

锂离子电池用硅基负极硅源材料及其制备工艺研究进展

龚俊 宋鹏 刘星汉 唐廷洪 谭凯文 李业军

Recent progress on silicon source materials and the related preparation process of silicon-based anodes in lithium-ion batteries

GONG Jun, SONG Peng, LIU Xinghan, TANG Yanhong, TAN Kaiwen, LI Yejun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240015.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池硅基负极用粘结剂的设计改性进展

Design and modification progress of binders for silicon-based anodes of lithium-ion batteries

复合材料学报. 2021, 38(6): 1678–1690 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210210.004>

基于金属-有机骨架的锂离子电池硅负极的研究进展

Progress of silicon-based anode for lithium-ion batteries with metal-organic frameworks

复合材料学报. 2021, 38(1): 45–54 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.005>

沥青基软碳材料对硅负极锂离子电池性能的影响

Effect of asphalt-decomposed soft carbon on the performance of Si-based anode material in lithium ion battery

复合材料学报. 2019, 36(6): 1568–1573 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180821.004>

竹基碳纤维/MoS₂锂离子电池负极材料

Bamboo-based carbon fibers/MoS₂ composite as an anode material for lithium ion batteries

复合材料学报. 2021, 38(11): 3578–3585 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210129.003>

静电纺聚乙烯-乙醇磺酸锂/聚酰亚胺锂离子电池隔膜复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of lithium ethylene-vinyl alcohol copolymer sulfate/polyimide Li-ion battery separator composite by electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(10): 2632–2639 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171218.001>

共纺聚乙烯-乙醇磺酸锂-热塑性聚氨酯锂离子电池隔膜热力学及电化学性能

Thermodynamic and electrochemical properties of co-spun polyvinyl-vinyl alcohol lithium-thermoplastic polyurethane lithium ion battery separator

复合材料学报. 2020, 37(5): 1063–1069 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190924.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240015.001

锂离子电池用硅基负极硅源材料及其制备工艺研究进展



分享本文

龚俊^{*1,2,4}, 宋鹏¹, 刘星汉³, 唐延洪¹, 谭凯文³, 李业军^{2,3}

(1. 湖南科技大学 机电工程学院, 湘潭 411201; 2. 湖南博邦山河新材料有限公司, 长沙 410119; 3. 中南大学 物理学院, 长沙 410083; 4. 清华大学 化学工程系, 北京 100084)

摘要: 近年来, 新能源汽车的飞速发展对电池的性能提出了更高要求, 而传统石墨类负极材料的比容量较低, 难以满足发展的需求。硅具有极高的理论比容量, 作为负极材料能有效提高电池性能, 具有巨大的发展潜力, 而制备硅基负极的硅源材料、硅颗粒的形貌尺寸及其加工制备工艺对硅基负极性能有着重要影响。本文综述了硅基负极材料的最新研究进展, 重点关注硅源材料的选择、硅纳米化工艺、硅基负极材料的制备等, 提出了不同硅源和对应制备工艺在硅基负极材料制备过程中存在的问题和挑战, 为锂离子硅基负极的发展提供重要的参考。

关键词: 硅; 负极材料; 纳米化工艺; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号: TM911; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)07-3507-12

Recent progress on silicon source materials and the related preparation process of silicon-based anodes in lithium-ion batteries

GONG Jun^{*1,2,4}, SONG Peng¹, LIU Xinghan³, TANG Yanhong¹, TAN Kaiwen³, LI Yejun^{2,3}

(1. School of Mechanical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Hunan CHMM-Sunward New Material CO., LTD., Changsha 410119, China; 3. School of Physics, Central South University, Changsha 410083, China; 4. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the rapid development of new energy vehicles, the traditional graphite carbon-based anodes can no longer meet the increasing demand for high performance lithium-ion battery, especially in terms of capacity. Silicon, boasting an exceptionally high theoretical capacity, serves as a promising anode material capable of significantly enhancing battery performance, showcasing tremendous development potential, where the silicon source materials, the morphology and size of the silicon particles, and the fabrication process play dominant roles on the performance of silicon-based anodes. The present review provides a comprehensive overview of the recent research progresses on the silicon-based anode materials, with a specific emphasis on the selection of silicon source materials, silicon nanostructuring technologies, and the preparation processes. Moreover, it accentuates the challenges and existing problems associated with the different silicon sources as well as the related preparation processes for the silicon-based anode materials, which will eventually provide deep insights for the advancement of silicon-based anodes in lithium-ion battery.

Keywords: silicon; anode material; nano miniaturization; lithium-ion battery; electrochemical performance

随着社会经济的飞速发展, 煤炭、石油等不可再生资源日益短缺, 所带来的环境问题越来越严重, 寻找绿色、清洁、可再生能源成为世界各国的当务

之急。锂离子电池作为目前广泛应用的电池之一, 具有质量轻、体积小、能量密度大、寿命长及环境污染小等优点, 其中负极材料是影响锂电池使用寿

收稿日期: 2023-09-27; 修回日期: 2023-12-25; 录用日期: 2024-01-08; 网络首发时间: 2024-01-17 08:28:31

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240015.001>

通信作者: 龚俊, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为新能源装备与工艺开发 E-mail: gongjun@hnust.edu.cn

引用格式: 龚俊, 宋鹏, 刘星汉, 等. 锂离子电池用硅基负极硅源材料及其制备工艺研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(7): 3507-3518.

GONG Jun, SONG Peng, LIU Xinghan, et al. Recent progress on silicon source materials and the related preparation process of silicon-based anodes in lithium-ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(7): 3507-3518(in Chinese).

命和电池容量的重要因素之一。目前商业用锂离子电池负极主要为石墨等碳类材料,具有价格低廉、质量轻、低电位、高电导率、寿命长、循环性能好等特点^[1-2]。然而传统石墨材料作为锂电池负极材料,其理论比容量仅为 372 mA·h/g,同时石墨片层在充放电过程中容易被溶剂分子剥离,导致石墨颗粒粉化,电池稳定性下降,循环寿命降低。随着新能源汽车的迅速发展、对续航里程等要求的不断提升,对负极材料提出了更高的要求^[3]。硅具有远高于石墨的理论比容量(4 200 mA·h/g),具有巨大发展潜力,因此硅基负极也成为目前锂电池领域的研究热点^[4-5]。然而硅基负极材料在实际应用过程中存在诸多问题亟需解决:(1)相比于碳,硅材料本身价格相对昂贵,进行大规模生产需要考虑成本问题;(2)在锂电池的充放电循环过程中,每个硅原子会与多个锂离子结合,导致明显的体积膨胀(最高可达 300%以上)^[6],而体积反复的膨胀和缩小会导致硅材料本身的粉末化,破坏有效成分,导致电池性能急剧下降,影响整体稳定性(图 1);(3)电解液当中的锂离子会在硅负极材料表面反应形成固体电解质界面膜,消耗溶液中的锂离子,从而降低硅负极的充放电效率^[7-8];(4)硅是半导体材料,本身导电性较差,作

