

锂离子电池负极材料 Si@C/SiO_x 的制备及其电化学性能

杨 桃^{1,2}, 李 肖^{1,2}, 田晓冬^{1,2}, 宋 燕¹, 刘占军¹, 郭全贵¹

(1. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 中国科学院炭材料重点实验室, 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 硅理论比容量高, 放电平台低, 是商业化锂离子电池石墨负极的替代材料之一, 但是其充放电循环中体积变化大, 容量衰减迅速, 制约了其商业化使用。本研究通过一步法制备了具有核壳结构的硅@碳/硅氧化物 (Si@C/SiO_x), 将其作为锂离子电池负极材料。采用 SEM、TEM、XRD、XPS 等手段对所制备材料的微观形貌、结构以及组分进行了分析, 并对其进行了相关的电化学测试。结果表明, Si@C/SiO_x 核壳材料比 Si@C 核壳材料具备更优良的电化学性能。在 200 mA/g 电流密度下, 循环 45 次后, Si@C 的容量保持率为 60.2%; 而当 C/SiO_x 作为 Si 核外壳时, 200 mA/g 电流密度下, 循环 45 次后, Si@C/SiO_x 比容量值为 787.2 mAh/g, 容量保持率提高到 87.3%。这主要是由于 C 与 SiO_x 复合后, 外壳的机械强度大于碳壳, 能够较好地缓冲 Si 体积膨胀产生的巨大应力, 从而保证结构的完整性, 提高了硅基负极材料的商业化应用的可能性。

关 键 词: 锂离子电池; 硅@碳/硅氧化物复合材料; 核壳结构; 循环稳定性

中图分类号: TQ15 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Performance of Si@C/SiO_x as Anode Material for Lithium-ion Batteries

YANG Tao^{1,2}, LI Xiao^{1,2}, TIAN Xiao-Dong^{1,2}, SONG Yan¹, LIU Zhan-Jun¹, GUO Quan-Gui¹

(1. CAS Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Silicon is one of candidates for graphite anode on account of its high theoretical specific capacity and low discharge plateau. But, the severe decay caused by huge volume change during the process of charge/discharge hinders the realization of Si commercial use in lithium-ion batteries (LIBs). A new material named Si@C/SiO_x nanocomposite with core-shell structure was prepared *via* a facile one-step method and used as anode material for LIBs. The micro-morphology, structure and electrochemical performance of Si@C/SiO_x nanomaterial were investigated by SEM, TEM, XRD, and XPS measurements. It is found that the electrochemical performance of Si@C/SiO_x is better than Si@C core-shell nanomaterial. After 45 cycles at current density of 200 mA/g, the capacity retentions of Si@C electrode and Si@C/SiO_x electrode are 60.2% and 87.3%, respectively, and the reversible capacity of Si@C/SiO_x electrode remains 787.2 mAh/g. The electrochemical performance improvement of Si@C/SiO_x electrode is ascribed to the combination of carbon and SiO_x, which maintains the integrity of electrode structure through buffering the big pressure more effectively. And it improves the possibility of commercial use for Si anodes.

Key words: lithium-ion batteries; Si@C/SiO_x nanocomposite; core-shell structure; cycle stability

收稿日期: 2016-09-18; 收到修改稿日期: 2016-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(50602046, U610119, U1610252); 山西省自然科学基金(2012011219-3); 山西省重点研发计划(201603D3112007); 中国科学院山西煤炭化学研究所杰出青年人才项目(Y2SC921751); 中国科学院青年创新促进会资助(118800QCH1)

National Natural Science Foundation of China (50902046, U1610119, U1610252); Natural Science Foundation of Shanxi Province (2012011219-3); Key Research and Development Program of Shanxi Province (201603D3112007); Outstanding Young Scientist Fund of Institute of Coal Chemistry (Y2SC921751); Youth Innovation Promotion Association (118800QCH1)

