

聚乙烯吡咯烷酮静电喷雾制备锂电池负极材料

丛振,刘昆*,董然林,薛憬,段亚文

(合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥 230000)

摘要: 硅基材料作为一种常用的负极材料,有着极高的理论比容量,却在充放电时有着极高的体积膨胀与容量衰减。为了同时兼顾硅材料的高比容量与循环稳定性,一般需要对硅基材料进行一定的加工处理。实验采用静电喷雾法制备掺入纳米硅颗粒的高分子微球,再经过高温碳化处理得到碳包覆的C/Si/SiO₂颗粒,作为锂离子电池的负极材料。在0.2 A/g电流密度下循环100圈后,材料具有644.8 mAh/g比容量与81.4%的容量保持率,在高电流密度下仍能保持稳定。碳的包覆显著降低了硅颗粒的体积膨胀,提升了硅材料的循环稳定性。

关键词: 静电喷雾技术;硅基材料;锂电池

中图分类号: TQ127.2; TM912

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0056-06

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.010

Preparation of Anode Materials for Lithium Batteries by Electrostatic Spraying of Polyvinylpyrrolidone

CONG Zhen, LIU Kun*, DONG Ranlin, XUE Jing, DUAN Yawen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000, China)

Abstract: Silicon-based materials, as commonly used anode materials, possess an extremely high theoretical specific capacity but suffer from significant volume expansion and capacity fading during charge-discharge cycles. To achieve both high specific capacity and cycling stability of silicon materials, certain processing treatments are generally required for silicon-based materials. The experiment prepared polymer microspheres doped with nanosilicon particles using the electrostatic spraying method, and then obtained carbon-coated C/Si/SiO₂ microspheres through high-temperature carbonization as the anode material for lithium-ion batteries. After 100 cycles at a current density of 0.2 A/g, the material exhibited a specific capacity of 644.8 mAh/g and a capacity retention rate of 81.4%, maintaining stability even at high current densities. The carbon coating significantly reduces the volumetric expansion of silicon particles and enhances the cycling stability of the silicon material.

Keywords: Electrostatic spraying technology; Silicon-based materials; Lithium batteries

电能因其应用范围广、传输便利、能耗低、低碳排放以及易于储存等优点,得到广泛应用^[1]。其中,锂电池(LIBs)凭借其高能量密度等优势脱颖而出^[2]。锂电池的负极材料^[3]是决定其整体容量的关键因素。早期的锂电池多采用金属锂作为负极^[4],但在实际应用中,充放电过程中易形成锂枝晶^[5],限制其进一步发展。因此,寻找新型负极材料成为一个重要的研究方向。

目前,主流的锂电池负极材料包括碳基材料^[6]和硅基材料^[7]。碳基材料具有良好的循环性能,但容量较低,这与其储锂机制密切相关。相比之下,硅单质材料^[8]拥有高达

4 200 mA/g的理论比容量,但在多次充放电循环后,比容量仅剩5%。这是由于硅在充放电过程中体积膨胀显著,导致材料破裂,同时在形成固体电解质界面膜(SEI膜)时会不可逆地消耗锂离子。为解决上述问题,科学家尝试了多种方法,发现硅的合金化^[9]、纳米化^[10]和预锂化^[11]可以有效缓解硅在充放电过程中的体积膨胀问题,从而提高能量密度。JIANG等^[12]采用脱合金化Sr改性的Al-Si共晶合金制备多孔硅负极材料。实验表明,与纯硅相比,合金化显著延长了硅的循环寿命。CHEN等^[13]将硅颗粒封装在沸石咪唑酯骨架(ZIF)构建的空心碳颗粒中,这种结构可有效

收稿日期 Submitted date 2025-03-21; 修回日期 Revised date 2025-05-01; 录用日期 Accepted date 2025-06-06

*联系人, 1615574659@qq.com

引用本文: 丛振,刘昆,董然林,等. 聚乙烯吡咯烷酮静电喷雾制备锂电池负极材料[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 56-61.

Citation: CONG Z, LIU K, DONG R L, et al. Preparation of anode materials for lithium batteries by electrostatic spraying of polyvinylpyrrolidone[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 56-61.

