

# 硅碳复合材料、电解液添加剂和粘结剂的研究进展



吴蒙静<sup>1</sup>, 徐晓雪<sup>1</sup>, 王雪<sup>2</sup>, 童路攸<sup>2</sup>, 郑浩<sup>2</sup>, 胡伟康<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江金华 321004

<sup>2</sup>浙江衡远新能源科技有限公司, 浙江金华 321017

**摘要:** 随新能源汽车市场对续航里程和使用寿命不断增加下, 研发高容量锂离子电池新一代硅碳负极材料势在必行, 也是近二十年国内外非常活跃的研究领域。本文从硅碳复合材料结构的设计, 电解液添加剂和粘结剂的选择等方面进行了重点归纳和综述, 分析了不同结构的硅碳复合材料, 介绍其在不同程度上解决了硅体积效应大、导电性差、SEI膜不稳定等问题。由于多孔纳米硅具有孔道丰富、能有效释放硅体积变化带来的巨大应力以及缩短锂离子传输距离等优点, 多孔硅/碳/石墨多元复合结构被认为是一种有较好前景的复合材料。因此, 降低纳米多孔硅多元复合材料的合成成本是将来需要重点攻克的技术堡垒。影响硅碳负极材料电化学综合性能的其它两个重要材料是电解液添加剂和负极粘结剂。研究人员认为采用两种或两种以上的电解液添加剂, 能更有效地起到协同作用以弥补单一添加剂在某些方面所存在的缺陷; 使用一类新型的自修复粘结剂能很好解决硅碳电极因体积变化引起的材料裂缝和结构损伤等问题, 对电池的循环稳定性和速率性能有明显的提升。本文对近年来有关它们的最新研究结果进行了简要总结, 并对未来硅基负极材料应用于锂离子电池的研究趋势作了展望。

**关键词:** 锂离子电池; 硅碳复合材料; 电解液添加剂; 负极粘结剂

**DOI:** [10.57237/j.jest.2023.04.002](https://doi.org/10.57237/j.jest.2023.04.002)

## Research Progress on SiC Composite Materials, Electrolyte Additives and Binders of Negative Electrodes

Wu Mengjing<sup>1</sup>, Xu Xiaoxue<sup>1</sup>, Wang Xue<sup>2</sup>, Tong Luyou<sup>2</sup>, Zheng Hao<sup>2</sup>, Hu Wei-Kang<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

<sup>2</sup>Zhejiang Hengyuan New Energy Technology Co., Ltd., Jinhua 321017, China

**Abstract:** With the increasing demand for mileage and lifespan in the E-vehicles, it is imperative to develop a new generation of SiC materials for high-capacity Li-ion batteries, which has also been a very hot research subject both domestically and internationally during the past two decades. This article focuses on the latest progress on SiC

基金项目: 浙江金华市科技计划重点项目《高比能量锂离子电池用硅碳负极材料的研发》(2021-1-064).

\*通信作者: 胡伟康, [weikang.hu@zjnu.edu.cn](mailto:weikang.hu@zjnu.edu.cn)

收稿日期: 2023-06-20; 接受日期: 2023-08-03; 在线出版日期: 2023-08-29

<http://www.energyscitech.org>

composite structures, electrolyte additives and novel binders. By designing SiC composites with different structures, problems such as large volume expansion, poor conductivity, and unstable SEI film of Si-based electrodes can be alleviated effectively. Among them, porous Si/carbon/graphite composites are considered a promising composite structure due to the advantages of rich pore channels, effective release of enormous stress caused by Si volume changes, as well as the shortened distance for lithium ions transport. However, it is a highly challenging task how to reduce the synthesis cost of nano porous silicon and its Si/C/G composites that needs to be focused on in the future. The other two important factors that affect the electrochemical performance of SiC materials are of electrolyte additives and binders. Agreeing to use two or more different additives can more effectively achieve synergistic effects to compensate for the shortcomings of one additive; It is a very interesting self-healing adhesive/binder that can solve the problems of material cracks and structural damage caused by volume changes in SiC electrodes, which can significantly improve the cycling stability and rate capability. This article provides a concise summary of their latest research results in recent years, and prospects for future research trends in the application of Si-based materials in the Li-ion batteries.

