

文章编号:1674-9669(2022)06-0050-08 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2022.06.007

引文格式:刘晓娟,郑娅,刘娟,等.部分炭化策略制备 Si@C 材料及其储锂性能研究[J].有色金属科学与工程, 2022,13(6):50-57.

部分炭化策略制备 Si@C 材料及其 储锂性能研究

刘晓娟^{1a}, 郑娅^{1a}, 刘娟^{1b}, 喻强^{1a}, 李小成^{*1a}, 韩峰², 王剑秋²

(1.江西理工大学,a.材料冶金化学学部;b.资源与环境工程学院,江西 赣州 341000;2.赣州市瑞富特科技有限公司,江西 赣州 341000)

摘要:硅因其具有较高的理论比容量(约为 3 579 mAh/g, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)而成为最具吸引力的负极材料。为了解决硅材料高达 300%的体积膨胀和导电性差等问题,以聚丙烯酸(PAA)、蚕丝提取物丝素蛋白和纳米硅(Si NPs)为原料,通过简单的部分炭化,一步法制备了 Si@C_{AS} 电极材料,并系统研究了聚丙烯酸(A)/丝素蛋白(S)的比例和炭化温度对 Si@C_{AS} 复合材料电化学性能的影响。结果表明:当聚丙烯酸与丝素蛋白的质量比为 1:1,炭化温度为 450 °C 时,所制备的 Si@C_{AS} 负极的电化学性能较优,远超 Si@C_A 和 Si@C_S 负极材料的电化学性能。Si@C_{AS} 负极材料可在 0.5 A/g 电流密度下循环 200 圈后比容量可达 1 404.2 mAh/g。同时,该材料展现出了优异的倍率性能,在 4 A/g 电流密度下比容量仍可达 1 452.8 mAh/g。

关键词:硅负极;炭化;丝胶;聚丙烯酸

中图分类号:TM912.9 **文献标志码:**A

Partial carbonization strategy to prepare Si@C composite and its lithium storage performance

LIU Xiaoxian^{1a}, ZHENG Ya^{1a}, LIU Juan^{1b}, YU Qiang^{1a}, LI Xiaocheng^{*1a},
HAN Feng², WANG Jianqiu²

(1a. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, 1b. School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Ganzhou RUIFUTE Technology Company, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Silicon is the most attractive anode material due to its higher theoretical specific capacity (~3 579 mAh/g, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). To solve the problems of volume expansion (300%) and poor electrical conductivity of silicon materials, Si@CAS electrode materials are prepared in one step by simple partial carbonizing the slurry of polyacrylic acid (PAA), sericin (Sericin) and Si NPs. The effects of Carbonization temperatures and polyacrylic acid/sericin ratios on the electrochemical properties of the tlectrode are systematically investigated. Results demonstrate that the Si@C_{AS} composite with polyacrylic acid (A)/sericin (S) ratio of 1:1 and carbonization temperature of 450 °C shows excellent lithium storage performance, superior to those of Si@C_A and Si@C_S anode. The Si@C_{AS} anode can deliver a specific capacity of 1 404.2 mAh/g after 200 cycles at a current density of 0.5 A/g and exhibits excellent rate performance, with a specific capacity of 1 452.8 mAh/g at a current

收稿日期:2022-01-05;修回日期:2022-04-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51862013);江西省自然科学基金项目(20202ACBL204014,20202BABL204018);江西省教育厅项目(GJJ200854,204201400727);赣州科技创新人才计划

通信作者:李小成(1977—),男,博士,教授,主要从事材料化学方面的研究。Email:xiaocheng_li@jxust.edu.cn

density of 4 A/g, suggesting its promising applications in lithium-ion battery.

Keywords: silicon anode; carbonization; sericin; polyacrylic acid

Si 以其较高的理论容量 (约为 3 579 mAh/g, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)、较低的锂化/脱锂电位 ($<0.5 \text{ V vs Li/Li}^+$) 和环境友好等优点,成为负极材料的研究热点^[1]。但是, Si 的体积膨胀高达 300%,在循环过程中,会造成活性颗粒粉碎,同时还会破坏硅表面的固体电解质中间相 (SEI) 膜,使得 SEI 膜反复生长,造成粉化的硅二次颗粒绝缘,与集流体失去电接触,进一步导致硅储锂性能持续衰减^[2]。这些缺点限制了硅材料的大规模应用。硅材料的纳米化可有效改善上述问题,小尺寸的硅可有效应对应力应变,使得材料结构保持完整,改善循环性能^[3]。除此之外,通过对 Si 进行表面包覆也是改善硅体积膨胀问题的一种策略,如以丙烯腈为原料,采用乳液聚合法制备核壳结构的硅碳复合材料 (Si@C),可有效缓解在循环过程中的体积膨胀^[4]。根据以往报道,碳包覆是稳定硅基负极结构和提高硅基负极导电性的有效策略^[5]。

除了设计 Si 材料本身的结构,负极的制造工艺对电极的成本和电化学性能也很重要。优化制造工艺不仅可以有效降低电极的生产成本,而且可显著提高电极的各项性能,如容量、循环性、成本和安全性等。目前,制造负极的方法是将活性材料 (Si/C 复合材料)、黏结剂 (SA^[6]、LA132^[7])、导电剂按一定质量比混合成浆料涂布在集流体上,然后进行干燥和辊压。这个过程工艺复杂且需要昂贵的设备。并且,对于硅基负极,黏结剂和导电剂的质量分数很高,通常高达 40%,这大大降低了硅负极的实际容量。

