

综论

锂离子电池纳米硅负极的多维度结构设计进展

陆迢迢^{1,2}, 朱 煜^{1,2}, 蔡星鹏^{1,2}, 张宁霜^{1,2*}

(1. 甘肃省低碳能源化工实验室, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 硅基负极材料具有能量密度高、工作电位低和储量丰富等优点, 是新一代锂离子电池中非常有前景的负极材料之一。然而, 硅基负极存在的体积膨胀效应大、电导率低和固态电解质界面 (SEI) 膜不稳定等缺点导致其循环稳定性较差, 严重阻碍了其实际应用。该文首先介绍了硅基负极材料体积膨胀及 SEI 膜形成原理, 深入探讨了其膨胀机理, 分析了其机械不稳定和化学不稳定两种失效机制, 论述了其循环不稳定性危害。然后重点从多维度纳米硅结构设计方面综述了硅基负极近年来的改性研究, 包括零维 (硅纳米颗粒、硅量子点等)、一维 (硅纳米线和硅纳米管)、二维 (硅纳米片、硅烯)、三维 (多孔硅、硅纳米海绵) 纳米硅材料的设计、制备和优缺点, 以及其他硅基负极材料 (纯 Si 负极、SiO_x 负极、Si/C 复合负极) 在结构、性能和应用上的差异; 最后强调了创新技术、材料基本机理和原位表征、协同改性的重要性, 对硅基负极未来的发展和应用趋势进行了展望。

关键词: 锂离子电池 (LIBs); 硅基负极; 纳米结构; 材料改性策略; 结构控制

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 05-0973-17

Progress on multi-dimensional structural design of nano-silicon anodes for lithium ion batteries

LU Tiaotiao^{1,2}, ZHU Yu^{1,2}, CAI Xingpeng^{1,2}, ZHANG Ningshuang^{1,2*}

(1. Gansu Province Low Carbon Energy Chemical Laboratory, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: Silicon-based anodes are very promising anode materials for next-generation lithium-ion batteries (LIBs) due to their high theoretical capacity, low working voltage, and high natural abundance. However, practical implementation is severely hindered by intrinsic drawbacks including significant volume expansion, low electrical conductivity, and unstable solid electrolyte interphase (SEI) films, collectively leading to poor cycling stability. Herein, the fundamental principles governing volume expansion and SEI formation in silicon anodes were reviewed, followed by in-depth discussion on the expansion mechanism. The dual failure modes (mechanical and chemical instability) was analyzed, while the detrimental consequences of cycling degradation was expounded. The modification research on silicon-based anodes in recent years were elaborated from the perspective of multi-dimensional nano-silicon structure design, including the design, preparation, advantages and disadvantages of 0D (silicon nanoparticles, silicon quantum dots, etc.), 1D (silicon nanowires and silicon nanotubes), 2D (silicon nanosheets, silicene), and 3D (porous silicon, silicon nanosponges) nano-silicon materials, as well as the differences in structure, performance and application of other silicon-based anode materials (pure Si anode, SiO_x anodes, Si/C composite anodes). Finally, the critical needs for innovative technologies, fundamental understanding in mechanism, *in-situ* characterization, and synergistic modification strategies were emphasized. Future research directions and application prospects for high-performance silicon anodes were outlined.

收稿日期: 2025-05-09; 定用日期: 2025-06-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250327

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目 (24ZYQD009); 兰州市人才创新创业项目 (2023-RC-19)

作者简介: 陆迢迢 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: lutiaotiao2023@163.com。联系人: 张宁霜 (1989—), 女, 副教授, E-mail: zhangns@lut.edu.cn。

Key words: lithium-ion batteries (LIBs); silicon-based anodes; nano-structure; material modification strategies; structural control

近年来, 全球能源需求的不断增长推动了绿色技术和能量存储设备的发展。锂离子电池 (LIBs) 凭借其功率密度高、使用寿命长和体积小等优点, 已发展成为移动设备、电动汽车和电网系统等设备中二次能量存储的首选方式。目前, 全球 LIBs 市值为 480 亿美元, 预计到 2030 年将增至 1825.3 亿美元^[1]。然而, 目前市场上 LIBs 的能量密度差强人意, 无法满足人们对电动汽车和混合动力汽车续航需求的快速增长。因此, 促进高能量密度 LIBs 的发展至关重要。

LIBs 的核心组件包括正极、负极、电解液和隔膜。其中, 正负极活性物质承担着能量存储的功能。硅 (Si) 负极材料具有极高的理论比容量 (4200 mA·h/g)、丰富的天然储量、低成本以及环境友好性, 其约 0.4 V 的嵌锂电位在提升电池整体输出电压的同时, 还能有效地抑制锂枝晶的形成^[2], 基于这些显著优势, Si 被视为极具发展潜力的 LIBs 负极材料之一, 并成为当前研究的热点。然而, 由于 Si 的电导率低 ($1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ S/cm), 锂离子 (Li^+) 扩散系数较低 ($1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-13}$ cm²/s), 因此, Si 负极在锂化过程中容易表现出较大的体积变化 (300%~400%)^[3], 使材料颗粒承受较大的应力, 导致颗粒表面开裂、破碎和粉化。此外, 在首次充放电过程中, Si 颗粒表面的电解液会发生分解, 生成一层固态电解质 (SEI) 膜。在循环过程中, Si 颗粒的不断膨胀和收缩使 SEI 膜不断破裂和生长, 进一步恶化和增厚^[4-5]。Si 颗粒的机械性能差和 SEI 膜的不稳定最终导致 LIBs 的可逆性差、循环容量衰减较快^[6-8], 限制了其商业化的应用。迄今为止, 已采用多种方法来解决这些难题, 包括纳米材料设计、形态控制、碳包覆和匹配合适的电解液体系等^[9-14]。其中, 纳米结构设计是一种非常有效的方法, 可以缩短 Li^+ 传输距离, 减小极化。而且, 纳米尺度的 Si 因其更大的比表面积和原子间结合能, 在增大与电解液的接触面积、提高活性 Li^+ 利用率和合金化过程动力学的同时, 还能帮助 Si 颗粒在体积膨胀过程中有效释放压力, 缓解一定的机械应力, 从而降低颗粒破碎风险, 维持其一定的循环稳定性^[15-16]。

本文拟以 Si 基负极材料的失效机制为切入点, 首先介绍 Si 基负极材料体积膨胀及 SEI 膜形成原理, 深入探讨其膨胀机理, 分析其循环不稳定性危害。然后重点从多维度纳米 Si 结构设计方面 (图 1) 综述 Si 基负极近年来的改性研究, 最后对 Si 基负极未来的发展和应用趋势进行展望。

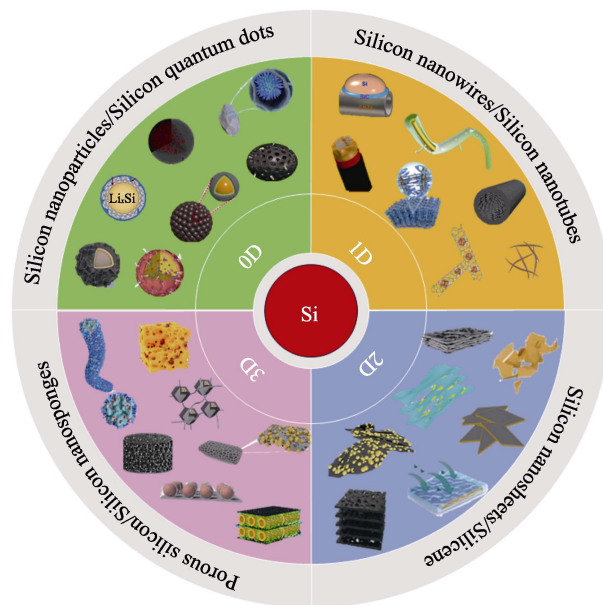


图 1 Si 基负极材料纳米结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of nanostructures for silicon-based anode materials

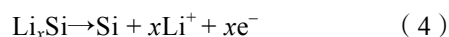
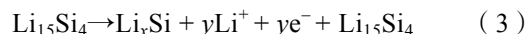
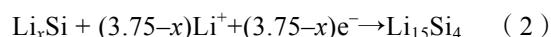
1 Si 基负极材料失效机制

尽管 Si 具有极高的理论比容量, 但其固有的特性导致 Si 基负极材料在循环过程中非常不稳定, 容量衰减很快^[17-20]。随着显微成像技术和表面敏感定量分析技术的不断发展, 已探索出 Si 基负极在循环过程中发生的物理结构和化学环境的变化^[21-23]。相关研究显示, Si 基负极材料失效机制可分为机械不稳定和化学不稳定两种。

1.1 机械不稳定

1.1.1 转化反应

机械不稳定造成 Si 负极的容量衰减可归因于各向异性锂化导致的断裂以及锂化和脱锂过程发生的体积膨胀^[24]。Si 作为负极材料, 在锂储存机制中涉及与锂的合金化反应, 如式 (1) ~ (4) 所示。



式 (1) 和 (2) 为初始嵌锂过程, Li^+ 与晶态 Si 结合为无定形 Li_xSi ($0 \leq x \leq 4.4$), 大量 Li 环绕着 $\text{Si}^{[25]}$ 。当电位降至约 50 mV 时, 无定形 Li_xSi 会进一步转化为无定形 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (a- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) 相。该高锂含量稳定相使 Si 材料在室温下的理论比容量达 3580 mA·h/g。值得注意的是, 首次锂化过程中, 晶

态 Si (c-Si) 首先转变为无定形态 Si (a-Si), 后续反应均在非晶基质中进行。在此过程中, c-Si 的断裂导致 Si—Si 单键和 Si 原子的形成, 这些 Si 原子以碎片单元的形式不断并入无定形 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, 逐渐破坏 c-Si 的原始结构^[26]。每个 Si 原子可以潜在地与多达 4.4 个 Li 原子反应, 作为锂存储过程的结果形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 。值得注意的是, Si 的晶体结构采用体积为 0.04088 nm^3 的晶胞, 与此形成鲜明对比的是, 完全锂化的 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 相显示出体积大幅增加至 0.1617 nm^3 的晶胞。这种明显的差异证实 Si 经历了 300%~400% 显著的体积膨胀^[27]。Si 锂化的最终产物是 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}$, 其特征在于体积膨胀约 280%。虽然这种膨胀比 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 所表现出的体积增加稍微温和, 但它仍然明显超过了 LiC_6 的标称膨胀^[28]。相比之下, 石墨负极为每个 Li^+ 提供了 6 个碳原子作为嵌入位置, 这种差别使 Si 基负极材料在脱嵌锂过程中发生严重的体积膨胀现象, 容易导致 Si 颗粒破裂、粉化, 进而引起电极结构的坍塌, 致使活性物质从集流体上剥离^[29]。

在脱锂过程中, 如式 (3)、(4) 所示, 当电位升至约 0.4 V 时, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相会逆向转变为 a-Si, 并伴随明显的体积收缩。此时, 活性物质内部出现导电电路断裂, 残余的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相无法完全脱锂, 二者共同作用导致不可逆容量增大, 明显降低了首次库仑效率 (CE)。

Si 与锂的合金化反应在不同温度下具有显著的差异^[30]。高温 (450 °C) 时, Si 的嵌锂过程因分子活性增强和反应加快而表现出阶梯特性, 并伴随 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (0.332 V)、 $\text{Li}_{14}\text{Si}_{16}$ (0.288 V)、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (0.157 V) 和 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (0.044 V) 4 种稳定晶相的形成。值得注意的是, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 相使 Si 负极在高温下达到其最高理论比容量 ($4200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)。而室温下, 锂化/脱锂化呈连续的下降和上升趋势^[29,31-32] (图 2)。

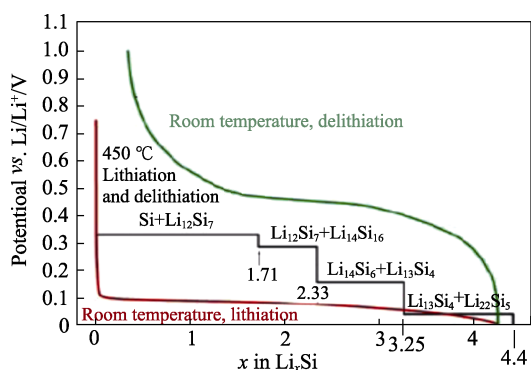


图 2 Si 与 Li 在常温和高温下 (理想条件下) 的电化学合金化曲线^[29]

Fig. 2 Electrochemical alloying curves of Si and Li at room temperature and high temperature (under ideal conditions)^[29]