**Keywords:** Lithium-ion Battery; SiC Composite Material; Electrolyte Additive; Binder of Negative Electrode

## 1 引言

开发具有高能量密度的硅基复合材料是实现下一代高比能量锂离子电池的关键材料之一。硅室温理论质量比容量高达 3579mA/g ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_{14}$ )，是石墨负极材料的 9 倍多。但硅作为锂电池的负极材料存在一些瓶颈：(a)在充电过程中体积膨胀严重，易粉化、脱落；(b)由于体积严重膨胀，SEI 破裂与再成长反复进行，消耗电解液的锂离子，电极首次充放电效率低。(c)纳米化虽可以有效缓解硅粉化程度，但商品纳米级硅粉价格昂贵。碳具有良好的导电性、机械性能和化学稳定性，在充放电过程中体积变化小（大约 12%），且能与硅很好地兼容，通过选用碳材料分散硅颗粒形成硅碳复合材料，能更好地承受硅体积膨胀的应力，并大大限制硅颗粒破裂程度，有利于提高电极使用寿命。因此研发硅碳复合材料是国内外近二十年非常活跃的研究领域。硅碳复合材料合成技术主要包括：化学气相沉积法（CVD）或热蒸发沉积法，高温热解法，机械合金法，水热合成法，溶胶凝胶法等。选用碳材料包括有天然石墨和人造石墨、无定形碳（前驱体包括树脂、有机聚合物、蔗糖、葡萄糖和柠檬酸等）、中间相碳微球、石墨烯、碳纳米管（CNTs）和碳纳米纤维（CNFs）等等。本文从硅碳复合材料结构的设计，电解液添加剂和粘结剂的选择等方面综述了硅碳复合材料最近几年研究的进展以及对未来发展趋势作了展望。

## 2 硅碳复合材料的几种主要结构

### 2.1 核壳型复合结构

核壳型结构是以纳米硅颗粒 SiNPs 为核，在硅核外表面包覆碳材料，形成有序组装结构[1]。碳层包覆厚度一般在几个纳米至几十纳米，可以单层或双层包覆。如果有有机物碳源含有氟元素，将有利于提高硅碳界面的稳定性，使硅碳复合材料展现出更为优异的电化学性能和循环稳定性。用喷雾干燥法制备球状石墨/Si 颗粒，再通过偶联剂对球状石墨/Si 进行处理，随后与氧化石墨烯进行静电自组装形成球状石墨/硅/氧化石墨烯，最后以沥青为碳源通过高温热解在最外层包覆碳，从而合成球状石墨/Si/氧化石墨烯/碳四元硅碳复合材料。在 200mA/g 下，该材料具有 1212mAh/g 的放电容量，初始库伦效率为 80.4%，循环 100 次后的容量保持率为 81.7% [2]。研究发现将纳米硅粒子 ( $\leq 100\text{nm}$ )、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、片状石墨、葡萄糖和羧甲基纤维素（CMC）水溶液通过球磨混合、喷雾干燥、高温 900 °C 下煅烧，然后再结合 CVD 法制备西瓜状的硅/碳微球。在西瓜状的 Si/C 微球中，CMC 和 PVP 将 SiNPs 与片状石墨连接，有效避免了硅颗粒在循环过程中从石墨上脱落和团聚，为硅提供了良好的导电条件，从而缓解体积膨胀和粉化[3]。该材料在 0.1C 下首次放电容量 620 mAh/g，温度 55 °C 循环 250 次后，容量保持在 80% 以上，5C 放电速率特性也很好。稳定的循环性归结于西瓜状纳微结构的设计，及多层缓冲层的构筑。硅碳微球在 2.54mAh/cm<sup>2</sup> 的面积比容量下仍展现出优

异的电化学性能,首次充电库仑效率达 89%,经 500 次循环后容量仍能保持 1.91mAh/cm<sup>2</sup>。

在石墨与硅之间引入无定形碳,并与石墨结合共同包覆硅,不但能改善复合结构的稳定性,也能与石墨结合形成导电炭网结构。无定形碳还能改善硅与电解液的界面性能。因此, Si/无定形碳/石墨复合结构能更有效提高负极综合性能。例如,将 100nm 硅和 5 微米的天然鳞片石墨加入到沥青溶液中,经球磨、造粒、高温热解碳化得到 Si/无定形碳/石墨三元复合材料,其可逆比容量为 700 mAh/g,50 次循环后比容量几乎没有衰减,首次库仑效率为 86%。也有报道[4]将硅纳米颗粒、聚氯乙烯和膨胀石墨溶解于四氢呋喃,蒸发溶剂后碳化,得到 Si/无定形碳/石墨三元复合材料。该材料显示有较好的电化学性能,循环 40 次后容量保持率为 98%,可逆容量为 902 mAh/g。核壳结构虽能解决部分硅导电性差,避免与电解液接触等问题,但由于锂化过程中硅材料的体积膨胀不可避免,在其产生的应力反复作用下,碳壳仍有可能破裂,因此需要在核壳结构的基础上进一步优化。

