

综述

锂离子电池硅负极表面改性的研究进展

王 帅, 唐 梦, 曹 虎, 吴沁宇, 蔡振飞, 马扬洲*, 宋广生*

(安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

摘要: 硅由于具有高的理论比容量、低的脱/嵌锂电位、丰富的储量等优势已成为当前高能量密度锂离子电池重要开发的高性能负极材料, 但硅负极较大的体积膨胀效应和较低的电导率等问题限制了硅负极在商业中的进一步应用。针对硅负极材料发展所面临的问题, 该文着重从硅的表面改性包括表面包覆、表面功能化、人造固相电解质界面膜等技术展开综述, 分析了这些改性策略及电化学性能改进机理, 并对硅表面改性技术未来发展进行了展望, 旨在开发出高能量密度动力电池用关键硅负极材料。

关键词: 锂离子电池; 硅负极; 包覆; 表面改性; 固相电解质界面

中图分类号: TM912; TQ43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 11-2161-11

Research progress on surface modification of silicon anode for lithium-ion batteries

WANG Shuai, TANG Meng, CAO Hu, WU Qinyu, CAI Zhenfei,
MA Yangzhou*, SONG Guangsheng*

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China)

Abstract: Silicon has become an important anode material for high energy density lithium-ion batteries due to its higher theoretical specific capacity, low intercalation potential and abundant reserves. However, further industrial applications of silicon are restricted by disadvantages of large volume expansion effect and low electrical conductivity. In view of the existing problems, surface modifications of silicon anode materials, including surface coating, surface functionalization and artificial solid electrolyte interface were summarized and discussed with modification strategies and improvement mechanism of electrochemical properties. Finally, future development directions of silicon surface modification technology was prospected aiming at exploration of high performance silicon anode materials for lithium-ion batteries.

Key words: lithium-ion battery; silicon anodes; coating; surface modification; solid electrolyte interface

随着 3C 产品以及新能源汽车的快速发展, 长寿命、高容量密度的锂离子电池受到研究者及企业的广泛关注。获得高能量密度电池的最有效途径之一是开发具有低成本、高容量的正负极材料。目前, 与传统碳材料类负极相比, 硅 (Si) 以其优越的理论比容量 (约 4200 mA·h/g, 石墨 372 mA·h/g)、较低的脱嵌锂电位 (约 0.5 V), 以及极高的储量 (地壳中储量排第二) 等优势被认为是最有前景的下一代商用负极材料。然而, Si 负极材料具有较大的体

积膨胀、导电性较差, 以及较低的初始库仑效率 (ICE) 等问题^[1], 阻碍了其商业化的广泛应用。

针对上述问题, 研究者主要通过硅材料的改性、工艺方案优化, 以及电池辅材 (导电剂、黏结剂、电解液) 改性等策略来努力解决^[2]。硅材料的改性前期在尺寸效应方面做了大量工作, 研究发现, 当 Si 颗粒尺寸降到 150 nm 以下, Si 首次嵌/脱锂过程中体积膨胀效应可得到一定改善; 当颗粒尺寸超过 150 nm 后, 硅的体积膨胀仍会导致活性材料破碎、

收稿日期: 2022-04-03; 定用日期: 2022-05-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220311

基金项目: 高端外国专家引进项目 (G20190219004); 安徽省自然科学基金项目 (908085ME151); 安徽省高端人才项目 (DT18100044); 浙江省企业产学研合作项目横向基金资助项目 (RD18200058, 2019H3-7, 2020H3-8)

作者简介: 王 帅 (1995—), 男, 博士生, E-mail: 1600450252@qq.com。联系人: 马扬洲 (1987—), 男, 博士, 讲师, E-mail: yangzhou.ma@outlook.com; 宋广生 (1963—), 男, 博士, 教授, E-mail: song_ahut@163.com。

粉化等问题产生^[3-4]。因此,研究者利用硅纳米线^[5]、硅纳米管^[6]、互联空心硅纳米球^[7]和硅纳米片等结构提高了 Li⁺的存储容量和循环性能。但硅纳米化也带来了严重问题,首先在材料的制备方面,工艺较为复杂,且纳米硅团聚较为明显。此外,随着硅材料尺寸的减小,比表面积会增加,这使得硅与电解液接触面积增加,不可逆副反应亦增多,形成较多的固相电解质界面(SEI)膜,导致 Li⁺的不可逆损失增多,而且纳米结构通常具有较低的振实密度。除了硅负极尺寸变化的影响外,材料端 Si 负极表面的性质是下一代锂离子电池应用的另一个重要研究点。LAI 等^[8]通过硅烷气体热解合成两种表面结构不同(粗糙/光滑界面)的硅纳米颗粒,这两种硅纳米颗粒表面形态的差异导致了材料具有不同的体积膨胀,影响了 SEI 膜的形成,从而影响了电极的寿命。YIN 等^[9]通过观察 Si 锂化前 SEI 膜的形成,从形态和机制分析这种动态 SEI 膜的电化学形成,并表明原始硅负极不能在碳酸盐基电解质中完全钝化,发现即使经过数百个循环过程,硅负极的表面仍然保持活性,并且 SEI 的成分始终处于分离和重组动态变化中,这种动态的 SEI 膜层不断消耗 Li⁺,严重影响硅负极的寿命。显然,人们不仅需要通过改性解决 Si 在嵌/脱锂过程中的体积变化^[10],还需要通过表面改性等策略稳定 Si 表面结构,从而维持硅动力学稳定。

为此,本文首先简单阐述硅负极储锂机理,以及 Si 在锂化和脱锂时面临的问题,然后围绕硅负极材料表面改性策略,着重从表面包覆、表面功能化、人造固相电解质膜等技术综述了近年来提升硅负极电化学性能的表面改性方法,分析了这些方法对硅负极电化学性能的影响效果,并对硅负极表面改性的未来发展做出了展望,以助力高性能硅负极材料的研发创新与应用。

1 硅负极储锂机理及面临的挑战

1.1 储锂机理

Si 负极材料属于锂离子电池合金化负极的一种,主要是由于其在嵌锂过程中与锂形成一系列合金来进行储锂(合金化),在脱锂过程中又不断从合金中脱去(去合金化)。如图 1 所示^[11],高温下〔黑色(脱/嵌锂)〕硅与锂之间可以形成 Li₁₂Si₇、Li₁₄Si₁₆、Li₁₃Si₄、Li₄Si₆、Li₂₂Si₅ 不同种合金相;当硅完全嵌锂时形成 Li₂₂Si₅ 相,此时,比容量最高可达 4200 mA·h/g。室温下,硅负极脱/嵌锂是一条连续的曲线,明显区别于高温下脱/嵌锂过程,见图 1 中红色(嵌锂)和绿色(脱锂),这主要是由于室温下首次嵌锂是晶态硅与锂作用形成非晶相锂硅合金,不是平衡金属间

化合物,而脱/嵌锂过程则是非晶相锂硅合金与非晶态硅之间的转变,且室温下硅形成合金化程度最高相为 Li₁₅Si₄,其理论比容量为 3579 mA·h/g。具体储锂机理可用式(1)、(2)进行表示:

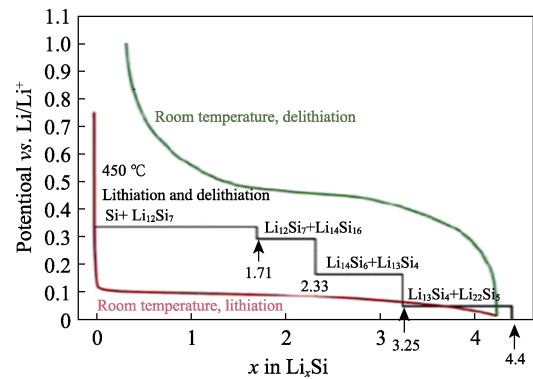
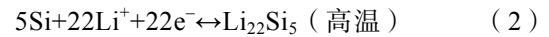


图 1 硅负极在室温和高温下脱/嵌锂电压分布^[11]

Fig. 1 Voltage distribution of delithiation and lithiation of silicon anode at room temperature and high temperature^[11]