作者简介: 杨 桃(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: taomung@126.com

通讯作者: 宋 燕, 研究员. E-mail: yansong1026@126.com

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长以及环境友好等诸多优点,被广泛应用于各种便携式电子设备中^[1-4]。目前, Si 由于其理论比容量高($\sim 3579 \text{ mAh/g}$)^[5-7], 工作电压低($<0.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$)^[8], 而最有希望成为下一代锂离子电池的负极材料。但是, Si 作为负极材料时有两个致命的缺点: (1) Si 与 Li 反应形成锂合金时, 会发生约 300% 的体积膨胀, 导致可逆容量的衰减以及循环寿命的缩短^[9-10]; (2) Si 的电子导电性差, 影响电极材料的电子传输性能^[11]。如何解决上述两个问题使 Si 材料能够应用于实际生产中, 便成为一个重要的研究方向。

Si 与金属^[12]、金属氧化物^[13]、碳^[14-15]等物质复合^[16-17]成为主要研究方向之一, 其中, Si 与 C 的复合由于制备简单和成本低, 被广泛研究。在硅碳复合中, Si@C 核壳结构表现出良好的电化学性能, 这是由于: 首先, Si@C 核壳结构避免了硅颗粒之间的团聚现象以及 Si 与电解液的直接接触; 其次, 与碳复合有助于提高整个电极的导电性能。但是, 碳壳的机械强度较差, 在硅嵌锂的过程中, Si 体积膨胀产生的巨大应力导致碳壳破碎^[5], 使得硅颗粒裸露于电解液中, 形成不稳定的 SEI 膜, 导致可逆容量的严重衰减, 缩短了锂离子电池的使用寿命。目前, 硅氧化物由于其较强的机械性能以及良好的生物相容性, 常以介孔壳的形式用于催化以及药物传输上, 保护活性物质内核完好传输到作用位点上^[18]。在锂离子电池中, 硅氧化物也逐渐得到应用。Su 等^[19]以 Li_4SiO_4 为二氧化硅源, 将二氧化硅引入硅碳核壳结构之中, 制备了 $\text{Si@SiO}_2\text{@C}$ 结构并将其用于锂离子电池负极材料, 发现 SiO_2 壳有助于提高材料结构的完整性, 无定形碳和石墨碳组成的碳壳则可提高材料的电子导电性。Tao 等^[20]也开展了类似的工作, 通过焙烧 Si 颗粒外层形成一层 SiO_2 壳, 以环氧树脂为碳源进行包覆形成了 $\text{Si@SiO}_2\text{@C}$ 结构, 文中将 SiO_2 作为 Si 与 C 连接的中介, 提高材料的稳定性, 发现中间层 SiO_2 可以缓和充放电过程中的体积以及压力变化。由于 SiO_2 较好的机械性能, Yang 等^[21]利用 Stöber 法并通过选择性刻蚀制备了 $\text{Si@void@SiO}_2\text{@void@C}$ 复合材料, 获得了更优异的循环稳定性。但上述提高硅碳复合稳定性的方法均比较复杂, 分步操作增加了实验的繁琐性以及不可重复性。本工作利用 Stöber 法以正硅酸乙酯(TEOS)为硅氧化物源, 通过一步法在碳包覆硅的同时进行原位掺杂来提高外壳的机械强度, 从而提高材料的电化学性能。

1 实验方法

1.1 材料制备

将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于无水乙醇中。称取 150 mg Si(直径为 30~50 nm)均匀分散于水/乙醇的混合液中(水/乙醇的体积比为 1:3), 加入 1 mL 浓氨水(25wt%), 超声分散。将上述两种溶液混合, 加入适量正硅酸乙酯(TEOS), 室温反应 12 h。离心分离并洗涤, 在真空烘箱中 80℃干燥。以 3℃/min 的升温速率, 在 Ar 氛围下 600℃碳化 2 h 得到产物 Si@C/SiO_x 。Si@C 材料的制备过程与 Si@C/SiO_x 材料相似, 只是没有加入浓氨水和正硅酸乙酯。

1.2 材料表征

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-7001F)以及高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM 2010)对样品的形貌进行观察。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max-RB, 日本)对材料进行晶体结构分析。利用 XPS 技术对材料表面形态进行分析。