针对上述问题,文中提出了一种在较低温度下直接炭化聚丙烯酸 (PAA)、Si 颗粒和蚕茧 (Silkworm cocoon, S) 提取物丝素蛋白的混合浆液来原位合成 Si@C 基负极的方法。PAA 富含羧基,可与硅纳米粒子上的硅羟基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 或铜箔原生氧化层上的 $\text{Cu}-\text{O}$ 键通过氢键相互作用^[8],使铜箔上形成均匀的 PAA-Si 膜。同时,本文还将丝素蛋白作为另一种碳源,丝素蛋白可均匀地分散在聚丙烯酸溶液中^[9],且丝素蛋白衍生的含 N 原子的碳层,能有效提升锂离子的扩散速率。研究表明, Si@C_{AS} 负极组装的 LIBs 具有高能量密度、高功率和长寿命等优点,由于不需要额外的黏结剂或导电剂, Si@C_{AS} 负极还获得了高面积容量。更重要的是, Si@C_{AS} 负极在整个器件中也表现出优异的性能,具有良好的商业应用前景。

1 实 验

1.1 材料制备

丝素蛋白的制备:称取 2 g 碳酸钠配制成质量分数为 1% 的溶液,备用。称取 10 g 桑蚕茧,将其倒入碳酸钠溶液中,升温至 72 °C,保温 30 min,冷却,抽滤,得到丝素蛋白母液。母液加入盐酸 (1 mol/L),将 pH 值调至 7,离心,取上层清液。上层清液用去离子水透析 2~3 d,得到丝素蛋白溶液并将其冻干,收集所得淡黄色丝素蛋白固体,备用。

Si@C 的制备:PAA (50 mg) 和丝素蛋白 (50 mg) 加入适量的去离子水混合均匀,加入 100 mg 纳米硅粉,混合得到均匀浆料,直接涂覆在铜箔上,置于真空干燥箱中干燥 12 h 后,氩气气氛中分别于 350、450、550 °C 下处理 1 h,获得 Si@C_{AS-350}、Si@C_{AS}、Si@C_{AS-550} 材料。为了研究 PAA 和丝素蛋白比例对材料性能的影响,调节 PAA 与丝素蛋白的质量比分别为 25:75、75:25、100:0、0:100,再加入 100 mg 硅粉混合均匀,重复上述步骤可得到 Si@C_{A25S75}、Si@C_{A75S25}、Si@C_A、Si@C_S。

1.2 材料结构表征与测试

使用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi-SU8010) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100 F) 观察样品的形貌和微观结构。样品材料的官能团由 MB154S-傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱仪 (Canada) 表征,样品与 KBr 的重量比为 1:200。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku) 表征所制备材料的晶体结构。Si@C_{AS} 材料中 C 的含量通过热重分析仪 (TGA, NETZSCH STA 449 F3/F5) 检测。

1.3 电化学测试

使用 Si@C 电极作为正极,锂片为对电极,商用 Celgard 2400 薄膜作为隔膜,以含有 10% (指质量分数,下同) 的氟代碳酸乙烯酯的 LiPF_6 复合溶液作为电解液,在充满氩气的手套箱中组装纽扣电池 (CR2032),测试电化学性能。

在蓝电公司 CT2001A 型多通道电池测试系统上进行 Si@C_{AS} 的恒电流充放电 (GCD) 测试,电压范围是 0.01~1.5 V。使用 CT2001A 型多通道电池测试系统进行恒电流间歇滴定技术 (GITT) 测试,测试条件为:脉冲时间 15 min,弛豫时间 8 h。使用电化学工作

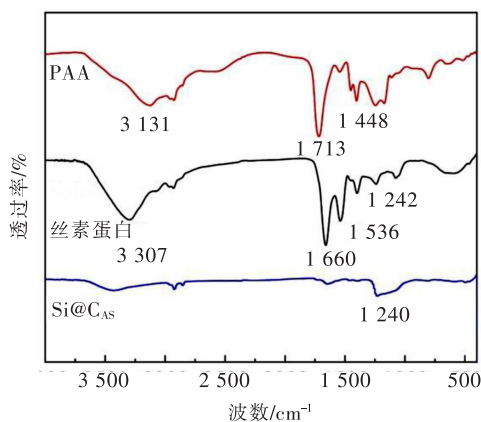
站(CHI 660E, 中国上海)测试电池的循环伏安(CV)曲线和电化学阻抗(EIS)谱。CV测试的电压范围为0.01~1.5 V,扫描速率为0.1 mV/s。EIS测试频率范围为100 kHz至0.1 Hz,电位振幅为10 mV。

2 结果与讨论

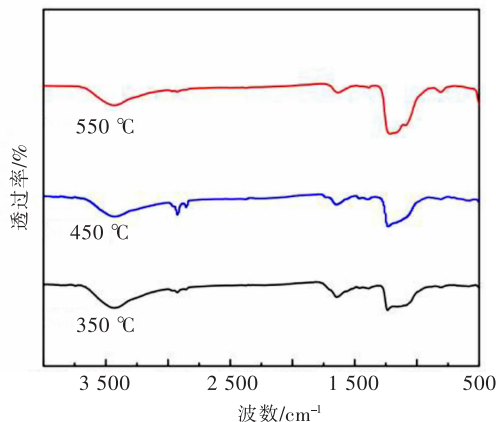
2.1 Si@C_{AS} 电极结构分析

图1(a)为PAA、丝素蛋白、Si@C_{AS}的FTIR图谱。如图1(a)所示,PAA在1 713 cm⁻¹处的强吸附带可以归因于-C=O基团的伸缩振动。2 875和1 448 cm⁻¹处的两个弱峰分别归属于PAA中-CH₂基团的伸缩振动和不对称振动。在3 131 cm⁻¹处的强峰可对应-COOH基团中-OH的伸缩振动。强-OH键使

