

# 应用镁金属化学还原法制备多孔 Si/Si-O-C 负极材料机理研究\*

郑春满, 刘相, 谢凯, 韩喻

(国防科技大学 航天科学与工程学院, 湖南长沙 410073)

**摘要:**以二乙烯基苯和聚硅氧烷为原料经先驱体转化法制备 Si-O-C 材料,利用镁金属在惰性气氛保护下高温还原制备多孔的 Si/Si-O-C 负极材料。利用 X 射线衍射、能谱分析、元素分析和场发射扫描电镜分析多孔 Si/Si-O-C 负极材料的组成、结构、形貌,从而研究利用镁金属化学还原法制备多孔 Si/Si-O-C 负极材料的机理。结果表明,镁金属在还原过程中生成 MgO 和 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 等产物,经 HCl 洗涤后可形成多孔的 Si/Si-O-C 负极材料。Si/Si-O-C 材料中的单质硅分布于多孔的 Si-O-C 相中,一定程度上可缓解 Si 在循环过程中产生的体积效应。利用镁金属还原 Si-O-C 材料制备多孔 Si/Si-O-C 材料是一种可行的制备方法。

**关键词:** Si/Si-O-C 负极材料; 镁金属; 还原; 机理

**中图分类号:** TM912.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2486(2016)03-107-05

## Mechanism of porous Si/Si-O-C anode material prepared by chemical reduction with magnesium

ZHENG Chunman, LIU Xiang, XIE Kai, HAN Yu

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Si-O-C material was prepared by a polymer-derived method using copolymer of phenyl-substituted polysiloxane and divinylbenzene as raw materials. The porous Si/Si-O-C anode material was prepared with the chemical reduction of Si-O-C material by magnesium at high temperature under argon atmosphere. The composition, structure, morphology, and formation process of porous Si/Si-O-C anode material were investigated by X-ray diffraction, energy spectrum analysis, elemental analysis and field emission scanning electron microscope. The electrochemical properties of the material were characterized by using the electrochemical test instrument. The research results show that the magnesium will react with oxygen of Si-O-C material and turn into MgO and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> during the reduction process. When washed with HCl, MgO and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> react with HCl and turn into MgCl<sub>2</sub>, which can dissolve in the solution. Then, the porous Si/Si-O-C anode materials are formed. The silicon distribute in the porous Si-O-C material, which can improve the cycle performance of silicon. It can confirm that the material prepared by using magnesium reduction method is a potential material for the lithium-ion battery.

**Key words:** Si/Si-O-C anode material; magnesium; reduction; mechanism

碳素类材料因具有低且平稳的工作电压、良好的循环性能和高安全性等优点而成为目前商业化锂离子电池中最常用的负极材料<sup>[1-2]</sup>。然而石墨类碳材料的理论比容量仅为 372 mAh · g<sup>-1</sup>,因此,为满足锂离子电池高比能量和高比功率的要求,需要探索新型的负极材料<sup>[3-5]</sup>。

硅材料是已知其他材料中具有最高比容量(4200 mAh · g<sup>-1</sup>)的新型负极材料,但是在锂离子嵌入后体积膨胀(360% ~ 400%),结构容易坍塌,从集流体上脱落从而导致较大的不可逆容量<sup>[6-7]</sup>。针对这一问题,国内外学者开展了大量的研究,如纳米化<sup>[8-11]</sup>、薄膜化<sup>[12-16]</sup>、复合

化<sup>[17-21]</sup>等。在上述的解决办法中,通过高温裂解先驱体制备含硅的硅氧碳化物 Si-O-C 复合负极材料是一条行之有效的方法,在这一方面已进行了大量的研究工作,发现 Si-O-C 复合负极材料具有较高的可逆容量和较好的循环性能<sup>[22-26]</sup>。通过改变先驱体的组成和结构,或者通过一定工艺条件可控制 Si-O-C 复合负极材料中生成单质硅,即制备出 Si/Si-O-C 负极材料<sup>[23-24]</sup>。这种材料既具有硅材料容量高的优点,又具有 Si-O-C 负极材料循环性能好的特点,因此是一种潜在的锂离子电池负极材料。但是,目前国内外对于 Si/Si-O-C 负极材料方面的研究报道较少。

\* 收稿日期:2015-03-30

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(10JJ4045);国防科技大学校预研基金资助项目(JC08-01-06)

