

高炉渣提取硅制备高性能锂离子电池硅碳负极材料的研究^①

刘思名, 赵俊楷, 孟必成, 张豪, 田文鑫, 俞娟

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 以高炉渣中提取的硅材料 BFSi 为硅源、聚丙烯腈 (PAN) 为碳源制备锂离子电池硅碳负极材料, 研究了硅与聚丙烯腈的配比对 BFSi@C 材料电化学性能的影响。结果表明: BFSi 与 PAN 质量比 3:1 时制备的 BFSi@C 样品在 0.5 A/g 电流密度下初始充电比容量为 1 884.99 mAh/g, 经过 100 次循环后, 充电比容量仍有 1 509.32 mAh/g, 容量保持率为 80.07%; 在高电流密度下, BFSi@C 材料表现出优异的倍率性能。与商业硅材料相比, BFSi@C 具有更高的循环容量和更好的倍率性能, 在 5 A/g 电流密度下比容量高达 538.31 mAh/g。

关键词: 高炉渣; 硅材料; 聚丙烯腈; 锂离子电池; 硅碳负极; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.010

文章编号: 0253-6099(2024)04-0054-07

Synthesis of High-Performance Silicon-Carbon Anode Materials with Silicon Extracted from Blast Furnace Slag for Lithium-Ion Batteries

LIU Siming, ZHAO Junkai, MENG Bicheng, ZHANG Hao, TIAN Wenxin, YU Juan

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: With silicon material (BFSi) extracted from blast furnace slag as silicon source and polyacrylonitrile (PAN) as carbon source, a kind of silicon-carbon anode material for lithium-ion batteries was synthesized. And the influence of ratio of silicon to polyacrylonitrile on the BFSi@C material was investigated. Results show that BFSi@C synthesized with BFSi and PAN in a mass ratio of 3:1 delivers an initial charge capacity of 1 884.99 mAh/g at a current density of 0.5 A/g. After 100 cycles, it still delivers a specific charge capacity of 1 509.32 mAh/g, with a capacity retention rate of 80.07%. Moreover, it presents excellent rate performance at high current densities. Compared with commercial silicon materials, BFSi@C demonstrates higher cycle capacity and superior rate performance, delivering a specific capacity up to 538.31 mAh/g at a current density of 5 A/g.

Key words: blast furnace slag; silicon material; polyacrylonitrile; lithium-ion battery; silicon-carbon anode; electrochemical performance

高炉渣是炼铁副产物, 主要含 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO 等成分及少量硫化物。高炉渣产量庞大, 对生态环境造成严重污染^[1]。据统计, 2021 年全球高炉渣产量达 5.839 亿吨^[2], 其主要利用方式是制作水泥, 作为混凝土添加剂, 用作陶瓷、农用肥料、微晶玻璃及建筑材料等^[3-7]。因其附加值低, 在冶金工业中常被忽视。开发高炉渣的新应用方式, 提升其价值, 是当务之急。

高炉渣中硅元素质量分数很高, 达到了 20%~40%。硅在新能源领域有广阔应用前景, 特别是作为锂离子

电池的电极材料, 因其理论比容量高 (4 200 mAh/g), 被视为很有应用前景的高能量密度储能材料的候选者^[8]。有研究者^[9-11]利用原生材料如海洋黏土矿物、金刚石切割废料、硅藻土等制备硅碳负极材料, 可降低负极成本。从高炉渣中提取硅元素并制备锂离子电池硅碳负极材料, 使高炉渣成为硅基材料的潜在来源, 可以实现高炉渣的高值化利用^[12-13]。

本文以高炉渣为原料, 湿法提取二氧化硅, 通过铝热还原法制备硅材料 (BFSi); 再以聚丙烯腈 (PAN) 为

① 收稿日期: 2024-03-21

基金项目: 国家自然科学基金 (52374358); 陕西省自然科学基金基础研究计划 (2023-JC-QN-0436)

作者简介: 刘思名 (1999—), 男, 吉林吉林人, 硕士研究生, 主要研究方向为固废回收及硅基负极材料。E-mail: 2679055737@qq.com

通信作者: 赵俊楷 (1991—), 男, 陕西宝鸡人, 博士, 讲师, 主要研究方向为新能源电池体系及关键材料的设计开发。E-mail: jk86@xauat.edu.cn

俞娟 (1983—), 女, 陕西西安人, 博士, 教授, 主要研究方向为矿物电池材料, 冶金固废高值化利用。E-mail: yujuan@xauat.edu.cn

碳源,制备 BFSi@C 负极材料。探究了 BFSi 与 PAN 配比对 BFSi@C 负极材料电化学性能的影响,并与商业硅制备的硅碳负极材料 P-Si@C 相比,评估 BFSi@C 的电化学性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验材料包括高炉渣(河北钢铁厂,粒径 50 μm)、铝粉(纯度 99%,粒径 50 μm)、锂片(科路得,直径 16 mm)、泡沫镍(科路得,厚度 1.5 mm)、单光铜箔(科路得,厚度 9 μm)。