抵抗体积膨胀。WU等^[14]采用铝热反应和气相沉积法制备类似俄罗斯套娃结构的碳硅复合空心材料,该材料能够抵消硅的体积膨胀。然而,上述方法由于制作工艺复杂且存在环境污染等问题,难以实现大规模工业化生产。

二氧化硅(SiO_2)作为一种硅基材料^[15],其理论比容量为1 965 mAh/g,相较于硅单质材料较低,但其体积膨胀率远低于纯硅,且成本更为低廉。然而,体积膨胀问题仍限制其广泛应用。为解决这一问题,代晓雪等^[16]以氧化锌为模板、葡萄糖为碳源,制备二氧化硅@碳($\text{SiO}_2@\text{C}$)复合材料。电化学性能测试表明,在0.1 A/g的电流密度下循环50次后, $\text{SiO}_2@\text{C}$ 的放电比容量达到766.2 mAh/g。研究表明,纳米尺寸和中空结构可有效缓解体积膨胀,而碳包覆层则显著提升了导电性,从而使 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料展现出优异的电化学性能。兰晓艳等^[17]利用纤蛇纹石棉的天然纳米线结构,成功制备碳包覆二氧化硅纳米线($\text{C}/\text{SiO}_2/\text{NW}$)。结果显示,纳米线结构得以保留且碳层包覆成功。电化学测试表明, $\text{C}/\text{SiO}_2/\text{NW}$ 的初始放电容量达到1 186 mAh/g,在1 A/g的电流密度下循环100次后,可逆容量仍可达600 mAh/g。

目前,主流的改进方法仍然是制备复合材料和构建中空结构。碳复合材料^[18]在提升硅基材料的循环寿命方面具有显著优势。静电喷雾技术^[19]作为一种常见的高分子处理技术的衍生方法,在制药^[20]、生物^[21]、高分子加工^[22]、抗菌^[23]和表面处理^[24]等领域广泛应用。该技术主要通过调节喷头高度、施加电压、溶液流速等因素来控制产物的形貌和粒径^[25]。本实验中,将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和50 nm硅颗粒溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,采用静电喷雾法制备掺杂纳米硅颗粒的聚合物微球,并通过后续的碳化处理得到 $\text{C}/\text{Si}/\text{SiO}_2$ 复合颗粒,将其作为锂电池负极材料进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVP(K29-K32)、DMF,质量分数 $\geq 99\%$,上海阿拉丁生化科技有限公司;50 nm硅粉,质量分数 $\geq 90\%$,鑫铁金属材料有限公司。

1.2 仪器与设备

单通道精密注射泵,SPLab01,保定申辰泵业有限公司;高压直流电源,Lab01,天津东文高压电源有限公司;高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM),Regulus 8230,日本Hitachi公司;高分辨透射显微镜(TEM),Talos F200X G2,美国ThermoFisher公司;能量色散X射线光谱仪(EDX),SEM和TEM自带;显微共焦激光拉曼光谱仪,Raman HR Evolution,法国HORIBA JOBIN YVON公司;转靶X射线衍射仪(XRD),D/MAX2500VL/PC,日本理学公司;X射线光电子能谱仪(XPS),ESCALAB250Xi,美国Thermo Fisher公司;新威电池测试系统,BTS8.0.0,深圳市新威尔电子有限公司;电化学工作站,Chen Hua CHI 660 E,上海辰华仪

器有限公司。

1.3 样品制备

前驱体由3.0 g PVP与0.2 g纳米硅颗粒溶解于10.0 g DMF中,剧烈搅拌24 h至形成均一稳定的悬浊液,之后使用超声清洗仪超声12 h,使纳米硅颗粒均匀分散在悬浊液中。在施加电压20 kV、喷雾距离15 cm、注入速度0.1 mL/h条件下进行喷雾,制备得的前驱体在烘箱中150 °C条件下烘干12 h,在空气条件下管式炉中以0.5 °C/min升温至300 °C,保温2 h。之后在氩气条件下以5 °C/min的速率升温至1 000 °C,保温2 h。

1.4 性能测试与表征

本实验采用纽扣电池进行电池性能测试,负极材料由含质量分数80%活性材料、10%炭黑以及10%海藻酸钠的浆料制备而成,将浆料均匀涂抹于铜箔上,烘箱80 °C干燥12 h,然后进行轧制。电池在充满氩气手套箱中进行组装。电解质是碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物。将电极切割成直径为12 mm的小圆片,活性材料的负载质量为0.8~1.5 mg/cm²。硬币电池的型号是2025。在电化学工作站上测量循环伏安(CV)曲线并进行阻抗测试(EIS),恒流充放电测试在新威测试系统上进行。

2 结果与讨论

2.1 电池材料的制备与表征

PVP作为一种含氮的高分子材料,本研究首先探究其在DMF体系中不同工艺条件下静电喷雾所产生颗粒的形貌,以确定最佳实验条件。实验选取了不同的施加电压、喷雾距离和注入速度作为主要变量。图1为不同静电喷雾工艺条件下制备的PVP微球SEM照片。从图1a~图1c可以看出,在30% PVP、喷雾距离15 cm、施加电压15 kV的情况下分别采用0.1、0.2、0.3 mL/h的注入速度进行喷雾,随着喷雾注入速度升高,高分子颗粒形貌由球状逐渐变为链球状。这是由于随着流速上升,射流还未来得及完全分散为液滴溶剂就已蒸发,因此0.1 mL/h注入速度最为合适。

