

Ti修饰中空硅基纳米纤维负极

范龙龙

青海大学机械工程学院, 青海 西宁

收稿日期: 2025年4月8日; 录用日期: 2025年5月12日; 发布日期: 2025年5月21日

摘要

近几十年来, 锂离子电池由于低成本、高工作电压、长循环寿命, 已成为工业电源和家用电子设备领域必不可少的储能设备。然而, 由于石墨负极理论比容量相对较低, 已无法满足不断增长的市场需求。在众多的负极材料中, 硅材料一直以其高理论容量而得到广泛研究, 但硅材料在与锂离子形成合金的过程中存在巨大的体积变化, 会导致材料的破裂和粉化, 导电性变差等问题。本文设计制备出Ti金属修饰的中空纳米纤维, 具有优异的电化学性能, 电极在0.1 A/g电流密度下循环50次, 仍有1186.26 mAh/g高可逆比容量, 首次库伦效率高达71%; 在0.5 A/g电流密度下循环200次后, 放电比容量高达968.19 mAh/g。

关键词

中空纤维, 硅基负极, 锂离子电池

Ti Modified Hollow Silicon-Based Nanofiber Negative Electrode

Longlong Fan

College of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining Qinghai

Received: Apr. 8th, 2025; accepted: May 12th, 2025; published: May 21st, 2025

Abstract

In recent decades, lithium-ion batteries have become an essential energy storage device in the fields of industrial power and household electronic devices due to their low cost, high operating voltage, and long cycle life. However, due to the relatively low theoretical specific capacity of graphite anodes, they are no longer able to meet the growing market demand. Among numerous negative electrode materials, silicon materials have been widely studied for their high theoretical capacity. However, during the process of forming alloys with lithium ions, silicon materials undergo significant volume changes, which can lead to material fracture and pulverization, as well as decreased conductivity. This article

designs and prepares Ti metal modified hollow nanofibers with excellent electrochemical performance. The electrode has a high reversible specific capacity of 1186.26 mAh/g after 50 cycles at a current density of 0.1 A/g, and the first coulombic efficiency is as high as 71%; After 200 cycles at a current density of 0.5 A/g, the discharge specific capacity reached 968.19 mAh/g.

Keywords

Hollow Fiber, Silicon-Based Negative Electrode, Lithium Ion Battery

Copyright © 2025 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

近几十年来, 锂离子电池由于低成本、高工作电压、长循环寿命, 已成为工业电源和家用电子设备领域必不可少的储能设备。然而, 由于石墨负极理论比容量相对较低, 已无法满足不断增长的市场需求。在众多的负极材料中, 硅材料一直以其高理论容量而得到广泛研究, 但硅材料在与锂离子形成合金的过程中存在巨大的体积变化, 会导致材料的破裂和粉化, 导电性变差等问题。

纳米结构虽然能够改善和提高 Si 材料的循环寿命, 但也不可避免地带来了一些问题。纳米结构 Si 材料的高比表面积大大增加了 Si 与电解液的接触面积。由于在锂离子电池的首次充放电循环中, 有机电解液会在电极表面分解形成钝化膜, 称之为固体电解质界面(SEI)膜[1][2]。因此, 高比表面积的纳米结构 Si 负极材料, 将消耗电解液中大量的锂离子在其表面形成 SEI 膜, 这将会导致电池首次不可逆容量较高, 库伦效率过低。

为了在 Si 材料表面获得稳定的 SEI 膜, 目前采取的方式是对 Si 材料进行必要的表面包覆保护, 避免活性材料与电解液的直接接触, 因此, 包覆层也称为缓冲层。一般的包覆材料为 C、Cu、Ni、Al₂O₃ 等[3]-[6]。导电性能良好的缓冲层一方面可以防止 Si 材料表面 SEI 膜的形成, 另一方面能够加快电子的传输速度。Zhanliang Tao 等人[7]以泡沫镍为基底, 用磁控溅射制备出不同厚度金属层修饰的多层 Ti/Si/Ti 薄膜。由于金属 Ti 导电性极好, 化学稳定性和机械拉伸性能良好, 有效地防止了 Si 薄膜的粉末化, 使得这种结构的电极具有较高的比容量和良好的循环性能, 并且指出 Ti 层厚度为 24 nm 的复合电极具有最优的电化学性能。Yang 等人[8]通过对不同金属 M/Si (M = Ti、Al、Zn)多层薄膜电极原位膨胀观察发现, Ti/Si 复合薄膜电极在储锂过程中发生的体积膨胀最小, 特别在第一次循环后体积仅膨胀了 3%。

本文中, 设计制备出 Ti 金属修饰的多层中空纳米纤维, 利用独特的三维内连接网状结构, 提高整体 Si 纤维电极结构的力学性能; 通过外表面金属层的沉积, 使 Si 纤维外表面避免与电解液的直接接触, 同时提升电极整体的导电性能, 提高电极材料的库伦效率和倍率性能。

2. 实验部分

PVP 纤维模板的制备: 采用静电纺丝技术制备 PVP 纳米纤维模板。首先, 称取 0.5 g 的 PVP 粉末, 加入到 5.7 ml 无水乙醇中, 利用磁力搅拌器搅拌生成透明溶液。然后将溶液注入 1 ml 注射器中, 并将注射器固定在静电纺丝箱的注射器台上, 在注射器和纤维收集装置之间施加 12 kV 的电压, 间隔 15 cm。纤维收集装置以 100 r/min 的速度旋转, 注射器的推进速度为 0.56 mL/h。纺丝过程在室温和相对湿度低于 35%的环境下进行。

