

# 碳包覆空心硅氧化物负极材料的制备及性能研究<sup>①</sup>

何冬林<sup>1,2,3</sup>, 孙森<sup>1</sup>, 李平<sup>1</sup>, 曲选辉<sup>1</sup>

(1.北京科技大学 新材料技术研究院,北京 100083; 2.电子科技大学 材料与能源学院,四川 成都 611731; 3.蜀道投资集团有限责任公司,四川 成都 610095)

**摘要:**以正硅酸四乙酯为硅源、十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂及造孔剂,采用改进的 stöber 法及碳热还原法制备了碳包覆的介孔空心硅氧化物负极材料。结果表明:乙醇与水体积比变化对 SiO<sub>x</sub> 纳米球粒度、形貌及性能有重要影响;乙醇与水体积比小,材料球形度差,呈椭圆形;乙醇与水体积比增大,纳米材料尺寸增加;乙醇与水体积比 0.45 时所得 SiO<sub>x</sub> 纳米球粒径 300 nm 左右,以该纳米球组装的扣式电池在电流密度 100 mA/g 下循环 200 次后可逆比容量为 813 mAh/g,在 500 mA/g 下循环 1 200 次后可逆比容量为 704 mAh/g,容量保持率为 82%,每次容量衰减率仅 0.015%。

**关键词:** 硅氧化物; 负极材料; 空心结构; 碳包覆; 纳米球

中图分类号: TQ127

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.012

文章编号: 0253-6099(2024)04-0067-05

## Preparation and Performance of Carbon-Coated Hollow SiO<sub>x</sub> Anode Materials

HE Donglin<sup>1,2,3</sup>, SUN Sen<sup>1</sup>, LI Ping<sup>1</sup>, QU Xuanhui<sup>1</sup>

(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, Sichuan, China; 3. Shudao Investment Group Co., Ltd., Chengdu 610095, Sichuan, China)

**Abstract:** With tetraethyl orthosilicate as silicon source and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant and pore-forming agent, a carbon-coated mesoporous hollow silicon oxide as anode material was synthesized by adopting the modified stöber method and carbonthermal reduction. The results show that different volume ratio of ethanol to water can bring important impact to the particle size, morphology and performance of SiO<sub>x</sub> nanospheres. With ethanol and water in a low volume ratio, the obtained nanomaterial has a low sphericity and becomes oval; as the ratio increases, the nanomaterial becomes larger in size; with ethanol and water in a ratio of 0.45, the obtained SiO<sub>x</sub> nanospheres are around 300 nm in size. The button batteries assembled with such nanospheres deliver a reversible specific capacity of 813 mAh/g after 200 cycles at a current density of 100 mA/g, and 704 mAh/g after 1 200 cycles at 500 mA/g, retaining 82% of this capacity, with a capacity attenuation rate of 0.015% after each cycle.

**Key words:** SiO<sub>x</sub>; anode material; hollow structure; carbon coating; nanosphere

近年来,电动汽车、消费电子、电动工具等行业飞速发展,对锂离子电池的能量密度提出了更高要求<sup>[1-2]</sup>,为了缓解电动汽车的里程焦虑,学者们一直在寻找具有更高能量密度的新型电极材料。传统的石墨负极容量已经接近其理论容量(372 mAh/g),无法满足高能量密度锂离子电池的需求。硅负极材料具有 4 200 mAh/g 的高理论比容量,但在充放电过程中存在体积膨胀大、易粉化等问题。SiO<sub>x</sub> (0<x<2)是一种无

定形结构的负极材料,理论可逆容量达到 2 680 mAh/g,相比于硅负极,SiO<sub>x</sub> 负极成本更低,在充放电过程中体积变化更小,成为学术界和产业界关注和研究的重点。SiO<sub>x</sub> 负极材料尽管拥有诸多优点,但其首次库仑效率较低,综合性能有待进一步提高。

改善 SiO<sub>x</sub> 负极材料电化学性能的方法<sup>[3-5]</sup>很多,运用较为广泛的一种策略是减小材料尺度即纳米化<sup>[6]</sup>:通过将硅氧化物的粒度减至纳米级,其电化学