从图1d~图1f可以看出,在注入速度0.1 mL/h、喷雾距离15 cm的条件下分别采用10、15、20 kV的施加电压,发现三者均可以制备出均匀的高分子颗粒。但随着施加电压上升,液滴分散程度更大,制备出的颗粒直径更小,其中20 kV施加电压条件下制备出的高分子颗粒较为均匀。

从图1g~图1i可以看出,当喷雾距离为10 cm时颗粒发生了严重的融合现象。这是因为喷雾距离过短液滴中的溶剂未完全挥发导致的,其中20 cm的喷雾距离制备出的颗粒相对来说更为均匀。

综上所述,静电喷雾的最佳条件为30% PVP、注入速度0.1 mL/h、施加电压20 kV、喷雾距离20 cm。

在上述条件下基础上,在溶液中添加0.2 g纳米硅颗粒并进行静电喷雾,发现可以制备出均匀的前驱体颗粒。图2为掺硅前驱体与 $\text{C}/\text{Si}/\text{SiO}_2$ 颗粒的SEM照片与 $\text{C}/\text{Si}/$

SiO₂颗粒的EDX元素映射图。将得到的前驱体颗粒置于烘箱中,在150℃条件下烘干6h,以去除颗粒中残留的溶剂。随后,在空气氛围下以0.5℃/min的升温速率加热至300℃并保温2h。此步骤旨在对颗粒进行预氧化处理,使其在后续碳化过程中保持结构稳定。最后,在氩气保护下,将样品加热至1000℃并保持2h进行碳化,得到均匀的碳球,如图2b所示。在前驱体颗粒及碳化后的颗粒中均可观察到掺入的纳米硅颗粒的存在。

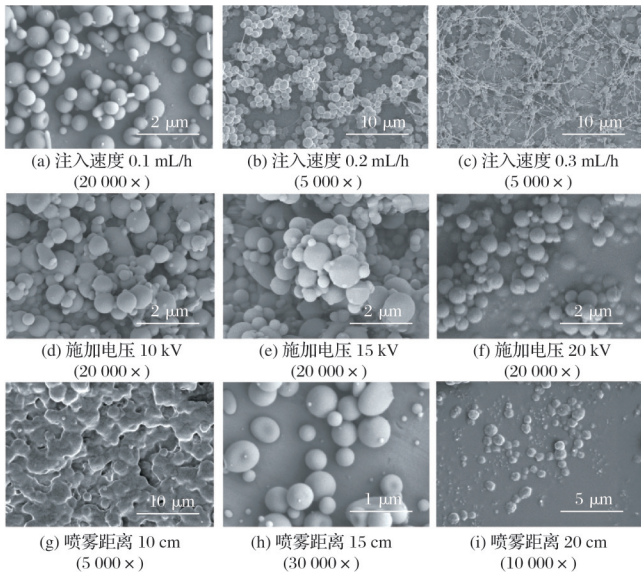


图1 不同静电喷雾工艺条件下制备的PVP微球SEM照片
Fig.1 SEM images of PVP microspheres prepared under different electrostatic spraying process conditions

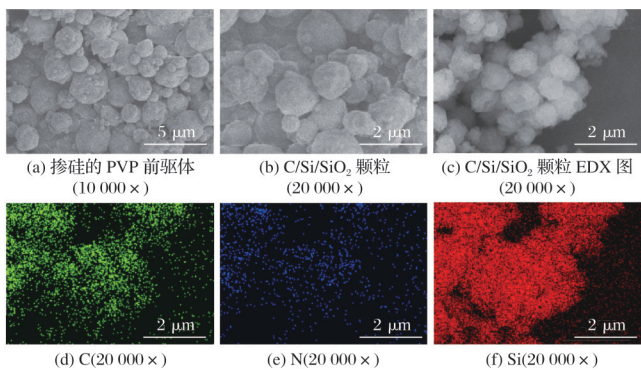


图2 掺硅前驱体与C/Si/SiO₂颗粒的SEM照片
与C/Si/SiO₂颗粒的EDX光谱元素映射图

Fig.2 SEM images of silicon-doped precursor and C/Si/SiO₂ particles and EDX spectroscopy element mapping of C/Si/SiO₂ particles