1.1.2 各向异性锂化

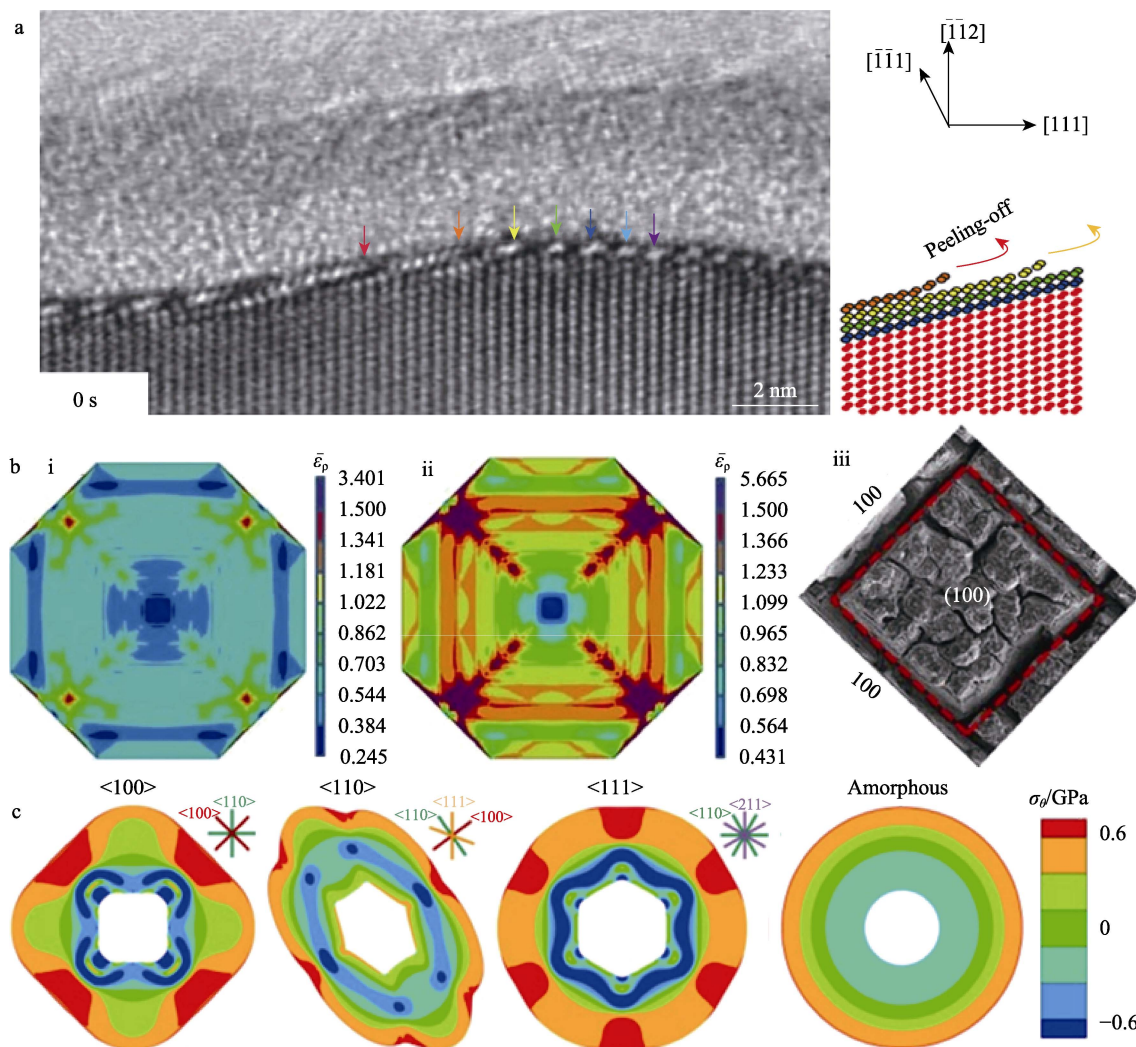
Si 的锂化过程可分为两个阶段: 第一阶段, 锂在核-壳结构中的连续扩散, 锂原子在锂化 Si 壳层 (Li_xSi) 中扩散的快慢程度被称为扩散特征时间 (τ_D); 第二阶段在两相边界处发生相变反应, 而在两相边界处发生化学反应和相变本身的快慢程度称为反应特征时间 (τ_R)。在纳米 Si 中, τ_D 通常比 τ_R 小得多, 说明两相界面的传播速率明显低于锂的扩散速率, 意味着界面处 Si 转化为合金的速度为锂化过程的限速步骤^[33-34]。由于 Si 锂化遵循两相反应机理, 需要键的断裂和原子的重排来促进反应。因此, 存在于不同晶面上的不同原子结构导致不同的反应速率。LIU 等^[35]在原位 TEM 表征结果中观察到一种独特的凸缘机制, 证实了锂化过程中出现的各向异性膨胀是由不同晶面的不同迁移率引起的。结果显示, 锂化是通过 {111} 晶面进行逐层剥离的 (图 3a)。在这种机制中, 锂不会穿透 {111} 晶面。相反, 它会在 <110> 和 <112> 方向上沿着密集堆积的 {111} 晶面前进。随后, 这些 {111} 晶面经历逐层剥落并分解成单个 Si 原子。从几何角度来看, {110} 原子面是由一系列倾斜的 {111} 晶面组成。在常规的锂化条件下, 这种结构导致 {110} 晶面内两相界面相当高的迁移率。由于 <110> 方向上的锂化速率比 <100> 方向上的锂化速率高, 单晶 Si 在所有 {110} 面上经历更大的压缩应力。晶体学方向上的体积膨胀 <110> 倾向于主要在 {100} 平面上诱发裂纹^[35-36]。Si 锂化的特征、体积膨胀、应力分布和裂纹扩展表现出晶体取向依赖性 (图 3b)^[37]。在 Si 纳米柱的锂化中观察到类似的现象, 其中沿着柱的膨胀可能导致张应力集中在垂直于 {110} 侧壁的两个 {100} 侧表面上。因此, 裂纹主要发生在 Si 纳米柱侧壁上相邻的 {110} 晶面之间。与 c-Si 相反, a-Si 经历各向同性膨胀而没有定向裂纹生长, 并且表现出更好的结构稳定性, 如与 c-Si 相比, 锂化期间具有较低的压缩应力 (图 3c)^[38-39]。

1.2 化学不稳定

化学不稳定主要来源于 SEI 膜的反复破裂和生成, 这也是导致 Si 负极材料失效的主要原因^[40-41]。在充放电过程中, Si 基负极表面的 SEI 膜随着颗粒体积的变化, 形态也在不断变化。当负极膨胀和收缩时, Si 表面的 SEI 膜易破裂, 使未反应的 Si 表面暴露于电解液中, 在随后的反应过程中, Si 表面持续形成额外的 SEI 膜 (图 4)^[42], 又使大量的 Li^+ 和电解质被进一步消耗, 最终导致不可逆容量的下降, 极大地缩短了其循环寿命^[43-45]。此外, SEI 膜表现出双层结构, 循环过程中产生的拉伸应力导致外 SEI 膜层内出现裂纹^[46-47]。随着时间的推移, 内层和外层之间的界面分离, 最终导致 SEI 膜的剥离。而且, SEI 膜不仅可在颗粒表面上形成, 还可在颗

粒内形成, 从而引起不可逆的体积膨胀。随着该过程的重复, SEI 膜逐渐变厚, 从而驱动不可逆的体积膨胀和 CE 的下降。在此过程中, 厚且电绝缘的 SEI 膜阻碍 Li^+ 和电子的转移, 导致阻抗增加, 显著

降低了 Si 负极的循环和倍率性能。此外, 在电池储存过程中, SEI 膜处于动态的溶解-再生循环, 其总趋势增厚, 并通过消耗活性离子和增加阻抗导致材料日益老化^[48]。



$\bar{\epsilon}_p$ 为塑性应变; a_0 为材料内部微观区域 (图中晶体/界面处) 质点之间, 因滑动趋势而产生的、作用在剪切面内的应力, 即此处的压缩应力

图 3 晶体 Si 的边缘机制 (a)^[35]; 锂化 (i) 和脱锂 (ii) 过程 Si 电极的有限元结果和显示 <100> 方向裂纹形成的 SEM 图 (iii) (b)^[37]; 对 <100>、<110>、<111> 和 a-Si 纳米管的应力演变进行有限元模拟 (c)^[38-39]

Fig. 3 Ledge mechanism of crystalline silicon (a)^[35]; Finite element results of lithiated (i) and delithiated silicon (ii) electrode and SEM image (iii) of crack formation in <100> directions (b)^[37]; Finite element simulation of stress evolution of <100>, <110>, <111>, and a-Si nanotubes (c)^[38-39]

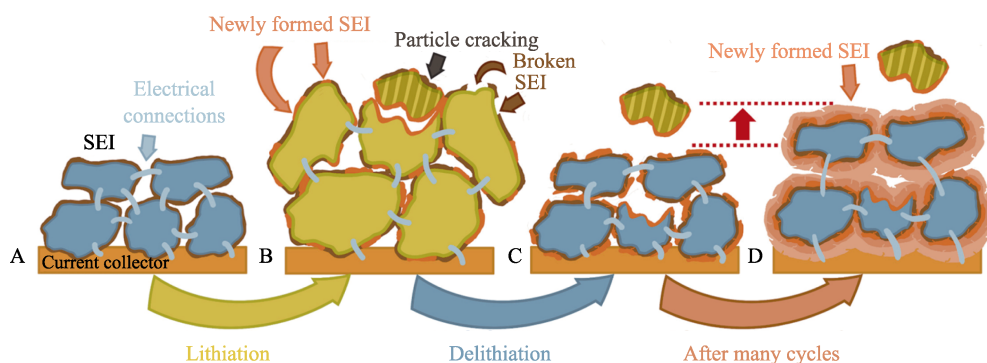


图 4 SEI 驱动的 Si 基负极分解机制示意图^[42]

Fig. 4 Schematic diagram of degradation mechanism of SEI-driven silicon-based anode^[42]

综合上述 Si 负极材料失效机理的分析可以看出, 在锂储存期间, Si 基材料中发生的合金化反应会引起显著的体积膨胀, 导致 SEI 膜重复形成和电绝缘。这种大量的不可逆锂损失和“死”锂的形成显著影响 LIBs 的循环稳定性 (图 5)。在前几个循环中, 影响容量快速衰减的关键因素之一是 Si 基负极材料 Li^+ 的消耗, 这是由 SEI 膜的持续形成、生长和重组所致; 在随后的循环过程中, 由于 Si 负极材料表面的断裂, 容量衰减相对缓慢; 长期循环的不稳定性主要是由电极材料的粉化和剥落所致^[49]。

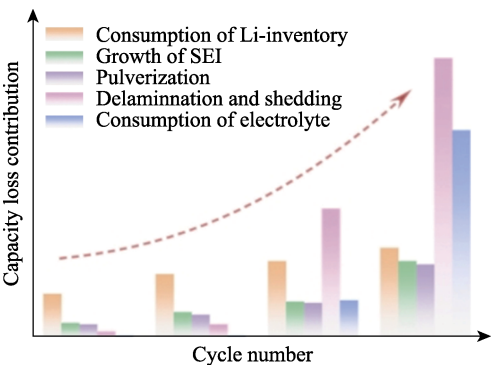


图 5 Si 基负极在电池充放电过程中可能失效原因机制示意图^[49]

Fig. 5 Schematic diagram of probable failure mechanism of Si-based anodes during battery charging and discharging^[49]

2 纳米结构设计

纳米化是提升 Si 基负极稳定性的关键策略, Si 材料的纳米结构设计可实现应力的快速消散, 显著提升其抗断裂性能, 从而有效抑制锂化过程引发的机械应力损伤, 其优势是缩短 Li^+ 的扩散路径, 降低电极极化; 增加材料比表面积以增强电解液接触,

提升活性锂利用率和合金化反应动力学; 高结合能的表面原子可有效缓冲体积膨胀应力, 抑制结构损伤^[50]。从零维 (0D) 纳米颗粒 (NPs)、一维 (1D) 纳米线/管 (NWs/NTs)、二维 (2D) 纳米片 (NSs) 到三维 (3D) 多孔结构, Si 材料的纳米维度设计的演进为协同优化体积膨胀与导电性提供了重要的解决路径 (图 6)^[51]。

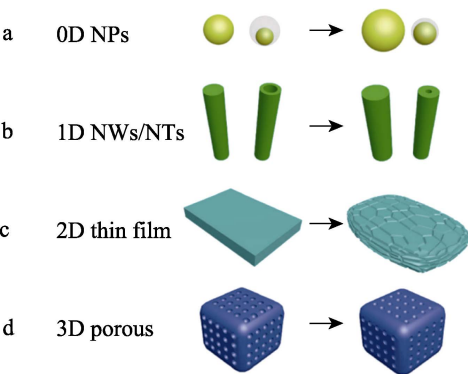


图 6 循环后 Si 纳米结构和形态变化示意图^[51]: 0D SiNPs 和蛋黄-壳纳米结构 (a)、1D Si(NWs/NTs) (b)、2D 薄膜 (c)、3D 多孔结构 (d)

Fig. 6 Schematic diagram of Si nanostructure and morphology change after cycling^[51]: 0D Si nanoparticles and yolk-shell nanostructure (a), 1D Si nanowires and nanotubes (b), 2D thin film (c) and 3D porous structure (d)