① 收稿日期: 2024-05-23

作者简介: 何冬林(1987—),男,四川广安人,博士,高级工程师,主要从事锂电正负极材料及电池回收研究。E-mail: cqhedonglin@163.com

性能可得到明显改善。但硅氧化物纳米颗粒比表面积大,与电解液的接触面积会增大,进而产生更多的固体电解质膜(SEI),最终导致库仑效率低和容量快速衰减。另一种有效方法是将硅氧化物与导电碳进行复合。在近年的文献报道中,研究者合成了多样化的 $\text{SiO}_x/\text{C}$ 复合材料,例如均匀的 $\text{SiO}_x/\text{C}$ 纳米球<sup>[7-10]</sup>、 $\text{SiO}_x/\text{石墨烯}/\text{碳}$ <sup>[11]</sup>等。在这种复合材料中,碳充当导电缓冲介质来解决硅氧化物固有的导电性能差和体积变化大的问题,从而改善材料的循环稳定性和库仑效率。这些方法对比容量有一定程度改善,但还不能很好地解决硅氧负极的低首次库仑效率和长循环稳定性。为了进一步改善硅氧负极材料电化学性能,在材料内部引入中空和多孔结构并内外包覆碳材料可能是一种有效的方式。

本文以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板造孔剂,采用改进的stober法及碳热还原法合成碳包覆的介孔空心 $\text{SiO}_x$ ,并对所获得的 $\text{SiO}_x$ 材料进行电化学性能测试。

## 1 实验部分

### 1.1 材料合成

碳包覆介孔空心 $\text{SiO}_x$ 的制备步骤为:

1) 在160 mL乙醇溶液(乙醇和水体积比5:11)中加入300 mg造孔剂CTAB,然后先后加入质量分数28%的氨水2 mL和四乙氧基硅烷(TEOS)2 mL,于35 °C下反应24 h,离心洗涤得到制备好的二氧化硅球,记为S-0.45;

2) 将二氧化硅球分散在水中,通过自发自转变法合成介孔空心二氧化硅。首先,将S-0.45粉体分散在160 mL水中,在85 °C水浴中搅拌3 h,然后离心得到空心二氧化硅,记为HS-0.45;

3) 将制备的HS-0.45分散到240 mL乙醇中,再加入质量分数38%的盐酸0.5 mL,在60 °C下搅拌3 h,以去除造孔剂CTAB;重复两次以上操作,以确保完全去除CTAB;离心、清洗、真空干燥后得到介孔空心二氧化硅球,记为MHS-0.45。

4) 通过改变乙醇溶液中乙醇和水的体积比,可以得到尺寸和壳厚度不一样的介孔空心二氧化硅球。乙醇和水体积比3:5和37:123时,按照前述相同步骤可制备得到尺寸不同的介孔空心二氧化硅球,分别记为MHS-0.6和MHS-0.3;

5) 将200 mg介孔空心二氧化硅球和100 mg盐酸多巴胺(DA)分散在75 mL、pH值为8.5的Tris-buffer缓冲溶液中,磁力搅拌24 h,使DA发生聚合,洗涤后获

得具有聚多巴胺包覆的介孔空心二氧化硅球;

6) 为了得到碳包覆外壳,将聚多巴胺包覆的介孔空心二氧化硅球转移到管式炉刚玉坩埚中,在体积分数5%的 $\text{H}_2/\text{Ar}$ 气氛中加热到900 °C并保温2 h,得到碳包覆的介孔空心 $\text{SiO}_x$ 球,分别记为MHS@C-0.45、MHS@C-0.6和MHS@C-0.3。

### 1.2 理化性能测试

使用X射线衍射仪(XRD)测试样品晶体结构;采用SU8020扫描电子显微镜(SEM)和JEM-2010透射电子显微镜(TEM)表征样品形貌和微观结构;采用Thermo escalab 250Xi X射线光电子能谱仪测试样品表面元素成分。

### 1.3 电化学性能测试

首先按质量比8:1:1计算和称取活性物质、导电材料、黏结剂,搅拌5 min后加入一定量去离子水并搅拌均匀,得到黏度合适的浆料,用刮刀将浆料涂覆在铜箔上,真空干燥箱干燥过夜后降至室温,再使用冲片机冲成直径10 mm的圆片,称重、待用。