PAA能够溶于水并与丝素蛋白混合。PAA中的强-OH基团还可通过-OH与Si NPs上的Si-O键之间的氢键作用,促进Si NPs在水中分散。丝素蛋白在1 660、1 536、1 242 cm⁻¹处的吸收峰分别是酰胺I、II、III的特征吸收峰^[10],证明了丝素蛋白的成功制备。Si@C_{AS}在经过450 °C处理后,仍然保留了部分极性基团,使其具有较高的附着力。在1 500~1 000 cm⁻¹范围内的宽吸收峰可能与Si-C或Si-O-C键密切相关^[11]。图1(b)为不同温度的Si@C_{AS}的FTIR图谱。350 °C和450 °C炭化时,Si@C_{AS}的红外曲线相似;550 °C炭化时Si@C_{AS}在1 500~1 000 cm⁻¹处的吸收峰明显增强,这可能归因于过高的温度使得材料的炭化程度增强,大量的Si-C或Si-O-C会使得材料的导电性能下降^[11]。



(a) PAA、丝素蛋白、Si@C_{AS}的FTIR图谱



(b) 不同温度的Si@C_{AS}的FTIR图谱

图1 PAA、丝素蛋白以及Si@C_{AS}的FTIR图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of PAA, Silk fibroin, and Si@C_{AS}

图2所示为Si@C_{AS}的XRD谱图。在炭化前后样品均在28.4°、47.3°、76.4°和88.0°处出现Si的特征衍射峰,分别对应于Si的(111)、(220)、(400)、(331)和(422)晶面。在炭化前后样品中铜的峰位置没有改变(PDF#85-1326),但炭化后归属于Cu(220)晶面的峰强度变弱,而(311)晶面的峰强度有所增强,这可能归因于高温处理后Cu(311)晶面的择优生长。除了以上衍射峰外,在炭化前,13.8°、16.7°和25.4°处的晶体衍射吸收峰归属于蚕茧提取物丝素蛋白的SilkI结构^[12],而高温处理后属于SilkI的衍射峰转变为位于12°左右的一个大宽峰,可能归因于丝素蛋白炭化生成的非晶碳。结合上述分析说明450 °C温度下可实现丝素蛋白的部分炭化,且硅的晶态保持不变。

图3所示为Si@C的SEM及Si@C_{AS}的能谱(EDS)

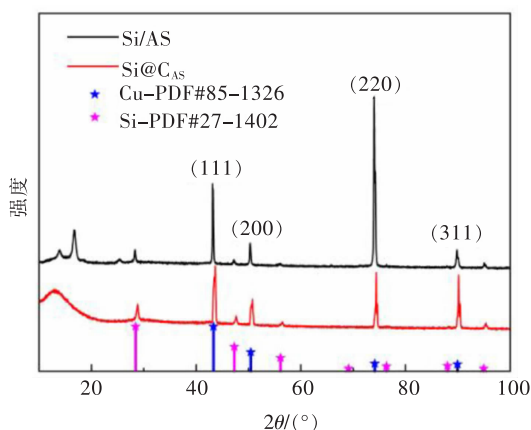


图2 Si@C_{AS}在25 °C和450 °C炭化前后时的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of Si@C_{AS} at 25 °C and 450 °C

图。图3(a)是Si@C_S的SEM图,可观察到表面有大量的裂纹。图3(b)所示为Si@C_A的SEM图,Si@C_A材料

存在较多裂缝可能归因于 PAA 是一种刚性的链状聚合物,机械性能较差。图 3(c)所示为 Si@C_{AS} 的 SEM 图,加入了 PAA 与丝素蛋白后,可以看到材料的表面光滑,且没有裂缝。这可能是由于高温处理之后,剩余的极性基团使得材料结构得到完整的保留。通过不同

放大倍数的 TEM 图,可以看到 Si@C_{AS} 炭化后呈现出核壳结构,且碳层厚度为 4~5 nm,如图 4 所示。图 3(d)—图 3(f)为 Si@C_{AS} 的能谱图,可以看到,主要的元素为 C、O、N、Si,其中 N 元素分布均匀,而 N 元素的存在可有效提高材料的导电性^[13]。