1.2 面临挑战

硅负极虽然具有储量丰富、较高的比容量等优势,但也存在诸多问题阻碍其商业化进程,主要有以下几方面:其一, Si 在嵌锂过程中会产生超越 Si 自身体积 4 倍的体积膨胀,产生较大的应力致使硅负极粉化破碎脱离集流体,导致比容量衰减;其二,在首圈嵌锂过程中,硅与电解液发生不可逆反应,在硅负极表面生成一层钝化 SEI 膜,会导致硅 ICE 较低,并且硅在不断脱/嵌锂过程体积膨胀效应会导致 SEI 膜不断破碎与形成,也会致使比容量快速衰减^[12],如图 2 所示;其三,硅本身是半导体材料,本征导电性较差(1×10⁻³ S/cm),这会严重影响电子和 Li⁺的传输,是倍率性能较差的主要原因^[13-14]。如何解决以上问题是硅负极当下产业化面临的最主要挑战。

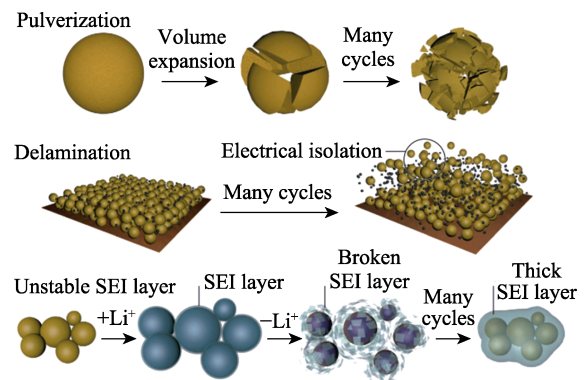


图 2 硅负极锂化过程中硅的体积膨胀导致的退化机理^[12]

Fig. 2 Main mechanism of degradation induced by large volume expansion of silicon anode during lithiation^[12]

2 硅负极表面改性

要实现硅负极产业化应用, 针对硅负极面临的挑战, 需要从抑制体积膨胀、稳定 SEI 膜、增强导电性三方面综合考虑来提升硅负极性能。表面改性技术通过化学或物理方法改变材料的表面化学成分或结构, 且在保持材料固有性能的前提下赋予表面新的性能。目前, 硅负极表面改性技术主要包括表面包覆、表面功能化、人造 SEI 膜等, 均有效地改善了硅负极的电化学性能。①表面包覆是在硅表面通过物理或化学方法制备单层或多层保护层来抑制硅充放电过程中的体积膨胀以及改善材料的导电性^[15-31]。其主要优点是包覆方法多样且易于规模化生产, 并且包覆层能很好地抑制硅充放电过程中的体积膨胀, 增强循环性能。②硅表面功能化则是在纳米硅表面原位嫁接官能团, 以及利用表面特有官能团实现硅负极电化学性能的改善^[32-44]。其主要优点是改性方法简单, 缺点是应用范围局限于纳米尺度的硅。③人造 SEI 膜主要根据电解质成分来提前构建 SEI 膜以减少电解质的降解, 通过预防二次 SEI 膜的形成来实现硅表面的稳定, 以改善硅负极电化学性能。其优点是方法多样且构造膜层模型丰富, 缺点是难以控制均匀 SEI 膜层的生成, 且不具备规模生产应用。

图 3 形象地展示了硅负极的主要改性方法。此外, 还综述了这些表面改性方法在硅负极方面的研究进展, 分析这些改性的优缺点及电化学性能改进机理, 并展望该技术的未来发展前景, 以便更好地改善硅负极电化学性能, 充分发挥硅负极材料在锂离子电池中的应用价值。

2.1 表面包覆

表面包覆技术由于其不改变基体内部特性, 并且通过表面涂层结构获得一种新的性能, 广泛应用在各领域, 在锂离子电池材料方面亦得到广泛关

注。硅表面包覆主要机理是在硅表面通过物理或化学方法制备一层或多层保护层来改善硅负极电化学性能, 通常保护层具有以下功能: (1) 稳定硅负极结构、抑制硅负极体积膨胀效应, 以提升循环性能; (2) 屏障作用, 减少硅与电解液的直接接触, 抑制副反应的发生, 减少 Li^+ 的消耗, 提升其 ICE; (3) 该表面保护层具有传输离子和电子的能力, 提升硅基体导电性。硅表面包覆被认为是商业硅碳负极应用的最主要方法之一。如表 1 所示, 通常采用湿化学法、机械球磨、喷雾干燥、沉积技术以及其他类似方法进行硅表面包覆前驱体的制备, 随后进行热处理, 或者直接合成包覆结构, 故从包覆方法出发对表面包覆层结构以及硅电极的电化学性能进行简要综述。

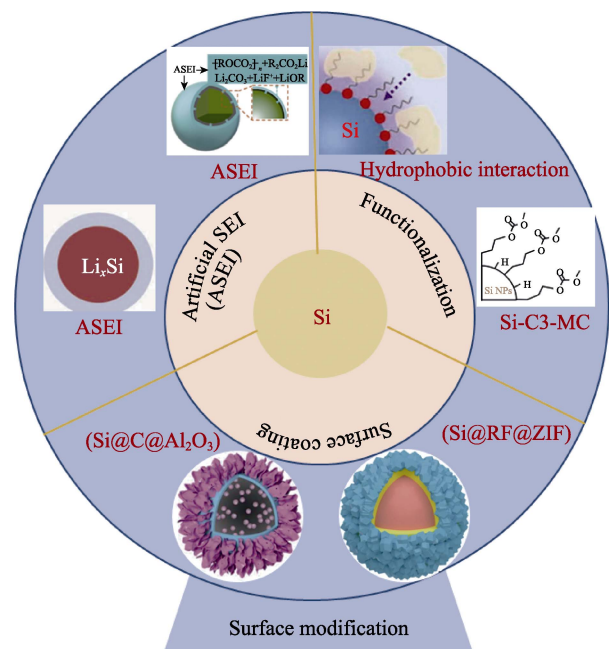


图 3 硅负极表面改性方法^[15-51]

Fig. 3 Surface modification methods of silicon anodes^[15-51]

表 1 硅表面包覆法的研究进展

Table 1 Research progress of silicon surface coating methods

包覆技术	优缺点	循环性能 (ICE)	改性结构 (包覆层)	参考文献
球磨/砂磨+ 高温热解	工艺简单、高效, 便于规模化; 包覆层均匀性较差, 不可控	120 Cycles, 943 mA·h/g ($\approx 70\%$) 500 Cycles, 670 mA·h/g (87.8%)	Si/TiSi ₂ /G@C (硅合金和碳包覆) Si/G/C (碳包覆)	[16] [17]
湿化学法	包覆层均匀性好, 且形貌可控, 可合成多种包覆层以及构建特殊表面形貌; 过程繁琐耗时, 不易于工程化	100 Cycles, 1439 mA·h/g (61.6%) 200 Cycles, 1230 mA·h/g (—) 100 Cycles, 1196 mA·h/g (78.47%)	Si@PEDOT (导电聚合物) Si@ZIF-67 (MOF 层) Si@TiO ₂ (金属氧化物)	[18] [19] [20]
喷雾干燥+ 高温热解	高效、便于规模化; 包覆层均匀性较差, 包覆层一般为碳, 比较单一	500 Cycles, 1034 mA·h/g (55.88%) 100 Cycles, 1600 mA·h/g (87.04%)	Si@void@C/CNTs (碳包覆) (Si/G)@C (碳包覆)	[21] [22]
沉积法	包覆层均匀性较好, 厚度可控; 但成本较高	100 Cycles, 1600 mA·h/g (84.7%) 120 Cycles, 1124 mA·h/g (77.8%)	Si/Cu ₃ Si@C (碳包覆) Si@graphene (石墨烯)	[23] [24]

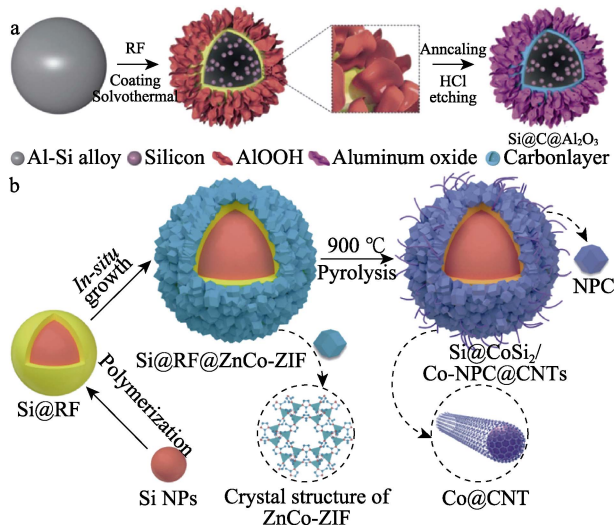
注: TiSi₂ 为硅化钛; G 表示石墨; PEDOT 表示聚乙烯二氧噻吩导电聚合物; ZIF-67 具有钴基金属有机骨架, 2-甲基咪唑钴盐; TiO₂ 为二氧化钛; CNTs 表示碳纳米管; void 表示空心; Cu₃Si 表示硅铜合金; 表中百分数为 ICE。