为负极材料需要提升其导电性能^[9]。国内外科研工作者发现将硅纳米化^[10],减小硅颗粒的尺寸,能够有效缓解体积膨胀引起的应力集中,从而降低了材料的机械应力,使硅在循环过程中保持形貌的完整,减少材料的粉末化。硅纳米颗粒具有更大的比表面积和更短的电子传导路径,在加快电子的迁移速度的同时可以与电解液中的锂离子反应,在表面形成均匀致密的固液界面,能够改善固体电解质膜的形成与稳定性,减少硅与电解液的反应,降低容量衰减速率,提高电池的循环稳定性。选取不同类型的硅源制备硅基负极材料,在降低硅纳米化成本的同时,可以有效调控硅的结构,得到多孔硅基负极材料^[11-13]。多孔硅具有高度的孔隙率和大的比表面积,在充放电过程中能够提供更多的空间来容纳体积膨胀,减轻电极材料的应力集中,降低结构破坏和脱落的风险^[14-17]。孔隙结构的存在可以为锂离子提供更短传输路径,减少锂离子在迁移过程中的阻力,能够有效改善和缓解硅基负极材料充放电过程中易粉化和导电性差等问题,提升硅基负极的循环性能及使用寿命。因此选取优质硅源,采用适宜的硅纳米化工艺,可以有效降低硅材料的成本,获得性能优异的硅基负极材料,以满足市场的需求。

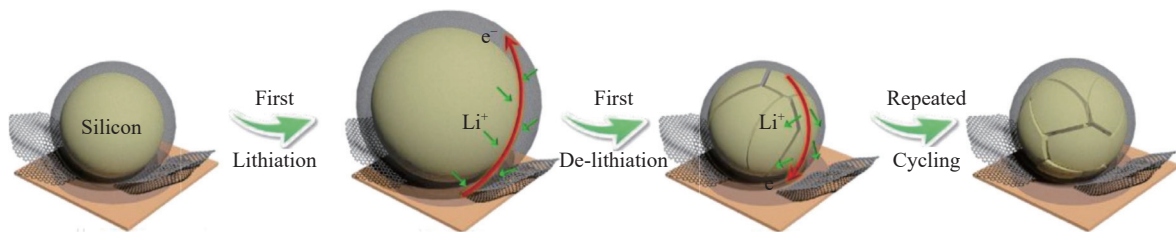


图 1 Si 在硅基材料循环过程中的膨胀、碎裂示意图^[7]

Fig. 1 Illustration of expansion and fracture process of silicon in silicon-based materials during cycling^[7]

本文将主要针对目前硅基负极材料的硅源(包括生物质硅源、矿物硅源、气体硅源、工业废料等)及其相应纳米化工艺等的研究现状进行归纳总结,为相关领域的研究提供参考。

1 硅源材料及制备

近些年来,随着能源、半导体和电池等行业的发展,硅的需求逐年上升,导致硅的价格逐年增高,其中单质纳米硅的产量相对较低,因此在硅负极材料制备过程中硅的成本占据主导地位。目前生产的硅基负极材料主要以成品商业硅作为硅源,其价格昂贵,不利于商业化生产。因此开发利用可直接应用于硅基负极材料生产的其他硅

源,如环保低碳的生物质硅源、储量丰富的矿物硅源、适用于制备高性能硅基材料的气体硅源、廉价的工业废硅料硅源等,具有重要的价值。

1.1 稻壳、芦苇、溪木贼等生物质硅源

全球生物每年从地质中吸收约 50 亿吨硅^[18-20],其中禾本科植物吸收硅占据主导地位,包括水稻、芦苇和溪木贼等。作为天然的硅源,这些植物通过其发达的根系吸收土壤中的硅酸盐等含硅物质,不仅具有低碳、环保等优点,还具有独特的多孔结构。富含硅元素的植物一般包括稻壳、芦苇、溪木贼、茶叶、竹子等,不同植物中硅的含量不同(图 2)。生物质中的硅主要以游离二氧化硅的



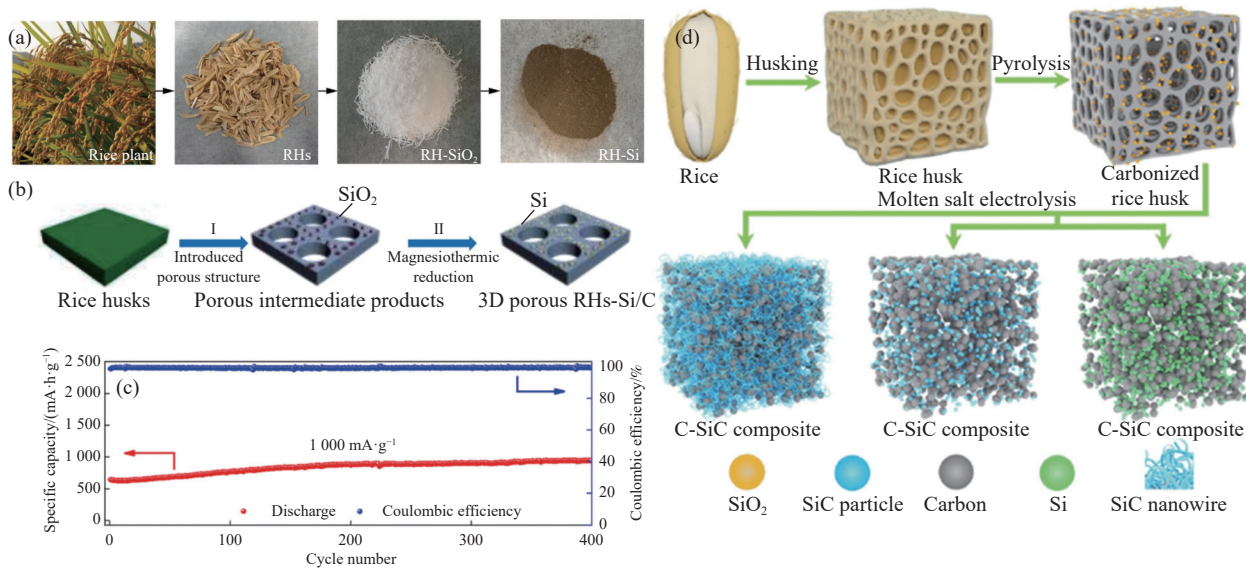
图2 不同植物中硅的含量

Fig. 2 Silicon contents in different plants

形式存在于茎秆、茎皮、叶片等部位, 需要利用化学反应将其制备成单质多孔硅, 随后结合相应的碳包覆工艺进一步制备成硅基负极材料。生物质中的二氧化硅经过还原后能够较完整的继承其多孔结构, 在制备硅基负极过程中只需通过较简单的工艺流程便可保留住其多孔骨架, 有效地增加了材料的内部空间, 缓解硅在充放电过程中带来的体积膨胀。采用生物质作为硅源制备硅基负

极材料有着来源广泛、可持续利用等优点, 符合目前低碳、环保的发展理念, 是较理想的硅源。

稻壳是水稻的副产物之一, 全球每年产生的稻壳超过1亿吨^[21], 尽管稻壳的成分因品种、产地的不同存在差异, 但一般主要由木质素、纤维素、半纤维素和二氧化硅等构成。一般稻壳燃烧后剩下的稻壳灰约占稻壳质量的20%, 其中二氧化硅的含量高达87%~97%^[22]。通过煅烧、清洗、除杂、还原反应等方法可以从稻壳中提取出单质硅(图3(a)), 稻壳中的二氧化硅是多孔结构, 通过简单反应可以提取出3D多孔结构的纳米硅(图3(b)), 其与有机碳进一步结合有利于增强材料的电化学性能^[23-24]。Daulay等^[25]将稻壳用NaOH处理洗去杂质, 采用KBr作为清除剂通过镁热还原将纳米硅从稻壳灰中置换出来, 其制备的硅基负极材料拥有微小的多孔枝晶结构, 有利于锂离子的传递, 其较小的尺寸能够缓解硅的尺寸膨胀。调节稻壳中的硅和碳能够获得更高的循环性能, Li等^[26]用蒸汽调整稻壳灰中碳的孔隙, 利用机械球磨进行镁热还原获得纳米硅, 加入碳前驱体碳化后制备硅碳负极材料。其利用葡萄糖碳包覆稻壳硅能够极大提升硅的循环稳定性, 经过1100次循环后容量保持率能够达到96.65%。稻壳提取获得的硅纳米颗粒会具有较多孔隙, 能够部分缓解硅在充放电过程中的体积膨胀, 对硅



