

Synthesis and Electrochemical Properties of Si/FeSi_x@C-CNTs as Anode in Lithium Ion Battery

Haoqi Lu, Weilun Chen, Qiaoyun Liu, Wuxing Zhang

School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei
Email: zhangwx@hust.edu.cn

Received: May 1st, 2019; accepted: May 16th, 2019; published: May 23rd, 2019

Abstract

Silicon is considered to be the most potential anode material for the next-generation lithium-ion batteries due to its high theoretical capacity, low operating voltage and abundant sources. However, silicon materials also show some disadvantages, such as large volume expansion (300%), easy pulverization and poor conductivity, thus resulting in the poor electrochemical stability and kinetic properties, which is difficult to meet the practical requirements. In this work, the cheap ferrosilicon is used as raw material to synthesize the Si/FeSi_x@C particles encapsulated in carbon nanotube networks (SFC-CNTs) via the combination of mechanical milling and chemical vapor deposition methods. The unique structure of SFC-CNTs composite consists of Si, conductive Cu₃Si, amorphous carbon layer, and the cross-linked CNTs, which can play the synergistic effects on the electronic conductivity, Li⁺ diffusion and volume expansion of Si anode during electrochemical process. Compared with ferrosilicon, the electrochemical properties of SFC-CNTs composite were significantly improved, which can deliver a discharge capacity of 1466 mAh·g⁻¹ at 0.4 A·g⁻¹ with ICE of 78.2%, and retain 768 mAh·g⁻¹ after 150 cycles.

Keywords

Lithium-Ion Battery, Silicon/Carbon Composite, Carbon Nanotubes, Ball Milling, Chemical Vapor Deposition

Si/FeSi_x@C-CNTs负极的合成及其储锂电化学性能研究

鲁豪祺, 陈伟伦, 刘巧云, 张五星

华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉
Email: zhangwx@hust.edu.cn

摘要

硅具有理论比容量高,工作电压低和资源丰富等特点,被认为是最具潜力的下一代锂离子电池负极材料。但硅材料同时也存在着体积膨胀大(300%),颗粒易粉化和导电性差等缺点,进而导致硅负极的电化学稳定性和动力学性能难以满足实用要求。本文以廉价的硅铁合金为原料,通过简单的机械球磨和化学气相沉积技术制备了硅碳复合材料 $\text{Si}/\text{FeSi}_x\text{@C-CNTs}$ (SFC-CNTs),其独特结构由Si、导电 FeSi_x 、无定型碳层、交联碳纳米管网络共同组成,在电化学过程中对硅负极的导电性、锂离子扩散和体积膨胀起到了协同作用。相较于硅铁合金,SFC-CNTs复合材料的性能显著提升,在 $0.4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下放电容量为 $1466 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率为78.2%,经100次循环后的容量仍保持有 $768 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词

锂离子电池, 硅碳复合, 碳纳米管, 球磨法, 化学气相沉积

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硅作为替代石墨的最具潜力的下一代锂离子电池负极材料,具有理论比容量高、化学电位低、资源丰富和环境友好等优点。但由于硅的导电率低($\sim 1.56 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) [1]、充放电过程体积效应大($\sim 300\%$) [2] [3]、电化学稳定性差[4],其在工业上的应用仍然有限。为克服这些问题,研究人员进行了大量的工作,包括电解质添加剂[5] [6] [7]、新的粘合剂的合成[8] [9] [10] [11] [12]、以及各种硅纳米结构[13] [14] [15] [16] [17]和硅基复合材料的设计[18] [19] [20] [21] [22]。

由于碳能有效地缓解硅在锂化过程中的体积膨胀,同时提高硅的导电性,因此硅碳复合材料得到了广泛的研究。迄今为止,人们已经用石墨、无定型碳、石墨烯和碳纳米管等与硅复合合成了各种各样的硅/碳复合材料[23]-[28],特别是碳纳米管以其优良的导电性、机械弹性和化学稳定性引起了人们的极大兴趣。例如,均匀的 MWCNT@Si 纳米复合材料具有很高的可逆性和良好的循环性能[29]。核/壳型 Si/CNT 复合材料允许 Si 核进行体积膨胀而无明显的电极膨胀[30]。然而,这些 Si/CNTs 复合材料的制备往往基于昂贵的硅原料,同时制备过程复杂,导致最终合成的 Si/CNTs 产量低、成本高,难以进行工业化应用。

