

新型高能量密度锂离子电池负极 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ /石墨 烯复合材料的合成与性能研究

杨 科, 侯 超, 宋晓艳

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 本研究利用放电等离子烧结技术同时实现热化学锂化与致密化, 制备得到 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 与石墨烯两相分布均匀、高致密度的纳米结构复合材料。石墨烯的二维结构、优异的电导率以及大量结合紧密的两相界面能够有效地限制活性颗粒在脱锂过程中的体积收缩并促进电荷在活性颗粒内部的传输, 促使该复合材料表现出优异的电化学性能。预脱锂和首次嵌锂比容量分别为 968 和 1007 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 达到商业化应用锂-碳体系的 3 倍, 首次库伦效率达到 94.5%。循环 100 圈后比容量仍然可保持在 590 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环稳定性相比于采用碳颗粒制备的复合材料提升了 1 倍。即使在 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下循环, 比容量仍可保持在 540 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。本研究为设计开发应用于锂离子硫、锂离子氧等高能量密度电池体系中的富锂合金负极材料提供了新的途径。

关 键 词: 锂化; 负极; 石墨烯; 复合材料; 锂离子电池

中图分类号: TQ152 文献标识码: A

Synthesis and Property of Novel $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ /Graphene Composites Anode for High Energy Lithium-ion Batteries

YANG Ke, HOU Chao, SONG Xiao-Yan

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Taking advantage of simultaneous thermochemical lithiation and densification of spark plasma sintering, the $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ /graphene nanocomposites with uniform distribution and high density were prepared. Due to the two-dimensional structure and excellent electrical conductivity of graphene, and the presence of a high proportion of tightly bonded interfaces of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ /graphene, the volume shrinkage of the active particles during the delithiation process was limited effectively, and the charge transport inside the active particles was enhanced dramatically. Therefore, the composite exhibits excellent electrochemical performance. The specific capacities of pre-delithiation and the first lithiation were 968 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and 1007 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, which are 3 times as high as those of the commercial lithium-carbon compound. Its first Coulomb efficiency was 94.5% at the same time. Moreover, the specific capacity remained 590 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles, and the cyclic stability doubled compared to the composites prepared by carbon particles. Even at a high current density of 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, the specific capacity can be maintained at 540 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. This work provides a new approach for the development of lithium-rich alloy anode materials, which are promising in high energy density batteries, such as lithium ion-sulfur and lithium ion-oxygen systems.

Key words: lithiation; anode; graphene; nanocomposite; lithium-ion batteries

收稿日期: 2018-03-02; 收到修改稿日期: 2018-05-04

基金项目: 北京市自然科学基金(2174066); 国家杰出青年科学基金(51425101)

Beijing Natural Science Foundation (2174066); National Science Fund for Distinguished Young Scholars (51425101)

作者简介: 杨 科(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 18810353077@163.com

通讯作者: 宋晓艳, 教授. E-mail: xysong@bjut.edu.cn

锂离子电池由于具有能量密度高、循环性能良好等优点在电子产品领域得到了广泛应用^[1-2]。新能源汽车的迅速发展对锂离子电池的能量密度提出了更高的要求^[3]。能量密度由电极材料的比容量和工作电压共同决定,因此开发具有高比容量的电极材料成为人们关注的研究热点^[4]。硅负极材料具有高达 $3572 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) 的理论比容量,已经得到了大量的研究,发展较为成熟^[5]。为了解决硅负极材料电导率低以及在循环过程中剧烈的体积变化等问题,人们制备出各式硅纳米结构和纳米复合材料^[6-7]。虽然硅负极材料的发展显著提升了负极的比容量,但是电池的能量密度依然受到正极材料的限制。例如,目前广泛使用的正极材料 LiCoO_2 的比容量仅为 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[8]。硫、金属氧化物等高比容量的新型正极材料近年来得到了大量研究,有望显著提升电池的能量密度^[9-10]。然而,这些新型正极材料不含锂,为了与之相配合,一种解决思路是将硅负极预锂化,制备得到富锂的锂硅负极材料。