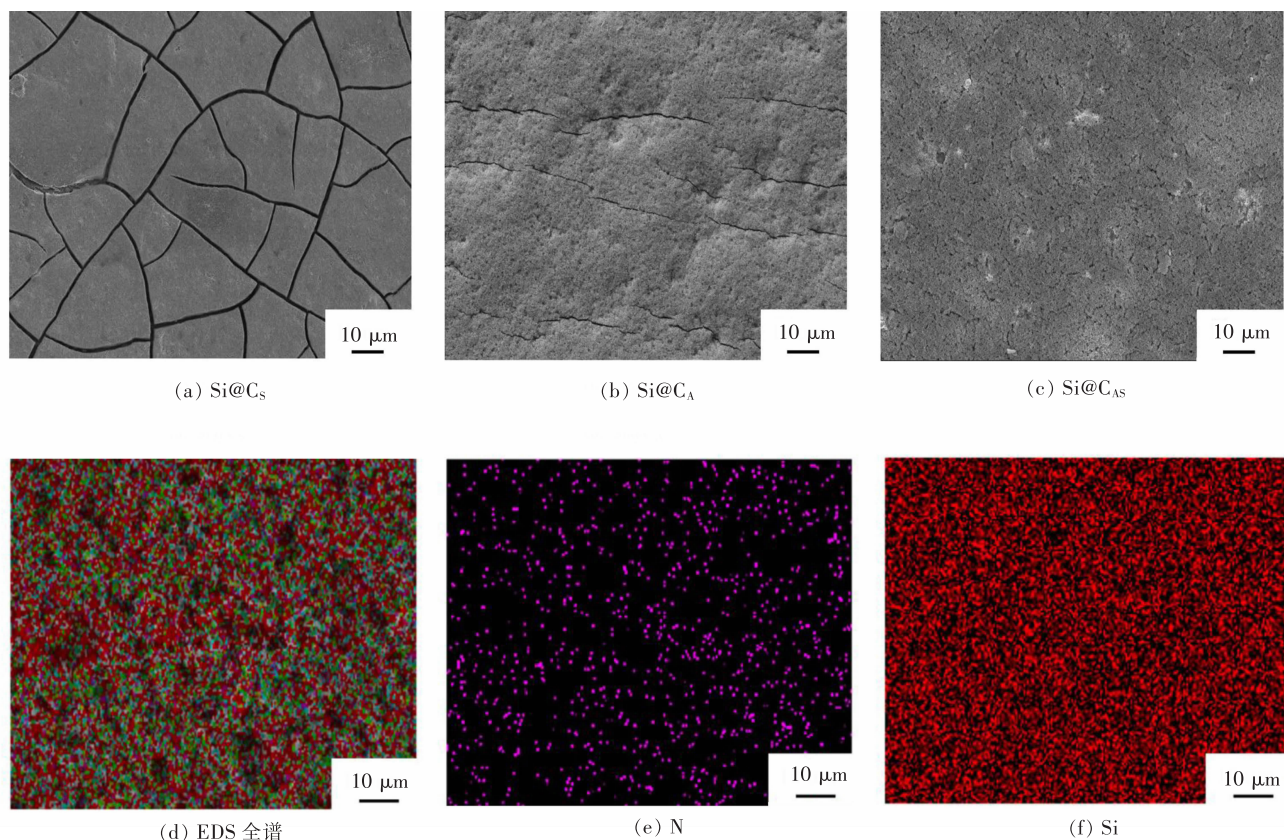


图 3 Si@C_s、Si@C_A、Si@C_{AS} 的 SEM 图及 Si@C_{AS} 的能谱

Fig. 3 SEM images of Si@C_s, Si@C_A, Si@C_{AS} and EDS of Si@C_{AS}

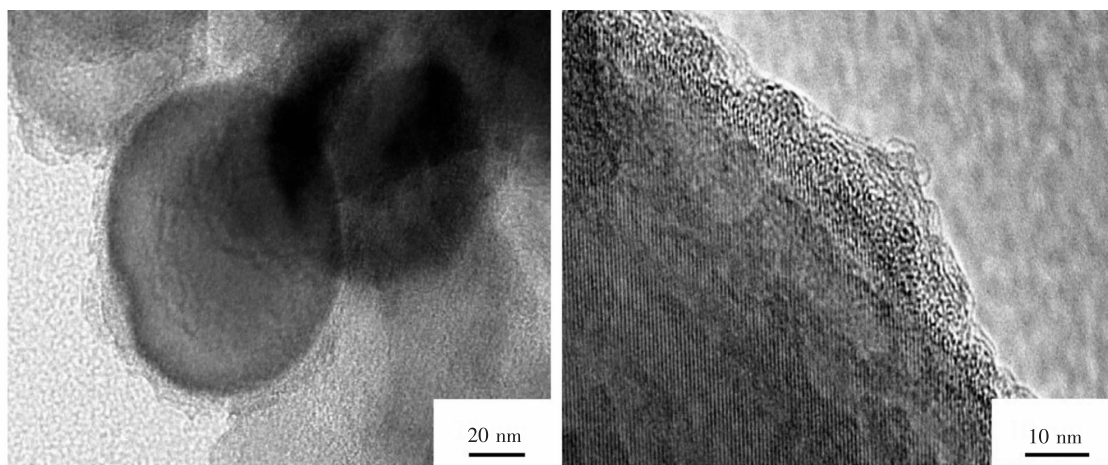


图 4 Si@C_{AS} 的 TEM 图像

Fig. 4 TEM images of Si@C_{AS}

图 5 所示为 Si@C_{AS} 的 TGA 曲线和 DSC 曲线。通过分析可知质量损失为 8.63%，这可以归因于 Si@C_{AS} 中碳在空气中的分解,说明在 Si@C_{AS} 材料中 C_s 的含量是 8.63%,而在 500 ℃之后 Si@C_{AS} 材料质量逐渐增加则是因为 Si 的氧化。