1.3 电极制备及电池组装

将活性物质、乙炔黑和羧甲基纤维素以质量比为 8:1:1 混合, 滴加适量去离子水, 研磨成浆状物, 将其均匀地涂抹于铜箔上, 自然晾干之后, 在真空烘箱内 80℃干燥 10 h 左右。将其冲压成 $\phi 0.9 \text{ cm}$ 的圆片, 在充有高纯氩气(99.5%以上)的手套箱内组装成 CR2016 型扣式电池, 以金属锂片为对电极, 聚丙烯薄膜(Celgard 2400)为隔膜, 1 mol/L 的 LiPF_6 (溶剂是体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯 EC 与碳酸二甲酯 DMC 的混合)为电解液(5%氟代碳酸乙烯酯 FEC 为添加剂)。

1.4 电池性能测试

室温下, 采用蓝电测试系统(LAN DCT2001A, 武汉金诺电子)对组装的扣式电池进行恒流充放电、循环以及倍率性能测试, 电压范围为 0.005~3.0 V(vs. Li/Li^+)。其中, 循环测试是先以 50 mA/g 的电流密度进行活化(循环 5 次), 然后以 200 mA/g 的电流密度进行测试, 电极的比容量是按照其中复合材料的质量计算而得, 电极片的面密度为 0.975 mg/cm^2 ; 倍率性能测试时电流密度分别为 200、500、1000、1500、2000、400 和 200 mA/g。采用 CHI-660C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)在室温下对电池进行 CV 测试, 电压范围为 0.01~3.0 V, 扫描速度为 1 mV/s。

2 结果与讨论

图 1 分别为 Si、Si@C 和 Si@C/SiO_x 的扫描电

镜照片。从图 1(a)可以看出, 纯 Si 颗粒的表面相对光滑; 当 Si 表面包覆 C 或者 C/SiO_x 壳后, 材料仍保持球形, 但颗粒明显变大, 且表面变得粗糙。而且, 从图 1(b)和(c)可以明显观察到破碎外壳的存在, 这间接地说明无论是 C 壳还是 C/SiO_x 壳, 都成功实现了对硅的包覆。实验还通过透射电镜对 Si@C 以及 Si@C/SiO_x 材料的结构进行了分析, 如图 2 所示。从图 2 可以观察到 Si@C 和 Si@C/SiO_x 材料都具有明显的核壳结构, 其中内核为 Si, 晶格条纹间距大约为 0.31 nm, 对应晶体 Si 的(111)晶面; 外壳包覆比较均匀, Si@C 材料中外壳厚度为 5~8 nm, Si@C/SiO_x 材料中外壳厚度为 10 nm 左右。

采用 X 射线衍射仪对 Si、Si@C 以及 Si@C/SiO_x 进行晶体结构分析, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, Si@C 与 Si@C/SiO_x 的峰形与峰位基本一致, 并且属于 Si 的各晶面衍射峰基本都存在。2 θ =28.6°, 47.4°, 56.2° 三处明显的尖峰分别对应晶体硅(111)、(220)、(311)晶面的特征峰, 在 2 θ =69.3°、76.5° 处有两个弱峰, 分别对应晶体硅(400)与(331)晶面的特征峰^[22]。在 2 θ =17°~25° 范围均有一个宽峰, 对 Si@C 来说, 应是无定形碳的特征峰^[23]; 对于 Si@C/SiO_x 来说, 应是无定形碳与 SiO_x 复合后共同显示的峰^[24]。由

