固相融合与化学气相沉积法协同构建离子/电子传导网络制备高稳定性硅氧负极材料①

陈立夫，杨乐之，刘骁雄，谷政国，王双，陈涛，刘云峰，余钢杰
（长沙矿冶研究院有限责任公司，湖南 长沙 410012）

摘　要：针对硅氧负极材料（SiO_x，$0 < x < 2$）本征电导率低、固态电解质膜（SEI）不稳定以及循环过程中体积膨胀导致的机械应力失效等问题，提出了一种表面快离子包覆层与原位生成碳纳米管（CNTs）三维导电网络协同调控的改性策略。通过固相融合技术在 SiO_x 表面实现纳米 Al_2O_3 的均匀包覆，并利用其在电化学活化过程中的锂化反应原位转化为具备高离子迁移率的 $LiAlO_2$ 快离子导体层。利用化学气相沉积（CVD）技术在材料外层原位构筑了三维 CNTs 导电网络。结构与形貌表征结果显示，原位生长的 CNTs 紧密缠绕在颗粒表面及间隙，形成了高效的电子传输通路。$LiAlO_2$ 与 CNTs 的协同作用显著提升了界面的离子传输能力与整体电子传导性，电化学测试结果表明，改性后的 SiO_x@ Al_2O_3@ CNTs 材料表现出优异的电化学性能，在 0.2C、0.5C、1C、2C 和 4C 的电流密度下，放电比容量分别高达 1 283.2、1 255.4、1 236.4、1 201.0 和 1 165.8 mAh/g，在 0.1C 下循环 200 圈后，仍维持 1 000 mAh/g 左右的高比容量，远超未改性 SiO_x 的比容量（552.3 mAh/g）。该研究证实了离子/电子双导通网络的协同作用，为开发高能量密度、高稳定性的硅基负极材料提供了新的方向。

关键词：锂离子电池；硅基负极材料；化学气相沉积；氧化亚硅；原位构建；碳纳米管；包覆改性
中图分类号：TB302；TM911　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.04.038
文章编号：0253-6099（2026）04-0247-07

Synergistic Construction of Ion/Electron Conductive Networks via Solid-Phase Mechano-fusion and CVD to Achieve Highly Stable Silicon Oxide Anodes

CHEN Lifu, YANG Lezhi, LIU Xiaoxiong, GU Zhengguo, WANG Shuang, CHEN Tao, LIU Yunfeng, YU Gangjie
(*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd.*, *Changsha* 410012, *Hunan*, *China*)

Abstract: Silicon oxide (SiO_x, $0 < x < 2$) anode suffer from low intrinsic conductivity, unstable solid electrolyte interphase (SEI), and mechanical stress failure caused by volume expansion during cycling. To tackle these challenges, a modification strategy was proposed, featuring the synergistic regulation of a surface fast-ion coating layer and an in-situ constructed three-dimensional (3D) carbon nanotubes (CNTs) conductive network. Nano-sized Al_2O_3 was uniformly coated on the surface of SiO_x via solid-phase mechano-fusion technology, and also converted into a fast ionic conductor layer with high ionic mobility during electrochemical activation. Subsequently, a 3D CNTs conductive network was constructed on the outer layer of the material via chemical vapor deposition (CVD). Structural and morphological characterizations reveal that the in-situ grown CNTs are tightly interwined on the particle surfaces and within the interstices, establishing efficient electron transport pathways. The synergistic effect of $LiAlO_2$ and CNTs greatly enhances interfacial ion transport capacity and overall electronic conductivity. Electrochemical measurements indicate that the modified SiO_x@ Al_2O_3@ CNTs material exhibits outstanding electrochemical performance. It delivers discharge specific capacities of 1 283.2, 1 255.4, 1 236.4, 1 201.0 and 1 165.8 mAh/g at current densities of 0.2C, 0.5C, 1C, 2C and 4C, respectively. Furthermore, it retains a high specific capacity of approximately 1 000 mAh/g after 200 cycles at

① **收稿日期**：2026-02-15
基金项目：长沙矿冶研究院有限责任公司科技创新项目（CL-22-01）
作者简介：陈立夫（1999—），男，湖南长沙人，硕士研究生，研究方向为锂离子电池硅基负极材料。E-mail：ccc15109571048@163.com
通信作者：杨乐之（1983—），男，湖南常德人，博士，高级工程师，硕士研究生导师，研究方向为新能源材料与器件。E-mail：yanglz@minmetals.com
刘骁雄（1984—），男，湖南长沙人，高级工程师，研究方向为机械工程及自动化。E-mail：13582036@qq.com

0.1C, far exceeding 552.3 mAh/g of unmodified SiO_x. This study has verified the synergistic enhancement of ion/electron conductive network, and provides a promising technical solution for development of high-energy-density and highly stable silicon-based anode materials.