湿化学法具有设备工艺简单、成分均匀等优势，是制备均匀表面包覆结构的常用方法。LIN 等^[15]通过对中间相碳微球 (MCMB) 和纳米 Si 进行表面改性处理，使 MCMB 和纳米 Si 表面分别富含羧基 (—COOH) 和羟基 (—OH)，得到 MCMB-COOH 和 Si-OH。以 MCMB-COOH 和 Si-OH 为前驱体，3-氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂为连接剂，通过湿化学组装法制备 MCMB@Si 复合材料，经乙炔热解碳包覆后得到 MCMB@Si@C 复合材料，将其作为锂离子电池负极材料进行电化学性能测试。结果表明：在硅组分质量分数为 15% 时，MCMB@Si@C 复合材料表现出优异的循环稳定性和倍率性能，循环 100 圈后容量保持率为 97.8%。湿化学法表面改性策略结合原位表面功能团化以及表面包覆技术成功缓解纳米硅在嵌锂过程中的体积膨胀效应。

FU 等^[25]使用湿化学法制备了多维结构硅粒子被氧化铝纳米花瓣覆盖的类松果状的微球 (Si@C@Al₂O₃)，其制备过程如图 4a 所示，其中酚醛树脂 (RF) 作为碳源，这种设计良好的氧化铝和碳包覆结构可以减轻硅的体积膨胀，提高电子电导率。Si@C@Al₂O₃ 复合材料在 80 °C 高温下循环 1000 次，仍具有较高的可逆比容量 (1405 mA·h/g)。QIU 等^[26]通过简便的液相法结合退火热处理工艺制备了碳纳米管 (CNTs) 交织的 N 掺杂的多孔碳 (NPC) 包覆的 Si 纳米粒子 (Si NPs) (Si@CoSi₂/Co-NPC@CNTs)，随后进行热退火处理，其制备过程如图 4b 所示。从这种层次结构中看出，双金属 ZIF 衍生的多孔结构可以缩短 Li⁺ 和电子的迁移通道，改善倍率性能。此外，结构中的钴 (Co) 纳米颗粒促进 CNTs 的原位生长以构成三维 (3D) 互连的导电网络，从而改善导电性能。结果表明：这种 3D 交织结构 Si@CoSi₂/Co-NPC@CNTs 电极在 200 次循环后，在 0.5 A/g 下表现出可逆比容量 1191 mA·h/g 的优异电化学性能。同时，即使在 6 A/g 的高电流密度下，该电极也显示出 930 mA·h/g 的高倍率性能。这种表面改性结合聚合物包覆、ZIF 双金属结构以及热解工艺实现表面多层包覆，为设计硅基负极材料的高电导率和结构稳定性提供了依据。

机械球磨具有高能机械破碎力，能将颗粒充分混合并细化等，通常结合热解工艺实现硅表面原位包覆层，因其工艺简单高效、绿色环保、适应范围较广，是硅负极常用的包覆手段。MEI 等^[27]采用简单的机械球磨和镁热还原 (MR) 反应以废玻璃和商业 CNTs 为原料，设计制备了具有强硅碳 (Si—C) 共价键的 g-Si/CNTs 复合材料。在 MR 过程中，Si 纳米颗粒和 CNTs 之间原位生成的 Si—C 共价键增强了复合材料的力学稳定性和电导率。结果表明：

在 0.1 A/g 电流密度下，经过 200 次循环后，g-Si/CNTs 电极的容量保持率为 84.3%，优于物理混合的 Si 和 CNTs。此外，DONG 等^[28]采用简单球磨以及高温热解法以纳米 Si 为活性物质颗粒，氯化锂为模板，沥青粉为碳前驱体制备一种适用于大规模制备和工业化生产的多孔 Si@C 复合负极材料的策略。多孔结构有益于性能的提高，为硅的体积膨胀提供了缓冲空间，减少了电极在充放电过程中的体积膨胀，从而抑制外部 SEI 膜的损伤。



a—Si@C@Al₂O₃^[25]; b—Si@CoSi₂/Co-NPC@CNTs^[26]

图 4 复合负极材料制备示意图

Fig. 4 Preparation schematic illustration of composite anode materials

喷雾干燥法是规模生产包覆结构的常用方法，通常使用有机碳源与 Si 材料作为前驱体混合搅拌后，在旋风分离器的离心力作用下快速喷出并在热空气流下干燥制得包覆前驱体，再结合热解工艺制备硅碳包覆结构。GAO 等^[21]采用表面氧化将硅表面原位生成 SiO₂，结合喷雾干燥刻蚀工艺，制备掺氮的表面包覆微球 (Si@void@C/CNTs)。在 Si@void@C/CNTs 结构中，所构建的空隙可作为体积膨胀缓冲空间，不仅为适应硅纳米颗粒的体积膨胀提供了缓冲区域，而且促进了离子的传输，并在循环时提供了更多的离子可及区域。随机连接的 CNTs 网络与富氮的非晶态碳基质协同作用，提供了快速的电子传递途径和高电导率。结果表明：在 0.2 A/g 电流密度下，Si@void@C/CNTs 电极放电比容量为 1034 mA·h/g，在 500 次循环后仍能提供 680 mA·h/g (0.5 A/g) 的可逆比容量。但这种核壳空心结构具有高比表面积，会消耗额外的 Li⁺ 和电解质以形成 SEI 层，因此，在第 1 个循环中会导致不可逆的比容量损失，造成 ICE 下降。

沉积技术是一种硅表面包覆的新技术，主要通

过在各种材料表面沉积单层或多层薄膜, 从而使材料获得所需的各种优异性能。ZHU 等^[29]利用等离子体增强原子沉积技术 (ALD), 以三甲基铝和等离子体 N_2/H_2 为前驱体, 开发了一种新型表面涂层材料 AlO_xN_y 沉积在硅表面, 并研究了 AlO_xN_y 涂层表面厚度 (最佳厚度约为 2 nm) 对硅负极电化学性能的影响。结果表明: 140 次循环后的可逆比容量从初始硅电极的 331 mA·h/g 提高到 1297 mA·h/g, 容量保持率从 13% 提高到 72%。分析表明: 在循环过程中, Li^+ 与 AlO_xN_y 涂层的相互作用形成了含有氮化锂和 $Li-Al-O$ 的 SEI 层。该 SEI 层作为 Li^+ 传输途径, 在保持电极的机械结构的同时改善了离子的转移及了硅负极的动力学。此外, 还有效抑制了硅体积的变化, 降低了电极-电解质界面上的副反应, 并维持了 Si 电极的结构稳定性。

此外, 采用廉价气体碳源, 如 CO_2 来制备硅表面包覆碳结构, 引起了人们的关注。ZHANG 等^[30]通过在 750 °C 下将 CO_2 作为碳源引入到镁热还原反

应中, 合成相互连接的空心硅/碳纳米球。这种独特的空心硅碳结构, 经过 200 次循环, 仍有 571 mA·h/g (0.5 A/g) 的可逆比容量, 保持 99.5% 的高库仑效率。这种合成路线成本低, 易于扩大规模, 可能有助于硅碳负极的商业应用, 为开发制造实用锂离子电池所需的硅/碳负极材料提供了参考。YANG 等^[31]以 SiO_2 和 CO_2 作为 Si 和 C 源, 以金属 Mg 作为还原介质, 通过 $Mg_2Si+CO_2 \rightarrow 2MgO+Si+C$ 反应制备原位掺杂的纳米多孔 Si/C 负极材料 (NP-Si/C), 其制备过程如图 5 所示。碳的掺杂在材料内部形成了一个三维碳网络, 提高了 NP-Si/C 的整体电导率, 其作为缓冲层为 Si 的体积变化提供了重要的缓冲空间。在 0.5 A/g 电流密度下进行 500 次循环后, 放电比容量为 912 mA·h/g, 即使在 4 A/g 电流密度下, 其首圈比容量仍然有 1487 mA·h/g。原位制备硅碳负极材料的简单方法为硅基负极材料的改性提供了新的思路, 并为碳掺杂提供了有价值的参考, 但是去除金属氧化物模板仍是金属还原法带来的共同问题。