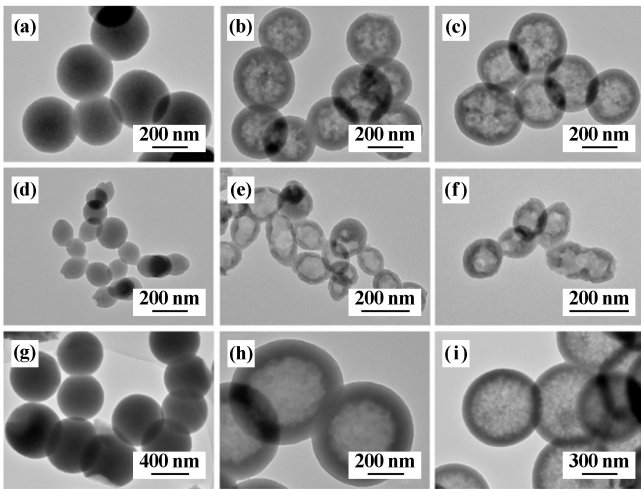
扣式电池组装及测试:2032型扣电装配使用金属锂片为对电极,隔膜采用Celgard 2400,电解液使用1 mol/L的六氟磷酸锂/(碳酸乙烯酯+碳酸二乙酯)/氟代碳酸乙烯酯有机溶液。组装好的扣式电池封口并静置12 h后进行电化学性能测试。采用深圳新威尔的Neware BTS-9000电池测试系统进行恒流充放电测试,半电池充放电电压范围0.01~3 V,测试温度25 °C。采用上海辰华的CHI760E电化学工作站测试电池循环伏安(CV)和交流阻抗谱(EIS),CV测试电压范围为0.01~3 V,扫描速度0.2 mV/s,EIS测试频率0.01 Hz~100 kHz,振幅5 mV。将循环一定次数后的扣式电池在手套箱中拆解,取出后的极片采用DMC多次清洗,干燥后用于测试表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳包覆空心硅氧化物的形貌表征

通过透射电镜观察不同产物的形貌演变,如图1所示。从图1可以发现:乙醇与水体积比1:11时,在合成的3个不同阶段,纳米球的粒度基本在300 nm左右,在热水中进行自发自转变后在纳米球内部形成一定空腔,盐酸处理后内部空腔更明显,MHS-0.45内部可以看到明显的发射状空隙,这是除去造孔剂CTAB后留下的;乙醇与水体积比37:123时,纳米球变小了,粒度在100 nm左右,同时球形度降低,形貌呈椭圆形,空心球外壁变薄;乙醇与水体积比3:5时,制备的材料粒径增大到600 nm左右,内部空腔和发射状结构仍然

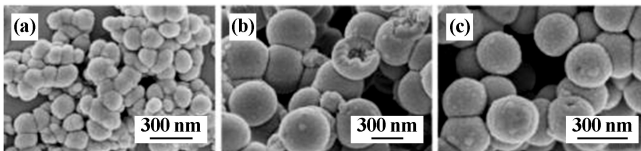
存在,但空心介孔纳米二氧化硅球外壁增厚。可见,改变乙醇与水体积比能够调控纳米球的形貌、粒度和空心纳米二氧化硅球的壁厚。



(a) S-0.45; (b) HS-0.45; (c) MHS-0.45; (d) S-0.3; (e) HS-0.3; (f) MHS-0.3; (g) S-0.6; (h) HS-0.6; (i) MHS-0.6

图 1 产物透射电镜图

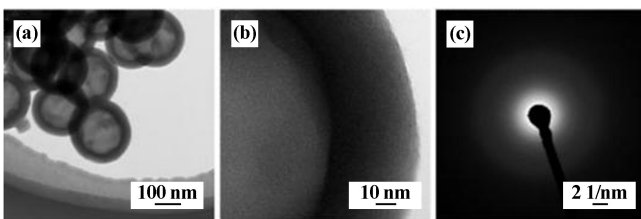
碳包覆后样品的 SEM 图见图 2。可以发现,碳包覆前后样品形貌变化不大,碳包覆后 MHS@C-0.3 样品团聚更严重。