Key words: lithium-ion battery; silicon-based anode material; chemical vapor deposition (CVD); silicon oxide; in-situ construction; carbon nanotube (CNT); coating modification

随着全球新能源产业高速发展,高性能储能器件的需求与日俱增,特别是电动汽车(EVs)和便携式电子设备领域,对高能量密度锂离子电池(LIBs)的需求日益迫切[1-2]。在众多负极材料中,硅基材料凭借其极高的理论容量(常温下约为3 579 mAh/g)被视为潜在的下一代负极材料。硅氧负极材料(SiO_x,$0<x<2$)凭借其较高的理论比容量和相对较低的体积变化率,成为目前产业化进程极快的硅基材料[3-5]。然而,SiO_x仍面临本征电导率较低、固态电解质膜(SEI)不稳定以及循环过程中体积膨胀导致的机械应力失效等挑战,严重制约了其大规模应用[4,6-8]。

目前针对SiO_x负极材料的改性方式主要有纳米化[9]、预锂化[10]及表面包覆[11-12]等。其中,表面包覆改性能有效抑制电解液在SiO_x表面的副反应,并缓解循环过程中体积变化造成的颗粒粉化及破裂,被认为是最直接且有效的改性方式之一[13-14]。基于此,本文提出了一种表面快离子包覆层与三维导电网络协同调控的策略。该设计通过固相融合的技术在SiO_x表面实现纳米Al_2O_3的固相包覆,并利用电化学活化过程,将其原位转化为具备极高离子迁移率的$LiAlO_2$快离子导体中间层,在此基础上,通过化学气相沉积(CVD)技术在外层原位构筑碳纳米管(CNTs)导电网络,实现界面动力学与电子传导的双重提升[15-18]。其中,$LiAlO_2$作为快离子导体,显著增强了锂离子的传输能力,而外层的碳纳米管(CNTs)导电网络结构构建了高效的电子传输通路,二者的协同作用为解决SiO_x的体积膨胀与电导率的问题提供了新思路。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料包括SiO_x粉末(衡水超凡新能源材料有限公司,$D_{50}=15$ μm)、纳米Al_2O_3(石家庄市京煌科技有限公司,$D_{50}=20$ nm)、Li_5FeO_4(分析纯)等。

1.2 材料制备

1.2.1 SiO_x@Al_2O_3的制备

称取500 g SiO_x和15 g纳米Al_2O_3,依次加入VCH高效混合机中,在600 r/min转速下搅拌混合20 min。然后在除湿房中,以2 000 r/min的转速进行30 min的固相融合包覆处理,得到SiO_x@Al_2O_3。

1.2.2 SiO_x@Al_2O_3@CNTs的制备

在除湿房中,将得到的SiO_x@Al_2O_3与Li_5FeO_4按质量比100∶3加入固相融合机,在转速1 200 r/min下进行30 min的固相融合包覆处理,得到前驱体SiO_x@Al_2O_3@Li_5FeO_4;再将前驱体置于回转炉中,通入保护气,以5 ℃/min的升温速率升至850 ℃,然后通入CH_4,保温6 h,待炉内冷却至室温后取出,过325目(45 μm)筛,得到SiO_x@Al_2O_3@CNTs。

1.3 材料表征

采用日本电子JSM-7900F型扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)观察材料的表面形貌和元素分布;采用美国FEI公司的Tecnai G2 F20 200KV场发射透射电子显微镜(TEM)观察材料的内部结构。

1.4 电化学性能测试

以去离子水为溶剂,将活性物质、导电炭黑(SP)、黏结剂(LA133)按质量比5∶3∶2制成浆料,脱泡搅拌20 min后用100 μm的刮刀涂布在铜箔之上,经60 ℃干燥4 h后,用冲片机制成16 mm的极片,经60 ℃真空干燥12 h后放入手套箱,以金属锂片为负极,极片为正极,制成CR2430型扣式半电池。