为进一步探究碳对纳米硅与纳米二氧化硅颗粒的包覆情况,本研究对制备的C/Si/SiO₂颗粒进行透射电子显微镜表征和能量色散X射线光谱元素分布映射分析。图3为C/Si/SiO₂的TEM照片与EDX光谱元素映射图。从图3a可以看出,制备的C/Si/SiO₂颗粒粒径处于微米级别,碳球内部存在少量空心结构,这可能是静电喷雾过程中溶剂快速挥发所致。这种结构有利于硅基材料在后续充放电过

程中缓解体积膨胀。从图3b可以看出,纳米硅颗粒表面被均匀的碳层包覆,碳层厚度约为20nm。图3c展示了碳的晶格结构。从图3d~图3f可以看出,C和N元素均匀分布,而硅颗粒则被均匀掺杂在碳球内部。

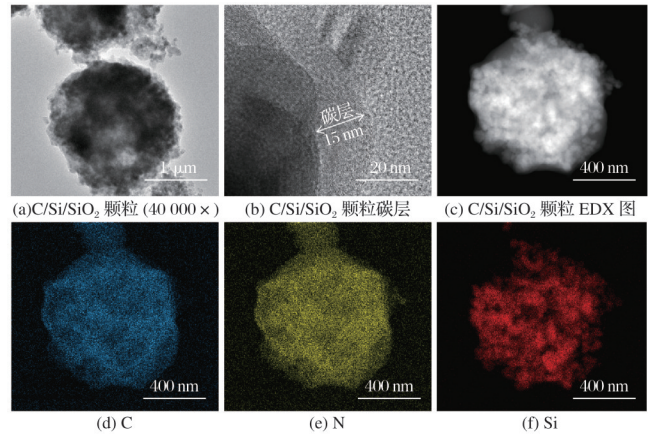
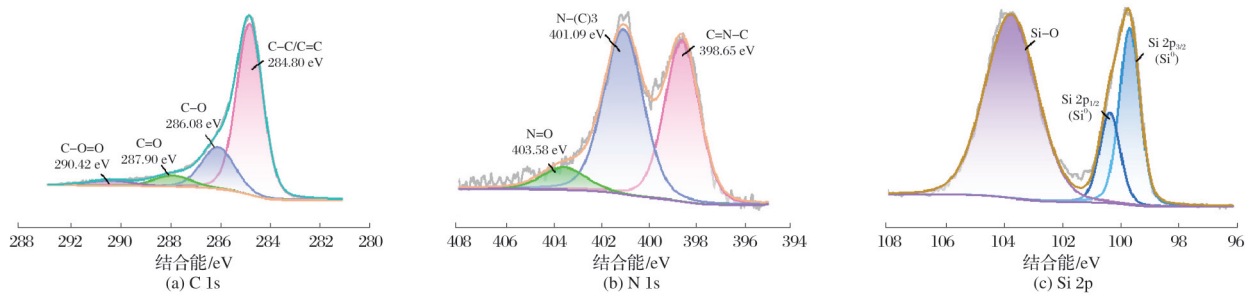
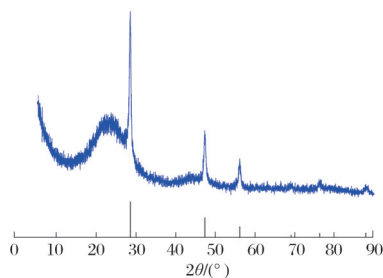


图3 C/Si/SiO₂颗粒的TEM照片与EDX光谱元素映射图

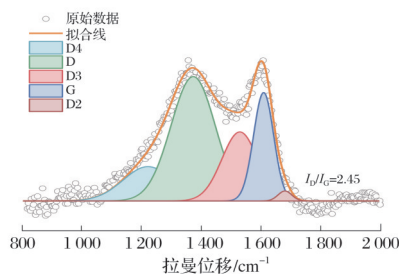
Fig.3 TEM images and EDX spectroscopy element mapping images of C/Si/SiO₂ particles

为了进一步探究碳化后C/Si/SiO₂颗粒的化学组成与元素化学态,采用X射线光电子能谱对样品进行表征,图4为C/Si/SiO₂颗粒的XPS谱图。从图4可以看出,主要有C 1s、N 1s与Si 2p峰。从图4a可以看出,C 1s峰中可解卷积为4个组分。290.42 eV处的O—C=O峰与287.90 eV处的C=O峰是PVP的氧化碳物种;286.08 eV处是PVP碳化过程遗留的C—O结构;而284.80 eV处峰是sp²杂化碳与石墨化碳相中的C—C/C=C结构,证实碳化过程中PVP热解形成了以碳为主体、兼具部分含氧官能团的结构。从图4b可以看出,N 1s峰中可解卷积为3个组分。398.65 eV处的峰对应的是吡咯型的N,是PVP碳化时所残留;401.09 eV对应的峰是N—(C)₃峰,这种N元素一般称为石墨氮;403.58 eV对应的是氧化态的N—O峰。以上结果表明,N元素以多种化学态嵌入碳骨架中,可能增强材料的导电性与表面活性。从图4c可以看出,Si 2p主要有3个峰。103.13 eV对应的是SiO₂峰;剩余的99.92 eV峰与99.90 eV峰对应的都是0价硅对应的峰。上述结果表明,通过静电喷雾结合碳化工艺成功实现了Si与N元素在碳颗粒中的有效掺杂,且多元素协同作用可能赋予材料较好的电化学性能。

