

锂离子电池硅基负极材料的研究进展

黄燕华¹, 韩响², 陈松岩^{2*}

(1. 集美大学 诚毅学院, 福建 厦门 361021; 2. 厦门大学 物理与机电工程学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 硅作为地球上储量丰富的材料, 因为具有较高的理论比容量和较低的电压平台而成为最有前途的锂离子电池负极材料。但是, 硅负极材料具有较大的体积膨胀效应、低电导率、循环性能差等特点, 成为阻碍其商业化的最大障碍。研究者们采取了各种方法来克服这些困难。本文总结了近期硅基负极材料通过纳米化、复合化、结构特殊化等方法来提高电池性能的最新进展, 并展望硅基负极材料的发展方向。

关键词: 锂离子电池; 硅基材料; 负极材料

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 2095-7122(2015)02-0068-07

DOI:10.16007/j.cnki.issn2095-7122.2015.02.012

Advances in Research of Silicon-based Anode Materials for Lithium Ion Batteries

HUANG Yan-hua¹, HAN Xiang², CHEN Song-yan²

(1.College of Chengyi, Jimei University, Xiamen, Fujian 361021, China; 2.College of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: Silicon materials are attractive candidates for the next generation of lithium-ion batteries due to their high capacity, low operation potential, high abundance in the world. The main challenges for the practical implementation of silicon anodes, however, are the huge volume variation during lithiation and delithiation process and the low cycle life. Recently, significant works have been done to overcome the problems. Here, the research progresses in the silicon based anode materials for Li-ion batteries are reviewed; the problems and prospects for these materials are also discussed.

Key words: Lithium ion battery; silicon material; anode

锂离子电池具有大的能量密度、高的开路电压、长循环寿命等特性, 在手持式计算机、移动电话和其他便携式电子设备中得到广泛应用。然而, 为了满足新的市场需求, 要求新一代锂离子电池具有更高的能量和功率密度、更低的成本^[1-3]。目前商用锂离子电池的负极以石墨类材料为主。其理论容量很低, 且倍率性能不佳。因此, 科学家们致力于研究新型的高容量负极材料。硅由于可以和锂形成二元合金, 且具有很高的理论容量($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$: 4200mAh/g)^[4]而备受关注。另外, 硅具有低的脱嵌锂电压平台(低于 0.5V vs Li/Li^+), 与电解液反应活性低, 在地壳中储量丰富, 价格低廉, 作为锂离子电池负极材料, 非常有发展前景。

然而, 硅基负极材料的应用也面临缺点。最大的挑战是硅材料在锂化和去锂化过程中体积发生巨大变化(>300%), 容易导致活性物质在充放电循环时发生急剧粉化脱落, 使得电极活性材料和集流体之间丧失电接触。同时, 因为硅材料的体积膨胀问题, 使其在电解液中无法产生稳定的固体电解质界面膜(Solid

收稿日期: 2015-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(61176050)

作者简介: 黄燕华(1980-), 女, 福建省漳州市人, 讲师。

*为通讯作者。E-mail: sychen@xmu.edu.cn

Electrolyte Interface, SEI), 导致循环性能降低和容量损失^[5-7]. 此外, 硅的电导性较低, 严重限制了其容量的充分利用以及阻碍了硅电极材料的倍率性能^[8-10]. 在过去的十年里, 大量的科学研究重点在解决这些问题. 利用先进的纳米技术以及复合化技术, 已经获得了显著的进步, 提高了硅基负极材料的循环寿命和倍率性能.

1 硅基材料的纳米化

纳米硅材料具有比表面积大、离子扩散路径短、蠕虫性强及可塑性高等特点, 能在一定程度上缓解硅基负极材料电池的体积效应, 提高材料的循环稳定性. 从空间维度上区分, 可将纳米硅材料改性成一维硅纳米管/硅纳米线、二维硅薄膜、三维多孔硅结构等.