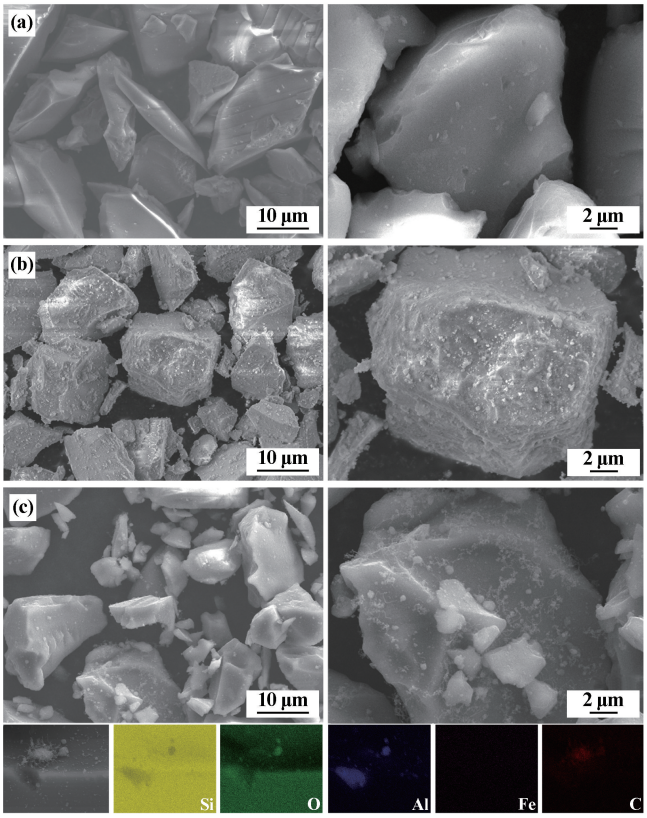
以武汉蓝电电池测试系统对电池进行恒流充放电测试,测试温度为25 ℃,电压范围为0.001~1.5 V,分别在0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、4C、0.1C(1C=1 500 mAh/g)倍率下对电池进行倍率测试。以上海辰华仪器有限公司的CHI660电化学工作站对电池进行循环伏安测试,电压范围为0.01~2.5 V,扫描速率为0.1 mV/s,电化学阻抗谱测试频率范围为0.01~100 kHz,振幅为5 mV。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

为探究改性策略对材料微观结构的调控作用,利用SEM和TEM对制备过程中不同阶段的样品进行了微观形貌表征,材料SEM及EDS面扫描图见图1,各材料孔参数变化如表1所示。其中,SiO_x颗粒表面粒径约15 μm,且颗粒表面光滑,未观察到明显的孔隙以及附着物,15 μm粒径的材料显著降低了活性物质与电解液的直接接触面积,从而有效抑制了电解液在电

极界面的副反应。尽管较大粒径的颗粒在脱嵌锂过程中的体积膨胀更为剧烈,但本研究通过后续表面包覆改性能够有效抑制这种情况的发生。其光滑表面并不利于颗粒间的充分接触,且难以缓解循环过程中较大体积变化带来的结构损伤[19]。经过固相包覆处理后,SiO_x@Al_2O_3 样品的表面形貌发生了显著变化,SiO_x 表面均匀附着一层致密的颗粒。SiO_x@Al_2O_3 材料表面粗糙度显著增加,这种粗糙的 Al_2O_3 包覆层不仅能作为人工界面层抑制电解液的表面副反应,还能作为催化剂载体,为后续的 CNTs 生长提供丰富的生长位点,最终在电池活化过程中通过锂化转化为快离子导体 $LiAlO_2$,增强材料的导电性能[17,20]。进一步引入 CNTs 之后,SiO_x@Al_2O_3@CNTs 中大量细长的 CNTs 原位生长并紧密缠绕在颗粒表面及颗粒之间,形成了明显的絮状导电网络,与简单的物理混合不同,原位生长的 CNTs 与基底结合更为紧密,这种结构能显著提升材料的整体导电性[21]。



(a) SiO_x,SEM;(b) SiO_x@Al_2O_3,SEM;
(c) SiO_x@Al_2O_3@CNTs,SEM 及能谱面扫描图

图 1　材料 SEM 和 EDS 面扫描图

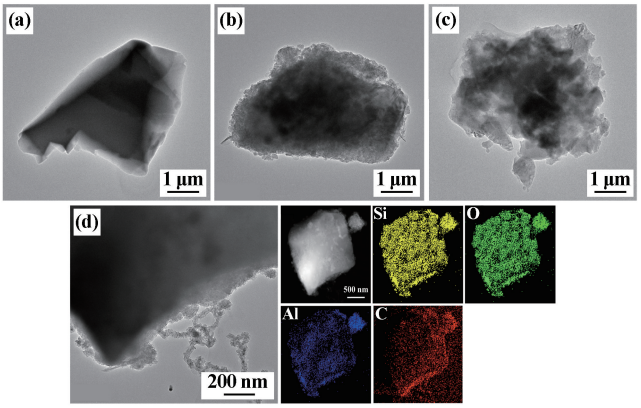
Fig. 1　SEM images and EDS mapping of materials