近年来, 许多有关纳米化 Si 基负极的制备及改性方法相继出现, 如金属辅助化学刻蚀法 (MACE)、化学气相沉积法 (CVD)、溶胶-凝胶法、模板法、机械球磨法、喷雾干燥法等^[52]。改变纳米 Si 基负极材料的制备方法及条件, 可有效调节材料的孔径、粒径和比表面积等结构参数。表 1 列举了典型纳米 Si 基负极材料的电化学性能。

表 1 不同结构纳米 Si 基负极材料的性能对比

Table 1 Performance comparison of nano-silicon anode materials by structural architecture

结构	材料名称	制备方法	循环性能/ (mA·h/g)	循环 圈数/圈	质量电流 密度/(A/g)	容量 保持率/%	参考 文献
0D	Si-CBPOD	原位聚合+炭化法	1110.8	1000	4	75.6	[53]
	MPCF@VG@SiNDs/C	双模板法+溶胶-凝胶法	1301.4	1000	1	—	[54]
1D	Si@SiO _x @BNCNT	原位热解法	1700.0	700	0.2	—	[55]
	SiNW/CNF/CNT	MACE	1602.0	1000	2	56.0	[56]
2D	pSi@C	溶胶-凝胶法+镁热还原法+热分解法	2236.0	150	1	71.5	[57]
	Si-NSs@C/NG	球磨+催化热解法	807.9	120	0.2	81.0	[58]
3D	Si@PVPC	溶胶-凝胶法+炭化法+酸洗	1294.3	1400	2	85.5	[59]
	VGs@Si@PCFs	静电纺丝+磁控溅射+CVD	2205.0	3000	1	83.5	[60]

注: “—”代表文献未提及, 下同。

MACE 法主要利用贵金属金 (Au)、银 (Ag)、铂 (Pt) 等作为催化剂, 在含氟化氢 (HF) 和氧化剂 H_2O_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 MnO_4 等混合溶液中对 Si 片进行选择刻蚀, 工艺相对简单, 成本较低, 能够定制具有不同形貌和尺寸的 Si 纳米结构, 但使用 HF 等危险化学品, 贵金属催化剂难回收, 合成的材料结构均匀性差; CVD 法通过气相反应, 在基体表面沉积物质, 赋予材料新性能, 如将碳沉积在 Si 表面, 其优点是制备的材料具有超高比容量与循环稳定性, 且结构设计精确可控, 材料纯度与一致性较高, 但制备工艺控制复杂度高, 碳层的均匀性和附着力不足, 设备和材料成本高; 模板法主要是以具有特定结构及形状的基体作为模板, 通过化学腐蚀或者高温热解的方法去除模板, 从而得到所需要的纳米结构, 如多孔结构等, 其优点是材料结构精确可控, 工艺设备要求低, 成本低, 但量产难度高, 所制备的材料结构稳定性差; 机械球磨法是利用球的转动和振动, 对原材料进行剧烈的撞击、研磨, 将大颗粒粉末粉碎为 NPs, 工艺成熟度高、设备投资较小、复合结构灵活性高, 但纳米化程度有限, 团聚严重, 容易引入杂质。

2.1 0D 的 Si 基负极材料

0D Si 纳米材料主要包括 SiNPs、Si 量子点 (SiQDs) 等。它们成为 LIBs 负极优异的候选材料的原因是粒径小 (1~100 nm), 具有高比表面积和短程 Li^+ 扩散路径。小粒径可在锂化/去锂过程中减轻应力和防止 Si 破碎, 从而提高循环性能^[61-62], 而且其制备技术成熟, 易获得^[63]。

Si 基负极可通过将 0D 结构与非金属元素掺杂, 进一步提升其性能。YU 等^[53]设计了一种多孔氮/硫共掺杂碳层 (CBPOD) 来均匀封装 Si, 从而提供多功能保护涂层。这种创新设计有效地钝化了电极/电解质界面, 并减轻了 Si 的体积膨胀。N/S 共掺杂框架显著增强了电子和离子的电导率。此外, 炭化过程增加了 CBPOD 的弹性模量, 并重建了 Si-CBPOD 界面, 促进了稳定化学键的形成, 所得材料在质量电流密度为 4 A/g 下循环 1000 次后, 其可逆比容量为 1110.8 mA·h/g, 能量密度为 574 W·h/kg, 在 0.2 C 下循环 300 次后, 容量保持率为 75.6%。

WANG 等^[64]通过简单的溶剂热反应制备了一种核-壳异质结构 ($\text{Si}@\text{V}_3\text{O}_4@\text{C}$), 此结构以 Si 为核、 $\text{V}_3\text{O}_4@\text{C}$ 为壳。理论模拟表明, 原位形成的 V_3O_4 层有利于 Li^+ 的快速扩散, 降低 Li^+ 从碳壳到内核传输的能垒。无定形碳构建的 3D 网络结构可以有效提高电子的导电性和结构稳定性。优化后的 $\text{Si}@\text{V}_3\text{O}_4@\text{C}$ 电极在质量电流密度 0.5 A/g 下表现出优异的循环稳定性, 在 700 次循环后可逆比容量达到 1061.1 mA·h/g, 容量

保持率为 70.0%, 平均库仑效率为 99.3%。

HU 等^[65]利用经典的热处理工艺, 基于晶硅产业废料, 创新性地设计和构建了一种具有缺陷 (堆积层错、纳米孪晶和莫尔晶) 持续钉扎强化纳米晶粒的高机械性纯 Si 负极, 其表现出远优于传统晶体或非晶 Si 材料的稳定性。经过反复的锂化/去锂后, 这种强化晶粒仍然牢固地扎根在 Si 衬底中, 而没有非晶化, 从而驱动了外部保护性 SEI 膜的优化并稳定了电极。全面的分子动力学模拟阐明了晶粒生成和增强的机制。具有质量分数 80% 的增强 Si 电极在质量电流密度 0.8 A/g 下经过 200 次循环后, 仍具有 2180.9 mA·h/g 的可逆比容量。

Si 基负极 0D 结构与碳材料相结合是近几年研究的热点。SHIN 等^[66]采用“一锅法”水热技术制备了 SiC 复合材料, 将蚀刻修饰的 SiNPs 和蔗糖作为碳前驱体, 所制备的 SiC 复合材料是中-大孔材料, 在直径 3 μm 的碳球内容纳了大量的 SiNPs (质量分数 40%), 具有 1300 mA·h/g 的高初始比容量, 在 200 次循环后容量保持率为 90%, 可在 12 min 快速充放电。

LI 等^[54]采用双模板法结合溶胶-凝胶法, 将非晶 Si 纳米点 (SiNDs) 均匀分散在碳纳米球 (SiNDs/C) 中, 并通过垂直石墨烯 (VG) 焊接在大孔碳框架 (MPCF) 的壁上, 制备出独特的 Si 碳复合材料 MPCF@VG@SiNDs/C (图 7)。尺寸超小的 SiNDs (粒径约 0.7 nm) 具有高分散性和非晶态特性, VG 灵活且定向的电子/ Li^+ 传输通道以及 MPCF 赋予 MPCF@VG@SiNDs/C 更多的锂存储位点和快速的 Li^+ 传输路径, 使 MPCF@VG@SiNDs/C 基于工业电极标准的半电池表现出高循环稳定性 (1000 次循环后在质量电流密度为 1 A/g 下, 可逆比容量为 1301.4 mA·h/g, 无明显衰减) 和高倍率容量 (910.3 mA·h/g、20 A/g)。组装好的软包全电池具有高能量密度 (1694.0 W·h/L、602.8 W·h/kg) 和出色的快速充电能力 (498.5 W·h/kg、3 C 下充电 16.8 min)。

综上所述, 0D SiNPs 的发展是提高 LIBs 电化学性能的一个重要里程碑。SiNPs 的设计结合多孔和中空结构以表现出优异的电化学性能, 这主要归结于以下几个原因: 首先, 空隙和孔隙可以容纳 Si 基负极材料体积膨胀, 有效防止充放电过程中的体积变化。这种独特的性质确保了材料的结构完整性, 使其能够反复循环而不会显著退化; 其次, 多孔结构缩短了电子和 Li^+ 的路径, 减小了极化^[67]。通过减少 Li^+ 和电子需要移动的距离, 材料可以快速充电和放电, 可成为高性能电池应用的理想选择。此外, SiNPs 结构降低了局部电流密度, 从而降低了颗粒表面附近的应力梯度, 且这些纳米结构使材料表面

具有更均匀的电化学反应分布, 可在多次循环中保持其性能。但 SiNPs 弊端也很突出, 如易团聚, 导致活性材料与电解液接触不均, 容量衰减快; 易发

生结构粉化, 反复膨胀/收缩后颗粒破碎, 破坏电极结构, 循环寿命低 (通常 <100 次); 材料导电性差, 需与导电剂 (如碳) 复合, 否则电荷传输效率低。

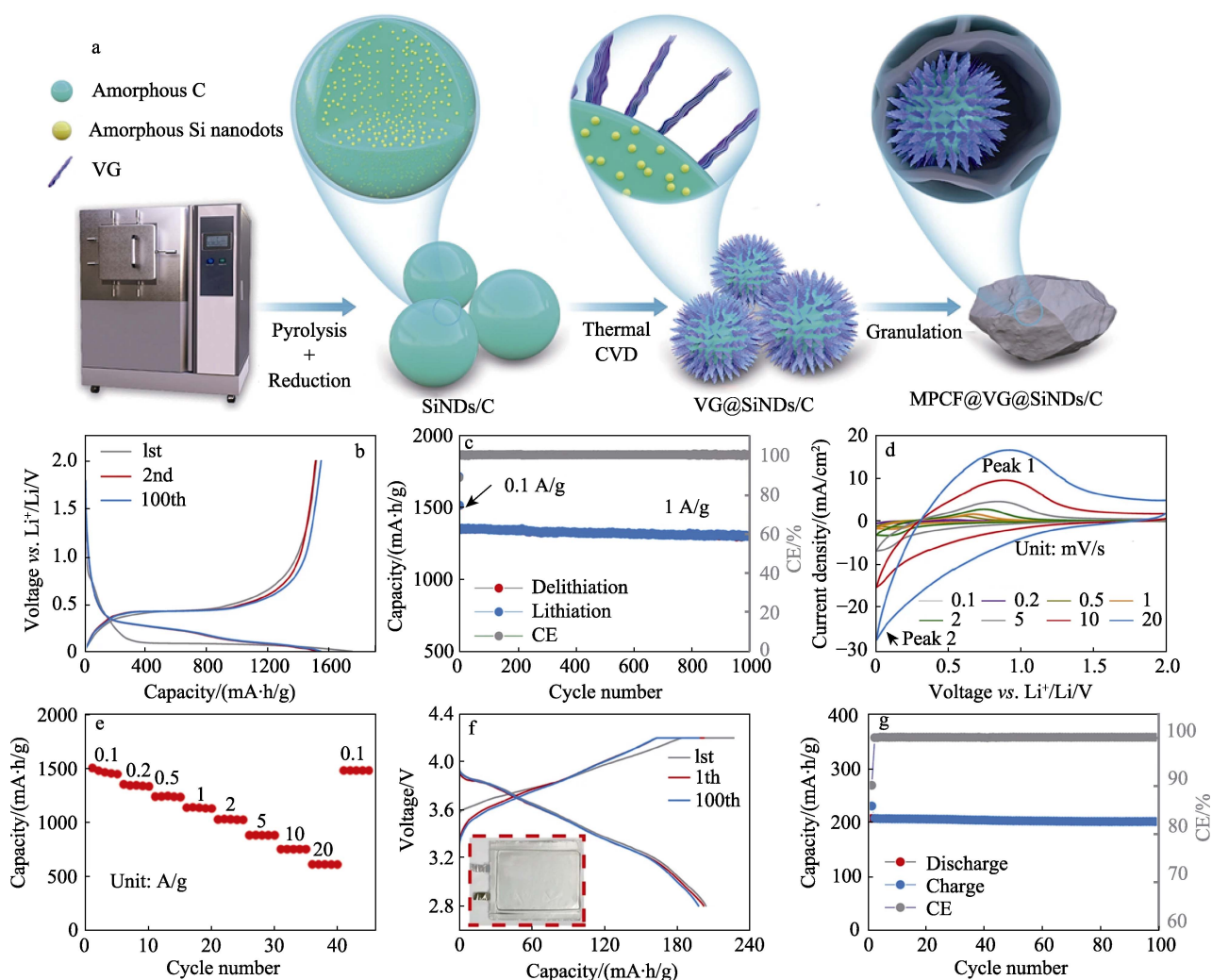


图7 MPCF@VG@SiNDs/C 的制备过程示意图 (a); 质量电流密度为 0.1 A/g 时, 第 1、2 和 100 次循环下 MPCF@VG@SiNDs/C 的充放电曲线 (b); 质量电流密度为 1 A/g 时 MPCF@VG@SiNDs/C 的长期循环性能 (c); 不同扫描速率下 MPCF@VG@SiNDs/C 的 CV 曲线 (d); MPCF@VG@SiNDs/C 的倍率性能 (e); 0.1 C 下 MPCF@VG@SiNDs/C 的恒电流充电/放电电压曲线 (插图为制备的袋式全电池) (f); 0.1 C 下 MPCF@VG@SiNDs/C 的循环性能 (g) [54]