## 2.2 蛋黄-壳复合结构

蛋黄-壳结构是在核壳结构基础上,通过一定技术手段,在内核与外壳间引入空隙部分,形成特殊的 Si@void@C 多相结构。内部空隙提供有效的空间允许硅膨胀,从而提高硅基电极性能。蛋黄-壳复合结构的制备通常包括三个步骤:①模板的合成;②在模板上沉积碳;③通过溶解侵蚀或煅烧除去模板。如用溶胶凝胶法在纳米硅颗粒或多孔纳米硅(p-SiNPs)上包覆 SiO<sub>2</sub> 材料,然后采用 CVD 工艺在核壳结构的表面形成均匀的碳层或用有机化合物为碳源进行热解包覆无定形碳,后用氢氟酸刻蚀 SiO<sub>2</sub>,便可得到 Si@空隙@C 蛋黄-壳结构材料。发现壳表面沉积 5~8 nm 的碳层时有最佳的储锂性能,首次放电比容量为 1048 mAh/g,循环 200 次后比容量稳定在 983 mAh/g,容量保持率达 94% [5]。为了降低成本,研究人员对工业硅颗粒的应用进行了研究,采用葡萄糖作为碳源,用溶胶凝胶法在粒径为 400~500nm 的工业硅表面包覆 SiO<sub>2</sub> 和碳层,经刻蚀后得到具有可控空间的蛋黄-壳复合结构。在碳壳内形成互连多孔碳网络,并优化了内部空隙和柔韧性。测试表明在 100mA/g 条件下循环 100 次后比容量

仍具有 950.7mAh/g [6]。如果硅核呈多孔结构,则能够进一步缓冲体积膨胀,为了得到多孔硅蛋黄-壳结构,研究者提出了一种新型碳笼包覆多孔硅的蛋黄-壳结构。以商业的硅化镁粉(Mg<sub>2</sub>Si)为原料,用球磨法进行颗粒细化再通过高温氧化处理形成 Si 和 MgO 复合产物,然后用 CVD 在 Si 和 MgO 的复合颗粒表面包覆碳,将 MgO 除去后,便得到多孔硅蛋黄-壳结构。在 0.4 A/g 和 100 次循环后该材料展示出比容量保持 864mAh/g,容量保持率为 91.7% [7]。为更好地缓冲硅的体积膨胀和抑制硅表面与电解液发生的不可逆反应,在蛋黄-壳结构的基础上,研究人员又设计出更复杂的结构如具有双层壳的蛋黄-壳结构[8]和多核的蛋黄-壳结构[9]等。研究人员还提出一种独特的蛋黄-壳结构,该结构利用双壳层结构将硅球限制在其中,同时其内部嵌入的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球和柔性的 CNTs 网络在硅球和 C/SiO<sub>2</sub> 双壳间构筑“高速”的导电桥梁,提高材料的导电性和振实密度。结果显示在 1 A/g 下该材料比容量达到 1700 mAh/g,在 0.5 A/g 和循环 450 次后,容量保持率为 95% [10]。

## 2.3 多孔硅碳复合结构

利用镁热反应还原 200nm SiO<sub>2</sub> 合成具有 3D 结构的多孔硅,然后以乙炔为碳源采用气相沉积法包覆多孔硅,合成多孔硅碳复合材料[11]。制备过程如图 1 所示。结果显示多孔硅碳复合材料在 1C 循环 800 次后容量仍有 1058mAh/g,容量保持率为 91%,库仑效率为 99.4%。这种分布均匀相互连接的多孔硅结构能够很好缓解负极的体积膨胀,从而提高了负极的电化学性能。通过镁还原反应合成的多孔硅结构与还原剂镁的颗粒大小、放热反应的热量积聚有关,研究发现[12]采用约 800 微米的镁粉,所得到的多孔硅具有保持原二氧化硅球状形貌的特点,球形多孔硅负极也展现较高的起始放电容量 3191mAh/g 和库仑效率 80.9%。制备多孔硅材料有多种方法,除镁热还原法外,还有金属辅助化学刻蚀法。如采用球磨和酸蚀刻铝硅合金粉制备多孔硅[13]。通过调整合金中的硅百分比含量,可以有效调节多孔硅的孔径、孔隙率和尺寸的分布。此外研究者还使用不同蚀刻剂如 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 等对形成的多孔硅结构形貌和电化学性能的影响进行了系统的研究,明确了蚀刻剂的影响 [14]。