RH—Rice hull

图3 (a) 稻壳制备纳米硅^[22]; (b) 三维多孔硅/碳纳米复合材料的示意图^[23]; (c) 循环性能图^[27]; (d) 熔盐电解法制备多孔硅基复合材料示意图^[27]

Fig. 3 (a) Preparation of nano silicon from rice hull^[22]; (b) Schematic illustration of the formation process of 3D porous Si/C nanocomposite^[23]; (c) Cyclic performance of the prepared materials^[27]; (d) Schematic illustration of the preparation of Si composites by the molten salt electrolysis approach^[27]

基负极材料的循环性能有较大的提升。Zhao 等^[27]采用熔盐电解法从稻壳里提取多孔纳米硅(图 3(d)),从而制备得到了硅碳负极材料,该硅碳复合材料在经过 400 次循环后的比容量为 1 000 mA·h/g(图 3(c))。相较于直接利用稻壳中的二氧化硅所制备得到的硅基负极材料,利用熔融盐法得到的材料拥有更多的微结构和更丰富的孔隙,因此其比容量、循环性能也更好。

除稻壳外,芦苇也是一种良好的硅基负极材料,其具有排列规律的纳米级二氧化硅和片状的三维分层结构,利用简单的镁热还原反应便可以得到孔隙丰富的 3D 多孔硅。Liu 等^[28]将芦苇叶煅烧酸洗及镁热还原法置换得到 3D 多孔硅,进一步通过与葡萄糖溶液混合、碳化制备得到 3D 多孔硅碳负极材料,所得到的碳包覆硅保留了芦苇叶片原始的骨架形态,由多孔 2D 纳米片/纳米网组装成最终的 3D 架构。总体而言,芦苇制备得到的硅基负极材料相较于稻壳基硅负极容量会有所降低,但循环性能更好,这主要归因于芦苇的三维多孔骨架结构能更好地缓解体积膨胀。相较于稻壳、芦苇,虽然溪木贼中硅的含量相对较低^[29],但同样具备丰富的三维分级多孔硅结构,能够有效缓解体积膨胀,具有较强的倍率性能。李昆儒等^[30]采用深度还原、浅度氧化和碳包覆等工艺制备了三维多孔生物质硅/碳复合材料(3D-bio-Si/C),该三维多孔结构可以为锂离子的嵌入和析出提供更多的快速通道,同时有效缓充放电过程的体积变化,因此虽然其比容量相较于稻壳基负极有所下降,但其循环稳定性更好、倍率性能也更加优异,在 2 A/g 电流密度下充电比容量仍能够达到 799.6 mA·h/g。

生物质硅源本身具有低碳、环保、多孔、可持续等优点,能够获得尺寸较小的多孔纳米硅、较发达的孔隙,可以极大减缓充放电过程中的体积膨胀,但是其较高的比表面积也会导致首次库伦效率偏低。同时不同品种的生物质中硅的含量不同,尤其是有些生物质含硅较低,通过传统工艺流程仅能获得少量的硅基负极材料,难以满足实际生产需求。除此之外,生物质硅源在制备过程中需要将纳米硅置换出来,过程往往较复杂,另外同一种生物质在不同地区生长,因土壤、气候等环境因素的影响,其本身含有的杂质成分也不同,在除杂过程中需要采取不同的工艺,增加

了工业生产的成本。另外,如何提升从生物质硅源中获得纳米硅的效率也是目前存在的一个挑战。可以通过对生物质进行高温焙烧,提升其纯度,确保反应中主要生成纳米硅而非其他化合物,其次确保在适宜的反应温度下进行热还原,这有助于提高反应速率和产物纯度,而过高的温度可能导致过多的副反应或热损失。同时反应时间的控制对产物的纳米结构和纯度有重要影响,适当调整反应时间可以提纳米硅的质量。

1.2 硅藻土、沸石、沙子等矿物硅源

矿物硅是现如今品种多、分布广、存量最多的硅源,主要以硅氧化物和硅酸盐等形式存在,如砂子、石英、沸石、长石、黏土等,硅矿物中硅含量较高,同时具有高硬度、高热稳定性和化学稳定性等特点。部分硅矿物的微观结构中包含大量的小孔道,使其具有较大的比表面积,适用于制备具有多孔结构的硅基负极材料。

硅藻土是由古代海洋中的微小硅藻遗骸堆积而成的沉积物,其作为一种硅质岩石分布广泛,在地球上具有较高的储量。硅藻土的主要化学成分为 SiO_2 ,最高含量可达 94%^[31],除此之外含有少量金属杂质和有机质等。硅藻土中获得的 SiO_2 具备良好的多孔结构,相较于生物质硅源其含碳量少,但其硅含量更高且其 SiO_2 结构呈现出一种特殊、高度有序的三维网状结构,通过简单的提取、复合便可以利用其中的多孔纳米硅材料制备硅基负极。Guo 等^[32]通过煅烧、酸洗去除硅藻土中的杂质,并结合镁热还原从中提取出多孔隙、分散均匀的纳米硅,进一步将其与人造石墨、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和葡萄糖混合碳化后得到硅碳负极材料,具有 85.6% 的首次库伦效率,其中非晶碳起到缓冲、增强导电的作用,能有效保护纳米 Si,同时其良好的分散性使其循环稳定性较生物质硅基负极材料更好。Di 等^[33]利用硅藻土制备了珊瑚状多孔 Si/C(图 4(a)),将 NaCl 作为镁热还原反应的缓冲剂从硅藻土中提取出尺寸为 10 nm 左右的纳米硅颗粒(图 4(b)、图 4(c)),进一步通过化学气相沉积法将乙炔进行高温裂解实现了碳包覆。该方法较好地保存了硅藻土中的层次化的孔隙结构,同时实现了更好的碳包覆,因此可以有效缓解锂化过程的体积效应,相较于使用球磨硅藻土制备的硅基负极材料具有更高的比容量,100 次循环后仍保持在 990.6 mA·h/g。

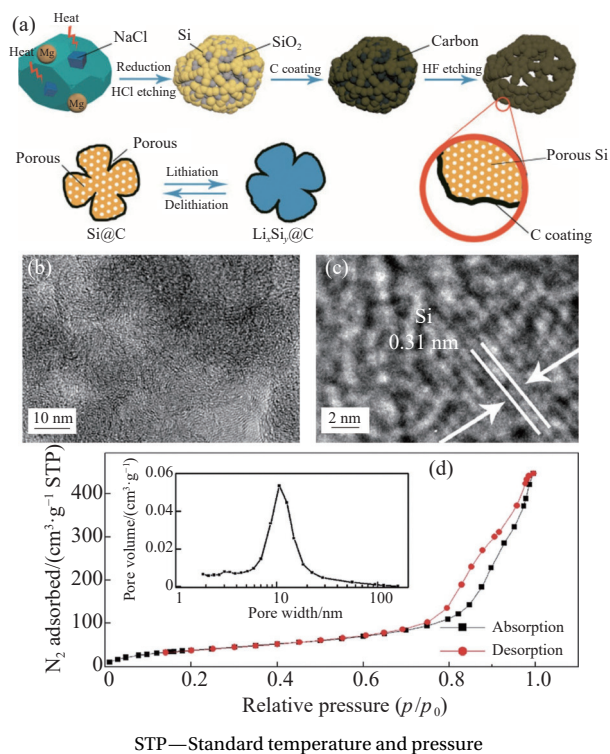


图4 (a) 珊瑚状多孔 Si/C 制备示意图; (b), (c) 珊瑚状多孔 Si/C 的 TEM 和 HRTEM 图像^[33]; (d) 多孔海绵状硅基负极材料的孔径分布^[34]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of preparing the coral-like porous Si/C; (b), (c) TEM and HRTEM images of the coral-like porous Si/C^[33]; (d) Pore size distribution of porous spongy silicon-based anode materials^[34]