1.1 一维纳米化—硅纳米管、硅纳米线

如图 1^[11]所示, 由于硅纳米管具有中空结构, 可在锂化/去锂化过程中为材料的体积膨胀提供更多的空间, 从而防止硅材料的粉化坍塌^[12]. 另外, 由于硅纳米管的内部和外部都暴露在电解液中, 且管壁非常薄, 锂离子的扩散距离会大大缩短. 在制备硅纳米管作为锂离子电池的负极材料时, 最优先考虑的是硅纳米管的直径、壁厚和长度. Taeseup Song 等^[13]采用模板法制得封闭的纳米管状硅阵列作为锂离子电池负极材料, 该电极显示了高的初次库伦效率(>85%)和稳定的容量保持率(50 次循环后>80%). 虽然在锂化和去锂化过程中, 材料产生了巨大的应力 and 体积膨胀(400%), 但是性能仍然良好. 理论分析表明, 管状结构内部空间提供的自由表面承受了材料的机械应力, 材料体积变化呈可逆化, 轴向只发生了相对较小(<35%)的变化量.

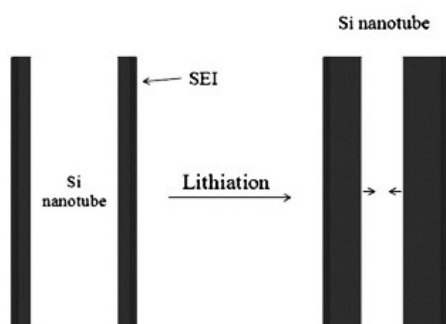


图 1 硅纳米管空隙在充放电过程中为体积膨胀提供空间的示意图

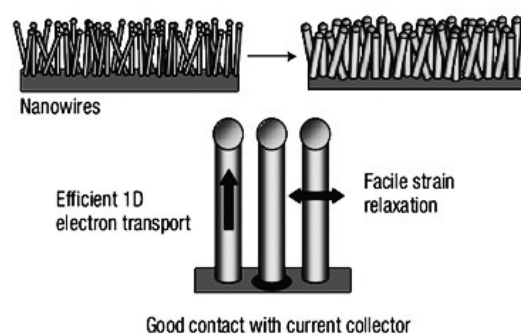


图 2 硅纳米线充电时形态变化示意图

硅纳米线也表现出极好的应力和体积变化承受能力. 纳米线的直径在决定其机械应变性能方面起着重要的作用, 纳米硅线在锂化过程中的扩散应力模型计算表明, 当纳米线的直径小于临界尺寸 300nm 时, 拉伸应力转变成压缩应力, 这可以降低材料裂变坍塌的可能性^[11]. Chan CK 等^[14]采用 VLS 模式并金属诱导生长硅纳米线作为锂离子电池的负极材料, 首次充电比容量达到 4277mAh/g, 跟理论值相当, 库伦效率为 75%, 纳米结构未发生碎裂(如图 2). 前十个循环以 0.05C 倍率放电, 比容量稳定在 3500mAh/g. 硅纳米线平均直径为 89nm, 充电时直径增大到 141nm, 硅纳米线长度也增长, 能承受较大的体积膨胀, 并且硅纳米线跟金属集流体接触良好, 为载流子迁移提供了一维的快速通道, 所有这些都使得电池性能提高.

硅纳米管/纳米线材料由于在其轴向可提供空间来缓解硅材料在循环过程中的体积膨胀, 避免了硅材料的坍塌和新的 SEI 膜的形成, 因此硅纳米管/线负极材料锂离子电池具有较高的比容量和较好的循环性能. 但是, 该材料振实密度较低、体积比容量相对较低, 且制备成本较高, 因此不适用于大规模生产.

1.2 二维纳米化—硅薄膜

硅薄膜负极材料具有二维结构, 在薄膜的垂直方向上产生的机械应力可由薄膜表面消化, 避免薄膜材

料的裂化,使得电池循环性能有所提高^[15]。同时,利用硅薄膜负极材料可实现活性材料与集流体的良好接触,电池比容量有所增加。硅薄膜可通过 PVD、CVD、PLD、DC、RF 等方法获得,Chen 等^[16]通过光烧结的方法获得不同厚度的硅薄膜,将厚度为 1.3 μm 和 4.2 μm 的硅薄膜作为电极材料进行对比,薄的薄膜比厚的薄膜体现出更好的电化学性能。当厚度减小到 1.3 μm ,首次放电容量为 3659mAh/g,比 4.2 μm 厚薄膜的高一些。30 次循环后,1.3 μm 厚薄膜的放电容量维持在 1029mAh/g 以上,是 4.2 μm 厚薄膜的 8 倍。这主要是因为硅薄膜比较薄时,在锂化和去锂化过程中,具有较强的抗应力能力,因此薄膜的粉化程度比厚薄膜的相对较弱。Deng 等^[17]利用等离子体注入的方法,在铜箔表面注入小于 10nm 厚的稀土元素 La,然后再 RF 磁控溅射 350nm 厚的硅薄膜作为锂离子电池负极材料。电池比容量可高达 4000mAh/g,在 100 μA 的恒流下进行充放电实验,16 次循环后充放电效率依然接近 100%。电池电化学性能增强的主要原因是由于稀土元素 La 的处理,增加了硅薄膜在铜箔上的附着力。

