

多级结构硅基负极材料的制备及电化学性能

李平宽¹, 韩娜^{1,2,3*}

¹天津工业大学材料科学与工程学院, 天津

²天津工业大学分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津

³天津市先进纤维与储能技术重点实验室, 天津

Email: 1124007930@qq.com, *hannatjpu@gmail.com

收稿日期: 2021年2月22日; 录用日期: 2021年3月13日; 发布日期: 2021年3月23日

摘要

高比容量、最高体积容量、高储量使硅基材料倍受关注。硅低导电性以及充放电过程中体积效应大、固态电解质界面(SEI)膜不稳定等问题, 导致循环性能较差, 制约硅基负极材料的高性能应用。本文通过三层同轴静电纺丝技术将ZIF-67、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)、Si制备出多级结构的纳米纤维, 以解决硅基负极材料的缺陷问题。由于ZIF-67和PMMA的加入, 提高了复合材料的石墨化程度(ID/IG值降至0.96), 导电性得以提高。同时也提高了离子扩散速率和电荷转移效率。经过优化, [Si/C]@[ZIF-67/C]负极材料在0.2 A·g⁻¹的电流密度下, 初始放电比容量达到1303.7 mAh·g⁻¹, 且在100次循环后仍具有882.8 mAh·g⁻¹的可逆容量, 比容量保留率达到64%。

关键词

锂离子电池, 硅基负极材料, 三层同轴纺丝技术, [Si/C]@[ZIF-67/C]负极材料

Preparation and Electrochemical Performance of Silicon-Based Anode Materials with Hierarchical Structure

Pingkuan Li¹, Na Han^{1,2,3*}

¹School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin

²State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin

³Tianjin Municipal Key Lab of Advanced Fiber and Energy Storage Technology, Tianjin

Email: 1124007930@qq.com, *hannatjpu@gmail.com

Received: Feb. 22nd, 2021; accepted: Mar. 13th, 2021; published: Mar. 23rd, 2021

*通讯作者。

Abstract

The high specific capacity, the highest volume capacity, and the rich content of the earth, have made silicon-based materials attract more attention. However, low conductivity of silicon itself, the large volume effect during charging and discharging, and the instability of the SEI film result in poor cycle performance and restrict the high-performance application of silicon-based anode materials. In this paper, ZIF-67, Polymethyl Methacrylate (PMMA), Polyacrylonitrile (PAN), and Si were used to prepare multi-level nanofibers through three-layer coaxial electrospinning technology to solve the defects of silicon-based anode materials. Due to the addition of ZIF-67 and PMMA, the graphitization degree of the composite material is increased (the value of ID/IG decreases to 0.96), and the conductivity is improved. At the same time, the ion diffusion rate and charge transfer efficiency are improved. The initial discharge specific capacity reaches $1303.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the current density of $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. There is still a reversible capacity of $882.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles, and the specific capacity retention rate is 64%.

Keywords

Lithium-Ion Battery, Silicon-Based Anode Materials, Three-Layer Coaxial Spinning Technology, [Si/C]@[ZIF-67/C] Anode Materials

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

Si 在所有负极材料中拥有最高的理论比容量($4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) [1] [2], 这是现有石墨负极 ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的 10 倍以上。此外, Si 的放电平台在 0.4 V (Vs. Li/Li^+) [3], 与石墨的放电平台非常接近。而且, Si 是地球上第二丰富的元素, 成本低, 环境友好。因此 Si 及其衍生物被认为是最有希望的下一代锂电池的负极[4] [5]。但是放电过程中会产生巨大的体积膨胀(约 400%) [6], 由于 Si 负极明显的膨胀与收缩导致活性物质与导电碳和集流体接触变差, 所以产生不可逆的容量。最终结果是体积变化导致容量衰减, 循环寿命差[7]。第二, SEI 层界面限制了 Si 化合物的锂的嵌入和脱出[8]。

一维碳纳米纤维具有比表面积高、孔隙分布均匀等特点, 成为高性能锂离子电池的研究热点。电纺纳米碳纤维作为一维碳纳米纤维的一个重要类型, 由于其具有可控形态[9]、容易结合其他材料[10]、灵活性、轻量级、制备过程简单和产量高等特点受到了越来越多的关注, 被广泛应用于节能和存储[11]、催化[12]、气体吸附和水处理等领域[13]。但电纺纳米碳纤维普遍存在导电性差等缺陷, 制约了其实际应用。

金属有机框架材料(MOFs)是由金属离子和有机配体组成[14], 具有比表面积高、孔隙体积大、化学和热稳定性良好等特点, 已经被广泛应用于气体吸附和分离、化学传感器、能量转换和储存以及催化等领域[15]。MOFs 中的金属离子多采用过渡金属离子[16], 如 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等, 其中大部分可以在高温下催化碳的石墨化[17] [18], 从而提高电导率。MOFs 衍生的三维碳或过渡金属氧化物通常具有高比表面积和高孔隙率, 有利于电池的电化学反应[19]。