PVP/Si/Ti 纳米纤维的制备: 将获得的 PVP 纳米纤维模板裁切成 $5 \times 5 \text{ cm}$ 的正方形切片, 并放入 JCP-500 多靶真空磁控溅射系统中沉积 Si 层和 Ti 层。溅射系统中的靶材和基底间的距离均设置为 10 cm , 溅射过程在室温下进行。当腔室内压强达到 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时, 向腔室内引入高纯度的氩气。正式溅射前进行 5 min 的预溅射用于清洗靶材, 在溅射过程中, 工作压强保持在 0.5 Pa , 硅靶材的启辉压强为 2 Pa , 硅靶上施加 90 W 的连续射频功率, Ti 靶上施加 100 W 的恒定直流功率。分别在纤维表面沉积 Si 层、Ti 层, 溅射时间分别为 92 min 、 $3 \text{ min } 26 \text{ s}$ 。溅射结束后得到 PVP/Si/Ti 复合纤维薄膜。

Si/Ti 多层中空纳米纤维(H-Si/Ti NFs)的制备: 将制备得到的 PVP/Si/Ti 复合纤维利用压片机压制在清洗干净的泡沫镍上, 以 10 MPa 压力保持 30 s 后利用裁片机裁切成 12 mm 圆片。然后, 将获得的圆片放置在管式炉中, 在高纯氩气氛围中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 500°C 保持 10 min , 去除 PVP 模板以获得 Si/Ti 中空纳米纤维(H-Si/Ti NFs)电极。

3. 结果与讨论

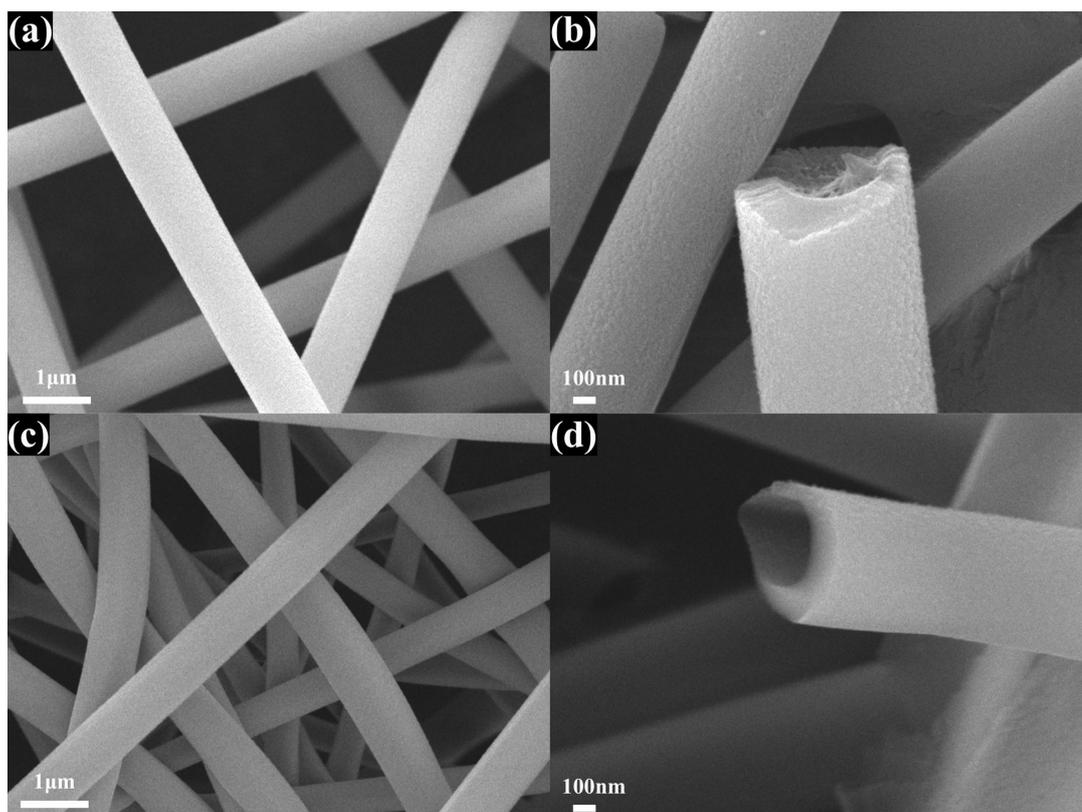


Figure 1. SEM images of H-Si/Ti NFs before (a) (b) and after (c) (d) carbonization

图 1. H-Si/Ti NFs 碳化前(a) (b)和碳化后(c) (d)的 SEM 图像

图 1 为碳化前后 H-Si/Ti NFs 的 SEM 图像。如图 1(a)和图 1(c)所示, 观察到明显的纳米纤维网络结构, 退火前后纳米纤维网络并没有发生明显变化。从图 1(b)所示的高倍 SEM 图中可以看出, 纤维呈现出核-壳结构。外壳层是利用磁控溅射技术沉积的硅层和 Ti 层, 内核是 PVP 纤维。图 1(d)是退火后单根纤维的断面形貌, 可以看出纤维的整体形态并没有发生变化, 而纤维内部大部分 PVP 已经分解, 形成了具有中空结构的纳米纤维, 从图中可以看出, 溅射到 PVP 纤维表面的硅层厚度不均匀, 这主要是由于在非平面上进行薄膜溅射时产生的阴影效应所致。