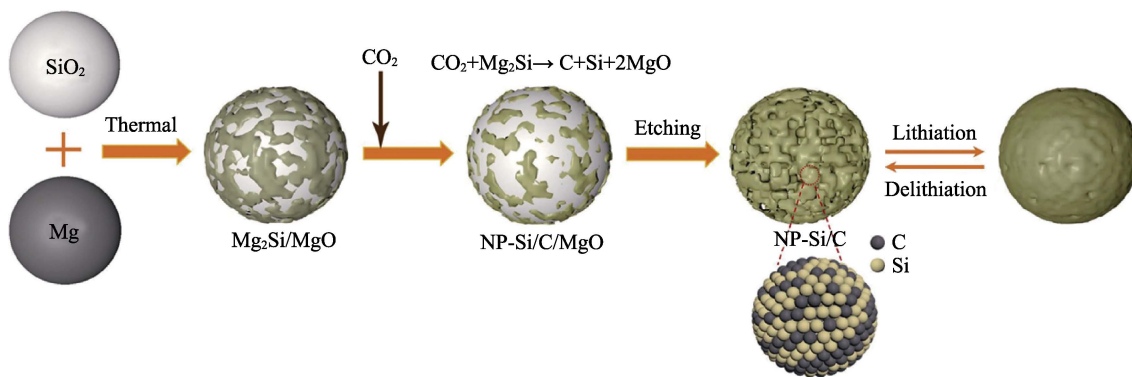


图 5 NP-Si/C 制备工艺示意图^[31]

Fig. 5 Schematic diagram of NP-Si/C manufacturing process^[31]

对于表面包覆法, 保护层双层或多层结构比单层结构更为完备, 原因在于这种多层结构能更好地减轻硅的体积膨胀, 而且兼顾提高电子电导率。此外, 在控制绿色简易的生产工艺条件下, 如何保证多层结构的实施和包覆层的均匀性, 以及如何改善包覆层与 Si 之间的界面结合以实现强相互作用是提升硅基材料综合性能的关键因素, 这对于获得具有良好的导电性和长循环的 Si 负极非常重要。

2.2 表面功能化

粉体材料表面功能化是一种制备具有特定性能的材料表面改性的方法, 将具有特定功能的分子修饰到基体表面以实现均相、多相化, 发挥两种体系各自的性能优势, 可以通过特定手段精准调控其结构和功能, 进而赋予主体材料不同的性能^[32]。这种表面处理方法不仅在催化、能源等多个领域都有广泛的应用前景, 而且在锂离子电池硅负极也有较多

应用。目前, 针对硅负极的体积膨胀效应较大、导电性差以及 ICE 较低等问题进行的表面功能化处理案例, 主要机理是在硅基体表面进行预处理后原位嫁接官能团以及利用表面特有官能团来实现硅负极电化学性能的改善。表面功能化多用于纳米硅的表面改性研究, 主要作用是增强改性后的硅与电解质作用, 促进电解质分解以构建稳定 SEI 膜, 改善硅负极电化学性能。

JIANG 等^[36]通过富集硅烷醇的 Si NPs (标记为 Si-AA50) 与功能性硅烷之间的硅烷化反应, 将环氧基成功地嫁接到了 Si NPs 的表面上制备了环氧-Si NPs。与原始 Si NPs 相比, 环氧-Si NPs 展现出明显的电化学性能优势, 这归功于环氧-Si NPs 制成的负极具有较高的黏合强度, 以及环氧基和聚丙烯酸黏合剂之间形成了共价键。JIANG 等^[37]报道了一种硅表面功能化的方法, 如图 6 所示, 通过氢硅基化反应

将有机碳酸乙烯基团有机单层 (EC) 通过共价键连接到 Si NPs 表面形成一个坚固的 SEI。测试后结果表明, Si-C3-EC 不受电极厚度增长的影响, 并可提供更薄且可控的 SEI 层, 这种功能化的结构稳定了

负极/电解质界面, 并有助于适应循环过程中 Si NPs 的体积膨胀。这种分子级的表面改性通过有机化学反应在 Si 粒子表面上附着官能团, 为克服与 Si 负极相关问题提供了一种有效的解决途径。

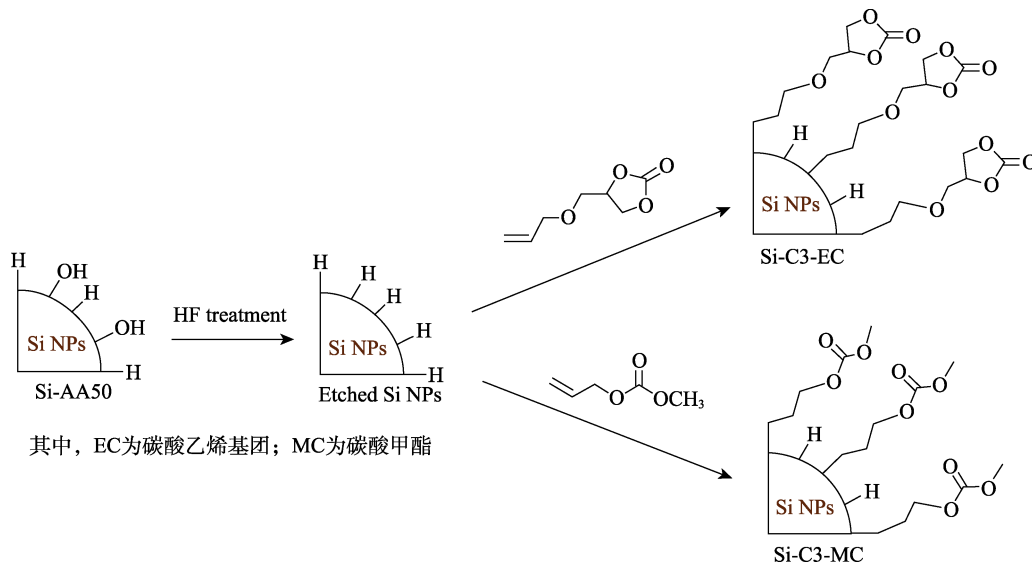


图 6 表面带有碳酸盐功能基团的 Si NPs 颗粒的合成^[37]
Fig. 6 Synthesis of Si NPs particles with carbonate functional groups on the surface^[37]

硅表面上的羟基数量限制在适当的范围内, 对硅基负极材料的电化学性能改善具有重要意义。LIN 等^[38]通过表面修饰的方法在纳米硅表面分别连接羟基与丙烷基两种不同的官能团得到硅羟基 (Si—OH) 和硅烷基 (Si—C₃H₇), 并比较 Si—OH 和 Si—C₃H₇ 电极的电化学性能, 研究了羟基在硅表面对电解质分解的促进作用。结果表明: 硅表面—OH 可以与电解液中 LiPF₆ 反应形成—POF₃, 诱导了电解质溶液 [碳酸二甲酯 (DMC) 和 EC] 的分解, 导致首次嵌锂时 SEI 膜的大量生成, 因而降低了 ICE。此外, LIN 等^[39]以硅化镁为原料, 通过改变热处理条件调控产物多孔硅的一次颗粒尺寸, 并对多孔硅表面羟基化、氧化改性, 使表面富含羟基的同时在表面构造一层氧化层, 再利用 3-巯丙基-三甲氧

基硅烷在改性后的硅表面连接巯基, 通过巯基吸引银离子富集在多孔硅表面后还原得到银纳米颗粒进一步提升硅的导电性能。

JANG 等^[40]采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 对 Si 纳米颗粒进行表面改性, 利用 CTAB 尾基团的疏水性来促进硅纳米颗粒 (CTAB-Si) 和硅油之间的界面相互作用, 通过热解得到具有均匀嵌入 Si 颗粒的 SiOC 基质 CTAB-Si/SiOC 复合材料, 其制备过程示意图如图 7 所示。结果表明: 经过表面功能化改性后的 CTAB-Si/SiOC 作为锂离子负极材料循环 100 次 (0.5 A/g), 容量保持率达到 89% (1312 mA·h/g), 在 5 A/g 电流密度下比容量仍能达到 634 mA·h/g。除了优良的储锂特性外, 该简便的短流程合成工艺有益于实际商业应用的发展。