图 3 还可以发现, 无论是 Si@C 还是 Si@C/SiO_x 复合材料均无其它杂质的存在。

采用 XPS 对 Si@C 以及 Si@C/SiO_x 复合材料的表面化学元素进行分析, 结果如图 4 所示。图中 530.0、283.2、153.3 以及 100.6 eV 的尖峰, 分别对应 O1s、C1s、Si2s 以及 Si2p 的特征峰^[8], 可见两种材料中除去 O、C、Si 元素外, 不存在其他元素。并且, 通过二者相比较, 发现 Si@C 材料表面 O、Si 元素的含量要比 Si@C/SiO_x 材料表面的 O、Si 含量少, 而 C 含量却比 Si@C/SiO_x 表面的 C 含量多, 这与理论上的预判是相吻合的, 也间接说明外壳中硅氧化物的存在。为了更确切地说明硅氧化物的掺杂, 分别对 Si@C 和 Si@C/SiO_x 核壳材料中 Si2p 的高分辨 XPS 谱图做了拟合处理, 如图 4(b)和 4(c)所示。通过拟合结果可以看出, 二者的表面成分存在明显差异: Si@C 核壳材料表面 Si 存在的主要形式为 Si-C, 但仍然存在少量 SiO_x, 这极有可能是由于材料制备中 Si 发生了轻微氧化造成的, 这也是图 4(a)中为什么 Si@C XPS 谱图中存在氧峰; 而 Si@C/SiO_x 材料表面 Si 的主要存在形式是 Si-O-C 和 Si=O=Si, 这充分说明在材料形成过程中加入 TEOS 成功实现了硅氧化物在碳壳中的掺杂。

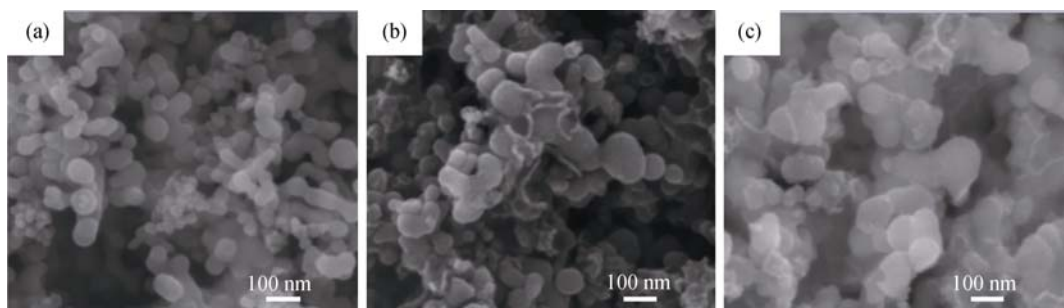


图 1 (a) Si 纳米颗粒、(b) Si@C 核壳材料和(c) Si@C/SiO_x 核壳材料的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of (a) pristine Si, (b) Si@C and (c) Si@C/SiO_x core-shell nanoparticles

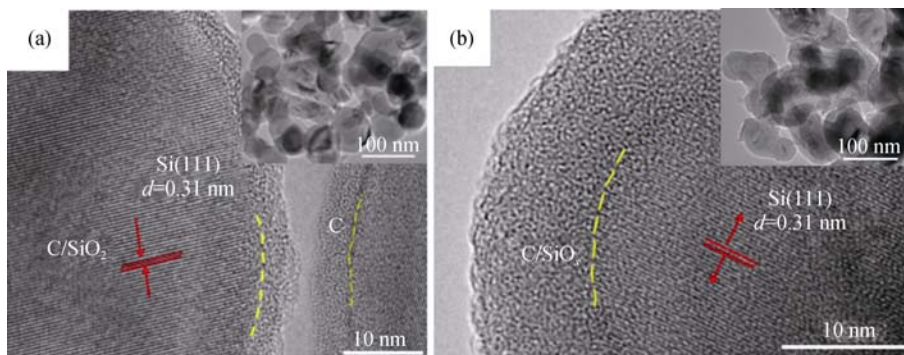


图 2 (a)Si@C 和(b)Si@C/SiO_x 核壳材料的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of (a) Si@C and (b) Si@C/SiO_x core-shell nanoparticles