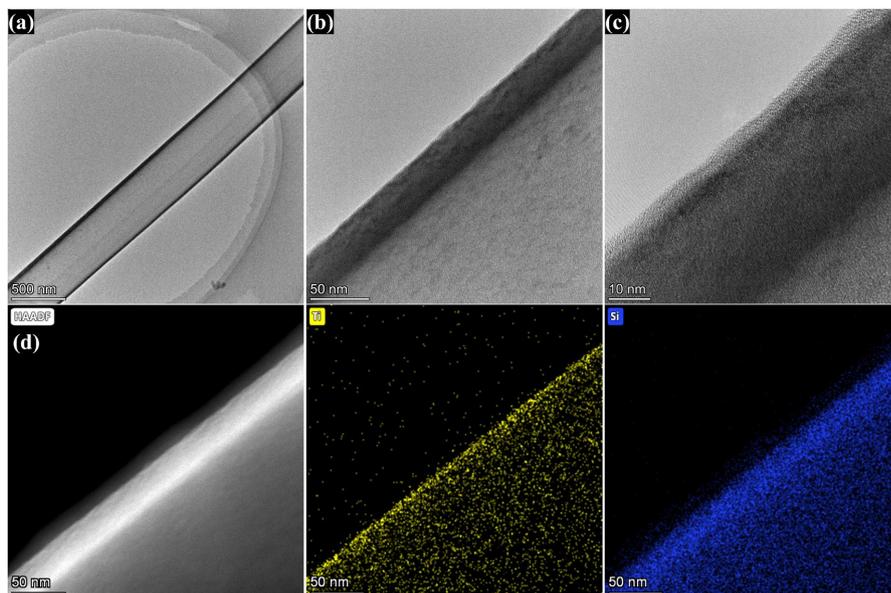


Figure 2. TEM images (a)~(d) and elemental spectra (d) of H-Si/Ti NFs material
图 2. H-Si/Ti NFs 材料的 TEM 图像(a)~(d)和元素谱图(d)

利用透射电子显微镜(TEM)分析了 H-Si/Ti NFs 材料的微观结构特征, 如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出, 纳米纤维具有明显的中空结构, 这与扫描电子显微镜(SEM)的观察结果一致。在溅射过程中, 整个纤维表面的材料沉积厚度并不均匀, 这与磁控溅射过程中产生的阴影效应有关。与图 2(a)相比, 图 2(b)显示了不同放大倍数下纤维管壁的 TEM 图像, 可以看出分为两层, 内层为碳层, 外层为硅层。图 2(c)所示为 H-Si/Ti NFs 材料高分辨率 TEM (HR-TEM) 图像, 在其中并没有观察到晶格条纹, 表明退火后的硅层是非晶态的。H-Si/Ti NFs 材料的元素图谱图 2(d)验证了 Si 元素和 Ti 元素的存在, 表明 Si 和 Ti 成功沉积在材料表面。

为了探究不同 Ti 层分布对复合材料性能的影响, 以同样的制备方法, 按照 Ti、Si 溅射顺序, 制备了内层 Ti 金属修饰的中空纳米纤维电极(H-Ti/Si NFs)图 3 为 H-Si/Ti NFs、H-Ti/Si NFs 拉曼光谱对比结果。

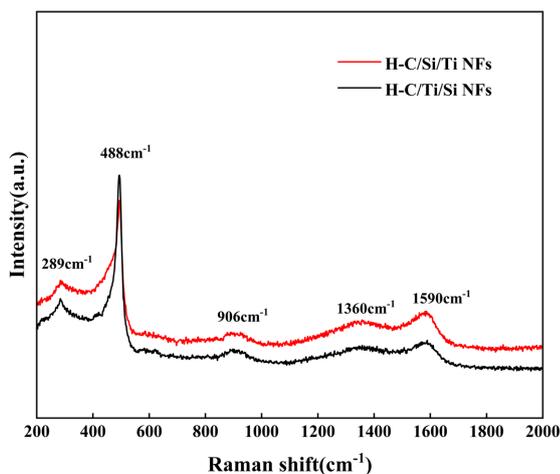


Figure 3. Raman spectra of H-Si/Ti NFs and H-Ti/Si NFs
图 3. H-Si/Ti NFs、H-Ti/Si NFs 的拉曼光谱

从图3可以看出不同Ti层分布的拉曼光谱特征峰几乎重合,从图中看出,H-Si/Ti NFs、H-Ti/Si NFs均出现波长为 289 cm^{-1} 、 488 cm^{-1} 、 906 cm^{-1} 的特征峰。位于 488 cm^{-1} 的强峰和 906 cm^{-1} 的矮峰对应非晶硅(a-Si)的一阶和二阶横向光学(TO)声子模式[9]。 289 cm^{-1} 处的特征峰可能和硅与碳基体界面处的声子耦合振动有关,反映了异质界面的应力或者键合状态。