材料 TEM 及 EDS 面扫描图如图 2 所示。低倍率 TEM 图像显示,样品主体呈现块状结构;经过 CNTs 构筑后,颗粒表面明显变得粗糙。高倍率 TEM 图像显示,碳纳米结构与颗粒表面具有良好的界面接触,这种紧密结合的结构有利于构建稳定的电子传输路径,并能够在循环过程中为 SiO_x 颗粒的体积变化提供有效缓冲空间,从而提升电极结构稳定性。EDS 扫描结果显示:Al 元素在整个颗粒范围内呈现均匀分布,且与 Si、O 区域高度重合,进一步证实了 Al_2O_3 包覆层的完整性和均匀性。此外,C 元素的广泛分布印证了碳修饰层的存在,而图中观察到的分散点状 Fe 信号则对应于 CNTs 生长过程中使用的铁基催化剂颗粒,这进一步佐证了 CNTs 是通过催化裂解机制原位生长而成[22-23]。

表 1　材料包覆前后的孔参数变化情况

Table 1　Variation of pore parameters of materials before and after coating

样品名称	BET 比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
SiO_x	0.674	1.636×10^{-3}	5.880
SiO_x@Al_2O_3	2.209	5.773×10^{-3}	12.120
SiO_x@Al_2O_3@CNTs	1.523	3.803×10^{-3}	6.079



(a) SiO_x,TEM;(b) SiO_x@Al_2O_3,TEM;
(c) SiO_x@Al_2O_3@CNTs,TEM;(d) SiO_x@Al_2O_3@CNTs 能谱面扫描图

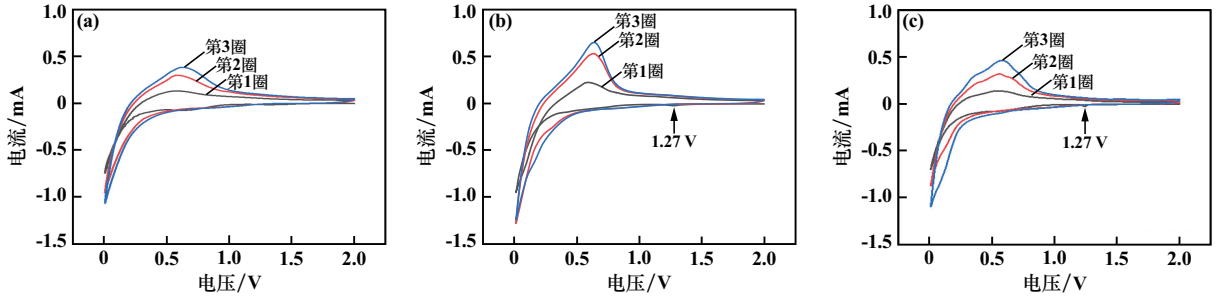
图 2　材料 TEM 和 EDS 面扫描图

Fig. 2　TEM images and EDS mapping of materials

2.2　电化学性能测试

为了评估改性策略对 SiO_x 负极材料储锂性能及电化学反应动力学的提升效果,组装扣式半电池进行了系统的电化学测试。对 3 种不同样品在 0.01~2.5 V 内进行循环伏安测试,扫描速率为 0.1 mV/s,结果如图 3 所示。在首圈阴极扫描过程中,SiO_x 在约 0.73 V 处出现了一个宽且明显的还原峰,该峰对应电解液在电极表面的分解及 SEI 的形成,由于 SEI 膜生成的不可逆性,该峰在随后的循环中消失[24]。SiO_x@Al_2O_3 和 SiO_x@Al_2O_3@CNTs 在 0.73 V 处的 SEI 生成峰显著降低,在约 1.27 V 处观察到一个新的不可逆还原

峰,而在 SiO_x 的 CV 图中并未出现相关还原峰。该峰归因于包覆层中的 Al_2O_3 在活化电流的刺激下生成了具有高离子电导率的 $LiAlO_2$。这一反应证实了 Al_2O_3 在首次嵌锂过程中能够原位转化为快离子导体,从而为后续循环提供畅通的锂离子传输通道[25-26]。



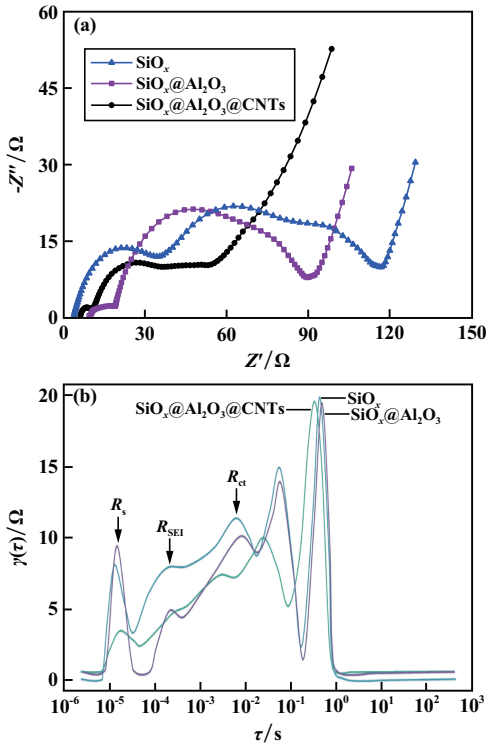
(a) SiO_x;(b) SiO_x@ Al_2O_3;(c) SiO_x@ Al_2O_3@ CNTs