作者简介:郑春满(1976—),男,山东平度人,副教授,博士,E-mail:zhengchunman@hotmail.com

## 1 实验

### 1.1 Si/Si-O-C 负极材料的制备

将二乙烯基苯(99.9%,上海博景化工有限公司)和聚硅氧烷(工业纯,江西星火化工厂)按照质量比 1:1 混合,加入质量分数为  $1 \times 10^6$  的氯铂酸(99.999%,Alfa Aesar)后在空气中交联 24 h,然后在氢气气氛下( $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )以  $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率升至  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  后保温 1 h,得到含有一定自由碳的 Si-O-C 材料。

将 Si-O-C 材料在马弗炉中于  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下氧化处理一定时间以除去自由碳,然后在手套箱中(氩气气氛)将过量的金属 Mg(99.8%,Alfa Aesar)和 Si-O-C 材料装入方形密闭的钢材料模具中,置于马弗炉中以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率升至  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  后保温 2 h,冷却至室温后,将所得材料用盐酸处理得到 Si/Si-O-C 负极材料。

### 1.2 Si/Si-O-C 负极极片的制备

按质量比 80:10:10 依次称取 Si/Si-O-C 材料、聚偏氟乙烯(PolyVinylidene Fluoride, PVDF)黏结剂和导电乙炔炭黑,将 PVDF 黏结剂溶于氮甲基吡咯烷酮中配成溶液,将溶液、Si/Si-O-C 材料和乙炔炭黑在玛瑙罐中球磨 1 h 后得到电极浆料。然后用刮涂器将电极浆料均匀刮涂于铜箔上,在  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥 12 h 制成电池极片。用打孔器将极片裁成直径 20 mm 的圆片,精确称量,于  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中烘干备用。

### 1.3 测试与表征

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测试样品中硅元素的含量;采用 C/S 仪器测定样品中碳元素,在高温氧气气氛中灼烧样品,对产生的  $\text{CO}_2$  进行定量分析;采用 TC-436 型 N/O 分析仪测定样品中的氧,将氧转化成二氧化碳,通过分析  $\text{CO}_2$  的量计算原料中氧含量;采用日本 HITACHI S4800 场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)观察样品形貌,样品表面镀金,加速电压为 20 kV,能谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)分析样品表面不镀金;采用德国 Bruker D8 Advanced X 射线衍射仪,以 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线为光源进行样品 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析,  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 70^\circ$ ;以 Si/Si-O-C 极片为工作电极,金属锂为对电极,采用 LAND CT2001A 型多通道充放电测试仪测试材料电化学性能,电压范围 0~3 V,电流密度  $18.6 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ,测试温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔 Si/Si-O-C 的电化学性能

图 1 是多孔 Si/Si-O-C 负极材料的充放电曲线。其中,测试电流密度  $18.6 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于模拟电池以锂片为对电极,放电曲线对应于锂离子和 Si/Si-O-C 复合负极材料合金化过程,放电容量对应锂离子合金化的容量;充电曲线对应于锂离子脱出过程,充电容量对应可逆脱出的锂离子的容量。放电容量和充电容量的差值则对应了锂离子的损失,即锂离子反应的不可逆容量。

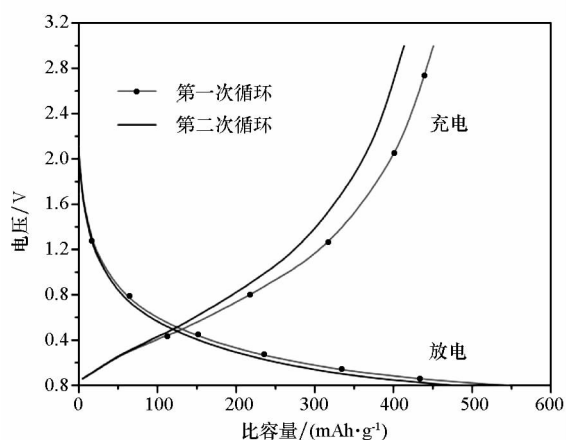


图 1 多孔 Si/Si-O-C 负极材料的充放电曲线

Fig. 1 Charge and discharge curve of porous Si/Si-O-C anode material

从图 1 可以看出,多孔 Si/Si-O-C 负极材料的首次和第二次放电容量分别为  $547.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $487.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次和第二次充电容量分别为  $450.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $422.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次和第二次的库伦效率分别为 82.3%, 86.8%,多孔 Si/Si-O-C 负极材料具有较高的库伦效率。根据后续组成与结构分析, Si/Si-O-C 材料由 Si-O-C 结构、单质 Si 以及少量的  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  等组成,结合相关文献[25-26], Si/Si-O-C 材料的可逆容量应该与 Si-O-C 结构和单质 Si 相关,而不可逆容量可能来自 Si-O-C 体系中 O 的贡献。

