

Research Progresses on Structural Optimization and Interfacial Modification of Silicon Monoxide Anode for Lithium-Ion Battery

Siying Zhu¹, Huiyang Li¹, Zhongli Hu¹, Qiaobao Zhang^{2,*}, Jinbao Zhao¹, Li Zhang^{1,*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

² College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: Owing to the rapid development of scientific technology, the demand for energy storage equipment is increasing in modern society. Among the current energy storage devices, lithium-ion batteries (LIBs) have been widely used in portable electronics, handy electric tools, medical electronics, and other fields owing to their high energy density, high power density, long lifespan, low self-discharge rate, wide operating temperature range, and environmental friendliness. However, in recent years, with rapid development in various technological fields, such as mobile electronics and electric vehicles, the demand for batteries with much higher energy densities than the current ones has been increasing. Hence, the development of LIBs with a high energy density, prolonged cycle life, and high safety has become a focal interest in this field. To achieve the above objectives, it is important to strategically use novel anode materials with relatively high specific capacities. At present, artificial graphite is commonly used as an anode material for commercialized traditional LIBs, which can only deliver a practical capacity of 360–365 mAh·g⁻¹. Therefore, LIBs using graphite anodes have limited room for improvement in energy density. In the past two decades, considerable efforts have been devoted to silicon-based anode materials, which belong to the same family as carbon. To date, common silicon anode materials primarily include nano-silicon (nano-Si), silicon monoxide (SiO), suboxidized SiO (SiO_x), and amorphous silicon metal alloy (amorphous SiM). Among them, SiO has attracted the most attention for use as a negative electrode material for LIBs. As an anode for lithium-ion batteries (LIBs), silicon monoxide (SiO) has a high specific capacity (~2043 mAh·g⁻¹) and suitable charge (delithiation) potential (< 0.5 V). In addition, with the abundance of its raw material resource, low manufacturing cost, and environmental friendliness, SiO is considered a promising candidate for next-generation high-energy-density LIBs. Based on the testing of existing commercialized SiO materials, the reversible specific capacity of pure SiO can reach 1300–1700 mAh·g⁻¹. However, when acting as the anode for LIBs, SiO undergoes a severe volume change (~200%) during the lithiation/delithiation process, which can result in severe pulverization and detachment of the anode material. Meanwhile, lithium silicate and lithium oxide are irreversibly formed during the initial discharge–charge cycle. Moreover, the electrical conductivity of SiO is relatively low (6.7×10^{-4} S·cm⁻¹). These shortcomings seriously impact the interfacial stability and electrochemical performance of SiO-based LIBs, leading to a low initial Coulombic efficiency and poor long-term cycling stability, which has significantly restricted its commercial application. In recent years, substantial efforts have been made on structural optimization and interfacial modification of SiO anodes. However, there is still a lack of a more comprehensive summary of these important developments. Therefore, this review aims to introduce the research work in this area for readers interested in this emerging field and to summarize in detail the research work on the performance optimization of SiO in recent years. Based on the structural characteristics of the SiO anode material, this review expounds the main challenges facing the material, and then summarizes the structural and interfacial modification strategies from the perspectives of SiO structure optimization, SiO/carbon composites, and SiO/metal composites. The methods and their features in all the studies are concisely introduced, the electrochemical performances are demonstrated, and their correlations are compared and discussed. Finally, we propose the development of the structural and interfacial optimization of the SiO anode in the future.



Received: March 24, 2021; Revised: April 19, 2021; Accepted: April 25, 2021; Published online: April 29, 2021.

*Corresponding authors. Emails: zhangqiaobao@xmu.edu.cn (Q.Z.); zhangli81@xmu.edu.cn (L.Z.).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21875155, 52072323).

国家自然科学基金(21875155, 52072323)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Lithium-ion battery; Silicon monoxide anode; Structure optimization; Interfacial modification; Carbon composites; Metal composites

锂离子电池氧化亚硅负极结构优化和界面改性研究进展

朱思颖¹, 李辉阳¹, 胡忠利¹, 张桥保^{2,*}, 赵金保¹, 张力^{1,*}

¹ 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

² 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005

摘要: 氧化亚硅(SiO)作为锂离子电池负极材料, 具有较高的理论比容量($\sim 2043 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)以及合适的脱锂电位($< 0.5 \text{ V}$), 且原料储量丰富、制备成本较低、对环境友好, 被认为是下一代高能量密度锂离子电池负极极具潜力的候选材料。然而, SiO 在脱/嵌锂过程中存在着较严重的体积效应($\sim 200\%$), 易导致材料颗粒粉化、脱落, 严重影响了 SiO 负极电极的界面稳定性和电化学性能。近年来, 人们围绕 SiO 负极结构优化和界面改性开展了大量工作。本文先从 SiO 负极材料的结构特点出发, 阐述了该材料面临的主要瓶颈问题; 继而从 SiO 的结构优化、SiO/碳复合和 SiO/金属复合等三方面, 系统总结了迄今已有的 SiO 负极结构设计和界面调控策略, 并分别对其方法特点、电化学性能以及二者间关联规律进行了比较和归纳, 最后对 SiO 负极材料结构和界面改性的未来发展方向进行了展望。

关键词: 锂离子电池; 氧化亚硅负极; 结构优化; 界面改性; 碳复合; 金属复合

中图分类号: O646

1 引言

由于科技的飞速发展, 现代社会对于储能设备的需求日益增加。其中, 锂离子电池因具有能量密度高、功率密度高、循环寿命长、无记忆效应、自放电率低、工作温度范围宽、安全可靠以及环境友好等诸多优点, 已广泛应用于便携式电子、电动工具及医疗电子等领域¹。然而, 随着近年来各科技领域, 如移动电子设备和电动汽车产业的快速发展, 人们对电池能量密度的需求不断提高; 因此, 开发兼具高能量密度、长寿命和高安全的锂离子电池已成为这一领域的焦点问题²。

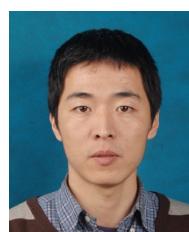
为实现上述目标, 选用高比容量负极材料是一种重要的策略^{3,4}。商业化的传统锂离子电池通常使用人造石墨负极, 其理论比容量为 $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而当前市售石墨材料比容量已达到 $360\text{--}365 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此, 对使用石墨负极的锂离子电池, 其能量密度的提升空间已相当有限⁵。近年来,

人们将目光投向了与碳同族的硅(silicon)⁶⁻⁸。与石墨材料相比, 硅基材料的理论比容量高(室温下比容量 $3580 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)⁹, 并具有合适的脱锂电位($< 0.5 \text{ V}$)^{10,11}。然而, 硅单独作为电池负极存在以下问题: 首先, 硅在脱/嵌锂过程中会反复收缩膨胀(体积变化率 $\sim 300\%$)¹², 致使负极材料粉化、脱落, 进而导致负极材料失去电接触, 造成材料失活^{13,14}; 其次, 硅负极表面SEI(固体电解液界面, solid electrolyte interface)不稳定^{15,16}, 其动态重构会持续消耗电解液, 最终引发电池容量的快速衰减¹⁷。

目前比较常见的硅负极材料主要有纳米硅¹⁸(nano-Si)、氧化亚硅(SiO)、变氧型氧化亚硅(SiO_x)¹⁹和无定形硅合金(amorphous SiM)⁵。其中, SiO作为锂离子电池负极材料是最受关注的一个方向。SiO的应用于1887年由Mabery首次提出²⁰, 而在锂离子电池中的应用则始于20世纪90年代。目前商用SiO材料一般是通过在高温下加热二氧化硅和



张桥保, 厦门大学材料学院副教授。2016 获香港城市大学博士学位, 2015 年在佐治亚理工学院刘美林教授课题组访学, 2016 年至今在厦门大学工作。主要研究兴趣是二次电池关键电极材料的设计优化及其储能过程中的构效关系解析。



张力, 厦门大学化学化工学院教授级高级工程师、博士生导师, 嘉庚实验室研究员。重点围绕新材料规模化制备、电池界面优化以及储能新体系开展创新研究和应用开发。在 *Chem. Soc. Rev.*, *Adv. Mater.*, *Energy Environ. Sci.*, *Adv. Energy Mater.*, *ACS Nano*, *Adv. Funct. Mater.*, *Energy Storage Mater.* 等杂志以通讯作者发表论文近 60 篇。

硅的混合物，生成气态SiO ($\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO}$)，再冷凝SiO蒸汽而制得。SiO同样具有较高的理论比容量($\sim 2043 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)，且成本低廉、储量丰富，被认为是一种极具应用前景的负极材料²¹。更为重要的是，相比于纳米硅负极，其体积膨胀率更小($\sim 200\%$)，电池循环性能更好。从现有的商业化SiO材料来看²²，纯SiO的可逆比容量可达1300–1700 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，但首次循环中会形成不可逆的硅酸锂和氧化锂⁵，加之SiO自身较低的电导率($6.7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)，共同导致其首次库伦效率较低、容量保持能力差，极大限制了SiO负极的商业化应用²³。

对负极体系的改性一般考虑从负极材料本身结构、粘结剂和电解液三个主要层面进行优化和调控，而为解决SiO负极锂离子电池存在的瓶颈问题，当前研究主要集中在材料结构优化和界面改性上。SiO作为一种极具应用前景的高能量密度锂离子电池负极材料，正吸引着越来越多业内人士的关注^{24,25}。近年来，对SiO负极的优化研究日益增多²⁶，人们对其结构特征做出了更为深入的研究，并在此基础上提出了多种改性新策略。然而，目前尚缺乏对这些重要进展较为全面的归纳，本文旨在面向对这一新兴领域感兴趣的读者系统介绍此方面的研究工作，详尽归纳了近几年来SiO负极结构和界面优化的研究工作，从纯SiO的结构优化、SiO/C复合和SiO/金属复合等三方面进行了综述：首先，概述了SiO的结构特点、以及其结构对性能的影响，并简单介绍了SiO的锂化/去锂化机制。随后，我们归纳了近年来纯SiO的结构优化、SiO/C复合和SiO/金属复合方面取得的研究进展，分别就其方法特征、电化学性能及存在问题等进行了总结与讨论。最后，对现有SiO负极结构和界面改性方法做了总结与比较，并对其未来发展所面临的挑战与前景进行了展望。

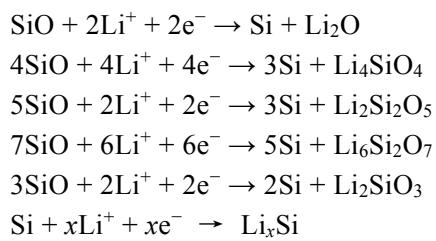
2 SiO结构及对性能的影响

自SiO问世以来，其微观结构形式一直备受争议。Philipp等²⁷曾提出了一个“随机键合”模型，认为SiO是具有连续 $\text{Si}-(\text{O}_x\text{Si}_{4-x})$ 网络的均匀单相物质，该网络由随机分布的Si–Si和Si–O键组成。Brady²⁸和Temkin²⁹等则提出了一个“随机混合”模型，认为SiO是纳米非晶态Si和SiO₂的混合物。随着更先进表征技术的出现，研究者们通过透射电镜、电子能量损失能谱、电子光谱等多种表征方法，在SiO中观察到了明显的非晶Si和SiO₂相，从而证实了SiO结构中存在Si和SiO₂的多相混合形式。此后，Wieder等³⁰提出了一种更为合理的“界

面团簇混合型”新模型，认为SiO中的Si和SiO₂区域之间的界面区存在着SiO_x相。在此基础上，Schulmeister等³¹通过实验观察，认为在非晶态Si和SiO₂相之间存在SiO_x的界面边界层，而该界面层的原子数约占SiO中原子总数的20%–25%，且其中Si和O的比例接近1:1。

由于常规表征技术在空间分辨率上的局限性，长期以来难以通过实验直接对SiO的原子结构进行原位观察。2016年，Chen等³²首次报道了非晶态SiO原子尺度不平衡的相关实验证据，他们用埃束电子衍射(Angstrom-Beam Electron Diffraction, ABED)，在Si/SiO₂界面层检测到对应SiO_x四面体的坐标；根据ABED和同步辐射X射线散射结果，结合计算机模拟，该团队提出了歧化型SiO的结构模型(图1)。

基于上述结构模型，研究者对SiO的锂化/去锂化机制也做出了相关探究。目前被普遍认同的观点指出：SiO在第一次锂化过程中会形成Li_xSi合金、硅酸锂盐(Li₄SiO₄、Li₂Si₂O₅、Li₆Si₂O₇、Li₂SiO₃)和Li₂O³³。其中，Li⁺在Li_xSi合金中的脱出/储入是可逆的，如果在锂化过程中，SiO中的Si能全部转化为Li_{4.4}Si，则SiO的理论可逆比容量达到2680 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而硅酸锂盐和Li₂O通常是不可逆相，一方面，它们可以作为缓冲基质减小SiO锂化/去锂化过程中的体积变化，提高循环性能；另一方面，不可逆的硅酸锂和Li₂O相的形成会降低SiO的首次库伦效率³⁴。SiO的锂化产物成分非常复杂，特别是锂化过程中产生的各种硅酸锂盐。研究表明³⁵，三种主要的硅酸锂盐(Li₂Si₂O₅、Li₄SiO₄、Li₆Si₂O₇)中，Li₂Si₂O₅相被证明是可逆的，而Li₄SiO₄和Li₆Si₂O₇是不可逆的(图2)；同时，锂化过程中产物的组成与放电深度和放电速率有关。SiO的锂化/去锂化反应过程如下³³：



随后，研究者们通过第一性原理分子动力学模拟得出，硅酸锂盐在不可逆基质中所占比例显著高于Li₂O³⁶。然而，尽管Li₂O在锂化组分中所占比例较小，但Li⁺在Li₂O中的扩散速率比在硅酸锂盐中的扩散速率高出至少两个数量级。因此，它可以作为主要的Li⁺传输通道，进而提高SiO负极的容量和倍率性能。此研究结果表明，控制非活性基

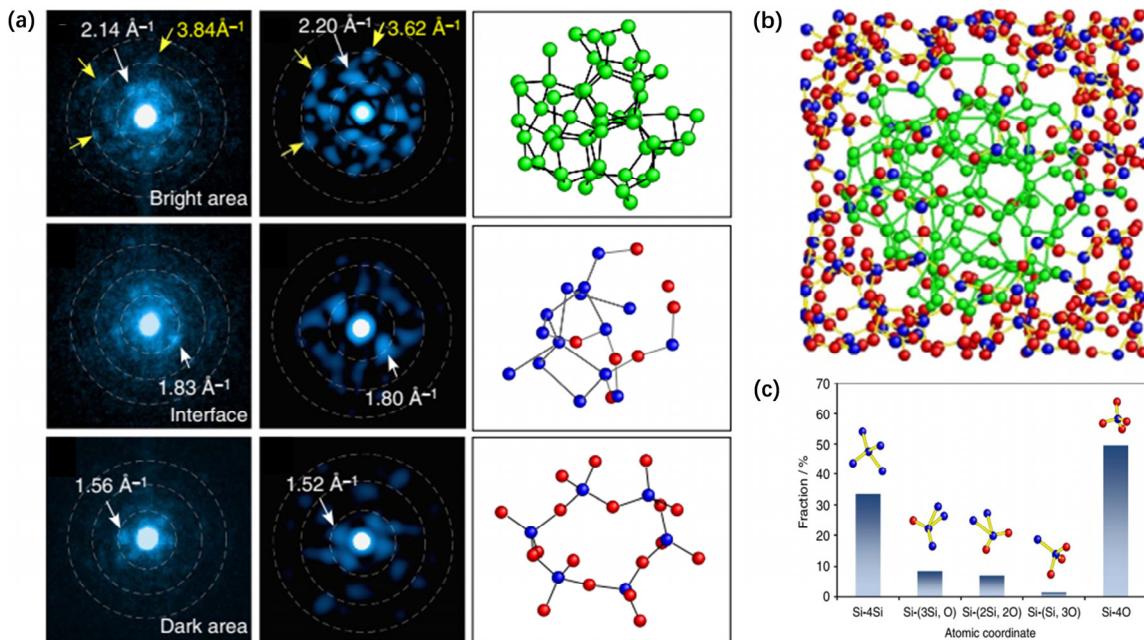


图1 (a) 埃束电子衍射实验/模拟非晶态 Si、 SiO_x 和非晶态 SiO_2 的原位结构和原子结构模型; (b) 非晶态 SiO 结构模型; (c) 存在于非晶态 SiO 中的五种组分所占比例: $\text{Si}-\text{Si}_4$ 存在于 Si 团簇中, $\text{Si}-\text{O}_4$ 存在于 SiO_2 基质中, $\text{Si}-(\text{Si}_3\text{O})$ 、 $\text{Si}-(\text{Si}_2\text{O}_2)$ 和 $\text{Si}-(\text{SiO}_3)$ 存在于 Si/SiO_2 界面³²

Fig. 1 (a) Experimental/simulated ABED from SiO local structures and atomic models of amorphous Si, silicon suboxide and amorphous SiO_2 ; (b) the model of amorphous SiO ; (c) fractions of the five atomic coordinates existing in amorphous SiO : the $\text{Si}-\text{Si}_4$ is from the Si clusters; the $\text{Si}-\text{O}_4$ is from the SiO_2 matrix; the $\text{Si}-(\text{Si}_3\text{O})$, $\text{Si}-(\text{Si}_2\text{O}_2)$, and $\text{Si}-(\text{SiO}_3)$ are from the Si/SiO_2 interfaces³².

Adapted with permission from Ref. 32, Copyright 2016, Springer.