相比于硅负极材料,目前对于锂硅合金负极材料的研究报道较为有限。已有的研究表明,锂硅合金具有比硅材料更优越的电化学循环稳定性。这是由于处于预锂化状态的锂硅合金可以为后续循环过程中活性颗粒的体积变化预留出空间。尽管如此,锂硅合金在循环过程中会不断经历体积的收缩与恢复,与周围电极逐渐减少电接触而失去电化学活性,在循环过程中表现出容量的快速衰减。因此,如何设计锂硅合金的组织结构以限制其体积变化,是提高其电化学性能的关键。另一方面,锂硅合金具有较高的化学活性,容易与水和大部分溶剂发生反应而导致其中锂的不可逆损失,表现出首次脱锂容量低,因此制备纳米结构的锂硅合金面临着巨大的挑战。基于上述考虑,研究者通过控制锂硅合金与氧气、氮气和有机溶剂的反应,开发出了一系列由氧化锂、氮化物等成分包覆的核-壳结构的颗粒,提升了锂硅合金在空气或电化学循环过程中的稳定性^[11-13]。石墨烯由于具有电导率高、机械柔韧性良好等特点,可改善硅负极材料的电荷传输特性和缓冲充放电过程中的体积膨胀,因此被广泛应用于提升硅负极材料的电化学性能^[14-15]。对于锂硅合金负极材料,通过将石墨烯与之复合有望实现锂硅合金的高性能化。利用石墨烯的疏水和气体的不可穿透特性,将石墨烯作为阻挡层可有效阻止空气中的水、氧气与锂硅合金发生反应,提高锂硅合金在空气中的稳定性^[16-17]。在电化学性能方面,界面比例和界面结合强度是改善锂硅传输特性和力学性能的重要因素^[18-19]。综上分析,为了最大程度地发挥石墨烯对于锂硅合

金电化学性能的促进作用,需要制备两相分布均匀、致密度高的石墨烯与锂硅合金的复合材料。

本文在获得纳米硅和石墨烯均匀混合物的基础上,利用放电等离子烧结技术同时实现锂化和结构致密化,制备得到了成分均匀、致密度高的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 和石墨烯的复合材料($\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$),进而探究碳的加入对 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 电化学性能的影响以及不同形态的碳对 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 中锂离子嵌入和脱出的动力学过程的影响。

1 实验方法

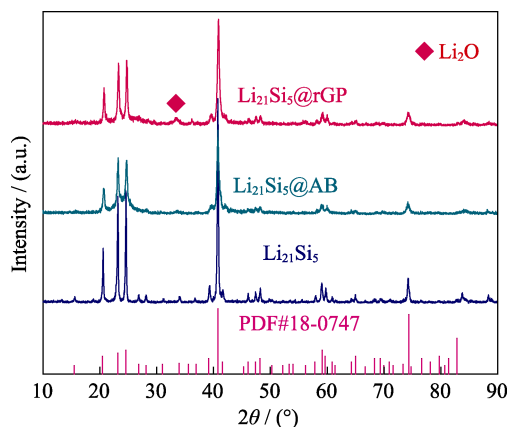
称取纳米硅粉(MTI 公司,纯度 99%,粒径 50 nm) 0.3 g ,还原氧化石墨烯(南京先丰纳米材料,纯度 99%,直径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$,厚度 $\sim 0.8 \text{ nm}$) 0.3 g ,分别倒入 200 mL 的无水乙醇(AR, 99.7%)中超声处理 3 小时。将超声后的混合溶液抽滤、烘干得到分布均匀的硅和还原氧化石墨烯的混合粉末(Si+rGP)。随后称取 0.4 g 金属锂片,并与硅和石墨烯混合粉末交替放置于硬质合金模具中,进行放电等离子烧结,制备得到 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 和石墨烯的块体复合材料。将块体材料研磨获得 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 和石墨烯的复合粉末。

为了研究碳的添加以及碳的结构对 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 电化学性能的影响,分别制备了 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 粉末、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 与乙炔黑(AB)的复合粉末($\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$)作为对比,其中,除了将石墨烯替换为乙炔黑, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 的其它制备过程与 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 相同。