本章通过三层同轴静电纺丝法将 ZIF-67、PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)、PAN、Si 前驱体纤维经碳化制备成多级结构碳纳米纤维。通过 XRD、拉曼光谱对所制备的复合膜材料的化学结构分析、结晶结构等进行研究与分析; 利用电化学工作站、蓝电测试系统对负极材料的电化学性能进行分析与讨论。

2. 实验部分

2.1. 实验材料及仪器

材料: 聚丙烯腈(PAN), 分子量 15 W, Sigma 公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 卵磷脂, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 液体石蜡, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 纳米硅, 50~70 nm, 皓田纳米科技有限公司; 六水合硝酸钴, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 2-甲基咪唑, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 甲醇, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 分子量 17 W, 天津市光复精细化工研究所; 羧甲基纤维素钠(CMC), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 羧基化碳纳米管, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 丁苯橡胶(SBR), 电池级, 科路得实验器材科技有限公司。

仪器: 静电纺丝机(JDF05 型, 长沙纳米仪器科技有限公司)、场发射扫描电子显微镜(SEM) (Gemini SEM500, 德国 ZEISS 公司)、X 射线衍射仪(D8 DISCOVER, 德国 BRUKER)、同步热分析质谱联用系统(STA449F3, 德国耐驰公司)、透射电子显微镜(TEM) (Hitachi H7650, 日本 HITACHI 公司)、激光共焦扫描成像拉曼光谱仪(XploRA PLUS, 日本 Horiba 公司)、电池测试系统(Land CT2001A, 武汉兰博电子有限公司)、电化学工作站(CHI660, 上海辰华)。

2.2. ZIF-67 的制备

首先, 将 4.105 g 2-甲基咪唑溶解到 50 mL 的无水甲醇中得到配体溶液, 第二, 将 2.91 g 六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解到 50 mL 的去离子水中得到金属离子溶液。然后将两种溶液混合, 在室温下放置 3 h, 静置沉淀后用甲醇离心洗涤数次, 80°C 真空干燥 24 h, 得到 ZIF-67。

2.3. 多级复合材料[Si/C]@[ZIF-67/C]的制备的制备

首先, 将 8 wt.% 的聚丙烯腈(PAN)溶解在 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 在 80°C 下搅拌得到 PAN 溶液, 然后将 0.2 g 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)加入到 PAN 溶液中继续 80°C 加热搅拌, 得到均一溶液。最后将不同重量的 ZIF-67 加入到 PAN 溶液中, 经过超声分散以及机械搅拌, 得到壳层纺丝液; 第二, 将 0.5 g 卵磷脂、9.3 g 液体石蜡中、0.2 g 去离子水按照一定顺序, 在 2000 rpm 下搅拌 2 h, 制得水/石蜡油乳液, 得到中间层的纺丝溶液; 第三, 将 6 wt.% 的 PAN 溶解在 DMF 中, 然后在 80°C 下搅拌至少 6 h, 然后将 10 wt.% 的硅纳米粒子添加到溶液中, 将混合溶液在去离子水中超声处理 5 h, 以获得硅粉分散液, 作为芯层纺丝液。静电纺丝条件: 纺丝电压: 15.5 KV; 纺丝距离: 17 cm; 壳层推进速度: 1 mL/h; 中间层推进速度: 0.3 mL/h; 芯层推进速度: 0.1 mL/h。

将纺好的纤维膜转移到氧化铝管式炉中进行预氧化和碳化。在 280°C 的空气中预氧化 2 小时, 加热速率为 2°C min^{-1} 。在 800°C 氩气氛围下碳化 2 小时, 加热速率为 5°C min^{-1} 。具体负极材料数据如表 1 所示。

Table 1. Composition of shell spinning solution

表 1. 壳层纺丝液的组成

| 负极材料 | PAN(g) | DMF (g) | PMMA (g) | ZIF-67 (g) | 百分比(%) |
|------|--------|---------|----------|------------|--------|
| 1 | 1.6 | 18.4 | 0.2 | 0 | 0 |
| 2 | 1.6 | 18.4 | 0.2 | 0.15 | 0.74 |
| 3 | 1.6 | 18.4 | 0.2 | 0.2 | 0.98 |
| 4 | 1.6 | 18.4 | 0.2 | 0.25 | 1.22 |
| 5 | 1.6 | 18.4 | 0.2 | 0.3 | 1.46 |
| 6 | 1.6 | 18.4 | 0.2 | 0.35 | 1.71 |

2.4. 材料结构与性能表征

2.4.1. 纳米纤维的形貌

将制备好的纳米纤维膜和 ZIF-67 在烘箱中完全烘干, 在加速电压为 10 KV, 型号为 Gemini SEM500 的场发射电子扫描显微镜下观察其表面形貌。利用微栅或者铜网获取部分纤维, 然后在型号为 Hitachi H7650 的 TEM 下观察其多级多层结构。