实验试剂包括聚丙烯腈(PAN)、导电碳黑(Super P)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸(HCl)、氢氟酸(HF),均为分析纯。实验用水为去离子水。

主要实验设备包括数控超声波清洗机、真空干燥箱、管式炉、自动涂布机、真空手套箱等。

1.2 实验步骤

使用碱浸出高炉渣^[14],浸出条件为:碱质量浓度 380 g/L,浸出温度 90 $^{\circ}\text{C}$,浸出时间 50 min。随后使用酸溶液调节浸出液 pH 值至 9,获得硅元素的沉淀;将沉淀物洗涤干燥得到 SiO_2 。按 SiO_2 与 Al 质量比 2:3、Al 与 AlCl_3 质量比 1:10 称量,混合均匀后放入反应釜,在管式炉氩气氛围下 280 $^{\circ}\text{C}$ 进行铝热还原,反应时间 16 h^[15]。反应结束后,用 HCl 和 HF 洗涤产物,洗涤后的产物在真空烘箱中干燥,得到 BFSi。

将 BFSi 与 PAN、Super P 和 PVDF 混合(总质量 0.1 g),使用 DMF 为溶剂,在超声仪器中超声 4 h,将超声后的浆料使用 120 μm 的刮刀涂覆在铜箔上,在真空烘箱中烘干 6 h。之后在管式炉内氩气氛围下,先以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,保温 2 h;再以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 400 $^{\circ}\text{C}$,保温 2 h,之后随炉冷却至室温得到 BFSi@C 负极材料^[16-17]。将负极材料裁剪成直径 8 mm 的小型圆极片(活性物质负载量 0.84 mg/cm^2),在真空手套箱中组装成 CR2025 扣式电池。

1.3 材料表征

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, PANalytical Axios)分析高炉渣的元素组成。通过 X 射线衍射仪(XRD, Rint-2000, Rigaku Corp, Japan)、场发射扫描电镜(SEM, Gemini 500, Zeiss)和能谱仪(EDS, UltimMax100, OXFORD)分析样品物相、形貌、晶体结构。

1.4 电化学表征

循环性能测试:使用恒电流充放电测试方式,电流密度 500 mA/g ,电压范围 0.01~1 V。

倍率性能测试:使用恒电流充放电测试方式,在电

流密度 0.1 A/g、0.2 A/g、0.3 A/g、0.5 A/g、1.0 A/g、2.0 A/g、3.0 A/g 和 5.0 A/g 下进行 7 次充放电测试。

电化学阻抗谱(EIS)测试:振幅 5 mV,频率 0.01~100 000 Hz,电压区间 0.01~1 mV,扫描速率 0.1 mV/s 。

循环伏安(CV)测试:电压区间 0.01~1 V,扫描速率 0.1 mV/s 。

2 实验结果与讨论

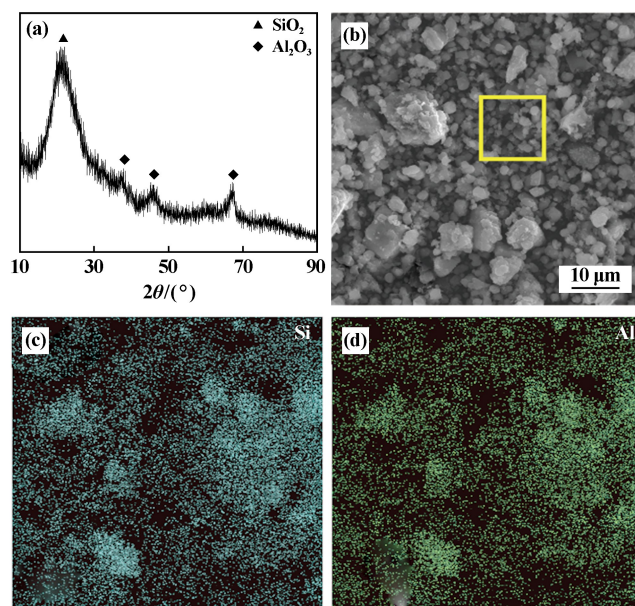
2.1 材料的物化分析

高炉渣粉 XRF 检测结果如表 1 所示。可以看出,高炉渣中含有丰富的 SiO_2 、CaO 和 Al_2O_3 ,它们的质量分数达到了 86.05%。此外,在高炉渣中还存在少量 Ti、Fe、Mn 等金属元素。通过碱浸出高炉渣,提取其中 SiO_2 ,作为后续实验原料。

表 1 高炉渣化学成分组成(质量分数) %

SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	其他
31.25	39.84	14.96	9.22	0.55	1.35	2.83