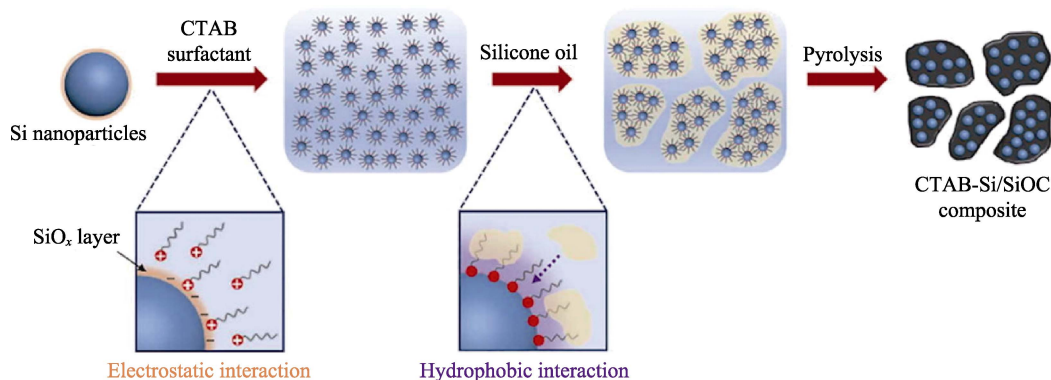


图 7 CTAB-Si/SiOC 复合材料合成过程示意图^[40]
Fig. 7 Schematic illustration of synthesis process of CTAB-Si/SiOC composite^[40]

GUO 等^[41]将硅纳米颗粒泡在水溶液中, 在硅表面原位修饰成具有硅醇基团 (Si—OH) 的表面 SiO_x 涂层。这种表面 SiO_x 涂层可以抑制硅颗粒的体积膨胀, 可以提高循环稳定性, 并且表面的 Si—OH 也有助于稳定 SEI 膜的构建, 增强电化学性能。这项工作为高性能锂离子电池 Si 负极提供了硅纳米粒子表面改性的便捷途径。MEI 等^[42]首先采用化学刻蚀法制备出多孔硅, 在此基础上在高温氨气气氛下退火处理 10~30 min ($\text{Si} + x\text{NH}_3 \rightarrow \text{SiN}_x + 1.5x\text{H}_2$) 在硅表面原位生成一层 3~5 nm 的氮化硅 (SiN_x), 活性 SiN_x 的锂化可以原位生成快速离子导电氮化锂, 有利于 Li⁺ 的传输, 提高了倍率性能。其次, SiN_x 作为缓冲相抑制硅负极体积的变化, 并作为一个机械保护层来抑制多余 SEI 的形成。

WANG 等^[43]提出了一种通过连续化学键表面重构来稳定硅负极的策略, 将硅纳米颗粒通过一种简便且可扩展的热解过程组装在碳-铜框架中, 以提供短程电子转移和粉化抑制作用。与目前的碳涂层方法不同, 作者借助 Cu—O—C、Si—O—C 和 Si—C 化学键对 Si 表面进行功能化改性。结果表明: 在电流密度为 2 A/g 时, 展示出可逆比容量 1126.0 mA·h/g 的高倍率性能, 循环 200 次 (0.5 A/g) 后可逆比容量为 968.1 mA·h/g。结果表明, 良好的硅表面化学键重构对提高硅负极稳定性至关重要。KIM 等^[44]使用含有硅硫 (Si—S) 以及硅氮 (Si—N) 的五元杂环化合物进行了简单的开环反应, 与多孔硅纳米结构表面—OH 生成的一SH 或—NH—以及 Si—O—Si—R (R 为含硫硅烷偶联剂、N-正丁基-氮杂-2,2-二甲氧基硅杂环戊烷、2,2-二甲氧基-1,6-二氮杂-2-硅环辛烷、1,2,2,4-四甲基-1-氮-2-硅代环戊烷) 使硅表面功能化, 并通过 Si—O 键接枝到硅表面进行官能团化改性以提高其传输特性, 如图 8 所示。这种操作仅适用于羟基化的硅表面处理, 是一种能有效稳定硅表面结构的潜在开发技术。此外, LEE 等^[45]通过将 H—Si 键转化为 Si—R (R 分别为甲基三甲氧基硅烷、二乙烯基苯、二甲基乙氧基硅烷), 再与硅烷偶联剂聚合形成绝缘人工 SEI 层覆盖在 Si NCs (硅纳米晶) 表面, 使这种功能团化的 Si NCs 展示出较小的界面阻抗以及 100 次循环后可逆比容量为 376 mA·h/g 的良好电化学性能, 这表明探究合适的功能团分子以及聚合层也有益于稳定硅负极表面功能化的构筑。

硅表面功能化是硅负极材料端改性的重要手段, 主要优点是通过人造功能化结构与电解液作用生成稳定的 SEI 膜, 增强离子迁移和抑制体积变化, 实现电化学性能的提升。目前, 研发主要集中在成本较高的纳米硅表面改性, 如何寻求在低成本微米

硅或微米硅改性过程实现硅原位表面功能化改性, 并且以绿色环保为原则实施短流程工艺路线, 将会加快低成本表面功能化硅负极的商业规模生产应用。

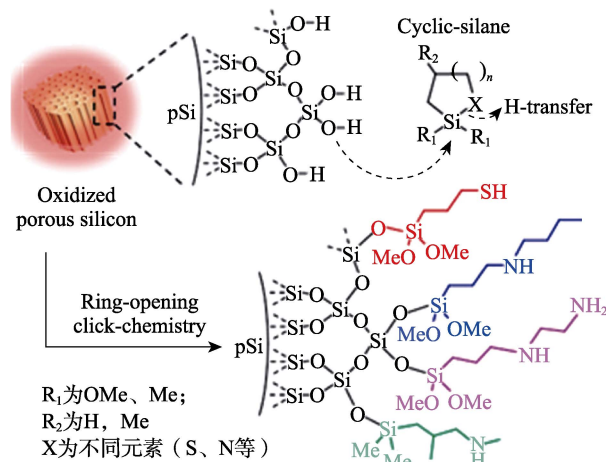


图 8 环状硅烷与多孔硅的硅醇端的开环反应示意图^[44]
Fig. 8 Schematic illustration of ring-opening click-reaction of cyclic-silanes with silanol-terminated pore walls of oxidized porous silicon^[44]

2.3 人造 SEI 膜

硅负极在首次嵌锂过程中, 其表面会与电解质发生不可逆反应, 并在硅负极表面形成一定厚度的膜, 称为 SEI 膜。SEI 膜发挥着重要作用, 一方面防止进一步的不可逆反应发生, 确保电极的可逆性; 另一方面, SEI 膜的形成会消耗一部分 Li⁺ 以及一部分电解质, 这会导致不可逆比容量的产生影响首效, 而且过厚的 SEI 膜会阻断 Li⁺ 的传输, 影响负极的电化学活性。稳定的 SEI 膜是实现高性能硅负极的重要保证, 基于硅表面构建“人工 SEI”膜 (简称 ASEI) 的方法, 在硅表面形成一些特殊表面结构, 以减少副反应的发生和抑制电解质的降解, 从而获得较为稳定的 SEI 膜及 ICE 较高的硅负极材料, 这方面研究也备受研究者的关注。

人造 SEI 的作用与包覆层较厚及导电性增强的表面包覆不同, 主要在硅表面构建一定厚度的 ASEI (通常为几个纳米到几十纳米) 薄膜, 阻隔电子的进入却增强了离子的传输。此外, ASEI 主要根据电解质成分来提前构建 SEI 膜以减少电解质的降解, 从而预防二次 SEI 的形成, 进而实现硅表面的稳定性, 这一点与表面功能化增强改性硅和电解质作用有助于生成 SEI 膜来促进硅表面稳定性不同。近年来, 根据 SEI 膜的成分 [碳酸锂 (Li₂CO₃)、烷基碳酸锂 (ROCO₂-Li)、ROLi、碘化锂、氟化锂等固体材料], 研究者做了大量有关 ASEI 的研究, 主要包括含锂化合物、碳酸化合物、有机聚合物; 此外, 还对一些金属氧化物及金属做了 ASEI 研究, 现结合优异的电化学性能综述如下。