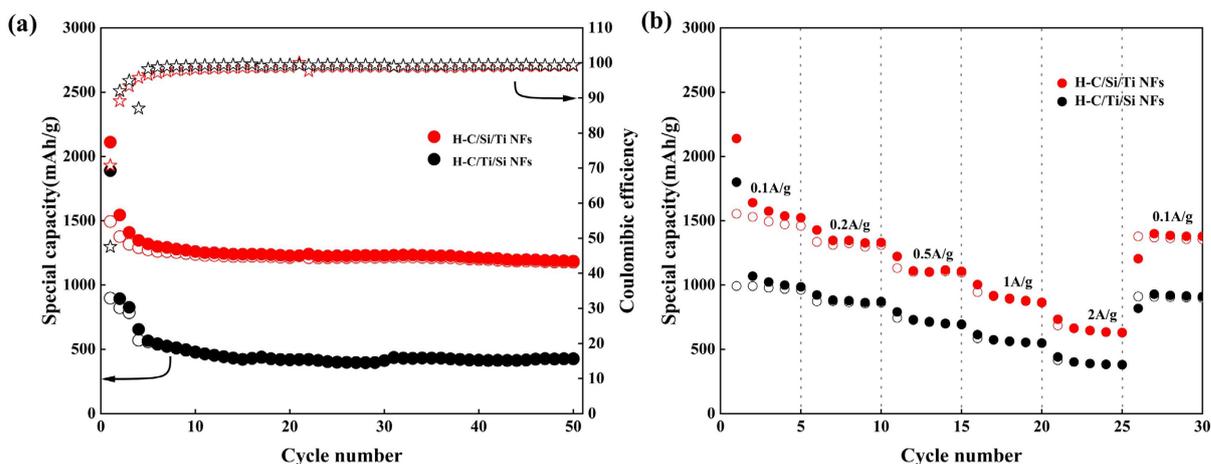


Figure 4. (a) Comparison of H-Si/Ti NFs and H-Ti/Si NFs electrodes cycled 50 times at a current density of 0.1 A/g; (b) Comparison of electrode rate performance between H-Si/Ti NFs and H-Ti/Si NFs

图 4. (a) H-Si/Ti NFs、H-Ti/Si NFs 电极在 0.1 A/g 电流密度下循环 50 次对比; (b) H-Si/Ti NFs、H-Ti/Si NFs 电极倍率性能对比

为探究内层 Ti 和外层 Ti 的分布对材料电化学性能的影响,将 H-Ti/Si NFs、H-Si/Ti NFs 电极分别作为锂离子电池负极材料进行循环性能测试,结果如图 4(a)所示。图中可以看出沉积外层 Ti 金属的 H-Si/Ti NFs 电极具有更优异的循环性能,数据对比如表 1 所示。

Table 1. Comparison of cyclic performance of H-Si/Ti NFs and H-Ti/Si NFs electrodes

表 1. H-Si/Ti NFs、H-Ti/Si NFs 电极循环性能对比

| 材料 | 初始库伦效率(ICE) | 首次放电比容量 mAh/g | 循环 50 次放电比容量 mAh/g |
|-------------|-------------|---------------|--------------------|
| H-Si/Ti NFs | 70.8% | 2111.28 | 1186.26 |
| H-Ti/Si NFs | 47.6% | 1889.09 | 428.18 |

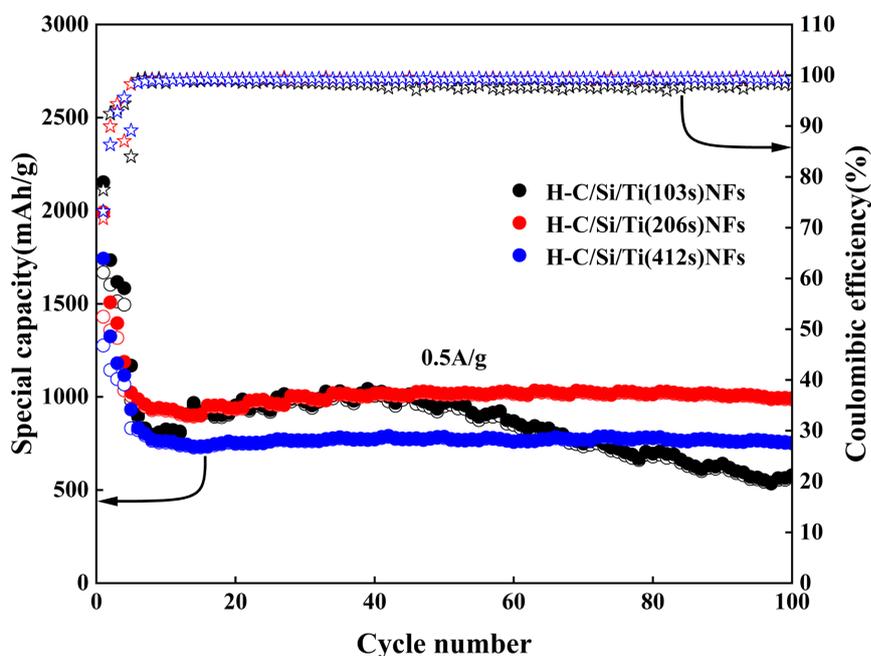
图 4(a)和表 1 对比了 H-Si/Ti NFs、H-Ti/Si NFs 电极在 0.1 A/g 电流密度下的循环性能。具有外层 Ti 金属修饰的 H-Si/Ti NFs 电极首次库伦效率更高,达到 70.8%,并且具有最高的可逆比容量,循环 50 次后,放电比容量高达 1186.26 mAh/g,容量保持率为 85.5%。而 H-Ti/Si NFs 电极在循环 50 次后放电比容量仅为 428.18 mAh/g,容量保持率为 51.7%。从图 4(a)可以很明显看出,具有内层 Ti 金属修饰的 H-Ti/Si NFs 电极的可逆比容量明显低于外层 Ti 金属修饰的 H-Si/Ti NFs 电极。造成这样结果的原因可能是内层 Ti 金属阻止了充放电过程中 Si 向内部中空结构膨胀的趋势,使其向外膨胀,导致 SEI 膜破碎、再生,消耗了更多的电解液以及锂离子,造成较大的容量损失。相反的是,外层 Ti 金属可以抑制 Si 在循环过程中向外膨胀的趋势,因此可以形成相对稳定的 SEI 膜,提高循环稳定性和可逆比容量。