图 2 是多孔 Si/Si-O-C 负极材料的循环性能曲线。从图 2 可以看出,在首次循环中, Si/Si-O-C 复合材料的嵌锂容量为  $547.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次可逆容量为  $450.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从第三个循环开始,多孔 Si/Si-O-C 负极材料的可逆容量稳定在  $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右,其库伦效率在 94% 左右,材料具有较好的循环性能,后续的研究表明这与 Si/Si-O-C 负极材料的结构密不可分,即单质硅分布于多孔的 Si-O-C 相中,一定程度上可缓解 Si 在

循环过程中产生的体积效应。

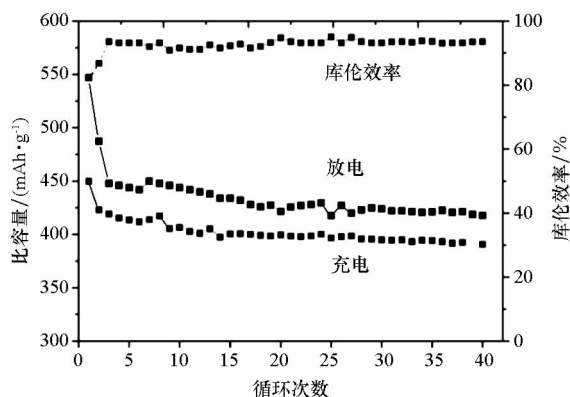
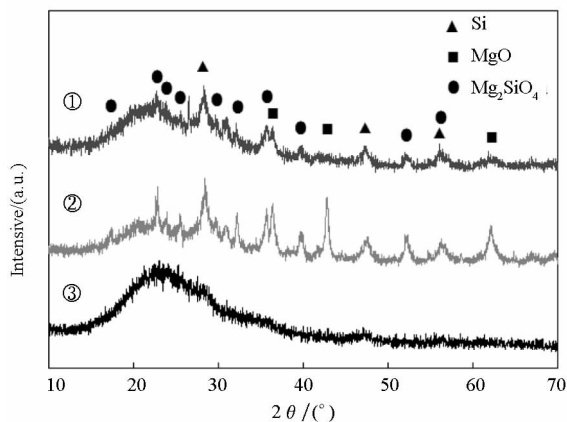


图2 多孔 Si/Si-O-C 负极材料的循环性能  
Fig.2 Cycle properties of porous Si/Si-O-C anode material

### 2.2 多孔 Si/Si-O-C 负极材料的组成、结构与形貌

为研究多孔 Si/Si-O-C 负极材料形成机理,采用 XRD, EDX 和 FE-SEM 对材料及中间产物组成、结构、形貌进行分析。

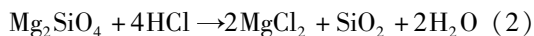
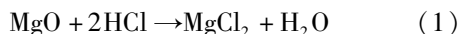
图3是 Si-O-C 材料、镁金属还原后 Si-O-C 材料和 Si/Si-O-C 负极材料的 XRD 谱图。从图3可以看出, Si-O-C 材料为无定型的结构。经镁金属还原后,产物在  $2\theta$  为  $28.4^\circ$ ,  $47.3^\circ$  和  $56.1^\circ$  处出现了分别对应于(111)、(220)和(311)面的 Si 的衍射峰,在  $2\theta$  为  $36.9^\circ$ ,  $42.9^\circ$  和  $62.3^\circ$  处出现了对应于 MgO 的衍射峰,在  $2\theta$  为  $22.9^\circ$ ,  $25.5^\circ$ ,  $29.7^\circ$ ,  $32.4^\circ$ ,  $36.5^\circ$ ,  $39.7^\circ$ ,  $52.6^\circ$  和  $56.1^\circ$  处出现了对应于  $Mg_2SiO_4$  的衍射峰,表明材料中除生成单质 Si 外,还生成 MgO 和  $Mg_2SiO_4$  等。