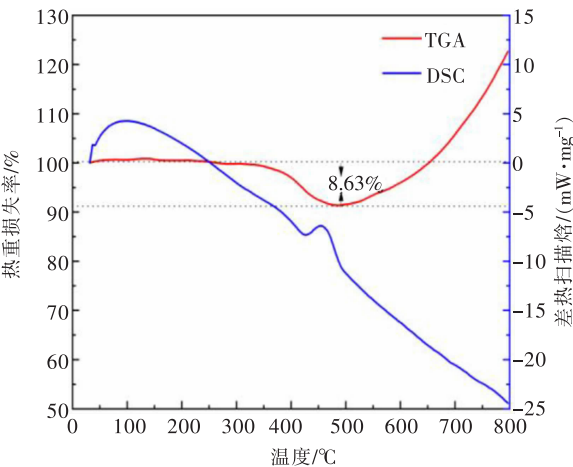


图 5 Si@C_{AS} 的 TGA 曲线和 DSC 曲线
Fig. 5 TGA-DSC curves of Si@C_{AS}

2.2 Si@C_{AS} 电极电化学性能表征分析

图 6(a)所示为 Si@C_{AS} 负极的前三圈 CV 曲线。随着扫描次数增加,锂离子逐渐嵌入晶体硅形成锂硅合金,使得位于 0.195 V 处的还原峰增强,随后该还原峰被 0.01 V 的还原峰所取代,这对应于非晶硅的嵌锂过程^[14]。向正向扫描时,在 0.385 V 和 0.538 V 处出现 2 个氧化峰,对应 Li₁₅Si₄ 向锂硅合金和非晶硅的转化脱锂过程^[15]。图 6(b)所示为不同扫速(0.2~1.0 mV/s)的 CV 曲线。随着扫速的增加,极化程度不断增大,氧化峰向正电位方向移动,还原峰向相反侧移动。通过计算电容和扩散控制过程产生的容量可以确定锂离子存储行为^[16]。如图 6(c)所示,在 0.2 mV/s 的扫描速率下,赝电容容量约占总电荷存储量的 8.2%。

图 6(d)所示为 Si@C_{AS} 负极在不同扫描速率下的容量贡献柱形图。结果表明,随着扫描速率增加,赝电容容量的贡献越来越高,证实了电容电荷存储在电极容量中的重要作用。这些赝电容可归因于部分炭化产生的 C_{AS} 层,促进了 Si NPs 中的电荷转移和离子扩散^[17],可有效提升电化学性能。

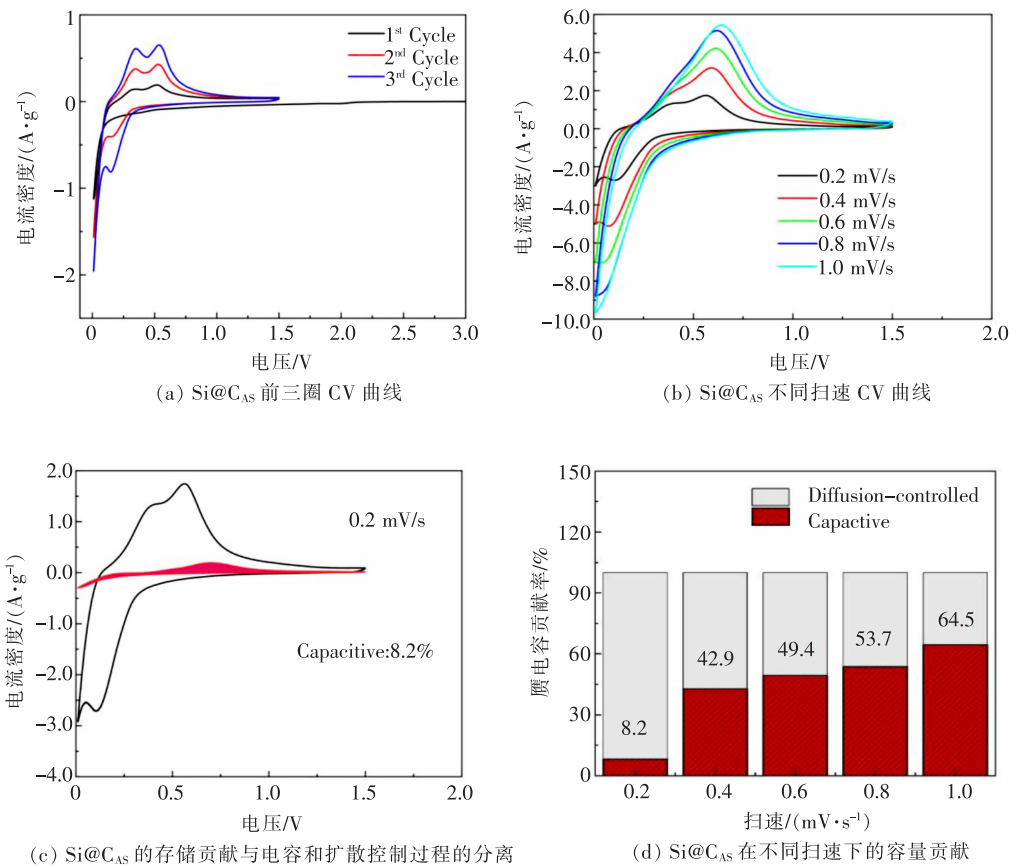


图 6 Si@C_{AS} 负极的 CV 曲线及赝电容分析

Fig. 6 CV curves and pseudocapacitance analysis of Si@C_{AS} anode

图7(a)所示为不同 Si@C 负极在 0.5 A/g 电流密度下的首次充放电曲线。可以看到, Si@C_{AS} 负极在首次嵌锂时具有 3 440.4 mAh/g 的高容量和 75.22% 的库仑效率。图 7(b)所示为 Si@C 负极在 0.2~4 A/g 的电流密度下的倍率特性和库仑效率, Si@C_{AS} 负极在 0.2、0.5、1、2、4 A/g 的电流密度下均表现出显著的高倍率性能, 即使在 4 A/g 的电流密度下可逆容量仍高达 1 452.8 mAh/g; 电流密度恢复到