将活性物质、乙炔黑和偏聚四氟乙烯按照 $60:20:20$ 的质量比在 1,3-二氧戊烷中搅拌混合形成浆料,然后将其涂覆在铜集流体上,经烘干制备成工作电极,金属锂片作为对电极。电解液为 1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)溶液(质量比为 $1:1$),并且添加 $1 \text{ vol}\%$ 的碳酸亚乙烯酯(VC)和 $10 \text{ vol}\%$ 的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。采用 Celgard 2320 聚丙烯隔膜,组装成 2016 半电池测试表征其电化学性能。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 的 XRD 衍射图谱。可以看到,放电等离子烧结制备的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 中主衍射峰与 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 物相的 PDF 卡片(PDF#18-0747)的衍射峰位完全吻合,且与文献中的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 衍射峰吻合,说明 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 的主相为 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ^[20-21]。微量 Li_2O 的存在是由于还原氧化石墨中残余的氧所导致。作为对比的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 同样形成了纯净的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 相。 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 中 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的衍射峰相比于 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 出现

图 1 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 的 XRD 图谱Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB and $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP

了明显的宽化, 说明高分散的碳材料在烧结过程中能够有效地抑制 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 颗粒的团聚长大, 有助于保持 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的纳米结构。

纳米硅粉和石墨烯混合的均匀程度决定了烧结后石墨烯在 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 基体中的分布情况。图 2 为纳米硅和石墨烯混合粉末的显微形貌。可以看到, 纳米硅粉较均匀地分布于石墨烯的片层结构上, 这极大地扩大了硅与石墨烯的两相接触面积。对 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 粉末的形貌进行研究, 发现 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 粉末颗粒尺寸介于 $0.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

图 3 为首次脱锂测试条件下 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 电极

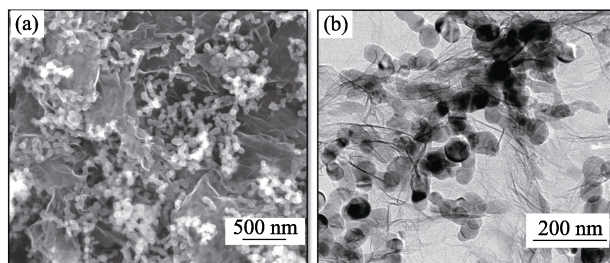
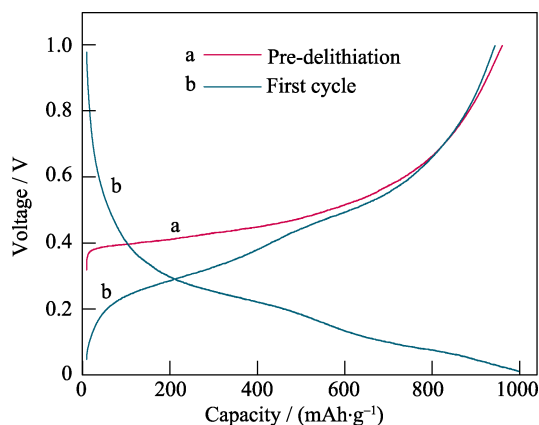
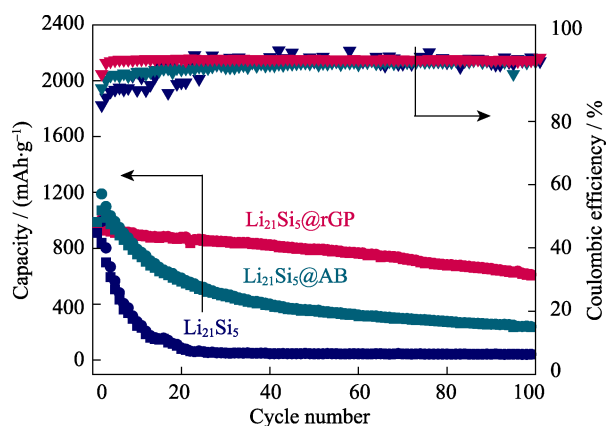


图 2 Si+rGP 的扫描电镜照片(a)、透射电镜照片(b)

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of Si+rGP

图 3 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 电极在首次充电测试条件下的充放电曲线
Fig. 3 Charge/discharge curves of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP electrode under the test condition of pre-delithiation