Fig. 7 Schematic diagram of synthesis process of MPCF@VG@SiNDs/C (a); Charge-discharge profiles of MPCF@VG@SiNDs/C for the 1st, 2nd, and 100th cycles at 0.1 A/g (b); Long-term cycling performance of MPCF@VG@SiNDs/C at 1 A/g (c); CV profiles of MPCF@VG@SiNDs/C at different scan rates (d); Rate performance of MPCF@VG@SiNDs/C (e); Galvanostatic charge/discharge voltage curves at 0.1 C (inset is the prepared pouch full cell) of MPCF@VG@SiNDs/C (f) and cycling performance at 0.1 C (g) of MPCF@VG@SiNDs/C [54]

2.2 1DSi 基负极材料

1D Si 纳米结构的主要代表材料有 SiNWs 和 SiNTs, 其具有以下的独特属性: 首先, 1D Si 纳米材料能够在材料发生径向体积变化过程中减轻机械应变, 防止材料粉碎化; 其次, 1D 结构促进了材料内部及表面有效的电子传递, 确保电荷的快速转移, 从而提高电化学性能。得益于 1D Si 基负极材料的结构优势, 其在应对电极内部应力时展现出良好的适应性, 同时有助于导电剂、活性物质和集流间的

接触, 展现出良好的导电性。1D SiNWs/SiNTs 的制备方法主要有模板法、CVD、MACE、分子束外延法、激光消融法及液相制备法等 [68]。

模板法是目前制备 1D Si 基纳米结构最简便且对实验环境要求不高的方法。ZHAO 等 [69] 利用 Si 镁合金作为模板, 以聚多巴胺为前驱体, 制备了具有核-壳结构的 1D 管状 Si 氮掺杂碳复合材料 (Si@NC), SEM 显示, Si 颗粒直径约为 100 nm。Si@NC 复合材料表现出卓越的比容量、氧化还原动

力学及循环稳定性,当质量电流密度为 0.5 A/g 时,200 次循环后可逆比容量为 583.6 mA·h/g。纳米管结构和 Si 被限制在氮掺杂的碳中,有效地缓解了体积膨胀,并使 LIBs 表现出优越的循环稳定性。CHEN 等^[70]以纤维素纳米晶体(CNC)为模板,利用其表面化学性质和独特的自组装行为等特性创建了 CNC 网络模板,并对其进行处理,以设计用于储能应用的 Si 材料,称为 Si 纳米羽毛(SiNQ)。SiNQ 结构具有多孔管状形态,既具有存储 Li⁺的强大能力,又能保持其结构的完整性。SiNQ 结构中 Si 低氧化物的存在对实现 LIBs 稳定的循环性能至关重要。SiNQ 表面的 Si—H 键具有水分散性,可促进水基 Si 石墨电极的制备,具有良好的环境和经济效益,在 SiNQ/石墨复合材料中,仅加入质量分数 17% 的 SiNQ 即可将石墨负极的容量提高约 2.5 倍。结合多功能预锂化措施,可使 LIBs 的初始库仑效率达到 97.5%。具有高活性负载的 SiNQ/石墨负极在电流密度为 5.4 mA/cm² 的充电/放电条件下,500 次循环后表现出优异的循环稳定性和>99% 的平均库仑效率。

1D Si 基负极结构通常与碳纳米管(CNT)相结合,其中 CNT 以导电网络形式存在,可大大提高 Si 基材料的导电性。FU 等^[55]提出了一种简单有效的原位热解策略,将 Si@SiO_x 颗粒封装到有 B、N 共掺杂的 CNT(BNCNT)中,开发了一种可增强 LIBs 中锂存储的 Si@SiO_x@BNCNT 电极。Si 颗粒上的 SiO_x 层旨在减轻 Si 的体积膨胀,并保持颗粒的完整性。有限元分析结果表明,BNCNT 材料具有较高的机械强度,可进一步缓解锂化时 Si 膨胀引起的内应力。SiO_x 层和 BNCNT 对 Si 颗粒的双重约束作用提供了优异的抗结构降解性,使 Si@SiO_x@BNCNT 电极具有良好的循环稳定性和理想的电化学性能。这一策略为 Si 基负极在高能 LIBs 中的实际应用提供了可能。当 Si@SiO_x@BNCNT 电极用作 LIBs 负极时,表现出高可逆比容量(在质量电流密度 200 mA/g 时,可逆比容量为 1700.0 mA·h/g)、高倍率性能(在质量电流密度为 4 mA/g 时,可逆比容量为 620 mA·h/g)和高循环性能(高达 700 次循环)。SU 等^[56]利用 MACE 法制备了 1D SiNWs 阵列结构,再将其与短碳纳米纤维(CNF)和长 CNT 组成的柔性碳链相结合,制备了 SiNW/CNF/CNT 材料(图 8)。CNF 和 CNT 分别充当链接头和单独的链单元,将有序的 Si 纳米线阵列编织成一种坚固且集中的 SiNW/CNF/CNT 阵列。所制备的柔性可拉伸 Si 阵列负极在动态运行过程中表现出优异的电化学性能,在 6.92 mg/cm² 的高 Si 负载量下可实现 2856 mA·h/g 的高初始比容量。在 1000 次循环后,

容量保持率为 56.0% (当质量电流密度为 2 A/g 时,可逆比容量为 1602.0 mA·h/g)。此外,100 次弯曲循环后容量衰减<1%。这种新颖结构的提出为高负载灵活储能装置的发展提供了很大的希望。

相比模板法与 MACE 法,CVD 法生长速率快,适合大规模制备。DI 等^[71]通过 CVD 和镁热还原反应技术,成功地构建了 SiNPs 夹在 CNT 和碳化硅(SiC)之间的三明治结构负极(CNT/SiNPs/SiC)。SiC 作为刚性层来抑制 Si 的体积应力,内部石墨 CNT 作为基体来缓冲体积应力,并作为导体来传输电子。此外,SiC 和 CNT 的结合可松弛碳质界面的表面应力,彼此协同防止集成结构的降解,避免 SEI 重组。此外,SiC 的(111)晶面具有很强的吸附氟代碳酸亚乙酯分子的能力,可以进一步稳定 SEI 膜。因此,CNT/SiNPs/SiC 负极在质量电流密度为 0.5 A/g 下提供 1127.2 mA·h/g 的比容量,200 次循环后容量保持率为 95.6%,在质量电流密度为 4.0 A/g 下具有 745.5 mA·h/g 的优异倍率性能,1000 次循环后容量保持率为 85.5%。综上所述,1D Si 基负极材料的发展是 LIBs 负极材料领域的革命性进步。SiNWs 和 SiNTs 的结构属性能够有效地减小材料的体积膨胀,提高电子传递速率,提升 LIBs 的性能。纳米尺寸 1D Si 基负极从根本上改变了 Li⁺插入和提取过程的动力学。但 1D Si 纳米材料制备成本较高,需 CVD 或模板法,工艺复杂且难以规模化;其次,其振实密度较低,纳米线间空隙大,导致电极体积能量密度低,实际应用受限;此外,其表面副反应较多,大比表面积易与电解液反应,形成厚 SEI 膜,消耗 Li⁺。目前,已通过各种创新方法,如化学蚀刻、自组装和 CVD 等技术^[68],成功地制备了具有缓解体积膨胀、提升电化学特性等优点的 1D Si 纳米结构,促进了具有介孔、碳涂层和蛋黄-壳结构等整体特征的 Si 纳米结构的发展,这些结构的改进有效地解决了 LIBs 在运行过程中 Si 基负极的体积膨胀和机械退化等挑战。CVD 法和 MACE 技术,为制备高度有序的 SiNWs 和 SiNTs 铺平了道路,使它们具有可控的尺寸和理想的电化学特性。1D 结构的发展,如介孔 SiNWs 阵列和 SiNQ 纳米管,使 Si 基负极在具有高比容量的同时减轻体积膨胀带来的不利影响。此外,碳涂层与柔性材料的结合已成为加强 Si 基负极材料结构完整性和提高其导电性的可行策略,这是维持 LIBs 长循环稳定性的重要因素。值得注意的是,这些 1D Si 负极材料具有纳米工程结构的有效性,延长了 LIBs 的循环寿命,显著提高了比容量。

2.3 2DSi 基负极材料

2D Si 纳米材料主要包括硅纳米片(Si-NSs)、硅烯,具有超薄层状结构(厚度<10 nm),兼具高

柔韧性和大比表面积, 容易暴露更多的活性位点, 增强 Li^+ 的吸附和脱嵌反应, 有效地减轻 LIBs Si 基负极材料在充放电循环中遇到的机械退化挑战和各向异性扩散, Li^+ 可沿平面快速传输, 垂直方向受限。

目前, 制备 Si 薄膜的方法主要有 CVD 法和物理气相沉积 (PVD) 法等。2D 纳米 Si 薄膜结合了 Si 材料的传统优势与 2D 纳米结构的独特性质, 是未来纳米科技的重要研究方向。

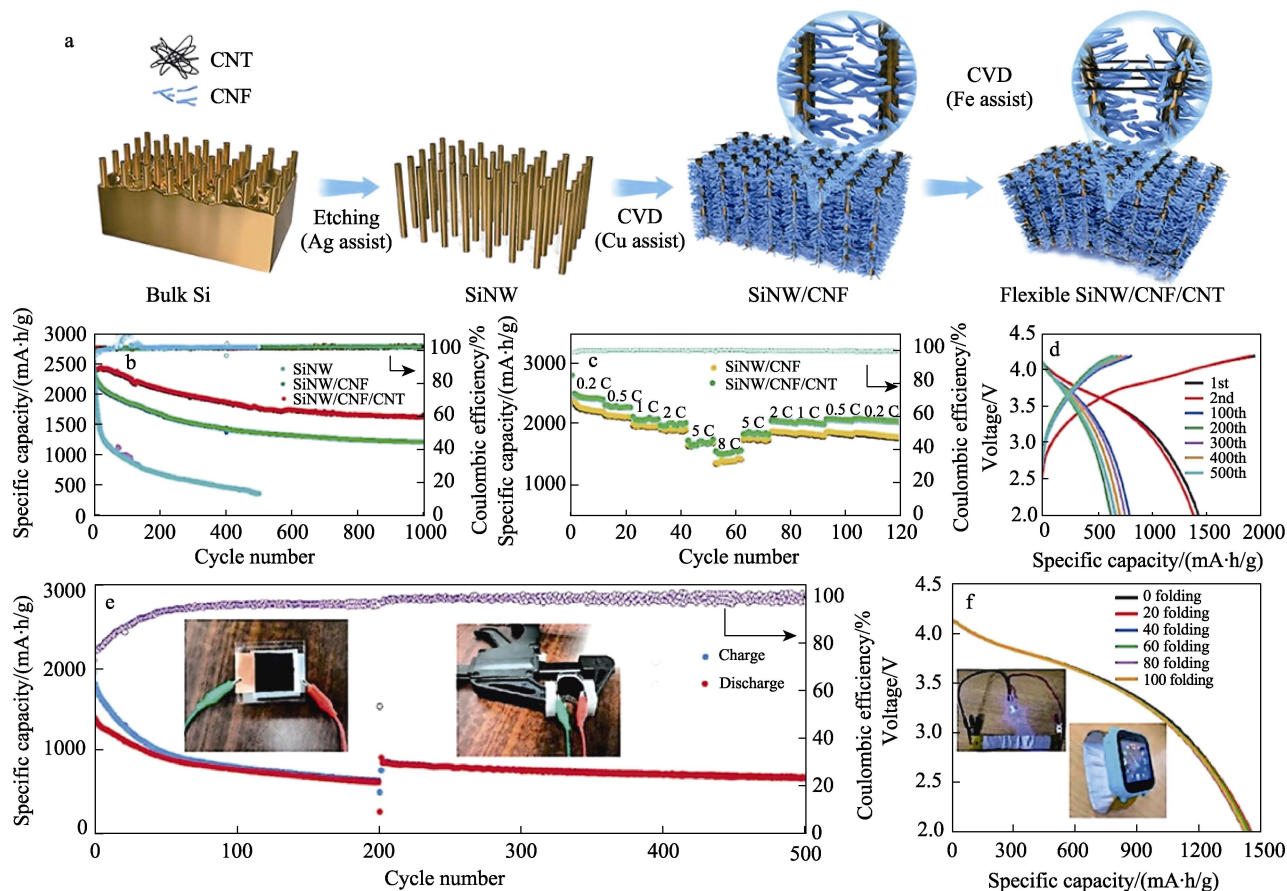


图 8 SiNW/CNF/CNT 阵列制备过程示意图 (a); SiNW、SiNW/CNF 和 SiNW/CNF/CNT 电极在 1 C (2 A/g) 条件下, 0.005~2.5 V 之间的比容量比较 (b); SiNW/CNF 和 SiNW/CNF/CNT 电极在 0.2~8 C 不同电流倍率下进行 120 次循环的倍率性能 (c); 灵活全电池的电压曲线 (d); 在不同弯曲状态下灵活全电池的 1 C 循环性能 (e); 在弯曲 20、40、60、80 和 100 次后, 完全灵活电池的电压与比容量曲线, 插图展示了制造的灵活 LIBs 为 LED 和智能手表充电的应用 (f) [56]