1.3 三维纳米化—多孔硅结构

多孔硅负极材料电池可以提高电极的循环稳定性,原因主要是,其大量的孔洞结构,可以释放材料内部因体积效应带来的应力。同时,多孔硅材料的比表面积比体硅材料大很多,使得锂离子迁移的边界通道增加。制备多孔硅基负极材料锂离子电池也是目前锂离子电池研究的一大热点。Thakur 等^[18]采用电化学腐蚀法、Cui 等^[19]利用模板法制备了多孔硅材料作为电极都取得性能的提升。不过这些制备多孔硅的方法比较复杂,成本不低,规模化生产难度较大。近年来,利用商业化的多晶硅粉,应用简单的化学腐蚀的方法制得 3D 多孔硅材料作为锂离子电池负极材料有望成为规模化生产的途径之一。Beyoung 等^[20]利用 10 μm 的硅粉,采用简单的银诱导腐蚀的方法获得了 3D 多孔硅颗粒,经过碳化后作为锂离子电池负极材料,电极显示较高电化学性能,可逆比容量接近 2050mAh/g,首次库伦效率达到 94.4%,并且循环稳定性良好。Mingyuan Ge 等^[21]也提出了一种低成本且可大规模生产多孔硅的方法,采用商业化的冶金硅粉,利用球磨的方法将硅粉磨成微米和亚微米量级的硅颗粒,然后采用湿法腐蚀的方法获得 30% 产量的三维纳米多孔硅,作为锂离子电池的负极材料。该电极在 400mA/g 的恒流下显示高达 2900mAh/g 的可逆容量,并且在 2000mA/g 的倍率下 600 次循环后容量稳定在 1100mAh/g 以上。Takeshi 等^[22]采用冶金学上简单的自上而下的方法将金属熔化物去合金制备了三维纳米多孔硅,利用该三维纳米多孔硅作为锂离子电池的负极材料。由于三维纳米多孔结构承受了体积膨胀(图 3),电极显示了高的倍率性能和全重比容量。其电池比容量为 1000mAh/g,大概是目前碳质负极材料电池的三倍,并且其比容量可以维持 1500 次循环,是传统的纳米硅粒子无法达到的。该方法制备简单,有望规模化生产大容量锂离子电池。