从高炉渣中提取的 SiO_2 物相检测结果见图 1。从图 1(a)可以看出:在 $2\theta = 15^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 间有一个宽峰,这是无定形 SiO_2 的特征峰;在 2θ 为 36° 、 45° 和 67° 附近有 3 个属于 Al_2O_3 的峰。从图 1(b)可以看到, SiO_2 样品整体均匀分散,但也观察到部分析出物出现粘连和团聚现象,这是在沉淀过程中一部分 Si 形成 H_2SiO_3 ,导致无定形 SiO_2 析出,这种沉淀物表现出胶体特性,导致颗粒吸附和团聚。 SiO_2 的元素 Mapping 图显示,没有元素的聚集现象。



(a) XRD; (b) SEM; (c), (d) 元素 Mapping 图
图 1 从高炉渣中提取的 SiO_2 的物相检测结果

图2为BFSi的物相分析结果。由图2(a)可见,BFSi的衍射峰位于 $2\theta = 27.1^\circ$ 、 28.4° 、 39.6° 、 47.8° 、 56.6° 和 76.4° 附近,对应Si晶格面(100)、(002)、(102)、(110)、(112)和(210);还有一部分强度比较弱的峰为 SiO_x ,这可能是还原不完全或在洗涤后干燥过程中氧化造成的。由图2(b)可见,BFSi由不规则的聚集体组成,这些聚集体基本上由片状的Si逐层堆叠而成。这些片状的Si尺寸较小,而且堆叠很松散,在后续制备硅碳负极材料的过程中,可以通过超声处理将其破碎成更小尺寸的Si。由图2(c)可知:在 507.1 cm^{-1} 处有一个强度很高的主峰,这个峰表明有结晶硅的Si—Si键存在;在 294.39 cm^{-1} 和 937.34 cm^{-1} 处存在两个强度比较弱的峰,分别代表非晶硅的Si—Si键和Si—O键。铝热还原法制得的BFSi样品中除了Si外还有少量 SiO_x ,与XRD测试结果一致。

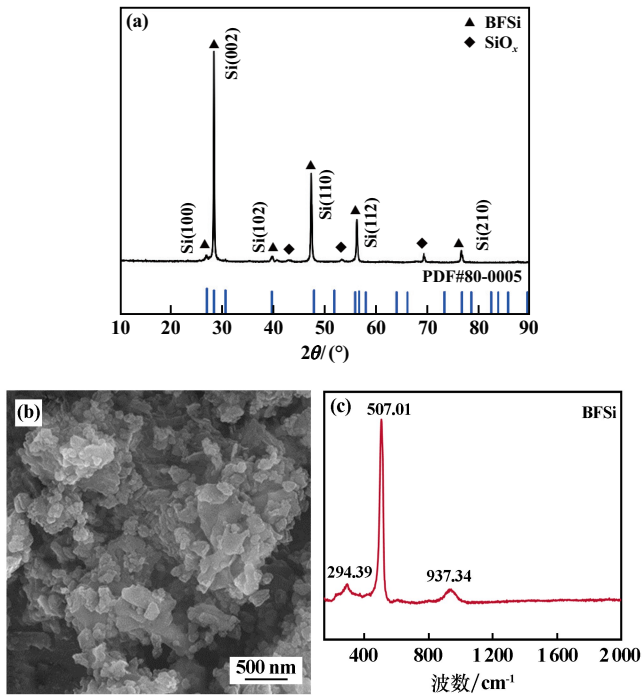


图2 BFSi物相分析结果

(a) XRD; (b) SEM; (c) 拉曼光谱

按BFSi和PAN质量比1:1、2:1、3:1、4:1、5:1制备的5个BFSi@C样品的XRD图谱如图3所示。由图3可见,在 $2\theta = 43.3^\circ$ 、 50.4° 、 74.1° 、 89.9° 处存在铜峰,铜是负载BFSi@C材料的集流体;在 $2\theta = 28.4^\circ$ 、 47.3° 、 56.8° 、 76.4° 处存在BFSi的峰,且随着BFSi占比升高,BFSi的峰增强;在 $2\theta = 13^\circ$ 处有一个宽峰,属于无定形碳的峰。BFSi@C与BFSi具有相同的峰位置,证明BFSi@C在复合过程中保持了其晶态。通过分析图谱还发现,没有明显的附加产物的峰,说明在材料整

个合成过程中没有生成附加产物。

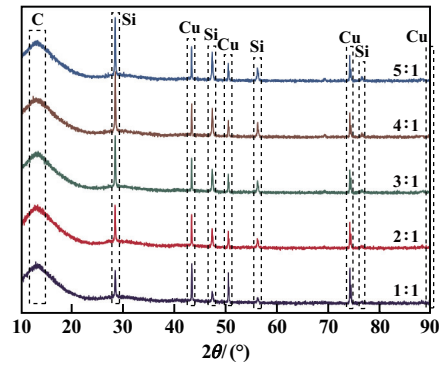
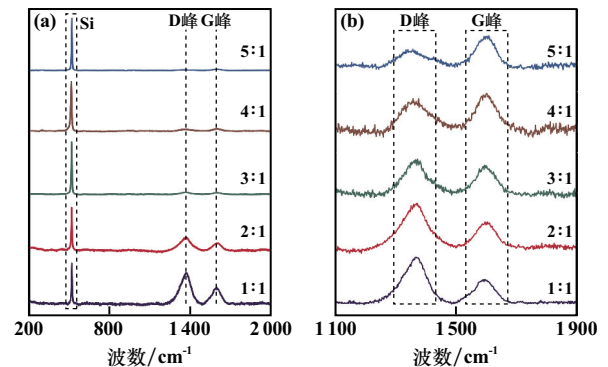