质的成分将有可能提高 SiO 负极材料的电化学性能³⁷。另外, 该研究通过计算模拟得出, SiO 主要锂化产物的对锂电位均在 0.43 V 以下, 从而进一步说明 SiO 适合作为锂离子电池负极材料(图3)。

得益于 SiO 特殊微观结构及锂化/去锂化过程中的“缓冲”产物, 其充放电过程中因体积变化而产生的形变应力可得到有效降低。因此, 相比于纳米硅负极, SiO 体积膨胀率更小(~200%), 电池长循环性能更好。但其首次库伦效率较低、容量保持能力差; 为促进 SiO 负极的实际商业化应用, 还需要对其结构和锂化机理进行更深入的探究, 并在此基础上对材料的结构和界面做进一步改性和调控。

3 SiO 的结构优化

目前商业化 SiO 材料粒径多在微米级, 在锂化/去锂化过程中会产生较严重的体积膨胀, 其原因在于: 当 SiO 负极发生锂化/去锂化时, 所生成的 Li_xSi 合金中 x 值通常在 2–4.4 的范围, 尽管较大的比值意味着较高的比容量, 但同时也导致了 SiO 充放电过程中较大的体积变化, 导致电极材料的粉化

与脱落, 进而影响材料界面稳定性和电池性能。为抑制其体积效应, 人们尝试了对纯 SiO 进行结构优化, 主要途径包括降低颗粒尺寸及 SiO 多孔化。本节将从这两个方面对已有研究工作进行总结和比较分析。

3.1 SiO 尺寸缩减

将 SiO 进行尺寸缩减是最直接有效的结构改性方式, 其意义在于: 更小尺寸的颗粒往往具有更高的比表面积, 使电极的锂化更充分; 同时, 材料表面的原子也具有更高的平均结合能, 可以更好地释放出在体积膨胀过程中产生的应力, 有效避免本身结构的粉化, 从而保持电极的比容量, 提升电池的循环性能²¹。通常, 研究者们也会对尺寸减小后的 SiO 表面实行进一步的碳复合, 以达到更好的改性效果。

3.1.1 球磨

降低 SiO 尺寸的主要方法是使用球磨机进行高速、高机械强度球磨, 破坏 SiO 的微观结构而达到减小颗粒尺寸的目的。通过球磨等方法, 可将商业化的微米级 SiO 尺寸缩减至亚微米级或纳米级, 较小的颗粒尺寸更有利提高电极材料的循环稳

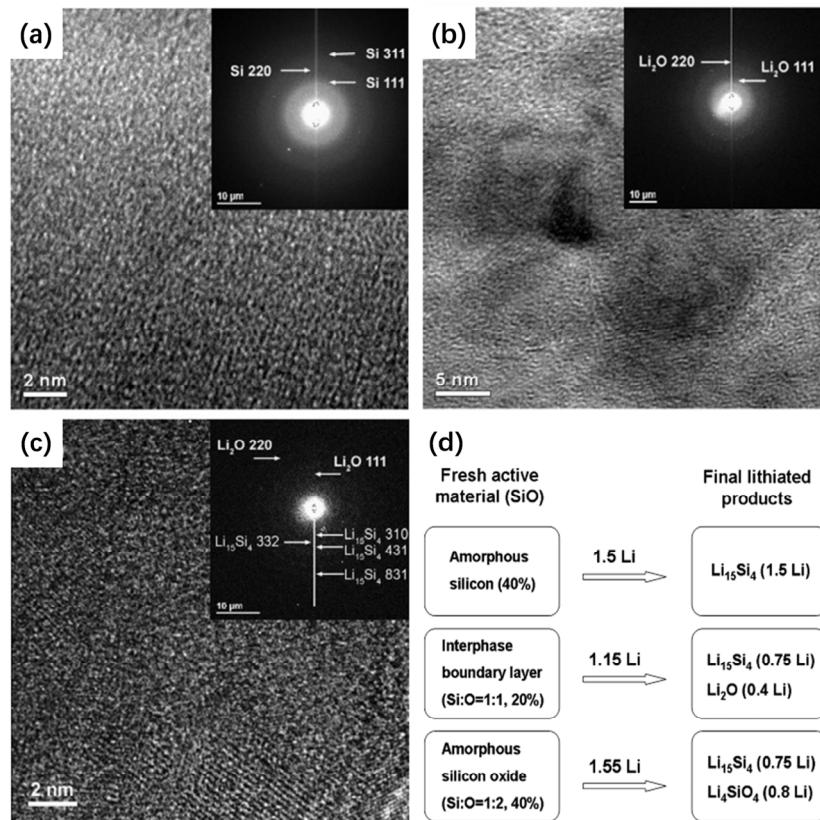


图 2 SiO 电极放电至(a) 0.21 V、(b) 0.14 V 和(c) 0.0 V 的 HRTEM 图和 SAED 图;

Fig. 2 HRTEM images and SAED patterns of the SiO electrodes discharged to (a) 0.21 V, (b) 0.14 V, and (c) 0 V;

(d) the schematic model of the SiO electrode reacting with Li³⁶.

Adapted with permission from Ref. 36, Copyright 2011, Elsevier.

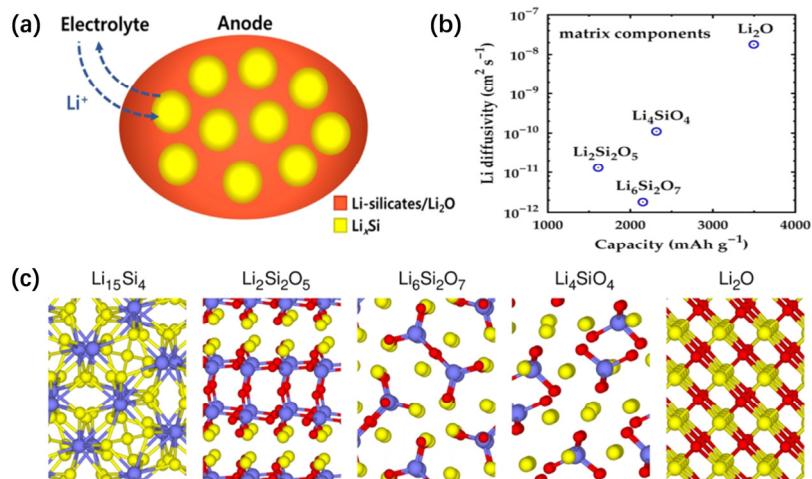


图 3 (a) SiO 负极锂化/去锂化过程示意图;

(b) SiO 负极锂化过程中产生的不同组分的 Li⁺扩散率系数和容量关系图;Fig. 3 (a) Schematic Illustration of SiO Anode during repeated lithiation-delithiation cycles. (b) Li diffusivity and capacity values of different matrix components in SiO anode during lithiation. (c) Crystal structures of Li₁₅Si₄, Li₂Si₂O₅, Li₆Si₂O₇, Li₄SiO₄, and Li₂O. The yellow, blue, and red balls represent the Li, Si, and O atoms, respectively³⁷.

Adapted with permission from Ref. 37, Copyright 2016, American Chemical Society.

定性。

Wen等³⁸利用原位机械化学反应 $5\text{SiO} + 6\text{Li} =$ $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{SiO}_4 + 4\text{Si}$, 将SiO与Li粉末混合球磨, 得到颗粒尺寸为数纳米的Si基复合材料; 向其中添

加石墨进一步球磨及热处理后，其作为电池负极表现出优异的电化学性能，首次循环库伦效率可达81%，首次充电比容量为 $770.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在 $0.1C$ 下，50次循环后仍有 $762.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量保持。另外，该材料在不同倍率下($0.1C$, $0.2C$, $0.4C$, $0.5C$ 和 $1.0C$)的长循环库伦效率均接近100%。

Sohn等³⁹通过高强度球磨结合高温下 SiO 的歧化反应($2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$)，得到纳米尺寸的晶态 Si 包埋于 SiO_x 基质中的复合硅氧负极材料(图4)。该结构中非活性的 SiO_x 基质能对体积膨胀起到一定的缓冲作用；在未作进一步处理的情况下，该材料作为负极的电池表现出较好的倍率性能。该工

作还探讨了不同球磨时间对电化学性能的影响，实验结果表明，球磨10 h的样品 $m_{10}\text{-SiO}$ 性能最佳，在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下，50次循环后电池仍能保持 $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。

3.1.2 球磨后结合表面碳复合

对 SiO 进行球磨随后，将其与碳复合，通常能够更有效地抑制电极材料的体积效应，获得更好的电化学性能。

Sohn等⁴⁰提出一种将球磨与热解结合进行碳复合的改性方法。通过将球磨后的 SiO 加入到聚乙稀醇(PVA)中进行热解，得到部分歧化的 SiO-C 复合材料。该材料作为电池负极的首次库伦效率可

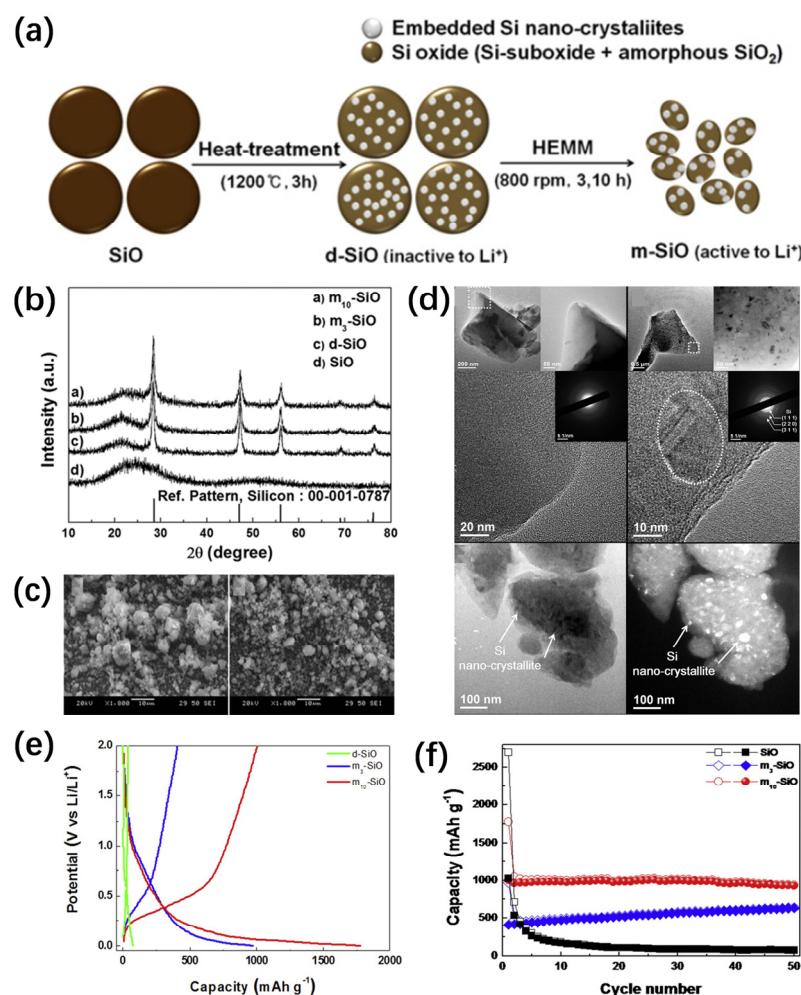


图4 (a) $m\text{-SiO}$ 制备示意图；(b) SiO 、 $d\text{-SiO}$ 和 $m\text{-SiO}$ 的 XRD 图；(c) $m_3\text{-SiO}$ 和 $m_{10}\text{-SiO}$ 的 SEM 图；(d) SiO 和 $d\text{-SiO}$ 亮场、高分辨 TEM 图和 SAED 图， $m_{10}\text{-SiO}$ 亮场和暗场 TEM 图；(e) $d\text{-SiO}$ 、 $m_3\text{-SiO}$ 和 $m_{10}\text{-SiO}$ 电极首次充放电曲线；(f) SiO 、 $m_3\text{-SiO}$ 和 $m_{10}\text{-SiO}$ 电极循环性能图³⁹

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the concept and preparation of $m\text{-SiO}$; (b) XRD patterns of SiO , $d\text{-SiO}$, and $m\text{-SiO}$; (c) SEM images of $m_3\text{-SiO}$ and $m_{10}\text{-SiO}$; (d) bright field, high-resolution TEM images, and SAED patterns of SiO and $d\text{-SiO}$, bright field and dark field TEM images of $m_{10}\text{-SiO}$; (e) voltage profiles of $d\text{-SiO}$, $m_3\text{-SiO}$, and $m_{10}\text{-SiO}$ electrodes for the first cycle; (f) the comparisons of the cyclabilities for the SiO , $m_3\text{-SiO}$ and $m_{10}\text{-SiO}$ electrodes³⁹.

达为76%，首次充电比容量约为 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，100次循环后比容量保持为 $710 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Doh等⁴¹将等质量的SiO与石墨混合球磨，并比较了不同球磨程度所对应的SiO-C材料性能。实验结果表明球磨24 h的样品长循环性能最佳，首次充电比容量为 $693 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，30次循环后比容量保持为 $688 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ；该材料作为电池负极，长循环库伦效率在第4次循环后即稳定在99%以上。Takeda等⁴²将球磨后的

SiO与碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)⁴³复合，制备了SiO/CNF材料。SiO经过12 h球磨后，添加碳纤维复合作为负极材料，首次充电比容量为 $724 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，在 $0.1C$ 下，200次循环后仍可保持 $675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。

Li等⁴⁴提出了对球磨后的SiO进行F掺杂的碳包覆处理方法(图5)。将SiO与聚四氟乙烯(PTFE)混合球磨并煅烧，可得到氟掺杂的SiO@C材料，对

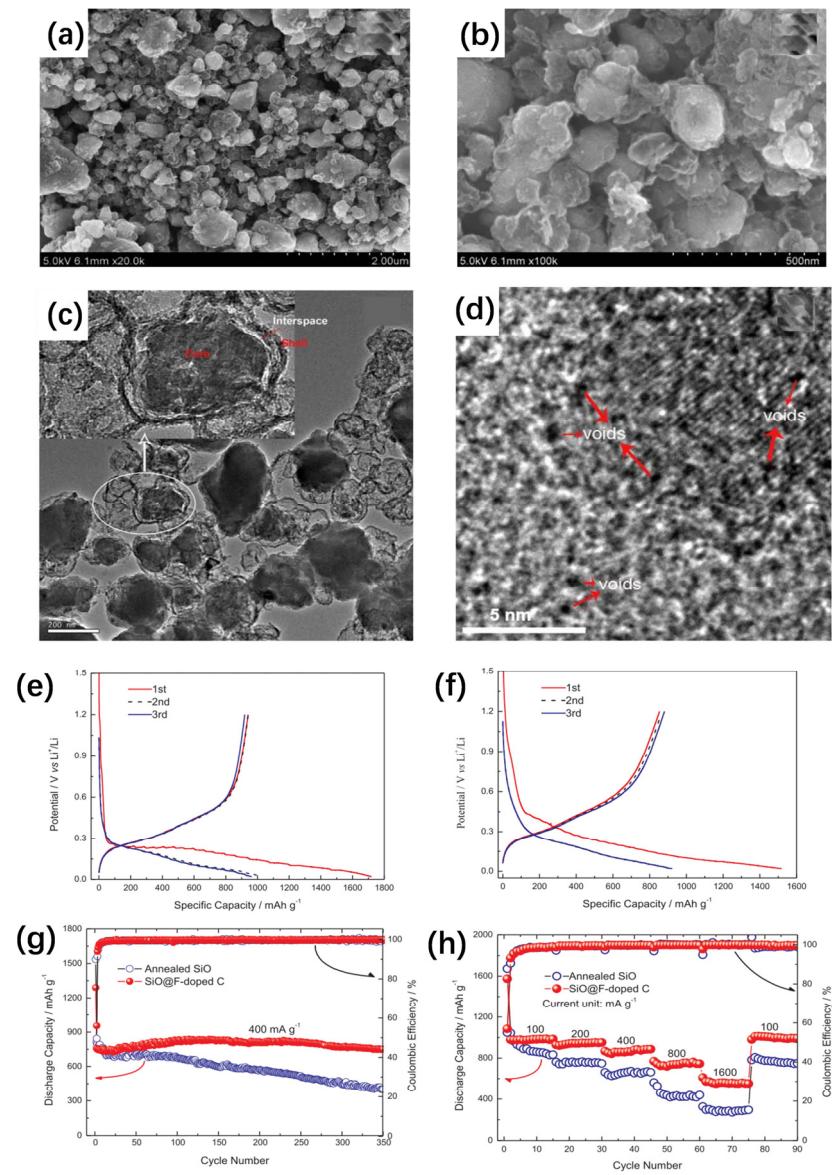


图5 SiO@F-doped C材料(a, b)SEM, (c)TEM和(d)HRTEM图(SiO : PTFE质量比为5:3, 650 °C下退火);

(e) SiO 和(f) SiO@F-doped C 前三次充放电循环曲线, SiO 和 SiO@F-doped C 材料(g)循环性能曲线和(h)倍率性能图⁴⁴

Fig. 5 (a, b) SEM, (c) TEM and (d) HRTEM images of the SiO@F-doped C composite obtained by annealing the mixture of SiO and PTFE with a mass ratio of 5:3 at 650 °C; (e) charge-discharge profiles of the annealed SiO and (f) SiO@F-doped C obtained by annealing the mixture of SiO and PTFE with a mass ratio of 5:3 at 650 °C in the first three cycles at $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (g) cycling performance profiles of the annealed SiO and SiO@F-doped C obtained by annealing the mixture of SiO and PTFE with a mass ratio of 5:3 at 650 °C at $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (h) rate capability of the annealed SiO and SiO@F-doped C⁴⁴.