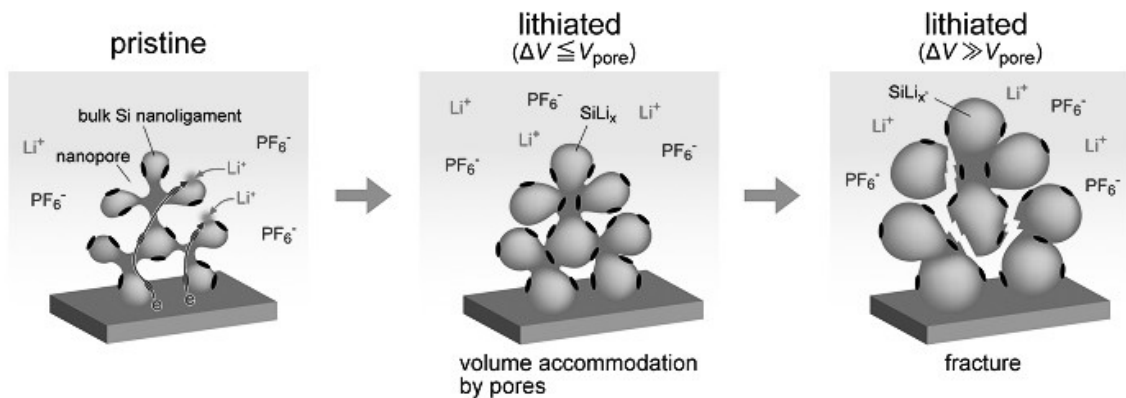


图 3 三维纳米多孔硅在锂化过程中承受体积膨胀的效果示意图

2 硅基材料的复合化

通过前面的分析可知,通过硅的纳米化主要是可以有效缓解体积效应问题,提高锂离子的扩散速度,从而提高材料的电化学性能。但是,硅是半导体材料,其导电性能较差,可向硅材料中引入具有优异机械性能和导电性能的第二相,如碳、金属、石墨烯等。第二相材料具有较好的机械性能和高的导电性,不仅可以吸收材料内部应力,而且可提高材料导电性,从而增强电极的倍率性能。将硅纳米化和复合化方法结合起来,作为锂离子电池负极材料,是当前重点研究方向之一。

2.1 硅/金属复合

硅基材料导电性能较差,金属导电性好,二者结合成硅基复合材料作为电极材料,有助增强电极的性能。如加入 Fe、Ni、Cu、Al 等。Nguyen 等^[23]首先在 Ni 箔上利用 CVD 方法生长镍硅合金纳米柱,然后采用 PECVD 包覆一层非晶硅,最后利用 ALD 沉积 Al_2O_3 层(图 4)。电化学循环测试中该材料表现出优异性能:4.2A/g 速率充放电循环 700 次比容量都稳定在 1200mAh/g,库仑效率接近 100%。这主要是因为:(1)生长在 Ni 箔上的镍硅纳米线具有良好的导电性;(2)纳米线之间的空隙缓解了 Si 在嵌脱锂过程中的体积膨胀;(3)外层 Al_2O_3 钝化硅纳米线,减少了硅与电解液的接触,形成了稳定的 SEI 膜。Yu 等^[24]采用简单的镁热还原介孔 SiO_2 的方法合成了 3D 大孔结构的硅,孔洞直径约为 200nm,然后再采用银镜反应的方法在孔洞内沉积了 Ag 纳米颗粒,制得多孔硅/银复合材料作为锂离子电池的负极。电池性能显示,银包覆的多孔硅材料电极性能比单纯的多孔硅材料电极优越很多。可逆容量提高到 1163mAh/g(0.2C 倍率循环 100 次后),首次放电和充电容量分别为 3585mAh/g 和 2917mAh/g。该电池显示了显著提高的储锂容量性能、循环性能和倍率性能。性能优异除了孔洞结构作为体积膨胀的缓冲层之外,银的包覆提高了硅表面的导电性。

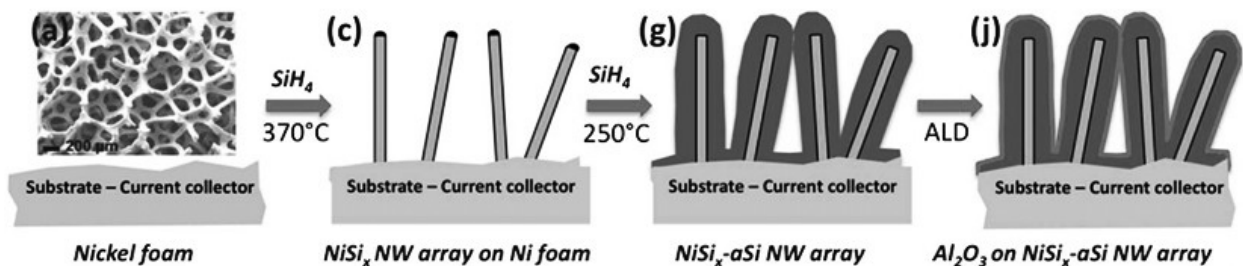


图 4 生长 Al-Si-Ni 纳米结构示意图

2.2 硅/碳复合

除了金属以外,碳材料也是硅基复合材料首选的活性基质之一。这主要是因为碳材料导电性能良好、体积变化小^[25]。硅材料包覆碳以后,可增强材料的导电性能,避免硅纳米颗粒之间的团聚以及材料的膨胀,从而增长循环寿命,提高倍率性能。