2.4.2. 结晶结构和化学结构

采用 XRD 分析负极材料和 ZIF-67 的结晶结构。XRD 的测试温度为室温, 扫描范围(2 θ)为 5°~80°, 扫描速率为 10°/min。对于 ZIF-67, 扫描范围(2 θ)为 5°~40°。采用 Raman 对样品的化学结构进行分析。拉曼光谱的激光波长为 532 nm, 测试范围为 50~4000 cm⁻¹。

2.5. 电池制备及性能测试

2.5.1. 电极片的制备

将活性材料、羧基化碳纳米管、羧甲基纤维素钠(CMC)和丁苯橡胶(SBR)按质量比为 8:1:0.5:0.5 量取出来, 先制备出 CMC 水溶液, 然后再将其他所需材料加入其中制备成均匀浆糊状; 利用型号为 MSK-AFA-ES200 的平板涂覆机将浆液涂到厚度为 25 μ m 的铜箔上, 转移到鼓风烘箱中 60°C 下干燥; 然后在真空干燥箱内 60°C 下干燥整晚; 将极片通过极片冲切设备切成直径为 12 mm 的圆片, 承重计算后活性物质负载量在 2 mg/cm² 左右。

2.5.2. 电池的组装

扣式电池的组装是在氩气氛围下的手套箱中进行的, 在该气体氛围下, 水和氧气的浓度严格控制在 0.01 ppm 以下。将制得的电极极片作为负极, 金属锂片作对位电极, 直径 14 mm, 厚度 2 mm, 多孔聚丙烯膜(2400)为隔膜、1 mol/L 的 LiPF₆/EC + DEC(1:1) + FEC(5%)混合溶液为电解液, 在手套箱内组装成型号为 2032 的扣式电池, 密封后用液压封口机进行封口。静置一段时间后, 再对其进行电化学测试。

2.5.3. 电化学性能测试

使用 Land 2001A 电池测试系统测试了电池的循环寿命, 该系统在室温下的电势窗口为 0.005~1.5 V (vs Li/Li⁺)。在 CHI660 电化学工作站上以 0.1 mV·s⁻¹ 的扫描速率在 0.005~1.5 V 的电压范围内进行循环伏安(CV)实验。

3. 结果与讨论

3.1. 扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析

图 1 是制备的 ZIF-67 的 SEM 图像, 从图 1 可以看出 ZIF-67 粒子尺寸较为均一, 并从(b)中的放大图中可以清楚地看到 ZIF-67 具有正十二面体结构, 比较规整。表明常温下合成的 ZIF-67 形貌良好, 即此制备方法能在常温下成功的制备出 ZIF-67 晶体。

图 2 为负极材料[Si/C]@[ZIF-67/C]的 SEM 图像, 其中, 3-3 (a)~(f)为 ZIF-67 实际添加量分别为 0、0.74%、0.98%、1.22%、1.46%、1.71% 的样品的 SEM 图像, 对比可以看出在纤维丝上面所负载的 ZIF-67 粒子是依次增加的, 且 1.46% 添加量的纤维网络更加的紧密, 纤维丝之间的缝隙更小, 纤维形貌更好, 综合对比, 1.46% 的添加量会更有利于导电网络的构建, 离子、电子传输效率会更高。

图 3 是[Si/C]@[ZIF-67/C]的 TEM 图像, 可以明显的看出纤维具有三层同轴结构, 色域最深的为 Si/PAN 芯层, 次之为液体石蜡乳液中间层, 最浅的为 PAN 层。黑色斑点位置为 ZIF-67 粒子, 表明成功将 ZIF-67 粒子嵌入纤维中, 同时又能使纤维维持稳定的三轴结构。即证明 ZIF-67 的加入并不会影响三轴纤维的结构。