图3 不同BFSi与PAN质量比制备的BFSi@C样品的XRD图谱

不同BFSi与PAN质量比制备的BFSi@C样品的拉曼光谱如图4所示。由图4可见,所有BFSi@C样品在 507.1 cm^{-1} 处均存在Si峰;且在 1360 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 附近均具有2个明显的峰,该区域是PAN碳化包覆BFSi表面形成的主要特征峰;通常用D峰和G峰强度的比值来表征碳材料的无序程度,从局部放大图可以计算出5个样品的 I_D/I_G 值分别为1.65(1:1)、1.12(2:1)、1.03(3:1)、0.85(4:1)、0.53(5:1), I_D/I_G 值越高表明无定形程度越高。在BFSi@C材料中,PAN比例增加,BFSi@C材料的石墨化程度降低,材料中无序的结构和缺陷增多,可以提供更多的活性位点,作为电荷存储的场所,并且缺陷非常有利于快速的电荷转移和离子扩散,因此, I_D/I_G 值越大的BFSi@C材料在倍率测试中会表现出更优异的性能^[18]。



(a) 拉曼光谱图; (b) 局部放大图

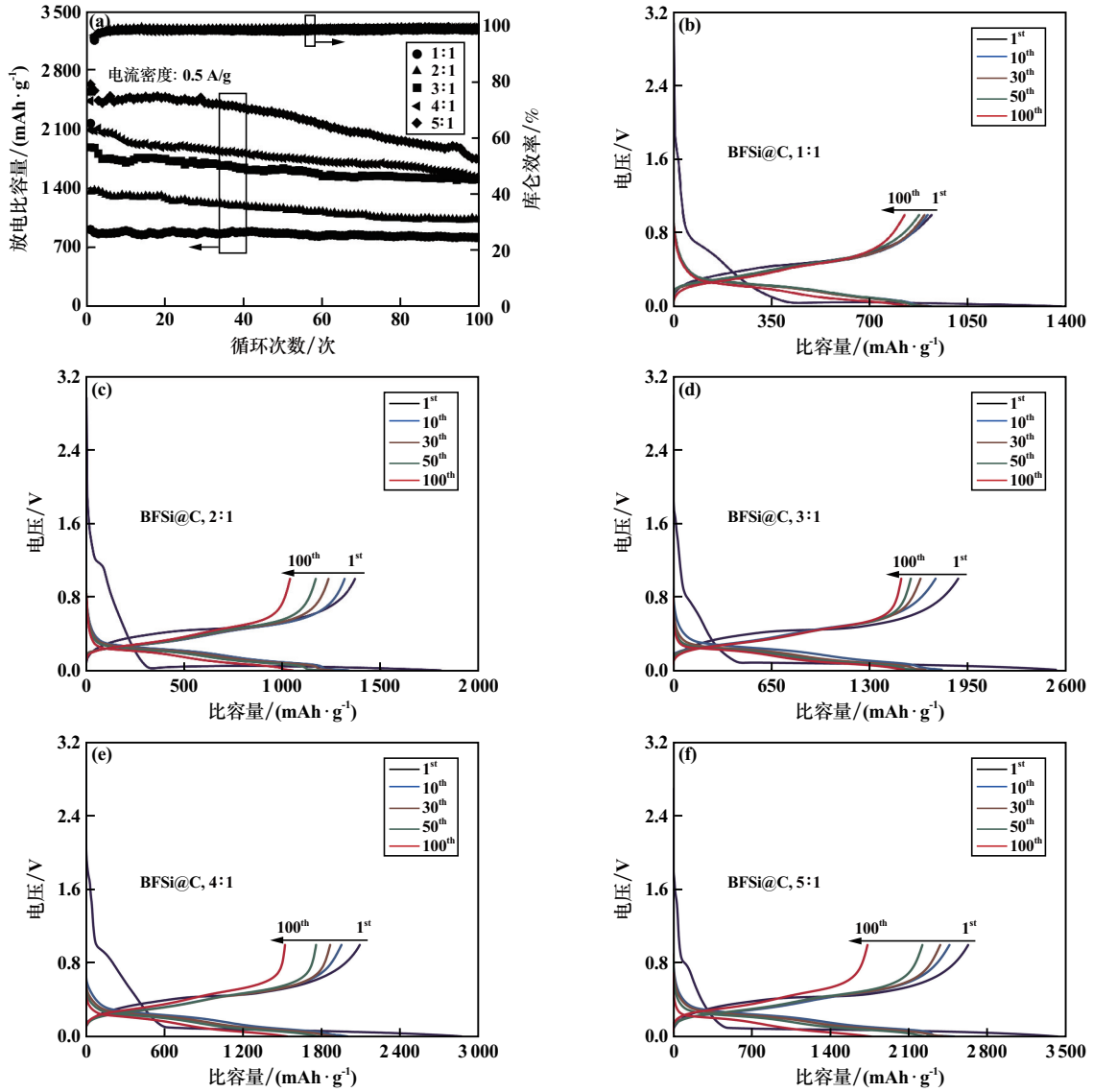
图4 不同BFSi与PAN质量比制备的BFSi@C样品的拉曼光谱图

2.2 BFSi@C材料的电化学表征

图5为不同BFSi与PAN质量比制备的BFSi@C样品的循环性能和充放电曲线。测试结果表明,5个BFSi@C样品的初始放电比容量分别为 1381.02 mAh/g 、 1802.82 mAh/g 、 2530.36 mAh/g 、 2865.31 mAh/g 、 3420.77 mAh/g 。循环100次后容量保持率为 89.56% 、

75.74%、80.07%、72.72%、65.93%。BFSi 和 PAN 质量比 1:1 样品中 BFSi 质量较少,材料容量较低;BFSi 和 PAN 质量比 4:1 和 5:1 样品中,BFSi 质量过多,PAN 无法全部包覆在 BFSi 表面,无法限制大量 BFSi 颗粒的体积膨胀,造成电极粉化暴露在电解液中,与电解液直接接触,使固体电解质界面膜(SEI 膜)不断加厚,内阻不断变大,容量快速下降,最终导致容量保持率很