斜发沸石主要由硅酸盐构成，具有较高的含硅量 (57%~70%) 和复杂的笼形通道结构，有利于制备成均匀多孔的硅基负极材料。Miao 等^[34] 通过机械研磨打开斜发沸石的内部传递通道，利用加热促进镁热还原反应置换出单质硅，进一步结合气相沉积法将甲苯裂解在纳米硅表面形成碳膜，从而得到海绵状形态的纳米多孔硅基负极材料。其采用高温加热将镁变成气态进行反应，有效避免了产物团聚，因此得到的产物继承了斜发沸石本身丰富的海绵状多孔结构，孔径主要分布在 10 nm 左右，累积孔隙体积为 0.692 cm³/g (图 4(d))，这些孔径能够有效缓冲硅基负极材料在充放电过程中的体积变化，从而保证了材料的力学完整性，具有制备工艺简单、循环稳定性良好等特点。

沙子的主要成分是石英，相较于其他硅矿石有着存量、廉价、便于开采等优点，但其中的二氧化硅由大量 SiO₄ 四面体通过共享氧原子而相互连接形成的，从而形成坚固的硅氧网络，其稳定性强，较难以利用。Favors 等^[35] 利用 NaCl 吸

收镁还原过程产生的热量，阻止了颗粒的熔化，从海沙中提取出纳米硅，利用乙炔的高温裂解在硅颗粒表面实现了碳包覆，得到了包覆效果良好的硅碳负极材料。其乙炔裂解碳与纳米硅互连形成 3D 网络结构，能够有效缓解体积膨胀，因此得到的材料具有良好的循环性能，循环 1 000 次后比容量仍可保持在 1 024 mA·h/g 左右。

硅矿石本身杂质含量较多，工业上主要应用高温制备粗硅，其作为硅源制备硅基负极通常需要较复杂的工艺流程，在制备过程中多涉及到较高的反应温度与多步酸洗腐蚀，以便于去除杂质，这个过程会产生较严重的污染。因此采用矿物硅制备硅基负极需要进一步优化除杂工艺，提升除杂效率。

1.3 硅烷等化学气体硅源

气体硅源是一种常见的用于制备硅基负极的硅源材料，主要包括硅烷 (SiH₄)、三氯硅烷 (SiHCl₃)、四氯化硅 (SiCl₄) 等。这些气体硅源可以通过化学气相沉积 (CVD) 等气相沉积技术在适当的条件下制备出纳米硅，其中主要应用于制备硅基负极的气体硅源为硅烷。硅烷作为一种含硅化学气体，其主要由硅与氢组成，常用于硅基负极材料制备。通常情况下采用气相沉淀法利用硅烷的裂解产生纳米硅附着在基底上，再利用含碳气体的裂解实现碳包覆，得到硅碳负极材料。

Magasinski 等^[36] 利用 CVD 法在退火炭黑表面裂解硅烷生成纳米硅颗粒，通过高纯度 C₃H₆ 气体的高温裂解在炭黑与纳米硅的外部形成新的碳层，制备了颗粒均匀、包覆效果良好的硅基多孔复合材料。由于利用硅源气体制备，所得的裂解纳米硅颗粒尺寸较小、粒径分布更加均匀，平均粒径只有 30 nm，更能够更好地缓解硅的体积膨胀，有效防止循环多次后硅的粉化。电化学测试表明在 1 C 的快速放电速率下的比容量为 1 590 mA·h/g，同时具有很好的循环稳定性。

气体硅源适用于制备新一代的硅碳负极材料，通过产生尺寸更小的纳米硅颗粒及表面修饰能够有效解决实际使用过程的体积效应问题，但由于气体硅源 (如硅烷等) 具有高度的不稳定性、易燃和毒性等特点，在制备和使用过程中需要严格控制温度、压力和气体流量等参数，以确保操作的安全性和稳定性，对生产设备、过程控制等要求较高，生产成本也较高。选择合适的硅源，如硅氢化合物等高纯度的硅源有助于提高获取硅的效

率和纯度。

1.4 废硅粉等工业硅废料

工业硅是利用硅石熔炼而成的一种硅单质，是生产单质硅、硅合金、光伏硅的重要原料，广泛应用于航空航天、晶体器件、新能源等行业，且随着晶片、电池行业的发展，其使用量也逐年增加^[37-38]。工业硅在制备产品的过程中往往需要进行切割整形，切割过程中边角料脱落产生硅废料，随着工业硅的广泛使用，硅废料的产生也逐年增加。例如光伏产业在生产太阳能电池板的过程中，为了得到适宜厚度的太阳能级硅片，需要将高纯硅锭切割成单元硅片，因此在金刚石多线切片的过程中会产生大量的硅废料。据估计，光伏和半导体行业生产过程中，有45%以上的硅在生产的过程中会损失掉落^[39]，每年产生超过10万吨的硅废料^[40-41]。工业废硅料本身价格低廉，较容易获得，同时硅的纯度较高，所含杂质较少，适用于制备硅基负极材料。

Shi等^[42]采用多线锯工艺生产的硅废片作为硅源，通过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 诱发甲基丙烯酸甲酯进行聚合反应实现废硅粉表面的碳包覆，同时添加碳纳米管以增强材料的导电性，为电子转移和锂离子扩散提供快速通道。碳壳能够缓解硅的体积膨胀，有效地阻断硅颗粒与电解质的直接接触，形成稳定的固体电解质界面膜(SEI)膜，保持电极的结构完整性。所制备材料在200 mA/g电流下拥有3 732.7 mA·h/g的高初始放电容量和78.2%的初始库仑效率，尽管首效较低，但其具有大容量和良好的循环寿命等特点。Liu等^[43]通过简单的共沉淀法将木质素和修饰过的硅颗粒结合，进一步通过热退火工艺成功将Si颗粒均匀嵌入碳基体中。碳基体通过减少活性硅与电解液直接接触，减少SEI膜的形成，同时有效地缓解了锂化和去氧过程中硅体积变化带来的应力。该硅基负极材料具有高比容量且原料成本低、合成简便、电化学储锂性能好等特点。

工业硅废料作为廉价、广泛的负极硅源，也存在诸多问题，比如硅废料的纯度不是特别高，同时它是在切削过程中产生的，颗粒尺寸分布不均，会有部分交联产生，将对制备得到的负极材料的导电性、容量和循环性能等方面产生不利影响，因此在使用废硅粉制备硅碳材料前需进行预处理以去除杂质并进一步粉碎减小颗粒尺寸分布。