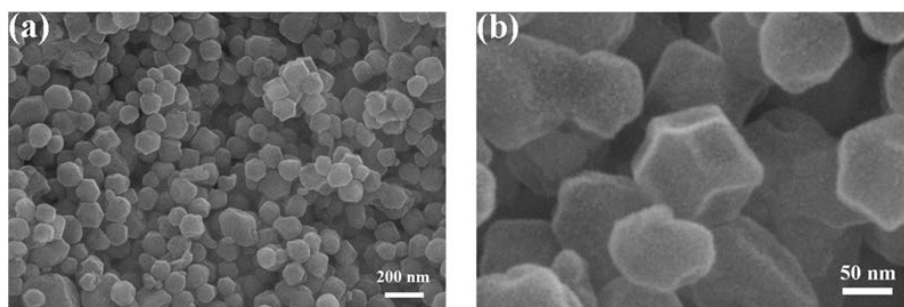


Figure 1. SEM images of ZIF-67

图 1. ZIF-67 的 SEM 图像

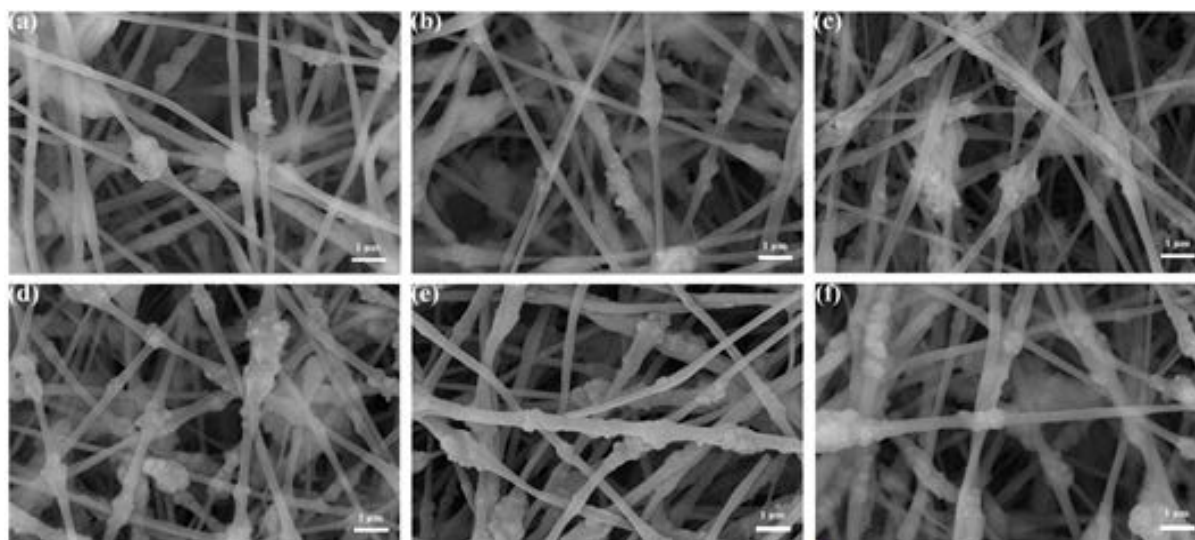


Figure 2. SEM images of different ZIF-67 additions in [Si/C]@[ZIF-67/C] (a) 0, (b) 0.74%, (c) 0.98%, (d) 1.22%, (e) 1.46%, (f) 1.71%

图 2. 不同 ZIF-67 添加量[Si/C]@[ZIF-67/C]的 SEM 图像 (a) 0, (b) 0.74%, (c) 0.98%, (d) 1.22%, (e) 1.46%, (f) 1.71%

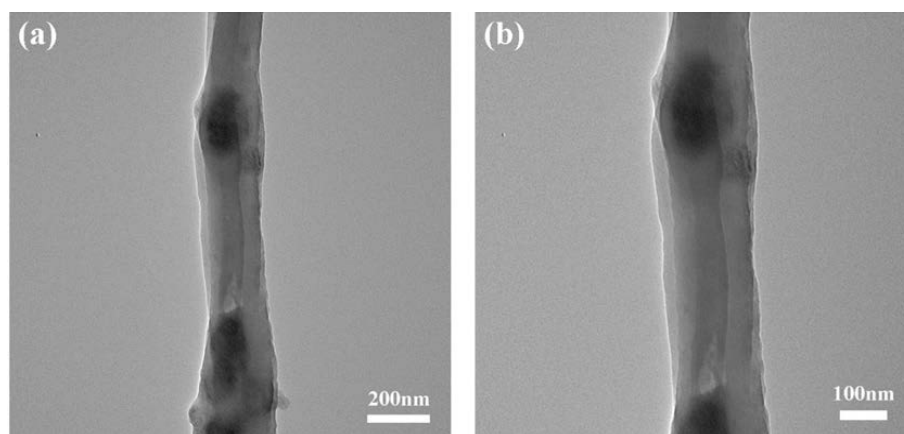


Figure 3. TEM images of [Si/C]@[ZIF-67/C]

图 3. [Si/C]@[ZIF-67/C]的 TEM 图像

3.2. 热重(TG)分析

热重分析(TGA)用于分析[Si/C]@[ZIF-67/C]的热重量损失,并在空气环境中测得负极材料中钴和硅纳

米颗粒的含量(如图 4 所示)。在 200°C 之前复合材料中的自由水有显著的重量损失约为 5.9%，这是由于多孔 MOFs 材料对空气中的水的容易吸附。随后 200°C~640°C 之间的重量损失是由于除去了碳质材料，样品中的碳含量估计为约 63.38%。在 640°C~780°C 之间则是由于在氧气氛围加热过程中，较低温度段生成的 Co_3O_4 部分变成了 CoO ，出现了部分重量损失。在超过 780°C 之后，总重量的增加是由于以下事实：硅在空气气氛中被氧化成 SiO_2 ，其不能通过 O_2 吹扫除去。