Fig. 8 Schematic diagram of SiNW/CNF/CNT array (a); Specific capacity comparison of SiNW, SiNW/CNF, and SiNW/CNF/CNT electrodes at 1 C (1 C=2 A/g) between 0.005 and 2.5 V (b); Rate performance of SiNW/CNF and SiNW/CNF/CNT electrodes at various rates from 0.2 C to 8 C for 120 cycles (c); Voltage profiles of flexible full battery (d); Cycle performance at 1 C for flexible full cell in different bending states (e); Voltage versus specific capacity profiles of fully flexible batteries before and after 20, 40, 60, 80, and 100 cycles of bending, the digital images showing the applications of fabricated flexible Li-ion battery to charge an LED and smartwatch (f) [56]

在以往的研究中, 通常会在 2D Si 基纳米材料表面构筑涂覆层, 以增强材料的导电性。QIN 等 [57] 通过溶胶-凝胶法、镁热还原法和热分解法, 以十六烷基三甲基溴化铵-乙二胺四乙酸 (CTAB-EDTA) 为模板, 制备了 2D 介孔 Si-NSs/碳 (pSi@C) 复合材料。其中, 2D Si-NSs 显著缩短了 Li^+ 的垂直扩散距离, Si 表面的碳涂层提供了一个保护层, 限制了 Si 的体积膨胀并形成稳定的 SEI 膜, 增强了 pSi@C 负极材料在 Li^+ 嵌入和脱嵌过程中的结构完整性和循环稳定性。当质量电流密度为 1 A/g 时, pSi@C 复合材料循环 150 次后的可逆比容量为

2236.0 mA·h/g, 容量保持率为 71.5%。在质量电流密度为 5 A/g 时循环 500 次后, 电极可逆比容量为 467.8 mA·h/g。这种独特的模板和技术可用于设计具有优异性能的 2D Si 负极复合材料, 从而为 LIBs 的商业应用提供有效的策略。WEI 等 [72] 提出了简便、可扩展且经济高效的镁热还原法, 使用低成本 Si 粉作为原始材料生产 Si-NSs。涂覆碳后, 所制备的 Si-NSs@C 材料具有高比容量 (0.1 C 时, 可逆比容量为 2770 mA·h/g)、高初始库仑效率 (87.9%) 和长循环寿命 (0.5 C 时 100 次循环, 每个循环容量衰减率为 0.3%)。

电化学剥离法无需昂贵的设备,工艺步骤简单,适合实验室快速验证或小规模生产。RYU 等^[73]通过一步熔盐诱导剥离和化学还原工艺,利用廉价的天然黏土制备高质量、高产率及高纯度的介孔 Si-NSs。作为对照实验,两步过程(预剥离的硅酸盐片和随后的化学还原)无法维持其原始的 2D 结构。相比之下,一步法可生产 5 nm 厚的高多孔 Si-NSs。碳涂层 Si-NSs 负极具有 865 mA·h/g 的高可逆比容量,在质量电流密度为 1.0 A/g 时 1500 次循环后,容量保持率高达 92.3%。此外, Si-NSs 电极在 200 次循环后体积膨胀仅为 42%。

ZHANG 等^[58]以廉价的高纯微米多晶 Si 粉和三聚氰胺为原料,通过球磨法将 Si-NSs 均匀地分散在类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)的片层间隙中,在二茂铁的催化下,经热解工艺制备出 Si-NSs@非晶碳/氮掺杂石墨烯(Si-NSs@C/NG)复合材料。催化热解工艺可实现 $g-C_3N_4$ 向以吡啶氮和吡咯氮为主的氮掺杂构型(NG)的转化以及 Si-NSs 的碳包覆。当 Si-NSs@C/NG 复合材料用作 LIBs 负极材料时,表现出优异的电化学性能,其初始可逆比容量为 807.9 mA·h/g,在电流密度 0.2 A/g 下充放电循环 120 次后,容量保持率可达 81.0%。

化学剥离法通常通过酸刻蚀或插层反应直接剥离,可实现克级甚至公斤级 Si-NSs 的制备,效率较高。SUN 等^[74]报道了一种绿色且廉价的方法,可通过在 CO_2 中快速剥离层状 Zintl 化合物 $CaSi_2$,随后进行温和的超声处理,制备 2D 超薄 Si/SiO_x NSs。在涂覆薄层碳外层后,作为 LIBs 负极的 Si/SiO_x/C NSs 电极表现出超高的可逆比容量和出色的电化学稳定性,即使在质量电流密度为 0.1 A/g 下循环 200 次后,可逆比容量也高达 1400 mA·h/g。在质量电流密度为 0.5 A/g 下充电放电 920 次循环后,放电比容量可保持在 900 mA·h/g。

REN 等^[75]采用一种独特的刻蚀-还原工艺,制备了平均厚度<2 nm 的超薄 Si-NSs。在与石墨烯杂化后,所制备的 Si-NSs@rGO 材料具有超高倍率性能、长循环寿命以及高平均库仑效率(图 9)。当电流密度为 0.05 A/g 时,可逆比容量为 2395.8 mA·h/g;电流密度为 10 A/g 时,可逆比容量为 1727.3 mA·h/g;电流密度为 2 A/g、在 1000 次循环后,每次容量衰减率平均为 0.05%,且容量保持率可达 99.85%。这种优异的性能主要归功于 Si-NSs 的超薄特性,极大地提高了 Li^+ 的利用率和可逆性。

综上所述,2D Si 基负极材料是克服 Si 作为 LIBs 负极有限导电性和明显体积膨胀双重障碍的重要解决方案。与传统的负极材料相比,以 2D Si 基材料作负极的 LIBs 具有更高的平均输出电压、更少

的电极质量及更长的循环寿命。薄膜的结构具有优越的表面积体积比,大大减少了电子传递和 Li^+ 的扩散距离,抑制了两极分化。此外,这种结构巧妙地控制了 Li^+ 运动产生的机械应力。然而,2D Si 纳米材料层在充放电过程中 NSs 易重新堆叠,堵塞离子通道,且制备困难,硅烯需超高真空外延生长,成本极高,而 NSs 剥离法产率低。目前,已采取多种策略来提高 LIBs 的比容量和循环稳定性,从最初采用不同厚度的非晶 Si 层到创新地将 Si 与其他元素(如镁)耦合,采用多层方法,利用硅酸镁等活性基质,在稳定电池运行过程中将 Si 材料创造性集成。此外,从电沉积到磁控溅射的制备方法反映了薄膜技术的发展,增强了 2D Si 基负极的通用性和适应性。这种多功能性融合了 Si 和协同材料的优势,体现了结构设计的进步。

2.4 3D Si 基负极材料

3D 大孔结构 Si 基负极材料主要包括多孔 Si、Si 纳米海绵。作为 LIBs 的负极材料,3D Si 基负极材料具备以下优点:微孔结构在锂化/去锂化过程中能够适应体积变化,而不会影响材料的结构或完整性;电极材料的连续网络可增强导电性;跨越数百纳米的大孔可促进液相 Li^+ 的快速传输,减少极化,提高电化学性能。

WU 等^[76]通过镁热还原制备了具有一致互连结构的 3D 大孔 Si,经简单地改变反应条件,实现了空心纳米球的可调节形态控制。作为 LIBs 的负极材料,这种结构中的空隙空间能有效地容纳锂嵌入和脱出时显著的体积变化。由于互联多孔结构的坚固性,3D Si@C 电极表现出优异的电化学特性,在 800 次循环后的可逆比容量为 1058 mA·h/g,容量保持率为 91%。

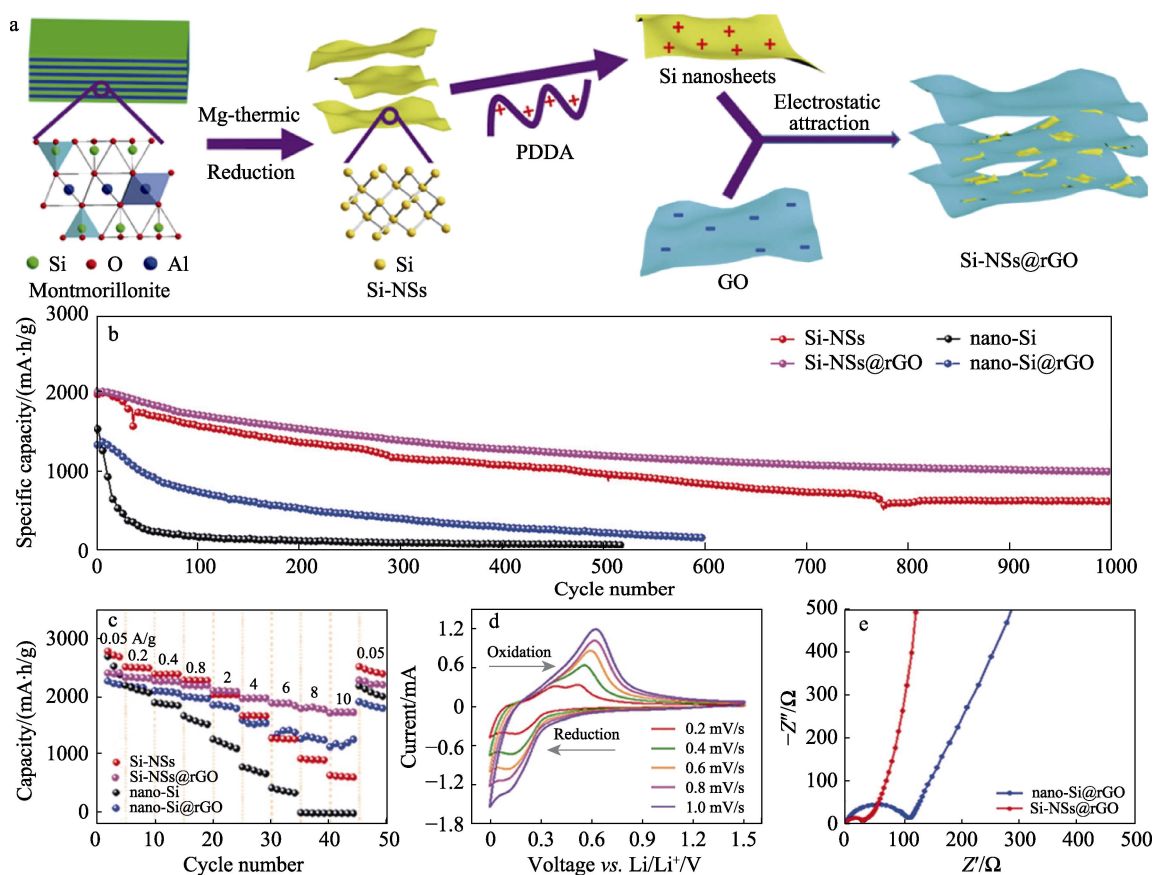
ZHOU 等^[59]通过溶胶-凝胶法炭化和酸洗等,成功地实现了 3D 蜂窝状碳框架的构建,再将 SiNPs 嵌入到 3D 蜂窝状碳框架中,制备了 Si@PVPC。稳定的碳框架提供了快速的 Li^+ 扩散路径和连续的电荷转移网络,有助于提升 Si@PVPC 电极的倍率性能。此外,碳框架中充足的通道可在锂化过程中容纳 SiNPs 的膨胀,从而最大限度地保留 3D 碳框架。因此, Si@PVPC 电极具备出色的循环稳定性,表现出 1294.3 mA·h/g 的高可逆比容量,在 1400 次循环后,即使质量电流密度高达 2 A/g,容量保持率也能达到 85.5%。由于其技术简单,仅涉及凝胶制备、炭化和酸洗,因此,这种构建 3D 蜂窝碳框架的方法在其他具有增强电化学性能的电极材料中具有很大的应用潜力。

MA 等^[77]以 SiO_2 和氧化石墨烯为原料,通过新颖、简便的冷冻干燥与原位镁热还原相结合的方法,

制备了高度分散的 3D 石墨烯包裹多孔纳米 Si 复合负极材料 (P-Si@rGO)。高度分散和被单独包覆的 Si 颗粒、Si 和石墨烯之间紧密的 Si—O—C 相互作用、Si 结构的多孔设计以及高孔隙率等优点显著增强了电极的反应动力学, 赋予了复合材料更大的电接触面积和足够的缓冲空间, 轻松应对 Si 在锂化/脱锂过程中的体积变化, P-Si@rGO 在质量电流密度为 1000 mA/g 下经过 500 次循环后, 可逆比容量为 1123 mA·h/g。