(a) MHS@C-0.3; (b) MHS@C-0.6; (c) MHS@C-0.45

图 2 碳包覆后样品 SEM 照片

图 3 为 MHS@C-0.45 的低倍及高分辨透射电镜照片。可以明显看到, MHS@C-0.45 内部有较大的空腔, 包覆碳前后粒度变化较小, 内部较大的空腔能为充放电过程中体积变化提供缓冲空间; 中间层硅氧化物与外层碳壳间界面不明显, 也未发现明显的晶格条纹, 表明外层碳壳和硅氧化物为无定形态。

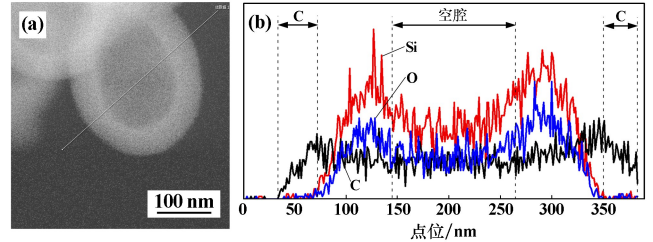


(a) TEM; (b) HRTEM; (c) 衍射图谱

图 3 MHS@C-0.45 低倍及高分辨透射电镜图

为了进一步明确碳壳厚度和分布情况, 对样品

MHS@C-0.45 进行了 EDS 线扫和面扫能谱测试, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看到, 线扫能谱曲线呈“凹”字形, 硅和氧在两端分布多而中间分布少, 分布在两端、以碳为主的区域中硅、氧含量很低, 表明这部分区域为外层碳壳; 此外, 内部碳元素含量虽然较低, 但沿着线扫轨迹都有分布, 表明空腔内部也存在少量碳, 这部分碳的存在可以提高材料导电性。



(a) STEM; (b) EDS 线扫图

图 4 MHS@C-0.45 的 STEM 及 EDS 线扫图

结果表明, MHS@C-0.45 纳米球从内到外结构依次为空腔、硅氧化物和碳壳。

## 2.2 碳包覆介孔空心 SiO<sub>x</sub> 的理化性能表征

样品 MHS@C 的 XRD 表征结果如图 5 所示。不同乙醇与水体积比所得样品在 15°~30° 区域均呈现一个大的漫包峰, 说明硅氧化物、外层碳及整个样品均为无定形态。

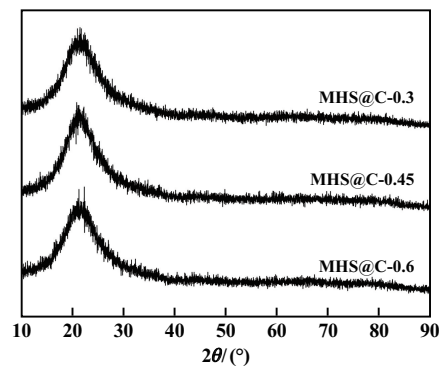
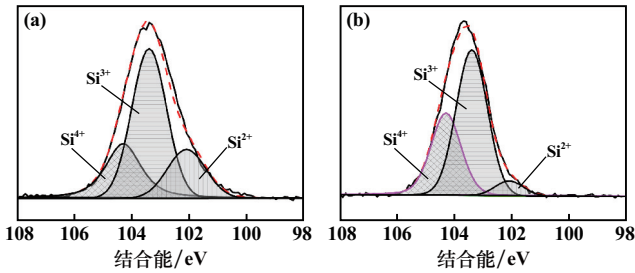


图 5 MHS@C 的 XRD 图谱

对 MHS@C-0.45 样品进行了 XPS 测试, 刻蚀前 Si2p 的高分辨图谱如图 6(a) 所示。Si2p 具有 3 种不同价态的硅, Si<sup>4+</sup> 位于 104.3 eV, Si<sup>3+</sup> 位于 103.4 eV, Si<sup>2+</sup> 位于 102.1 eV, 所占比例分别为 34.7%、59.4% 及 5.9%, 根据各价态 Si 所占比例得到硅的平均化合价为 3.29, 进一步计算得到 SiO<sub>x</sub> 中的 x 值为 1.64。鉴于 XPS 仅能分析材料表面的化学信息, 为了进一步研究材料内部硅氧化物的还原状态, 用 Ar<sup>+</sup> 刻蚀样品表面 20 nm 后, 再用 XPS 表征刻蚀后的样品表面化学信息, 结果如图 6(b) 所示。刻蚀后 Si<sup>2+</sup>、Si<sup>3+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 的比例分别为