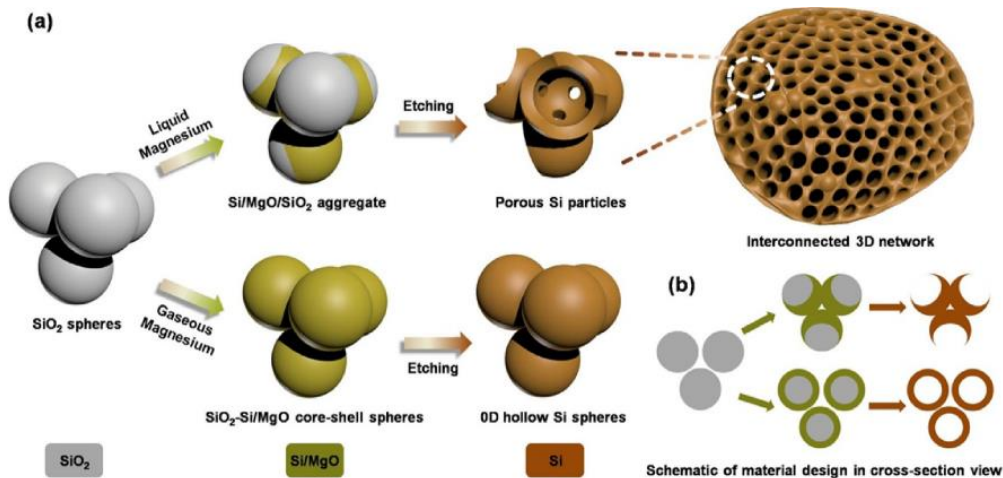


图 1 镁还原反应合成多孔硅示意图

## 2.4 其他硅碳复合结构：硅-碳纳米管和硅-石墨烯

CNTs 具有优良的力学性能、稳定的结构和高的导电性，与 SiNPs 复合后，在缓解硅的体积效应和抑制颗粒团聚的同时，还能为硅提供高效的导电网络，从而提高硅碳复合材料的电化学性能。通过 CVD 在铜衬底上制造的 SiNPs/CNTs 复合结构，首次放电容量为 700mAh/g，经 520 次循环后可逆容量在 500mAh/g。如果将 CNTs 和碳纳米纤维同时引入到硅碳复合材料中，能得到性能更优良的 Si@C/ CNTs & 纳米纤维复合物。该复合物首次放电容量为 2169mAh/g，在 300mA/g 和循环 50 次后，比容量为 1195mAh/g。优良的性能归结为 CNTs 和纳米纤维将大部分硅碳颗粒连接在一起，与硅表面的碳层构建出高效的电子传递网络，增强了复合材料的导电性；同时 CNTs 与硅碳相互交织混合，在材料内形成的孔穴，可承受硅体积的膨胀，保持良好的电子

传递网络，从而提高循环性能。除 CNTs 外，石墨烯也是一种展现出优良特性的碳材料。它不但具有优异的导电性、高比表面积和良好的柔韧性，片层石墨烯还能阻止硅颗粒间的团聚，已成为改性硅基负极的热点材料之一[15]。研究表明，将石墨烯与硅复合可改善硅负极的导电性及循环稳定性，通过将硅、石墨烯和无定形热解碳结合到一起，利用三者间的协同作用，能够得到性能更优的硅基负极材料。与石墨、CNTs 和碳纳米纤维不同，石墨烯具有特殊单层 2D 平面结构，层与层之间不再是紧密堆叠，而是形成一种疏松、褶皱、内部空隙丰富的片层结构。与硅复合可以得到三维交联和多孔网络等结构的复合材料，有效抑制硅与电解液的接触以及颗粒团聚。同时，堆积层中的空穴缺陷能够缓冲硅的体积膨胀，降低体积膨胀产生的形变应力，对缓解体积效应和稳定 SEI 膜起到重要作用。用石墨烯合成的 Si@空隙@石墨烯复合材料，在 100mA/g 下，测得首次放电容量为 1450mAh/g，首次库仑效率达 85%。在 500mA/g 和循环 500 次后，比容量保持率为 89% [16]。