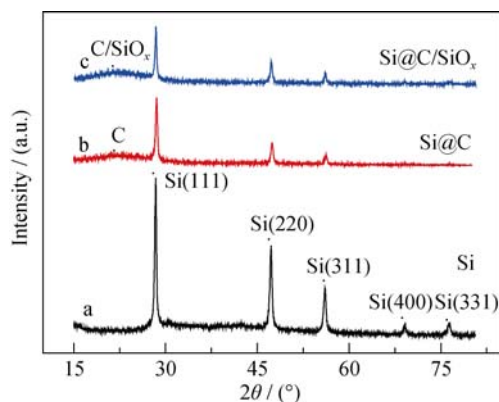


图 3 (a)Si、(b)Si@C 以及(c)Si@C/SiO_x 材料的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of (a) Si, (b) Si@C and (c) Si@C/SiO_x nanoparticles

为了考察 Si@C/SiO_x 与 Li⁺ 的反应机理, 在 0.01~3.0 V 范围内, 以 0.1 mV/s 的扫速对所制备的电池进行了 CV 测试, 结果如图 5 所示。根据图 5 可以看出, 首次 CV 曲线与之后的四次 CV 曲线有明显的不同, 它在 0.53 V 左右出现大的还原峰, 这主要是由于电解液分解还原生成固体电解质界面膜 (SEI 膜) 的缘故, 在之后的 CV 曲线中该峰消失, 说明 Si@C/SiO_x 结构随着循环次数的增加形成了稳定的 SEI 膜。0.19 V 处还原峰对应 Si 与 Li⁺ 反应生成硅锂合金; 0.30、0.46 V 左右的峰为发生脱嵌反应时形成的氧化峰; 1.05 V 左右的峰为硅氧化物与 Li⁺ 发生的氧化反应峰, 而 1.23~1.44 V 处的峰的出现极有可能是由于硅氧化物与电解液初次接触时发生还原反应造成的^[3]。首次 CV 循环之后, CV 曲线保持高度一致, 说明 Si@C/SiO_x 的材料结构非常稳定。

图 6 为 Si@C/SiO_x 与 Si@C 两种复合材料的电化学性能测试曲线。图 6(a) 是 Si@C/SiO_x 在不同循环次数下的充放电曲线图, 充放电平台基本与 CV 曲线图显示的一致, 首次库伦效率为 72.2%, 而造成

首次效率偏低的原因主要是 SEI 膜的形成以及硅、碳和硅氧化物与电解液发生的不可逆反应消耗了部分锂离子。图 6(b) 与 6(c) 为 Si@C 和 Si@C/SiO_x 的循环性能以及容量保持率, 其中图 6(b) 中, 前五次循环测试的电流密度为 50 mA/g, 用来活化电极材料; 之后的 45 次循环电流密度为 200 mA/g。从图 6(b) 和 (c) 可以清晰地看到, 当外壳仅为无定形碳时其容量衰减严重, 在 200 mA/g 的电流密度下循环 45 次后, 电池放电比容量值由 1001.9 mAh/g 衰减为 603.2 mAh/g, 容量保持率仅为 60.2%; 当外壳为碳与 SiO_x 的复合物时, 随着循环测试的进行其比容量值趋于稳定, 200 mA/g 下循环 45 次后, 电池放电比容量值由 902 mAh/g 变为 787.2 mAh/g, 容量保留率高达 87.3%, 说明 SiO_x 与 C 的复合有助于提高外壳的机械强度, 避免了在充放电测试中硅体积膨胀形成的较大应力对外壳造成的破坏, 保证了电极材料微观结构的完整性, 有助于形成稳定的 SEI 膜, 提高了电池的循环稳定性。图 6(d) 为两种材料倍率性能的比较, 从中可以清楚地看到, 引入 SiO_x 对电极的倍率性能也起到了提高的作用。当电流密度从 200 mA/g 到 2 A/g 再回到 200 mA/g 时, Si@C/SiO_x 比容量的恢复值达 87.8%; 而 Si@C 电极材料比容量的恢复值却只有 64.5%。并且, Si@C/SiO_x 在 2 A/g 电流密度下的比容量是在 200 mA/g 电流密度下比容量的 25.9%, 而 Si@C 在 2 A/g 电流密度下的比容量是 200 mA/g 电流密度下比容量的 19.8%。倍率性能的提高主要是由于 Si@C 材料在测试过程中发生的结构破坏比 Si@C/SiO_x 材料严重。因此, 由以上数据可知, 将 C 与 SiO_x 的复合材料作为硅的外壳保证了材料在连续充放电过程中结构的完整性, 这样不仅有助于提高电池的循环性能, 还可以提升电池的倍率性能。