19.6%、54.3%和26.1%，得出硅的平均化合价为3.06，说明材料内部二氧化硅也被成功还原为 $\text{SiO}_x$ 。



(a) 刻蚀前; (b) 刻蚀后

图6 MHS@C-0.45 刻蚀前后的 Si2p 图谱

测试了 MHS@C-0.45 的等温吸脱附曲线,测得其比表面积为  $976 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔隙体积为  $0.589 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒径为  $2.62 \text{ nm}$ ,表明 MHS@C-0.45 样品中存在介孔。

### 2.3 碳包覆空心硅氧化物的电化学性能

用 MHS@C-0.45 电极组装的扣式电池循环伏安曲线如图7所示。第1个负扫过程中,在  $1.6 \sim 1.2 \text{ V}$  出现的还原峰对应锂和硅氧化物之间的不可逆反应,同时生成锂硅酸盐、硅和氧化锂<sup>[12]</sup>。此外, $0.7 \text{ V}$  附近出现了一个较宽的峰,但在后面的循环中消失了,主要是由于电解质分解并形成了 SEI 膜<sup>[13]</sup>;  $0.01 \text{ V}$  附近的还原峰是 Si 和 Li 发生合金化反应所致。正扫过程中, $1.3 \text{ V}$  附近出现了一个氧化峰,是由于  $\text{Li}^+$  从锂硅合金中脱出。随着循环次数增加,曲线重合度更好,说明 MHS@C-0.45 的脱嵌锂过程可逆性较好。

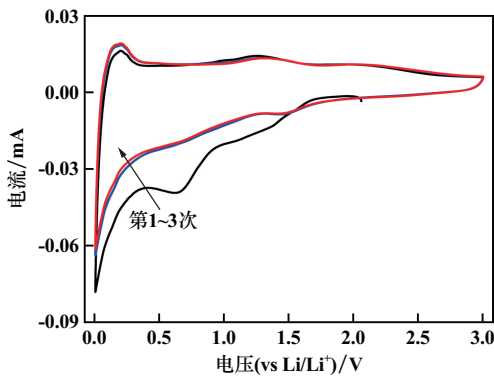


图7 MHS@C-0.45 的循环伏安曲线

MHS@C-0.45 电极在  $100 \text{ mA/g}$  电流下第1次、50次、100次和200次循环时的充放电曲线如图8所示。MHS@C-0.45 的首次放电、充电比容量分别为  $1438 \text{ mAh/g}$ 、 $1040 \text{ mAh/g}$ ,首次库仑效率为  $72.3\%$ ,高于文献<sup>[12,14]</sup>报道的数值。首次循环不可逆容量为  $398 \text{ mAh/g}$ ,主要是由于首次脱嵌锂过程中锂硅酸盐、氧化锂以及 SEI 膜的形成<sup>[15-16]</sup>。忽略第1次的活化过程,

MHS@C-0.45 在第50次、100次和200次循环的充电比容量没有出现大幅度衰减,说明其循环稳定性较好。

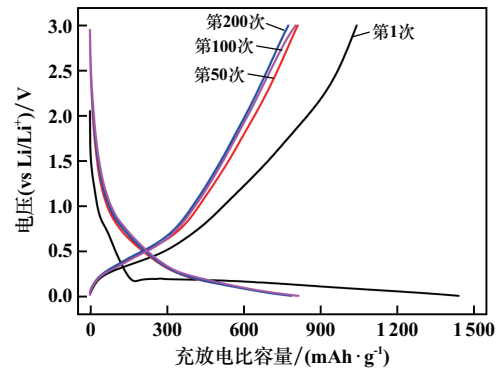


图8 MHS@C-0.45 不同循环次数代表性充放电曲线

图9为不同 MHS@C 样品首次充放电曲线。图中曲线形状基本一致,说明各样品具有相似的充放电机理;MHS@C-0.45 样品首次库仑效率为  $72.3\%$ ,远高于 MHS@C-0.3 和 MHS@C-0.6 样品的首次库仑效率 ( $61.3\%$ 和  $43.7\%$ )。