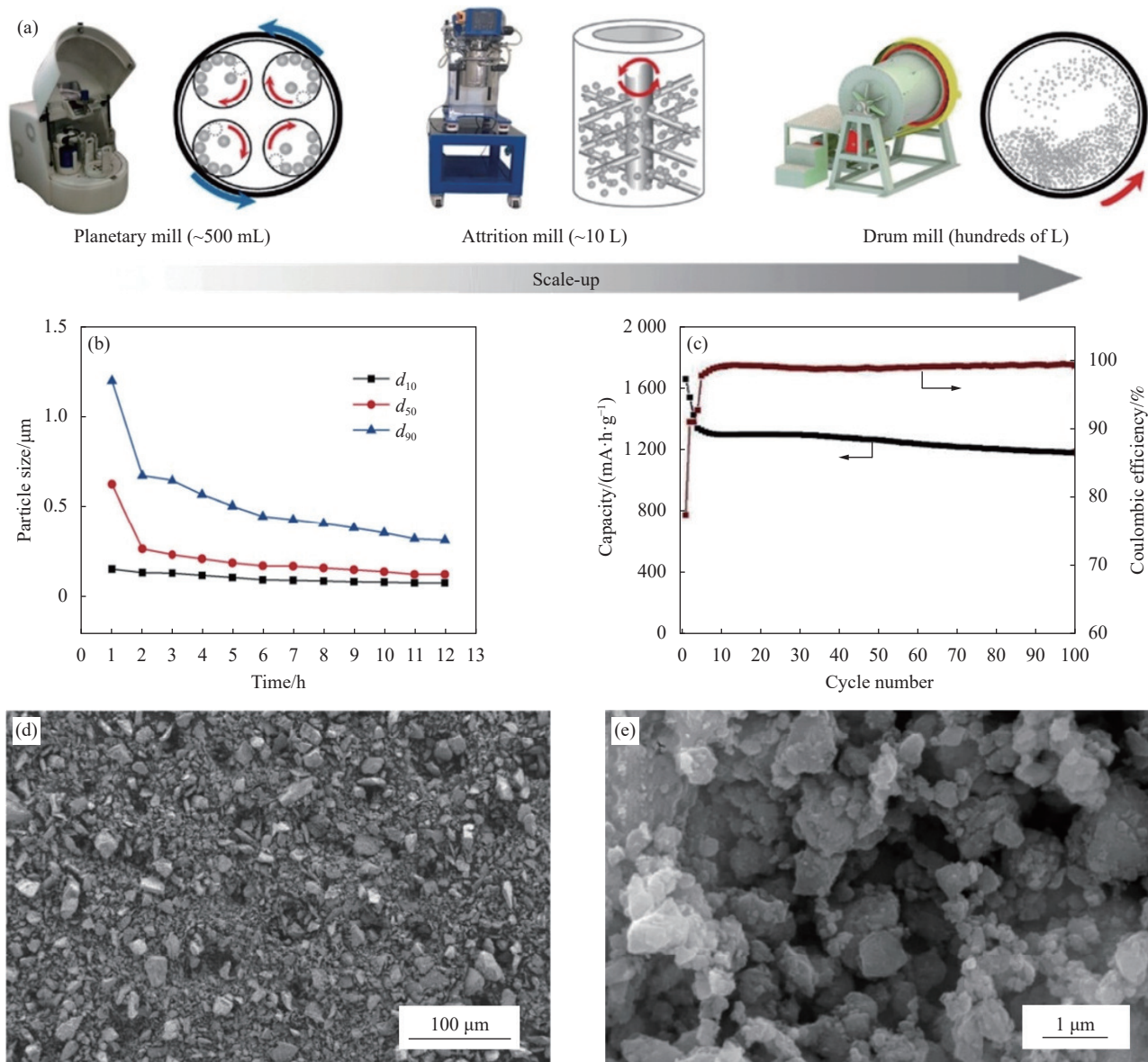
2 硅纳米化及制备工艺

硅材料的纳米化工艺在硅基负极的制备过程中至关重要。硅在与锂进行嵌锂合金化的过程中会发生巨大体积膨胀，使硅颗粒受到巨大的拉伸应力，引起表面裂纹、断裂，严重情况下会导致硅粉末化，使硅基负极材料的循环性能急剧下降。研究表明，硅颗粒尺寸的大小对电池性能有重要影响，通常硅颗粒尺寸越小，电池的循环性能越好。这是由于纳米硅的原子表面具有更高的平均结合能，在硅膨胀的过程中能够更好地释放应力，从而有效避免结构坍塌。随着硅颗粒粒径的减小，其体积膨胀效应也会逐渐缓解：当硅粒径小于300 nm时，能够有效防止裂纹扩大；当硅颗粒粒径小于150 nm时，硅颗粒可以实现可逆的锂化^[44-45]，降低电化学反储存的应变能，提高硅负极材料结构稳定性和循环寿命。目前硅材料的纳米化工艺主要包括机械球磨法、化学气相沉积法、镁热还原法等。

2.1 机械球磨法

机械球磨法是一种常见、简单、易规模化、低成本的纳米材料制备工艺，主要利用机械旋转带动氧化锆球和硅材料运动，通过氧化锆球与硅材料之间的摩擦、挤压将原本粒径大的硅颗粒研磨成纳米尺寸的粉末(图5(a))。影响硅球磨效果的因素主要有球磨罐的材质、研磨球的材质、所用溶剂、球与粉末的质量比例、球磨速度、球磨时间和球磨气体氛围等^[46]。研究发现，搅拌轴转速和球磨时间对球磨后硅颗粒粒径影响最大，搅拌轴转速越高，对晶粒的破碎作用越大，所得硅粒径越小，然而随着转速增加破碎晶粒所需的冲击逐渐接近破碎极限时，晶粒尺寸的减小将受到限制。同样的，球磨时间延长所得硅颗粒粒径也会逐渐减小，但过长的球磨时间不仅意味着能耗增加，对粒径影响也变小，反而会导致硅粉团聚，从而导致硅材料容量减少，循环性能下降^[47-48]。

Li等^[49]利用乙醇作为机械球磨过程中的分散剂，有效缓解了研磨过程中硅颗粒的团簇，发现研磨初期颗粒尺寸会迅速降低至200 nm左右，之后硅颗粒尺寸降低缓慢，最终得到平均粒径为62 nm的纳米硅颗粒(图5(b))。此方法虽然较简单，但所需时间长，且乙醇等分散剂会导致部分纳米硅表面形成氧化层，降低硅基负极材料的电化学性能。在研磨得到的纳米硅基础上，Maddipatla



d_{10} , d_{50} , d_{90} —Corresponding particle size when the cumulative particle size distribution percentage of silicon particles reaches 10%, 50%, and 90%

图5 (a) 球磨过程示意图^[46]; (b) 硅颗粒尺寸随球磨时间变化^[49]; (c) 硅碳负极材料的循环性能; (d) 原硅粉 SEM 图像; (e) 球磨 8 h 后硅粉 SEM 图像^[50]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of ball milling process^[46]; (b) Change of particle size of silicon with milling time^[49]; (c) Cyclic performance of Si/C anode material; (d) SEM image of original Si powders; (e) SEM image of Si powders after 8 h ball milling^[50]

等^[50]将其与柠檬酸与丙二醇等碳前驱混合,进一步采用机械球磨法制备了复合纳米材料,机械研磨的剪切应力促使碳源与硅颗粒紧密结合(图5(d)、图5(e)),进一步碳化得到硅碳材料。机械球磨强化了纳米硅和碳层之间的结合,同时使碳基中硅的分布更加均匀,得到的硅碳负极材料具有1658 mA·h/g的高可逆容量(图5(c))。

机械球磨法作为硅纳米化常用工艺,具有工艺流程简单、容易实现批量生产等特点。但是机械球磨法制备纳米硅的过程容易导致硅颗粒的团聚,影响研磨的效果,其次耗时较长,到达

100 nm 以下需要研磨较长时间,并且难以获得更小尺寸的纳米硅颗粒,同时随着粒径的降低,成本会迅速增加。另外机械球磨法对氧的含量极为敏感,从而对得到的硅碳材料的性能产生影响,因此控制氧含量是调控硅基负极性能的重要参数。