Table 2. Comparison of electrode rate performance between H-Si/Ti NFs and H-Ti/Si NFs**表 2.** H-Si/Ti NFs、H-Ti/Si NFs 电极倍率性能对比

| 材料 | 0.1 A/g | 0.2 A/g | 0.5 A/g | 1 A/g | 2 A/g | 0.1 A/g |
|-------------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|
| H-Si/Ti NFs | 1523.14 | 1330.50 | 1107.20 | 866.51 | 631.06 | 1379.39 |
| H-Ti/Si NFs | 985.93 | 872.32 | 695.49 | 549.76 | 381.20 | 911.52 |

图 4(b) 是不同 Ti 层分布电极的倍率性能对比结果, 各电极分别在 0.1 A/g、0.2 A/g、0.5 A/g、1 A/g、2 A/g 电流密度梯度下循环, 每个电流密度下循环后的放电比容量如表 2 所示。结合图 4 和表 2, 可以看出 H-Si/Ti NFs 电极的放电比容量更高。

通过上述实验对比了内外 Ti 层分布电极的循环性能和倍率性能, 发现外层金属 Ti 修饰的 H-Si/Ti NFs 电极综合电化学性能最好。以下对 H-Si/Ti NFs 电极做进一步讨论。

**Figure 5.** Comparison of cyclic performance of H-Si/Ti NFs electrodes with different Ti layer sputtering times at a current density of 0.5 A/g**图 5.** 不同 Ti 层溅射时间的 H-Si/Ti NFs 电极在 0.5 A/g 电流密度下的循环性能对比

为探究外层金属 Ti 的厚度对电极性能的影响, 制备了具有不同厚度的外层金属 Ti 修饰的 H-Si/Ti NFs 电极。在其他条件、工艺不变的情况下, 将外层金属 Ti 的溅射时间设置为 103s, 制备 H-Si/Ti (103 s)NFs 电极; 溅射时间设置为 412 s, 制备 H-Si/Ti (412 s)NFs 电极。

图 5 所示为 H-Si/Ti (103 s)NFs 电极、H-Si/Ti (206 s)NFs 电极、H-Si/Ti (412 s)NFs 电极在 0.5 A/g 电流密度下循环性能对比图, 前三圈循环是在 0.1 A/g 电流密度下进行, 目的是采用小电流密度对电极材料进行活化。从图中可以看出在 50 次循环之后, H-Si/Ti (103 s)NFs 电极的容量急剧下降, 原因可能是外部金属 Ti 层较薄, 对循环过程中硅体积膨胀的抑制效果有限, 随着循环的进行, Si 层逐渐向外部膨胀, 导致纤维表层破裂, 造成容量下降。而 H-Si/Ti (206 s)NFs 和 H-Si/Ti (412 s)NFs 两电极都具有良好的循环稳定性, 循环 100 次后, 可逆比容量分别为 993.54 mAh/g 和 755.28 mAh/g, 容量保持率分别为 95.4%和

90.2%。就整体循环容量而言，H-Si/Ti (412 s)NFs 电极低于 H-Si/Ti (206 s)NFs 电极，这可能是由于外部金属 Ti 层过厚，导致不完全参与反应的 Si 增多，以及循环过程中，Si 的锂化相对较为困难，从而造成电极整体容量有所下降。

通过上述实验探究了不同 Ti 层分布以及不同 Ti 层厚度对电极循环性能的影响，发现外层金属 Ti 修饰，并且沉积厚度适中(溅射时间为 206 s)的 H-Si/Ti (206 s)NFs 电极综合电化学性能最好。以下对 H-Si/Ti (206 s)NFs 电极的性能做进一步讨论。