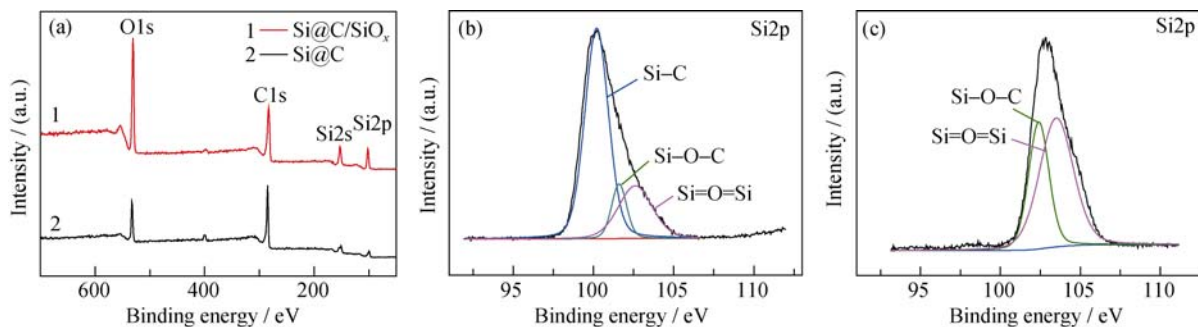


图 4 Si@C/SiO_x 和 Si@C 核壳材料的 XPS 谱图(a), 以及 Si@C(b) 和 Si@C/SiO_x(c) 核壳材料的 Si2p 轨道高分辨 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra for Si@C and Si@C/SiO_x (a), high-resolution XPS spectrum of the Si2p peak for Si@C (b) and Si@C/SiO_x (c)

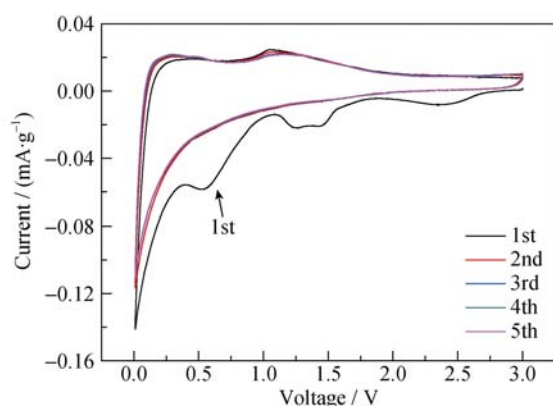


图 5 室温下, Si@C/SiO_x 在 0.01~3.0 V 之间的循环伏安曲线
Fig. 5 CV curves of Si@C/SiO_x nanocomposites in the range of 0.01-3.0 V at room temperature

3 结论

通过原位掺杂制备了 Si@C/SiO_x 核壳结构, 实验过程中, 以聚乙烯吡咯烷酮 PVP 为碳源包覆 Si 纳米颗粒的同时, 正硅酸乙酯 TEOS 在碱性环境下发生反应生成硅氧化物, 从而实现对碳壳的掺杂。

实验表明, 在碳壳中引入机械性能良好的硅氧化物, 很好地避免了碳壳破碎的现象, 保证了电极材料微观结构的完整性, 提高了材料的循环稳定性。当 Si@C/SiO_x 核壳结构作为锂离子电池负极时, 200 mA/g 电流密度下, 循环 45 次后, 容量保持率高达 87.3%, 其电化学性能明显优于 Si@C 电极材料。

参考文献:

- [1] YAO Y, MCDOWELL M T, RYU I, *et al.* Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano Lett.*, 2011, **7**(11): 2949-2954.
- [2] CHEN T, HU Y, CHENG B, *et al.* Multi-yolk-shell copper oxide@carbon octahedra as high-stability anodes for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2016, **(20)**: 305-314.
- [3] YAN N, WANG F, ZHONG H, *et al.* Hollow porous SiO₂ nanocubes towards high-performance anodes for lithium-ion batteries. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 1568-1574.
- [4] HUANG Y H, HAN X, CHEN H X, *et al.* Investigation of porous silicon/carbon composite as anodes for lithium ion batteries. *J. Inorg. Mater.*, 2015, **4**(30): 351-356.