为了探究碳化后C/Si/SiO₂颗粒的晶体结构与物相组成,采用了转靶X射线衍射技术对样品进行表征。图5为C/Si/SiO₂颗粒的XRD谱图。从图5可以看出,其中2θ为20°~25°处对应的宽峰是由非晶态的SiO₂与非晶碳对应的002晶面宽峰组成,这与之前XPS测试结果相同。在2θ为28.53°、47.34°、56.07°和76.48°处有明显的特征峰,通过检索后,与PDF标准卡片27-1402中Si在2θ为28.44°、47.30°、56.12°和76.38°处的结果相匹配,说明Si单质与SiO₂成功掺入材料中。

图4 C/Si/SiO₂颗粒的XPS谱图Fig.4 XPS spectra of C/Si/SiO₂ particles图5 C/Si/SiO₂颗粒的XRD谱图Fig.5 XRD pattern of C/Si/SiO₂ particles

为了进一步研究C/Si/SiO₂颗粒的碳缺陷情况,在2000~800 cm⁻¹范围内,对数据进行拉曼光谱拟合分析,图6为C/Si/SiO₂颗粒的拉曼光谱图。从图6可以看出,将拉曼光谱数据分成5个峰,分别为位于1202 cm⁻¹处的D4峰、1351 cm⁻¹处的D峰、1508 cm⁻¹处的D3峰、1589 cm⁻¹处的G峰以及1662 cm⁻¹处的D2峰。其中D峰和G峰均为碳材料的特征峰。D峰(缺陷或无序)是由碳原子的无序排列引起的,反映了具有边缘和空位缺陷的无序石墨化结构中的A_{1g}振动模式;而G峰(石墨)则代表sp²杂化碳的石墨化结构中的E_{2g}振动模式。通过计算D峰与G峰的面积比(I_D/I_G),可以定量分析碳材料的缺陷程度。本研究中,材料的I_D/I_G为2.45,表明该材料具有较高的缺陷含量。

图6 C/Si/SiO₂颗粒的拉曼光谱图Fig.6 Raman spectra of C/Si/SiO₂ particles

2.2 电化学测试与表征

为了研究碳包覆对于纳米硅颗粒的性能改善,对C/Si/SiO₂材料进行CV循环伏安曲线测试、循环倍率测试与EIS阻抗测试。图7为C/Si/SiO₂颗粒的循环伏安CV曲线、电压-比容量曲线、恒流充放电曲线与库伦效率曲线。从图7a可以看出,0.56 V左右对应的峰是硅合金化对应的氧

化还原峰,0.7 V对应的氧化还原峰对应SEI膜的形成,其中3圈循环重复,说明C/Si/SiO₂颗粒材料具有可逆性。从图7b可以看出,其中的峰与循环伏安法的峰基本对应。图7c为纳米硅和制备的掺硅碳球在200 mA/g的电流密度下循环100圈的数据。纳米硅颗粒首圈放电比容量为2654.5 mAh/g,首次库伦效率为64.9%,循环100圈后稳定在102.4 mAh/g,纳米硅颗粒在60次循环后基本保持稳定的低容量,比容量保持率3.8%。这是由于硅颗粒缺少保护层而体积膨胀,导致硅纳米颗粒结构崩溃。静电喷雾技术制备的掺硅碳球在200 mA/g的电流密度下首圈放电比容量为1575.2 mAh/g,循环数次后比容量稳定在791 mAh/g,在循环100圈后保持644.8 mAh/g的比容量,比容量保持率81.4%。其首圈库伦效率仅为55.2%(图7d),低于纳米硅颗粒。这是由于在电极表面上形成SEI层,SEI层通常由于电极表面上的电解质的还原性分解而成形,这导致高的初始不可逆容量,同时,SiO₂颗粒也会消耗锂离子生成非活性的硅酸锂从而不可逆消耗锂离子。其在3圈之后库伦效率均可达到接近100%,这表明此时反应是高度可逆的,说明碳层保护有效减少了纳米硅颗粒的体积膨胀。