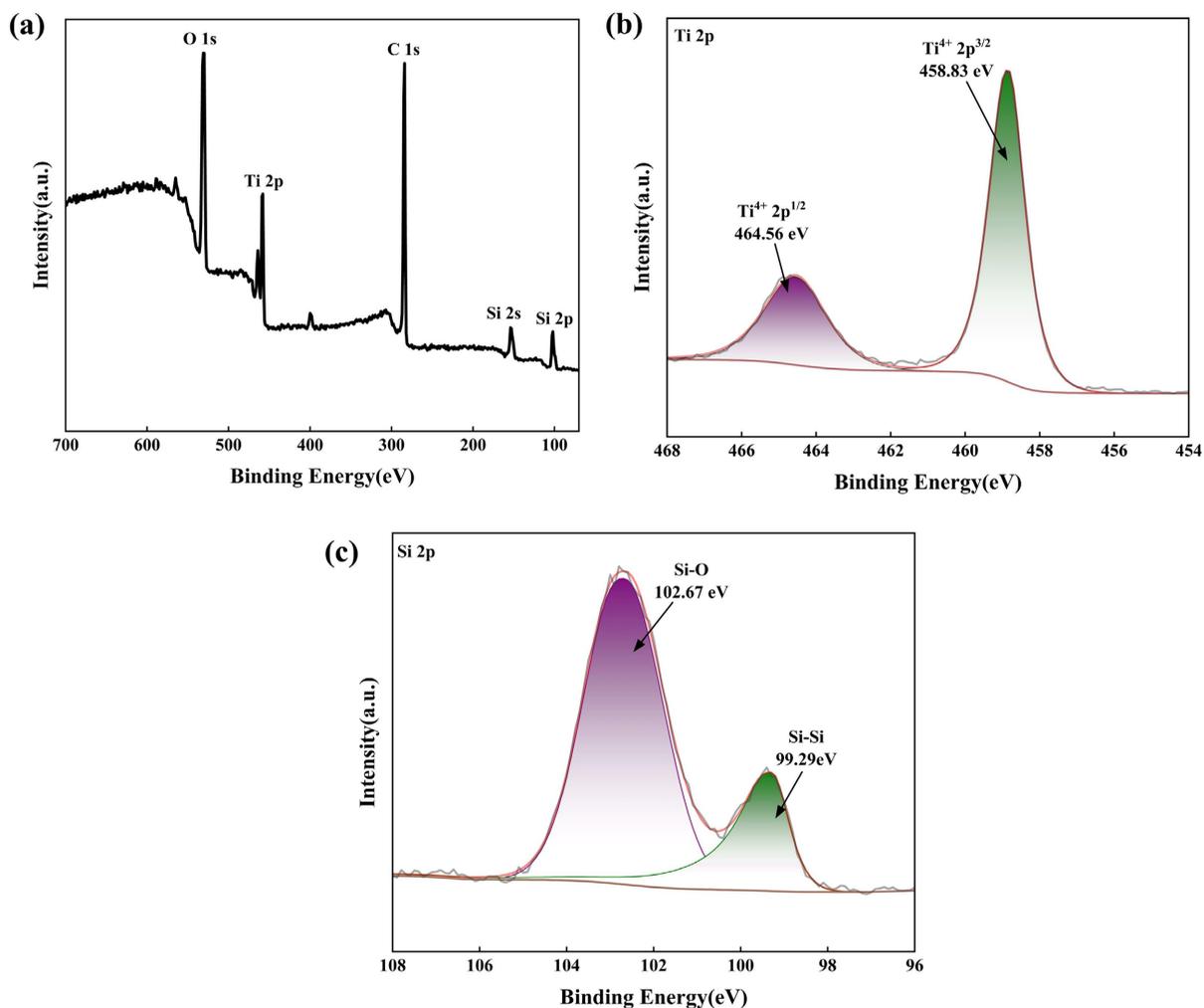


Figure 6. XPS spectra of H-Si/Ti (206 s) NFs materials; (a) full spectrum; (b) Ti 2p; (c) Si 2p
图 6. H-Si/Ti (206 s) NFs 材料的 XPS 谱图; (a) 全谱; (b) Ti 2p; (c) Si 2p

对 H-Si/Ti (206 s) NFs 材料进行 XPS 测试，结果如图 6 所示。图 6(a)显示的是 H-Si/Ti (206 s) NFs 的整个 XPS 图谱，可以看出，材料中存在 Ti、O、C、Si，证明 Ti 成功沉积到材料表面。图 6(b)对应 H-Si/Ti (206 s) NFs 材料中 Ti 2p 的高分辨谱图，其中结合能为 464.56 eV 和 458.83 eV 的特征峰分别对应 Ti⁴⁺ 2p^{1/2} 和 Ti⁴⁺ 2p^{3/2} [10]。图 6(c)为 Si 2p 的高分辨图谱，由两部分组成，99.29 eV 处的峰值与 Si-Si 键有关，102.67 eV 处的峰值归因于 Si-O 键[11][12]。这表明在材料的制备过程中，由于接触空气，部分 Ti 和 Si 被氧化。

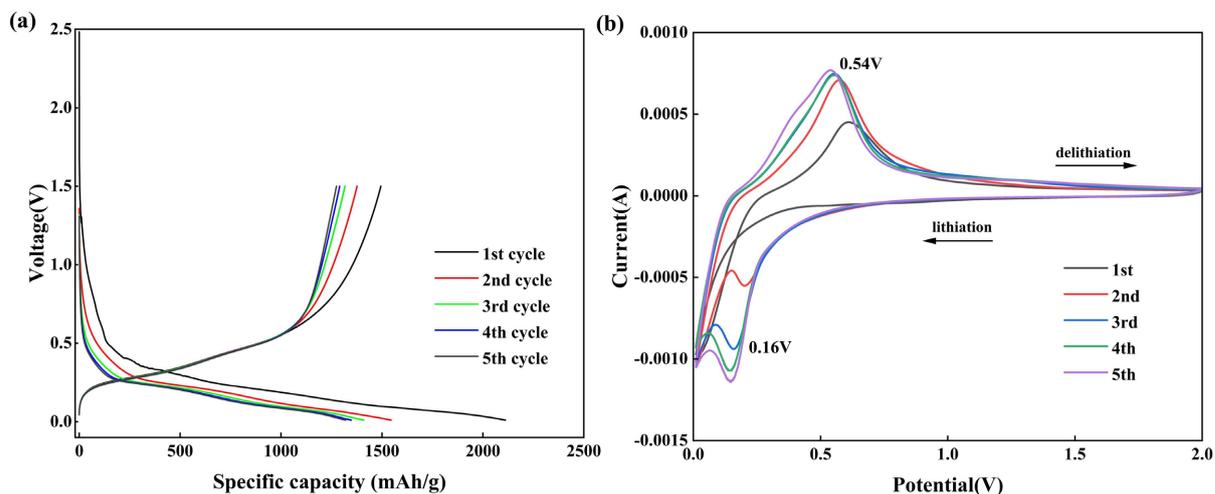


Figure 7. (a) Charge discharge curve of H-Si/Ti NFs electrode at a current density of 0.1 A/g; (b) CV curve of H-Si/Ti NFs
图 7. (a) H-Si/Ti (206 s) NFs 电极在 0.1 A/g 电流密度下的充放电曲线; (b) H-Si/Ti (206 s) NFs 的 CV 曲线