2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积是利用气态或蒸汽态物质在气相或气固界面上发生反应生成固态沉积物的过程。化学气相沉积法制备纳米硅材料是一种能够获得高纯度纳米硅的方法,主要分为两种,一种是将含硅元素的气体(如硅烷、三氯氢硅、四氯化硅等)

通过高温裂解产生纳米硅沉积到载体表面, 另一种便是通过微波等离子体或激光诱导等方式将固体硅气化, 经冷却后沉积到载体上。化学气相沉积法在硅纳米化工艺中有着独特的优势, 比如可以有效的控制纳米硅尺寸、获得更小粒径的纳米硅和易于大规模生产等。在化学气相沉积法中, 所用硅源的裂解难易程度、所用保护气体的比例、沉积的材料基底、沉积时炉内的温度、沉积硅所用时长、温度、压强、气体的流速和种类、等离子化、加热方式等都会对硅的纳米化造成影响^[51-53]。

研究者通过化学气相沉积法降低硅的颗粒尺寸、设计硅基材料的结构、提升材料的表面积, 有助于锂离子的嵌入/脱嵌, 减轻体积膨胀对电极的影响。Puglisi 等^[54] 利用高能电子撞击 SiH_4 分子并导致其分解, 在 Si 晶圆片衬底上沉积生成了纳米硅, 通过增加沉积室里的压力能够获得直径小于 5 nm 的纳米硅。Liu 等^[55] 通过氢气促进氯甲基硅烷裂解在石墨表面沉积生成硅纳米线 (图 6(a)), 氯甲基硅烷没有硅烷的氧敏感性, 不容易爆炸, 安全性较高且对设备要求较低。通过该方法得到的纳米硅能够较容易的去掉原料中含有的杂元素如 C、Cl、H 等, 生成的硅纳米线直径约为 50 nm, 进一步通过乙炔裂解对其进行碳包覆获得了 C/硅纳米线 (SiNW)/石墨微球 (GM) 复合硅碳材料 (图 6(b))。研究表明硅的加入显著提高了材料的比容量 (图 6(c)), 硅纳米线能够有效地缓解循环过程中体积变化引起的应变, 碳层均匀而全面地涂覆在硅表面可进一步提供缓冲层以缓解体积膨胀, 而原位生长在 GM 基底上纳米硅, 其结合力较强, 可以有效地防止颗粒团聚。通过调节温度和沉积时间, 能够使纳米硅规则生长, 改善硅的外貌和电化学性能。Hu 等^[56] 在氩气的保护下利用 SiCl_4 在 HCl 浸泡处理的石墨上, 利用 H_2 作为还原气体对硅颗粒进行外貌调整, 在 975°C 纳米硅能够均匀附着在石墨层中。采用化学气相沉积法制备的硅/石墨负极材料可以避免纳米硅分布不均匀, 提升材料的电化学性能。

化学气相沉积法适用于制备高纯度、小尺寸纳米硅, 但是该方法生长速率较慢, 制备纳米硅需要的沉积时间较长, 其次对基底材料的选择、沉积温度和气氛等工艺条件的控制要求也较高, 需要良好的工艺设备, 另外所使用的气体和前驱体具有易燃易爆等特性, 具有一定的环境和安全

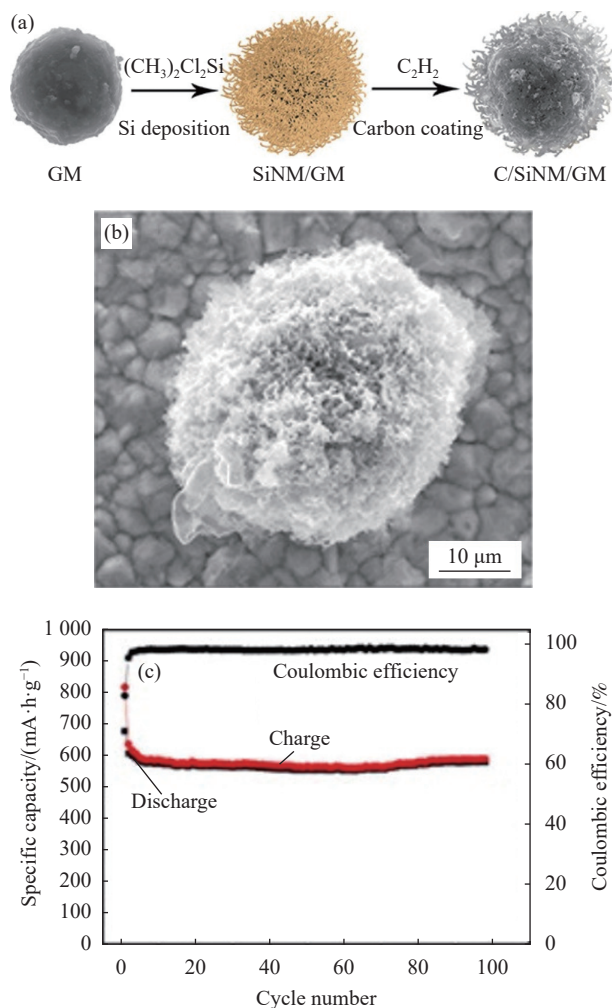


图 6 C/硅纳米线 (SiNW)/石墨微球 (GM) 复合材料的制备示意图 (a)、SEM 图像 (b)、循环性能图 (c)^[55]

Fig. 6 Schematic diagram of the preparation process (a), SEM image (b), cyclic performance (c) of C/silicon nanowire (SiNW)/graphite microspheres (GM)^[55]

隐患。

2.3 镁热还原法

金属镁是一种价格便宜、应用广泛的还原剂, 镁热还原法是一种较简单的获得纳米硅颗粒的方法。镁热还原法制备纳米硅通常采用硅的氧化物作为原料, 有时也会使用含硅的生物质及天然矿物, 制备时将金属镁与硅的氧化物混合, 在惰性气体的保护下, 通过加热高温诱导使镁与硅氧化物反应生成纳米硅。因此生成的产物中常伴有氧化镁、硅化镁等杂质, 可以通过稀盐酸洗涤得到纯净的纳米硅。镁热还原法制备纳米硅的反应温度一般为 650~700°C, 所制备的纳米硅颗粒直径可达 15 nm, 因此具有反应温度低、操作简单、反应迅速、耗能低、原料来源广泛等优点^[57-59]。

Ren 等^[60]采用锌作为辅助, 采用镁热还原制备了纳米硅, 锌的加入可以促进纳米硅颗粒内部的孔隙生成, 同时可以保护纳米晶粒, 避免其在低温段熔化。相较于其他方法, 该方法能够获得孔隙更加发达、规则的纳米硅, 同时不会引入过多杂质, 获得的硅材料能更好地缓解硅的体积膨胀, 具有高的可逆容量和良好的循环稳定性, 在 1 000 次循环后仍有 855 mA·h/g 的比容量。Xiang 等^[61]则采用硅化镁与二氧化硅进行镁热还原制备纳米硅, 与传统方法相比, 利用硅化镁进行反应, 能够更好控制反应温度、时间, 具有更好放热性能和更高的结构完整性, 同时能够保持 SiO₂ 纳米球的高孔隙度, 在还原过程中不会发生多孔硅的聚集和坍塌。

镁热还原法制备纳米硅常用于生物质硅源与矿物硅源, 可以直接将硅从氧化物中置换出来, 获得的纳米硅尺寸较小, 具有发达的孔隙, 工艺流程简单、易制备, 但在制备过程中会引入部分杂质, 需要进行酸洗去除杂质, 且产量较小, 不适用于大批量生产。