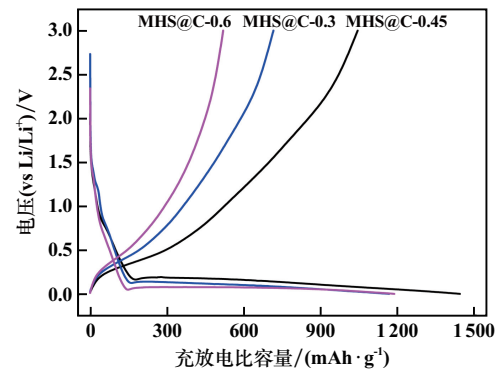


图9 不同 MHS@C 样品首次充放电曲线

图10为 MHS@C 电极在不同电流密度下的循环性能。可以看到,电流密度  $100 \text{ mA/g}$  时,前50次容量衰减较快,50次后容量相对稳定,200次循环后,MHS@C-0.45、MHS@C-0.3、MHS@C-0.6 可逆比容量分别为  $813 \text{ mAh/g}$ 、 $630 \text{ mAh/g}$ 、 $406 \text{ mAh/g}$ 。在电流密度  $100 \text{ mA/g}$  下活化2次后电流密度增加到  $200 \text{ mA/g}$  进行充放电,MHS@C-0.45、MHS@C-0.3、MHS@C-0.6 在  $200 \text{ mA/g}$  时的首次充电/放电比容量分别为  $897/858 \text{ mAh/g}$ 、 $705/666 \text{ mAh/g}$ 、 $522/462 \text{ mAh/g}$ ,循环450次后充/放电比容量分别为  $798/788 \text{ mAh/g}$ 、 $472/469 \text{ mAh/g}$ 、 $400/398 \text{ mAh/g}$ 。对比发现,3种材料中 MHS@C-0.45 可逆容量最高。进一步提高电流密度到  $500 \text{ mA/g}$ ,循环1200次后,MHS@C-0.45 充电、放电比容量分别为  $706 \text{ mAh/g}$ 、 $704 \text{ mAh/g}$ ,容量保持率为  $82\%$ ,每次容量衰减率为

0.015%,同时库仑效率接近100%,优于MHS@C-0.3和MHS@C-0.6。

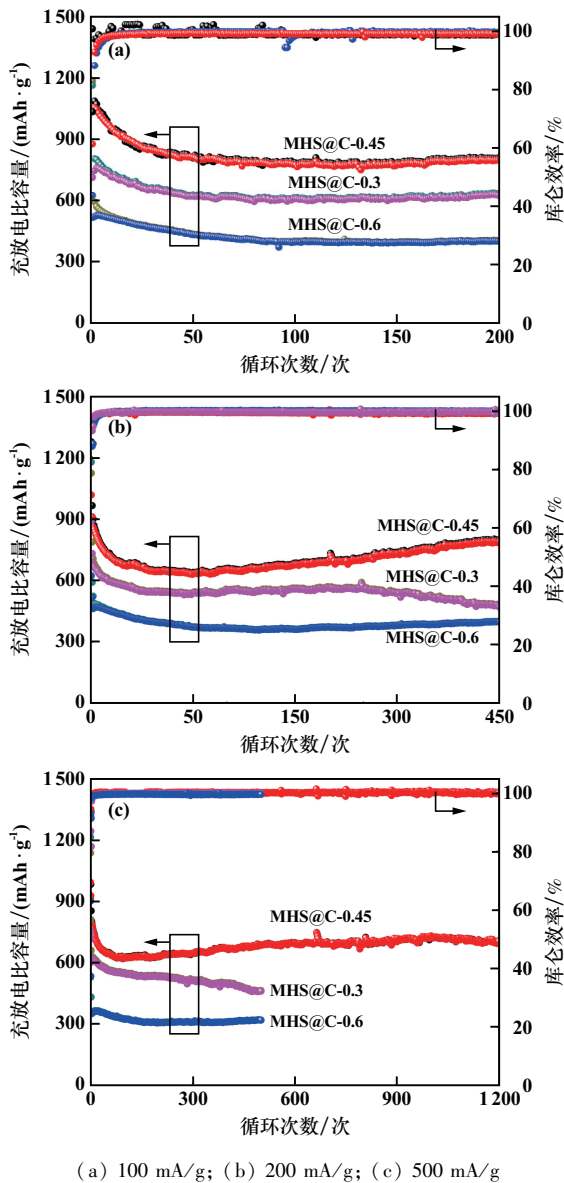


图10 MHS@C材料循环性能

MHS@C-0.45具有更好的循环稳定性,这得益于材料内部的空心、介孔结构为体积变化提供了足够的缓冲空间,应力得到有效释放,外层包覆的碳壳可提高其导电性,同时也为体积变化提供了缓冲界面。