低。由图 5(b)~(f)可以看出,在充放电曲线中,在 0.1 V 以下存在明显放电平台,这是由于 Si 的合金化过程中, Li^+ 首次嵌入 Si 中形成 Li_xSi 合金^[19-20]。在充电过程中, Li^+ 从合金相中脱出,为去合金化过程,对应于 0.4~0.6 V 的电压平台。从充放电曲线可以看出,BFSi 和 PAN 质量比 3:1 样品的充放电曲线重合度较高,充放电平台电压比较稳定,容量保持率也较高。



(a) 循环性能图; (b)~(f) 不同 BFSi 和 PAN 质量比制备的样品充放电曲线
图 5 不同 BFSi 与 PAN 质量比制备的 BFSi@C 样品的循环性能和充放电曲线

不同 BFSi 与 PAN 质量比制备的 BFSi@C 样品的倍率性能和 EIS 测试结果见图 6。从图 6(a)可以看出,随着电流密度增加,所有样品的充电比容量都不同程度地降低。电流密度 0.1 A/g 时,5 个样品的充电比容量分别为 1 134.34 mAh/g、1 624.66 mAh/g、2 131.82 mAh/g、2 296.04 mAh/g、2 829.98 mAh/g。电流密度增大到 5.0 A/g 时,充电比容量分别为 230.26 mAh/g、404.54

mAh/g、538.31 mAh/g、433.65 mAh/g、336.94 mAh/g。电流密度恢复到 0.1 A/g 时,充电比容量分别为 1 050.83 mAh/g、1 414.44 mAh/g、2 017.34 mAh/g、2 033.85 mAh/g、1 963.38 mAh/g。可以看出,BFSi 和 PAN 质量比 3:1 的样品在电流密度 5.0 A/g 下仍具有 538.31 mAh/g 的充电比容量,且具有较强的恢复能力,可以满足大电流密度下的充放电要求。

从图6(b)可以看出,EIS曲线由一个半圆加一条斜线组成,分别代表电荷转移阻抗(R_{ct})和锂离子扩散阻抗(Z_w),直线斜率越大,表示锂离子扩散阻抗越小。如其中等效电路图所示, C_{PEI} 代表双电层电容。通过等效电路图拟合可计算出 R_{ct} 。5个样品对应的电极拟合后的 R_{ct} 值分别为117.20 Ω 、99.76 Ω 、88.67 Ω 、107.80 Ω 、140.20 Ω 。BFSi和PAN质量比3:1的BFSi@C样品电荷转移阻抗最低、倍率性能最好,与倍率性能测试结果一致。