ZOU 等^[78]提出了一种表面功能化策略, 将 CNT 和 SiNPs 封装在源自沸石咪唑骨架 (ZIF-67) 的碳中。多维互连 CNT 增强了结构的稳定性, 并促进 Si/C 复合材料内的离子/电子转移。Si 纳米粒子成功地封装在 ZIF-67 衍生的碳壳中, CNT 在锂化过程中有效地传递 Si 和碳壳之间的界面应力, 其中, ZIF-67 衍生的碳减少了 Si 基负极的体积膨胀, 使 Si/C 复合

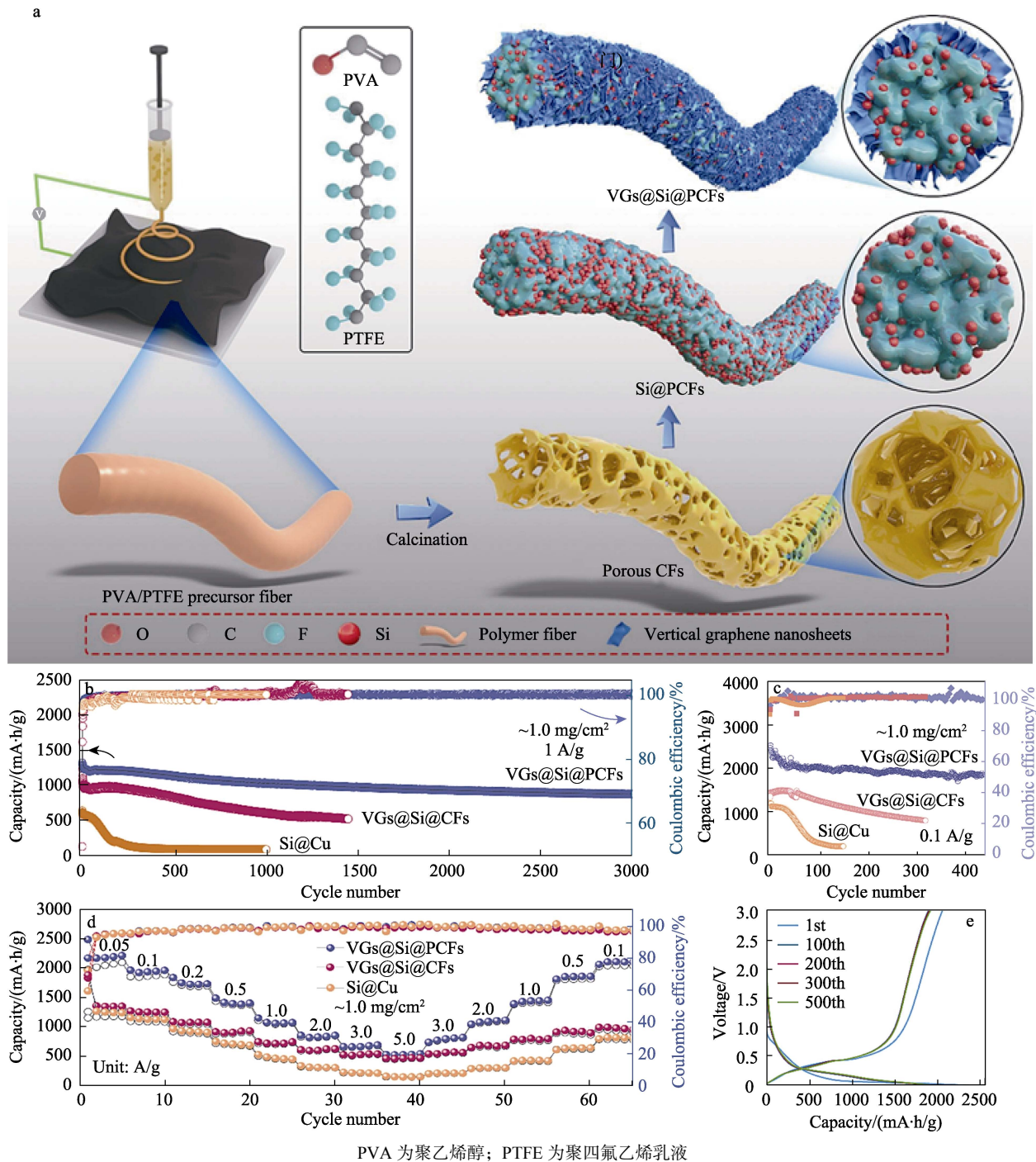
材料具有出色的循环寿命和倍率性能。在质量电流密度为 1 A/g 下经过 200 次循环后, 可逆比容量保持在 660 mA·h/g。MU 等^[60]使用静电纺丝、磁控溅射和 CVD 技术的组合, 制备了独立式负极无黏合剂的电极纸, 通过氮掺杂垂直石墨烯 NSs (VG) 的 3D 互连网络, 将多孔碳纤维 (PCF) 与均匀分布的 Si 纳米粒子连接起来, 所制备的 VGs@Si@PCFs 纸有效地解决了与 Si 基负极相关的机械和化学稳定性的问题 (图 10)。VGs@Si@PCFs 负极在质量电流密度 0.1 A/g 下表现出 2205.0 mA·h/g 的可逆比容量, 并具有出色的循环性能, 在质量电流密度 1.0 A/g 下 3000 次循环后容量保持率为 83.5%。该设计利用纳米 PCF 和 VG 作为柔性导电支撑, 增强了电极的坚固性和灵活性。此外, 机械建模表明, 与无孔条件相比, 多孔 VGs@Si@PCFs 结构中的整体 Von Mises 应变较低, 有可能最大限度地减少低周疲劳。



PDPA 为聚(二烯丙基二甲基氯化铵)

图 9 Si-NSs@rGO 的制备过程示意图 (a); Si-NSs、Si-NSs@rGO、纳米 Si 和纳米 Si@rGO 在 2 A/g 下进行 1000 次循环的长期循环性能 (b); Si-NSs、Si-NSs@rGO、nano-Si 和 nano-Si@rGO 电极的倍率性能 (c); 不同扫描速率下, Si-NSs@rGO 的 CV 曲线 (d); 活化后 Si-NSs@rGO 和纳米 Si@rGO 电极的电化学阻抗谱 (e)^[75]

Fig. 9 Schematic illustration of synthetic procedure for Si-NSs@rGO (a); Long-term cycling performance of Si-NSs, Si-NSs@rGO, nano-Si and nano-Si@rGO at 2 A/g for 1000 cycles (b); Rate capabilities of Si-NSs, Si-NSs@rGO, nano-Si and nano-Si@rGO electrodes (c); CV curves of Si-NSs@rGO at various scan rates (d); Electrochemical impedance spectroscopy of Si-NSs@rGO and nano-Si@rGO electrodes after activation (e)^[75]



PVA 为聚乙烯醇; PTFE 为聚四氟乙烯乳液

图 10 通过静电纺丝、磁控溅射和化学气相沉积法制备 VGs@Si@PCFs 复合阳极的示意图 (a); 在高质量电流密度 (1.0 A/g) (b) 和低质量电流密度 (0.1 A/g) (c) 下, VGs@Si@PCFs、VGs@Si@CFs 和 Si@Cu 电极的循环性能; VGs@Si@PCFs、VGs@Si@CFs 和 Si@Cu 电极的倍率性能 (d); 在质量电流密度为 0.1 A/g 下, 从 3.0 V 放电到 0.005 V (vs. Li⁺/Li) VGs@Si@PCFs 电极的第 1、100、200、300 和 500 个循环充放电曲线 (e) [60]

Fig. 10 Schematic illustration for synthesis of VGs@Si@PCFs composite anode via electrospinning, magnetron sputtering and chemical vapor deposition method (a); Cycle performance of VGs@Si@PCFs, VGs@Si@CFs and Si@Cu electrodes at high current density of 1.0 A/g (b) and low current density of 0.1 A/g (c); Rate performance of VGs@Si@PCFs, VGs@Si@CFs and Si@Cu electrodes (d); Charge and discharge curves of VGs@Si@PCFs electrode from 3.0 to 0.005 V (vs. Li⁺/Li) obtained at a mass current density of 0.1 A/g at the 1st, 100th, 200th, 300th and 500th cycles (e) [60]

3D 大孔 Si 结构的独特性质是其可作为 LIBs 负极材料的核心, 这种结构提供了大量的空隙空间, 以适应 Si 基负极材料锂嵌入和脱出时产生巨大的体积变化, 从而保持其结构的完整性。3D 大孔结构相

互连接的多孔网络增强了 Si 基负极材料的导电性, 有利于电子的快速传输和有效电荷的转移, 减少极化, 提高电化学性能。3D 大孔结构的引入战略性地解决了 LIBs 运行过程中体积膨胀和电化学行为不

稳定等 Si 基负极固有的问题。然而, 3D Si 纳米材料制备工艺复杂, 需电化学腐蚀、模板法或 3D 打印, 成本高且难以控制孔隙均匀性; 其次, 制备的电极首效低, 多孔表面易形成厚 SEI 膜, CE 约 70%, 低于商业石墨 (>90%)。此外, 长期循环后孔隙结构可能塌陷, 容量衰减加快。3D Si 基负极制备中采用的关键方法, 如镁热还原、电位移反应和化学气相沉积等, 强调了这些复杂结构在生产时所涉及的复杂过程。这些技术不仅创造了坚固且高度互联的多孔网络, 还促进了对材料形态特性的控制, 如有

意制造空心纳米球和超多孔分层结构。

综上所述, 0D、1D、2D、3D 纳米 Si 基负极及其复合材料的不同制备方法和维度设计以及与不同材料的复合, 都对电池的性能有极大的影响。3D 纳米 Si 因能够平衡性能与产业化可行性, 是当前最具应用前景的技术路线。目前, 商用锂电池需考虑一系列因素, 只有同时满足高功率、高安全、低成本、长寿命、环保等要求, 才算是成熟的商用电池产品。表 2 对不同维度纳米化 Si 基负极先进材料和技术的可扩展性和商业可行性进行了总结。

表 2 不同维度纳米 Si 基负极材料可扩展性潜力与商业前景对比

Table 2 Comparative analysis of scalability potential and commercial prospects for nano-silicon anode materials by structural architecture

纳米结构类型	代表结构	核心优势	可扩展性	商业可行性
0D	SiNPs 及复合物	孔隙结构缓解体积变化, 高比容量	不同批次材料质量差异较大	制造工艺成熟; 适用于低端消费电子产品, 如纽扣电池、柱状电池
1D	SiNWs 和 SiNTs	1D 结构提供轴向膨胀空间, 直接离子/电子传输路径	低成本制备且工艺成熟化	工艺成熟度高; 适用于高端应用, 如电动汽车、航空航天
2D	Si 薄膜	超薄层 (如非晶 Si 覆铜) 抑制裂纹扩展, 均匀电流分布	大规模生产质量稳定性待提升	需要降低成本与创新工艺; 适用于微型设备, 如医疗传感器、微电池
3D	3D 大孔 Si 结构	多孔结构容纳体积变化, 互连网络提升导电性	具有大规模生产基础	兼容高能量密度与规模化生产; 适用于中高端市场, 如动力电池、固态电池

3 其他 Si 基材料结构改性

3.1 微米 Si 结构设计

近年来, 随着新能源产业的发展, 微米级 Si 基材料的发展和应用取得了很大的进展。微米级结构具备更高的振实密度、较小的比表面积、较少的副反应、相同质量载荷条件下较高的体积能量密度和面积能量密度^[79]。但微尺寸 Si 电极存在许多明显的缺点, 如在锂化/去锂化过程中更容易因 Si 的体积变化而粉碎; 离子/电子传输路径长, 导致容量衰减、倍率性能差^[80]等。目前, 克服这些缺陷最主要的方法是采取微米 Si 与碳质试剂的复合。

微米 Si/C 复合材料的结构设计主要包括以下两个方面: 一是在保持纳米级优势的同时将 NPs 组装为微米级结构, 通过纳米 Si 与 C 复合, 形成具有微米级颗粒的纳米-微米复合材料。SOHN 等^[81]通过易于扩展的气溶胶辅助工艺, 设计并制备了具有半微米团聚结构的 mSi-C 复合材料。该材料是由涂覆有导电碳层 SiNPs (约 100 nm) 的聚集体组成, 其中独特的复合结构及其均匀形成的碳层使其具有良好的导电性, 并有利于构筑优异的 SEI 膜。因此, mSi-C 复合材料具有良好的电化学性能, 在电压为 0.01~1.50 V (vs. Li/Li⁺), 质量电流密度为 0.4 A/g 时具有较高的可逆比容量 (2084 mA·h/g), 50 次循环后