机械球磨法制备纳米硅和硅基负极成本较低、工艺简单、易规模化生产, 但其难以将硅尺寸降低至 100 nm 以下, 且用时较长, 球磨过程中会出现团簇现象, 不利于硅尺寸的缩小。化学气相沉积法能够获得尺寸更小的纳米硅, 且其循环稳定性好, 性能更高, 但由于硅源和工艺原因, 其成本较高, 且有爆炸风险, 对设备要求更高。镁热还原法能够获得多孔纳米硅, 但其在制备过程中会引入杂质, 但产量较小。

3 总结与展望

在硅基负极材料的硅源中, 生物质硅源具有低碳、环保、可持续的优点, 但其较低的硅含量及难以统一的原料是制约其大规模批量生产的关键, 目前生物质硅源的发展还是以高含硅量的稻壳等为主, 通过保留生物质的独特微观结构, 制备低碳环保的硅碳负极材料。矿物硅源仍然是目前硅材料的主要来源, 其丰富的储量具有较大的发展潜力, 对于矿物硅源的开发需要对除杂工艺开展进一步研究, 以降低除杂过程中的环境污染问题, 同时对沙子等较难利用的硅矿物进行开发利用, 降低成本并进一步扩大硅产量。而气体硅源作为硅基负极材料中较昂贵的硅源, 其制备过程中杂质含量少, 通过控制裂解过程可以获得尺

寸较小的纳米硅颗粒, 适用于制备高性能的硅基负极材料。

在硅的纳米化工艺及硅基负极材料制备方面, 机械球磨法是批量制备纳米硅及第一代硅/石墨负极材料的主要手段之一, 能够较简单地获取大量纳米硅。其在今后的发展过程中仍需解决硅的团簇问题, 可以采用合适的分散液, 以获得颗粒分散效果更好的纳米硅, 同时精确控制机械球磨过程中的氧含量是提升材料首次库伦效率的有效方法。至于获得高性能、小尺寸的纳米硅则需采用气相沉积法, 新型高性能硅碳负极材料主要通过化学气相沉积法制备, 对硬碳进行造孔作为基底, 利用硅烷进行化学气相沉积, 将纳米硅沉积在硬碳孔隙中, 并在材料表面进行钝化或包覆, 提升容量的同时能够有效保证其循环稳定性, 降低硅的体积膨胀问题, 但该工艺仍存在粉体电阻偏大、比表面积偏大等问题, 需要进一步改进。

稻壳、芦苇和溪木贼等生物质硅主要以二氧化硅为主, 适合通过镁热还原法将纳米硅置换出来然后与碳结合制备硅基负极材料, 此种制备过程中需要经过除杂、反应等成本相对较高, 但生物质硅环保、可持续发展且本身具有多孔结构, 制备所得硅基复合材料能够缓解硅的体积膨胀, 循环性能较好。硅藻土、沸石、沙子等矿物硅源同样适合利用镁热还原法制备硅基负极材料, 矿物硅源硅的含量比生物硅源高, 在制备硅基负极材料中能够获得更多成品, 成本更低, 且硅藻土、沸石等矿物本身也具备三维多孔结构, 能够保留给制备得到的硅基负极材料, 从而提升硅基复合材料的循环稳定性。硅烷等气体硅源本身价格较高, 但其采用化学气相沉积法制备硅基负极材料, 能够获得颗粒尺寸更小的纳米硅, 同时多孔硬碳的存在能够更加有效地缓解硅的体积膨胀, 减轻硅的粉碎, 极大提升硅基负极材料的性能, 获得比容量高、循环稳定性良好的硅基负极。废硅粉硅源较适合采用机械球磨法制备硅基负极, 废硅粉本身是微米硅颗粒, 除杂后利用机械球磨法可以降低尺寸, 虽然其性能相对偏低, 但其制备成本与其他硅源相比更低。

综上所述, 通过选用合适的硅源, 采用正确的硅纳米化工艺, 可以有效改善硅基负极材料在应用过程的问题, 制备相应的具有不同性能的硅基负极材料, 以推动硅基负极材料的商业化生产应用。

参考文献:

- [1] WANG F, LI P, LI W, et al. Electrochemical synthesis of multidimensional nanostructured silicon as a negative electrode material for lithium-ion battery[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 7689-7700.
- [2] 石永刚, 张志勇, 陈彬, 等. 硅化镁还原 CO₂ 一步原位合成 Si/C 复合负极 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(10): 3522-3528.
SHI Yonggang, ZHANG Zhiyong, CHEN Bin, et al. In-situ synthesis of Si/C composites anode by one-step reduction of CO₂ with magnesium silicide[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(10): 3522-3528(in Chinese).
- [3] HOU Y L, YANG Y, MENG W J, et al. Core-shell structured Si@Cu nanoparticles encapsulated in carbon cages as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 874: 159988.
- [4] PATEL Y, VANPARIYAA, MUKHOPADHYAY I. Si-decorated CNT network as negative electrode for lithium-ion battery[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2023, 27(2): 501-510.
- [5] DOU F, SHI L, CHEN G, et al. Silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, 2(1): 149-198.
- [6] POLAT B D, KELES O. Multi-layered Cu/Si nanorods and its use for lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 622: 418-425.
- [7] 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
- [8] HEISKANEN S K, KIM J, LUCHT B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(10): 2322-2333.
- [9] LI Y, WANG R, ZHANG J, et al. Sandwich structure of carbon-coated silicon/carbon nanofiber anodes for lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 16195-16201.
- [10] HOU L, ZHENG H, CUI R, et al. Silicon carbon nano-hybrids with expandable space: A high-performance lithium battery anodes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 275: 42-49.
- [11] CASIMIR A, ZHANG H, OGOKE O, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 359-376.
- [12] 刘琦, 郝思雨, 冯东, 等. 锂离子电池负极材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1446-1456.
LIU Qi, HAO Siyu, FENG Dong, et al. Research progress of anode materials for lithium ion battery[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(4): 1446-1456(in Chinese).
- [13] YI Z, QIAN Y, CAO C, et al. Porous Si/C microspheres decorated with stable outer carbon interphase and inner interpenetrated Si@C channels for enhanced lithium storage[J]. *Carbon*, 2019, 149: 664-671.
- [14] YANG Y, YANG H X, WU Y Q, et al. Graphene caging core-shell Si@Cu nanoparticles anchored on graphene sheets for lithium-ion battery anode with enhanced reversible capacity and cyclic performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 341: 136037.
- [15] PARK E, KIM J, CHUNG D J, et al. Si/SiO_x-conductive polymer core-shell nanospheres with an improved conducting path preservation for lithium-ion battery[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(19): 2754-2758.
- [16] YI Z, LIN N, XU T, et al. TiO₂ coated Si/C interconnected microsphere with stable framework and interface for high-rate lithium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 214-222.
- [17] CHU H, WU Q, HUANG J, et al. Rice husk derived silicon/carbon and silica/carbon nanocomposites as anodic materials for lithium-ion batteries[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 558: 495-503.
- [18] KROISOVÁ D, DVOŘÁČKOVÁ Š, YAHYAR, et al. Rice husk-potential source of cellulose microfibrils/nanofibrils and biogenic silicon dioxide nanoparticles[J]. *Key Engineering Materials*, 2022, 927: 149-153.
- [19] SUDARMAN S, TAUFIK M. Synthesis and application of nano-silicon prepared from rice husk with the hydrothermal method and its use for anode lithium-ion batteries[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2024, 7: 1-8.
- [20] YANG X, SONG Z, VAN ZWIETEN L, et al. Spatial distribution of plant-available silicon and its controlling factors in paddy fields of China[J]. *Geoderma*, 2021, 401: 115215.
- [21] CUI J, CUI Y, LI S, et al. Microsized porous SiO_x@C composites synthesized through aluminothermic reduction from rice husks and used as anode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 30239-30247.
- [22] ZHANG Y C, YOU Y, XIN S, et al. Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 25: 120-127.
- [23] FAN X, YIN B, WU T, et al. Rice husk-based 3D porous silicon/carbon nanocomposites as anode for lithium-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(6): 1800787.
- [24] FENG Y, LIU L, LIU X, et al. Enabling the ability of Li storage at high rate as anodes by utilizing natural rice husks-based hierarchically porous SiO₂/N-doped carbon composites[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 359: 136933.