比未加PTFE煅烧的SiO，氟掺杂材料作为负极性能得到了显著提高。其首次库伦效率从约55.4%提升到70%，首次充电比容量达到 $1050 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ；在 $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下经100次循环，比容量保持在 $975 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，显著高于未氟化的材料($750 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)，且长循环库伦效率在第4次循环后即保持在99%。

表1总结了以上通过尺寸缩减进行改性的SiO的电化学性能。可以看出，对SiO进行球磨后，颗粒尺寸可减小至 $10 \mu\text{m}$ 以下，较小的颗粒尺寸可减轻SiO的绝对体积膨胀，同时还可缩短充放电过程中 Li^+ 的扩散距离，提高反应速率。因此，使用球磨进行尺寸缩减后，材料在反应过程中的体积效应得到了抑制，其电化学性能得到了改善；而通过与碳复合或结合，还可进一步提升SiO负极的长循环性能。

3.2 多孔化

在SiO的结构改性方面，多孔化处理是一种有效手段。大量研究表明，多孔化的结构设计⁴⁵能有效提高SiO负极的电化学性能。首先，SiO在锂化/去锂化过程中会产生严重的体积效应，而多孔化结构可对材料中的颗粒进行分散、避免团聚，同时大量的孔隙能够增大颗粒的比表面积，并为SiO在锂化过程中的体积膨胀提供缓冲空间，从而削弱电极材料的体积效应，保持电极材料的完整性；加之SiO本身的导电性较差，而多孔型的粒子结构更有利于 Li^+ 的快速传导，进而可获得更好的倍率性能³³。构建多孔化结构SiO的途径主要有两种，一种是使用氢氟酸或氢氧化钠等强酸或强碱进行刻蚀，除去其中的纳晶Si相而得到孔隙结构；另一种则是在SiO上预沉积/掺杂前驱物，再将其刻蚀除去而得到多孔化结构。

3.2.1 纯SiO多孔化

Park等⁴⁶创新性地通过电偶置换反应，利用金属作助剂对SiO进行化学刻蚀(图6)。通过 $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$

和HF混合的电偶置换反应，在SiO表面沉积Ag颗粒，再使用HF和 H_2O_2 对沉积Ag后的材料进行刻蚀，随后使用 HNO_3 除去表面的Ag，得到多孔结构的SiO。该刻蚀方法不会破坏SiO的表面结构和本身的理化性能，相比于未进行多孔化处理的SiO，该材料表现出更优异的电化学性能，首次充电比容量为 $1350 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，首次库伦效率60%。随后，作者又尝试使用乙炔对该多孔SiO进行界面碳包覆⁴⁷，包碳后的p-SiO@C负极，首次充电比容量可达 $1520 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，首次库伦效率升至76.4%；在 $0.1C$ 下，50次循环后比容量仍可保持为 $1490 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，且库伦效率可保持在99%以上。

Sohn等⁴⁸则使用了NaOH对SiO进行刻蚀。对SiO进行热处理歧化、球磨后，使用NaOH刻蚀得到内部平均孔径尺寸为 75.2 nm 的多孔 SiO_x 。该材料作为电池负极，首次充电比容量为 $1709 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，首次库伦效率为64.4%（相比未处理的SiO提高8%），在 $0.2C$ 下，长循环库伦效率保持在99%以上，100次循环后比容量保持为 $1242 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3.2.2 多孔化结合碳复合

与球磨结合碳复合类似，将多孔化结构设计与界面碳包结合也是提高性能的有效手段。对多孔化的SiO进行碳复合后，碳层能更有效地抑制其体积效应、维持电极材料的稳定性，从而进一步提高电极材料的循环性能。

Li等⁴⁹使用静电纺丝和热处理的方法合成了氮掺杂碳层包覆的多孔棒状SiO（图7）。利用聚甲基丙烯酸酯(PMMA)在高温下的分解和气化对SiO进行多孔化处理，再利用聚丙烯腈退火碳化的静电纺丝过程得到氮掺杂的碳层包覆，即制得具有多通道、多孔化的氮掺杂碳包覆的SiO棒状材料(mp-SiO@N-doped C rods)。该材料作为负极的电池，首次充电比容量为 $790 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，首次库伦效

表1 尺寸缩减改性的SiO材料性能

Table 1 Electrochemical performances of SiO materials modified by downsizing.

Sample	Initial discharge/charge specific capacity ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	ICE (%)	Cycling performance ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Current density	Particle size	Year	Ref.
SiO/Graphite	951.1/770.4	81	762.0 (50 cycles)	0.1C	—	2007	38
SiO/C	1050/800	76	710 (100 cycles)	—	$0.5\text{--}3 \mu\text{m}$	2007	40
SiO/Graphite	1556/693	44.5	688 (30 cycles)	—	$5\text{--}20 \mu\text{m}$	2008	41
SiO/CNF	2027/724	35.7	675 (200 cycles)	0.1C	$0.1\text{--}1 \mu\text{m}$	2011	42
SiO	1779/1002	56.3	1000 (50 cycles)	$100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$	$< 10 \mu\text{m}$	2013	39
F-doped SiO@C	1518/1050	70	975 (100 cycles)	$400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$		2018	44

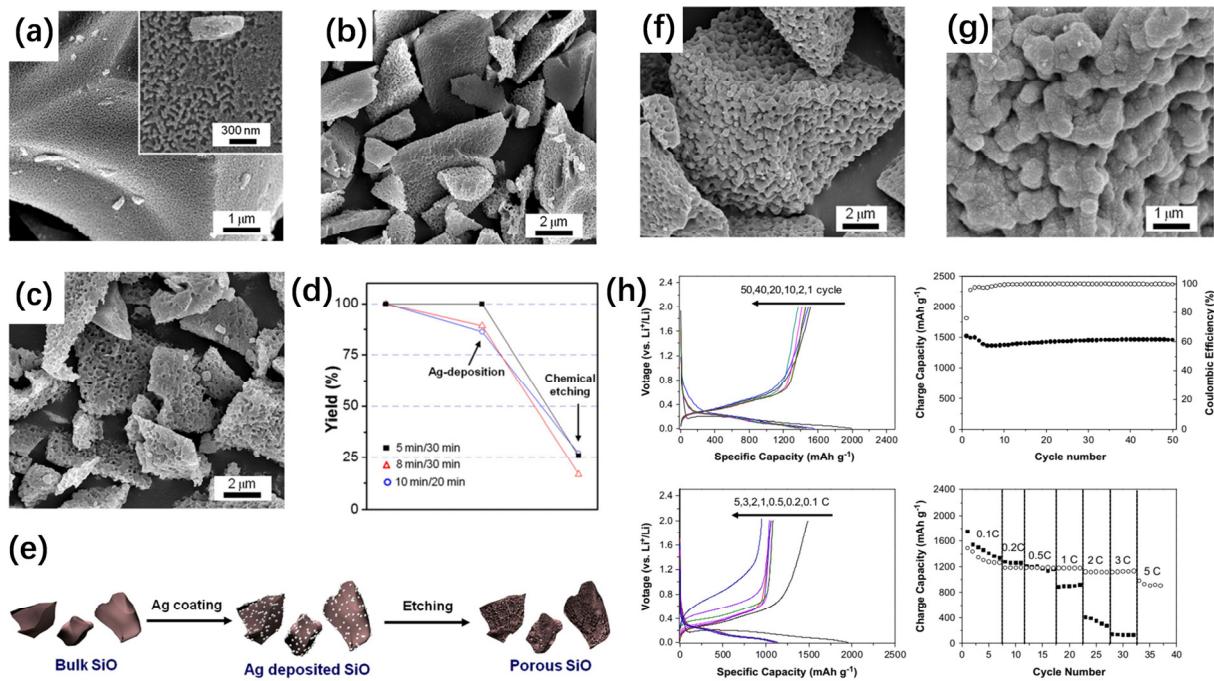


图 6 (a)电偶置换反应所得表面镀 Ag 的 SiO 材料 SEM 图; (b) HF/H₂O₂刻蚀后所得 SiO 材料 SEM 图; (c)在强硝酸中去除 Ag 后所得多孔 SiO 材料 SEM 图; (d)三种不同 Ag 沉积和刻蚀时间下的刻蚀过程图; (e)利用 Ag 催化刻蚀制备多孔 SiO 的过程示意图; (f, g)使用乙炔处理后所得碳包覆多孔 SiO 材料 SEM 图; (h)碳包覆多孔 SiO 负极在 0.1C 下的电化学性能图⁴⁷

Fig. 6 (a) SEM image of a coating layer of Ag on the surface of SiO via a galvanic displacement reaction; (b) SEM image of the etching of SiO particles in a chemical etchant of HF/H₂O₂; (c) SEM image of porous SiO obtained after the removal of the Ag catalyst in a strong nitric acid; (d) graphs of the chemical etching process at three different Ag deposition and chemical etching times; (e) schematic illustration of the synthetic route for preparing the porous SiO using Ag catalytic etching; (f, g) SEM image of porous SiO carbon-coated by a thermal decomposition of acetylene gas; (h) electrochemical performances of c-porous SiO anodes at 0.1C rate⁴⁷.

Adapted with permission from Ref. 47, Copyright 2012, Elsevier.

率65.7%，在400 mA·g⁻¹下，长循环库伦效率保持在99%以上，250次循环后比容量可保持为806 mA·g⁻¹。

有别于传统的高温制备方式，Cong等⁵⁰在较低温度下合成了多孔SiO。作者先对SiO₂进行多孔化处理，再利用镁热还原反应得到多孔SiO；在进一步使用柠檬酸进行碳包覆后，首次库伦效率可达87%；在500 mA·g⁻¹下，长循环库伦效率保持在99%以上，经110次循环后，比容量可保持在839.6 mA·g⁻¹，300次后仍有777.1 mA·g⁻¹。Kim等⁵¹创新性地提出机械化学氧化方法Si单质的方法来合成多孔SiO。首先将Si与ZnO粉末混合球磨得到SiO和Zn，再用盐酸除去Zn得到多孔SiO。实验结果表明，使用微米级Si合成的多孔SiO整体性能更好，首次充电比容量为1200 mA·g⁻¹，首次库伦效率57%；1000 mA·g⁻¹下，库伦效率从第3次循环起即提升至98%，之后一直保持在该值以上，经200次

循环比容量可保持为750 mA·g⁻¹。而在球磨过程中加入Super P后得到SiO/C复合材料，首次库伦效率提升至62%，1000 mA·g⁻¹下，200次循环后比容量可保持为900 mA·g⁻¹。

表2总结和比较了上述通过多孔化改性的SiO材料的电化学性能。可以看出，制得的多孔化SiO，根据刻蚀方式及刻蚀反应时间的不同，可得到不同的孔径大小，但基本为纳米级。对SiO进行多孔化处理后，丰富的孔隙为SiO在嵌锂过程中的体积膨胀提供了缓冲空间，同时为Li⁺的传导提供了更多通道，因而使其电化学性能得到了提高；需要指出的是，孔径大小需要与SiO的颗粒尺寸相匹配，才能得到较好的效果。另外，多孔化的SiO由于具有更高的比表面积而更利于碳层的包覆生长，同时碳层的复合能够提高导电性、减小材料阻抗，进而使电极稳定性得到显著改善。因此通过将多孔化进一步与碳复合结合，则能够更进一步增强SiO

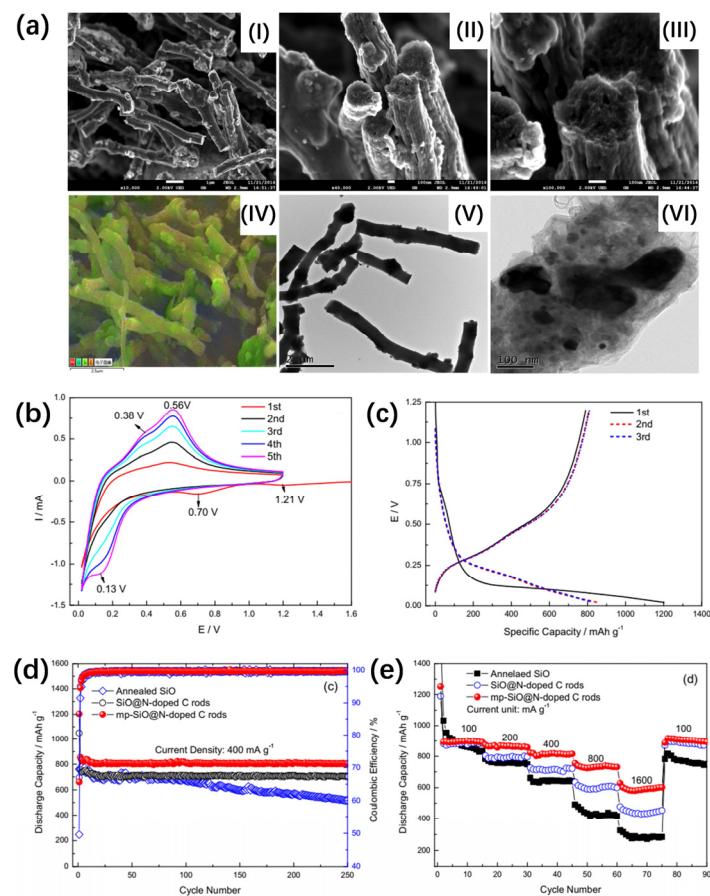


图 7 mp-SiO@N-doped C (a)结构表征: SEM 图(I-III)、EDS 图(IV)和 TEM 图(V, VI), (b) 0.2 mV·s⁻¹ 下循环伏安曲线, (c) 400 mA·g⁻¹ 下前三个循环的充放电曲线; (d)不同样品在 400 mA·g⁻¹ 下的循环性能和(e)倍率性能⁴⁹

Fig. 7 (a) Characterization of the mp-SiO@N-doped C rods: SEM images (I-III), EDS hierarchical image (IV), and TEM images (V, VI), (b) cyclic voltammetry curves at 0.2 mV·s⁻¹; (c) charge-discharge profiles in the first three cycles at 400 mA·g⁻¹ of the mp-SiO@N-doped C rods; (d) cycling performance profiles of different samples at 400 mA·g⁻¹ and (e) rate capability of the annealed SiO, SiO@N-doped C rods and mp-SiO@N-doped C rods⁴⁹.

Adapted with permission from Ref. 49, Copyright 2017, Elsevier.

表 2 多孔化改性后的 SiO 材料性能

Table 2 Electrochemical performances of SiO materials modified with porous structure.

Sample	Initial discharge/charge specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	ICE (%)	Cycling performance (mA·h·g ⁻¹)	Current density	Particle size	Pore size	Year	Ref.
p-SiO	2250/1350	60	—	0.1C	—	—	2012	46
p-SiO@C	1990/1520	76.4	1490 (50 cycles)	0.1C	—	—	2013	47
p-SiO	2653/1709	64.4	1242 (100 cycles)	0.2C	< 20 μm	75.2 nm	2013	48
mp-SiO@N-doped C	1202/790	65.7	806 (250 cycles)	400 mA·g ⁻¹	< 400 nm	v	2018	49
p-SiO@C	—	87	839.6 (110 cycles)	500 mA·g ⁻¹	~60 μm	6.67 nm	2020	50
p-SiO@C	~1600/~1000	62	900 (200 cycles)	1000 mA·g ⁻¹	—	2–15 nm	2020	51

负极的界面稳定性和长循环稳定性。

通过使用高强度球磨将微米级尺寸缩减为亚微米级或纳米级, 以及通过化学刻蚀得到多孔化结构, 是对纯SiO进行结构设计改性的两个基本策略; 对结构优化后的纯SiO进一步碳包覆, 也是非

常有效的优化方式。其中, 尺寸缩减的球磨技术已较为成熟, 而多孔化的刻蚀方式还具有广阔的研究空间。相比于改性前的SiO, 球磨及多孔化处理后的SiO负极的电极稳定性和循环性能都得到了显著改善; 而将尺寸减小或多孔化与表面碳包覆

相结合，一般都会得到更好的电化学性能。

4 SiO表面碳包覆

仅对纯SiO进行尺寸缩减和多孔化处理，虽然能在一定程度上提高电化学性能，但其长循环稳定性依然未尽人意。因此，研究者尝试在SiO表面生长导电包覆层⁵²⁻⁵⁴，以改善电极材料的界面特性和长循环稳定性。在导电包覆层的选择上，碳包覆被认为是最为合适的选择⁵⁵⁻⁵⁸。

在SiO表面进行碳包覆后⁵⁹，碳层一方面可将材料表面很好地保护起来，并充当SiO在脱嵌锂过程中产生体积效应的缓冲层⁶⁰⁻⁶²，可有效避免电极在充放电过程中不断暴露的新鲜表面持续与电解液反应生成SEI膜；另一方面可以提高电极材料的导电性，同时利于形成更薄且致密的SEI膜，使电极材料更稳定，进而促进Li⁺和电子在SiO颗粒和电解液之间的传输，减小电极的电荷转移阻抗^{5,21}。

对SiO进行表面碳包覆是目前研究最为广泛和深入的改性方法，碳包覆的方法非常丰富⁶³。本节依据SiO与碳源物质反应时是否涉及到溶液形态，将近年来所报道的碳包覆研究工作分为湿法碳包覆及干法碳包覆两大类进行总结，并将分别对其所涉及的材料制备过程、特点及与电化学性能间的关联进行简述和比较。

4.1 湿法碳包覆

采用湿法对SiO进行碳包覆时，一般将SiO与碳源物质混合于溶液中进行加热、搅拌等，通过聚合、水热反应、离子吸附等过程使碳源物质附着于SiO表面，再通过进一步煅烧热解得到碳包覆的SiO材料。

Lin等⁶⁴利用原位聚合和煅烧的方法合成了SiO/石墨/C复合材料。将SiO与石墨混合球磨后，加入到苯胺溶液中，利用其原位聚合反应在表面生成聚苯胺后，再进一步煅烧得到碳包覆的SiO/石墨/C负极材料(SGC)。由于聚苯胺对SiO和石墨的有效联结作用，该方法制得的无定型碳层能够有效抑制充放电过程中的体积效应。其中，SiO与石墨质量比为1:5的SGC-5性能最佳，首次放电比容量为793 mAh·g⁻¹，首次库伦效率68%，在0.8C下，长循环库伦效率在3个周期后提升至99%并得以保持，500次循环后比容量保持率为84.8%。

Zhang等⁶⁵通过在包碳过程中引入TiO₂得到了高度有序的碳包覆层：先使用钛酸正丁酯溶液对SiO预处理，再加入煤焦油沥青混合煅烧得到含Ti的C-SiO材料。SEM表征显示所包覆碳层连续、均匀且结构有序；其中，引入3% (w) TiO₂的材料TC-

SiO作为负极，电池首次放电比容量为1251 mAh·g⁻¹，首次库伦效率71.9%，在0.14 A·g⁻¹下，100次循环后比容量可保持在674.5 mAh·g⁻¹，约为纯SiO在同等条件下的5倍。对前50次循环充放电比容量数据的分析表明，所得TC-SiO材料库伦效率提升明显快于纯SiO及一般碳层包覆的C-SiO，在10次循环后即升至99%，而纯SiO和C-SiO则需要至少30次循环方可达到此值。该数据结果表明，通过引入TiO₂得到高度有序的碳包覆层后，所得TC-SiO结构稳定性更佳，且具有更好的锂存储性能。

随后，该团队又提出了一种利用离子引力的“层对层”创新型碳包覆方法⁶⁶，首先将SiO与Fe(NO₃)₃·9H₂O混合使Fe³⁺附着于SiO表面，再加入十二烷基苯磺酸钠(SDBS)，利用静电引力将其吸附于SiO表面，再进一步煅烧得到包覆类石墨烯状碳层的SiO@C材料(图8)。其中使用低浓度SDBS制得的SiO@C作为负极，电池首次库伦效率为51.8%，在1 A·g⁻¹下，700次循环后比容量可保持为699 mAh·g⁻¹，容量保持率为85%；在0.1C下，长循环库伦效率保持在99%以上，100次循环后比容量可保持为1085 mAh·g⁻¹，容量保持率为95%。

研究表明，在碳层中引入杂原子(F、P、S、B、N等)，可提高碳原子的费米能级、打开其价带和导带的带隙，进而改变碳层中的电荷分布使其表面形成活化区域，材料的电化学性能因此可得到显著提升⁶⁷。以上杂原子中，N具有与C相近的原子半径，其原子外层的孤对电子有利于离子传导，并具有较高的电子亲和性和电负性，同时还可提高晶格柔性、利于Li⁺的嵌入，因此，在碳包覆中掺杂氮原子，能够有效改善材料的电化学性能^{68,69}。