仍有 96% 的容量保持率, 且由于其独特的复合结构, mSi-C 复合材料表现出 0.448 g/cm³ 的高振实密度与 933 mA·h/cm³ 的高比容量; 二是直接以微米级 Si 颗粒为前驱体材料制备微米级复合材料。LI 等^[82]通过简单的溶液超声处理方法, 利用羧基化改性的单壁碳纳米管 (SWCNT-COOH) 构建了一个高导电和柔性的骨架, 为微米 Si (SiMP) 提供快速传输电子通道, 并结合聚丙烯酸-聚乙烯醇 (PAA-PVA) 交联层形成高强度聚合物界面, 以此构成一种 3D 柔性自立式 SiMP/SWCNT-COOH@PVA/PAA 负极。所得电极表现出超高的电导率 (12406 S/m)、优越的机械特性 (抗拉强度为 46.95 MPa) 和极其稳定的电化学特性, 在 0.2 C 下最大比容量为 2868.5 mA·h/g, 在 100 次循环后容量保持率为 96.49%。在 1 C 下 1000 次循环后实现 1000 mA·h/g 的高可逆比容量。

3.2 SiO_x 结构设计

一氧化硅及其低氧化物 (SiO_x) 作为 LIBs 负极材料, 因其具有高比容量 (可达 2000 mA·h/g 以上) 和优异的循环性能而备受关注, 其特性也与 Si 负极存在一定的相似性。与之不同的是, 在首次锂化过程中, Li⁺ 与 SiO_x 反应生成的氧化锂 (Li₂O) 和硅酸锂 (Li₄SiO₄) 等产物能作为缓冲组分, 缓解后续 SiO_x 中 Si 与 Li 反应导致的体积变化, 从而提升 LIBs 的

循环稳定性。然而,该材料的主要缺点在于 Li_2O 和 Li_4SiO_4 的生成会导致 CE 降低,且其固有的绝缘性和低导电性大大降低了材料的电化活性^[83]。因此, SiO_x 负极材料的改性主要集中于提升 CE 与导电性,从而设计出具有高能量密度兼长期循环稳定性的 LIBs。

YANG 等^[84]提出一种可规模化且有效的低温歧化策略,通过引入 MnO 促进 SiO_x 歧化,构建 $\text{Mn}_2\text{SiO}_4\text{-Si-SiO}_x\text{@C}$ (MSS@C) 复合材料,降低了材料首次嵌锂过程中不可逆的锂消耗,提高了材料的 CE。此外,嵌脱锂过程中, Mn_2SiO_4 较小的体积变化和嵌锂过程中原位形成的单质 Mn 颗粒有益于提高材料结构稳定性和电极反应动力学,综合改善材料的电化性能。这些优势使制备的 MSS@C 表现出较高的 CE (79.51%)、优异的循环稳定性和良好的倍率性能,在质量电流密度 0.5 A/g 下,350 次循环后容量保持率为 90.4%;在质量电流密度 3.0 A/g 下,可逆比容量为 574 A·h/g、容量保持率为 51.8%。SUN 等^[85]利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 作为 Si 源、CNT 作为添加剂,在温和条件下采用“分子组装与受控相结合”的方法,制备了氮掺杂和原位碳涂层的 $\text{T-SiO}_x\text{/C/CNTs}$ 复合材料。分子前驱体上有机基团热解形成的原位碳涂层有效地保护了内部的 SiO_x 活性材料。引入的 CNT 增强了电子迁移,并提高了碳涂层的刚性。预锂化后 $\text{T-SiO}_x\text{/C/CNTs}$ 电极的 CE 为 91.6%,在质量电流密度 1 A/g 下循环 400 次后可逆比容量为 622 mA·h/g,800 次循环后可逆比容量为 475.8 mA·h/g。

3.3 Si/C 结构设计

根据目前的发展趋势, Si/C 复合材料既融合了

Si 组分的高储锂容量特性,又兼具碳组分优异的机械强度和导电性,未来很有希望取代传统的石墨电极,成为高能量密度 LIBs 的理想选择。研究表明, Si/C 复合材料中质量分数<15%时,碳基体可有效缓冲体积变化,循环性能较好,但容量较低; Si 质量分数>30%后,容量较高,但剧烈体积应力变化导致 SEI 膜持续破裂/再生,库仑效率降低。商业化常见 Si/C 复合材料中 Si 质量分数为 10%~20% (如特斯拉 4680 电池),此时能够兼顾容量 (>550 mA·h/g) 与寿命 (>1000 次循环)。闫共琴等^[86]利用磁控溅射法在铜箔上沉积了不同 Si 、 C 质量比的 Si/C 复合薄膜,并将其用作 LIBs 负极,结果表明,当 Si/C 质量比为 0.52 时,其倍率性能最佳,多次循环后容量保持率为 61.73%,且 3 圈循环伏安曲线几乎一致,表明其具有较好的循环稳定性,同时具有较低的内阻 (5.98 Ω)。 Si/C 复合材料中,石墨、CNT、CNF、石墨烯和非晶碳等多种碳材料都可作为基体来弥补 Si 的不足,从而提高 LIBs 的导电性能、循环稳定性和生命周期^[87]。KIM 等^[88]通过机械融合工艺制备了石墨 @Si@C (Gr@Si@C) 微米级球形负极复合材料,其中,复合材料中石墨、 Si 、 C 的质量比为 30:40:30。当其与商业石墨混合时, Gr@Si@C 混合电极表现出 820 W·h/L 的高能量密度,电极中 Si 质量分数约为 16%,从而实现了实用的商业 LIBs。

Si 基负极材料是 LIBs 电池领域的研究热点,被视为下一代高能量密度电池的关键材料。其中最具代表性的有纯 Si 负极、 SiO_x 负极和 Si/C 复合负极,它们在结构、性能和应用上存在显著的差异。表 3 详细对比了 LIBs 主要 Si 基负极材料的性能及商业化程度。

表 3 LIBs 主要 Si 基负极材料的性能及商业前景对比

Table 3 Comparison of performance and commercial maturity major of silicon-based anode materials in LIBs

类型	理论比容量/(mA·h/g)	体积膨胀率/%	循环寿命/次	首次库仑效率/%	主要应用场景	代表企业	成本/(万元/t)
纯 Si 负极	4200	~300	<100	<80	实验性固态电池、特殊场景	辉能科技股份有限公司	>30
Si 氧负极 (SiO_x)	1500~2000	160~200	~500	65~80	高端动力电池 (长续航车型)、消费电子	宁波杉杉股份有限公司	15~20
Si 碳负极 (Si/C)	500~1500 (由 Si/C 质量比决定)	100~150	>1000	85~90	圆柱电池、快充电池	贝特瑞新材料集团股份有限公司	10~15

为加快 LIBs 的商业化进程, Si 基负极的主要发展方向可考虑以下几点:纯 Si 负极必须结合纳米结构及黏结剂的优化,以缓解严重的体积膨胀问题,提升其循环稳定性; SiO_x 负极应寻找更有效的预锂

化技术以提升电池的 CE; Si/C 负极可考虑寻找更合适的结构设计,如核-壳结构、蛋黄-壳结构等,以实现容量与循环寿命的平衡。

4 结束语与展望

本文概述了 LIBs 循环稳定性差的原因,并阐述了 Si 纳米结构设计的最新进展,通过优化 Si 基负极的纳米结构来提高电池性能。这一全面探索标志着 Si 基负极在多方面的进步,并强调了结构工程在缓解材料应力挑战和提高电池整体性能等方面的重要性。随着未来高效储能系统的不断升级, Si 基负极将在 LIBs 中发挥越来越重要的作用。为此,未来需探索和发展若干可能的途径:

(1) 采用更多的创新技术来设计纳米结构,优化 Si 基负极材料的制备条件。探索更精细和更巧妙的结构,以进一步提高 LIBs 的循环性能和寿命。此外,还需考虑成本、工艺兼容性、电极工程等实际问题,以推进 Si 基负极的商业化进展。

(2) 为提高材料的初始库仑效率和循环性能,未来可选择电导率高的材料进行复合,或者通过设计纳米结构工程来调整材料的颗粒形态、微观结构和化学成分。为实现规模化生产,避免在盲目实验上资源浪费,未来需对材料的基本机理和原位表征进行更多的研究。常用的一些原位表征,如 SEM、TEM 和 XRD 等,可能有助于评估 Si 基材料表面的多种化学反应,结合复杂的分析技术,如原位 FTIR、AFM 和 NMR,以及计算方法,才能更好地阐明原子或分子水平上电池容量和材料结构之间的联系,为后续材料结构的设计提供更好的发展前景。

(3) 为改善 LIBs 的性能,未来 Si 基负极材料的研究可集中于以下几点协同改性:开发更多 Si 基材料的纳米化结构,如核-壳、蛋黄-壳结构、多孔结构和嵌入结构等;探索 Si 中的元素掺杂、复合以及 Si 与金属材料、金属氧化物和碳基材料的合金化策略;着重于材料表面的改性,如人造 SEI 膜、表面包覆、表面功能化等;进一步加强对 Si 基负极预锂化技术的探索。

(4) 除解决 LIBs Si 基负极特有的挑战外,为整个电池系统开发合适的组件也同样重要,包括探索合适的电解液、黏结剂、隔膜和正极材料,与 Si 基负极协同工作,以提高 LIBs 的整体电化学性能。

参考文献:

- [1] ROY J J, PHUONG D M, VERMA V, *et al.* Direct recycling of Li-ion batteries from cell to pack level: Challenges and prospects on technology, scalability, sustainability, and economics[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(6): e492.
- [2] WANG S (王帅), TANG M (唐梦), CAO H (曹虎), *et al.* Research progress on surface modification of silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2161-2171.
- [3] GU L H, HAN J J, CHEN M F, *et al.* Enabling robust structural and interfacial stability of micron-Si anode toward high-performance liquid and solid-state lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2022, 52: 547-561.
- [4] GAO X, LU W Q, XU J. Insights into the Li diffusion mechanism in Si/C composite anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(18): 21362-21370.
- [5] WANG Q Y, ZHU M, CHEN G Y, *et al.* High-performance micro-sized Si anodes for lithium-ion batteries: Insights into the polymer configuration conversion mechanism[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2109658.
- [6] SUN C L, WANG Y J, GU H, *et al.* Interfacial coupled design of epitaxial graphene@SiC schottky junction with built-in electric field for high-performance anodes of lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105092.
- [7] ZHANG Y, WANG Z Y, HU K, *et al.* Anchoring silicon on the basal plane of graphite via a three-phase heterostructure for highly reversible lithium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 311-319.
- [8] YAN Z L, LIU Y J, HATCHARD T D, *et al.* Quantitative measurement of solid electrolyte interphase growth on Si-based anode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 530: 231281.
- [9] LEE S S, NAM K H, JUNG H, *et al.* Si-based composite interconnected by multiple matrices for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122619.
- [10] REN W F, LI J T, ZHANG S J, *et al.* Fabrication of multi-shell coated silicon nanoparticles via *in-situ* electrodeless deposition as high performance anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 48: 160-168.
- [11] GE M, TANG Y, MALYI O I, *et al.* Mechanically reinforced localized structure design to stabilize solid-electrolyte interface of the composited electrode of Si nanoparticles and TiO₂ nanotubes[J]. *Small*, 2020, 16(30): 2002094.
- [12] WANG Z Y, JING L Y, ZHENG X, *et al.* Microspheres of Si@carbon-CNTs composites with a stable 3D interpenetrating structure applied in high-performance lithium-ion battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 511-521.
- [13] WU Y J, CHEN Y A, HUANG C L, *et al.* Small highly mesoporous silicon nanoparticles for high performance lithium ion based energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125958.
- [14] CHAE S Z, XU Y B, YI R, *et al.* A micrometer-sized silicon/carbon composite anode synthesized by impregnation of petroleum pitch in nanoporous silicon[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(40): 2103095.
- [15] PHILIPPE B, DEDRVERE R, ALLOUCHE J, *et al.* Nanosilicon electrodes for lithium-ion batteries: Interfacial mechanisms studied by hard and soft X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(6): 1107-1115.
- [16] SHIMIZU M, USUI H, SUZUMURA T, *et al.* Analysis of the deterioration mechanism of Si electrode as a Li-ion battery anode using Raman microspectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(6): 2975-2982.
- [17] MA J Y, SUNG J, LEE Y, *et al.* Strategic pore architecture for accommodating volume change from high Si content in lithium-ion battery anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(6): 1903400.
- [18] YAN Z L, YI S, LI X D, *et al.* A scalable silicon/graphite anode with high silicon content for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2023, 31: 101225.
- [19] GAO X, LU W Q, XU J. Unlocking multiphysics design guidelines on Si/C composite nanostructures for high-energy-density and robust lithium-ion battery anode[J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105591.
- [20] SUN L, LIU Y X, SHAO R, *et al.* Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 482-502.
- [21] YANG D H, NG Y X A, ZHANG K X, *et al.* Imaging the surface/interface morphologies evolution of silicon anodes using *in situ/operando* electron microscopy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(17): 20583-20602.
- [22] LI W Z, LUTZ D M, WANG L, *et al.* Peering into batteries: Electrochemical insight through *in situ* and *operando* methods over