硅铁合金作为炼钢的脱氧剂,在工业上具有广泛的应用,它来源广泛,价格低廉(30 元/Kg)。另外,硅铁中存在的导电 FeSi_x 相作为缓冲层,可有效提高硅基负极的电化学性能[31]。He 等[32]通过酸洗刻蚀硅铁合金制备了多孔微米硅,该多孔硅的首次库伦效率高达 88.1%,循环 100 圈后的可逆容量保持有 $1250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。He 等[31]又将球磨后的硅铁合金在空气气氛下进行热处理制备了纳米晶 FeSi 镶嵌于 Si/SiO_x 中的亚微米级核壳结构材料 FSO 负极,FSO 负极在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 1000 圈的容量保持率高达 86%。

在此,我们以 75 硅铁合金为原料经过简单的球磨和化学气相沉积(CVD)工艺,制备了 FeSi_x 纳米颗粒镶嵌于硅基体中,颗粒表面有一层无定型碳层,且碳纳米管组成的导电网络贯穿其中的 SFC-CNTs 复合材料。在球磨过程中,硅铁的粒径由微米尺寸减小到亚微米级,另外,由 FeSi_2 高温相变生成的 FeSi

与 FeSi_2 作为缓冲层和导电剂, 和 CVD 生成的碳纳米管导电网络和无定型碳层一起, 提高了 SFC-CNTs 复合材料的导电性和结构稳定性, 使得复合的电化学性能得到显著提升。

2. 实验

2.1. 试剂

75 硅铁合金(73.3% Si, 21.4% Fe, 0 mm~1 mm), 盐酸(HCl, AR), 氩气(Ar, 高纯), 10%乙炔/氩气($\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$, 高纯), 去离子水(H_2O), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯)。

2.2 材料的制备

SFC-CNTs 复合材料由高能球磨和化学气相沉积两步制备而成。首先, 将块状的铁硅合金在振动球磨机下球磨 12 h, 振动速度为 1200 rpm。接着将球磨产物置于管式炉中进行化学气相沉积, 在 Ar/H_2 气氛下(5%)从室温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 700°C 、 800°C 、 900°C , 随后在 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ 气氛下(10%)分别进行 0.5 h、1 h、1.5 h 的化学气相沉积。接着用稀盐酸(1 M)对所得样品进行酸洗, 再分别用乙醇和去离子水清洗 3 次后真空烘干, 制得最终样品。其中: 800-0.5、800-1、800-1.5 分别代表 CVD 温度为 800°C , CVD 时间分别为 0.5 h、1 h、1.5 h。

2.3. 材料的结构与形貌表征

采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(加载电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$, 扫描角度为 $5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $16^\circ/\text{min}$)来分析材料的物相和含量。采用 FEI Nova NanoSEM 45 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 JEOL 2100F 透射电子显微镜(TEM)来观察材料的微观形貌和内部结构。采用 LabRAMHR800 拉曼光谱仪(Raman)分析材料的结构及官能团的状态。采用 Pyris1 TGA 热重设备(TGA)来分析材料内成分的比重。

2.4. 材料的电化学性能测试

将活性材料、导电剂(Super P)和粘结剂(PAA)按 8:1:1 研磨混合, 滴加适量的去离子水, 得到均匀且粘度合宜的浆料, 将制备的浆料均匀涂敷在铜箔上, 随后转入真空干燥箱中, 在 70°C 下烘干 12 小时, 再利用冲压机将其裁剪为直径 8 mm 的圆片。

电池的封装工作在氩气气氛的手套箱中完成, 且手套箱中的水、氧含量均低于 0.2 ppm。在半电池中, 以锂金属作为对电极, 按照正极壳、活性材料、隔膜、锂片、泡沫镍、负极壳的顺序依次组装, 在组装过程中, 向隔膜滴加适量的电解液, 最后用压片机密封电池。本文中的电池型号为 CR2032, 所用的电解液 LB-015 为锂盐 LiPF_6 溶于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液中(体积比 1:1), 并添加 5 wt% 氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

电池的恒流充放电测试在蓝电 CT 2001A 上进行。在循环性能测试时, 所采用的的电流密度均为 $0.4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 倍率测试分别在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行, 电压范围为 0.01 V~1.5 V。循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS)采用上海辰华 CH1660E 电化学工作站。CV 测试时设置电压范围为 0 V~2 V, 扫描速度为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。EIS 测试时设置频率范围为: 0.1 Hz~1 MHz。所有电化学性能测试都在室温下进行。