的充放电曲线, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 电极的预脱锂比容量可达 $968\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 达到商业化广泛应用的 LiC_6 理论比容量($339\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)的 3 倍。随后的放电和充电比容量分别为 1007 和 $952\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 4 为 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 电极在 $0.1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环稳定性和库伦效率。 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 电极循环 100 圈后比容量仍然可保持在 $590\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均每圈循环的容量损失率为 0.4% , 相比于文献中报道的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ -氮化物的核-壳结构复合材料^[12], 在比容量相似的情况下, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 具有更加优异的循环稳定性。而 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB 电极的首次充电和放电比容量分别为 991 和 $1072\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 圈后比容量仅剩余 $240\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 电极的循环性能比 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB 电极提升了 1 倍。 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 电极的首次充电和放电比容量分别为 913 和 $994\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 20 圈后比容量只有 $90\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 电极的首次库伦效率分别为 94.5% 、 90.0% 和 84.7% 。尤其是在循环 5 圈后, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 电极的库伦效率迅速提升至 99.2% 以上, 而对于 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 电极而言, 至少需要经过 20 次循环后库伦效率方可达到稳定。通过三者的循环性能比较可知, 碳材料的添加有助于提高 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的循环稳定性, 原因在于和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 相比, 碳材料的体积变化可忽略, 可以缓解在脱锂过程中颗粒整体的体积收缩, 从而保证活性颗粒与周围电极的电连接良好以及电极/电解液界面膜的稳定性。而且石墨烯对于缓解活性颗粒的体积收缩具有更加显著的效果。 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 所具有的高循环稳定性可归因于石墨烯的二维连通结构、丰富的石墨烯/ $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的界面以及烧结形成的紧密结合的两相界面。

图 4 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP 电极的循环性能和库伦效率Fig. 4 Cycling performances and Coulombic efficiencies of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @AB and $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ @rGP electrodes

为了进一步理解 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极材料优异的循环稳定性, 对 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极在循环后的形貌进行观察。图 5(a)为 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极循环 100 圈后处于脱锂状态的 SEM 照片, 可以看到, 即使处于脱锂状态, 活性颗粒与周围电极依然保持良好的接触, 说明添加石墨烯能够有效避免 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 在脱锂过程中的体积收缩, 保持颗粒整体在循环过程中的稳定性。图 5(b)为 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 电极预脱锂后阻抗比较以及 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极在循环 50 圈和 100 圈后的阻抗图。高频区半圆的直径对应于电极/电解液界面的电荷转移电阻, 低频区的直线对应电化学过程中 Li^+ 在活性材料内部的扩散电阻^[10]。可以看到, 相比于 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 电极, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极的固液界面电荷转移电阻以及 Li^+ 的固相扩散电阻都更小, 并且经过 50 和 100 圈循环后, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极固液界面的电荷转移电阻并未发生显著增加, 表明在活性颗粒表面形成了稳定的 SEI 膜。

添加石墨烯不但可以显著提升 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的循环稳定性, 而且更有效地提高了 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的倍率性能。图 6 为 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极的倍率性能和库伦效率的比较。 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的比容量可保持在 $540 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 当电流密度恢复至

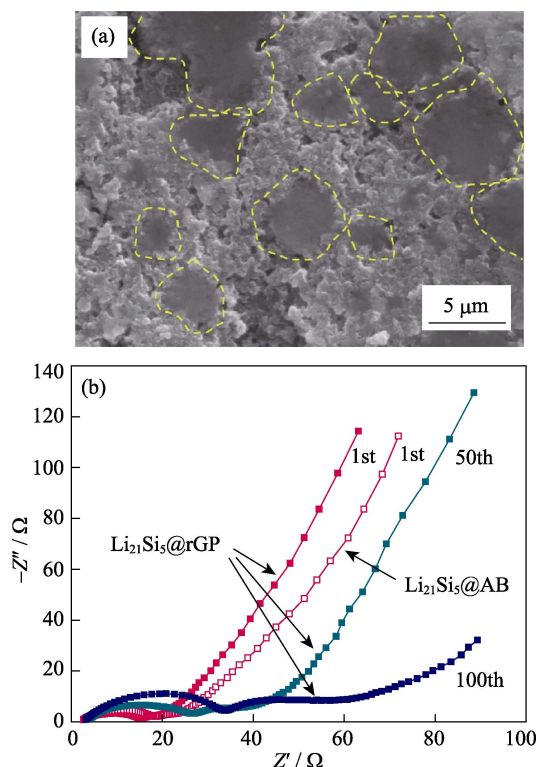


图 5 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极循环 100 圈后脱锂态电极的 SEM 照片(a), $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极循环不同圈数处于脱锂态的阻抗谱以及 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 电极首次脱锂后阻抗的对比(b)