图 3 CV 测试结果

Fig. 3 CV curves

为了深入探究内部动力学过程,对不同样品进行了活化后的电化学阻抗测试(EIS)并采用弛豫时间分布技术(DRT)对阻抗数据进行了深度解耦分析[27]。图 4(a)为不同样品的 Nyquist 图。由图 4(a)可见,所有样品的 Nyquist 曲线均由高频至中频区的半圆和低频区的斜线组成。高频区的半圆代表材料的 SEI 电阻(R_{SEI})和电极/电解液界面的电荷转移电阻(R_{ct}),而低频区的斜线代表锂离子在活性物质体相中扩散的 Warburg 阻抗[28]。SiO_x 的 Nyquist 图中具有最大的半圆直径,表明其界面反应动力学迟缓,且形成了较厚的低导电性 SEI 膜。SiO_x@ Al_2O_3@ CNTs 的 Nyquist 图中半圆直径显著减小,这直接证明了复合改性策略有效降低了电池的内阻。这种阻抗的降低主要归因于两方面:一是原位 $LiAlO_2$ 生成的相促进了锂离子的界面传输;二是 CNTs 构建的高效导电网络降低了颗粒间的接触电阻。

Nyquist 图中不同物理过程的时间常数可能相近,导致半圆重叠,难以精确区分各阻抗分量的贡献。因此,采用 DRT 技术将阻抗数据从频域转换至时域,结果如图 4(b)所示,材料的电化学阻抗见表 2。DRT 曲线清晰地分离出了 3 个主要的弛豫过程,分别为 R_s(整个电池的欧姆阻抗)、R_{SEI}、R_{ct}对应的时间常数 τ 的范围。DRT 曲线中,在极高频区($\tau \approx 10^{-5}$ s),SiO_x@ Al_2O_3@ CNTs的 R_s 峰表现为明显向右偏移且强度降低,R_s 从 9.523 Ω 骤降至 4.043 Ω(表 2),仅为 SiO_x@ Al_2O_3 样品的 42%。这有力证实了高导电性 CNTs 不仅改善了单颗粒的表面传输能力,还在电极内部构建了连续的长程电子传输通道,有效消除了 $LiAlO_2$ 带来的负面效应。在界面离子传输方面($\tau \approx 10^{-3} \sim 10^{-2}$ s),SiO_x 的 R_{SEI} 高达7.554 Ω,在 DRT 曲线中的峰强度明显高于改性后材料,表明其表面形成的 SEI 膜较厚且不稳定,对锂离子迁移构成了较大阻碍。经过 $LiAlO_2$ 改性后,SiO_x@ Al_2O_3 的 R_{SEI}大幅降至 4.933 Ω。值得注意的是,SiO_x@ Al_2O_3@ CNTs 的 R_{SEI}维持在 4.917 Ω,与无碳样品几乎一致。这有力证明了界面阻抗的降低主要源于 Al_2O_3 层的改善作用,其在循环过程中原位转化为快离子导体 $LiAlO_2$,诱导生成了薄而致密、富含无机组分的稳定界面膜,从而显著提升了界面离子电导率。在电荷转移过程中($\tau \approx 10^{-2} \sim 10^{-1}$ s),SiO_x 的 DRT 相关区域峰面积最大,



(a) Nyquist 图;(b) DRT 计算分析

图 4 阻抗测试结果

Fig. 4 EIS curves

表 2　材料的电化学阻抗数据

Table 2　EIS data of materials

材料名称	R_s/Ω	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω
SiO_x	7.873	7.554	11.656
SiO_x@Al_2O_3	9.523	4.933	10.075
SiO_x@Al_2O_3@CNTs	4.043	4.917	7.564

且其 R_{ct} 高达 11.656 Ω,表明其脱嵌锂反应动力学迟缓。而 SiO_x@Al_2O_3@CNTs 的 R_{ct} 降至 7.564 Ω,DRT 曲线中相应峰面积减小直观地佐证了其更快的电化学反应动力学特性。综上所述,SiO_x@Al_2O_3@CNTs 复合材料通过协同利用 $LiAlO_2$ 与 CNTs,在实现超低接触电阻的同时,极大地优化了电池的动力学性能。