① Si-O-C 材料;② 镁金属还原后 Si-O-C 材料;  
③ Si/Si-O-C 负极材料

图3 XRD 谱图  
Fig.3 XRD patterns

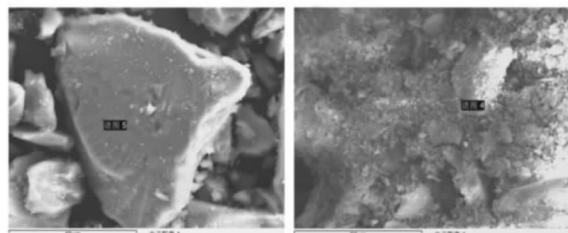
于单质 Si 的衍射峰依旧存在,而对应于 MgO 的衍射峰已经完全消失,对应于  $Mg_2SiO_4$  的衍射峰大部分消失或者减弱。这是因为 MgO 和  $Mg_2SiO_4$  与 HCl 反应发生了如式(1)、式(2)所示的反应,材料中镁金属的含量大大减少,后续 EDX 分析证明了这一反应。



为进一步表征材料的组成,采用化学分析和 EDX 方法对 Si-O-C 材料、镁金属还原后 Si-O-C 材料和 Si/Si-O-C 负极材料进行测试。表1是 Si-O-C 材料及其空气中氧化后产物的元素含量,图4是镁金属还原后 Si-O-C 材料和 Si/Si-O-C 负极材料的 EDX 图。

表1 Si-O-C 材料及其空气中氧化后产物的元素含量  
Tab.1 Element content of Si-O-C material and product heat-treated in air

材料	元素质量百分比/%		
	Si	C	O
Si-O-C	30.4	42.1	27.5
Si-O-C(空气中热处理后)	37.6	28.4	34



元素	质量百分比/%	原子数百分比/%	元素	质量百分比/%	原子数百分比/%
C	27.25	40.91	C	16.66	26.27
O	19.52	22.00	O	33.78	39.98
Mg	29.26	21.70	Mg	3.34	2.60
Si	23.96	15.38	Si	46.22	31.16

(a) 镁金属还原后 Si-O-C 材料 (b) Si/Si-O-C 负极材料  
(a) Si-O-C reduced with Mg (b) Si/Si-O-C anode material

图4 EDX 分析  
Fig.4 EDX analysis

从表1和图4可以看出, Si-O-C 材料中的碳含量较高,根据前述研究<sup>[22, 25]</sup>,材料中碳部分以自由碳形式存在,部分以 Si-O-C 结构存在。将 Si-O-C 材料于  $800^\circ C$  下氧化处理一定时间后,以自由碳形式存在的碳元素被氧化除掉,碳含量大

将还原产物用 HCl 洗涤后,其 XRD 谱图对应

大降低,氧元素和硅元素的含量增加。将氧化后的 Si-O-C 材料采用金属镁还原后,材料中的镁含量占 29.26%,而其他三种元素的含量均有所下降。与还原产物相比,Si/Si-O-C 材料中的镁元素含量大大降低,仅为 3.34%,而硅元素含量则几乎是原来的 2 倍。

图 5 是 Si-O-C 材料、镁金属还原后 Si-O-C 材料和 Si/Si-O-C 负极材料的 SEM 图。从图 5(a) 可以看出, Si-O-C 材料为致密、粒径较大块体,这是因为二乙烯基苯和聚硅氧烷经过交联后形成空间网络结构,交联产物在高温热分解过程中从高分子逐渐转变为无机物,且体积不断收缩,从而形成致密、尺寸较大块体<sup>[25-26]</sup>。与 Si-O-C 材料相比, Si-O-C 材料在 800 °C 下氧化处理后由镁金属还原所得产物的粒径尺寸大大减小,且致密程度有所降低,如图 5(b) 所示。将还原产物利用 HCl 洗涤后得 Si/Si-O-C 材料,如图 5(c) 所示,其大块颗粒的表面形成大量孔洞,其颗粒尺寸在 50 nm ~ 100 nm 之间,这是因为还原产物 MgO 和 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 与 HCl 反应生成可溶性 MgCl<sub>2</sub> 所致。