3. 结果分析与讨论

3.1. 结构与形貌分析

图 1(a)描述了 SFC-CNTs 复合材料的制备过程。SFC-CNTs 的合成由机械球磨和化学气相沉积两步完

成。图 1(b)显示原材料硅铁合金的 XRD 图中出现了 Si 晶相(PDF 27-1402)和 FeSi_2 晶相(PDF 35-0822)的衍射峰。将硅铁合金球磨 12 h 后,材料并没有新相出现,但是衍射峰的半峰宽增大,说明材料经球磨过程后晶粒尺寸减小。在不同温度下进行化学气相沉积 1 h, XRD 图谱显示, 700°C 、 800°C 、 900°C 下均出现了 FeSi 相的衍射峰,且随着温度的升高,FeSi 和 Si 的衍射峰增强, FeSi_2 的衍射峰峰强减弱(图 1(c))。这一过程中,在高温下硅铁中的 FeSi_2 发生原位相转变形成新相 FeSi, 化学反应为: $\text{FeSi}_2 \rightarrow \text{FeSi} + \text{Si}$ 。相较于球磨的硅铁合金样品, CVD 后材料的 XRD 图显示出更好的结晶性。

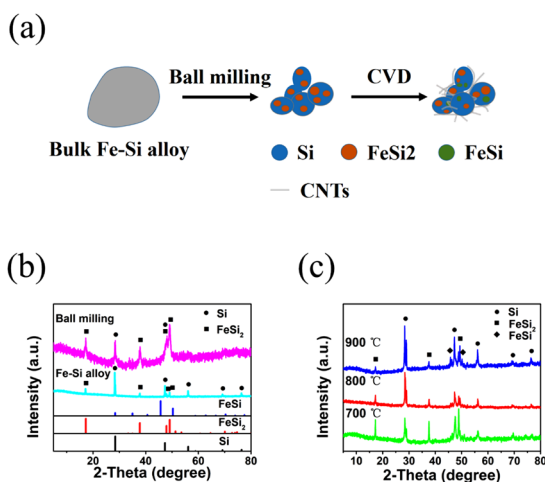


Figure 1. (a) Schematic illustration of the synthesis for SFC-CNTs composite; (b) XRD patterns of Si, FeSi_2 , FeSi, Fe-Si alloy and the ball-milled product; (c) Samples CVD at 700°C , 800°C , 900°C for 1 h

图 1. (a) SFC-CNTs 复合材料的制备流程图; (b) Si, FeSi_2 , FeSi, 硅铁合金和球磨产物的 XRD 图; (c) 700°C 、 800°C 、 900°C 下 CVD 1 小时得到产物的 XRD 图

图 2(a)为 SFC-CNTs 和硅铁合金的拉曼图。SFC-CNTs 复合材料在 1351 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 处有两个拉曼峰,分别为碳的 D 带和 G 带,而在硅铁合金的拉曼曲线中则不存在这两个峰。根据图 2(b)中的 TGA 曲线估算得, 800-0.5、800-1、800-1.5 样品中的碳含量分别 5.9 wt%, 8.5 wt% 和 11.4 wt%。

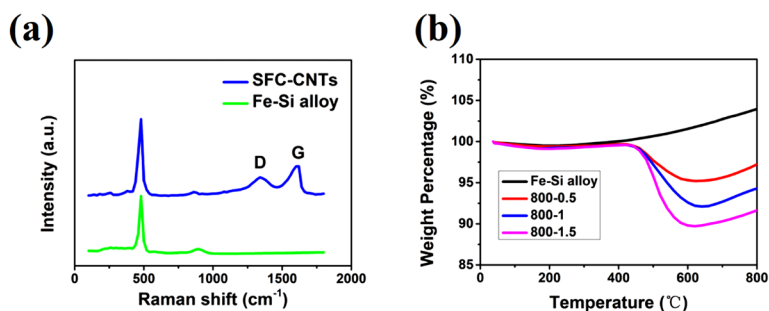


Figure 2. (a) Raman spectra of SFC-CNTs and Fe-Si alloy; (b) TGA curves of SiMPs and SFC-CNTs