Park等⁷⁰使用含氮离子液体对SiO进行氮掺杂碳包覆。将SiO与1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺盐离子液体混合，经过高温碳化即得到包覆有氮掺杂碳层的SiO材料(NC-SiO)。由于氮原子能提高材料的电子传导率、使更多的Si参与到电极的锂化过程中，因而使电池容量到了显著提升。该材料作为负极的电池，首次充电比容量为1496 mAh·g⁻¹，首次库伦效率73.9%，在1C下，200次循环后比容量可保持在955 mAh·g⁻¹。

Liang等⁶⁸曾提出了使用三聚氰胺对SiO进行氮掺杂的碳包覆方法，相比于传统的使用氨气作为氮源的氮掺杂方法，该方式更为简易、环保。将SiO与三聚氰胺溶液和柠檬酸混合，加热搅拌并煅烧后即得到氮掺杂的碳包覆SiO (SiO/NC)。该材料作为负极的电池首次充电比容量为920 mAh·g⁻¹，

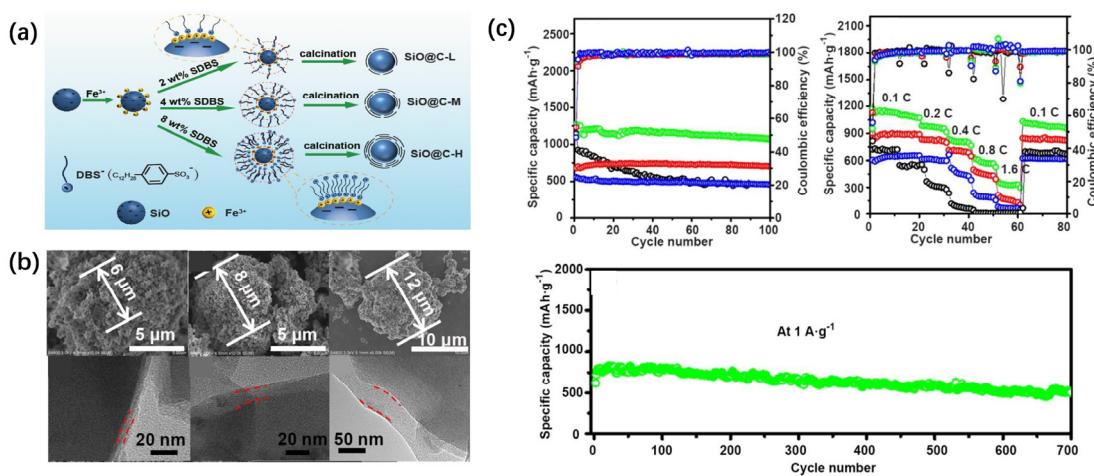


图 8 (a) $\text{SiO}@\text{C}$ 制备示意图; (b) 不同浓度 SDBS 制得样品的 SEM 图和 TEM 图: $\text{SiO}@\text{C-L}$ (左), $\text{SiO}@\text{C-M}$ (中) 和 $\text{SiO}@\text{C-H}$ (右); (c) 上图: 纯 SiO (黑色), $\text{SiO}@\text{C-L}$ (绿色), $\text{SiO}@\text{C-M}$ (红色) 和 $\text{SiO}@\text{C-H}$ (蓝色) 在 0.1C 的循环性能和倍率性能图; 下图: $\text{SiO}@\text{C-L}$ 的长循环性能曲线⁶⁶

Fig. 8 (a) Schematic illustration of preparation of $\text{SiO}@\text{C}$; (b) SEM images and TEM images of $\text{SiO}@\text{C-L}$ (left), $\text{SiO}@\text{C-M}$ (middle), and $\text{SiO}@\text{C-H}$ (right); (c) Top: Cycling performance at 0.1C and rate performance of $\text{SiO}@\text{C-L}$ (green line), $\text{SiO}@\text{C-M}$ (red line), $\text{SiO}@\text{C-H}$ (blue line), and bare SiO (black line); bottom: long-term cycling performance of $\text{SiO}@\text{C-L}$ ⁶⁶.

Adapted with permission from Ref. 66, Copyright 2018, Elsevier.

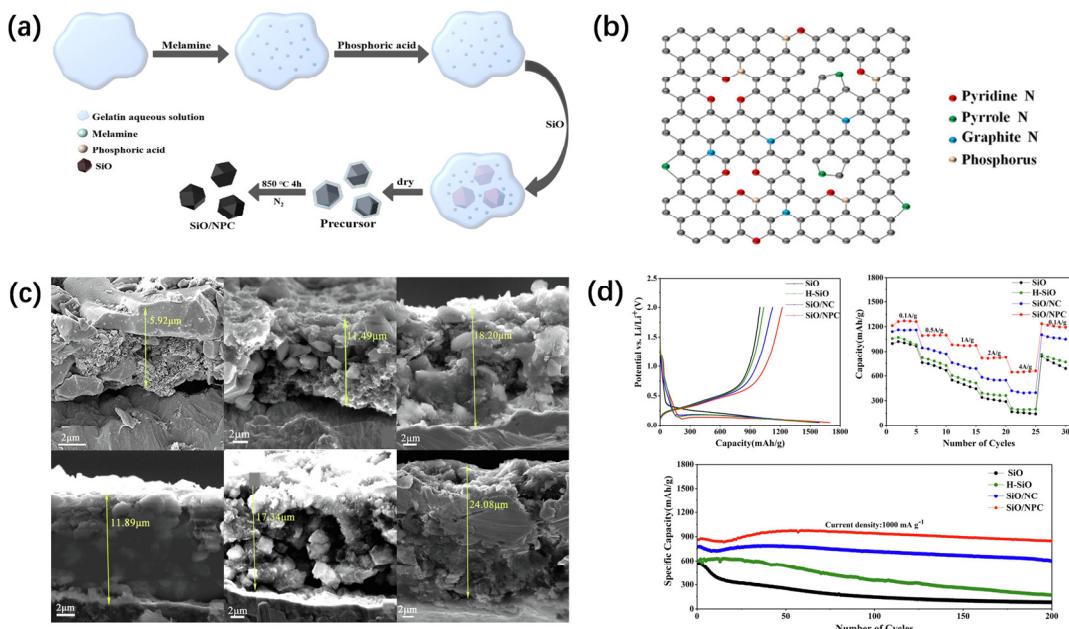


图 9 (a) SiO/NPC 制备示意图; (b) 氮原子和磷原子取代碳原子的示意图; (c) SiO (左)、 SiO/NC (中) 和 SiO/NPC (右)电极 200 次循环前后的横截面 SEM 图; (d) SiO 、H-SiO、 SiO/NC 和 SiO/NPC 的电化学性能图⁷¹

Fig. 9 (a) Schematic chart of the fabrication for SiO/NPC ; (b) schematic of nitrogen atoms and phosphorus atoms replacing carbon atoms; (c) cross-sectional SEM images of the fresh electrodes and the electrode after 200 cycles for SiO (left), SiO/NC (middle) and SiO/NPC (right); (d) electrochemical performance profiles of the SiO , H-SiO, SiO/NC and SiO/NPC ⁷¹.

Adapted with permission from Ref. 71, Copyright 2020, Elsevier.

首次库伦效率 71%，在 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下，150 次循环后比容量可保持为 $834 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，容量保持率为 90.5%。

随后，该团队又提出了在 SiO 表面生长同时掺

杂氮、磷的碳包覆层方法⁷¹。将 SiO 与三聚氰胺和磷酸溶于明胶水溶液中，加热搅拌并煅烧，得到了氮、磷共掺杂的碳包覆 SiO 材料(SiO/NPC) (图9)。N 原子的掺杂不仅可以提高材料的导电性、增强

Li^+ 与电极表面的电接触，还能够诱导产生更多的缺陷位点、增强材料对 Li^+ 的吸附；而使用原子半径较大的P原子掺杂能够为碳层提供更多平层空间、诱导产生更多缺陷位点、并增强电极材料与 Li^+ 的相互作用、利于离子扩散。得益于N、P共掺杂对碳层结构进行的调节，使用该材料作为电池负极，首次充电比容量为 $1223 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，首次库伦效率72%；在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下经过3次循环后，库伦效率即提升至99%，在 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下，200次循环后比容量可保持为 $847 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，容量保持率为98%。

葡萄糖是一种常用的天然碳源，Sun等⁷²提出使用葡萄糖对 SiO 进行碳包覆的方法：将 SiO 与不同浓度的葡萄糖溶液混合球磨，并分别在多种温度下煅烧得到一系列 SiO/C 复合材料。其中，使用5% (w)浓度葡萄糖，在 800°C 下煅烧得到的 SiO/C 性能最佳，首次充电比容量为 $1259 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，首次库伦效率71.9%；在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下，100次循环后比容量可保持在 $850 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。该实验结果也说明煅烧温度对于所合成材料的性能有很大影响。

Wang等⁷³通过球磨、喷雾干燥和热解的方法合成了无定型碳层和石墨薄层包覆的 $\text{SiO/C}/\text{石墨}$ 复合材料(SiO/C/G)。先将 SiO 、沥青和石墨溶于乙醇水溶液中球磨，再进行喷雾干燥和煅烧，得到复合材料 SiO/C/G 。通过比较不同温度下得到样品的电化学性能，得出 900°C 下处理的样品 SiO/C/G-900 性能最佳，首次充电比容量为 $963 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，首次库伦效率63.8%，在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下，100次循环后比容量可保持为 $950 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对比长循环过程中的库伦效率， SiO/C/G-900 的库伦效率在3次循环后即提升至98.7%，并在此后循环中始终稳定在此值；而纯 SiO 则需10次循环后库伦效率方可达到97%以上。该结果表明使用此方法进行碳层包覆后，可有效提高 SiO 负极的长循环稳定性。

竹炭是一种富含Si和C的天然材料，在我国储量丰富、价格低廉。基于以上考虑，Yu等⁷⁴以竹炭为原料，结合铝热反应，“自上而下”合成了嵌于3D碳网络中的 SiO 材料(图10)。将竹炭粉末溶于水后进行球磨并煅烧，再与不同质量的Al粉混合研

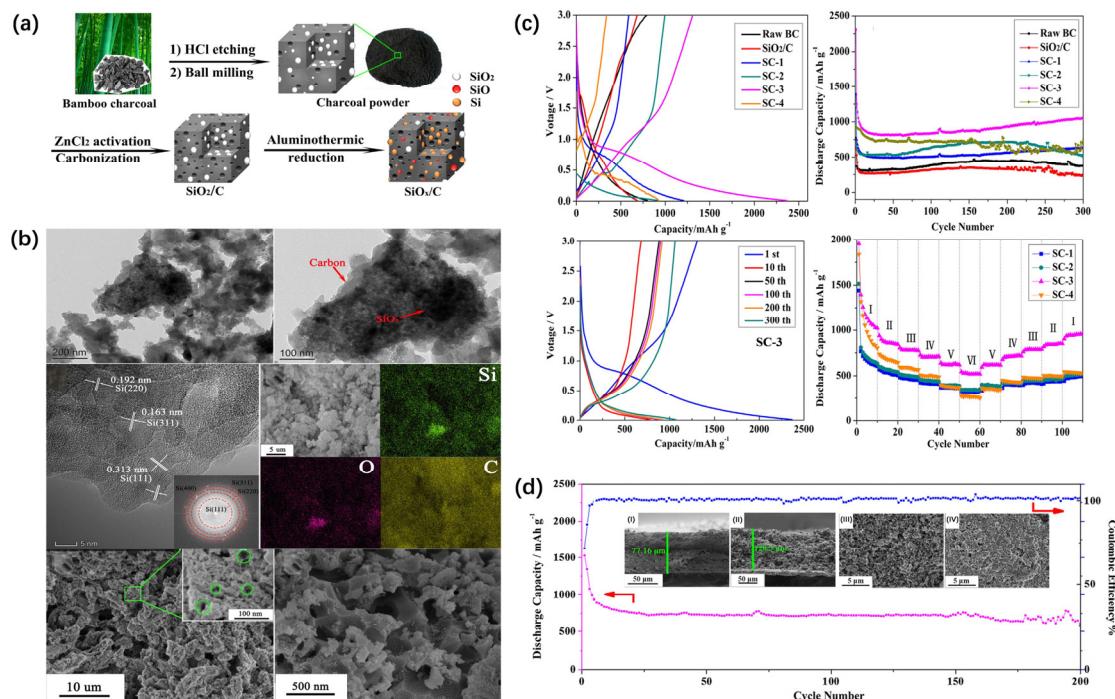


图10 (a)竹炭制备 SiO_x/C (SC)复合材料示意图；(b)SC复合材料TEM图(上)、HRTEM图(左中)，SC-3元素分布图(右中)和SEM图(下)；(c)不同样品在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的电化学性能图；(d)SC-3在 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的循环性能，插图： $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下，SC-3电极在300次循环之前(I, II)和之后(III, IV)的SEM图⁷⁴。

Fig. 10 (a) Scheme of the synthetic process of the SiO_x/C (SC) composite from bamboo charcoal; (b) TEM images (top), HRTEM image (middle left) of the SC composite, elemental mapping images of SC-3 (middle right) and SEM images of the SC-3 composite (bottom); (c) electrochemical performance profiles of different samples at a current density of $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$; (d) cycling performance of SC-3 at a current density of $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, inset: SEM images of the SC-3 electrode fabricated on copper foil before (I, II) and after (III, IV) cycling for 300 cycles at a current density of $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ⁷⁴.

磨,通过铝热反应得到含氧量不同的 SiO_x/C 复合材料。其中加入Al质量分数为28.5%的SC-3材料性能最佳,在200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,首次充电比容量为1260 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率56.3%,且在第5次循环后效率即达到98%以上并维持在此值,300次循环后比容量可保持为1100 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在1000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,200次循环后比容量可保持为700 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表3总结了上述采用湿法碳包覆进行界面改性 SiO 材料的性能。可以看出,对 SiO 采用湿法包碳时,大多使用有机类物质作为碳源,通过和 SiO 在溶液中的混合以及后续的搅拌、煅烧、热解实现碳层的包覆。所得到的包覆层厚度一般为数到数十纳米,碳层厚度的控制一般通过前驱物的浓度、反应时间和反应温度等进行调控。为进一步提高材料的导电性和离子传导性,通常还会在碳层包

覆中引入B、N、P等电负性和电子亲和性更强的杂原子;而为了得到组织形貌更均匀有序的碳层,也会引入如 TiO_2 等物质以诱导碳层在 SiO 表面的有序生长。湿法碳包覆的碳源选择和制备方法丰富、多样化,且碳源物质大多价廉易得,但由于合成过程中主要为液相反应,最后涉及到高温煅烧处理,因此工艺成本也会相应增加。

4.2 干法碳包覆

使用干法对 SiO 表面进行碳包覆,实验过程中不涉及液相反应,而是通过气相沉积、粉末混合球磨等气相和固相的直接反应,在 SiO 表面生长均匀碳包覆层。

利用气相反应的方式中,以化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)最为常见,即在管式炉中,高温条件下通入气相碳源物质,在 SiO

表3 湿法碳包覆改性 SiO 材料的电化学性能

Table 3 Electrochemical performances of carbon-coating SiO materials synthesized by wet chemical method.

Sample	Carbon precursor	Synthesis method	Initial discharge/charge specific capacity ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	ICE (%)	Cycling Performance ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Current density	Particle size	Coating thickness	Conductive property	Year	Ref.
NC-SiO	EMI-DCA ion liquid	High-temperature carbonization	2024/1496	73.9	955 (100 cycles)	1C	—	20–30 nm	—	2013	70
SCG-5	Aniline, Graphite	In situ polymerization, Annealing	801/545	68	432 (500 cycles)	0.8C	1–10 μm	—	—	2017	64
SiO@C	Sodium dodecyl benzene sulfonate	Electrostatic force adsorption, Calcination	2205/1142	51.8	1085 (100 cycles)	0.1C	6 μm	7 nm	$R = 329 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$	2018	66
TC-SiO	Tetrabutyl titanate, Coal tar pitch	Calcination	1741/1252	71.9	674.5 (100 cycles)	0.14 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$	5–10 μm	4 nm	$R_{ct} = 31.3 \Omega$	2018	65
SiO/NC	Melamine, Citric acid	Magnetic stirring, Sinter	1280/920	71	834 (150 cycles)	1000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	—	15–20 nm	$R_{ct} = 64.28 \Omega$	2019	68
SiO/NPC	Melamine, Phosphoric acid, Gelatin	Magnetic stirring, Sinter	1698/1223	72	847 (200 cycles)	1000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	—	25–30 nm	$R_{ct} = 33 \Omega$	2020	71
SiO/C	Glucose	Ball-milling, Calcination	1751/1259	71.9	850 (100 cycles)	200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	—	—	—	2020	72
SiO/C/G	Asphalt, Graphite	Ball-milling, Spray drying, Pyrolysis	1509/963	63.8	950 (100 cycles)	100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	15 μm	~10 nm	—	2020	73
SC-3	Bamboo charcoal	Ball-milling, Calcination, Aluminothermic reduction	2308/1260	56.3	1100 (300 cycles)	200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	—	—	—	2020	74

表面裂解、反应、沉积，再进一步煅烧得到碳层包覆的SiO/C复合材料。

Liu等⁷⁵报道了一种使用CH₄作碳源、通过CVD在SiO表面生长垂直型石墨烯纳米层的创新型包碳方法，合成了d-SiO@vG材料。相比于水平生长的石墨烯包覆层，垂直型包覆层能够为孤立粒子提供颗粒间的连接位点，增强活性物质与导电剂之间的电接触；同时还可提供更多的离子通道，增强SiO的离子传导性；此外，包覆层还能够有效抑制负极的体积膨胀。得益于以上优点，垂直石墨烯层包覆的SiO负极电池100次循环后充电比容量保持为1600 mAh·g⁻¹，比容量保持率为93%，320 mA·g⁻¹下，循环库伦效率自第5次循环后即提升至98%以上，并在后期循环过程中保持该水平。

Pei等⁷⁶通过CVD法合成了碳纳米管(CNT)包覆的SiO/CNT复合材料：先通过CVD法，使用乙炔在SiO表面生长CNT，再使用沥青热解进一步碳包覆。CNT包覆层不仅可提供利于Li⁺扩散的多孔结构，更能有效抑制体积效应，因而使用该材料作为负极的电池表现出很好的长循环性能，首次充电比容量为1083 mAh·g⁻¹，首次库伦效率86%，在1 A·g⁻¹下，200次循环后比容量保持为821.7 mAh·g⁻¹，相对第三次循环容量保持率为95.9%。