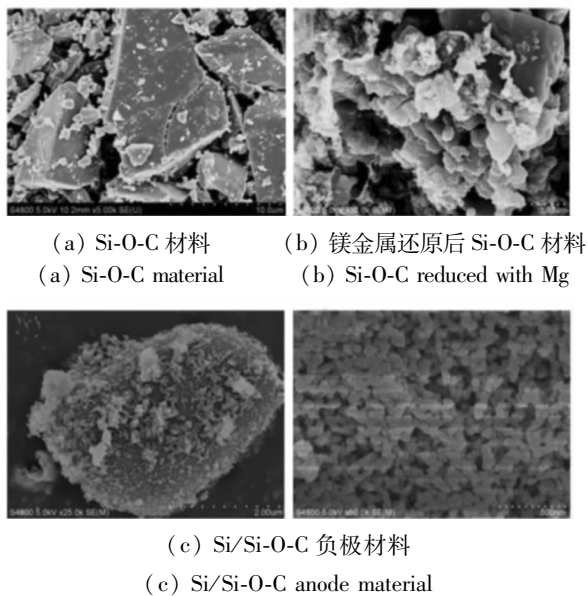


图 5 SEM 图

Fig. 5 SEM photograph

### 2.3 多孔 Si/Si-O-C 负极材料生成过程

综合前述分析,多孔 Si/Si-O-C 负极材料的生成过程如图 6 所示,可分为如下 3 个步骤。

**步骤 1:** 二乙烯基苯和聚硅氧烷在催化剂氯铂酸作用下形成交联网络结构,如图 6 中的②所示;这一交联网络结构在氢气气氛下逐渐完成从有机物向无机物的转变,形成粒径大小不一、含有大量自由碳的块体,如图 6 中的③所示。

**步骤 2:** 将 Si-O-C 材料在马弗炉中于 800 °C 下氧化处理,以自由碳形式存在的碳被氧化除掉,并在惰性气氛中与过量的金属反应后,形成大量的 MgO 和 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,材料的粒径逐渐减小,如图 6 中的④所示。

**步骤 3:** 将还原后产物经 HCl 溶液处理后,材料中 MgO 完全与 HCl 反应生成可溶的 MgCl<sub>2</sub>,大部分 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 与 HCl 反应生成可溶的 MgCl<sub>2</sub>,材料中形成大量孔洞,如图 6 中的⑤所示。同时,材料中生成了有一定数量单质硅,碳元素主要以 Si-O-C 结构存在,氧元素除 Si-O-C 结构存在外,一小部分以 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 形式存在。

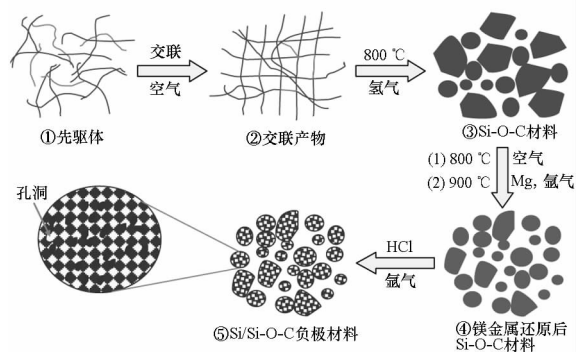


图 6 多孔 Si/Si-O-C 负极材料的生成过程示意图

Fig. 6 Formation process of porous Si/Si-O-C anode material

结合前述的电化学性能分析,这种多孔的 Si/Si-O-C 材料预计可兼具硅材料容量高和 Si-O-C 负极材料循环性能好的优点。

### 3 结论

以二乙烯基苯和聚硅氧烷为原料经先驱体转化法制备了 Si-O-C 材料,利用镁金属在惰性气氛保护下高温还原制备了多孔的 Si/Si-O-C 负极材料。Si/Si-O-C 负极材料的首次放电与充电容量为 547.2 mAh · g<sup>-1</sup> 和 450.7 mAh · g<sup>-1</sup>,第二次放电与充电容量为 487.4 mAh · g<sup>-1</sup> 和 422.9 mAh · g<sup>-1</sup>,库伦效率分别为 82.3% 和 86.8%,材料具有较好的循环性能。镁金属在还原过程中与 Si-O-C 材料中的氧反应生成 MgO 和 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 等产物,MgO 和 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 等在洗涤过程中可与 HCl 反应溶解于溶液中,从而形成多孔的 Si/Si-O-C 负极材料。Si/Si-O-C 材料中的单质硅分布于多孔的 Si-O-C 相中,一定程度上可缓解 Si 在循环过程中产生的体积效应。利用镁金属还原 Si-O-C 材料制备多孔的高容量 Si/Si-O-C 材料是一种可行的制备方法。