ZHANG 等^[46]为了提高 C/SiO_x (0<x<2) 复合材料的 ICE, 在 C/SiO_x 表面引入了一OPO₃H₂ 基团, 通过简单的磷酸活化工艺合成 P 掺杂的多孔 C/SiO_x 复合材料。在第 1 次放电过程中, 一OPO₃H₂ 基团可以与电解质反应形成一C—O—PO₃Li₂ 层, 作为类似于磷酸锂的固体电解质界面层, 有效阻碍了厚固体电解质界面层的形成, 从而提高了多孔 C/SiO_x 电极的 ICE, 达到 79.2%。2015 年, ZHAO 等^[47]成功开发了一种表面改性方法, 通过利用 Li_xSi 表面上 1-氟癸烷的还原形成连续致密的涂层, 从而提高 Li_xSi NPs 的稳定性。该涂层由具有长疏水碳链的 LiF 和烷基碳酸锂组成。值得注意的是, 人工 SEI 保护的 Li_xSi NPs 显示出 2100 mA·h/g 的高预锂化比容量, 将 Si NPs 的 ICE 从未改性的 76% 提升到改性后的 96%。

沉积技术是制备超薄涂层的重要策略。NIMROD 等^[48]采用简单的沉积过程制备出一个极为稳定的 ASEI 膜层, 纳米厚度的聚对二甲苯层作为三维纳米硅负极的高效人工弹性 SEI 层的应用。值得一提的是, 即使在复杂的三维衬底几何图形上, 该沉积过程可以很容易地控制到 30 nm 的厚度, 均匀性极佳。与此同时, 该 ASEI 膜在结构上非常稳定, 并且允许 Li⁺ 自由扩散到活性硅层, 允许有限的溶剂扩散通过聚合物层。电化学实验结果表明, 硅改性后的 ICE 仍能维持在 88% 以上, 且在低倍率下 400 次循环后保持高达 95.5% 的容量保持率。这主要是由于 ASEI 膜层中的聚对二甲苯层具有一定的弹性, 能够承受内层硅负极的膨胀效应, 有效预防和减缓二次 SEI 层的形成。此外, FANG 等^[49]提出了一种基于分子层沉

积 (MLD) 的有机-无机杂化膜, 作为硅负极的 ASEI 膜。这种杨氏模量为 21 GPa 的钢软钛酮涂层可以有效缓解锂化过程中的应力集中, 保证了 Si 电极结构的稳定性。得益于硅表面长链 (Ti—O—苯—O—Ti—) 单元设计, 改性后的硅负极 (Si @titanicone-70) 具有 84% 的 ICE、长循环稳定性 (1 A/g 电流密度下, 循环 1450 次后比容量为 957 mA·h/g) 和良好的倍率性能。

YANG 等^[50]证明了甘氨酸电解质 (GlyEIs) 有助于稳定硅基负极的 SEI 层, 并保持 Si “无断裂”。甘氨酸电解质相对于传统电解质而言, 在硅阳极上形成一个强大的 SEI 层。GlyEI-SEI 在 Si 上保持 SEI 膜完整, 减轻了长循环后 SEI 膜在 Si 负极上的断裂。

LI 等^[51]通过使用固体电解质材料, 传导锂离子并阻挡电子的固态电解质材料——氮氧化磷锂 (Lipon) 来制造 ASEI 膜, 以解决电解质降解的问题。结果表明: 对于厚度在 50 nm 以上的 Lipon 膜层的 Si 负极, 在抑制电解质分解方面展现出显著效果, 而小于 40 nm 的 Lipon 膜表现出有限的效果。离子和电子电导率数据表明, 当 ASEI 膜是纯离子导体时, 它是有效的, 但当 ASEI 是混合的电子-离子导体时, 电解质的分解只能部分被抑制。这种传导行为转变的临界 ASEI 厚度为 40~50 nm, 已成为使用人造固体电解质材料设计的参考, 为高容量锂离子电池电极的 ASEI 膜制备提供了理论指导。

WANG 等^[52]通过多硫化物与碳酸亚乙烯酯 (VC) 和碳酸氟代亚乙酯 (FEC) 的亲核反应, 在硅铁/碳 (Fe-Si/C) 负极表面上原位形成 ASEI 中间相, 其制备过程如图 9 所示。

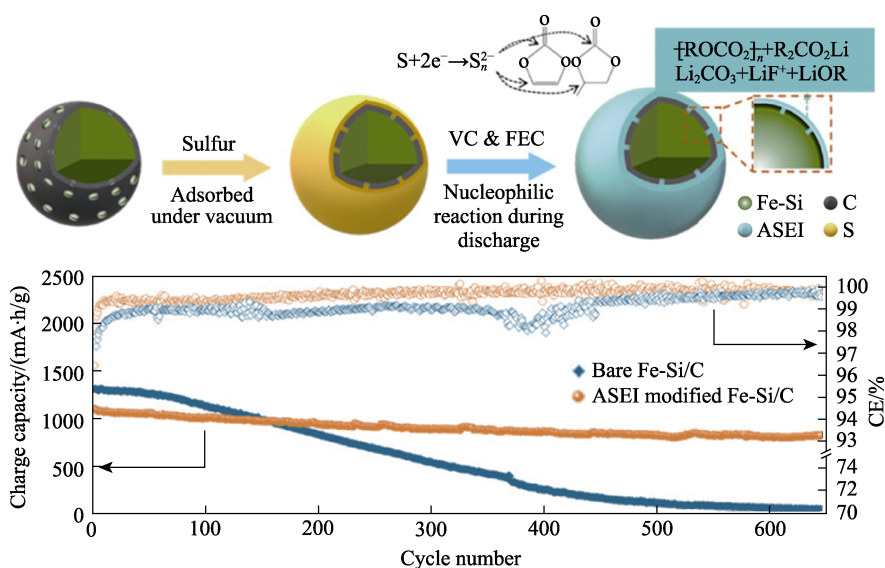


图 9 ASEI 改性 Fe-Si/C 负极的制备工艺和 500 mA/g 下的循环稳定性示意图^[52]

Fig. 9 Schematic illustration of fabrication process and cycling stability at 500 mA/g of ASEI-modified Fe-Si/C anode^[52]

形成的 ASEI 层具有机械致密性和离子导电性, 可有效地防止电解质渗透和分解, 同时允许 Li⁺穿

过, 从而稳定了 Fe-Si/C 负极的界面。从图 9 可知, 经 ASEI 改性的 Fe-Si/C 负极具有 1409.4 mA·h/g 的可逆比容量, 在 650 次循环中具有出色的循环稳定性, 循环库仑效率 (CE, 图 9) 提高到 99.8%, 非常适用于高容量负极锂离子电池的研发。

目前, 研究人员虽已提出许多类型的 SEI 模型, 但由于 SEI 结构的复杂性, 每个 SEI 组分对电化学性质的重要作用机理尚未得到明确解释。据报道, 所产生的 SEI 层都富含氟化锂 (LiF) [53-56], 由于 LiF 的离子电导率较差, 可能会阻碍 Li^+ 在电极和电解质之间的传输 [57]。但亦有报道, 由于 LiF 的存在, SEI 具有快速的 Li^+ 传输速度, 且 LiF 对有机 SEI 组分具有黏合作用 [58]。HARUTA 等 [53] 为研究 LiF 对电解质和电极之间的界面作用, 使用原位原子力显微镜研究了模型硅薄膜电极上的电解质分解和 SEI 膜的形成。此外, 为了解 LiF 作为 SEI 组分的作用, 采用磁控溅射在铜箔上沉积 Si (100 nm), 并对比有无人工 LiF 层 (4 nm) 的影响。在无添加剂电解质中进行两次循环后, 涂有 LiF 的硅薄膜观察到少量均匀沉积, 并在初始周期中表现出更好的 ICE。这些观察结果表明, LiF 是防止电解质在硅负电极上分解的重要成分。硅电极的表面 SEI 层由非导电的 LiF 和离子导电的 LiF/氧化物界面组成。但单独的 LiF 层并没有提高硅膜的容量保持率, 作者认为, 除了无机氟化锂外, 还需要有机 SEI 组成成分以实现具有长周期寿命的 Si 负极。此外, YONG 等 [59] 引入氟化锂覆盖在商业纳米硅上, 形成 ASEI 膜。经过简单的喷雾干燥过程, 硅纳米颗粒聚集形成球体, LiF 均匀地涂在硅纳米颗粒表面。与裸纳米 Si 相比, Si/LiF 复合材料的容量保持率大幅提高, 经过 30 次循环后从 0.8% 增加到 31.2%。这种改进也说明了在 Si 表面人工形成稳定的 LiF 基 SEI 膜有利于减少电解液的降解反应, 从而减少了在第一次锂化过程中的容量损失。