Xiong等⁷⁷对传统的CVD法进行改进，通过流态热化学气相沉积法(Fluidization Thermal Chemical Vapor Deposition, FTCVD)对SiO进行碳包覆。实验过程中，将SiO加热至流态后与CH₄注入反应舱内进行反应，得到碳包覆的SiO。该方法能够有效避免加热过程中的粒子团聚，因而能够得到更为均匀和完全的碳包覆。使用该SiO/C材料作为负极的电池首次充电比容量为1200 mAh·g⁻¹，首次库伦效率82%；在200 mA·g⁻¹下，相比于纯SiO负极仅95%左右的循环库伦效率，该方法所得C-SiO的库伦效率在6次循环后即升至99%。在1.2 A·g⁻¹下，300次循环后比容量保持为501 mAh·g⁻¹，容量保持率为93.3%。

随后，该团队又通过在反应前将石墨与SiO混合，再通过该方法使用CH₄进行碳包覆，得到了SiO/石墨/C(SGC)复合材料⁷⁸。相比于之前未添加石墨的SiO/C(SC)材料，SGC表现出更好的长循环性能，首次充电比容量为800 mAh·g⁻¹，首次库伦效率86%，在200 mA·g⁻¹下，100次循环后比容量保持为799.1 mAh·g⁻¹，容量保持率为93.7%，且长循环库伦效率在3次循环后即升至99%并保持在该水平。

Zhu等⁷⁹通过流化床化学气相沉积(Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition, FBCVD)对SiO进行了一维碳和无定形碳的双层包覆，得到SiO/1D-C/α-C材料(图11)。其中在低温下包覆的一维碳层可组成三维导电网络，高温下包覆的无定形碳层则作为壳状包覆层抑制体积效应。得益于上述结构，分别在600和900 °C下沉积得到的双层碳包覆SiO材料SiO/1D-C/α-C展现出最佳的性能：首次充电比容量为1012 mAh·g⁻¹，首次库伦效率70%，在0.1 A·g⁻¹下，库伦效率自第二次循环即升至96%，之后长循环中库伦效率接近100%，120次循环后比容量保持率为88.3%，均高于纯SiO及单层碳包覆SiO。

Han等⁸⁰合成了一种新颖的碳纳米带包覆的茧状SiO-C材料。先使用乙炔作为前驱物，通过CVD法进行碳包覆，再利用对苯二酚和甲醛进行热解、碳化，得到碳纳米带网络(network of carbon nanobelts, NCNB)包裹的茧状d-SiO/C@NCNB材料(图12)。该材料作为电池负极，首次充电比容量为1004 mAh·g⁻¹，首次库伦效率73%；在0.1C下，100次循环后比容量保持在1043 mAh·g⁻¹，且相比于未包覆NCNB的d-SiO/C，其长循环库伦效率更高且更稳定，在10次循环后即增至99%，并长期保持在98%–101%。实验表明，此茧状包覆层能够有效抑制SiO在电池循环过程中的体积效应(完全锂化后体积膨胀率仅为163%)，并有利于电子传导以及维持活性物质与集流体之间的电接触。

由于气相反应多涉及到高温、高压等反应条件，且反应后产生的尾气也会对空气造成污染，因此部分研究者尝试不对材料进行气相转化，而是通过粉末的直接固相反应对SiO进行碳包覆，即采用高能球磨的方式使SiO与碳源物质混合，得到SiO/C复合材料。如前文所述，球磨过程中SiO的尺寸会减小，因而对材料性能的提升也能起到一定作用。

Ding等⁸¹通过球磨和CVD结合的方法对SiO进行碳包覆。先将SiO与石墨混合球磨，再使用CH₄在SiO/G表面生长多壁碳管，得到SiO/G/CNT复合材料。该材料作为电池负极，首次充电比容量为513 mAh·g⁻¹，首次库伦效率65%；在230 mA·g⁻¹下，库伦效率自第3次循环即升至99%，并在长循环过程中保持在该值以上；100次循环后比容量保持在495 mAh·g⁻¹，130次循环后保持为487 mAh·g⁻¹。

Yang等⁸²提出通过两步球磨对SiO进行碳包覆的方法。先对SiO进行球磨，再与不同质量的石墨混合球磨得到SiO/C材料。其中，SiO与石墨质量比

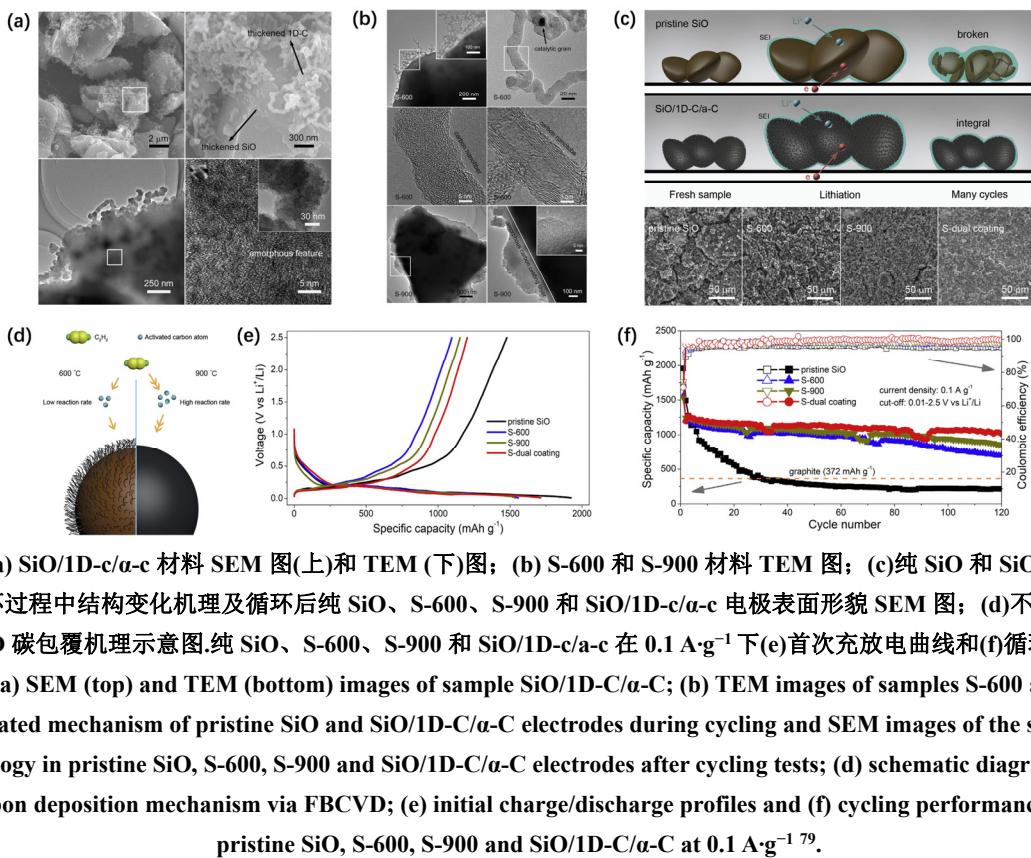


图 11 (a) $\text{SiO}/\text{1D-C}/\text{a-C}$ 材料 SEM 图(上)和 TEM (下)图; (b) S-600 和 S-900 材料 TEM 图; (c) 纯 SiO 和 $\text{SiO}/\text{1D-C}/\text{a-C}$ 电极在循环过程中结构变化机理及循环后纯 SiO 、S-600、S-900 和 $\text{SiO}/\text{1D-C}/\text{a-C}$ 电极表面形貌 SEM 图; (d) 不同温度下使用 FBCVD 碳包覆机理示意图。纯 SiO 、S-600、S-900 和 $\text{SiO}/\text{1D-C}/\text{a-C}$ 在 0.1 A g^{-1} 下(e)首次充放电曲线和(f)循环性能图⁷⁹

Fig. 11 (a) SEM (top) and TEM (bottom) images of sample $\text{SiO}/\text{1D-C}/\text{a-C}$; (b) TEM images of samples S-600 and S-900; (c) related mechanism of pristine SiO and $\text{SiO}/\text{1D-C}/\text{a-C}$ electrodes during cycling and SEM images of the surface morphology in pristine SiO , S-600, S-900 and $\text{SiO}/\text{1D-C}/\text{a-C}$ electrodes after cycling tests; (d) schematic diagram of the carbon deposition mechanism via FBCVD; (e) initial charge/discharge profiles and (f) cycling performances of pristine SiO , S-600, S-900 and $\text{SiO}/\text{1D-C}/\text{a-C}$ at 0.1 A g^{-1} ⁷⁹.

Adapted with permission from Ref. 79, Copyright 2020, Elsevier.

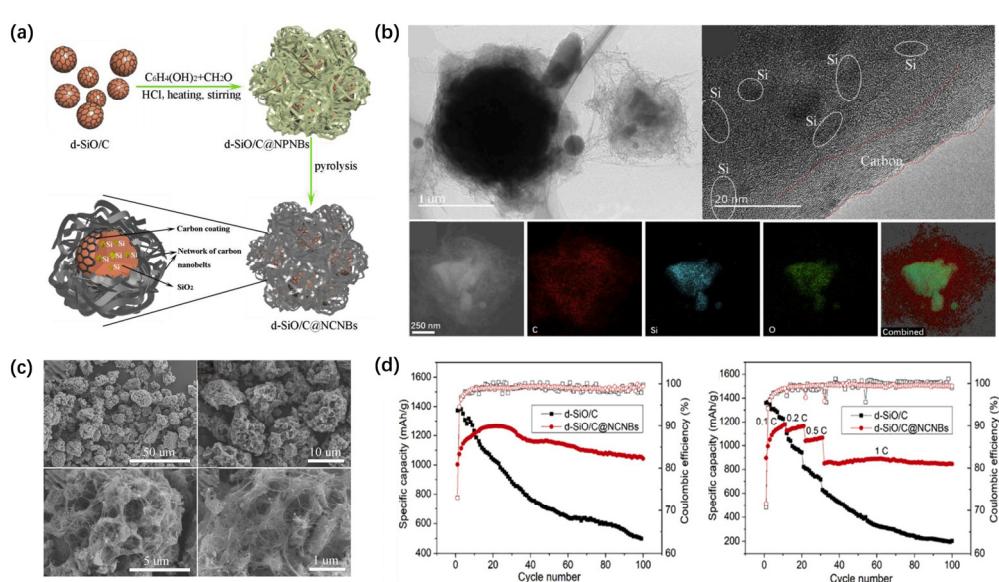


图 12 (a) d-SiO/C@NCNBs 制备示意图; (b) d-SiO/C@NCNBs 的微观结构和元素分布图; (c) d-SiO/C@NCNBs 的 SEM 图; (d) d-SiO/C 和 d-SiO/C@NCNBs 的循环性能和倍率性能图⁸⁰

Fig. 12 (a) Schematic diagram showing preparation process of the d-SiO/C@NCNBs; (b) microstructure and elemental composition of the d-SiO/C@NCNBs; (c) SEM images of the d-SiO/C@NCNBs sample; (d) cycle performances and rate performances of d-SiO/C and d-SiO/C@NCNBs⁸⁰.

Adapted with permission from Ref. 80, Copyright 2020, Elsevier.

为 5 : 3 的 $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{C}-3$ (two-step) 表现出最佳性能, 首次充电比容量为 649 mAh g^{-1} , 首次库伦效率

73.6%, 在 0.1 A g^{-1} 下, 第 3 次循环后库伦效率即升至 99%, 并在长循环过程中持在该水平, 500 次循

环后比容量保持为 $726 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外，相比于一步球磨合成的 $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{C}-3$ (one-step)，该材料性能更优。其原因在于，将 SiO 与C直接混合的一步球磨法易生成降低比容量的 SiC ，而两步球磨法可以避免 SiC 相的生成，从而提高材料的电化学性能。

Mai等⁸³提出了一种简易的粉末混合研磨制备氮-掺杂碳层包覆 SiO 的方法。将球磨后的 SiO 与间苯二胺、乌洛托品和普兰尼克混合研磨，再经煅烧、退火得到 $\text{SiO}_x@\text{NC}$ 材料(图13)。使用该材料作为负极的电池，首次充电比容量为 $774 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，首次库伦效率59.1%；在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下，100次循环后比容量保持在 $709 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ； $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下，长循环库伦效率保持在99%以上，500次循环后比容量保持率达112%。

表4总结了以上所提到的进行干法碳包覆改性后的 SiO 材料性能。从以上工作可以看出，对 SiO 采用干法包碳时，一般使用气态碳源或固态碳源，通过气相沉积或粉末混合球磨得到碳层包覆的 SiO/C 复合材料。干法包碳所得到的包覆层厚度一般为数十纳米到一百纳米，碳层厚度的控制一般通过反应时间和反应温度等进行调控。其中，使用气相CVD等方式进行包覆时，一般可通过对上述参数的控制得到多种组织形态的碳层，如石墨烯状、碳纳米管型、一维碳层、无定形碳层、碳纳米带状网络等。由实验结果可以看出，具有三维网络

结构的碳层能够为电子和 Li^+ 的传输提供更多的通道，同时也能够为 SiO 的体积膨胀提供更大的缓冲空间，因而能够更为有效地提高电极材料的循环性能。使用气相沉积进行碳包覆时，碳源的选择和制备方法较为固定，碳源物质一般为乙炔、甲烷和沥青等，制备工艺也较成熟，更易于规模化推广。而使用固相碳源的干法碳包覆主要利用 SiO 和碳源混合球磨实现，制备过程简易，反应条件温和，但相关的研究较少，是值得进一步探究的方向。

表5比较了上述湿法和干法碳包覆改性 SiO 的各自特点。从目前的研究来看，湿法包碳和干法包碳中的气相CVD法是对 SiO 进行碳包覆的主流方式。湿法包碳操作较为简易，但过程中会涉及到多种溶液及复杂的水热反应，后续还需要高温煅烧处理，且常伴随有毒废液的产生，在选择碳源物质时必须考虑到这一点。气相CVD法包碳可以通过反应条件的控制，在 SiO 表面得到多样化的碳层结构，可控性强，尽管对制备条件要求较高(高温、真空等)，但其工艺已较为成熟，是一种普适性较强的方法。需要指出的是，干法碳包覆中使用固相碳源的研究工作较少，但该方法操作简便，制备条件温和，且不易产生污染性的废液和废气，是今后值得继续探索的一个研究方向。

可见，碳层包覆一般可有效降低电极材料的阻抗。通过对比湿法和干法碳包覆所得碳层的相

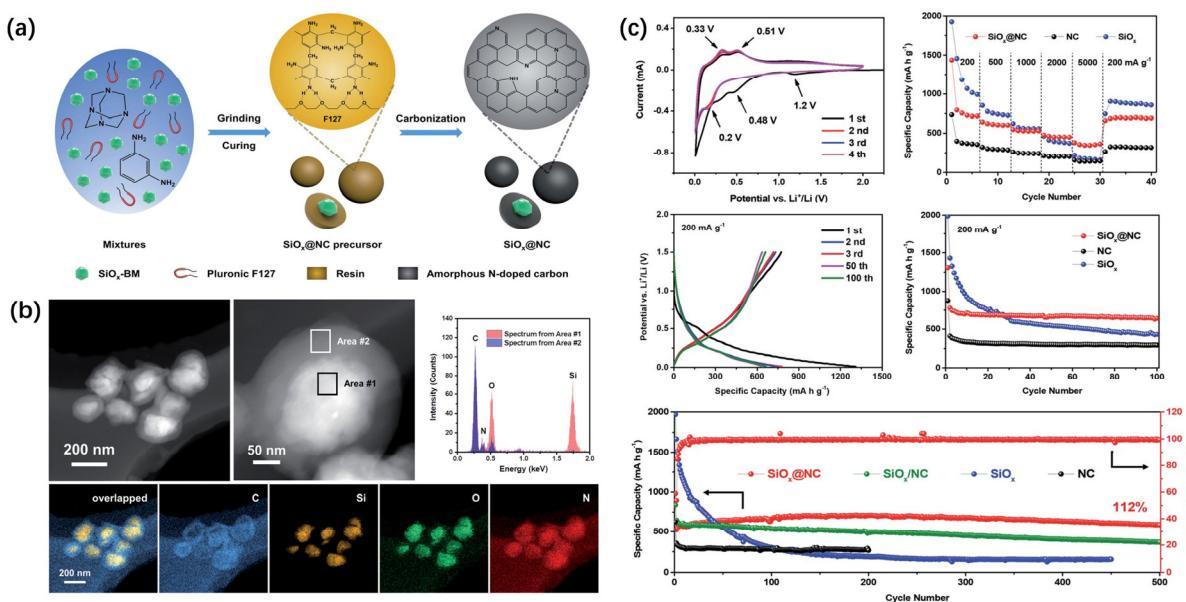


图 13 (a) $\text{SiO}_x@\text{NC}$ 制备示意图；(b) $\text{SiO}_x@\text{NC}$ 的 HAADF-STEM 图、EDS 谱图和元素分布图；(c) 不同样品的电化学性能图⁸³

Fig. 13 (a) Schematic illustration for synthesizing $\text{SiO}_x@\text{NC}$; (b) HAADF-STEM images, EDS spectra and mappings of $\text{SiO}_x@\text{NC}$; (c) electrochemical performances of different samples⁸³.

Adapted with permission from Ref. 83, Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.

表 4 干法碳包覆改性 SiO 材料的电化学性能

Table 4 Electrochemical performances of carbon-coating SiO materials synthesized by dry chemical method.