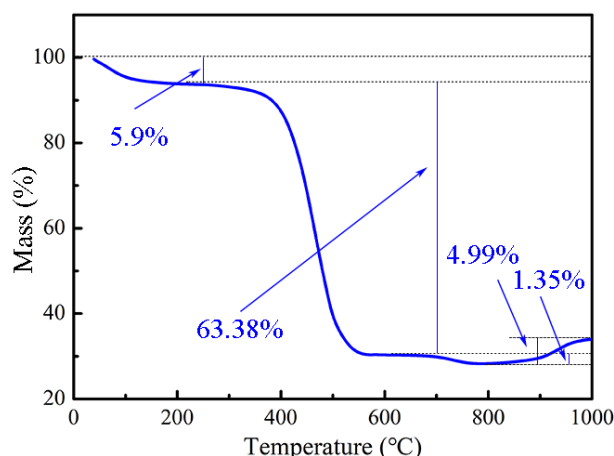


Figure 4. Thermal weight loss curve of [Si/C]@[ZIF-67/C]

图 4. [Si/C]@[ZIF-67/C]的热失重曲线

3.3. X-射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)分析

ZIF-67 和 [Si/C]@[ZIF-67/C] XRD 图谱如图 5 所示。由图中 ZIF-67 的图谱可以看出，其具有非常高且尖锐的衍射峰，证明制备的 ZIF-67 具有完善的晶体结构，且所有衍射峰位置与已有 ZIF-67 XRD 图谱能够完全对应。[Si/C]@[ZIF-67/C] 中对应于 Si 的衍射峰位置，与其 PDF 卡片(JCPDS no.27-1402)相比完全重叠，这表明在热处理过程中没有发生 Si 纳米颗粒的晶体转变。同时 [Si/C]@[ZIF-67/C] 的 XRD 曲线中未出现 ZIF-67 的特征衍射峰但出现了 Co_3O_4 和 CoO 的特征衍射峰，这表明 MOFs 颗粒被氧化为钴的氧化物，这是由于 MOFs 颗粒中的有机配体在预氧化处理和后续热解过程中分解释放出氧气所致。另外，在大约 22.3° 处的宽峰归因于无定形碳，该无定形碳源自聚合物的碳化，表明源自 Si/PAN 前体的碳基质具有典型的非石墨结构。

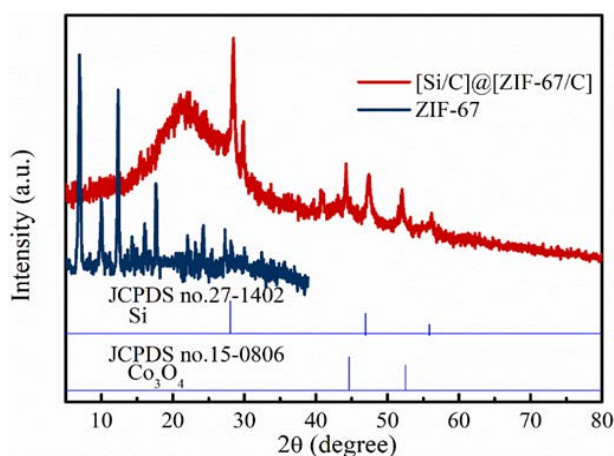


Figure 5. XRD spectra of [Si/C]@[ZIF-67/C] and ZIF-67

图 5. [Si/C]@[ZIF-67/C]和 ZIF-67 的 XRD 谱图

进行拉曼光谱分析以表征样品, 以确定它们是否具有非晶或石墨性质。在图 6 中, [Si/C]@[ZIF-67/C]有六个明显的峰, 其中在 300 cm^{-1} 处是与两个横向声子(2TA)模式有关的氧化硅的峰。 517 cm^{-1} 处的峰值是由于晶体硅的横向光学振动引起的。 950 cm^{-1} 处的峰与非晶硅的拉伸模式有关。在 1360 cm^{-1} 处有一个很强的 D 波段, 在 1586 cm^{-1} 处有一个相对较弱的 G 波段。用 $RI = ID/IG$ 表示的 D 峰与 G 峰的积分强度之比来说明碳材料的石墨化度。 $R_i[\text{Si/C}]@[ZIF-67/C] = 0.96$ 这表明 [Si/C]@[ZIF-67/C] 的石墨化程度高, 这有利于电荷的传输, 这可能是钴的催化所致。而 [Si/C]@[ZIF-67/C] 拉曼光谱中所独有的 680 cm^{-1} 处的 Co-O 峰证实了这一点。