图 2. (a) SFC-CNTs 和硅铁合金的拉曼图; (b) SiMPs 和 SFC-CNTs 的 TGA 曲线

图 3(a)显示了硅铁合金的扫描电子显微镜图(SEM), 原材料硅铁合金为不规则块状结构, 粒径在 $50\text{ }\mu\text{m}$ ~ $100\text{ }\mu\text{m}$ 。经球磨 12 h 后, 颗粒细化至亚微米级(图 3(b))。在 800°C 下 CVD 1 h, 可以明显观察到有大量的碳纳米管均匀的分布在颗粒之间。进一步通过透射电子显微镜(TEM)研究了 SFC-CNTs 复合材料(800-1)的微观结构(图 3(e)~(h))。从图 3(e)可以看出, 800-1 样品中存在有大量的 CNTs, CNTs 的直径在 5 nm ~ 30 nm , 且 CNTs 将颗粒与颗粒进行串联, 从图 3(f)可以观察到碳纳米管由颗粒表面长出。从图 3(g)、

图 3(h) 的高分辨图可以清晰的观察到 FeSi_2 的(102)晶面和 FeSi 的(110)晶面和 Si 的(111)晶面, 在这与 XRD 结果相一致, 且 FeSi_2 和 FeSi 的晶粒直径在 10 nm 左右, 同时 Si 颗粒表面有一层 5 nm 左右的无定形碳层。因此, SFC-CNTs 复合材料的结构为 FeSi_2 和 FeSi 纳米晶分布于硅基体中, 表面有一层无定形碳覆盖, 颗粒与颗粒之间由大量的碳纳米管紧密连接。

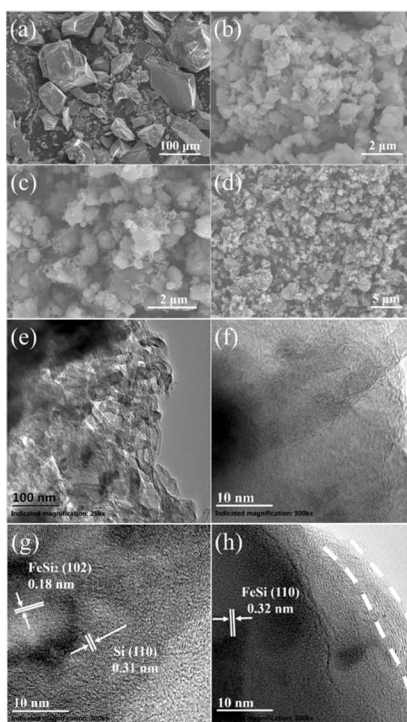


Figure 3. SEM images of Fe-Si alloy (a), ball-milled product (b), sample 800-1 (c, d); TEM images (e, f) and HRTEM images (g, h) of sample 800-1

图 3. 硅铁合金(a), 球磨产物(b), 800-1 样品的 SEM 图(c, d); 800-1 样品的 TEM 图(e-h)

图 4 分别是 CVD 时间为 0.5 h、1 h、1.5 h 的 SFC-CNTs 复合材料的 SEM 图, 可以看出, 随着气相沉积时间的增加, 碳纳米管的生成数量也随之相应增加。

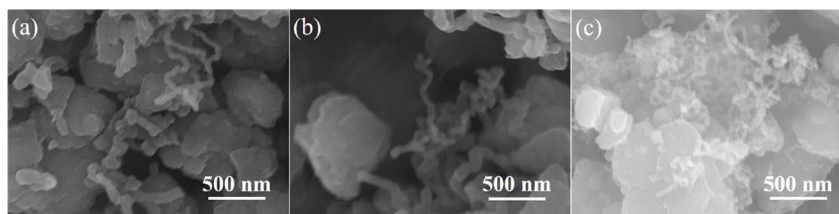


Figure 4. SEM images of 800-0.5, 800-1, 800-1.5 samples

图 4. 样品 800-0.5、800-1、800-1.5 的 SEM 图

3.2. 电化学性能分析

SFC-CNTs 复合材料的电化学性能由循环伏安测试(CV)、电化学阻抗谱(EIS)和恒流充放电测试来进行表征。图 5(a)为 SFC-CNTs 复合材料(800-1)前三圈的 CV 曲线。可以看出, 首圈 CV 曲线与后两圈的 CV 曲线有明显不同。在首圈 CV 曲线中, 在 1.2 V 附近存在一处微小的宽阴极峰, 这与固体电解质界面 SEI 膜的形成有关, 接着在 -0.01 V 下观察到一个尖锐的阴极峰, 这与 Li_xSi 相的形成相对应。在随后的