0.5 A/g 时, 容量能恢复到 2 436.8 mAh/g, 恢复率高达 98.9%。Si@C_A 比 Si@C_S 具有更高的倍率容量, 但不如 Si@C_S 稳定, 可逆性较差。Si@C_{AS} 兼具两者的优点, 既拥有 Si@C_A 的高容量, 又具备 Si@C_S 的稳定性, 这可能归因于 PAA 的键合效应和炭化后材料内部形成的均匀导电网络^[18]。综上可知, 通过部分炭化的聚合物黏结剂/Si 电极可以在没有其他添加剂的情况下正常工作。

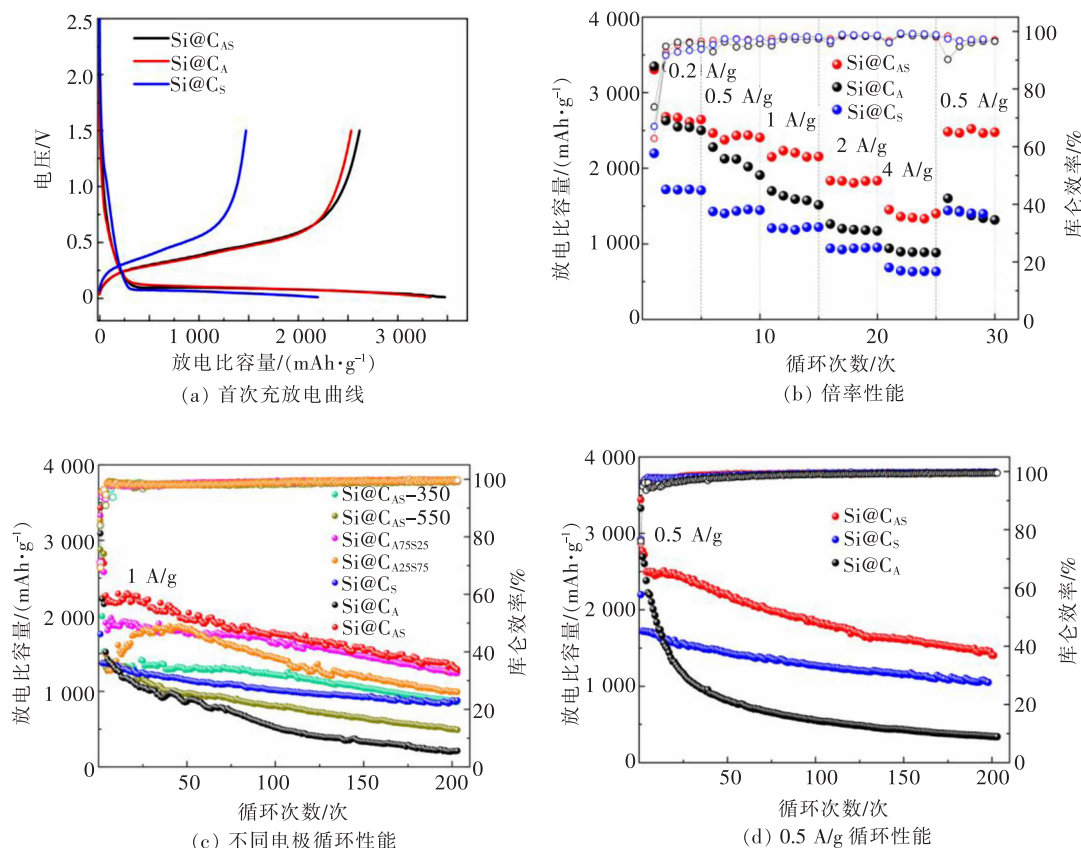


图 7 Si@C 负极的储锂性能

Fig. 7 Lithium storage performance of Si@C anode

为了探究温度对 Si@C 材料性能的影响, 本文还制备了 PAA 和丝素蛋白的质量比为 1:1, 炭化温度分别为 350、450、550 °C 的 Si@C_{AS}-350、Si@C_{AS}、Si@C_{AS}-550 电极。如图 7(c) 所示, Si@C_{AS}-350、Si@C_{AS}-550、Si@C_{AS} 负极在 1 A/g 的电流密度下循环 200 次后的可逆容量分别为 853、490、1287 mAh/g, 对比可知, 450 °C 为较优炭化温度, 此时 Si@C_{AS} 负极性能较优。控制温度 450 °C, 变量为 PAA 和丝素蛋白的比例, 优化聚丙烯酸和丝素蛋白的较优比例。如图 7(c) 所示, Si@C_{A25S75} 和 Si@C_{A75S25} 负极在循环 200 圈后的比容量分别为 991.8、1 241.5 mAh/g, 均小于 Si@C_{AS} 负极的容量 (1 287 mAh/g), 这表明