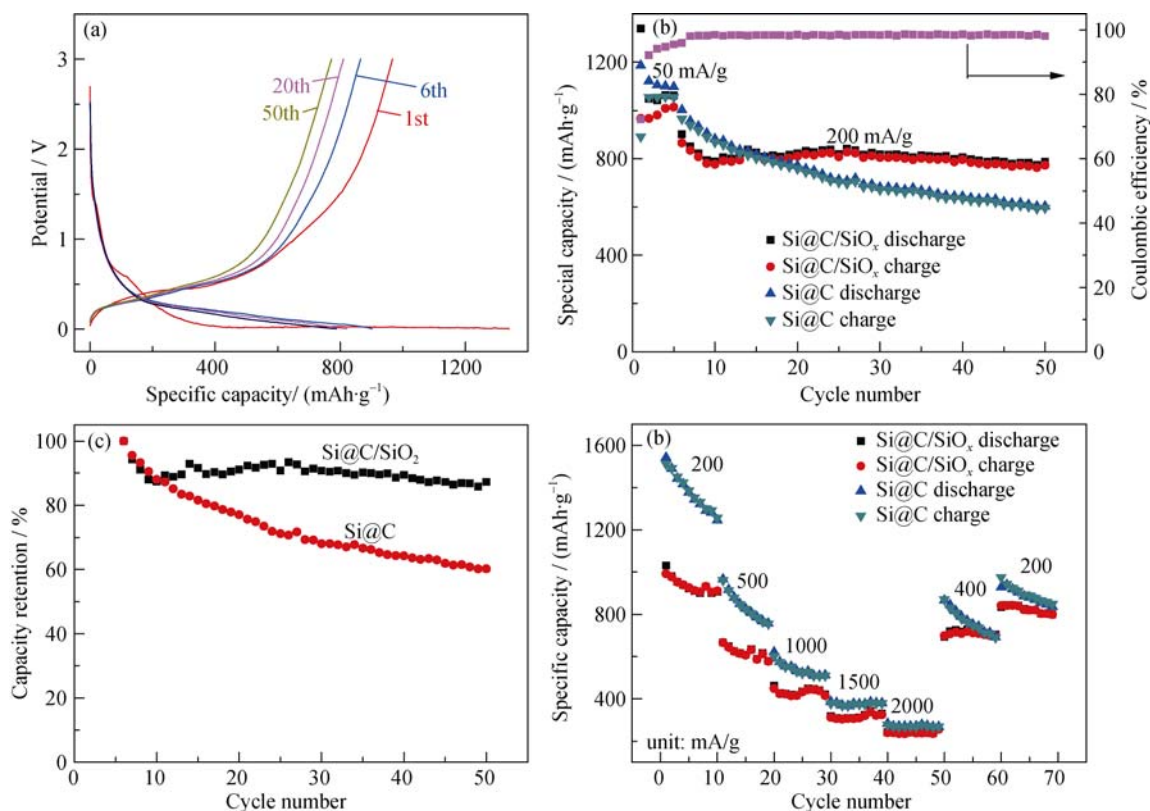


图 6 (a) Si@C/SiO_x 核壳材料的恒流充放电曲线, (b) Si@C 和 Si@C/SiO_x 核壳材料的循环性能, (c) Si@C 以及 Si@C/SiO_x 核壳材料在 200 mA/g 电流密度下循环测试时的容量保持率, (d) Si@C 以及 Si@C/SiO_x 核壳材料的倍率性能

