率性能

Fig. 6 Cyclic voltammetry (CV) curves and rate capability of 10%Si/C@GR/G composite

图 7 为不同硅含量复合材料的循环前阻抗对比，通过等效电路拟合得到的分析结果见表 1。由图 7 可见，Si/C@GR/G 复合材料的 Nyquist 曲线均由 1 个高频区的半圆和 1 条中低频区的直线组成，高频区的半圆等效半径对应着材料电极与电解质界面的电荷转移阻抗(R_{ct})，中低频区的直线斜率则对应着锂离子在固相扩散的 Warburg 阻抗(R_w)。按照硅含量从少到多，对应复合材料的 R_{ct} 值分别为 35.37、36.27、38.17 Ω 和 42.55 Ω。



R_s is solution resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; R_w is Warburg resistance; CPE is constant phase element.

图 7 Si/C@GR/G 复合材料和纯硅的电化学阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of Si/C@GR/G composites and pure Si

表 1 Si/C@GR/G 复合材料和纯硅材料的电化学阻抗谱拟合数据

Table 1 Electrochemical impedance spectroscopy fitting data of Si/C@GR/G composites and pure Si

w(Si)/%	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
10%	1.741	35.37
20%	1.654	36.27
30%	1.681	38.17
50%	2.127	42.55
Pure Si	1.754	51.75

w is mass fraction.

与纯硅的 51.75 Ω 相比，4 个复合材料样品的 R_{ct} 值均有所下降，根据电子电导率与阻抗成反比，说明少量石墨烯的包覆和引入石墨复合的方法改善了复合材料的电子电导率，使得电极材料的界面电荷转移更容易，因此电化学性能得到提高。10%Si/C@GR/G 复合材料的界面电荷转移阻抗最小，说明其电化学反应最快。

3 结论

利用湿法包覆制备了 Si/C@GR/G 复合材料，相比于纯硅，经过表面改性和二次包覆后的复合材料具有良好的循环稳定性，体积膨胀得到缓解，当其中的硅含量为 10%时，首次放电比容量约为 730 mA·h/g，在 100 mA/g 电流密度经 100 次循环后，其放电比容量能够稳定维持在 500 mA·h/g 左右，保持率近 70%，首次 Coulombic 效率能达到 87.27%，倍率性能和循环性能较纯硅材料有了大幅度提高。

参考文献:

[1] GORIPARTI S, MIELE E, ANGELIS F D, et al. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2014, 257: 421–443.

[2] ZHANG C, WEI Y L, CAO P F, et al. Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system[J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 82: 3091–3106.

[3] 李凌云, 任斌. 我国锂离子电池产业现状及国内外应用情况[J]. 电源技术, 2013, 37(5): 883–885.

LI Linyun, REN Bin. Chinese J Power Sources(in Chinese), 2013, 37(5): 883–885.

[4] SCROSATI B. History of lithium batteries[J]. J Solid State Electr, 2011, 15(7/8): 1623–1630.

[5] MA C L, ZHAO Y, LI J, et al. Synthesis and electrochemical properties of artificial graphite as an anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2013, 64: 537–556.

[6] YANG Z, ZHANG J, KINTNER-MEYER M, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. Chem Rev, 2011, 111(5): 3577–3613.

[7] SCHMUCH R, WAGNER R, HÖRPEL G, et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries[J]. Nat Energy, 2018, 3: 267–278.

[8] 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): 1327–1334.
XIAO Si, XIE Xujia, XIE Yongji, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1327–1334.

[9] YAN Y R, LI C L, LIU C, et al. Bundled and dispersed carbon nanotube assemblies on graphite superstructures as free-standing lithium-ion battery anodes[J]. Carbon, 2019, 142: 238–244.

[10] WANG J, LIU D H, WANG Y Y, et al. Dual-carbon enhanced silicon-based composite as superior anode material for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 307: 738–745.

[11] SUN Y M, LIU N, CUI Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries[J]. Nat Energy, 2016, 1: 16071–16082.

[12] ZUO X X, ZHU J, MüLLER-BUSCHBAUM P, et al. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review[J]. Nano Energy, 2017, 31: 113–143.

[13] MA J, SUNG J, HONG J, et al. Towards maximized volumetric capacity *via* pore-coordinated design for large-volume-change lithium-ion battery anodes[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 475–484.

[14] YIM C H, COURTEL F M, ABU-LEBDEH Y. A high capacity silicon–graphite composite as anode for lithium-ion batteries using low content amorphous silicon and compatible binders[J]. J Mater Chem, 2013(A1): 8234–8243.

[15] WU H, CUI Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries[J]. Nano Today, 2012, 7(5): 414–429.

[16] RAHMAN M A, SONG G, BHATT A I, et al. Nanostructured silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(5): 647–678.

[17] LI Y, YAN K, LEE H W, et al. Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes[J]. Nat Energy, 2016, 1(2): 15029–15036.

[18] WU J, QIN X, ZHANG H, et al. Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode[J]. Carbon, 2015, 84(1): 434–443.

[19] ZHOU Y, GUO H, YANG Y, et al. Facile synthesis of silicon/carbon nanospheres composite anode materials for lith-ium-ion batteries[J]. Mater Lett, 2016, 168(20): 138–142.

[20] SU M, WANG Z, GUO H, et al. Silicon, flake graphite and phenolic resin-pyrolyzed carbon based Si/C composites as anode material for lithium-ion batteries[J]. Adv Powder Technol, 2013, 24(6): 921–925.

[21] LI Y K, LONG Z, XU P Y, et al. A 3D pore-nest structured silicon–carbon composite as an anode material for high performance lithium-ion batteries[J]. Inorg Chem Front, 2017, 4: 1996–2004.

[22] 梁大宇, 包婷婷, 高田慧, 等. 锂离子电池固态电解质界面膜(SEI)的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(3): 418–423.
LIANG Dayu, BAO Tingting, GAO Tianhui, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2018, 7(3): 418–423.

[23] LI X, KERSEY-BRONEC F E, KE J, et al. Study of lithium silicide nanoparticles as anode materials for advanced lithium ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(19): 16071–16080.

[24] 杨绍斌, 李彦睿. 沈丁, 等. 核壳结构 Si/SiO_x 纳米复合材料的制备及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1313–1319.
YANG Shaobin, LI Yanrui, SHEN Ding, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1313–1319.

[25] MARONI F, RACCICHINI R, BIRROZZI A, et al. Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications[J]. J Power Sources, 2014, 269(1): 873–882.

[26] CHEN Y L, HU Y, SHEN Z, et al. Hollow core–shell structured silicon@carbon nanoparticles embed in carbon nanofibers as binder-free anodes for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2017, 342: 467–475.

[27] XIA F, KWON S S, LEE W W, et al. Graphene as an interfacial layer for improving cycling performance of Si nanowires in lithium-ion batteries[J]. Nano Lett, 2015, 15(10): 6658–6664.