PAA 和丝素蛋白的较优质量比为 1:1。总结 Si@C_{AS}-350 和 Si@C_{AS}-550 负极循环性能不佳的可能原因: ①温度太低 (350 °C) 时, C_{AS} 层含有较多聚合物, 导致 Si@C 材料的导电性差; ②温度太高 (550 °C) 时, PAA 的极性官能团被破坏, 导致电极粉化脱落。Si@C_{A25S75} 和 Si@C_{A75S25} 负极性能不佳的可能原因: ①PAA 含量不足, 极性基团不足, 导致电极材料的粉化脱落, 表面存在较大裂缝, 如图 8(a) 所示; ②丝素蛋白比例不足, C_{AS} 层过薄, 无法抑制硅的体积膨胀, 使得极片表面产生裂纹, 如图 8(b) 所示。因此, 只有在合适的温度和比例时, 电极才具有优异的电化学性能。

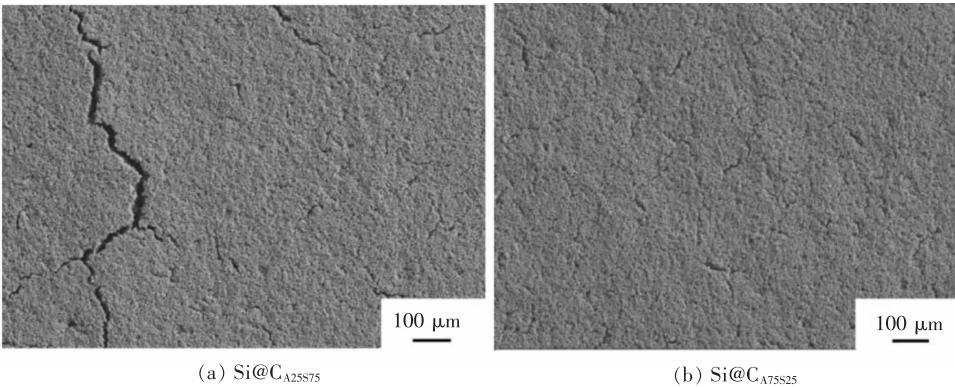


图 8 Si@C_{A25S875}, Si@C_{A75S825} 的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of Si@C_{A25S875} and Si@C_{A75S825}

Si@C_{AS} 负极在 0.5 A/g 时的循环性能如图 7(d) 所示, 循环 200 次后仍能保持 1 404.2 mAh/g 的比容量。相比之下, Si@C_A 和 Si@C_S 负极对应的放电比容量在循环 200 次后仅为 338、1 049.8 mAh/g。即使在 1 A/g 的大电流密度下, Si@C_{AS} 负极仍能保持 1 287 mAh/g 的高容量, 而 Si@C_A 和 Si@CS 负极分别只剩下 217、881.3 mAh/g 的容量 (见图 7(c))。

为了进一步探究 Si@C 负极的电化学行为, 进行了 EIS 测量。如图 9(a) 所示, 可观察到一个位于高频区半圆和一条位于低频区的直线。半圆与电荷转移电阻(R_{ct})有关, 直线与 Warburg 阻抗有关^[19]。不同拟合单元的值如表 1 所列, Si@C_A 电极的最大 R_{ct} 为 170.9 Ω , 但由于其机械性能较差, 电极易粉碎, 导致循环性能

较差; 而 Si@C_S 的最小 R_{ct} 为 72.63 Ω , 但是缺乏聚丙烯酸的黏结性, 使得其电极表面裂缝较多性能仍然较差(图 3(a)和图 3(b))。在聚丙烯酸中添加丝素蛋白后可有效降低 Si@C_{AS} 电极的 R_{ct} 值(121.4 Ω), 且电化学性能较好, 这可能归因于聚丙烯酸和丝素蛋白炭化产生的均匀导电网络和 N 原子掺杂而提高的电导率。锂离子的扩散系数($D(\text{Li}^+)$)也可反映 Si@C_{AS} 负极的性能(图 9(c))。根据 GITT 测试计算^[20], Si@C_{AS} 负极表现出较高的 $D(\text{Li}^+)$ ($10^{-13} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$), 高于功能化的碳纳米管 ($10^{-14} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[21]、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[22] 等材料。总之, 考虑到部分炭化过程的简单性、环保性以及 Si@C_{AS} 负极表现出的优异性能, 部分炭化工艺在锂离子电池中具有良好的应用前景。

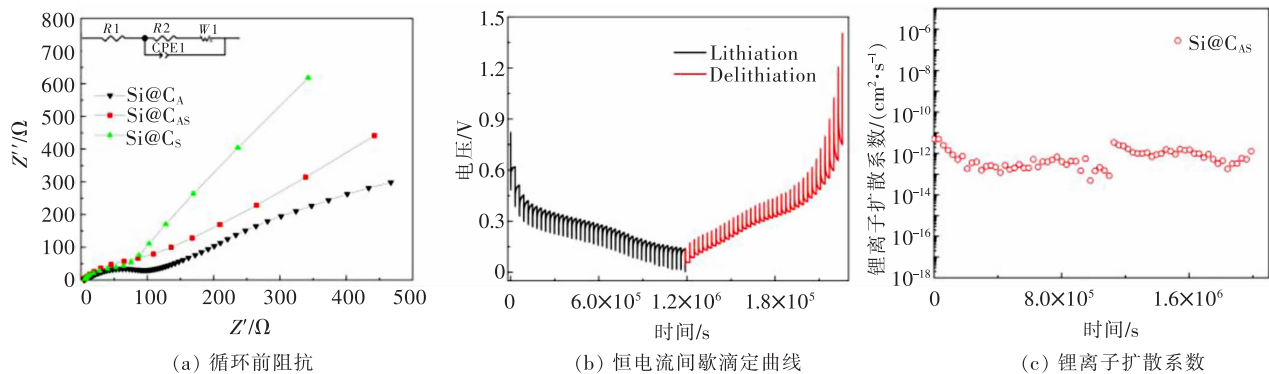


图 9 Si@C 负极的阻抗分析及锂离子扩散系数 (D_{Li^+}) 分析

Fig. 9 Impedance analysis and lithium ion diffusion coefficient (D_{Li^+}) analysis of Si@C anode