图 5 为样品在 0.1*C* 倍率下的首圈恒流充放电曲线,首次充放电比容量如表 3 所示。SiO_x 表现出最高的首次放电比容量(2 153.74 mAh/g)和充电比容量(1 435.47 mAh/g),但其首次库仑效率(ICE)仅 66.6%。SiO_x@Al_2O_3 的 ICE 为 69.8%,提升效果有限,这是因为电池的循环电压范围为 0.001 ~ 1.5 V,锂离子嵌入 Al_2O_3 后无法完全脱出,在后续循环中 Al_2O_3 以 $LiAlO_2$ 形式存在。SiO_x@Al_2O_3@CNTs 的首次放电比容量降至 1 780.53 mAh/g,但其可逆充电比容量保持在 1 291.59 mAh/g,ICE 提升至 72.5%,这是由于致密的 Al_2O_3 包覆层有效隔绝了电解液与硅基底的接触,减少了副反应导致的活性锂损失;同时,CNTs 的存在提升了材料的电子导电能力,减少了“死锂”形成,确保了更多活性锂能可逆脱出。未来的研究重点将聚焦于

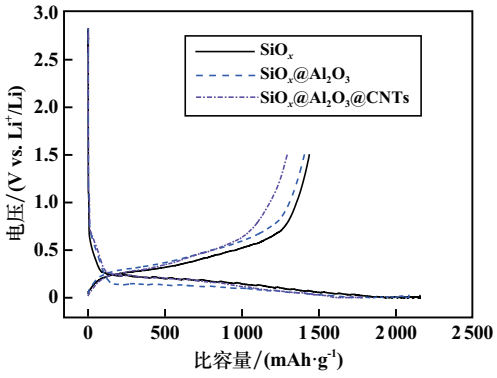


图 5　首次充放电曲线

Fig. 5　Initial charge-discharge curves

表 3　首次充放电比容量

Table 3　Initial charge-discharge specific capacities

材料名称	首次充电比容量/(mAh·g^{-1})	首次放电比容量/(mAh·g^{-1})
SiO_x	1 435.47	2 153.74
SiO_x@Al_2O_3	1 453.53	2 082.28
SiO_x@Al_2O_3@CNTs	1 291.59	1 780.53

Li_5FeO_4 添加量的参数优化。通过 Li_5FeO_4 高温分解过程中产生的 Fe 和 Li_2O,同时实现预锂化与 CNTs 催化的双重改性,从而在提升其循环和倍率性能的同时改善其首次库仑效率问题。

材料倍率性能测试结果如图 6 所示。随着电流密度从 0.1*C* 增加至 4*C*,SiO_x 的比容量急剧衰减,这主要归因于 SiO_x 本身的半导体性质,其固有的低电导率严重限制了电子的快速传输,无法承受快速的电子/离子迁移。SiO_x@Al_2O_3 在中低倍率(0.1*C* ~ 1*C*)下表现出优异的性能,在 1*C* 倍率下具有约 1 200 mAh/g 的高比容量。SiO_x@Al_2O_3@CNTs 在高倍率下具有更优异的容量保持率,即使在 4*C* 的高电流密度下,仍能保持较高的比容量(1 165.8 mAh/g),即便在高电流密度下循环后恢复至低倍率,其容量几乎完全恢复至初始水平,证明其材料结构在高倍率下并未发生破坏。这得益于 CNTs 所构建的三维导电网络结构和 $LiAlO_2$ 高离子电导率的协同作用,有效改善了材料高倍率下的锂离子传输能力。

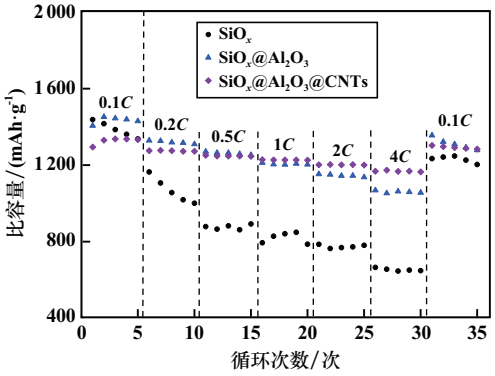


图 6　材料倍率性能测试结果

Fig. 6　Rate performance curves of materials

3 种电极在 200 次长循环测试中的循环性能如图 7 所示。SiO_x 在前 20 次循环内比容量从 1 400 mAh/g 骤降至 400 mAh/g 以下。SiO_x 在充放电过程中所出现的巨大的体积变化(>200%)导致颗粒的破碎和粉化,活性物质从集流体上脱离,产生不可逆容量。SiO_x@Al_2O_3 循环稳定性较 SiO_x 有显著提升,200 次循环后容量保持在 800 mAh/g 左右,说明原位生成的 $LiAlO_2$ 保护层不仅在一定程度上抑制了 SiO_x 的体积膨胀,并作为人造 SEI 膜有效减少了电解液与硅表面的寄生反应。SiO_x@Al_2O_3@CNTs 表现出优异的长循环稳定性,在 200 次循环过程中,在经历了最初几次循环的微幅下降后,容量稳定在 1 000 mAh/g 左右。以上结果说明,Al_2O_3 和 CNTs 双重改性策略具有更好的协同效应,不仅为 SiO_x 的体积膨胀提供了缓冲,维持