Sample	Carbon precursor	Synthesis method	Initial discharge/ charge specific capacity (mAh·g ⁻¹)	ICE (%)	Cycling performance (mAh·g ⁻¹)	Current density	Particle size	Coating thickness	Conductive property	Year	Ref.
d-SiO@vG	CH ₄	CVD	—	—	1600 (100 cycles)	—	—	—	$R = 200 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	2017	75
SiO/CNT/C	C ₂ H ₂ , Asphalt	CVD	1259/1083	86	821.7 (200 cycles)	1 A·g ⁻¹	10–20 μm	—	$R_{ct} = 82.6 \Omega$	2019	76
SiO/C	CH ₄	FTCVD	1463/1200	82	501 (300 cycles)	1.2 A·g ⁻¹	6–7 μm	50 nm	$R_{ct} = 53.39 \Omega$	2019	77
SiO/Graphite/C	Graphite, CH ₄	FTCVD	930/800	86	799.1 (100 cycles)	200 mA·g ⁻¹	12 μm	—	$R_{ct} = 14.55 \Omega$	2019	78
SiO/1D-C/α-C	C ₂ H ₂	FBCVD	1445/1012	70	893.6 (120 cycles)	0.1 A·g ⁻¹	—	100 nm	$R_{ct} = 170 \Omega$	2020	79
d-SiO/C @NCNB	C ₂ H ₂ , Hydroquinone, HCHO	CVD, Heat-treatment, Carbonization	1375/1004	73	1043 (100 cycles)	0.1C	5–18 μm	—	—	2020	80
SiO/G/CNT	Graphite, CH ₄	Ball-milling, CVD	789/513	65	495 (100 cycles)	230 mA·g ⁻¹	3 μm	—	$R_{ct} = 44.16 \Omega$	2011	81
Si/SiO _x /C-3	Graphite	Ball-milling	882/649	73.6	726 (500 cycles)	0.1 A·g ⁻¹	—	—	—	2017	82
SiO _x @NC	m-Phenylenediamine, Hexamethylenetetra amine, Pluronic	Ball-milling, Grinding, Annealing	1309/774	59.1	709 (100 cycles)	200 mA·g ⁻¹	200–300 nm	40 nm	—	2020	83
F127											

表 5 湿法与干法碳包覆特点的比较

Table 5 Comparison of wet and dry chemical carbon coating.

	Carbon precursor	Synthesis methods	Advantages	Disadvantages
Wet chemical carbon coating	Organic solvents, ionic liquid	Stirring under heating, calcination	Abundant and cheap carbon sources; Simple and low-cost process; Various fabricating methods	The structure of carbon coat unlikely to be controlled due to the reactions in solvents; Consequent calcination after wet reaction increasing the whole cost; Toxic liquids produced from the reaction causing environmental pollution
Dry chemical carbon coating	C ₂ H ₂ , CH ₄ , asphalt, graphite	CVD, ball-milling	Technology being mature and available for large-scale manufacturing; easy to control the reaction and manipulate the carbon-coating structure; forthright process and mild conditions for solid reactions	High-cost and severe danger due to gas reactions; Toxic gases produced from the reaction causing expensive disposal and environmental pollution

关数据, 可以看出, 使用液相反应所获得的碳层相对较薄, 而气相反应所得碳层往往由于具有三维结构而相对较厚。但应当注意的是, 尽管碳包覆有

利于SiO导电性和稳定性的提高, 但碳包覆层并非越厚越好, 引入过多的碳反而会大大降低材料的比容量而使SiO失去了高比容量负极材料的绝对

优势；因此在进行碳包覆时，最为重要的是对碳层的设计，即通过引入尽量少的碳以得到与材料颗粒尺寸相匹配、同时形貌均匀有序的碳层。

5 SiO的金属掺杂和其他表面包覆改性技术

SiO严重的体积膨胀会导致其容量的迅速衰减，而其较低的导电性也是制约其性能一大因素。除对SiO进行碳包覆以提高其导电性外，对SiO进行金属掺杂或包覆也是一种提高电极材料导电性和循环稳定性的有效手段⁸⁴。在进行金属复合时，金属的选择主要存在两种情况：一种为惰性金属，即在整个充放电过程中不具备脱嵌锂活性，仅起支撑结构、缓解体积膨胀和提高材料电导率的作用，如Fe、Co、Ni、Cu等；另一种为活性金属，即金属本身具有脱嵌锂活性，但是与SiO锂化/去锂化电位不同，因此复合后使得材料的体积膨胀在不同电位下进行，缓解由此产生的机械内应力，从而提高整个材料的循环稳定性，如Al、Mg等。由于金属能提高材料的电导率，同时加速Li⁺的扩散；因此对SiO进行掺杂能够有效地提升SiO负极的首次库伦效率及比容量，而与金属包覆层的复合则能进一步提高SiO电极的长循环稳定性。因此，SiO与金属的复合也逐渐受到了人们的关注。

本节将SiO与金属复合的研究分为SiO金属掺杂、SiO表面金属氧化物包覆和SiO的表面多重包覆改性三大类，分别对其中所涉及的材料制备过程、特点及电化学性能进行了简述和比较。

5.1 SiO金属掺杂

2007年，Kawai等⁸⁵探究了金属掺杂对SiO性能的影响机制。通过共溅射法对SiO分别进行了Fe、Ti、Ni三种金属的掺杂，并比较了不同掺杂材料的电化学性能。实验表明：所制得的金属掺杂SiO负极首次比容量在1560–1850 mAh·g⁻¹范围，首次库伦效率均在84%以上。通过对机理的探究，发现所掺杂的金属在充放电过程中减缓了Si元素价态从+4到0的变化，进而增强了其循环性能。

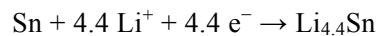
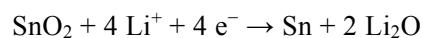
Kim等⁸⁶通过机械化学反应制备了SiO-Al复合材料。将SiO与Al粉混合进行高强度球磨，得到纳米级SiAl_{0.2}O材料，作为负极的电池首次充电比容量为1500 mAh·g⁻¹，首次库伦效率67.4%；在200 mA·g⁻¹下，稳定循环过程中库伦效率达到99.5%，优于纯SiO负极，100次循环后比容量保持在800 mAh·g⁻¹。

2005年，索尼推出了采用非晶态三元Sn-Co-C复合材料作为负极材料的新型锂离子电池(NEXELION)，随后又对该技术进行了升级，大幅

提高了该新型电池的容量，使得Sn-Co-C合金受到了广泛关注⁸⁷。Sn-Co-C具有较好的循环性能、但其比容量不高，而SiO比容量高、但循环性能不够好，因此，Amine等⁸⁸提出了将SiO与Sn-Co-C复合的思路。将等质量的SiO与Sn₃₀Co₃₀C₄₀混合，使用超高强度球磨法，制备了SnCoC掺杂的SiO材料SiO/SnCoC。使用该材料作为负极的电池，在C/3下，首次充电比容量为1030 mAh·g⁻¹，首次库伦效率为69.6%，库伦效率在第2次循环即升至97%以上并保持在此水平，优于未包覆的SiO负极(库伦效率在第5次循环方可达到该水平)，100次循环后比容量保持为900 mAh·g⁻¹；在1C下，100次循环后比容量还能保持在700 mAh·g⁻¹。随后，该团队用Fe代替Co，用同样的方法合成了SnFeC掺杂的SiO材料⁸⁹。相比于SiO/SnCoC，SiO/SnFeC的合成降低了成本、更为环保，使用该材料作为负极，在C/3下，首次充电比容量为961 mAh·g⁻¹，首次库伦效率为67%，在第1次循环后库伦效率迅速升至接近100%的水平，并在之后的循环中得到稳定保持。

Wen等⁹⁰使用球磨结合常压CVD，制备了碳包覆的SiO/ZrO₂复合材料。其中，ZrO₂有助于释放SiO锂化/去锂化过程中产生的内部应力，而碳层能够进一步抑制体积膨胀，因此能有效改善电极材料的循环稳定性。该材料作为电池负极，首次充电比容量为1156.8 mAh·g⁻¹，首次库伦效率66.58%，在80 mA·g⁻¹下，100次循环后比容量保持在约930 mAh·g⁻¹。

研究表明，通过反应M + Li₂O → MO_x + Li⁺，SiO中掺杂的过渡金属⁹¹能够将Li₂O转化为Li⁺，即对SiO负极在锂化过程中产生的不可逆相起到“活化”的作用，进而提高电池首次库伦效率，而Sn则是众多过渡金属中的最佳选择。因此，Liu等⁹²通过SiO与Sn的高速球磨合成了纳米Sn掺杂的SiO材料SiO/nano-Sn(图14)。实验结果表明，SiO与Sn质量比为1:1时性能最佳，使用该材料作为负极的电池，首次充电比容量为1863.8 mAh·g⁻¹，首次库伦效率90.2%，在200 mA·g⁻¹下，100次循环后比容量约保持在900 mAh·g⁻¹。进一步的探究表明，掺杂纳米Sn的SiO负极在锂化/去锂化的过程中会发生以下反应：



从而证实了纳米Sn能够实现金属/Li₂O向金属氧化物和Li⁺的转化，进而提高SiO负极电池的首次库伦效率。

表6总结了上述通过金属掺杂改性SiO的材料

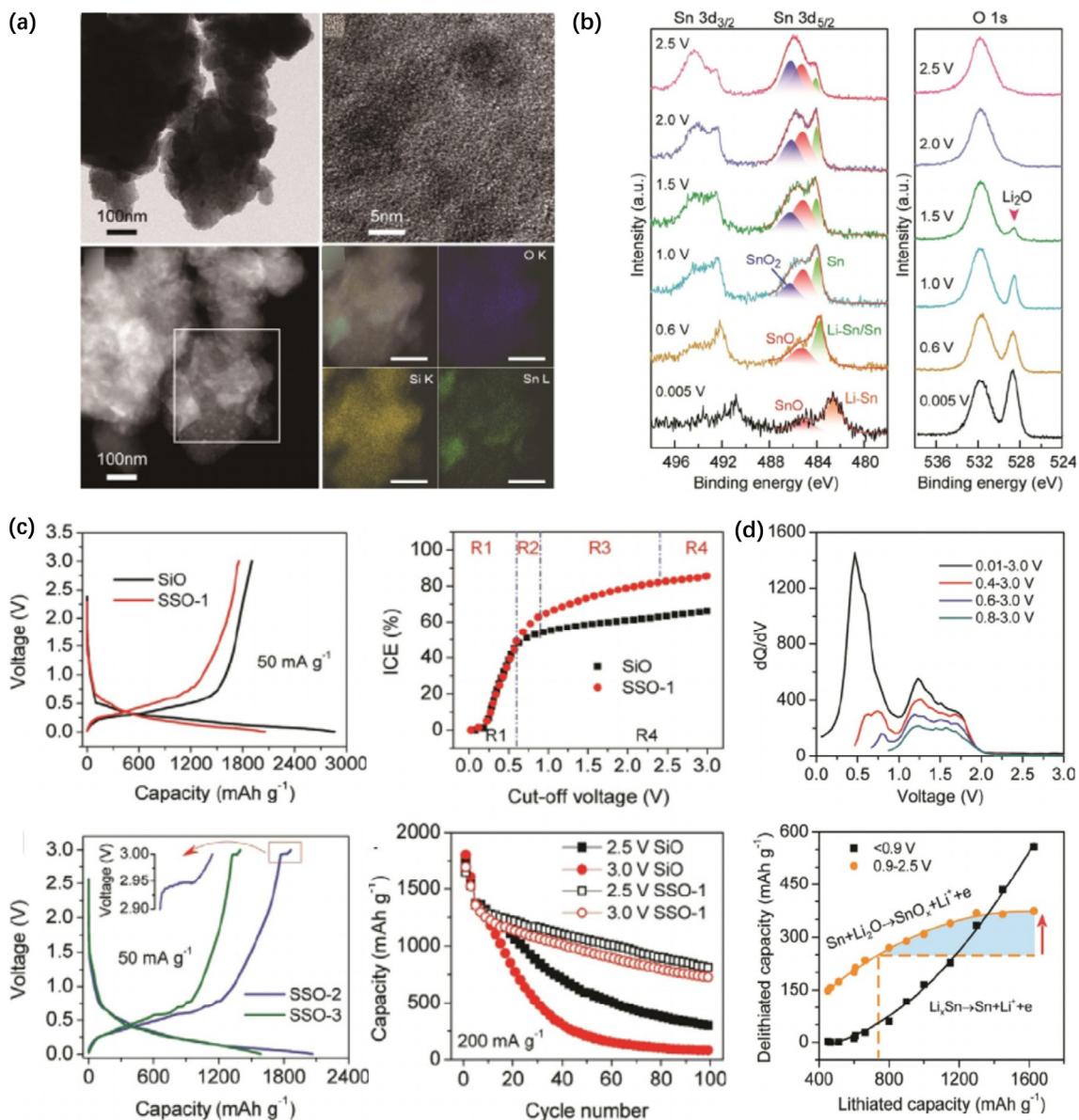


图 14 (a) Sn/SiO (质量比为 1 : 2) 的 TEM 图、暗场 STEM-HAADF 图和矩形区内 O、Si、Sn 的 EDS 谱图; (b) Sn/SiO 电极充电过程中 Sn 和 Li₂O 相变化的非原位 XPS 分析, Sn 3d 和 O 1s 轨道的高分辨 XPS 谱图; (c) SiO 和 Sn/SiO 的电化学性能图; (d)充电过程中的 dQ/dV 曲线; 脱锂(< 0.9 V)和逆转化反应(0.9–2.5 V)容量与锂化容量的函数曲线⁹²

Fig. 14 (a) TEM images, dark-field STEM-HAADF image of Sn/SiO (1 : 2 w/w) powder and EDS mapping of O, Si, and Sn in the rectangular area; (b) *ex situ* XPS analysis of the phase evolution associated with Sn and Li₂O during the charging process of the Sn/SiO electrode, high-resolution XPS spectra of Sn 3d and O 1s; (c) electrochemical performances of SiO and Sn/SiO anode materials; (d) the dQ/dV plots of the charging process; separated dealloying (< 0.9 V) and inverse conversion reaction (0.9–2.5 V) capacity as a function of lithiated capacity⁹².

Adapted with permission from Ref. 92, Copyright 2019, John Wiley and Sons.

性能。可以看出,金属原子的掺杂不仅能提高SiO负极材料的导电性和离子传输能力,同时能够与SiO的锂化产物作用而降低材料的不可逆容量损失。因此,在SiO中掺杂金属或金属氧化物后的复合材料,其比容量及长循环容量保持率都得到了显著提高。

5.2 SiO表面金属氧化物包覆

除对SiO进行金属掺杂,还可使用金属氧化物对其进行包覆,如Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃等。金属氧化物包覆层在锂离子电池正极材料中已有应用的先例。相比于碳材料的包覆,金属氧化物包覆的合成过程中不会发生严重的团聚,且制备过程更为

表 6 金属掺杂改性的 SiO 材料性能

Table 6 Electrochemical performances of metal-doped SiO materials.

Sample	Initial discharge/charge specific capacity (mAh·g ⁻¹)	ICE (%)	Cycling performance (mAh·g ⁻¹)	Current density	Particle size	Year	Ref.
SiAl _{0.2} O	2225/1500	67.4	800 (100 cycles)	200 mA·g ⁻¹	—	2010	86
SiO/SnCoC	1480/1030	69.6	900 (100 cycles)	C/3	~2.5 μm	2012	88
SiO/SnFeC	1427/961	67	538 (100 cycles)	C/3	~9 μm	2013	89
SiO/ZrO ₂ @C	1737.3/1156.8	66.58	930 (100 cycles)	80 mA·g ⁻¹	200–500 nm	2017	90
SiO/nano-Sn	2066/1863.8	90.2	900 (100 cycles)	200 mA·g ⁻¹	—	2018	92

简捷。因此，越来越多的研究者开始关注SiO的金属氧化物包覆改性。

Wang等⁹³用机械球磨法合成了纳米Fe₂O₃颗粒包覆的SiO/Fe₂O₃。经实验得出，Fe₂O₃可与Li部分可逆地反应生成Fe和Li₂O，进而增强了材料的导电性。使用该复合材料作为负极的电池，首次充电比容量为1893 mAh·g⁻¹，首次库伦效率68%，在160 mA·g⁻¹下，50次循环后比容量保持在1335 mAh·g⁻¹。

TiO₂因其较好的热稳定性，且对放热反应有一定的抑制作用，曾被用作正极的包覆材料^{94–96}。因此，Kim等⁹⁷尝试了对SiO负极进行TiO₂包覆。作者使用钛酸异丙酯溶液，通过溶胶-凝胶法制得了纳米级锐钛矿型TiO₂包覆的SiO。该材料作为负极的电池，首次充电比容量为1265 mAh·g⁻¹，首次库伦效率72%，使用LiCoO₂作正极的全电池体积容量可达190 Ah·L⁻¹。

Xia等⁹⁸通过水热法在SiO表面生长了单斜TiO₂ (TiO₂(B))包覆层。利用钛酸四丁酯与经过热处理的SiO进行水热反应，再高温煅烧得到单斜TiO₂包覆的SiO材料(p-STB)。比较不同质量比SiO与TiO₂所制得样品的电化学性能可知，SiO : TiO₂质量比为4 : 1时的样品p-STB-1性能最佳。使用该材料作为负极的电池，首次放电比容量1292 mAh·g⁻¹，首次库伦效率78.1%，在100 mA·g⁻¹下，库伦效率自第5次循环即升至98%并稳定在该水平，100次循环后放电比容量可保持在730 mAh·g⁻¹。

Cai等⁹⁹使用球磨结合溶胶-凝胶方法，在SiO表面生长了无定型的TiO₂包覆层。将球磨后的SiO加入到氨水和乙醇溶液中，滴加钛酸异丙酯同时缓慢搅拌，最后离心干燥得到无定型TiO₂包覆的SiO材料(图15)。其中，TiO₂含量为18% (w)的ST-3样品性能最佳，作为电池负极的首次放电比容量

为1920 mAh·g⁻¹，首次库伦效率79.4%；在200 mA·g⁻¹下，库伦效率自第5次循环即升至96%以上并稳定在此水平，200次循环后比容量保持在901 mAh·g⁻¹。该合成方法过程简单、且不涉及高温条件；得到的无定型TiO₂层不仅可作为缓冲层抑制SiO负极的体积效应，同时还有利于Li⁺的扩散，从而可增强负极材料的储锂性能。

表7总结了上述通过金属氧化物包覆改性后SiO材料的电化学性能。可以看出，得益于金属氧化物可提高复合材料导电性以及利于离子传导等特性，同时作为包覆层时结构稳定，能有效抑制SiO的体积效应；因此，在SiO表面进行金属氧化物层的包覆，能够有效提高其作为负极材料的长循环性能和倍率性能。

5.3 SiO表面的多重包覆改性

基于上述对SiO的金属掺杂、金属氧化物包覆和已有的碳包覆研究工作，在SiO表面进行金属和碳的多重复合包覆被预测为一种更有效的改性手段^{100,101}。近期，一些研究者尝试将金属物质与碳结合，通过合成金属/C复合或多重包覆的SiO材料，试图进一步提高电池的循环性能。