扫描中, 在 0.2 V 和 0.01 V 下附近出现阴极峰, 在 0.35 V 和 0.51 V 附近出现阳极峰, 分别标志着硅嵌锂形成无定型的 Li_xSi 合金和 Li_xSi 合金逐渐脱锂过程。随着 CV 循环圈数的增加, 氧化还原峰的电位强度均随之增加, 这归因于随着电极循环的进行, 材料的活化程度增加。

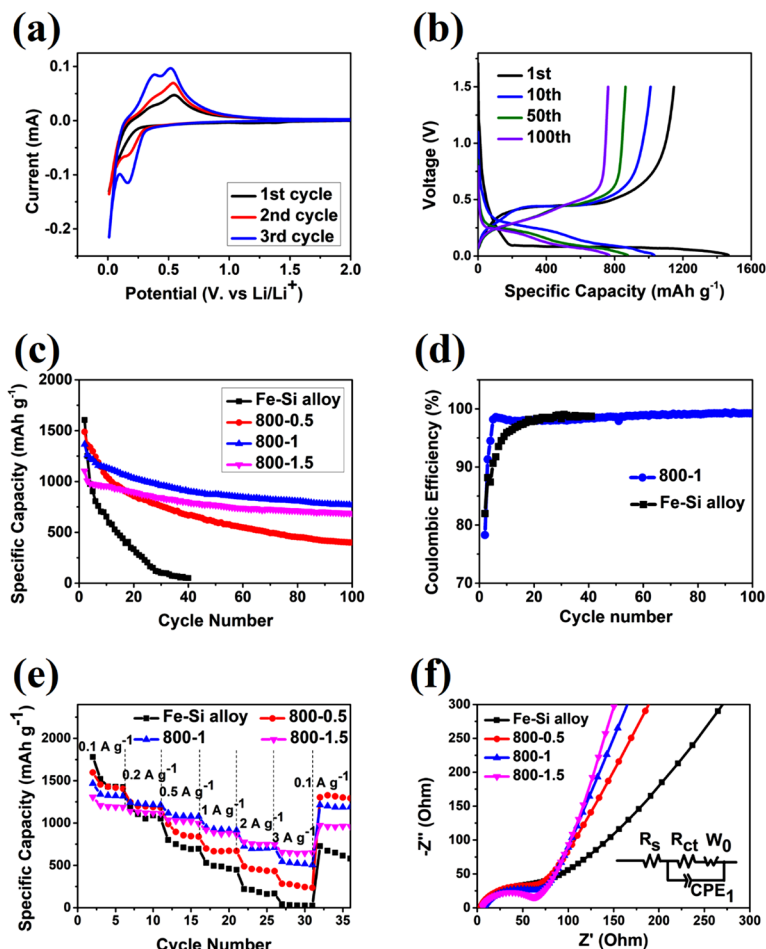


Figure 5. (a) CV profiles of SFC-CNTs electrode (800-1 sample); (b) Discharge/charge curves of SFC-CNTs (800-1) at 1st, 10th, 50th, and 100th cycles; (c) Cycling performance of Fe-Si alloy and SFC-CNTs; (d) Coulombic efficiency of the SFC-CNTs anode (800-1) and Fe-Si alloy; (e) Rate performance of Fe-Si alloy and SFC-CNTs composites; (f) Nyquist plots of Fe-Si alloy and SFC-CNTs

图 5. (a) SFC-CNTs 复合材料(800-1)的 CV 曲线; (b)SFC-CNTs 复合材料(800-1)在第 1、10、50、100 圈的充放电电压曲线; (c)硅铁合金和 SFC-CNTs 的循环曲线; (d)SFC-CNTs 负极和硅铁合金的库伦效率曲线; (e)硅铁合金和 SFC-CNTs 复合材料的倍率性能; (f)硅铁合金和 SFC-CNTs 的交流阻抗图

图 5(b)显示了 SFC-CNTs 负极(800-1)的第 1 圈、第 10 圈、第 50 圈和第 100 圈的充放电电压曲线。SFC-CNTs 负极在 0.2 V 左右存在一个长且平的放电电压平台, 而后续的放电电压平台几乎重叠, 这意味着 SFC-CNTs 复合材料表现出稳定且可逆的电化学性能。此外, SFC-CNTs 负极的首圈放电容量为 $1466 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首圈库伦效率为 78.2%。首圈循环中的容量损失可能是源于电极表面形成了不可逆的 SEI 膜。