表 1 Si@C_{AS}、Si@C_A 和 Si@C_S 负极的阻抗拟合数据

Table 1 The simulation results of EIS for Si@C_{AS}, Si@C_A and Si@C_S anodes

样品	R_1/Ω	R_{ct}/Ω	W1-R
Si@C _{AS}	4.032	121.4	60.93
Si@C _A	3.694	170.9	90.37
Si@C _S	4.854	72.63	26.36

3 结 论

以 PAA、丝素蛋白、Si NPs 为原料,通过简单的部分炭化一步制备了 Si@C_{AS} 电极材料。部分炭化后,虽然 PAA 的极性基团减少,但提高了导电率,且由于炭化温度适宜,PAA 的部分分子结构得以保留,仍具有较高的附着力。丝素蛋白在作为碳源的同时,由于含有 N 原子而具有协同作用。这些都有利于硅电极提升循环性能和倍率性能。当 PAA 与丝素蛋白的比例为 1:1,且炭化温度是 450 ℃时,所制备的 Si@C_{AS} 性能较优,表现出优异的循环性能和倍率性能。结果表明,通过选取适合的黏结剂进行炭化改善硅材料电化学性能的策略具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHOU X, HAN K, JIANG H, et al. High-rate and long-cycle silicon/porous nitrogen-doped carbon anode via a low-cost facile pre-template-coating approach for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 14–24.
- [2] ZUO 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.
- [3] 赵超男, 张文齐, 杨建斌, 等. 凹凸棒制备 Si@C 复合材料及其用于锂离子电池负极材料的电化学性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(3): 52–58.
- [4] ZHANG T, FU L, GAO J, et al. Core-shell Si/C nanocomposite as anode material for lithium ion batteries[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2006, 78(10): 1889–1896.
- [5] 陈鑫洪, 张雪茹, 张勇, 等. 基于中空核壳结构的锂离子电池硅碳负极材料研究进展[J]. *通信电源技术*, 2021, 38(11): 1–7.
- [6] 张晓丽, 李素芝, 仇晓阳. 海藻酸钠水性粘结剂对石墨负极电化学性能的影响[J]. *应用化工*, 2012, 41(2): 263–265.
- [7] 林峰, 赵军伟, 刘文平, 等. 硅/碳复合负极材料的制备及性能研究[J]. *电源技术*, 2019, 43(1): 30–33.
- [8] ZHENG G, XIANG Y, XU L, et al. Controlling surface oxides in Si/C nanocomposite anodes for high-performance Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(29): 1801718.
- [9] HUANG Q, WAN C, LOVERIDGE M, et al. Partially neutralized polyacrylic acid/poly(vinyl alcohol) blends as effective binders for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(12): 6890–6898.
- [10] LI L, DECAI G, ZHENG YUAN Y, et al. A preliminary study of the decline in solubility of ancient silk protein[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 169: 108988.
- [11] SHAO R, NIU J, ZHU F, et al. A facile and versatile strategy towards high-performance Si anodes for Li-ion capacitors: Concomitant conductive network construction and dual-interfacial engineering[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103824.
- [12] LU S Z, FENG L, LI M Z, et al. Study on silk I porous 3-D scaffolds [C]//Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2007, 342: 233–236.
- [13] HE Q, WU Q, WANG X, et al. An anode material for lithium storage: Si@N, S-Doped carbon synthesized via in situ self-polymerization[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(4): 3555–3562.
- [14] 王英, 阮威, 唐仁衡, 等. 不同粒径纳米硅制备 Si@C/石墨负极材料及其电化学性能[J]. *材料导报*, 2019, 33(18): 3021–3025.
- [15] OPITZ A, BADAMI P, SHEN L, et al. Can Li-ion batteries be the panacea for automotive applications? [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 68: 685–692.
- [16] NIU J, SHAO R, LIU M, et al. Porous carbon electrodes with battery-capacitive storage features for high performance Li-ion capacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 12: 145–152.
- [17] LUKATSKAYA M R, DUNN B, GOGOTSI Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1–13.
- [18] WANG L, LIU T, PENG X, et al. Highly stretchable conductive glue for high-performance silicon anodes in advanced lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(3): 1704858.
- [19] HU Y S, DEMIR -ÇAKAN R, TITIRICI M M, et al. Superior storage performance of a Si@SiO_x/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1645–1649.
- [20] ZENG W, WANG L, PENG X, et al. Enhanced ion conductivity in conducting polymer binder for high-performance silicon anodes in advanced lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(11): 1702314.
- [21] LEE S W, YABUCHI N, GALLANT B M, et al. High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 531–537.
- [22] LIN C, YU S, WU S, et al. Ru_{0.01}Ti_{0.99}Nb₂O₇ as an intercalation-type anode material with a large capacity and high-rate performance for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8627–8635.