采用分子接枝法进行硅负极表面改性也是人造 SEI 膜的常用方法, 它是通过将活性分子直接结合到基体中, 或通过接枝层用作前驱体直接结合电极来改善电极的电子或离子导电性的替代方法。改性硅表面的化学性质可以通过嫁接不同分子基团来改变 SEI 膜的形成, 并影响锂离子电池的电化学过程, 从而产生具有不同化学成分和钝化性能的改性层。CORTE 等 [60] 采用嫁接法将单层羧基 (酸嫁接) 或聚乙烯 (PEG) 链嫁接到硅负极表面构建稳定 ASEI 膜增加了硅负极可逆能力。

除上述根据 SEI 膜的成分构建 ASEI 膜外, 也有报道金属氮化物以及有机物等作为硅表面 ASEI 膜。如图 10 所示, LI 等 [61] 在纳米硅表面聚合形成

聚多巴胺 (PDA) (Si@PDA) 人工 SEI 膜并与聚丙烯酸 (PAA) 形成一定的键合作用, 能将 Si 固定在膨胀石墨 (EG) 上以实现硅负极的改性。YU 等 [62] 将 Si@TiO₂ 在氨气氛围下以 900 °C 煅烧制备 Si@TiN, 这种 ASEI 膜结构能有效抑制硅表面副反应的发生, 同时具有较高锂离子的选择性和高的电导率特性。与原始硅对比发现, 该 ASEI 膜副反应速率降低 1700 倍, 且 ASEI 膜厚度相对减少 4 倍, 且在 0.5 A/g 时, 容量衰减率为 0.01%, 拥有较高的容量保持率。

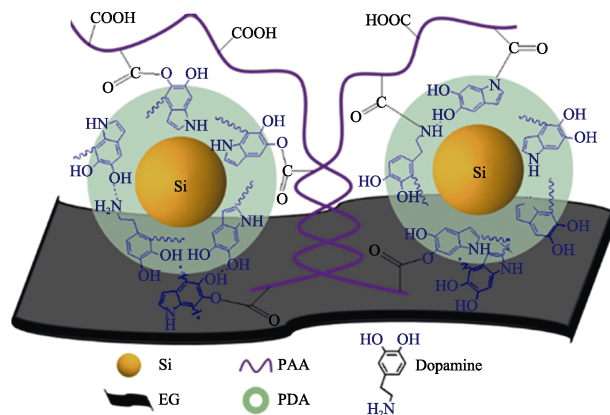


图 10 人造 Si@PDA 涂层和 PAA 黏合剂之间的化学键合将 Si 固定在 EG 上示意图 [61]

Fig. 10 Schematic illustration of chemical bonding between artificial Si@PDA coating and PAA adhesive to fix Si on EG [61]

目前, 构造 ASEI 膜的方法很多, 但大都是根据 SEI 膜的主要成分来设计开发的, 一些金属氧化物和有机物虽起到一定改善电化学性能的作用, 但会与锂盐反应损害电极, 其复杂机理有待进一步研究。另外, 预构建理想的 ASEI 膜, 应充分了解膜材料及膜的性质, 还有膜层结构的均匀性以及可控的厚度。同时理想的 ASEI 膜应具备很好的离子导电性, 既传离子又阻电子的功能, 以及良好的机械性能, 作为物理屏障阻碍电极与电解质的进一步接触。

3 结束语和展望

硅负极因其高理论比容量、相对较低的工作电压和高的储量而得到广泛的研究, 成为高性能锂离子电池备受青睐的负极材料。本文首先简要介绍了硅基材料的优势、储锂机理以及面临的主要挑战; 其次, 按硅表面包覆到表面功能化键合, 以及为稳定硅表面构建人造 SEI 膜等角度归纳硅表面改性技术, 并综述了这些改性策略近年来在提高硅负极电化学性能方面的研究进展, 得到以下结论和展望:

表面包覆是最常见的, 也是一种低成本的硅表面改性策略, 通过包覆提高硅基材料的电导率, 抑制硅的体积膨胀并且有效地减少活性硅与电解质的

接触面。然而,硅活性材料的反复膨胀和收缩过程中容易发生断裂和粉化,是表面包覆结构面临的主要问题。因此,如何保证材料整体结构的稳定性与包覆层的均匀性,以及如何改性包覆层与 Si 之间的强相互作用是提升硅基材料综合性能的关键因素,这对于获得具有良好耐久性的负极非常重要。

硅表面功能化是硅负极材料端改性的重要手段,但目前其应用范围主要集中于成本较高的纳米硅表面改性,如何寻求在低成本微米硅改性过程实现硅原位表面功能化改性剂的研发及应用,并且考虑工艺路线较简单的短流程方案,将会加快低成本表面功能化硅负极的商业规模生产应用。

构建 ASEI 膜及洞察机理有待进一步研究,但理想的 ASEI 膜应具备传离子、阻电子的离子导体特性,以及良好的机械性能,作为物理屏障来阻碍电极与电解质的进一步接触;此外,该膜结构应具有一定的均匀性以及可控的厚度。

为追求高能量密度锂离子电池,开发高能量密度动力锂电池用关键硅负极材料,加快表面改性策略在商业硅负极的应用,未来可从以下几方面考虑提升硅基负极综合电化学性能:(1)将多种单一硅表面改性策略联合作用,稳定硅的表面结构;(2)将表面改性策略结合结构改造(多孔、空心)或者掺杂等技术实现稳定硅基材料的多层次构筑结构;(3)将表面改性策略与电解液、黏结剂等辅材改性结合起来,以提升整体电化学性能。此外,未来的研发重点还必须考虑工艺端的优化,拥有制备工艺的先进性和环境友好性,便于规模化以及降低成本,这对于当下开发商用的改性硅基负极材料也至关重要。显然,随着表面改性制造工艺以及技术的迭代更新,先进硅负极材料在商用高能量密度锂离子电池中将扮演越来越重要的角色。

参考文献:

- [1] JUNG H, PARK M, YOON Y G, *et al.* Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 115 (2): 346-351.
- [2] WANG S (王帅), SONG G S (宋广生), WEN C E, *et al.* Research progress of initial coulomb efficiency of silicon anode in lithium-ion batteries[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2020, 51(11): 11076-11082.
- [3] RYU I, CHOI J W, CUI Y, *et al.* Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2011, 59(9): 1717-1730.
- [4] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, *et al.* Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1522-1531.
- [5] PELED E, PATOLSKY F, GOLODNITSKY D, *et al.* Tissue-like silicon nanowires-based three-dimensional anodes for high-capacity lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3907-3916.
- [6] WANG T, ZHU J, CHEN Y, *et al.* Large-scale production of silicon nanoparticles@graphene embedded in nanotubes as ultra-robust battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 4809-4817.
- [7] YAO Y, MCDOWELL M T, RYU I, *et al.* Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2949-2954.
- [8] LAI S Y, MHLIN J P, PRESTON T J, *et al.* Morphology engineering of silicon nanoparticles for better performance in Li-ion battery anodes[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2: 5335-5342.
- [9] YIN Y L, ELISABETTA A, WANG L N, *et al.* Nonpassivated silicon anode surface[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, 12(23): 26593-26600.
- [10] TANG X F, WEN G W, SONG Y. Stable silicon/3D porous N-doped graphene composite for lithium-ion battery anodes with self-assembly[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 398-404.
- [11] WU H, CUI Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium-ion batteries[J]. *Nano Today*, 2012, 7(5): 414-429.
- [12] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4): 16013.
- [13] DU F, WANG K X, CHEN J S. Strategies to succeed in improving the lithium-ion storage properties of silicon nanomaterials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(1): 32-50.
- [14] JIA H P, LI X L, SONG J H, *et al.* Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1474-1483.
- [15] LIN Y F, CHEN Y F, JIANG J W, *et al.* Wet-chemical synthesized MCMB@Si@C microspheres for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54: 9466-9469.
- [16] ZHANG Y C, CHEN M Y, CHEN Z Y, *et al.* A novel Si/TiSi₂/G@C composite as anode material with excellent lithium storage performances[J]. *Materials Letters*, 2021, 299: 130078.
- [17] HSU Y C, HSIEH C C, LIU W R. Synthesis of double core-shell carbon/silicon/graphite composite anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 387: 125528.
- [18] LI S F, HUANG J H, WANG J, *et al.* Micro-sized porous silicon@PEDOT with high-rate capacity and stability for Li-ion battery anode[J]. *Materials Letters*, 2021, 293: 129712.
- [19] BAI Y, ZENG M, WU X, *et al.* Three-dimensional cage-like Si@ZIF-67 core-shell composites for high-performance lithium storage[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145477.
- [20] JIAO X W, TIAN Y H, ZHANG X J. Hollow Si nanospheres with amorphous TiO₂ layer used as anode for high-performance Li-ion battery[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 9: 150682.
- [21] GAO Y, QIU X T, WANG X L, *et al.* Facile preparation of nitrogen-doped yolk-shell Si@void@C/CNTs microspheres as high-performance anode in lithium-ion batteries[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101589.
- [22] FAN L, LIU Y X, WANG E Y, *et al.* Double-buffer silicon-carbon anode material by a dynamic self-assembly process for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 393: 139041.
- [23] WU Y H, HUANG J L, HOU S C, *et al.* Cu₃Si enhanced crystallinity and dopamine derived nitrogen doping into carbon coated micron-sized Si/Cu₃Si as anode material in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 387: 138495.
- [24] YANG J C, LIU J, ZHAO C N, *et al.* Core-shell structured hetero hierarchical porous Si@graphene microsphere for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Materials Letters*, 2020, 266: 127484.
- [25] FU L L, XU A D, SONG Y, *et al.* Pinecone-like silicon@carbon microspheres covered by Al₂O₃ nano-petals for lithium-ion battery anode under high temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 387: 138461.
- [26] QIU Y W, ZHANG C Y, ZHANG C K, *et al.* CNTs-intertwined and N-doped porous carbon wrapped silicon anode for high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 877: 160240.