## 参考文献 (References)

- [1] de las Casas C, Li W Z. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208; 74–85.
- [2] 黄乐旭, 陈远富, 李萍剑, 等. 氧化石墨制备温度对石墨烯结构及其锂离子电池性能的影响 [J]. *物理学报*, 2012, 61(15): 401–406.  
HUANG Lexu, CHEN Yuanfu, LI Pingjian, et al. Effects of preparation temperature of graphite oxide on the structure of graphite and electrochemical properties of graphite-based lithium-ion batteries [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(15): 401–406. (in Chinese)
- [3] 侯贤华, 胡社军, 李伟善, 等. Li-Sn 合金负极材料的嵌脱锂机理研究 [J]. *物理学报*, 2008, 54(4): 2374–2379.  
HOU Xianhua, HU Shejun, LI Weishan, et al. Investigation of lithiation/delithiation mechanism in lithium-tin alloys for anode materials [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 54(4): 2374–2379. (in Chinese)
- [4] Hwa Y, Park C M, Yoon S, et al. The effect of Cu addition on Ge-based composite anode for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(9): 3324–3329.
- [5] Wang C, Du G H, Stahl K, et al. Ultrathin SnO<sub>2</sub> nanosheets: oriented attachment mechanism, nonstoichiometric defects and enhanced lithium-ion battery performances [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(6): 4000–4011.
- [6] Kim H J, Seo M H, Park M H, et al. A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2010, 49(12): 2146–2149.
- [7] Si Q, Hanai K, Imanishi N, et al. Highly reversible carbon-nano-silicon composite anodes for lithium rechargeable batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 761–765.
- [8] Lee H Y, Lee S M. Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(5): 465–469.
- [9] Munao D, van Erven J W M, Valvo M, et al. Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6695–6702.
- [10] Yue L, Zhong H X, Zhang L Z. Enhanced reversible lithium storage in a nano-Si/MWCNT free-standing paper electrode prepared by a simple filtration and post sintering process [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 76(1): 326–332.
- [11] Zhou X Y, Tang J J, Yang J, et al. Silicon@carbon hollow core-shell heterostructures novel anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 663–668.
- [12] Chen L B, Xie J Y, Yu H C, et al. Si-Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(28): 8149–8153.
- [13] Usui H, Yamamoto Y, Yoshiyama K, et al. Application of electrolyte using novel ionic liquid to Si thick film anode of Li-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(8): 3911–3915.
- [14] Lv R G, Yang J, Wang J L, et al. Electrodeposited porous-microspheres Li-Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(8): 3868–3873.
- [15] Cui L F, Hu L B, Choi J W, et al. Light-weight free-standing carbon nanotube-silicon films for anodes of lithium ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3671–3678.
- [16] Li H X, Bai H M, Tao Z L, et al. Si-Y multi-layer thin films as anode materials of high-capacity lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 217: 102–107.
- [17] Kim T, Mo Y H, Nahm K S, et al. Carbon nanotubes (CNTs) as a buffer layer in silicon/CNTs composite electrodes for lithium secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1275–1281.
- [18] Lee J H, Kim W J, Kim J Y, et al. Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 353–358.
- [19] Ng S H, Wang J, Wexler D, et al. Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2006, 45(41): 6896–6899.
- [20] Lai J, Guo H J, Wang Z X, et al. Preparation and characterization of flake graphite/silicon/carbon spherical composite as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 530: 30–35.
- [21] Zhou Z B, Xu Y H, Hojamberdiev M, et al. Enhanced cycling performance of silicon/disordered carbon/carbon nanotubes composite for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 507(1): 309–311.
- [22] Liu X, Xie K, Zheng C M, et al. Si-O-C materials prepared with a sol-gel method for negative electrode of lithium battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 214: 119–123.
- [23] Liu X, Xie K, Wang J, et al. Si/Si-O-C composite anode materials exhibiting good C rate performances prepared by a sol-gel method [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 19621–19624.
- [24] Liu X, Zheng C M, Xie K. Mechanism of lithium storage in Si-O-C composite anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(24): 10667–10672.
- [25] Liu X, Zheng C M, Xie K, et al. The relationship between the electrochemical performance and the composition of Si-O-C materials prepared from a phenyl-substituted polysiloxane utilizing various processing methods [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 59: 304–309.
- [26] 刘相, 谢凯, 郑春满, 等. 不同气氛下裂解含苯环聚硅氧烷制备锂离子电池 Si-O-C 复合负极材料的电池性能研究 [J]. *物理学报*, 2011, 60(11): 711–716.  
LIU Xiang, XIE Kai, ZHENG Chunman, et al. Electrochemical property of Si-O-C composite anode materials prepared by pyrolyzing polysiloxane containing phenyl under different atmospheres [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(11): 711–716. (in Chinese)