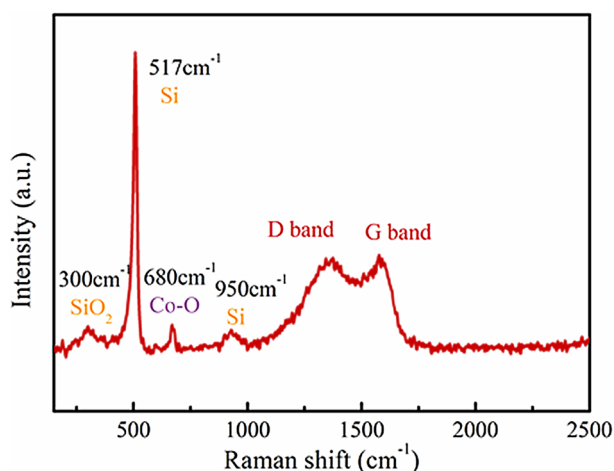


Figure 6. Raman spectra of [Si/C]@[ZIF-67/C]

图 6. [Si/C]@[ZIF-67/C]的拉曼光谱图

3.4. 循环伏安分析

图 7 显示了在 0.1 mV/s 的扫描速率下在 $0.005\sim 1.5\text{ V}$ 的电势范围内从第一循环到第五循环的样品阳极的循环伏安曲线(CV)。在第一圈放电过程中, 出现的峰为 2.05 V 和 1.676 V , 这归因于电解质的分解和 SEI 层的形成。锂化部分的 0.006 V 和 0.204 V 处的两个峰表示 Li_xSi 的结晶过程。在脱锂部分, 在 0.328 V 和 0.5 V 处的两个峰对应于从 Li_xSi 中提取 Li^+ 。氧化硅电流随着硅纳米粒子的动力学活化而随着 CV 循环的增加而逐渐增加。该现象表明锂离子的插入/抽出会发生电化学反应。在重复循环的过程中, 电池的

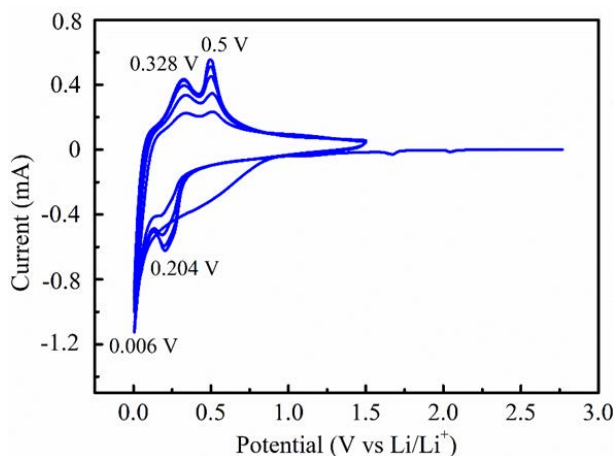


Figure 7. Cyclic voltammetry of [Si/C]@[ZIF-67/C] anodes from 1st to 5th cycle

图 7. [Si/C]@[ZIF-67/C]负极材料的循环伏安曲线

电流强度相似, 曲线的形状基本不变。一系列结果表明, 最外层碳壳和与硅纳米粒子共混的碳分别在合金化和脱合金反应中充当保护性钝化层和缓冲层。

3.5. 循环性能分析

图 8 显示了不同 ZIF-67 含量的负极材料在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环性能。随着 ZIF-67 含量的增加, 负极材料的初始比容量随之增加。在 100 次循环后仍具有较高的可逆容量, 故此方法所制备的负极材料具有出色的循环性能。且在这 6 种不同 ZIF-67 含量的负极材料之中, 当其含量为 1.46% 时, 容量保留率最高(64%), 其循环性能达到最优, 初始放电容量为 $1303.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 次以后可逆容量为 $834.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

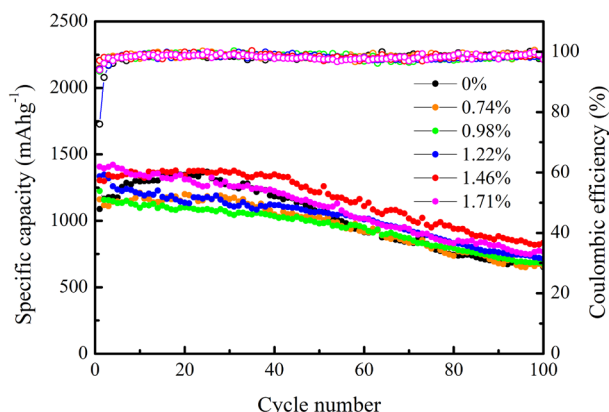


Figure 8. Cycling performance of different ZIF-67 additions in [Si/C]@[ZIF-67/C] at a current density of $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

图 8. 不同 ZIF-67 含量的负极材料的循环性能(电流密度为 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)