- [25] DAULAY A, GEA S. Synthesis and application of silicon nanoparticles prepared from rice husk for lithium-ion batteries[J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2022, 6: 100256.
- [26] LI D, YAN X, ZHANG X, et al. Improving long-cycle stability of rice husk-derived Si/C by coating it with rationally designed carbon[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 12: 1-15.
- [27] ZHAO Z, XIE H, QU J, et al. A natural transporter of silicon and carbon: Conversion of rice husks to silicon carbide or carbon-silicon hybrid for lithium-ion battery anodes via a molten salt electrolysis approach[J]. *Batteries & Supercaps*, 2019, 2(12): 1007-1015.
- [28] LIU J, KOPOLD P, VAN AKEN P A, et al. Energy storage materials from nature through nanotechnology: A sustainable route from reed plants to a silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(33): 9768-9772.
- [29] GARCÍA-GAYTÁN V, BOJÓRQUEZ-QUINTAL E, HERNÁNDEZ-MENDOZA F, et al. Polymerized silicon ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) in *Equisetum arvense*: Potential nanoparticle in crops[J]. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2019, 64(1): 4298-4302.
- [30] 李昆儒, 胡省辉, 张正富, 等. 源于溪木贼的高性能锂离子电池三维多孔生物硅/碳复合负极材料[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(9): 929-935.
- LI Kunru, HU Xinghui, ZHANG Zhengfu, et al. Three-dimensional porous biogenic Si/C composite for high performance lithium-ion battery anode derived from *Equisetum fluviatile*[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(9): 929-935(in Chinese).
- [31] SHEN L, GUO X, FANG X, et al. Magnesiothermally reduced diatomaceous earth as a porous silicon anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 213: 229-232.
- [32] GUO L, ZHANG S, XIE J, et al. Controlled synthesis of nanosized Si by magnesiothermic reduction from diatomite as anode material for Li-ion batteries[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(4): 515-525.
- [33] DI F, WANG N, LI L, et al. Coral-like porous composite material of silicon and carbon synthesized by using diatomite as self-template and precursor with a good performance as anode of lithium-ions battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157253.
- [34] MIAO R, YANG J, WU Y, et al. Nanoporous silicon from low-cost natural clinoptilolite for lithium storage[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(70): 56772-56779.
- [35] FAVORS Z, WANG W, BAY H H, et al. Scalable synthesis of nano-silicon from beach sand for long cycle life Li-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 1-7.
- [36] MAGASINSKI A, DIXON P, HERTZBERG B, et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(4): 353-358.
- [37] MESARITIS G, SYMEOU E, DELIMITIS A, et al. Recycling Si-kerf from photovoltaics: A very promising route to thermoelectrics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 1036-1043.
- [38] POWELL D M, WINKLER M T, CHOI H J, et al. Crystalline silicon photovoltaics: A cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 5874-5883.
- [39] WAGNER N P, TRON A, TOLCHARD J R, et al. Silicon anodes for lithium-ion batteries produced from recovered kerf powders[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 414: 486-494.
- [40] YANG H L, LIU I T, LIU C E, et al. Recycling and reuse of kerf-loss silicon from diamond wire sawing for photovoltaic industry[J]. *Waste Management*, 2019, 84: 204-210.
- [41] LI J, LIN Y, WANG F, et al. Progress in recovery and recycling of kerf loss silicon waste in photovoltaic industry[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117581.
- [42] SHI J, JIANG X, BAN B, et al. Carbon nanotubes-enhanced lithium storage capacity of recovered silicon/carbon anodes produced from solar-grade silicon kerf scrap[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 381: 138269.
- [43] LIU W, LIU J, ZHU M, et al. Recycling of lignin and Si waste for advanced Si/C battery anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(51): 57055-57063.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] CHO W C, KIM H J, LEE H I, et al. 5L-scale magnesio-milling reduction of nanostructured SiO_2 for high capacity silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(11): 7261-7269.
- [47] NILSSEN B E, KLEIV R A. Silicon powder properties produced in a planetary ball mill as a function of grinding time, grinding bead size and rotational speed[J]. *Silicon*, 2020, 12(10): 2413-2423.
- [48] ZHU X, CAI X, ZHANG S, et al. The impact of ball milling process parameters on the preparation of nano silicon powder[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2021, 217(1): 255-264.

- [49] LI J, YANG J Y, WANG J T, et al. A scalable synthesis of silicon nanoparticles as high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(3): 199-205.
- [50] MADDIPATLA R, LOKA C, CHOI W J, et al. Nanocomposite of Si/C anode material prepared by hybrid process of high-energy mechanical milling and carbonization for Li-ion secondary batteries[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(11): 2140.
- [51] HOSEINPUR A, ANDERSSON S, TANG K, et al. Selective vacuum evaporation by the control of the chemistry of gas phase in vacuum refining of Si[J]. *Langmuir*, 2021, 37(24): 7473-7485.
- [52] OHTA R, FUKADA K, TASHIRO T, et al. Effect of PS-PVD production throughput on Si nanoparticles for negative electrode of lithium ion batteries[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(10): 105501.
- [53] WOLLNY P, MENSER J, ENGELMANN L, et al. The role of phase transition by nucleation, condensation, and evaporation for the synthesis of silicon nanoparticles in a microwave plasma reactor—Simulation and experiment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 453: 139695.
- [54] PUGLISI R A, BONGIORNO C, CACCAMO S, et al. Chemical vapor deposition growth of silicon nanowires with diameter smaller than 5 nm[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(19): 17967-17971.
- [55] LIU B, HUANG P, XIE Z, et al. Large-scale production of a silicon nanowire/graphite composites anode via the CVD method for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(3): 2758-2765.
- [56] HU M, WU H, ZHANG G J. High-performance silicon/graphite anode prepared by CVD using SiCl₄ as precursor for Li-ion batteries[J]. *Chemical Physics Letters*, 2023, 833: 140917.
- [57] XING Z, LU J, JI X. A brief review of metallothermic reduction reactions for materials preparation[J]. *Small Methods*, 2018, 2(12): 1800062.
- [58] YAN Z, GUO J. High-performance silicon-carbon anode material via aerosol spray drying and magnesiothermic reduction[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103845.
- [59] WANG M, MA Y, JIANG J, et al. Hierarchical microspheres of aggregated silicon nanoparticles with nanometre gaps as the anode for lithium-ion batteries with excellent cycling stability[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(4): 1139-1148.
- [60] REN Y, ZHOU X, ZHOU H, et al. Zn-assisted magnesiothermic reduction for the preparation of ultra-fine silicon nanocrystals for lithium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 691-696.
- [61] XIANG B, AN W L, FU J J, et al. Graphene-encapsulated blackberry-like porous silicon nanospheres prepared by modest magnesiothermic reduction for high-performance lithium-ion battery anode[J]. *Rare Metals*, 2021, 40: 383-392.