Xie等¹⁰²通过无电沉积法和超声法合成了SiO与Cu和膨胀石墨(EG)复合的SiO/Cu/EG材料：先使用CuSO₄对球磨后的SiO进行无电铜沉积，再与EG混合进行超声搅拌并干燥，得到SiO/Cu/EG。该材料作为电池负极，首次充电比容量为1177 mAh·g⁻¹，在200 mA·g⁻¹下，100次循环后比容量保持在836 mAh·g⁻¹，比容量保持率为90.2%，库伦效率保持在99.2%。进一步探究得出，Cu和EG复合能够缓释SiO锂化过程中产生的内部应力，从而提高了电池的循环稳定性。Zhang等¹⁰³通过水热法合成了还原氧化石墨烯(rGO)与Ni掺杂复合的SiO材料(bm-SiO/Ni/rGO)。将球磨后的SiO与rGO进行水热反应，再加入醋酸镍进行Ni掺杂得到bm-

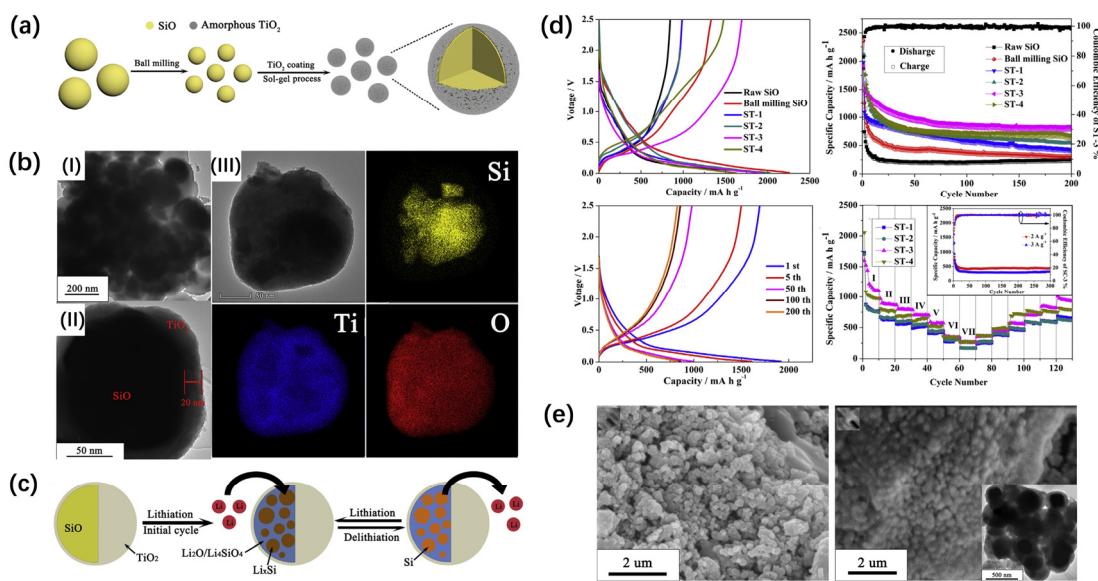


图 15 (a) $\text{SiO}@\text{TiO}_2$ 制备示意图; (b) ST-3 电极表征: TEM 图(I, II), SEM 图(III)和相应 Si, Ti, O 元素分布图; (c) $\text{SiO}@\text{TiO}_2$ 充放电机理示意图; (d) 不同样品的电化学性能图; (e) ST-3 电极在 200 次循环前(左)和循环后(右)SEM 和 TEM 图⁹⁹

Fig. 15 (a) Schematic of the synthesis process of the $\text{SiO}@\text{TiO}_2$ nanoparticles; (b) characterization of ST-3: TEM images (I, II), SEM image (III) and the corresponding mapping images of elemental Si, Ti and O; (c) schematic of charge/discharge mechanism of the $\text{SiO}@\text{TiO}_2$; (d) electrochemical performances of different samples; (e) SEM and TEM images of ST-3 electrode before (left) and after 200 cycles (right)⁹⁹.

Adapted with permission from Ref. 99, Copyright 2019, Elsevier.

表 7 金属氧化物包覆改性后 SiO 材料的电化学性能

Table 7 Electrochemical performances of SiO materials modified by metal oxide coating.

Sample	Initial discharge/charge specific capacity ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	ICE (%)	Cycling performance ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Current density	Particle size	Coating thickness	Conductive property	Year	Ref.
SiO/TiO_2	1757/1265	72	—	—	6 μm	—	$R_{ct} = 63.69 \Omega$	2012	97
$\text{SiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	2773/1893	68	1335 (50 cycles)	160 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	—	—	—	2013	93
SiO/TiO_2	1654/1292	78.1	730 (100 cycles)	100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	—	50–150 nm	$R = 12 \Omega$	2019	98
$\text{SiO}/\text{a-TiO}_2$	1920/1524	79.4	901 (200 cycles)	200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	160 nm	20–30 nm	$R_{ct} = 391 \Omega$	2019	99

$\text{SiO}/\text{Ni}/\text{rGO}$ 。该材料作为负极的电池,首次充电比容量为 $1021.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率62.4%,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,第2次循环后库伦效率即升至95%以上,100次循环后比容量保持在 $720 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,比容量保持率为70.5%。Zhou等¹⁰⁴采用三步合成(CVD→水热法→高温碳化)制备了碳纳米管(CNT)、C包覆层结合纳米 BaTiO_3 颗粒掺杂的 $\text{SiO}@\text{C/BaTiO}_3/\text{CNT}$ 复合材料(简称SCB/CNTs)。其中,C包覆层可以增强导电性,CNT可以为电子和 Li^+ 的传输提供快速通道, BaTiO_3 可提供压电电势;最后碳化得到的无定型C基质在抑制体积效应的同时,还能将 SiO 的部分内部应力迁移至 BaTiO_3 。实验表明,适量的 BaTiO_3 压电材料可以有效提高材料的电化学性能,但过多的 BaTiO_3 反而会加快电

池的容量衰减。其中, $\text{SiO}@\text{C}/\text{amorphous carbon}$ (SC) : BaTiO_3 (B) : CNTs 质量比为7: 1: 2的样品SCB/CNTs-712性能最佳,该材料作为负极的电池,首次充电比容量为 $771 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率81%,在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,第5次循环后库伦效率即升至97%以上,200次循环后比容量保持在 $711.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

Li等¹⁰⁵通过球磨→溶胶-凝胶法→煅烧的过程制备了 TiO_2 和C双层包覆的 SiO 复合材料($\text{SiO}@\text{C/TiO}_2$)(图16)。对 SiO 进行球磨后,先利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)通过水热反应进行C包覆,再加入钛酸异丙酯(TTIP)进行 TiO_2 包覆,煅烧后得到 $\text{SiO}@\text{C/TiO}_2$ 。使用该材料作为负极的电池,首次放电比容量为 $1590 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率

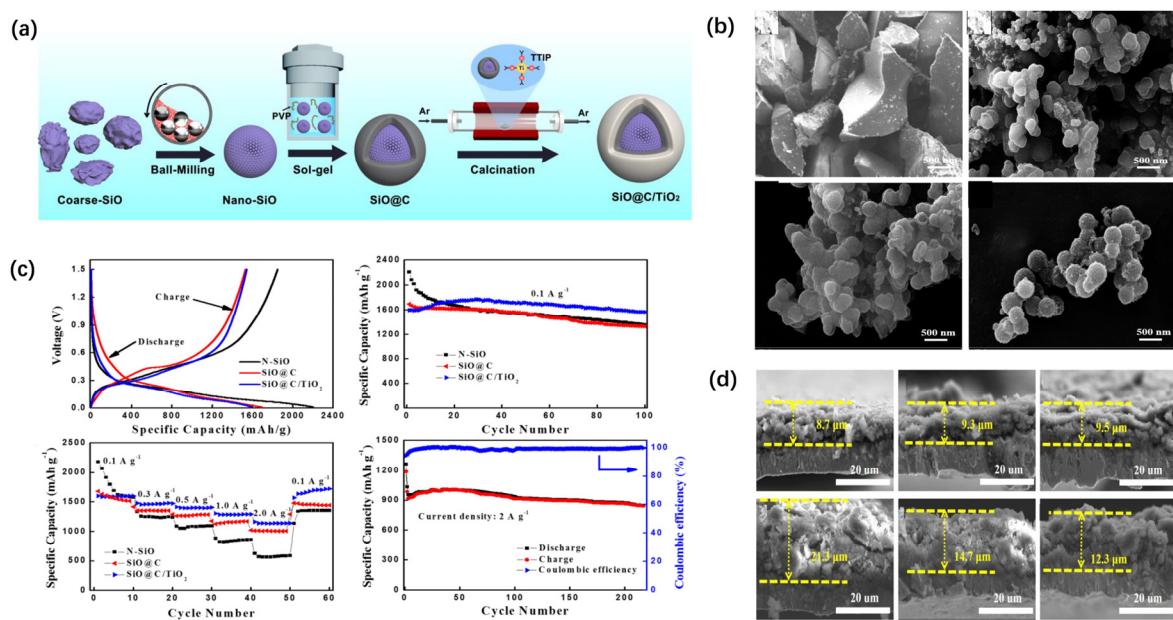


图 16 (a)溶胶-凝胶法制备 SiO@C/TiO₂ 示意图; (b) P-SiO, N-SiO, SiO@C 和 SiO@C/TiO₂ 样品 SEM 图; (c)不同样品的电化学性能图; (d) N-SiO(左), SiO@C(中)和 SiO@C/TiO₂(右)电极在 100 次循环之前(上图)和之后(下图)的横截面 SEM 图¹⁰⁵

Fig. 16 (a) Schematic of the preparation of the SiO@C/TiO₂ nanospheres via the sol-gel method; (b) SEM images of P-SiO, N-SiO, SiO@C and SiO@C/TiO₂ composite; (c) electrochemical performances of different samples; (d) cross-section SEM image of N-SiO (left), SiO@C (middle), SiO@C/TiO₂ (right) before (top) and after 100 cycles (bottom)¹⁰⁵.

Adapted with permission from Ref. 105, Copyright 2020, Elsevier.

表 8 多重包覆改性后的 SiO 材料性能

Table 8 Electrochemical performances of SiO materials modified by multiple coating.

Sample	Initial discharge/charge specific capacity (mAh·g ⁻¹)	ICE (%)	Cycling performance (mAh·g ⁻¹)	Current density	Particle size	Coating thickness	Conductive property	Year	Ref.
SiO/Cu/EG	2400/1177	49	836 (100 cycles)	200 mA·g ⁻¹	—	—	—	2017	102
bm-SiO/Ni/rGO	1636.4/1021.7	62.4	720 (100 cycles)	100 mA·g ⁻¹	~200 nm	~5 nm	$R_{ct} = 72.4 \Omega$	2018	103
SiO@C/BaTiO ₃ /CNT	952/771	81	711.7 (100 cycles)	0.1 A·g ⁻¹	8 μm	—	$R_{ct} = 59.5 \Omega$	2019	104
SiO@C/TiO ₂	1590/1542	97	1565 (100 cycles)	0.1 A·g ⁻¹	400 nm	50 nm	—	2020	105

97%，在0.1 A·g⁻¹下，100次循环后放电比容量可保持为1565 mAh·g⁻¹，2 A·g⁻¹下，库伦效率自第3次循环即稳定在97%的水平，220次循环后仍可保持844.6 mAh·g⁻¹的放电比容量。该材料所展现的优异的循环性能得益于坚固的双层C/TiO₂层对SiO体积效应的有效抑制。

表8总结了上述通过表面多重包覆改性后SiO材料的电化学性能。可以看出，金属及其氧化物具有较高的离子传导率，碳作为包覆层具有优异的导电性和良好的柔韧性，可起到保护和缓冲的作用，同时也能够减小材料的电荷转移阻抗。显然，将二者结合起来的多重包覆方法，能够对SiO材料导电性的提高、体积效应的抑制等起到加成的改

善效果。

从以上表格的数据总结可以看出，对SiO进行金属复合时，掺杂金属尺寸以及金属或复合包覆层的厚度均为纳米级；对SiO进行金属掺杂、包覆及多重改性后，其导电性和循环稳定性得到了有效改善。通过比较不同金属复合所获得SiO负极材料的性能可以看出，进行金属掺杂时，纳米级金属的掺杂对电化学性能的改善更为明显(如纳米Sn)；而进行金属氧化物包覆及多重包覆改性时，具有多种晶体结构的TiO₂材料的使用对于循环性能的提升起到了较为显著的作用，是值得关注和进一步探究的改性材料。

金属原子由于自身较高的电导率，掺杂后能

够提高SiO负极材料的导电性和离子传输能力,进而改善SiO负极材料的电化学性能。需要指出的是,由于所使用的大部分金属并不能提供储锂活性,与金属复合后的SiO作为锂离子电池负极材料时储锂容量普遍低于纯SiO,但其中的金属因具有较好的延展性而可以对体积变化起到缓冲作用,因此有利于材料在脱嵌锂过程中保持结构稳定,从而获得优于纯SiO的循环稳定性。得益于以上特点,在SiO中掺杂金属或对其进行金属氧化物包覆后,其长循环容量保持率和倍率性能都得到了提高;而进一步对材料实行碳层包覆,则可更有效地缓解SiO负极充放电过程中的内部应力,从而抑制SiO的体积效应、提高电极材料的稳定性,进而使电池性能得到更显著的改善。

然而与碳复合类似,对SiO进行金属复合时也需要考虑到掺杂量及包覆层厚度的问题;从电池安全性及比容量的角度考虑,应当尽量降低金属的引入量,即以尽可能少的金属复合得到较好的电化学性能。为满足这一要求,可选择惰性与活性金属共同复合,或通过对复合包覆层结构的设计以实现与SiO更好的兼容性。

6 总结与展望

SiO材料相比于传统石墨负极,具有高的理论比容量($\sim 2043 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、较低的脱锂电位($< 0.5 \text{ V}$),且储量丰富、成本较低、对环境友好,被认为是下一代高能量密度锂离子电池负极材料的重要选择。然而,与其他硅基材料类似,SiO在锂化/去锂化过程中存在着较严重的体积效应($\sim 200\%$);尽管与纳米硅负极($\sim 300\%$)相比其体积效应较小,但体积膨胀导致的电极材料粉化、脱落等问题依然严重影响了SiO负极电池的界面稳定性和电化学性能。因此,研究者针对SiO负极结构优化和界面改性开展了大量研究。

本文从SiO的结构优化、SiO/C复合和SiO/金属复合等三个方面,总结了迄今已有的SiO负极结构和界面改性方法,并分别就其方法特征、电化学性能及存在问题等进行了总结与讨论,现总结如下:

I)尺寸缩减后,SiO颗粒具有更高的比表面积、可得到更充分的锂化;同时,在平均结合能得到提高的材料表面,原子可更好地释放在体积膨胀过程中产生的应力、有效避免材料的粉化。而多孔化结构能够为 Li^+ 传导提供更多通道,可为SiO在充放电过程中的体积效应提起到缓冲作用、进而保持电极材料的完整性。因此,尺寸减小和多孔化结

构改性均能够有效改善SiO负极的比容量和循环性能。

II)SiO/C复合是SiO负极界面改性策略中研究最广泛、最深入的一个领域,主要改性手段即在SiO表面包覆碳层。碳层不仅可作为SiO表面的保护层和体积效应的缓冲层,还可提高电极材料的导电性,利于 Li^+ 和电子在SiO颗粒和电解液之间的传输。因此,对SiO进行碳包覆,能够达到抑制体积效应、增强材料电导率、提高电极稳定性的目的。在众多的碳包覆方法中,以利用液相反应的湿法包碳和利用气相CVD的干法包碳为主流。湿法碳包覆的碳源选择和制备方法都非常丰富,碳源物质大多价廉易得,制备过程操作简易;使用气相沉积进行碳包覆时,碳源的选择和制备方法较为固定,制备工艺也较成熟,更易于规模化推广。两种方式各有优劣,但都能对SiO负极性能起到不同程度的改善效果。

III)将SiO与金属复合同样是一种有效的界面改性方法。金属及其氧化物的掺杂具有导电性较高、利于离子传导等特性,在SiO中掺杂金属或对其进行金属氧化物包覆后,其长循环容量保持率和倍率性能都得到了提高。而进一步对SiO表面进行金属和碳的多重包覆改性后,则能更有效地缓解SiO负极充放电过程中的内部应力,从而抑制SiO的体积效应、提高电极材料的稳定性,使SiO负极的性能得到进一步的提升。

基于以上总结,笔者对SiO负极材料及结构改性的未来方向做如下展望:

I)在现有的锂离子电池硅基负极材料中,以SiO负极和硅碳负极为商业化材料的主要代表。作为硅基负极材料,二者都具有比容量高、成本低、原料储量丰富的特点,同时也存在体积膨胀率大、首次库伦效率低、容量衰退快等缺陷。硅碳负极比容量和首次库伦效率更高,但同时也伴随着严重体积膨胀导致的更快的容量衰减;而SiO负极的体积膨胀率则相对较小,长循环稳定性更佳,且其比容量在现有负极材料中亦处于较高的水平。因此笔者认为,SiO材料将会在下一代高能量密度锂离子电池的负极选择中具有更大的优势和前景。

II)在纯SiO的结构优化方面,主要的改性手段为尺寸减小和多孔化结构设计。然而,商业化的SiO多为微米级,对其进一步减小尺寸虽能改善材料性能,但没有实现在商业化材料层面上的直接对接,球磨的过程也会带来成本的增加。因此,通过对SiO的生产工艺进行改良而直接制得颗粒更小的SiO原材料,或许能够从根本上解决SiO颗粒

尺寸带来的体积效应问题。

III) SiO/C复合是SiO负极改性途径中研究最广泛、最深入的一个领域，主要改性手段是在SiO表面构筑包覆碳层，以达到抑制体积效应、增强材料电导率、提高电极稳定性的目的。在众多的碳包覆方法中，以利用液相反应的湿法包碳和利用气相CVD的干法包碳为主流。但湿法和干法包碳过程都涉及到高温或高压的反应条件，会增加制备成本。在后续的研究中，除了探究如何得到预期的碳层结构，还需要考虑到如何选择低成本且对环境友好的碳源，以及如何简化工艺流程以设计出规模化的包碳方式。因此，碳源物质的选择以及包碳工艺的设计，是未来需进一步探究的方向。而使用固相碳源的包覆方式，反应条件温和，制备过程简捷，也是值得深入研究的一个领域。

IV)从目前的研究工作来看，碳层的设计已非常丰富和多样化，然而，碳层包覆虽然能够提高SiO电极的循环稳定性，但过度的碳复合则会降低SiO负极的比容量，从而使SiO失去了作为高能量密度负极材料的意义。因此，在合成SiO/C复合材料方面，需要找到碳含量和改性效果之间的平衡点，即如何利用更低的碳含量来实现更有效的性能提升。