商业硅铁和 800-0.5、800-1、800-1.5 在 $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能如图 5(c)所示。原材料硅铁的循环稳定性极差, 40 次循环后其容量迅速下降到 $49 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是由于硅铁在循环过程中结构不稳定所致。相比之下, SFC-CNTs 负极显示出了较好的循环稳定性, 800-1 样品经 100 次循环后仍保持 $768 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 从第 3 次循环至第 100 次循环的容量保持率为 62.4%。SFC-CNTs 负极的循环稳定性

提升主要是由于碳层和 FeSi_x 可以作为缓冲层, 有效地缓解硅在充放电循环过程中的体积膨胀和降低了其机械应变。同时, FeSi_x 负极表面碳层有助于形成稳定的 SEI 膜, 减少循环过程中 SEI 膜的破碎, 从而获得良好的循环性能。

图 5(d) 显示了 800-1 样品和硅铁合金的库仑效率, 可以看出 800-1 样品在经 4 个循环后库仑效率升至 98%, 且在后续循环中 CE 仍不断提升至高于 99%。而硅铁合金直到第 20 圈库仑效率才增至 98%, 说明其在循环过程中副反应较严重, 导致容量迅速衰减。

由于 FeSi_x 、碳层和碳纳米管的协同导电作用, SFC-CNTs 复合材料的倍率性能也有较大的提升。图 5(e) 显示了在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 硅铁合金和 SFC-CNTs 复合材料的倍率性能。硅铁合金在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度放电容量分别为 $1780.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1188.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $802.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $530.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $220.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $40.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且当材料的电流密度重新回到 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 硅铁合金的容量仅剩 $726.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 SFC-CNTs (样品 800-1.5) 在电流密度分别为 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的放电容量分别为 $1306.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1140.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1037.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $919.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $775.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $655.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 当电流密度再次降低至 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 800-1.5 样品的容量重新回到 $974 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这表明 SFC-CNTs 负极具有良好的动力学性能。

此外, 采用电化学阻抗谱(EIS)方法研究了 SFC-CNTs 复合材料与硅铁的反应动力学。如图 5(f) 所示, 在与电荷转移过程相关的高频区可以观察到 SFC-CNTs 负极材料具有较硅铁更小的半圆, 表明 SFC-CNTs 复合材料的界面电荷传输电阻小于硅铁负极, 且随着包碳时间的增加, 界面阻抗逐渐减小。而在低频区, SFC-CNTs 直线的斜率明显大于硅铁合金, 说明经过球磨反应细化颗粒和 CVD 沉积碳后, SFC-CNTs 的内部结构更有助于锂离子的迁移。

通过以上分析, SFC-CNTs 复合材料的电化学稳定性和动力学性能得到较大的改善, 这主要归结于其独特的结构(如图 6 所示), 其中包括颗粒细化、导电 FeSi_x 颗粒、无定型碳层和 CNTs 等协同作用。首先 Si 基体内部的 FeSi_x 在一定程度上缓解了硅的体积膨胀, 改善了材料的结构稳定性; 其次 FeSi_x 导电颗粒、无定型碳层、碳纳米管网络改善了 Si 的电子导电性; 最后, 无定形碳保护层有助于 SEI 膜的稳定。因此, SFC-CNTs 的电化学性能得以提升。

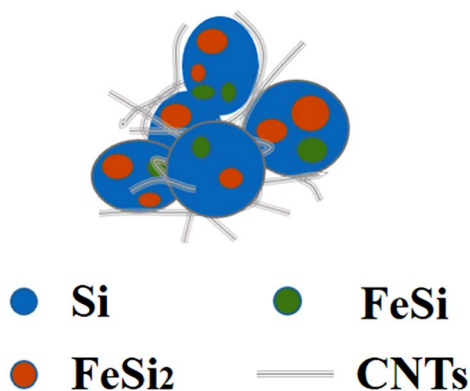


Figure 6. Schematic illustration of the structure of SFC-CNTs
图 6. SFC-CNTs 复合材料的结构示意图

4. 结论

本文采用了廉价的硅铁合金为原料, 结合简单的机械球磨法和化学气相沉积技术, 制备了 $\text{Si}/\text{FeSi}_x@\text{C}$ 复合材料封装在碳纳米管网络中的 SFC-CNTs 复合材料。SFC-CNTs 复合材料的循环性能和倍率性能都