本课题组^[26]以多晶硅粉为原料,采用银催化剂诱导腐蚀和高温烧结碳化的方法制得 3D 多孔硅/碳复合材料作为电池负极材料。3D 多孔硅结构缓解了体积效应,无定形碳膜层有效改善材料的导电性能。电极性能测试显示在 0.4A/g 恒流下,首次放电容量高达 3345mAh/g,库仑效率 85.8%,循环 55 次后容量仍保持有 1645mAh/g。Zhao 等^[27]采用 SFLS 处理方法在多孔碳上生长了硅纳米线结构作为锂离子电池的负极材料,该材料显示高的比容量和稳定的充放电循环性能。该硅纳米线/多孔碳复合材料电极其容量增强很多,且循环稳定性良好,主要是归因于多孔碳充当了高的导电网络,并且在锂化/去锂化过程中,缓解了硅纳米线的体积效应。在最优化条件下,该电池电极在 420mA/g 的恒流下循环 100 次,比容量维持在 1678mAh/g,比单纯的硅纳米线电极具有更优的电化学性能。

3 特殊结构的硅基复合物

为了缓解硅基材料电池严重的体积效应,除了上述几种硅纳米化和复合化方法外,还可用其他方法制成特殊结构的硅基复合材料.如双壁硅纳米管^[28]、中空核壳结构^[29-34]等.

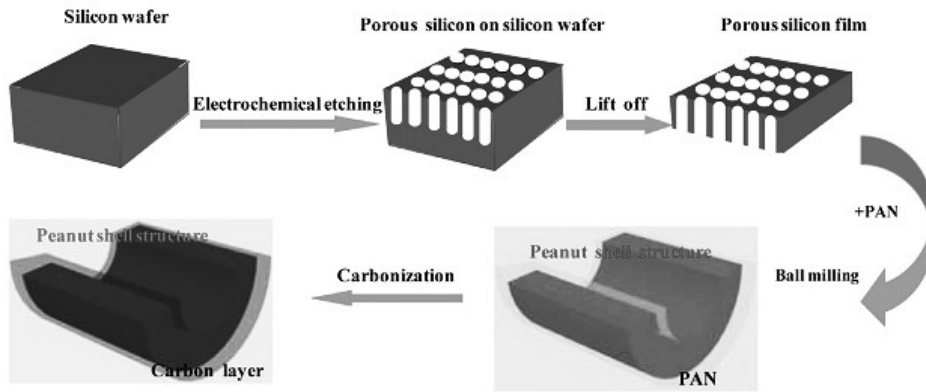


图 5 碳包覆的核壳结构多孔硅的制备示意图

本课题组^[35]通过电化学腐蚀-剥离-球磨-高温烧结碳化的方法合成了核壳结构的 Si/C 复合物作为高性能锂离子电池的负极材料(图 5). 该复合物具有优点如下:碳网络层作为导电层、SiO₂/C 壳层充当稳定的电解液势垒、电极和集流体之间全面接触、核壳结构的孔洞可缓冲体积膨胀. 这些都有效促进电子迁移和提高循环寿命. 电极首次放电容量 1909mAh/g, 库伦效率 88.8%, 0.1C 倍率下 120 次循环后仍具有很高的可逆容量 1179mAh/g. Nian Liu 等^[36]受石榴结构启发合成了一种类似石榴果实结构的 Si@C 二级结构的复合材料, 如图 6 所示, 商业化的硅纳米粒子作为一级粒子, 形成团簇, 粒子之间具有孔隙, 整个微米量级的团簇表面被碳层包覆形成微米量级的二级粒子. 该石榴果类型的二级结构材料具有如下优点:

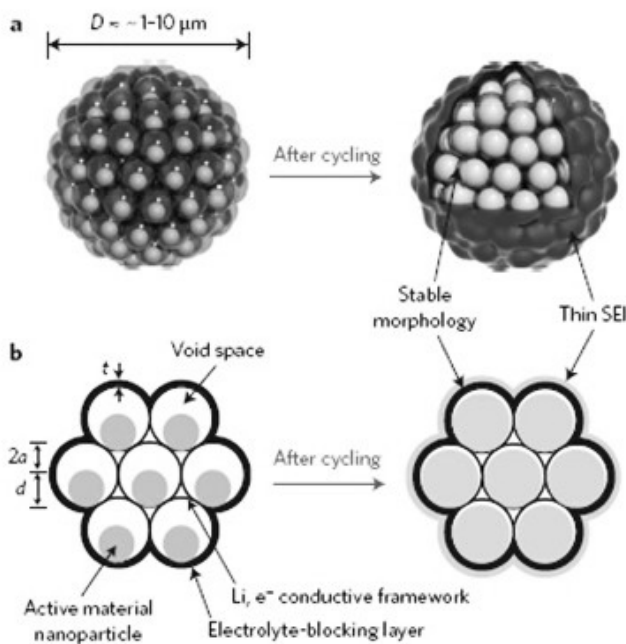


图 6 类石榴果实的 Si@C 二级结构的复合材料

(1) 纳米量级的一级粒子由于尺寸效应阻止了结构碎裂; (2) 内部孔洞缓解了硅材料的体积膨胀而不改变二级粒子的尺寸; (3) 碳网络层作为导电网络层, 且承担了机械主干网, 使得所有的硅纳米粒子都是电化学活性的; (4) 碳膜完整覆盖了整个二级粒子, 限制了大部分 SEI 都形成在外部表面而不是形成在内部的每个硅纳米粒子表面, 这不仅限制了 SEI 的量, 而且保证了内部孔洞结构的存在以缓解硅体积膨胀; (5) 部分解决了先前采用纳米尺寸硅一级结构引起的高比表面和低的振实密度的困境. 该二级结构硅基复合材料电池显示了高的循环性能 (100 次循环后, 容量维持在 97%)、高的库伦效率 (99.87%) 和体积比容量 (1270mAhcm⁻³), 并且当面积比容量增加到商业化的锂离子电池 (3.7mAh cm⁻²) 水平时循环性能仍然保持稳定.

4 结论

硅基材料由于其很高的理论比容量,可作为锂离子电池负极材料.但由于硅材料体积膨胀效应巨大、导电率低、循环性能差等问题阻碍了其商业化的应用.本文从硅基材料纳米化、复合化、结构特殊化等方面阐述了近年来硅基材料作为锂离子电池负极材料的研究和进展.这些方法在提高电极性能方面有了显著的进步,如提高电极的比容量、增长循环寿命、倍率性能等.但是如果广泛应用于电动车辆和储能技术等领域还面临一些问题亟待解决.比如纳米硅材料振实密度低导致电极的体积比容量低,硅基材料的制备由于用到了昂贵的催化剂和模板而使得成本较高,高投入低产出等.为了取代目前商业化使用的石墨电极材料,硅基材料的制备工艺还必须进一步优化.未来锂离子电池硅基负极材料的研究发展方向,是寻找一种低成本、规模化生产、并能获得更高容量和更稳定循环性能的硅基材料的有效途径.

参考文献:

- [1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- [2] Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs E D. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7854–7863.
- [3] Choi N S, Chen Z, Freunberger S A, et al. Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(40): 9994–10024.
- [4] Lee K L, Jung J Y, Lee S W, et al. Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 129(2): 270–274.
- [5] Liu X H, Zhong L, Huang S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1522–1531.
- [6] Zhao K, Pharr M, Wan Q, et al. Concurrent reaction and plasticity during initial lithiation of crystalline silicon in lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(3): A238–A243.
- [7] Lee S W, McDowell M T, Berla L A, et al. Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(11): 4080–4085.
- [8] Xie J, Imanishi N, Zhang T, et al. Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(2): 421–425.
- [9] Li J, Xiao X, Yang F, et al. Potentiostatic intermittent titration technique for electrodes governed by diffusion and interfacial reaction[J]. *the Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(1): 1472–1478.
- [10] Mukherjee R, Krishnan R, Lu T M, et al. Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(4): 518–533.
- [11] Su X, Wu Q, Li J, et al. Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(1): 1–23.
- [12] Yoo J K, Kim J, Jung Y S, et al. Scalable fabrication of silicon nanotubes and their application to energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(40): 5452–5456.
- [13] Song T, Xia J, Lee J H, et al. Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries[J]. *Nano letters*, 2010, 10(5): 1710–1716.
- [14] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J]. *Nature nanotechnology*, 2007, 3(1): 31–35.
- [15] Abel P R, Lin Y M, Celio H, et al. Improving the stability of nanostructured silicon thin film lithium-ion battery anodes through their controlled oxidation[J]. *ACS nano*, 2012, 6(3): 2506–2516.
- [16] Chen W, Jiang N, Fan Z, et al. Facile synthesis of silicon films by photosintering as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of power sources*, 2012, 214: 21–27.
- [17] Deng H X, Chung C Y, Xie Y T, et al. Improvement of electrochemical performance of Si thin film anode by rare-earth La PIII

- technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(15): 6785–6788.
- [18] Thakur M, Sinsabaugh S L, Isaacson M J, et al. Inexpensive method for producing macroporous silicon particulates (MPSPs) with pyrolyzed polyacrylonitrile for lithium ion batteries[J]. *Scientific reports*, 2012, 2:1–7,795.
- [19] Cui L F, Ruffo R, Chan C K, et al. Crystalline–amorphous core–shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes[J]. *Nano Letters*, 2008, 9(1): 491–495.
- [20] Bang B M, Lee J I, Kim H, et al. High–Performance Macroporous Bulk Silicon Anodes Synthesized by Template Free Chemical Etching[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 878–883.
- [21] Ge M, Lu Y, Ercius P, et al. Large–scale fabrication, 3D tomography, and lithium–ion battery application of porous silicon[J]. *Nano letters*, 2013, 14(1): 261–268.
- [22] Wada T, Ichitsubo T, Yubuta K, et al. Bulk–nanoporous–silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium–ion batteries prepared using a top–down process[J]. *Nano letters*, 2014, 14(8): 4505–4510.
- [23] Nguyen H T, Zamfir M R, Duong L D, et al. Alumina–coated silicon–based nanowire arrays for high quality Li–ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(47): 24618–24626.
- [24] Yu Y, Gu L, Zhu C, et al. Reversible Storage of Lithium in Silver–Coated Three–Dimensional Macroporous Silicon[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(20): 2247–2250.
- [25] Huang R, Fan X, Shen W, et al. Carbon–coated silicon nanowire array films for high–performance lithium–ion battery anodes[J]. *Applied physics letters*, 2009, 95(13): 133119.
- [26] Huang Y, Han X, Chen H, et al. Investigation of Porous Silicon/Carbon Composite as Anodes for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(4): 351–356 .
- [27] Zhao X, Rui X, Zhou W W, et al. Growth of Si nanowires in porous carbon with enhanced cycling stability for Li–ion storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 250: 160–165.
- [28] Wu H, Chan G, Choi J W, et al. Stable cycling of double–walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control[J]. *Nature nanotechnology*, 2012, 7(5): 310–315.
- [29] Liu N, Wu H, McDowell M T, et al. A yolk–shell design for stabilized and scalable li–ion battery alloy anodes[J]. *Nano letters*, 2012, 12(6): 3315–3321.
- [30] Li X, Meduri P, Chen X, et al. Hollow core – shell structured porous Si–C nanocomposites for Li–ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(22): 11014–11017.
- [31] Chen S, Gordin M L, Yi R, et al. Silicon core–hollow carbon shell nanocomposites with tunable buffer voids for high capacity anodes of lithium–ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(37): 12741–12745.
- [32] Park Y, Choi N S, Park S, et al. Si–Encapsulating Hollow Carbon Electrodes via Electroless Etching for Lithium–Ion Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(2): 206–212.
- [33] Wang B, Li X, Zhang X, et al. Contact–Engineered and Void–Involved Silicon/Carbon Nanohybrids as Lithium–Ion–Battery Anodes[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(26): 3560–3565.
- [34] Jeong G, Kim J G, Park M S, et al. Core–Shell Structured Silicon Nanoparticles@ TiO_{2-x}/Carbon Mesoporous Microfiber Composite as a Safe and High–Performance Lithium–Ion Battery Anode[J]. *ACS nano*, 2014, 8(3): 2977–2985.
- [35] Han X, Chen H, Liu J, et al. A Peanut Shell Inspired Scalable Synthesis of Three–Dimensional Carbon Coated Porous Silicon Particles as an Anode for Lithium–Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 156: 11–19.
- [36] Liu N, Lu Z, Zhao J, et al. A pomegranate–inspired nanoscale design for large–volume–change lithium battery anodes[J]. *Nature nanotechnology*, 2014, 9(3): 187–192.

[责任编辑: 钟国翔]