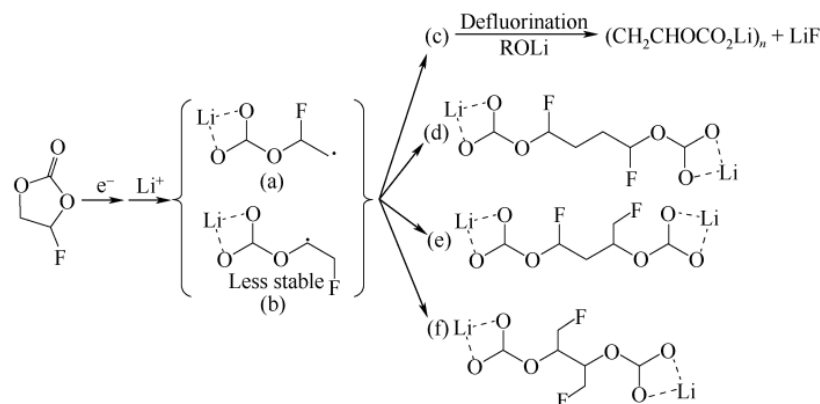


图 2 FEC 还原反应形成中间体和不同产物过程示意图

### 3 电解液添加剂

除硅碳复合结构和制备方法会影响电化学性能外, 电解液的添加剂也会显著影响表面 SEI 膜的化学成分和循环稳定性。对硅碳电极有明显作用的电解液添加剂主要有: 溶剂衍生添加剂如碳酸亚乙烯酯 (VC) 和碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)。报道在标准电解液 1.0mol/L LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC:DEC 体积比为 1:1:1) 中加入 5% (体积) 的 VC, 会明显改进硅电极循环稳定性, 经 1000 次循环后的放电比容量为 1740mAh/g (0.5 C), 容量保持率为 92% [17]。含氟添加剂如氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 和三氟代甲基碳酸乙烯酯等。由于氟元素具有很强的电负性, 有助于在硅表面还原成膜。循环伏安测试结果表明 FEC 先于 EC 分解, 被还原的化合物在负极界面形成 SEI 膜。FEC 还原反应形成中间体和不同产物如图 2 所示。在初始充电过程中 FEC 通过开环被还原成不稳定的自由基中间体, 中间体进而聚合

生成聚碳酸乙烯酯锂、LiF 和三种含氟二聚物, 这些化合物组成了初始的 SEI 膜。含 FEC 添加剂所形成的 SEI 膜含有更多的无机 LiF 成分, 具有更高的机械强度和稳定性, 能更有效阻隔硅和电解液接触[18]。其它学者 [19]则认为 VC 在循环性能和充放电效率方面优于 FEC 添加剂, 因为 VC 能够在电极表面生成柔韧 SEI 膜, 可以抑制硅体积膨胀, 不易产生裂纹; 而 FEC 生成的 SEI 膜的可逆性和柔韧性稍差, 但它传导 Li<sup>+</sup>的性能更佳, 有助于提升硅基负极的倍率性能。锂盐添加剂, 其主要有二氟磷酸锂 (LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、二氟硼酸锂 (LiDFOB)、三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂盐 (LiFSI) 等。研究发现 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 主要是提高 SEI 膜中 LiF 的含量和降低 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和酯化锂的比例, 使得 SEI 膜更加紧实, 并有一定的延展性, 添加 2wt% LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 后, 电池首次库仑效率从 52.9% 提高到 70.6% [20]。LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 添加剂成膜机理如图 3 所示:

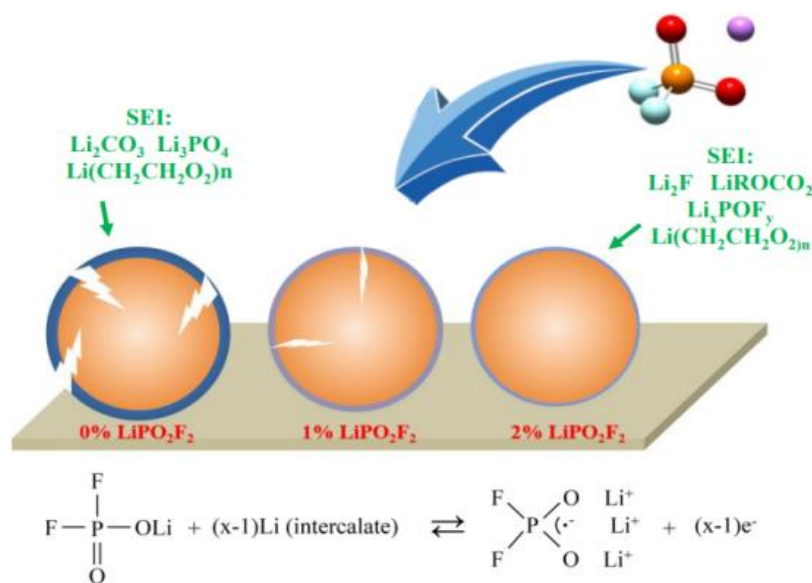


图 3 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 添加剂在硅负极表面成膜反应机制

如果把 LiFSI 和 LiTFSI 二种添加剂同时加入到 LiPF<sub>6</sub> 电解液中, 通过优化组分发现 LiPF<sub>6</sub>:LiFSI:LiTFSI 摩尔比为 7:1:2 的三元复合锂盐对硅基负极表现出最佳的循环稳定性和倍率性能。在 0.5C 充放电 400 次循环后, 容量保持 1879.8mAh/g, 在 30C 放电时仍保持 1851.4mAh/g; 显著高于使用单一 LiPF<sub>6</sub> 电解液所得到的比容量 583.3 mAh/g (0.5C) 和 316.4 mAh/g (30C) [21]。除以上三种常用添加剂外, 研究者们还研究其它类型的添加剂如 N-乙酰己内酰胺和 N-羧酸内酸酐含氮添加剂

[22, 23], 亚硫酸亚乙酯和亚硫酸二乙酯含硫添加剂[24, 25]和乙烯基三(三甲基硅氧烷基)硅烷和三(三甲基硅基)亚磷酸酯等硅烷添加剂[26, 27]以及离子液体添加剂如[BMPYR] [FSI]和[P2225] [FSI] [28]等。目前硅碳负极成膜添加剂发展的趋势是: 选择两种或两种以上的添加剂, 通过协同作用以弥补单一添加剂在某些方面所存在的缺陷; 通过分子设计、建模分析和理论计算等方法研究各添加剂与电解液发生反应的机制, 从而开发对锂离子电池副反应小的负极成膜添加剂。

## 4 粘结剂

常用的聚偏氟乙烯 (PVDF) 粘结剂对环境不友好、与活性物质间的作用力弱, 不适用于体积效应较大的硅负极材料。近年新研究的硅负极粘结剂主要有以下几种类型。

### 4.1 聚丙烯类粘结剂

聚丙烯 (PAA) 含有丰富的羧基, 能够与硅表面形成大量的共价键, 丰富的羧基也有助于锂离子传输, 降低电极的极化, 并有助于在硅表面形成稳定的 SEI 膜; 此外, PAA 的骨架具有较高的柔韧性, 能够有效抑制硅的巨大体积变化。研究发现使用 PAA 粘结剂的硅负极经过 100 次循环后容量保持率在 80% 左右, 而使用 CMC 粘结剂容量保持率仅为 73% [29]。如果把 PAA 与具有丰富羟基基团的聚乙烯醇 (PVA) 进行化学交联, 合成互穿型的凝胶 PAA-PVA 聚合物粘结剂, 则能更有效缓解硅的体积膨胀。

### 4.2 天然粘结剂

天然粘结剂具有丰富的羟基、羧基和儿茶酚等官能团, 能够增加粘结剂与硅表面的结合力, 从而提高硅负极的循环稳定性。已报道的天然聚合物粘结剂主要有海藻酸盐、黄原胶、瓜尔豆胶、 $\beta$ -环糊精、壳聚糖和阿拉伯树胶等。这些粘结剂含有丰富的官能团, 能增加黏结剂与硅表面的黏结力, 提高硅碳负极的循环性能。其中海藻酸盐具有高弹性的嵌段共聚物, 内含丰富的羧基和羟基, 与硅基材料表面具有强烈的相互作用力, 能够形成保护层, 有助于硅负极在循环过程中形成稳定的 SEI 膜。研究结果表明以  $\text{Ni}^{2+}$  交联的海藻酸盐作为粘结剂时, 可逆容量高、倍率性能和循环性能优异, 硅负极的综合性能优。在循环五百次后, 克容量高达 3026 mAh/g, 容量保持率为 83.1%。在 10C 和 20C 的倍率下克容量分别为 2411 和 1909mAh/g, 表现出较好的倍率性能[30]。

### 4.3 导电聚合物粘结剂

导电型粘结剂不仅可以改善硅负极材料导电性差的缺点, 而且可以减少硅基电极导电添加剂的用量, 提高活性物质的占比。聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 和聚苯乙烯磺酸盐 (PSS) 混合物是一种常见的导电聚合物粘结剂, 具有导电性高、水溶液中分散性好、易