图 7(a)是 H-Si/Ti (206 s) NFs 电极在 0.1 A/g 电流密度下前五次循环的充放电曲线。从图中可以得出,首次放电比容量为 2111.28 mAh/g, 充电比容量为 1494.45 mAh/g, ICE 为 70.9%。首次循环中由于 SEI 膜的形成,造成了较大的容量损失。循环过程中,由于活性物质和锂离子发生反应,生成锂化合物,同时电解质与锂或者生成的锂化物发生反应,在材料表面形成了固体电解质界面层,即 SEI 膜。其在电池循环中起到保护作用,防止电解质和电极材料之间的直接接触,减少了电解液中溶剂的分解和其对锂离子的消耗,从而提高电池的循环寿命和安全性。随着循环次数的增加,充放电曲线差异变小,表明形成稳定的 SEI 膜,后续过程消耗的锂离子量逐渐减少。

图 7(b)是 H-Si/Ti (206 s) NFs 电极扫描速度为 0.1 mV/s 的 CV 曲线,扫描范围为 0.01~2 V。从第二次循环开始,在 0.18 V 出现一个阴极峰,这对应嵌锂过程,硅和锂之间发生合金化反应,形成了 Li_xSi 相。阳极曲线在 0.54 V 处出现明显的峰值,这表明 Li_xSi 合金发生脱锂反应,分解产生 Li^+ 和非晶硅。此外,随着循环次数增加,阳极峰的强度逐渐增强,这代表材料逐渐活化的过程。

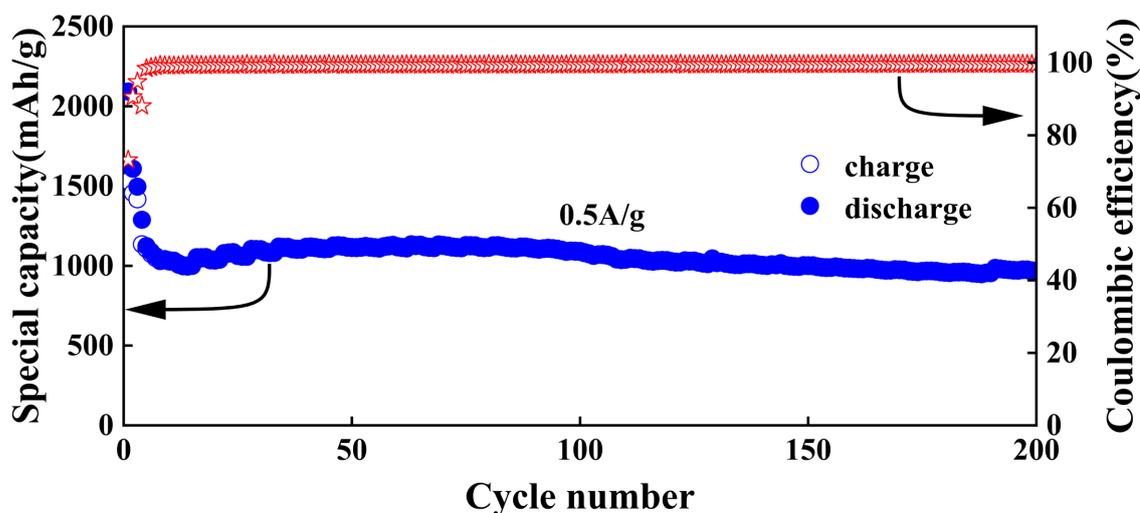


Figure 8. Cycling performance of H-Si/Ti (206 s) NFs electrode at a current density of 0.5 A/g
图 8. H-Si/Ti(206 s)NFs 电极在 0.5 A/g 电流密度下循环性能

图 8 为 H-Si/Ti (206 s) NFs 电极在 0.5 A/g 电流密度下的长循环图, 前三个循环是在 0.1 A/g 小电流密度下进行。首次放电比容量达到 2092.41 mAh/g, 首次放电比容量为 1530.77 mAh/g, 首次库伦效率为 73.16%。Ti 层的引入提高了材料的电导率, 从而提高了首次库伦效率。无内层 Ti 的引入, 为循环过程中 Si 的体积膨胀提供了向内的缓冲空间。循环 200 次后放电比容量为 968.19 mAh/g, 容量保持率为 85%, 平均每个循环的容量衰减率为 0.077%。H-Si/Ti (206 s) NFs 电极优异的循环稳定性取决于中空结构为脱嵌锂过程中 Si 的体积膨胀提供了缓冲空间。此外, 合适厚度的金属 Ti 层的引入在一定程度上抑制 Si 的体积膨胀, 保持了电极的机械稳定性的同时, 提高了电极的电导率, 保证了电极优异的可逆容量。

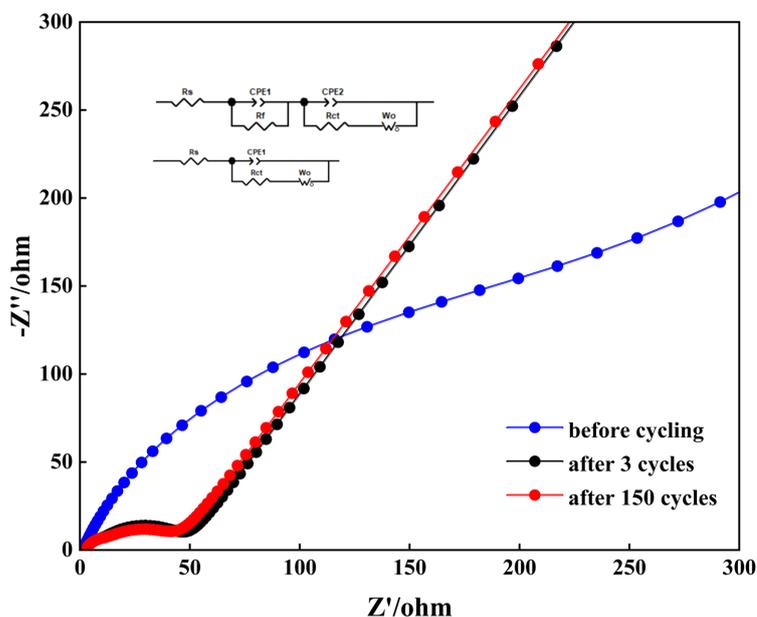


Figure 9. Electrochemical impedance spectra of H-Si/Ti (206 s) NFs electrode before, after 3 and 150 cycles
图 9. H-Si/Ti(206 s)NFs 电极循环前, 循环 3 次和 150 次后的电化学阻抗谱