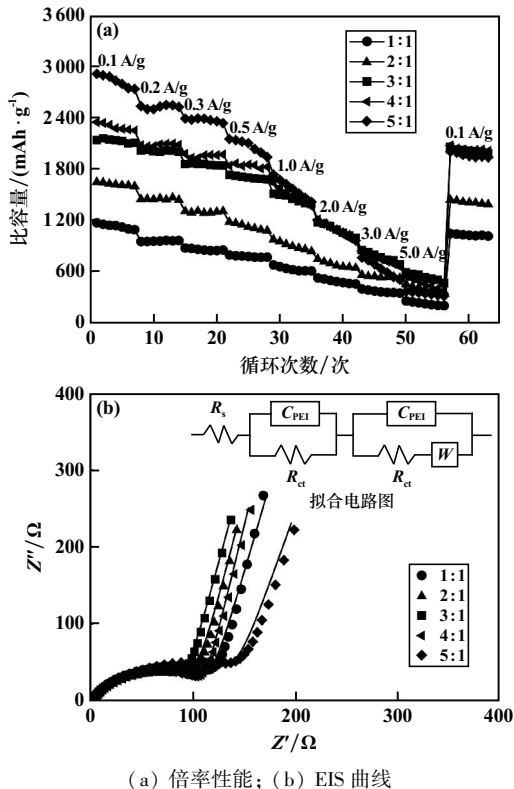


图6 不同BFSi与PAN质量比制备的BFSi@C样品的倍率性能和EIS测试结果

2.3 BFSi@C与P-Si@C的电化学性能对比

使用商业硅(Pi-S)为原料,以相同的方式与PAN复合,制备P-Si@C样品,对比2种材料的电化学性能,2种材料前3个循环的CV曲线见图7。第1个阳极扫描循环中,0.6~0.7 V有一个明显的还原峰,对应SEI膜形成,而在随后的循环中这个还原峰消失,这是不可逆的副反应。在0.02 V处有一个很强的还原峰,0.2 V处有较弱的还原峰,这两个峰均对应硅的锂化过程。在0.38 V和0.52 V存在2个明显的氧化峰,对应硅的脱锂过程。在前3个循环中,特征峰的强度不断增加,说明活性物质增多,形成了稳定的SEI膜。在第1个循环中可以发现阳极电流比阴极电流低很多,表明有一部分锂没有脱出,这是因为电解液的分解消耗

了部分电荷,导致不可逆容量的产生。后续循环中,阳极电流渐渐增大,阴极电流减小,说明锂离子的脱出和嵌入量逐渐接近。计算图中第3圈的CV曲线面积,BFSi@C和P-Si@C样品的CV曲线面积分别为0.73和0.70,说明BFSi@C材料在循环中的容量大于P-Si@C材料。