综上所述, [Si/C]@[ZIF-67/C] 负极通过加入 PMMA 和 MOFs, 经过碳化之后形成诸多离子通道, 减少了 C 含量占比, 变相的增加了 Si 的含量; 且因为离子通道的存在, 提高了离子扩散速率和电荷转移效率; 而且因为 Co 的存在, 提高了材料的石墨化程度, 提高导电性, 更有利于电荷的传输。综合作用之下, 提高了 [Si/C]@[ZIF-67/C] 负极材料的比容量, 最关键的是, [Si/C]@[ZIF-67/C] 负极并未因为牺牲了最外层部分 C 层的保护而使循环性能下降。

本项工作中负极材料与其他文献负极材料的循环性能比较如表 2 所示。

Table 2. Electrochemical performance of different C-coated silicon anode materials

表 2. 不同 C 包覆硅负极材料的电化学性能。

| 负极材料 | 容量保留率 | 循环性能($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ /循环次数) | 制备方法 | 文献 |
|-------------------|-------|---|--------------|------|
| 多孔 Si@C | 79.0 | 1027/500 | 退火和刻蚀处理 | [20] |
| Si@C | 55.7 | 1789/200 | 水热法 | [21] |
| 多孔 Si@C | 42.9 | 450/200 | 自聚合 | [22] |
| Si@C | 47.3 | 501/150 | 镁热还原和化学气相沉积法 | [23] |
| Si/C@天然石墨 | 88.4 | 428/100 | 喷雾干燥辅助自组装 | [24] |
| 多孔 Si@C | 80.4 | 1240/50 | 化学气相沉积法 | [25] |
| [Si/C]@[ZIF-67/C] | 64% | 834.1/100 | 三层同轴纺丝法 | 本项工作 |

4. 结论

本章通过三层同轴纺丝技术成功制备出多级硅基负极材料[Si/C]@[ZIF-67/C], 并通过 XRD, SEM, TEM, DSC, 拉曼, TG, 充放电测试等测试手段表征了[Si/C]@[ZIF-67/C]负极材料的结构, 形貌及电化学性能, 研究了不同 ZIF-67 添加量对负极材料的电化学性能的影响。结论如下:

1) 室温下成功制备出具有良好晶体结构的 ZIF-67, 利用三层同轴纺丝技术制备出多级硅基负极材料 [Si/C]@[ZIF-67/C]。

2) 由于 ZIF-67 和 PMMA 的加入, [Si/C]@[ZIF-67/C]负极材料的 Si 含量提升至 30%, 且石墨化程度更高(ID/IG 降至 0.96), 导电性、离子扩散速率以及电荷转移效率得到提高。

3) 当 ZIF 添加量从 0 增加至 1.71%时, [Si/C]@[ZIF-67/C]负极材料初始比容量逐步提升。100 次循环之后, 当 ZIF-67 的添加量为 1.46%时, 其容量保留率最高为 64%, 初始比容量为 $1303.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 次之后可逆容量为 $834.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

致 谢

本论文是在韩娜教授的悉心指导下完成的, 能够成为韩娜教授的学生, 我深感荣幸, 能够在实验室里度过几年的研究生生活, 我深感幸运和满足。从实验选题, 到具体实验的开展, 从实验结果的讨论, 到论文的修改, 韩老师给予了我无微不至的帮助。在此谨向导师致以衷心的感谢和最诚挚的敬意! 同时感谢实验室团队的所有成员。

参考文献

- [1] Tarascon, J.-M. and Armand, M. (2010) Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. In: Dusastre, V., Ed., *Materials for Sustainable Energy*, World Scientific Publishing, Singapore, 171-179. https://doi.org/10.1142/9789814317665_0024
- [2] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., et al. (2011) Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3243-3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>
- [3] Hwang, T.H., Lee, Y.M., Kong, B.-S., et al. (2012) Electrospun Core-Shell Fibers for Robust Silicon Nanoparticle-Based Lithium Ion Battery Anodes. *Nano Letters*, **12**, 802-807. <https://doi.org/10.1021/nl203817r>
- [4] 高鹏飞, 杨军. 锂离子电池硅复合负极材料研究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(2): 263-274.
- [5] 牛津, 张苏, 牛越, 等. 硅基锂离子电池负极材料[J]. 化学进展, 2015, 27(9): 1275-1281.
- [6] Wu, H. and Cui, Y. (2012) Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *NanoToday*, **7**, 414-429. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>
- [7] Chen, X., Li, X., Ding, F., et al. (2012) Conductive Rigid Skeleton Supported Silicon as High-Performance Li-Ion Battery Anodes. *Nano Letters*, **12**, 4124-4130. <https://doi.org/10.1021/nl301657y>
- [8] Cho, J. (2010) Porous Si Anode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 4009-4014. <https://doi.org/10.1039/b923002e>
- [9] Li, Z., Zhang, J.T., Chen, Y.M., et al. (2015) Pie-Like Electrode Design for High-Energy Density Lithium-Sulfur Batteries. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8850. <https://doi.org/10.1038/ncomms9850>
- [10] Chen, Y.M., Yu, L. and Lou, X.W. (2016) Hierarchical Tubular Structures Composed of Co_3O_4 Hollow Nanoparticles and Carbon Nanotubes for Lithium Storage. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 5990-5993. <https://doi.org/10.1002/anie.201600133>
- [11] Peng, S., Li, L., Hu, Y., et al. (2015) Fabrication of Spinel One-Dimensional Architectures by Single-Spinneret Electrospinning for Energy Storage Applications. *ACS Nano*, **9**, 1945-1954. <https://doi.org/10.1021/nn506851x>
- [12] Wu, Z.-Y., Xu, X.-X., Hu, B.-C., et al. (2015) Iron Carbide Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Fe-N-Doped Carbon Nanofibers for Efficient Electrocatalysis. *Angewandte Chemie*, **127**, 8297-8301. <https://doi.org/10.1002/ange.201502173>
- [13] Liu, Y., Ma, J., Lu, T., et al. (2016) Electrospun Carbon Nanofibers Reinforced 3D Porous Carbon Polyhedra Network Derived from Metal-Organic Frameworks for Capacitive Deionization. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 32784.