了颗粒结构的完整性,还形成了柔性的导电网络,确保即使在长循环后,活性颗粒之间仍能保持良好的电接触,这种设计策略有效改善了材料的电化学性能。

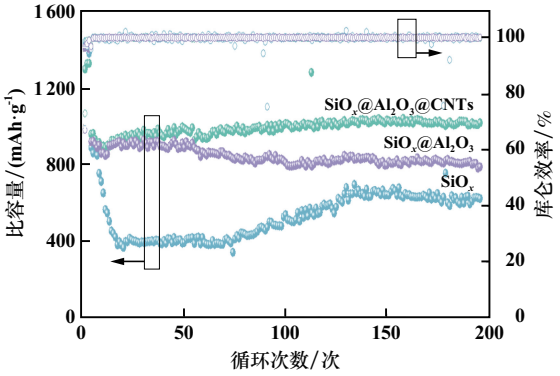


图 7 材料循环性能

Fig. 7 Cycling performance curves of materials

3 结论

针对 SiO_x 负极存在的本征导电率低、体积膨胀严重及 SEI 膜不稳定等问题,本文提出并验证了一种“表面快离子导体层与三维电子导电网络”协同调控的改性策略。通过固相融合技术实现纳米 Al_2O_3 的均匀包覆,结合 CVD 技术利用 Li_5FeO_4 催化剂原位生长 CNTs,成功制备出了 SiO_x @ Al_2O_3 @ CNTs。其中,$LiAlO_2$ 有效改善了材料的界面稳定性和离子传输能力,而 CNTs 提供了高效的电子通路。二者的协同作用显著提升了材料的倍率性能和循环稳定性,在 4*C* 的高电流密度下,其放电比容量仍高达 1 165.8 mAh/g。长循环测试显示,在 0.1*C* 倍率下 200 次循环后,容量稳定在约1 000 mAh/g,远超未改性 SiO_x 的 552.3 mAh/g,且 ICE 提升至 72.5%。本研究提出的表面快离子包覆层与三维导电网络协同调控策略有望为高倍率性能硅基负极材料开发提供新的方向。

参考文献(References):

[1] Ellis B L, Makahnouk W R M, Makimura Y, et al. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries[J]. Nature Materials, 2007,6(10):749-753.

[2] Liu J, Bao Z, Cui Y, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries[J]. Nature Energy, 2019,4(3):180-186.

[3] 银华杰,王力,孙波,等. 钛酸锂/碳双层包覆氧化亚硅基负极材料及其电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):163-169.
Yin Huajie, Wang Li, Sun Bo, et al. Electrochemical performance of silicon monoxide-based anode material coated with layers of $Li_4Ti_5O_{12}$/C[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(6):163-169.

[4] Liu Z H, Yu Q, Zhao Y L, et al. Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2019,48(1):285-309.

[5] Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(4):16013.

[6] Obrovac M N, Chevrier V L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries[J]. Chemical Reviews, 2014,114(23):11444-11502.

[7] Park C M, Kim J H, Kim H, et al. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2010,39(8): 3115.

[8] 习小明,张君,涂飞跃,等. 锂离子电池三维多孔微米硅负极研究进展[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):129-133.
Xi Xiaoming, Zhang Jun, Tu Feiyue, et al. Research progress in three-dimensional porous micrometer-sized silicon anode for lithium-ion batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(3):129-133.

[9] Song M K, Park S, Alamgir F M, et al. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2011,72(11):203-252.

[10] Yao N N, Zhang Y, Rao X H, et al. A review on the critical challenges and progress of SiO_x-based anodes for lithium-ion batteries[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022,29(4): 876-895.

[11] 陈功哲,李中良. 表面包覆碳层结构对硅氧电池材料性能的影响[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):198-202.
Chen Gongzhe, Li Zhongliang. Effect of carbon coating structure on performance of SiO-based battery material[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):198-202.

[12] 梁帆,杨乐之,习小明,等. 双层碳包覆 SiO_x 负极材料及其电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(6):148-152.
Liang Fan, Yang Lezhi, Xi Xiaoming, et al. Electrochemical performance of dual-layer carbon-coated SiO_x anode materials[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(6):148-152.

[13] Jin Y, Zhu B, Lu Z D, et al. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery[J]. Advanced Energy Materials, 2017,7(23):1700715.

[14] Yang Y T, Liu Y X, Jiang X L, et al. Rational design of SiO_x based anode materials for next generation lithium-ion batteries[J]. Materials Advances, 2024,5(3):896-919.