为了进一步研究 H-Si/Ti (206 s) NFs 电极的电化学反应时的电荷转移, 对其进行了电化学阻抗(EIS)测试, 如图 9 所示, 为 H-Si/Ti (206 s)NFs 循环前, 循环 3 次和 150 次后的 EIS 图谱。左上角所示电路图为电化学等效电路图。在相应的电路中, 电极的欧姆电阻, SEI 阻抗和电荷转移电阻分别用 R_s , R_f 和 R_{ct} 表示, 锂离子向正极材料的扩散由 Warburg 阻抗(W)和恒定相位元件(CPE)电容表征。EIS 曲线通常由两部分组成, 包括高频区的半圆和低频区的直线, 分别表示活性物质与电解液接触的电荷转移电阻和锂离子在电极中的扩散。由图可知, 循环后, 电极高频半圆的直径小于循环前。拟合结果显示, 循环前的 H-Si/Ti (206 s) NFs 电极的电荷转移电阻 R_{ct} 值为 299.3 Ω , 而循环 3 次和 150 次后, H-Si/Ti (206 s) NFs 电极的 R_{ct} 值为 42.2 Ω 和 37.4 Ω 。这一观察结果表明, 电极的电荷转移阻抗随着循环次数的增加而减小, 造成这一结果的根本原因是在循环过程中, 纤维表面逐渐形成了稳定的 SEI 膜, 从而降低了锂离子传输阻抗, 加快了电荷转移速度。

4. 结论

本文制备得到了金属 Ti 修饰的中空硅基纳米纤维(H-Si/Ti NFs), 其作为锂离子电池负极材料具有优异的电化学性能, 电极在 0.1 A/g 电流密度下循环 50 次, 仍有 1186.26 mAh/g 高可逆比容量, 首次库伦效率高达 71%; 在 0.5 A/g 电流密度下循环 200 次后, 放电比容量高达 968.19 mAh/g。

参考文献

- [1] Verma, P., Maire, P. and Novák, P. (2010) A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **55**, 6332-6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>
- [2] Park, M., Kim, M.G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., *et al.* (2009) Silicon Nanotube Battery Anodes. *Nano Letters*, **9**, 3844-3847. <https://doi.org/10.1021/nl902058c>
- [3] McDowell, M.T., Woo Lee, S., Wang, C. and Cui, Y. (2012) The Effect of Metallic Coatings and Crystallinity on the Volume Expansion of Silicon during Electrochemical Lithiation/Delithiation. *Nano Energy*, **1**, 401-410. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.03.004>
- [4] Karki, K., Zhu, Y., Liu, Y., Sun, C., Hu, L., Wang, Y., *et al.* (2013) Hoop-Strong Nanotubes for Battery Electrodes. *ACS Nano*, **7**, 8295-8302. <https://doi.org/10.1021/nn403895h>
- [5] He, Y., Yu, X., Wang, Y., Li, H. and Huang, X. (2011) Alumina-Coated Patterned Amorphous Silicon as the Anode for a Lithium-Ion Battery with High Coulombic Efficiency. *Advanced Materials*, **23**, 4938-4941. <https://doi.org/10.1002/adma.201102568>
- [6] Guo, S., Li, H., Bai, H., Tao, Z. and Chen, J. (2014) Ti/Si/Ti Sandwich-Like Thin Film as the Anode of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **248**, 1141-1148. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.138>
- [7] Pan, H., Zhang, J., Chen, Y., Zhuo, X. and Yang, Y. (2010) *In-Situ* Dilatometric Study of Metal/Si Multilayer Film Electrodes. *Thin Solid Films*, **519**, 778-783. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.09.012>
- [8] Song, T., Xia, J., Lee, J., Lee, D.H., Kwon, M., Choi, J., *et al.* (2010) Arrays of Sealed Silicon Nanotubes as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nano Letters*, **10**, 1710-1716. <https://doi.org/10.1021/nl100086e>
- [9] Hu, J., Wang, Q., Fu, L., Rajagopalan, R., Cui, Y., Chen, H., *et al.* (2020) Titanium Monoxide-Stabilized Silicon Nanoparticles with a Litchi-Like Structure as an Advanced Anode for Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 48467-48475. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10418>
- [10] Zhang, Y., Chen, M., Chen, Z., Wang, Y., Li, S., Duan, P., *et al.* (2021) Constructing Cycle-Stable Si/TiSi₂ Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries through Direct Utilization of Low-Purity Si and Ti-Bearing Blast Furnace Slag. *Journal of Alloys and Compounds*, **876**, Article ID: 160125. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160125>
- [11] Zhu, S., Zhou, J., Guan, Y., Cai, W., Zhao, Y., Zhu, Y., *et al.* (2018) Hierarchical Graphene-Scaffolded Silicon/Graphite Composites as High Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Small*, **14**, Article ID: 1802457. <https://doi.org/10.1002/sml.201802457>
- [12] Yi, J., He, X., Sun, Y. and Li, Y. (2007) Electron Beam-Physical Vapor Deposition of SiC/SiO₂ High Emissivity Thin Film. *Applied Surface Science*, **253**, 4361-4366. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.09.063>