较原材料硅铁合金有了显著的改善。在 $0.4 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, SFC-CNTs 负极的首圈放电容量为 $1466 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库伦效率为 78.2%, 循环 100 圈后的容量保持量为 $768 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。SFC-CNTs 复合材料电化学性能的改善得益于其特殊的结构设计。导电 FeSi_x 纳米晶、纳米碳管和表面无定型碳的协同作用, 缓解了硅的体积效应, 提供了优良的导电网络和维持了稳定的 SEI 膜。SFC-CNTs 复合材料的这一制备工艺可为下一代锂离子电池负极材料提供了一种产业化研究方向。

参考文献

- [1] Wang, J.W., He, Y., Fan, F.F., *et al.* (2013) Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon. *Nano Letters*, **13**, 709-715. <https://doi.org/10.1021/nl304379k>
- [2] Wu, H. and Cui, Y. (2012) Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *Nano Today*, **7**, 414-429. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>
- [3] Park, C., Kim, J. and Kim, H. (2010) Li-Alloy Based Anode Materials for Li Secondary Batteries. *Chemical Society Reviews*, **39**, 3115-3141. <https://doi.org/10.1039/b919877f>
- [4] Kasavajjula, U., Wang, C. and Appleby, A. (2007) Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells. *Journal of Power Sources*, **163**, 1003-1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>
- [5] Liu, Y., Lv, J., Fei, Y., *et al.* (2013) Improvement of Storage Performance of LiMn_2O_4 /Graphite Battery with AlF_3 -Coated LiMn_2O_4 . *IONICS*, **19**, 1241-1246. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-0853-x>
- [6] Michan, A., Parimalam, B., Leskes, M., *et al.* (2016) Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Chemistry of Materials*, **28**, 8149-8159. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02282>
- [7] Leggesse, E., Wei, T., Nachimuthu, S. and Jiang, J.C. (2016) Theoretical Study of the Reductive Decomposition of Vinylene Sulfite as an Additive in Lithium Ion Battery. *Journal of Chinese Chemistry Society*, **63**, 480-487. <https://doi.org/10.1002/jccs.201600076>
- [8] Chen, C., Lee, S., Cho, M., Kim, J. and Lee, Y. (2016) Cross-Linked Chitosan as an Efficient Binder for Si Anode of Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**, 2658-2665. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10673>
- [9] Liu, Z., Han, S., Xu, C., *et al.* (2016) *In Situ* Crosslinked PVA-PEI Polymer Binder for Long-Cycle Silicon Anodes in Li-Ion Batteries. *RSC Advances*, **6**, 68371-68378. <https://doi.org/10.1039/C6RA12232A>
- [10] Zeng, W., Wang, L., Peng, X., *et al.* (2018) Enhanced Ion Conductivity in Conducting Polymer Binder for High-Performance Silicon Anodes in Advanced Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, 1702314-1702316. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702314>
- [11] Xu, Z., Yang, J., Zhang, T., Nuli, Y., Wang, J.L. and Hirano, S. (2018) Silicon Microparticle Anodes with Self-Healing Multiple Network Binder. *Joule*, **2**, 818-819. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.012>
- [12] Munaoka, T., Yan, X., Lopez, J., *et al.* (2018) Ionically Conductive Self-Healing Binder for Low Cost Si Microparticles Anodes in Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, 1703138-1703142. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703138>
- [13] Wang, W. and Kumta, P. (2010) Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium-Ion Anodes. *ACS Nano*, **4**, 2233-2241. <https://doi.org/10.1021/nn901632g>
- [14] Wu, H., Zheng, G.Y., Liu, N., Carney, T.J., Wang, C.M. and Cui, Y. (2012) Engineering Empty Space between Si Nanoparticles for Lithium-Ion Battery Anodes. *Nano Letters*, **12**, 904-909. <https://doi.org/10.1021/nl203967r>
- [15] Liu, N., Wu, H., McDowell, M.T., Yao, Y., Wang, C.M. and Cui, Y. (2012) A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes. *Nano Letters*, **12**, 3315-3321. <https://doi.org/10.1021/nl3014814>
- [16] Yoo, J., Kim, J., Jung, Y. and Kang, K. (2012) Scalable Fabrication of Silicon Nanotubes and Their Application to Energy Storage. *Advanced Materials*, **24**, 5452-5456. <https://doi.org/10.1002/adma.201201601>
- [17] Ng, S., Wang, J., Wexler, D., *et al.* (2006) Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 6896-6899. <https://doi.org/10.1002/anie.200601676>
- [18] Zhang, R., Du, Y., Li, D., *et al.* (2014) Highly Reversible and Large Lithium Storage in Mesoporous Si/C Nanocomposite Anodes with Silicon Nanoparticles Embedded in a Carbon Framework. *Advanced Materials*, **26**, 6749-6755.
- [19] Lu, Z., Liu, N., Lee, H., *et al.* (2015) Nonfilling Carbon Coating of Porous Silicon Micrometer-Sized Particles for High-Performance Lithium Battery Anodes. *ACS Nano*, **9**, 2540-2547. <https://doi.org/10.1021/nn505410q>
- [20] Zong, L., Jin, Y., Liu, C., *et al.* (2016) Precise Perforation and Scalable Production of Si Particles from Low-Grade