图11为MHS@C-0.45在电流密度200 mA/g循环450次后的透射电镜图。从图11可以看到,MHS@C-0.45纳米颗粒结构保持完整,内部空腔依稀可见,放射状的介孔结构依然存在。从循环后的MHS@C-0.45高分辨透射电镜图来看,外层SEI膜厚度10 nm左右,有效保护了材料结构的完整,另外内部空隙也为充放电过程中的体积变化提供了充足的空间。

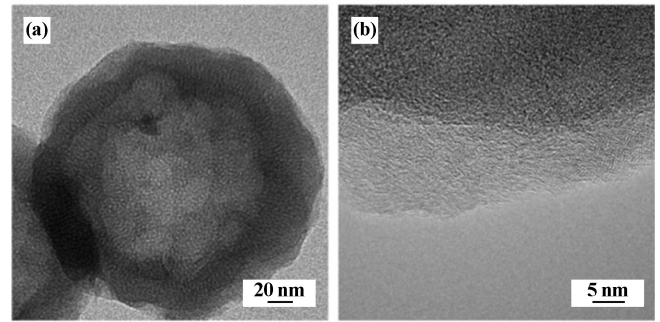


图11 MHS@C-0.45循环450次后的透射电镜图

### 3 结 论

以正硅酸四乙酯为硅源、十六烷基三甲基溴化铵为造孔剂,采用改进的Stöber法及碳热还原法合成了碳包覆的空心 $\text{SiO}_x$ 纳米材料。结果表明:乙醇与水体积比变化对 $\text{SiO}_x$ 纳米球粒度、形貌及性能有重要影响;乙醇与水体积比小,材料球形度差,呈椭圆形;乙醇与水体积比增大,纳米材料尺寸增加;乙醇与水体积比0.45时所得 $\text{SiO}_x$ 纳米球粒径300 nm左右,以该纳米球组装的扣式电池在电流密度100 mA/g下循环200次后可逆容量为813 mAh/g,在500 mA/g下循环1200次后可逆容量为704 mAh/g,容量保持率为82%,每次容量衰减率仅0.015%。

#### 参考文献:

- [1] CANO Z P, BANHAM D, YE S, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(4): 279-289.
- [2] 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.
- [3] LI Z L, ZHAO H L, LV P P, et al. Watermelon-like structured  $\text{SiO}_x$ - $\text{TiO}_2$ @C nanocomposite as a high-performance lithium-ion battery anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(31): 1605711.
- [4] YU Q, GE P, LIU Z, et al. Ultrafine  $\text{SiO}_x$ /C nanospheres and their pomegranate-like assemblies for high-performance lithium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(30): 14903-14909.
- [5] LI G, LI J Y, YUE F S, et al. Reducing the volume deformation of high capacity  $\text{SiO}_x$ /G/C anode toward industrial application in high energy density lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 485-492.
- [6] GAO C H, ZHAO H L, WANG J, et al. Self-assembly of hierarchical silicon suboxide nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped carbon as high performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(4): A574-A581.
- [7] LI M, ZENG Y, REN Y, et al. Fabrication and lithium storage performance of sugar apple-shaped  $\text{SiO}_x$ @C nanocomposite spheres[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 53-61.