Fig. 6 (a) Galvanostatic charge-discharge profiles of Si@C/SiO_x, (b) cycle performance of Si@C and Si@C/SiO_x, (c) capacity retention of Si@C and Si@C/SiO_x measured at 200 mA/g, and (d) rate capacity of Si@C and Si@C/SiO_x nanocomposites
All electrochemical performance is measured at room temperature

- [5] JUNG Y S, LEE K T, OH S M. Si-carbon core-shell composite anode in lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta*, 2007, **24(52)**: 7061–7067.
- [6] BRIDEL J S, AZAIS T, MORCRETTE M, *et al.* *In situ* observation and long-term reactivity of Si/C/CMC composites electrodes for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **6(158)**: A750–A759.
- [7] LEE J K, KUNG M C, TTAHEY L, *et al.* Nanocomposites derived from phenol-functionalized Si nanoparticles for high performance lithium ion battery anodes. *Chem. Mater.*, 2009, **1(21)**: 6–8.
- [8] LIU N, WU H, MCDOWELL M T, *et al.* A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes. *Nano Lett.*, 2012, **6(12)**: 3315–3321.
- [9] XU Y, YIN G, MA Y, *et al.* Nanosized core/shell silicon@carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source. *J. Mater. Chem.*, 2010, **16(20)**: 3216–3220.
- [10] DENG J, Ji H, YAN C, *et al.* Naturally rolled-up C/Si/C trilayer nanomembranes as stable anodes for lithium-ion batteries with remarkable cycling performance. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, **8(52)**: 2326–2330.
- [11] 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **37(14)**: 12741–12745.
- [12] CHAE S, KO M, PARK S, *et al.* Micron-sized Fe–Cu–Si ternary composite anodes for high energy Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **4(9)**: 1251–1257.
- [13] FANG S, SHEN L, XU G, *et al.* Rational design of void-involved Si@TiO₂ nanospheres as high-performance anode material for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **9(6)**: 6497–6503.
- [14] GUO J, SUN A, WANG C. A porous silicon-carbon anode with high overall capacity on carbon fiber current collector. *Electrochem. Commun.*, 2010, **7(12)**: 981–984.
- [15] LI H H, WANG J W, WU X L, *et al.* A novel approach to prepare Si/C nanocomposites with yolk-shell structures for lithium ion batteries. *RSC Adv.*, 2014, **68(4)**: 36218–36225.
- [16] YOO H, LEE J I, KIM H, *et al.* Helical silicon/silicon oxide core-shell anodes grown onto the surface of bulk silicon. *Nano Lett.*, 2011, **10(11)**: 4324–4328.
- [17] ZHANG C, GU L, KASKHEDIKAR N, *et al.* Preparation of silicon@silicon oxide core-shell nanowires from a silica precursor toward a high energy density Li-ion battery anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **23(5)**: 12340–12345.
- [18] WANG S, ZHANG M, ZHANG W. Yolk-shell catalyst of single Au nanoparticle encapsulated within hollow mesoporous Silica Microspheres. *ACS Catal.*, 2011, **3(1)**: 207–211.
- [19] SU L, ZHOU Z, REN M. Core double-shell Si@SiO₂@C nanocomposites as anode materials for Li-ion batteries. *Chem. Commun.*, 2010, **15(46)**: 2590–2592.
- [20] TAO H C, YANG X L, ZHANG L L, *et al.* Double-walled core-shell structured Si@SiO₂@C nanocomposite as anode for lithium-ion batteries. *Ionics*, 2014, **11(20)**: 1547–1552.
- [21] YANG L Y, LI H Z, LIU J, *et al.* Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries. *Sci. Rep.*, 2015, **5**: 10908–10916.
- [22] JI L, ZHANG X. Electrospun carbon nanofibers containing silicon particles as an energy-storage medium. *Carbon*, 2009, **14(47)**: 3219–3226.
- [23] TAO H C, FAN L Z, SONG W L, *et al.* Hollow core-shell structured Si/C nanocomposites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2014, **6(6)**: 3138–3142.
- [24] WANG J, ZHAO H, HE J, *et al.* Nano-sized SiO_x/C composite anode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, **10(196)**: 4811–4815.