Fig. 5 SEM image of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ electrode at delithiation state after 100 circles (a), and Nyquist plots of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ electrode at delithiation state after different cycles and the comparison with $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ electrode after the first cycles (b)

$0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 后, 其比容量可回到初始容量的 98.7% ($940 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。相比 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 电极的比容量随着电流密度的增加而迅速衰减, 当恢复至初始电流密度后, 比容量仅可回到初始容量的 80.5%。此外, 在不同的电流密度下, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极比 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 电极具有更高的库伦效率。 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极的高倍率特性和可逆性证明了添加高电导率的石墨烯, 具有促进 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的电荷传输和提高结构稳定性的双重作用。

图 7 是 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 电极的循环

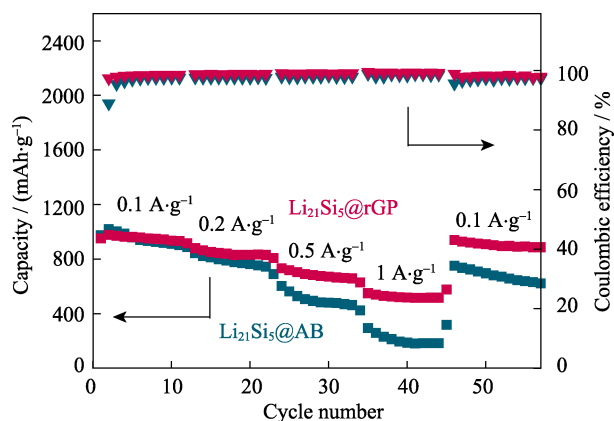


图 6 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极的倍率性能和库伦效率对比

Fig. 6 Comparison of rate performance and Coulombic efficiency of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ and $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ electrodes

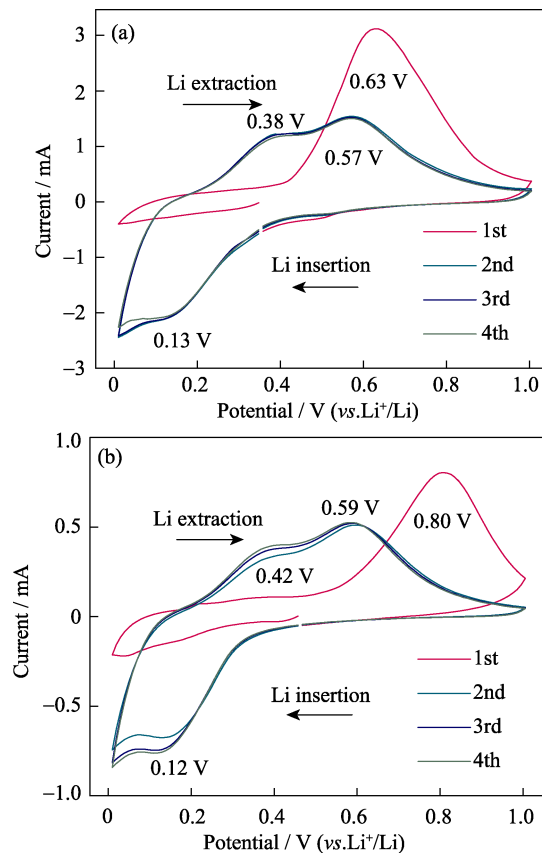


图 7 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ (a)和 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ (b)电极的循环伏安曲线

Fig. 7 CV curves of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ (a) and $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ (b) electrodes

伏安曲线(CV 曲线)。从 CV 曲线可看到 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极的预脱锂电位为 0.63 V。在随后的循环过程中, 位于 0.38 和 0.57 V 出现两个脱锂峰, 在 0.13 V 显现出嵌锂峰, 这与非晶硅的脱嵌锂行为十分相似^[22], 说明 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 活性材料比容量的贡献主要来自于 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 。在预脱锂后, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 转变为非晶硅, 随后非晶硅在脱嵌锂过程中表现出较高的比容量。对比 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{AB}$ 电极, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极表现出更小的脱嵌锂过电位, 说明相比于乙炔黑颗粒, 石墨烯更加有效地促进了锂离子嵌入和脱出的动力学过程。