- [27] MEI X L, LIU Y F, FU J J, *et al.* Waste-glass-derived silicon/CNTs composite with strong Si—C covalent bonding for advanced anode materials in lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 563: 150280.
- [28] DONG H, FU X L, WANG J, *et al.* *In-situ* construction of porous Si@C composites with LiCl template to provide silicon anode expansion buffer[J]. *Carbon*, 2021, 173: 687-695.
- [29] ZHU H Z, MHAS A, LIANG L, *et al.* Atomic layer deposited aluminum oxynitride coating for high-performance Si anode in lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 578: 151982.
- [30] ZHANG J, ZUO S L, WANG Y Q, *et al.* Scalable synthesis of interconnected hollow Si/C nanospheres enabled by carbon dioxide in magnesiothermic reduction for high-performance lithium energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 495: 229803.
- [31] YANG Z W, QIU L, ZHANG M K, *et al.* Carbon dioxide solid-phase embedding reaction of silicon-carbon nanoporous composites for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering*, 2021, 423: 130127.
- [32] XIONG H T, ZOU H Y, LIU H, *et al.* Surface functionalization of a γ -graphyne-like carbon material *via* click chemistry[J]. *Chemistry An Asian Journal*, 2021, 16: 922-925.
- [33] ASMAT S, ANWER A H, HUSAIN Q. Immobilization of lipase onto novel constructed polydopamine grafted multiwalled carbon nanotube impregnated with magnetic cobalt and its application in synthesis of fruit flavours[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 140(1): 484-495.
- [34] CAO Z, ZACATE S B, SUN X, *et al.* Tuning gold nanoparticles with chelating ligands for highly efficient electrocatalytic CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(39): 12675-12679.
- [35] JI J, SHI L M, WU F, *et al.* Syntheses, structures, and immobilization of ruthenium (II) complexes with alkoxysilane groups functionalized *N,N'*-diamine and phosphine ligands[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2020, 73(8): 1314-1324.
- [36] JIANG S, HU B, SAHORE R, *et al.* Surface-functionalized silicon nanoparticles as anode material for lithium-ion battery[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(51): 44924-44931.
- [37] JIANG S S, YANG Z Z, LIU Y Z, *et al.* Engineering the Si anode interface *via* particle surface modification: Embedded organic carbonates lead to enhanced performance[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(8): 8193-8200.
- [38] LIN Y F, JIANG J W, ZHANG Y G, *et al.* The promoting effect of Si—OH to the decomposition of electrolyte in lithium-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(15): 6365-6373.
- [39] LIN Y F, LIN H Q, JIANG J W, *et al.* Structure and conductivity enhanced treble-shelled porous silicon as an anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(61): 35392-35400.
- [40] JANG J, KIM H, LIM H, *et al.* Surfactant-based selective assembly approach for Si-embedded silicon oxycarbide composite materials in lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126091.
- [41] GUO J G, ZHAI W, SUN Q, *et al.* Facilely tunable core-shell Si@SiO_x nanostructures prepared in aqueous solution for lithium-ion battery anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 342: 136068.
- [42] MEI S X, GUO S G, XIANG B, *et al.* Enhanced ion conductivity and electrode-electrolyte interphase stability of porous Si anodes enabled by silicon nitride nanocoating for high-performance Li-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69: 616-625.
- [43] WANG Q S, MENG T, LI Y H, *et al.* Consecutive chemical bonds reconstructing surface structure of silicon anode for high-performance lithium-ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 39: 354-364.
- [44] KIM D, ZUIDEMA J M, KANG J, *et al.* Facile surface modification of hydroxylated silicon nanostructures using heterocyclic silanes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016: 15106-15109.
- [45] LEE D S, LEE D M, YOO S W, *et al.* Effects of surface functionalization and polymerization on anode characteristics of plasma-synthesized silicon nanocrystal active materials for lithium-ion battery anode[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 80: 479-489.
- [46] ZHANG H B, LIU K, LIU Y Y, *et al.* Observably improving initial coulombic efficiency of C/SiO_x anode using —C—O—PO₃Li₂ groups in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 447: 227400.
- [47] ZHAO J, LU Z D, WANG H T, *et al.* Artificial solid electrolyte interphase-protected Li_xSi nanoparticles: An efficient and stable prelithiation reagent for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8372.
- [48] NIMROD H, GUY D, FERNANDO P. Breathing parylene-based nanothin artificial SEI for highly-stable long life three-dimensional silicon lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132077.
- [49] FANG J B, CHANG S Z, REN Q, *et al.* Tailoring stress and ion-transport kinetics *via* a molecular layer deposition-induced artificial solid electrolyte interphase for durable silicon composite anodes[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(27): 32520-32530.
- [50] YANG G, SARAH F, TAO R M, *et al.* Robust solid electrolyte interphase (SEI) formation on Si anodes using glyme-based electrolytes[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(5): 1684-1693.
- [51] LI J C, DUDNEY N J, NANDA J, *et al.* Artificial solid electrolyte interphase to address the electrochemical degradation of silicon electrodes[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(13): 10083-10088.
- [52] WANG H, MIAO M R, LI H, *et al.* *In situ* formed artificial solid electrolyte interphase for boosting the cycle stability of Si-based anodes for Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(19): 22505-22513.
- [53] HARUTA M, KIJIMA, OGURA N, *et al.* *In-situ* AFM imaging of solid electrolyte interphase on silicon negative electrodes with an artificial surface layer[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 17257-17264.
- [54] AURBACH D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89: 206-218.
- [55] PELED E, GOLODNITSKAY D, ARDEL G. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144: L208-L210.
- [56] PELED E, MENKIN S. Review-SEI: Past, present and future[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2017, 164: A1703-A1719.
- [57] LU Y Y, TU Z Y, ARCHER L A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(10): 961-969.
- [58] OKUNO Y, USHIROGATA K, SODEYAMA K, *et al.* Decomposition of the fluoroethylene carbonate additive and the glue effect of lithium fluoride products for the solid electrolyte interphase: An ab initio study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 8643-8653.
- [59] YONG Y, WANG Z X, ZHOU R, *et al.* Effects of lithium fluoride coating on the performance of nano-silicon as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2016, 184: 65-68.
- [60] CORTE D D, GOUGET-LAEMMEL A C, LAHLIL K, *et al.* Molecular grafting on silicon anodes: Artificial solid-electrolyte interphase and surface stabilization[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 201: 70-77.
- [61] LI Y Z, LU J M, WANG Z Y, *et al.* Suppressing continuous volume expansion of Si nanoparticles by an artificial solid electrolyte interphase for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2021, 9(24): 8059-8068.
- [62] YU C H, LIN X Q, CHEN X, *et al.* Suppressing the side reaction by a selective blocking layer to enhance the performance of Si-based anodes[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(7): 5176-5184.