在0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 A/g的电流密度下对C/Si/SiO₂颗粒进行倍率测试,最终电流密度回归至0.2 A/g。图8为C/Si/SiO₂颗粒的倍率循环比容量曲线与不同倍率下的电压-比容量曲线。从图8可以看出,在不同电流密度下,其比容量分别为846.2、645.1、503.9、412.6、312.2 mAh/g。当电流密度重新回到0.2 A/g时,比容量恢复至765.4 mAh/g。与第三圈循环的比容量相比,在0.5、1.0、2.0、5.0 A/g的电流密度下,比容量保持率分别为76.2%、59.5%、48.7%、36.9%,而回到0.2 A/g时比容量保持率可达90.4%。随着电流密度从0.2 A/g增至5.0 A/g,比容量逐渐降低。这是由于高电流密度下锂离子扩散速度受限,硅的体积膨胀效应加剧,导致部分活性物质无法充分参与反应。高电流密度还导致充放电曲线平台倾斜或缩短,表现为电压极化增大。在0.2 A/g下重复测试时,容量接近初始值,表明材料在高电流循环后仍保持结构完整性,碳包覆有效抑制了硅的体积效应,为材料提供了良好的机械性能,展现出优异的可逆性。正是由于碳包硅的结构设计合理,才使材

料的比容量衰减远小于纳米硅材料。

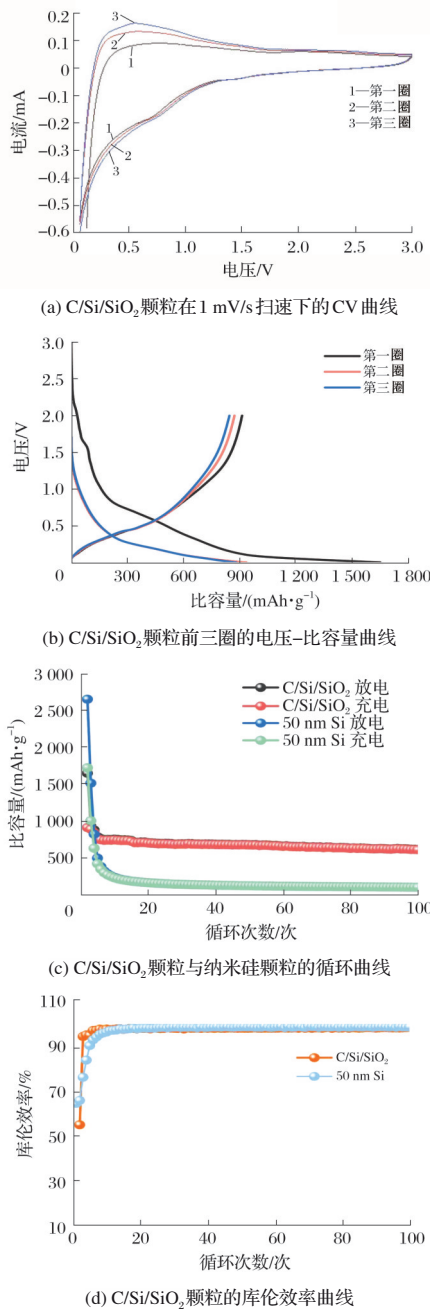
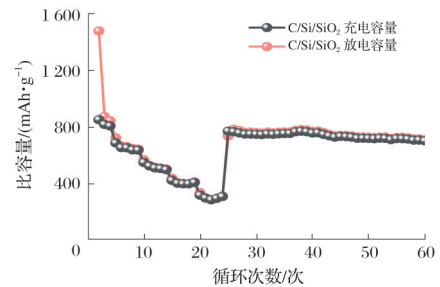


图7 C/Si/SiO₂颗粒的CV曲线、电压-比容量曲线、恒流充放电曲线与库伦效率曲线

Fig.7 CV curves, voltage-specific capacity curves, constant current charge-discharge curves and Coulomb efficiency curve of C/Si/SiO₂ particles

为了进一步探究C/Si/SiO₂颗粒的电荷转移与锂离子扩散情况,对循环前和循环100次后的电池进行EIS测试。图9为未循环前与100次循环后的阻抗性能,其中CPE为常相位元件,Z和Z'分别代表阻抗实部(实阻抗)与阻抗虚部(虚阻抗)。从图9可以看出,循环前的EIS曲线显示,高频区半圆直径较小,对应的电荷转移电阻(Rct)约为89.0 Ω,表明初始状态下碳包覆层有效维持了良好的电子传导性和界面反应活性。低频区的Warburg阻抗(Wo)斜率