3 结论

本文利用放电等离子烧结技术同时实现锂化和致密化, 设计制备了成分均匀、界面结合紧密的锂硅合金和石墨烯的复合材料。 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5@\text{rGP}$ 电极具有优异的电化学性能, 该电极的预脱锂比容量为 $968 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次嵌锂和脱锂比容量分别为 1007 和 $952 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次库伦效率为 94.5%, 循环 100 圈后比容量仍然保持在 $590 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。锂硅合金和石墨烯复合材料的优异电化学性能归因于: 石墨烯的二维结构、优异的电导率以及结合紧密的锂硅合金/石墨烯的相界面能够有效地限制活性颗粒在脱锂过程中的体积收缩和促进电荷在活性颗粒内部的传输。本文研究结果为设计开发应用于锂离子硫、锂离子氧等高能量密度电池体系中的富锂合金负极材料提供了新的研究思路和技术途径。

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359–367.
- [2] ARICO A S, BRUCE P, SCROSATI B, *et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 2005, **4**(5): 366–377.
- [3] PALACIN M R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(9): 2565–2575.
- [4] NISHIHARA H, KYOTANI T. Templated nanocarbons for energy storage. *Advanced Materials*, 2012, **24**(33): 4473–4498.
- [5] SU X, WU Q, LI J, *et al.* Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(1): 1300882–1–23.
- [6] LIU N, LU Z, ZHAO J, *et al.* A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**(3): 187–192.
- [7] WU H, CUI Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today*, 2012, **7**(5): 414–429.
- [8] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(4): 939–954.
- [9] HUANG J Q, LIU X F, ZHANG Q, *et al.* Entrapment of sulfur in hierarchical porous graphene for lithium–sulfur batteries with high rate performance from 40 to 60 °C. *Nano Energy*, 2013, **2**(2): 314–321.
- [10] HUANG J Q, ZHANG Q, ZHANG S M, *et al.* Aligned sulfur-coated carbon nanotubes with a polyethylene glycol barrier at one end for use as a high efficiency sulfur cathode. *Carbon*, 2013, **58**: 99–106.
- [11] ZHAO J, LU Z, LIU N, *et al.* Dry-air-stable lithium silicide-lithium oxide core–shell nanoparticles as high-capacity prelithiation reagents. *Nature Communications*, 2014, **5**(5): 5088–1–8.
- [12] LI X, KERSEYBRONEC F E, KE J, *et al.* Study of lithium silicide nanoparticles as anode materials for advanced lithium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(19): 16071.
- [13] ZHAO J, LU Z, WANG H, *et al.* Artificial solid electrolyte interphase-protected Li_xSi nanoparticles: an efficient and stable prelithiation reagent for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(26): 8372–8375.
- [14] LI B, YANG S, LI S, *et al.* From commercial sponge toward 3D graphene–silicon networks for superior lithium storage. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(15): 107–114.
- [15] LUO Z, XIAO Q, LEI G, *et al.* Si nanoparticles/graphene composite membrane for high performance silicon anode in lithium ion batteries. *Carbon*, 2016, **98**: 373–380.
- [16] JIE Z, ZHOU G, KAI Y, *et al.* Air-stable and freestanding lithium alloy/graphene foil as an alternative to lithium metal anodes. *Nature Nanotechnology*, 2017, **12**(10): 993.
- [17] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, *et al.* Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters*, 2008, **8**(8): 2458–2462.
- [18] ZHANG W, ZUO P, CHEN C, *et al.* Facile synthesis of binder-free reduced graphene oxide/silicon anode for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2016, **312**: 216–222.
- [19] HOU G, CHENG B, CAO Y, *et al.* Scalable production of 3D plum-pudding-like Si/C spheres: towards practical application in Li-ion batteries. *Nano Energy*, 2016, **24**: 111–120.
- [20] IWAMURA S, NISHIHARA H, ONO Y, *et al.* Li-rich Li-Si alloy as a lithium-containing negative electrode material towards high energy lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 8085–1–8.
- [21] DENG H, QIU F, LI X, *et al.* A Li-ion oxygen battery with Li-Si alloy anode prepared by a mechanical method. *Electrochemistry Communications*, 2017, **78**: 11–15.
- [22] JIANG T, ZHANG S, QIU X, *et al.* Preparation and characterization of silicon-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(5): 930–934.