- multiple length scales[J]. *Joule*, 2021, 5(1): 77-88.
- [23] LI H Y, GUO S H, ZHOU H S, *et al.* *In-situ/operando* characterization techniques in lithium-ion batteries and beyond[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 191-211.
- [24] ZHANG X, WENG J Z, YE C X, *et al.* Strategies for controlling or releasing the influence due to the volume expansion of silicon inside Si-C composite anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Materials*, 2022, 15(12): 4264.
- [25] LI Y F, LI Q M, CHAI J L, *et al.* Si-based anode lithium-ion batteries: A comprehensive review of recent progress[J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(11): 2948-2970.
- [26] LIU X H, WANG J W, HUANG S, *et al.* *In situ* atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 749-756.
- [27] CHEN X, LI H X, YAN Z H, *et al.* Structure design and mechanism analysis of silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Science China Materials*, 2019, 62(11): 1515-1536.
- [28] VANPEENE V, KING A, MAIRE E, *et al.* *In situ* characterization of Si-based anodes by coupling synchrotron X-ray tomography and diffraction[J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 799-812.
- [29] WU H, CUI Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries[J]. *Nano Today*, 2012, 7(5): 414-429.
- [30] CHANDRA C, DEVINA W, CAHYADI H S, *et al.* Understanding lithium, sodium, and potassium storage mechanisms in silicon oxycarbide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131072.
- [31] AN Y L, TIAN Y, WEI H, *et al.* Porosity and graphitization controlled fabrication of nanoporous silicon@carbon for lithium storage and its conjugation with MXene for lithium-metal anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(9): 1908721.
- [32] LI L, DENG J, WANG L, *et al.* Boron-doped and carbon-controlled porous Si/C anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(8): 8488-8495.
- [33] YANG H, HUANG S, HUANG X, *et al.* Orientation-dependent interfacial mobility governs the anisotropic swelling in lithiated silicon nanowires[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 1953-1958.
- [34] PHARR M, ZHAO K J, WANG X W, *et al.* Kinetics of initial lithiation of crystalline silicon electrodes of lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 5039-5047.
- [35] LIU X H, WANG J W, HUANG S, *et al.* *In situ* atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 749-756.
- [36] SHI F F, SONG Z Z, ROSS P N, *et al.* Failure mechanisms of single-crystal silicon electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 11886.
- [37] WANG C, WEN J C, LUO F, *et al.* Anisotropic expansion and size-dependent fracture of silicon nanotubes during lithiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(25): 15113-15122.
- [38] ZHANG Z Q, WANG H Q, CHENG M J, *et al.* Confining invasion directions of Li^+ to achieve efficient Si anode material for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 231-239.
- [39] LEE S W, MCDOWELL M T, BERLA L A, *et al.* Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(11): 4080-4085.
- [40] LIANG K, ZHAO H S, LI J B, *et al.* Engineering crystal growth and surface modification of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode for high-energy-density sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19(19): 2207562.
- [41] WANG Z H, ZHAO H S, ZHOU B, *et al.* *In situ* surface coating and oxygen vacancy dual strategy endowing a Li-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.11}\text{Co}_{0.14}\text{O}_2$ cathode with superior lithium storage performance[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 6(1): 387-396.
- [42] LOULI A J, ELLIS L D, DAHN J R. Operando pressure measurements reveal solid electrolyte interphase growth to rank Li-ion cell performance[J]. *Joule*, 2019, 3(3): 745-761.
- [43] GE K, WANG Z H, LIU J, *et al.* Constructing LiF-enriched solid electrolyte interface on graphene arrays with abundant edges on microscale Si-C anodes toward high-energy lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(5): 2414384.
- [44] NIE M Y, ABRAHAM D P, CHEN Y J, *et al.* Silicon solid electrolyte interphase (SEI) of lithium ion battery characterized by microscopy and spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(26): 13403-13412.
- [45] WU H, CHAN G, CHOI J W, *et al.* Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(5): 310-315.
- [46] OBROVAC M N. Si-alloy negative electrodes for Li-ion batteries[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018, 9: 8-17.
- [47] GUO K, KUMAR R, XIAO X C, *et al.* Failure progression in the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon electrodes[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104257.
- [48] STETSON C, YIN Y, JIANG C S, *et al.* Temperature-dependent solubility of solid electrolyte interphase on silicon electrodes[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(12): 2770-2775.
- [49] ZHAO H S, LI J, ZHAO Q, *et al.* Si-based anodes: Advances and challenges in Li-ion batteries for enhanced stability[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, 7(1): 11.
- [50] BAI Y (白羽), WANG M Y (王梦媛), ZHANG J (张婧), *et al.* A review of silicon-based anode applied in lithium-ion batteries[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology (北京理工大学学报: 自然版)*, 2023, 43(12): 1213-1223.
- [51] LI J Y, XU Q, LI G, *et al.* Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(9): 1691-1708.
- [52] AI Z Q (艾芝泉), ZHAO S (赵飒), SHI J L (史景利). Research progress on carbon/silicon composite materials for lithium-ion battery anode[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2022, 50(21): 14-16.
- [53] YU Y Y, YANG C, JIANG Y, *et al.* Robust nitrogen/sulfur Co-doped carbon frameworks as multifunctional coating layer on Si anodes toward superior lithium storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(5): 2403086.
- [54] LI Z W, HAN M S, YU P L, *et al.* Macroporous directed and interconnected carbon architectures endow amorphous silicon nanodots as low-strain and fast-charging anode for lithium-ion batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 98.
- [55] FU S T, WANG X X, YAO F, *et al.* A simple and effective approach to relieve stress and enhance cyclability of Si-based materials toward high-energy lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151151.
- [56] SU P F, ZHANG Z Q, LUO L S, *et al.* Silicon nanowire array weaved by carbon chains for stretchable lithium-ion battery anode[J]. *Small*, 2024, 20(18): 2307716.
- [57] QIN G Q, JIA Z T, SUN S Y, *et al.* Carbon-coated Si nanosheets as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(7): 7595-7604.
- [58] ZHANG Q, SONG N J, MA C L, *et al.* Constructing a low-cost Si-NSs@C/NG composite by a ball milling-catalytic pyrolysis method for lithium storage[J]. *Molecules*, 2023, 28(8): 3458.
- [59] ZHOU P, PANG L, LI Y, *et al.* Nano-silicon embedded in 3D honeycomb carbon frameworks as a high-performance lithium-ion-battery anode[J]. *Carbon*, 2024, 228: 119389.
- [60] MU Y B, ZHANG R J, WU B K, *et al.* 3D binder-free nanoarchitecture design of porous silicon/graphene fibers for ultrastable lithium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 147101.
- [61] YAN Z, JIANG J, ZHANG Y, *et al.* Scalable and low-cost synthesis of porous silicon nanoparticles as high-performance lithium-ion battery anode[J]. *Materials Today Nano*, 2022, 18(Suppl C): 100175.
- [62] TAN W, YANG F, YI T T, *et al.* Fullerene-like elastic carbon coatings on silicon nanoparticles by solvent controlled association of natural

- polyaromatic molecules as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 412-421.
- [63] SUN J Y, LI Y C, LYU L Z, *et al.* Selective adsorption of electrolyte anions with chitosan skin producing LiF-enriched solid electrolyte interphase for Si-based lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(52): 2410693.
- [64] WANG Z Y, YAO M, LUO H, *et al.* Rational design of ion-conductive layer on Si anode enables superior-stable lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(5): 2306428.
- [65] HU T J, ZHOU H C, TANG J J, *et al.* Stable lithium storage with strong-grain sustained pinning-reinforced nanocrystalline silicon[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(17): 6377-6392.
- [66] SHIN H J, HWANG J Y, KWON H J, *et al.* Sustainable encapsulation strategy of silicon nanoparticles in microcarbon sphere for high-performance lithium-ion battery anode[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(37): 14150-14158.
- [67] GU L H, HAN J J, CHEN M F, *et al.* Enabling robust structural and interfacial stability of micron-Si anode toward high-performance liquid and solid-state lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 52: 547-561.
- [68] FU J (付举), MA X Y (马星阳), XIE W N (谢雯娜), *et al.* Advances in the expansion mechanism and modification of silicon-based anode for lithium-ion batteries[J/OL]. *Materials Reports (材料导报)*, 2024, 1-20[2024-09-23]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20240921.1712.012>. DOI: 10.11896/cldb.24070028.
- [69] ZHAO J F, WEI W X, XU N, *et al.* Dealloying synthesis of silicon nanotubes for high-performance lithium ion batteries[J]. *ChemPhysChem*, 2022, 23(9): e202100832.
- [70] CHEN N, SABET M, SAPKOTA N, *et al.* Bioderived silicon nano-quills: Synthesis, structure and performance in lithium-ion battery anodes[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(8): 4691-4702.
- [71] DI F, GU X, CHU Y, *et al.* Enhanced stability and kinetic performance of sandwich Si anode constructed by carbon nanotube and silicon carbide for lithium-ion battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 670: 204-214.
- [72] WEI Y W, WANG T, WANG J X, *et al.* Scalable synthesis of Si nanosheets as stable anodes for practical lithium-ion batteries[J]. *Small Methods*, 2024, 8(12): 2400069.
- [73] RYU J, HONG D, CHOI S, *et al.* Synthesis of ultrathin Si nanosheets from natural clays for lithium-ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2843-2851.
- [74] SUN L, XIE J, HUANG S C, *et al.* Rapid CO₂ exfoliation of Zintl phase CaSi₂-derived ultrathin free-standing Si/SiO_x/C nanosheets for high-performance lithium storage[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(1): 51-58.
- [75] REN Y, XIANG L Z, YIN X C, *et al.* Ultrathin Si nanosheets dispersed in graphene matrix enable stable interface and high rate capability of anode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(16): 2110046.
- [76] WU H, DU N, SHI X X, *et al.* Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331: 76-81.
- [77] MA J J, ZHANG H, LIU R Q, *et al.* In-situ processing nano-porous silicon into 3D conductive structure as high-capacity anode for lithium-ion batteries[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(2): 493-504.
- [78] ZOU X C, LI M, LI H, *et al.* Three-dimensional CNTs boosting the conductive confinement structure of silicon/carbon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155573.
- [79] LI Z K (李子坤), WEI Q (魏沁), ZHOU H J (周豪杰), *et al.* Research progress of micron silicon-based materials for lithium ion batteries[J]. *Carbon Techniques (炭素技术)*, 2023, 42(3): 1-9.
- [80] YI R, DAI F, GORDIN M L, *et al.* Micro-sized Si-C composite with interconnected nanoscale building blocks as high-performance anodes for practical application in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(3): 295-300.
- [81] SOHN H, KIM D H, YI R, *et al.* Semimicro-size agglomerate structured silicon-carbon composite as an anode material for high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 334: 128-136.
- [82] LI F Z, XU Y, CHEN L, *et al.* A 3D flexible conductive network skeleton by SWCNT-COOH and PVA-PAA enabling high performance for Si anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156644.
- [83] CHEN T, WU J, ZHANG Q L, *et al.* Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 126-144.
- [84] YANG Z, YANG Y Z, LI Z L, *et al.* A scalable and effective strategy for boosting the initial coulombic efficiency of silicon suboxide anode[J]. *Energy Material Advances*, 2024, 1: 374-383.
- [85] SUN L, JIANG X W, LIU Y, *et al.* Batch-scale synthesis and interfacially enhanced stability of silicon suboxide-based anodes toward high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(32): 42343-42351.
- [86] YAN G Q (闫共琴), XU T Q (徐天齐). Preparation and electrochemical property of silicon-carbon composite films used as anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Functional Materials and Devices (功能材料与器件学报)*, 2022, 28(3): 272-279.
- [87] YANG L, LI S N, ZHANG Y M, *et al.* Multi-scale design of silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries: A review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 97(10): 30-45.
- [88] KIM M J, LEE I, LEE J W, *et al.* A novel structured Si-based composite with 2D structured graphite for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(49): 2405005.

(上接第 949 页)

- [63] ZHANG S, LIU X Y, HUANG N, *et al.* Sensitive detection of hydrogen peroxide and nitrite based on silver/carbon nanocomposite synthesized by carbon dots as reductant via one step method[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211: 36-43.
- [64] MOHAMMADI N, ADEH N B, NAJAFI M. Synthesis and characterization of highly defective mesoporous carbon and its potential use in electrochemical sensors[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(40): 33419-33425.
- [65] LI X S, ZOU X, CHEN W Y, *et al.* High sensitivity detection of nitrite electrochemical sensor modified with MOF composite materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(12): 127514.
- [66] YANG Z F, ZHONG Y Y, ZHOU X Y, *et al.* Metal-organic framework-based sensors for nitrite detection: A short review[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2022, 16(2): 1572-1582.
- [67] SARAVANAN A, KUMAR P S. Biochar derived carbonaceous material for various environmental applications: Systematic review[J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 113857.
- [68] KALINKE C, DE OLIVEIRA P R, BONACIN J A, *et al.* State-of-the-art and perspectives in the use of biochar for electrochemical and electroanalytical applications[J]. *Green chemistry*, 2021, 23(15): 5272-5301.