稳定,反映出锂离子在电极内的扩散阻力较低。循环后,高频区半圆直径显著增大,表明循环过程中硅的体积膨胀导致碳包覆层部分破裂,界面电荷转移阻力升高;同时,欧姆电阻(Rs)从1.700 Ω增加至2.828 Ω,这可能与电极结构中微裂纹的产生或电解液渗透引起的接触电阻增加有关。Rct也增加至118.2 Ω,低频区Warburg斜率降低,说明离子扩散路径因硅颗粒粉化或SEI膜增厚而受阻。上述结果表明,尽管碳包覆层在一定程度上缓解了硅基材料的体积效应,但长期循环仍会引发界面退化和结构损伤。



(a) C/Si/SiO₂ 颗粒不同电流密度下的循环比容量曲线

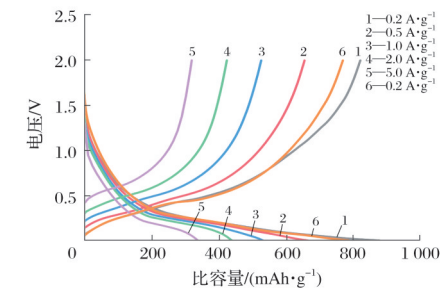


图8 C/Si/SiO₂颗粒的倍率循环比容量曲线与不同倍率下的电压-比容量曲线

Fig.8 Rate cycling specific capacity curves of C/Si/SiO₂ particles and voltage-specific capacity curves at different rates

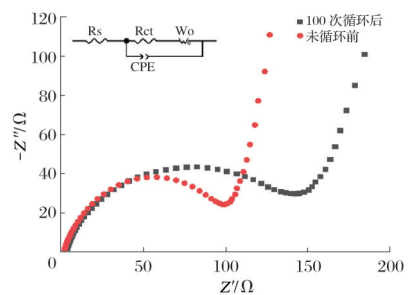
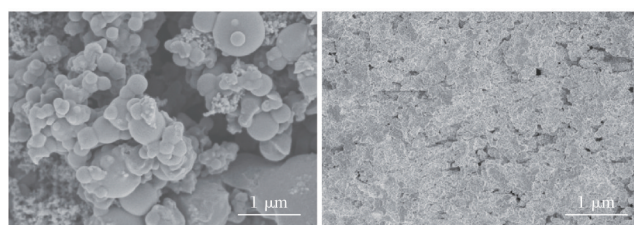


图9 未循环前与100次循环后的阻抗性能

Fig.9 Impedance performance before and after 100 cycles

图10为循环前后的极片表面SEM照片。从图10a可以看出,循环前极片上导电剂、黏结剂和活性物质分布均匀。从图10b可以看出,掺硅碳球循环后的极片结构依然保持完整,无明显裂痕。这表明PVP碳化后的衍生碳包覆纳米硅颗粒具有优异的结构稳定性,有效缓冲了纳米硅颗粒的体积膨胀。



(a) 循环前的极片表面 (30 000 ×) (b) 循环 100 次后的极片表面 (30 000 ×)

图 10 循环前后的极片表面 SEM 照片

Fig.10 SEM images of electrode surface before and after cycling

3 结论

本实验采用静电喷雾技术,以 PVP 和纳米硅颗粒的 DMF 胶体溶液为原料,制备高分子微球前驱体,并通过一步碳化法制备碳包裹的 C/Si/SiO₂ 颗粒。纳米硅颗粒本身的结构能够有效分散应力,减少机械破裂。碳化后的 PVP 原位形成碳包覆硅颗粒的结构,可有效缓冲因体积膨胀产生的机械应力,避免纳米硅颗粒破裂,稳定材料的 SEI 膜。得益于上述结构设计,掺硅碳球在 200 mA/g 的电流密度下首圈放电比容量可达 1 575.2 mAh/g,库仑效率为 55.2%。经过 100 次循环后,比容量保持为 644.8 mAh/g,稳定后的比容量保持率为 81.4%,远高于纳米硅颗粒的 3.8%。在倍率测试中,以稳定的第三圈数据作为对比,在 5.0 A/g 的电流密度下比容量为 312.2 mAh/g,容量保持率为 36.9%。在高电流密度冲击后,电流密度恢复至 200 mA/g 时,比容量仍可达 765.4 mAh/g,比容量保持率为 90.4%。本研究表明,PVP 作为碳源可有效包覆纳米硅颗粒,应用于锂离子电池时可制备多种形貌的电极颗粒。除了作为锂电池负极材料外,该材料还可拓展其应用领域,例如用于钠离子电池、钾离子电池、超级电容器以及电催化碳载体等。