成膜等优点。为进一步改善硅颗粒和集流体之间的附着力及便于工业化, 研究人员提出了一种制备过程相对简单, 同时又能提高粘结剂粘结力和延展性的方法。该方法通过混合聚乙烯醇、聚多巴胺和 PEDOT 与 PSS 聚合物粘结剂, 得到新型复合导电粘结剂 (PPP)。结果显示使用 PPP 粘结剂的硅负极首次放电容量为 2026mAh/g, 经 100 次和 200 次充放电循环后的容量保持率分别为 87.5 和 80%, 展现出较好的循环稳定性[31]。

### 4.4 自修复粘结剂

自修复型粘接剂能有效提高电池的循环性能, 当电极材料在循环过程中受到破坏 (如结构裂缝和电极损伤) 后, 粘结剂能够通过分子间的强作用力实现自我修复, 恢复其功能特性。研究发现采用四重氢键脲基嘧啶酮 (Upy) 和聚乙二醇 (PEG) 合成的 Upy-PEG-Upy 自修复粘结剂具有优良自我修复功能。结果表明采用 Upy-PEG-Upy 自修复粘结剂的硅负极首次库伦效率为 81%, 400 次循环后比容量为 1454 mAh/g, 单次循环容量衰减为 0.04%。与 PAA 粘结剂相比, Upy-PEG-Upy 自修复粘结剂能保持硅负极结构完整性, 显著提高硅负极性能[32]。由于自修复粘结剂能够有效地解决硅电极因体积变化所引起的材料裂缝和结构损伤, 显著提高电池的循环稳定性和速率性能, 最近几年有关它的研究热度非常之高[33]。

## 5 结论与展望

总结了四种硅碳复合结构与研究进展, 多孔纳米硅与碳复合构建 p-SiNPs@void@C 具有特殊的形态, 是一种性能优异的负极复合材料。它能有效缓解硅体积膨胀, 增强导电性和循环稳定性。影响硅碳负极性能的两个重要其它材料是电解液添加剂和粘结剂。VC、FEC、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、LiTFSI 和 LiFSI 电解液添加对硅碳负极表面 SEI 膜的化学成分、电库仑效率和循环稳定性影响显著。关于粘结剂, 描述了近年出现的海藻酸盐等天然粘结剂、导电性聚合物粘结剂和自修复型粘结剂等新型粘结剂。针对硅基负极材料导电性差和体积变化大的特点, 认为联合使用两种或两种以上添加剂和粘结剂, 能弥补单一添加剂或粘结剂的缺陷, 从而更有效地抑制纳米硅颗粒的移动, 缓冲硅巨大体积变化, 稳定 SEI 膜和导电网络, 提升库仑效率与循环稳定性。

展望：1)制备多孔纳米硅，与碳和石墨材料构筑多元有效的复合结构；2)开发低成本纳米硅材料制备方法和工艺；3)研发硅碳电极更匹配的电解液添加剂和粘结剂；4)进一步提高硅碳电极的活性物质负载量和倍率性能；5)推进硅基负极材料在锂离子电池中更大规模应用。