- Sources for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes. *Nano Letters*, **16**, 7210-7215.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03567>
- [21] Su, J., Zhao, J., Li, L., *et al.* (2017) Three-Dimensional Porous Si and SiO₂ with *in Situ* Decorated Carbon Nanotubes as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **9**, 17807-17813.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b16644>
- [22] Chen, S., Shen, L., Aken, P., Maier, J. and Yu, Y. (2017) Dual-Functionalized Double Carbon Shells Coated Silicon Nanoparticles for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605650.
<https://doi.org/10.1002/adma.201605650>
- [23] Botas, C., Carriazo, D., Zhang, W., Rojo, T. and Singh, G. (2016) Silicon-Reduced Graphene Oxide Self-Standing Composites Suitable as Binder-Free Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**, 28800-28808. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07910>
- [24] Huang, H., Bao, Q., Duh, J. and Chang, C.-T. (2016) Top-Down Dispersion Meets Bottom-Up Synthesis: Merging Ultrananosilicon and Graphene Nanosheets for Superior Hybrid Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 9986-9997. <https://doi.org/10.1039/C6TA03260E>
- [25] Zhou, M., Li, X., Wang, B., *et al.* (2015) High-Performance Silicon Battery Anodes Enabled by Engineering Graphene Assemblies. *Nano Letters*, **15**, 6222-6228. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02697>
- [26] Zhou, J., Lan, Y., Zhang, K., *et al.* (2016) *In Situ* Growth of Carbon Nanotube Wrapped Si Composites as Anodes for High Performance Lithium ion Batteries. *Nanoscale*, **8**, 4903-4907. <https://doi.org/10.1039/C5NR08961A>
- [27] Jeong, S., Lee, J., Ko, M., Kim, G., Park, S. and Cho, J. (2013) Etched Graphite with Internally Grown Si Nanowires from Pores as an Anode for High Density Li-Ion Batteries. *Nano Letters*, **13**, 3403-3407.
<https://doi.org/10.1021/nl401836c>
- [28] Xu, Q., Li, J., Sun, J., Wan, L.-J. and Guo, Y.-G. (2017) Watermelon-Inspired, Si/C Microspheres with Hierarchical Buffer Structures for Densely Compacted Lithium-Ion Battery Anodes. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1601481. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601481>
- [29] Chen, Y., Du, N., Zhang, H. and Yang, D.R. (2015) Facile Synthesis of Uniform MWCNT@Si Nanocomposites as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **622**, 966-972.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.032>
- [30] Kim, T., Mo, Y., Nahm, K. and Seung, M.Oh (2016) Carbon Nanotubes (CNTs) as a Buffer Layer in Silicon/CNTs Composite Electrodes for Lithium Secondary Batteries. *Journal of Power Sources*, **162**, 1275-1281.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.062>
- [31] He, W., Liang, Y., Tian, H., Zhang, S.L., Meng, Z. and Han, W.Q. (2017) A Facile *in Situ* Synthesis of Nanocrystal-FeSi-Embedded Si/SiO_x Anode for Long-Cycle-Life Lithium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **8**, 119-126.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.003>
- [32] He, W., Tian, H., Xin, F. and Han, W.Q. (2015) Scalable Fabrication of Micro-Sized Bulk Porous Si from Fe-Si Alloy as a High Performance Anode for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 17956-17962.
<https://doi.org/10.1039/C5TA04857E>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org