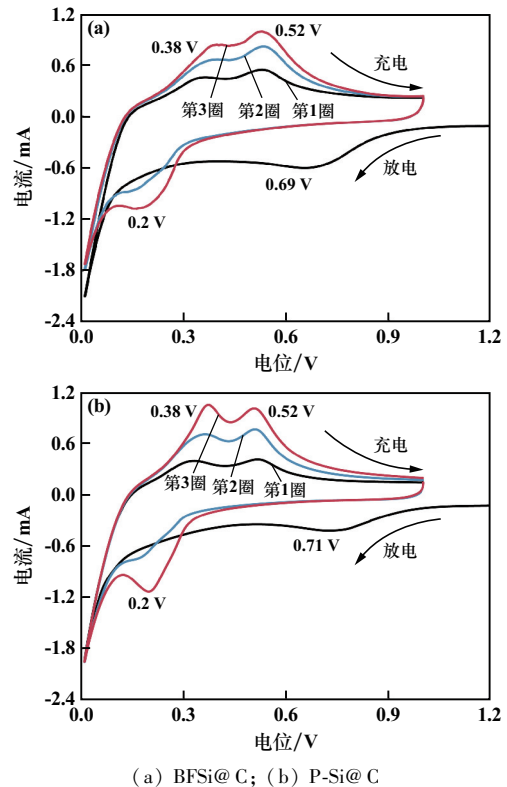


图7 BFSi@C与P-Si@C的循环伏安测试结果

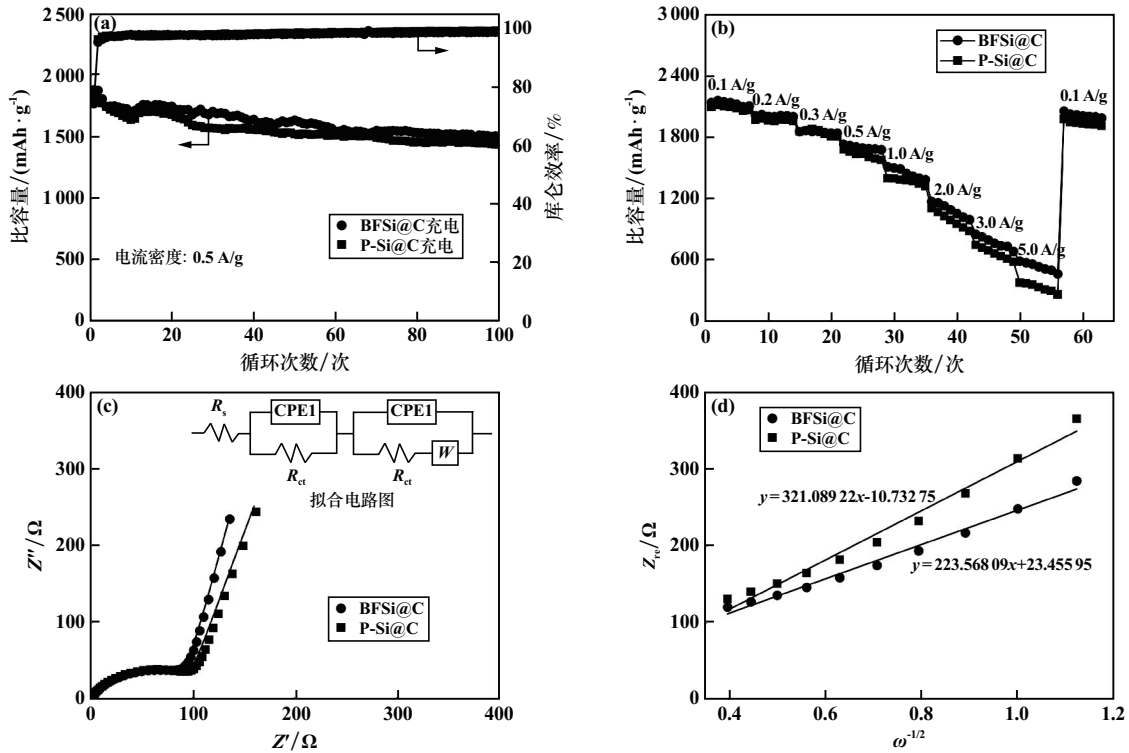
图8为BFSi@C与P-Si@C样品的电化学性能对比。从图8(a)可以看出,BFSi@C与P-Si@C首次充电比容量分别为1884.99 mAh/g和1821.35 mAh/g,循环100次后,对应的充电比容量分别为1509.28 mAh/g和1440.46 mAh/g,容量保持率分别为80.07%和79.01%。BFSi@C中存在一部分SiO, SiO具有比纯硅更好的循环寿命,所以BFSi@C的容量保持率更高^[21-22]。从图8(b)可以看出,BFSi@C和P-Si@C在电流密度0.1 A/g下的充电比容量分别为2131.82 mAh/g和2091.82 mAh/g;电流密度增加到5.0 A/g时,对应的充电比容量分别为538.31 mAh/g和336.87 mAh/g,可以看出,大电流密度下BFSi@C具有更高的充电比容量;电流密度恢复到0.1 A/g时,BFSi@C和P-Si@C的充电比容量分别为2017.34 mAh/g和1940.35 mAh/g,BFSi@C具有更强的恢复能力,可以满足大电流密度下的充放电要求。

由图8(c)可以看出,BFSi@C和P-Si@C电极通

过拟合电路拟合后的 R_{ct} 值分别为 88.67Ω 和 91.49Ω 。根据 EIS 测试中低频区数据,可通过式(1)~(2)计算电极的锂离子扩散系数 $D(\text{Li}^+)$,用来研究电极的动力

学行为。

从图 8(d)可以看出,2 种材料的 Z_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 呈正相关关系。



(a) 循环性能; (b) 倍率性能; (c) EIS; (d) Z_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 低频区域线性关系

图 8 BFSi@C 与 P-Si@C 电化学性能测试结果

$$Z_{re} = R + \sigma \omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$D(\text{Li}^+) = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^2 F^2 C^2 \sigma^2} \quad (2)$$

式中: ω 为角频率; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; σ 为 Warburg 系数,通过 Z_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 的线性拟合求得; T 为绝对温度, $T=298.15 \text{ K}$; A 为电极有效接触面积, $A=0.5 \text{ cm}^2$; n 为转移电子; F 为法拉第常数, $F=96485 \text{ C}/\text{mol}$; C 为计算得出的电极中锂离子浓度, $C=1.11 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{mL}$ 。

计算得出 BFSi@C 和 P-Si@C 的 $D(\text{Li}^+)$ 分别为 $2.31025 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.12003 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,可以看出,BFSi@C 具有更大的锂离子扩散速率^[24]。

3 结 论

1) 通过碱法提取高炉渣中的二氧化硅,然后经铝热还原使其转化为硅。以 PAN 为碳源,与 BFSi 复合制备 BFSi@C 硅碳负极材料,在 BFSi 和 PAN 质量比 3:1 条件下制备的 BFSi@C 材料在电流密度 $0.5 \text{ A}/\text{g}$ 下循环 100 次后,可逆比容量仍有 $1509.32 \text{ mAh}/\text{g}$,容量保持率 80.07% ,表现出优异的电化学性能。