(下转第80页)

- [7] 朱永明,任雪峰,李宁. 无机固态锂离子电解质的研究进展[J]. 化学通报, 2010(12):1073-1079.
- [8] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility[J]. *Angewandte Chemie*, 2008,120(4):767-770.
- [9] 韩啸,张成镭,吴华龙,等. 锂离子电池的工作原理与关键材料[J]. 金属功能材料, 2021,28(2):37-58.
- [10] 吴力平.  $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$  及  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$  硫化物电解质的制备及应用研究[D]. 宁波:中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2023.
- [11] 吕璐,周雷,杨乐,等. 高离子电导率硫化物固态电解质的空气稳定性研究进展[J]. 中国科学:化学, 2020,50(9):1031-1044.
- [12] 黄晓,吴林斌,黄祯,等. 锂离子固体电解质研究中的电化学测试方法[J]. 储能科学与技术, 2020,9(2):479.
- [13] CHENG B, ZHENG Z J, YIN X. Recent progress on the air-stable battery materials for solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Science*, 2024,11(6):2307726.
- [14] TAN D H, WU E A, NGUYEN H, et al. Elucidating reversible electrochemical redox of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  solid electrolyte[J]. *ACS Energy Letters*, 2019,4(10):2418-2427.
- [15] HAN F, ZHU Y, HE X, et al. Electrochemical stability of  $\text{Li}_{10}\text{-GeP}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016,6(8):1501590.

引用本文: 陶博文,鞠博伟,涂飞跃. 硫化物固态电解质  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  的固相合成及性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):75-80.

(上接第71页)

- [8] SUN S, HE D, LI P, et al. Improved adhesion of cross-linked binder and  $\text{SiO}_2$ -coating enhances structural and cyclic stability of silicon electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020,454:227907.
- [9] HE D L, LI P, WANG W, et al. Collaborative design of hollow nanocubes, in situ cross-linked binder, and amorphous void@ $\text{SiO}_x$ @C as a three-pronged strategy for ultrastable lithium storage[J]. *Small*, 2019,16(5):1905736.
- [10] CAO X, CUAN X, Massé R C, et al. A three layer design with mesoporous silica encapsulated by a carbon core and shell for high energy lithium ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(45):22739-22749.
- [11] LI M, YU Y, LI J, et al. Fabrication of graphene nanoplatelets-supported  $\text{SiO}_x$ -disordered carbon composite and its application in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015,293:976-982.
- [12] LIU Z, ZHAO Y, HE R, et al. Yolk@Shell  $\text{SiO}/\text{C}$  microspheres with semi-graphitic carbon coating on the exterior and interior surfaces for durable lithium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2019,19:299-305.
- [13] MENG X F, XU Y L, SUN X F, et al. Graphene oxide sheets-induced growth of nanostructured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for a high-performance anode material of lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(24):12938-12946.
- [14] TANG C, LIU Y, XU C, et al. Ultrafine nickel-nanoparticle-enabled  $\text{SiO}_2$  hierarchical hollow spheres for high-performance lithium storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018,28(3):1704561.
- [15] HOVINGTON P, DONTIGNY M, GUERFI A, et al. In situ scanning electron microscope study and microstructural evolution of nano silicon anode for high energy Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014,248:457-464.
- [16] ZHONG H, ZHAN H, ZHOU Y H. Synthesis of nanosized mesoporous silicon by magnesium-thermal method used as anode material for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014,262:10-14.

引用本文: 何冬林,孙森,李平,等. 碳包覆空心硅氧化物负极材料的制备及性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):67-71.

(上接第74页)

### 参考文献:

- [1] 余科森. 低分子蛋白对超薄锂电铜箔性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022,41(23):1676-1679.
- [2] 蔡元兴,孙齐磊. 电镀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社, 2014.
- [3] 程庆,李宁,潘钦敏,等. 电解铜箔添加剂的研究进展及应用现状[J]. 电镀与精饰, 2022,44(12):69-79.
- [4] 孙玥,刘玲玲,李鑫泉,等. 添加剂对电解铜箔作用机理及作用效果的研究进展[J]. 化工进展, 2021,40(11):5861-5874.
- [5] 袁智斌. 锂电池用8微米超薄双面光电解铜箔工艺研究[D]. 南昌:南昌大学, 2014.
- [6] WANG Fuliang, ZHOU Kang, ZHANG Qinglong, et al. Effect of molecular weight and concentration of polyethylene glycol on through silicon via filling by copper[J]. *Microelectronic Engineering*, 2019, 215:111003.
- [7] 方军. 铜箔及电解铜板直接轧制铜带的研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.

引用本文: 姬琳,樊斌锋,王庆福,等. 聚醚类添加剂在  $5\ \mu\text{m}$  极薄电解铜箔制备中的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):72-74.