[15] Zhao J Q, Wang Y. Ultrathin surface coatings for improved electrochemical performance of lithium ion battery electrodes at elevated temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(22):11867-11876.

[16] Li X, Wang L, Gu Z G, et al. In-situ formed $LiAlO_2$ coating enabling the prelithiated SiO_x@C anode with enhanced initial coulombic efficiency and electrochemistry-active solid-state interfaces[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025,106:173-184.

[17] Zhao T K, She S F, Ji X L, et al. In-situ growth amorphous carbon nanotube on silicon particles as lithium-ion battery anode materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,708:500-507.

[18] Zhang Y Z, Qin X, Liu Y, et al. Double-shell-structured Si@Al_2O_3@C nanoparticles as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022,923:166428.

[19] Chae S, Choi S H, Kim N, et al. Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020,59(1):110-135.

[20] Mattevi C, Wirth C T, Hofmann S, et al. In-situ X-ray photoelectron spectroscopy study of catalyst: support interactions and growth of carbon nanotube forests[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008,112(32):12207-12213.

[21] Guo X B, Yang Z T, Wang W, et al. Silicon/carbon nanotubes anode for lithium-ion batteries: synthesis, interface and electrochemical performance[J]. Surfaces and Interfaces, 2024,48:104223.

[22] Piernas-Muñoz M J, Yang Z Z, Kim M, et al. Effect of temperature on capacity fade in silicon-rich anodes[J]. Journal of Power Sources, 2021,487:229322.

[23] Lobo L S, Carabineiro S A C. Kinetics of carbon nanotubes and graphene growth on iron and steel: evidencing the mechanisms of carbon formation[J]. Nanomaterials, 2021,11(1):143.

[24] Yao K, Zheng J P, Liang R. Ethylene carbonate-free fluoroethylene carbonate-based electrolyte works better for free standing Si-based composite paper anodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018,381:164-170.

[25] Tao M L, Li W, Luo P, et al. High utilization lithium metal anode constructed by allocatable MXene foam container[J]. Journal of Power Sources, 2022,551:232089.

[26] Xiao X C, Lu P, Ahn D. Ultrathin multifunctional oxide coatings for lithium ion batteries[J]. Advanced Materials, 2011,23(34):3911-3915.

[27] Wang Z L, Wang Y H, Py B, et al. DRTtools: freely accessible distribution of relaxation times analysis for electrochemical impedance spectroscopy[J]. ACS Electrochemistry, 2025,1(12):2680-2689.

[28] 凌仕刚,许洁茹,李泓. 锂电池研究中的 EIS 实验测量和分析方法[J]. 储能科学与技术, 2018,7(4):732-749.
Ling Shigang, Xu Jieru, Li Hong. Experimental measurement and analysis methods of electrochemical impedance spectroscopy for lithium batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(4):732-749.

引用本文:陈立夫,杨乐之,刘骁雄,等. 固相融合与化学气相沉积法协同构建离子/电子传导网络制备高稳定性硅氧负极材料[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):247-253.

Chen Lifu, Yang Lezhi, Liu Xiaoxiong, et al. Synergistic construction of ion/electron conductive networks via solid-phase mechano-fusion and CVD to achieve highly stable silicon oxide anodes[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):247-253.

《矿冶工程》征订启事

《矿冶工程》(双月刊)由长沙矿冶研究院有限责任公司、中国金属学会主办,面向国内外公开发行。本刊是中国期刊方阵“双效期刊”、全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、CACJ 中国应用型核心期刊,是集学术性和技术性于一体的综合性刊物,已被中国知网(CNKI)、万方数据库、重庆维普资讯、长江文库等全文收录,是国外多家知名检索机构的检索对象。

《矿冶工程》读者对象是采矿、选矿、冶金、材料、地质、化工等系统的有关生产人员、院校师生和管理人员。主要栏目为采矿、选矿、冶金、材料、矿冶行业企业管理等,内容新颖,是开拓视野、激发创造力的良师益友。

《矿冶工程》编辑部承接彩色、黑白及文字广告业务,欢迎各企事业单位来电来函联络。

《矿冶工程》真诚欢迎新老订户向全国各地邮局订阅本刊,也可直接向编辑部订阅。邮发代号:42—58,大 16 开,定价20 元/册,全年 6 册共 120 元。

地　　址:湖南省长沙市麓山南路 966 号
邮　　编:410012
电　　话:(0731)88657070/88657176/88657173
传　　真:(0731)88657186
E-mail:kuangyegongchengzz@163.com
联 系 人:黄小芳
开户名称:矿冶工程杂志(长沙)有限公司
开户银行:工商银行长沙左家垅支行
账　　号:1901013009201095502
网　　址:http://www.kygczz.com