- <https://doi.org/10.1038/srep32784>
- [14] Zheng, Y. and Qiao, S.-Z. (2017) Direct Growth of Well-Aligned MOF Arrays onto Various Substrates. *Chem*, **2**, 751-759. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.05.014>
- [15] Stavila, V., Talin, A.A. and Allendorf, M.D. (2014) MOF-Based Electronic and Optoelectronic Devices. *The Royal Society of Chemistry*, **43**, 5994-6010. <https://doi.org/10.1039/C4CS00096J>
- [16] Li, Z., Hu, X. and Shi, Z. (2020) MOFs-Derived Metal Oxides Inlayed in Carbon Nanofibers as Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science*, **531**, Article ID: 147290. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147290>
- [17] Thompson, E., Danks, A.E., Bourgeois, L. and Schnepf, Z. (2015) Iron-Catalyzed Graphitization of Biomass. *Green Chemistry*, **17**, 551-556. <https://doi.org/10.1039/C4GC01673D>
- [18] Chen, Y., Li, X., Zhou, X., *et al.* (2014) Hollow-Tunneled Graphitic Carbon Nanofibers through Ni-Diffusion-Induced Graphitization as High-Performance Anode Materials. *Energy & Environmental Science*, **7**, 2689-2696. <https://doi.org/10.1039/C4EE00148F>
- [19] Salunkhe, R.R., Kaneti, Y.V., Kim, J., *et al.* (2016) Nanoarchitectures for Metal-Organic Framework-Derived Nanoporous Carbons toward Supercapacitor Applications. *Accounts of Chemical Research*, **49**, 2796-2806. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00460>
- [20] Wang, K., Pei, S., He, Z., Huang, L., Zhu, S., Guo, J., Shao, H. and Wang, J. (2019) Synthesis of a Novel Porous Silicon Microsphere@Carbon Core-Shell Composite via *in Situ* MOF Coating for Lithium Ion Battery Anodes. *Chemical Engineering Journal*, **356**, 272-281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.027>
- [21] Hou, Y., Li, J., Wen, Z., Cui, S., Yuan, C. and Chen, J. (2015) Co₃O₄ Nanoparticles Embedded in Nitrogen-Doped Porous Carbon Dodecahedrons with Enhanced Electrochemical Properties for Lithium Storage and Water Splitting. *Nano Energy*, **12**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.043>
- [22] Liu, S. (2020) Porous Si@C Composite Anode Material Prepared Using Dopamine as a Carbon Source for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, **15**, 3479-3494. <https://doi.org/10.20964/2020.04.52>
- [23] Kang, W., Kim, J.-C. and Kim, D.-W. (2020) Waste Glass Microfiber Filter-Derived Fabrication of Fibrous Yolk-Shell Structured Silicon/Carbon Composite Freestanding Electrodes for Lithium-Ion Battery Anodes. *Journal of Power Sources*, **468**, Article ID: 228407. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228407>
- [24] Wang, Z., Mao, Z., Lai, L., Okubo, M., Song, Y., Zhou, Y., Liu, X. and Huang, W. (2017) Sub-Micron Silicon/Pyrolyzed Carbon@Natural Graphite Self-Assembly Composite Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **313**, 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.072>
- [25] Ren, W., Wang, Y., Zhang, Z., Tan, Q., Zhong, Z. and Su, F. (2016) Carbon-Coated Porous Silicon Composites as High Performance Li-Ion Battery Anode Materials: Can the Production Process be Cheaper and Greener? *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 552-560. <https://doi.org/10.1039/C5TA07487H>