## 参考文献

- [1] Jin H C, Sun Q, Wang J T, et al. Preparation and electrochemical properties of novel silicon-carbon composite anode materials with a core-shell structure [J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36: 390-400.
- [2] Huang Y H, Peng J, Luo J, et al. Spherical Gr/Si/GO/C composite as high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34 (6): 7639-7647.
- [3] Xu Q, Li J Y, Sun J K, et al. Watermelon-inspired Si/C microspheres with hierarchical buffer structures for densely compacted lithium-ion battery anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7: 1601481.
- [4] Ma C L, Ma C, Wang J Z, et al. Exfoliated graphite as a flexible and conductive support for Si-based Li-ion battery anodes [J]. *Carbon*, 2014, 72 (3): 38-46.
- [5] Hou L, Zheng H, Cui R, et al. Silicon carbon nanohybrids with expandable space: high-performance lithium battery anodes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 275: 42-49.
- [6] Jiao Z, Gao Y, et al. Controlled scalable synthesis of yolk-shell structured large-size industrial silicon with interconnected carbon network for lithium storage [J]. *Electrochim. Acta*, 2018, 283: 1702-1711.
- [7] Zhang Y, Du N, Zhu S, et al. Porous silicon in carbon cages as high-performance lithium-ion battery anode materials [J]. *Electrochim. Acta*, 2017, 252: 438-445.
- [8] Yang L Y, Li H Z, Liu J, et al. Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10908.
- [9] Liu N, Liu J, Jia D, et al. Multi-core yolk-shell like mesoporous double carbon-coated silicon nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 165-173.
- [10] Zhang L, Wang C, Dou Y, et al. A unique yolk-shell structured silicon anode with superior conductivity and high tap density for full Li-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58 (26): 8824-8828.
- [11] Wu H, Dun, Shi X, et al. Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life [J]. *J. Power Sources*, 2016, 331: 76-81.
- [12] Yang Z, Du Y, Hou G, et al. Nanoporous silicon spheres preparation via a controllable magnesiothermic reduction as anode for Li-ion batteries [J]. *Electrochim. Acta*, 2020, 329: 135141.
- [13] Sun J, Li J, Ban B, et al. A simple method to fabricate size and porosity tunable Si by Al-Si alloy as lithium-ion battery anode material [J]. *Electrochim. Acta*, 2020, 345: 136242.
- [14] Cao W, Chen M, Liu Y, et al. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> etching of AlSi alloy powder: An efficient and mild preparation approach for high performance micro-Si anode [J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 320: 134615.
- [15] Liua X Y, Chao S N, Lua J, et al. Graphene bubble film encapsulated Si@C hollow spheres as a durable anode material for lithium storage [J]. *Electrochim. Acta*, 2020, 361: 137074.
- [16] Ding X L, Liu X X, Huang Y Y, et al. Enhanced electrochemical performance promoted by monolayer graphene and void space in silicon composite anode materials [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 647-657.
- [17] Salah M, Pathirana T, de Eulate E A, et al. Effect of vinylene carbonate electrolyte additive and battery cycling protocol on the electrochemical and cyclability performance of silicon thin-film anodes [J]. *J. Energy Storage*, 2022, 46: 103868.
- [18] Han M T, Zheng D, Song P, et al. Theoretical study on fluoroethylene carbonate as an additive for the electrolyte of lithium-ion batteries [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 771: 138538.
- [19] Tony J, Juan B, Ulrike L, et al. Lifetime vs rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes [J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 6: 26-35.
- [20] Li C, Zhu W C, Lao B G, et al. Lithium difluorophosphate as an effective additive for improving the initial coulombic efficiency of a silicon anode [J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7 (18): 3743-3751.
- [21] Lv L Z, Wang Y, Huang W B, et al. Effect of lithium salt type on silicon anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 413: 140159.
- [22] Liu G P, Jiao T P, Cheng Y, et al. Interfacial enhancement of silicon-based anode by a lactam-type electrolyte additive [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4 (9): 10323-10332.
- [23] Schmiegel J P, Nölle R, Henschel J, et al. Case study of N-carboxyanhydrides in silicon-based lithium-ion cells as a guideline for systematic electrolyte additive research [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2 (2): 100327.

- [24] Hu F R, Zhang M Y, Qi W B, et al. Silicon micropillar electrodes of lithium-ion batteries used for characterizing electrolyte additives [J]. *Chinese Physics B*, 2021, 30 (6): 068202.
- [25] Liu X, Sun X H, Shi X X, et al. Low-temperature and high-performance Si/graphite composite anodes enabled by sulfite additive [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127782.
- [26] Kim H S, Kim T H, Park S S, et al. Interphasial engineering via individual moiety functionalized organosilane single-molecule for extreme quick rechargeable SiO/NCM811 lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2021, 13 (37): 44348-44357.
- [27] Liu H D, Naylor A J, Menon A S, et al. Understanding the roles of tris(trimethylsilyl) phosphite (TMSPi) in LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>(NMC811)/silicon-graphite (Si-Gr) lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7 (15): 2000277.
- [28] Sanchez-Ramirez N, Assresahegn B D, Torresi R M, et al. Producing high-performing silicon anodes by tailoring ionic liquids as electrolytes [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 477-486.
- [29] Parikh P, Sina M, Banerjee A, et al. Role of polyacrylic acid (PAA) binder on the solid electrolyte interphase in silicon anodes [J]. *Chem Mater*, 2019, 31 (7): 2535-2544.
- [30] Gu Y Y, Yang S I, Zhu G B, et al. The effects of cross-linking cations on the electrochemical behavior of silicon anodes with alginate binder [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 405-414.
- [31] Tang R, Ma L, Zhang Y, et al. A flexible and conductive binder with strong adhesion for high performance silicon-based lithium-ion battery anode [J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7: 1992-2000.
- [32] Yang J, Zhang L, Zhang T, et al. Self-healing strategy for Si nanoparticles towards practical application as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2018, 87: 22-26.
- [33] Munaoka T, Yan X, Lopez J, et al. Ionically Conductive Self-Healing Binder for Low Cost Si Microparticles Anodes in Li-Ion Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018: 1703138.