2) 与商业硅材料 P-Si@C 相比,BFSi@C 具有更强的恢复能力、更低的电荷转移阻抗和更高的锂离子扩散系数;电流密度 $0.5 \text{ A}/\text{g}$ 下循环 100 次后,BFSi@C 和 P-Si@C 容量保持率分别为 80.07% 和 79.01% 。BFSi@C 表现出更高的循环容量和更好的倍率性能。

3) BFSi@C 材料具有优异的电化学性能,证明以高炉渣为原料制备高性能锂离子电池负极材料是可行的。

参考文献:

- [1] 邢奕,耿孟达,叶凯航,等. 钢铁企业高效率低碳发展分析[J]. 能源环境保护, 2023,37(1):102-114.
- [2] LIU C, LI F, MA L P, et al. Advanced Materials for Energy Storage[J]. Advanced Materials, 2010,22(8):28-62.
- [3] 张立生,李慧,张汉鑫,等. 高炉渣的综合利用及展望[J]. 热加工工艺, 2018,47(19):20-24.
- [4] XI F S, LI S Y, MA W H, et al. Removal of impurities from metallurgical grade silicon with metal assisted chemical leaching[J]. Hydrometallurgy, 2018,178:250-255.
- [5] WANG Z J, Sohn I. A Review on Reclamation and Reutilization of Ironmaking and Steelmaking Slags[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2018,5(1):127-140.

- [6] MAJHI RAJIB K, NAYAK AMAR N, MUKHARJEE BIBHUTI B. Characterization of lime activated recycled aggregate concrete with high-volume ground granulated blast furnace slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2020,259;119882.
- [7] TRIPATHY SUNIL KUMAR, DASU JAYALAXMI, MURTHY Y RAMA, et al. Utilisation perspective on water quenched and air-cooled blast furnace slags [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 262; 121354.
- [8] LIU X, ZHU X, PAN D. Solutions for the problems of silicon-carbon anode materials for lithium-ion batteries [J]. *R Soc Open Sci*, 2018,5(6): 172370.
- [9] WANG J, GAO C H, YANG Z, et al. Carbon-coated mesoporous silicon shell-encapsulated silicon nano-grains for high performance lithium-ion batteries anode [J]. *Carbon*, 2022,192;277-284.
- [10] WHITTINGHAM M. STANLEY. Lithium Batteries: 50 years of advances to address the next 20 years of climate issues [J]. *Nano Letters*, 2020,20(12):8435-8437.
- [11] ZHANG P P, ZHAO C X, NING W K, et al. Utilization of pelagic clay to prepare porous silicon as negative electrode for lithium-ion batteries [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022,642;128605.
- [12] WANG D K, ZHANG D H, DONG Y, et al. Reconstructed nano-si assembled microsphere via molten salt-assisted low-temperature aluminothermic reduction of diatomite as high-performance anodes for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021,4(6): 6146-6153.
- [13] SUBRAMANIAM CHANDRASEKAR M, SRINIVASAN N R, TAI Z X, et al. Self-assembled porous carbon microparticles derived from halloysite clay as a lithium battery anode [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017,5(16):7345-7354.
- [14] DUPUIS ROMAIN, PELLENQ ROLAND, CHAMPENOIS JEAN-BAPTISTE, et al. Dissociation mechanisms of dissolved alkali silicates in sodium hydroxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020,124(15):8288-8294.
- [15] MISHRA KUBER, ZHEN J M, PATEL RAJANKUMAR, et al. High performance porous Si@C anodes synthesized by low temperature aluminothermic reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2018,269;509-516.
- [16] QIN R R, WANG Z, LI J L, et al. Sulfureted polyacrylonitrile derived carbon encapsulated silicon as high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022,929;167355.
- [17] 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]. *Sci Rep*, 2012,2;795.
- [18] QI H, CAO L Y, LI J Y, et al. Rice crust-like Fe₃O₄@C/rGO with improved extrinsic pseudocapacitance for high-rate and long-life Li-ion anodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019,804;57-64.
- [19] DI F, WANG N, LI L X, et al. Coral-like porous composite material of silicon and carbon synthesized by using diatomite as self-template and precursor with a good performance as anode of lithium-ions battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021,854;157253.
- [20] 陈涛,王双,刘云峰,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):148-156.
- [21] WEI D F, YU X X, LUO Y W, et al. Improving the performance of the SiO/C anode by employing the triblock copolymer binder and copper nanowires [J]. *Energy & Fuels*, 2022,36(8):4557-4563.
- [22] YANG X Y, ZHAN C Z, XU D P, et al. SiO_x@Si-graphite microspheres for high-stable anode of lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2022,426;140795.
- [23] 王苏媚,张福勤,童汇,等. MOF 衍生碳包覆硅纳米颗粒限制于石墨烯复合负极材料的制备及性能研究 [J]. *矿冶工程*, 2022, 42(4):159-163.
- 引用本文: 刘思名,赵俊楷,孟必成,等. 高炉渣提取硅制备高性能锂离子电池硅碳负极材料的研究 [J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):54-60.