参考文献

- [1] WANG F Q, OUYANG D H, ZHOU Z Y, et al. Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 247-280.
- [2] WANG C Y, YANG C P, ZHENG Z J. Toward practical high-energy and high-power lithium battery anodes: Present and future[J]. *Advanced Science*, 2022, DOI: 10.1002/advs.202105213.
- [3] CHENG H, SHAPTER J G, LI Y Y, et al. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 451-468.
- [4] YANG X X, PENG Y, HOU J, et al. A review for modified Li composite anode: Principle, preparation and challenge[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1): 1610-1624.
- [5] LYU T Y, LUO F Q, WANG D C, et al. Carbon/lithium composite anode for advanced lithium metal batteries: Design, progress, *in situ* characterization, and perspectives[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(36): 2201493.
- [6] YUAN S, LAI Q H, DUAN X, et al. Carbon-based materials as anode materials for lithium-ion batteries and lithium-ion capacitors: A review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 61: 106716.
- [7] 孙国庆,李海波,丁志阳,等.硅基负极材料的研究进展[J]. *化学学报*, 2025, 76(7): 3197-3211.
- [8] DONG H, WANG J, DING H, et al. Exploring the practical applications of silicon anodes: A review of silicon-based composites for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2022, 28(7): 3057-3077.
- [9] 曹瑞,王帅,吴沁宇,等.锂离子电池硅合金负极材料的研究进展[J]. *稀有金属*, 2024, 48(6): 843-857.
- [10] CHEN X, CHENG W D, LIU H Y, et al. Research progresses on nano-structured silicon-based materials as anode for lithium-ion batteries[J]. *Materials*, 2025, 18(4): 830.
- [11] JIA T Q, ZHONG G, LV Y, et al. Pre-lithiation strategies for silicon-based anode in high energy density lithium-ion battery[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(5): 1325-1340.
- [12] JIANG P P, LI J F. A porous silicon anode prepared by dealloying a Sr-modified Al-Si eutectic alloy for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(13): 7892-7897.
- [13] CHEN K, LI Z, ZHOU J, et al. Hollow nitrogen-doped carbon layer-coated nano-silicon as anode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Applied Materials Today*, 2025, 42: 102561.
- [14] WU H M, GAO P B, MU J L, et al. Matryoshka-type carbon-stabilized hollow Si spheres as an advanced anode material for lithium-ion batteries[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(6): 3236-3240.
- [15] FERDOUS A R, SHAH S S, HUSSAIN A, et al. Review on current advancements in silica and their composites for high-performance batteries and supercapacitors[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2025, 43: e01296.
- [16] 代晓雪,史超云,赵云浩,等.二氧化硅空心球/碳锂离子电池负极材料[J]. *山东化工*, 2024, 53(15): 24-27.
- [17] 兰晓艳,周兴兰,焦子攀,等.碳包覆二氧化硅纳米线负极材料的制备及其储锂性能研究[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(7): 115-119.
- [18] 张振华,邹伟,李豪,等.硅碳复合材料结构设计及其在锂离子电池中的应用进展[J]. *河南科学*, 2025, 43(1): 23-30.
- [19] JAYAPRAKASH P, MAUDHUIT A, GAIANI C, et al. Encapsulation of bioactive compounds using competitive emerging techniques: Electro-spraying, nano spray drying, and electrostatic spray drying[J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 339: 111260.
- [20] 朱元革,郭子岩,李凤兰.静电喷雾聚乳酸-羟基乙酸共聚物载药微球及其医学应用[J]. *中国生物工程杂志*, 2024, 44(10): 99-110.
- [21] XIE C, XIONG Q Q, WEI Y Z, et al. Fabrication of biodegradable hollow microsphere composites made of polybutylene adipate co-terephthalate/polyvinylpyrrolidone for drug delivery and sustained release[J]. *Materials Today Bio*, 2023, 20: 100628.
- [22] 朱则霖,薛憬,丛振,等.溶剂-抗溶剂体系及 PEG 对 PCL 静电喷雾颗粒形貌的影响[J]. *安徽化工*, 2024, 50(2): 81-87.
- [23] REN J, LIU T Q, AN X, et al. Preparation and property of antibacterial filter membrane by coaxial electro-spraying/electrospinning technology [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, DOI:10.1002/app.54847.
- [24] ERYILDIZ B, OZBEY-UNAL B, MENCELOGLU Y Z, et al. Development of robust superhydrophobic PFA/TMI/PVDF membrane by electrospinning/electrospraying techniques for air gap membrane distillation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(12): e53635.
- [25] LIU Y D, LU S Y, LUO J, et al. Research progress of antistatic-reinforced polymer materials: A review[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(4): 1393-1404.