V)通过金属掺杂和包覆，SiO负极的比容量和长循环稳定性等都得到了显著改善，SiO/金属复合也被证实为一种十分有效的改性手段；且实现金属复合的方式制备条件温和、合成过程简易、可控性强，因此可能成为助力SiO负极材料走向应用的有效改性手段。然而，金属复合对于SiO性能提升的机理还未得到较清晰的解释，许多金属掺杂或包覆的研究还处于尝试阶段；另外，出于安全性的考虑，电池材料通常要求较低的金属含量，因此如何合理控制金属的掺杂量也需要进一步探究。而对SiO表面进行金属和碳的多重包覆改性，能够使电极的性能得到进一步提升。而想要使其效能得到最大程度的加成，还需要考虑金属和碳的协同，提出相容性更好的结构设计，使二者在复合之后相得益彰。

综上所述，通过对SiO负极进行结构优化和界面改性，已在一定程度上抑制电极材料的体积效应，其长循环稳定性得到了显著改善，但SiO负极电池存在的首次库伦效率偏低的问题依然是困扰其产业化应用的关键瓶颈。因此，在此方面还需要进一步的努力和探究。笔者相信，通过世界各国学者的共同努力，在不久的将来，SiO负极材料必将取得突破性进展，并将在下一代高能密度锂离子

电池的负极材料市场中占据重要地位。

References

- (1) Kim, M. G.; Cho, J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (10), 1497. doi: 10.1002/adfm.200801095
- (2) Li, H.; Lv, Y. C. *J. Electrochem.* **2015**, *21* (5), 412. [李泓, 吕迎春. 电化学, **2015**, *21* (5), 412.] doi: 10.13208/j.electrochem.150750
- (3) Cui, Q.; Zhong, Y.; Pan, L.; Zhang, H.; Yang, Y.; Liu, D.; Teng, F.; Bando, Y.; Yao, J.; Wang, X. *Adv. Sci.* **2018**, *5* (7), 2198. doi: 10.1002/advs.201700902
- (4) Chen, D. Q.; Li, Q. L.; Yang, Y.; Zhao, J. B. *J. Electrochem.* **2016**, *22* (5), 489. [陈丁琼, 李秋丽, 杨阳, 赵金保. 电化学, **2016**, *22* (5), 489.] doi: 10.13208/j.electrochem.160543
- (5) Lu, H.; Li, J. Y.; Liu, B. N.; Chu, G.; Xu, Q.; Li, G.; Luo, F.; Zheng, J. Y.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G. *Energy Storage Sci. Technol.* **2017**, *5*, 864. [陆浩, 李金熠, 刘柏男, 褚廢, 徐泉, 李阁, 罗飞, 郑杰允, 殷雅侠, 郭玉国. 储能科学与技术, **2017**, *5*, 864.] doi: 10.12028/j.issn.2095-4239.2017.0096
- (6) Li, J. Y.; Xu, Q.; Li, G.; Yin, Y. X.; Wan, L.-J.; Guo, Y. G. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1* (9), 1691. doi: 10.1039/c6qm00302h
- (7) Liu, D.; Liu, Z.; Li, X.; Xie, W.; Wang, Q.; Liu, Q.; Fu, Y.; He, D. *Small* **2017**, *13* (45), 1702000. doi: 10.1002/smll.201702000
- (8) An, H. F.; Jiang, L.; Li, F.; Wu, P.; Zhu, X. S.; Wei, S. H.; Zhou, Y. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2020**, *36* (7), 1905034. [安惠芳, 姜莉, 李峰, 吴平, 朱晓舒, 魏少华, 周益明. 物理化学学报, **2020**, *36* (7) 1905034.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201905034
- (9) Ma, D.; Cao, Z.; Hu, A. *Nano-Micro Lett.* **2014**, *6* (4), 347. doi: 10.1007/s40820-014-0008-2
- (10) Ren, W. F.; Zhou, Y.; Li, J. T.; Huang, L.; Sun, S. G. *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *18*, 46. doi: 10.1016/j.colelec.2019.09.006
- (11) Liang, B.; Liu, Y.; Xu, Y. J. *Power Sources* **2014**, *267*, 469. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.096
- (12) Ko, M.; Chae, S.; Cho, J. *Chemelectrochem* **2015**, *2* (11), 1645. doi: 10.1002/celec.201500254
- (13) Beaulieu, L.; Hatchard, T.; Bonakdarpour, A.; Fleischauer, M.; Dahn, J. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (11), A1457. doi: 10.1149/1.1613668
- (14) Huang, S.; Ren, J.; Liu, R.; Yue, M.; Huang, Y.; Yuan, G. *Int. J. Energy Res.* **2018**, *42* (3), 919. doi: 10.1002/er.3826
- (15) Shin, J.; Kim, T. H.; Lee, Y.; Cho, E. *Energy Storage Mater.* **2020**, *25*, 764. doi: 10.1016/j.ensm.2019.09.009
- (16) Hu, Z.; Zhao, L.; Jiang, T.; Liu, J.; Rashid, A.; Sun, P.; Wang, G.; Yan, C.; Zhang, L. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (45), 1906548. doi: 10.1002/adfm.201906548
- (17) Luo, F.; Chu, G.; Xia, X.; Liu, B.; Zheng, J.; Li, J.; Li, H.; Gu, C.; Chen, L. *Nanoscale* **2015**, *7* (17), 7651. doi: 10.1039/C5NR00045A

- (18) Wu, H.; Cui, Y. *Nano Today* **2012**, *7* (5), 414.
doi: 10.1016/j.nantod.2012.08.004
- (19) Zhu, X.; Yang, D.; Li, J.; Su, F. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15* (1), 15. doi: 10.1166/jnn.2015.9712
- (20) Mabery, C. *F. Am. Chem. J.* **1887**, *9*, 11.
- (21) Lu, H. Research of Silicon-based Anode Materials for High-Energy-Density Lithium Ion Battery. Ph.D., Chinese Academy of Science, Beijing, 2019. [陆浩. 高能量密度锂离子电池硅基负极材料研究 [D]. 北京: 中国科学院大学 (中国科学院物理研究所), 2019.]
- (22) Ko, M.; Oh, P.; Chae, S.; Cho, W.; Cho, J. *Small* **2015**, *11* (33), 4058. doi: 10.1002/smll.201500474
- (23) Ryu, J.; Hong, D.; Lee, H. W.; Park, S. *Nano Res.* **2017**, *10* (12), 3970. doi: 10.1007/s12274-017-1692-2
- (24) Zhang, L.; Zhang, L.; Chai, L.; Xue, P.; Hao, W.; Zheng, H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (44), 19036. doi: 10.1039/C4TA04320K
- (25) Zhu, X.; Zhang, F.; Zhang, L.; Zhang, L.; Song, Y.; Jiang, T.; Sayed, S.; Lu, C.; Wang, X.; Sun, J.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (11), 1705015. doi: 10.1002/adfm.201705015
- (26) Zhang, L.; Zhang, L.; Zhang, J.; Hao, W.; Zheng, H. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (30), 15432. doi: 10.1039/C5TA03750F
- (27) Philipp, H. R. *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, *32* (8), 1935. doi: 10.1016/S0022-3697(71)80159-2
- (28) Brady, G. W. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (7), 1119. doi: 10.1021/j150577a020
- (29) Temkin, R. J. *J. Non-Cryst. Solids* **1975**, *17* (2), 215. doi: 10.1016/0022-3093(75)90052-6
- (30) Hohl, A.; Wieder, T.; van Aken, P. A.; Weirich, T. E.; Denninger, G.; Vidal, M.; Oswald, S.; Deneke, C.; Mayer, J.; Fuess, H. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *320* (1), 255. doi: 10.1016/S0022-3093(03)00031-0
- (31) Schulmeister, K.; Mader, W. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *320* (1), 143. doi: 10.1016/S0022-3093(03)00029-2
- (32) Hirata, A.; Kohara, S.; Asada, T.; Arao, M.; Yogi, C.; Imai, H.; Tan, Y.; Fujita, T.; Chen, M. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 11591. doi: 10.1038/ncomms11591
- (33) Liu, Z.; Yu, Q.; Zhao, Y.; He, R.; Xu, M.; Feng, S.; Li, S.; Zhou, L.; Mai, L. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (1), 285. doi: 10.1039/C8CS00441B
- (34) Miyachi, M.; Yamamoto, H.; Kawai, H.; Ohta, T.; Shirakata, M. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (10), A2089.
- (35) Yu, B. C.; Hwa, Y.; Park, C. M.; Sohn, H. J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (15), 4820. doi: 10.1039/C3TA00045A
- (36) Jung, S. C.; Kim, H. J.; Kim, J. H.; Han, Y. K. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (2), 886. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10589
- (37) Kim, J. H.; Park, C. M.; Kim, H.; Kim, Y. J.; Sohn, H. J. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *661* (1), 245.
- (38) Yang, X.; Wen, Z.; Xu, X.; Lin, B.; Huang, S. *J. Power Sources* **2007**, *164* (2), 880. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.010
- (39) Hwa, Y.; Park, C. M.; Sohn, H. J. *J. Power Sources* **2013**, *222*, 129. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.060
- (40) Kim, J. H.; Sohn, H. J.; Kim, H.; Jeong, G.; Choi, W. *J. Power Sources* **2007**, *170* (2), 456. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.03.081
- (41) Doh, C. H.; Park, C. W.; Shin, H. M.; Kim, D. H.; Chung, Y. D.; Moon, S. I.; Jin, B. S.; Kim, H. S.; Veluchamy, A. *J. Power Sources* **2008**, *179* (1), 367. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.074
- (42) Si, Q.; Hanai, K.; Ichikawa, T.; Phillipps, M. B.; Hirano, A.; Imanishi, N.; Yamamoto, O.; Takeda, Y. *J. Power Sources* **2011**, *196* (22), 9774. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.005
- (43) Hou, X.; Wang, J.; Zhang, M.; Liu, X.; Shao, Z.; Li, W.; Hu, S. *RSC Adv.* **2014**, *4* (65), 34615.
- (44) Guo, L.; He, H.; Ren, Y.; Wang, C.; Li, M. *Chem. Eng. J.* **2018**, *335*, 32. doi: 10.1016/j.cej.2017.10.145
- (45) An, W.; Gao, B.; Mei, S.; Xiang, B.; Fu, J.; Wang, L.; Zhang, Q.; Chu, P. K.; Huo, K. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1447. doi: 10.1038/s41467-019-09510-5
- (46) Lee, J. I.; Lee, K. T.; Cho, J.; Kim, J.; Choi, N. S.; Park, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (11), 2767. doi: 10.1002/anie.201108915
- (47) Lee, J. I.; Park, S. *Nano Energy* **2013**, *2* (1), 146. doi: 10.1016/j.nanoen.2012.08.009
- (48) Yu, B. C.; Hwa, Y.; Kim, J. H.; Sohn, H. J. *Electrochim. Acta* **2014**, *117*, 426. doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.158
- (49) Huang, X.; Li, M. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *439*, 336. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.184
- (50) Ge, J.; Tang, Q.; Shen, H.; Zhou, F.; Zhou, H.; Yang, W.; Xu, B.; Cong, X. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (8), 12507. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.013
- (51) Park, D.; Kim, H. S.; Seo, H.; Kim, K.; Kim, J. H. *Electrochim. Acta* **2020**, *357*, 136862. doi: 10.1016/j.electacta.2020.136862
- (52) Zhang, J.; Zhang, L.; Xue, P.; Zhang, L.; Zhang, X.; Hao, W.; Tian, J.; Shen, M.; Zheng, H. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (15), 7810. doi: 10.1039/C5TA00457H
- (53) Zhang, L.; Hao, W.; Wang, H.; Zhang, L.; Feng, X.; Zhang, Y.; Chen, W.; Pang, H.; Zheng, H. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (26), 7601. doi: 10.1039/C3TA11034F
- (54) Zhang, Y.; Li, K.; Ji, P.; Chen, D.; Zeng, J.; Sun, Y.; Zhang, P.; Zhao, J. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (7), 3630. doi: 10.1007/s10853-016-0503-6
- (55) Hirose, T.; Takahashi, K.; Matsuno, T.; Osawa, Y.; Furuya, M.; Sakai, R.; Matsui, C.; Koide, H. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (12), 120523. doi: 10.1149/1945-7111/abaf77
- (56) Lin, Z.; Li, J.; Huang, Q.; Xu, K.; Fan, W.; Yu, L.; Xia, Q.; Li, W. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (20), 12902. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02509
- (57) Lu, H.; Wang, J. Y.; Liu, B. N.; Chu, G.; Zhou, G.; Luo, F.; Zheng, J. Y.; Yu, X. Q.; Li, H. *Chin. Phys. B* **2019**, *28* (6), 8.

- doi: 10.1088/1674-1056/28/6/068201
- (58) Jiang, B.; Zeng, S.; Wang, H.; Liu, D.; Qian, J.; Cao, Y.; Yang, H.; Ai, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (46), 31611. doi: 10.1021/acsami.6b09775
- (59) Cao, Z.; Xia, B.; Xie, X.; Zhao, J. *Electrochim. Acta* **2019**, *313*, 311. doi: 10.1016/j.electacta.2019.05.045
- (60) Ke, C. Z.; Liu, F.; Zheng, Z. M.; Zhang, H. H.; Cai, M. T.; Li, M.; Yan, Q. Z.; Chen, H. X.; Zhang, Q. B. *Rare Met.* **2021**, *40*, 1347. doi: 10.1007/s12598-021-01716-1
- (61) Li, Q.; Chen, D.; Li, K.; Wang, J.; Zhao, J. *Electrochim. Acta* **2016**, *202*, 140. doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.019
- (62) Yang, Y.; Li, J.; Chen, D.; Fu, T.; Sun, D.; Zhao, J. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (5), 757. doi: 10.1002/celec.201600012
- (63) Sun, Y. Z.; Chen, D. Q.; Peng, Y. Y.; Zhang, Y. Y.; Zhao, J. B. *J. Xiamen Univ. Nat. Sci.* **2018**, *57* (4), 463. [孙亚洲, 陈丁琼, 彭月盈, 张义永, 赵金保. 厦门大学学报, **2018**, *57* (4), 463.] doi: 10.6043/j.issn.0438-0479.201711015
- (64) Zhang, Q.; Lin, N.; Xu, T.; Shen, K.; Li, T.; Han, Y.; Zhou, J.; Qian, Y. *RSC Adv.* **2017**, *7* (63), 39762. doi: 10.1039/c7ra05829b
- (65) Dou, F.; Shi, L.; Song, P.; Chen, G.; An, J.; Liu, H.; Zhang, D. *Chem. Eng. J.* **2018**, *338*, 488. doi: 10.1016/j.cej.2018.01.048
- (66) Han, J.; Chen, G.; Yan, T.; Liu, H.; Shi, L.; An, Z.; Zhang, J.; Zhang, D. *Chem. Eng. J.* **2018**, *347*, 273. doi: 10.1016/j.cej.2018.04.100
- (67) Wang, H.; Maiyalagan, T.; Wang, X. *ACS Catal.* **2012**, *2* (5), 781. doi: 10.1021/cs200652y
- (68) Liao, X.; Peng, M.; Liang, K. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *841*, 79. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.04.040
- (69) Zeng, Y.; Huang, Y.; Liu, N.; Wang, X.; Zhang, Y.; Guo, Y.; Wu, H.-H.; Chen, H.; Tang, X.; Zhang, Q. *J. Energy Chem.* **2021**, *54*, 727. doi: 10.1016/j.jecchem.2020.06.022
- (70) Lee, D. J.; Ryoo, M. H.; Lee, J. N.; Kim, B. G.; Lee, Y. M.; Kim, H. W.; Kong, B. S.; Park, J. K.; Choi, J. W. *Electrochim. Commun.* **2013**, *34*, 98. doi: 10.1016/j.elecom.2013.05.029
- (71) Peng, M.; Qiu, Y.; Zhang, M.; Xu, Y.; Yi, L.; Liang, K. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *507*, 145060. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145060
- (72) Wu, Z. L.; Ji, S. B.; Liu, L. K.; Xie, T.; Tan, L.; Tang, H.; Sun, R. G. *Rare Met.* **2020**, *40*, 1110. doi: 10.1007/s12598-020-01445-x
- (73) Hu, L.; Xia, W.; Tang, R.; Hu, R.; Ouyang, L.; Sun, T.; Wang, H. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 388. doi: 10.3389/fchem.2020.00388
- (74) Kuang, S.; Xu, D.; Chen, W.; Huang, X.; Sun, L.; Cai, X.; Yu, X. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *521*, 146497. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146497
- (75) Shi, L.; Pang, C.; Chen, S.; Wang, M.; Wang, K.; Tan, Z.; Gao, P.; Ren, J.; Huang, Y.; Peng, H.; et al. *Nano Lett.* **2017**, *17* (6), 3681. doi: 10.1021/acs.nanolett.7b00906
- (76) Li, J.; Wang, L.; Liu, F.; Liu, W.; Luo, C.; Liao, Y.; Li, X.; Qu, M.; Wan, Q.; Peng, G. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (10), 2918. doi: 10.1002/slct.201900337
- (77) Xia, M.; Zhou, Z.; Su, Y.; Li, Y.; Wu, Y.; Zhou, N.; Zhang, H.; Xiong, X. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *467–468*, 298. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.156
- (78) Xia, M.; Li, Y.; Zhou, Z.; Wu, Y.; Zhou, N.; Zhang, H.; Xiong, X. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (2), 1950. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.088
- (79) Shi, H.; Zhang, H.; Li, X.; Du, Y.; Hou, G.; Xiang, M.; Lv, P.; Zhu, Q. *Carbon* **2020**, *168*, 113. doi: 10.1016/j.carbon.2020.06.053
- (80) Zeng, S. Z.; Niu, Y.; Zou, J.; Zeng, X.; Zhu, H.; Huang, J.; Wang, L.; Kong, L. B.; Han, P. *J. Power Sources* **2020**, *466*, 228234. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228234
- (81) Ren, Y.; Ding, J.; Yuan, N.; Jia, S.; Qu, M.; Yu, Z. *J. Solid State Electr.* **2011**, *16* (4), 1453. doi: 10.1007/s10008-011-1525-2
- (82) Qian, L.; Lan, J. L.; Xue, M.; Yu, Y.; Yang, X. *RSC Adv.* **2017**, *7* (58), 36697. doi: 10.1039/c7ra06671f
- (83) Hu, G.; Zhong, K.; Yu, R.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Wu, J.; Zhou, L.; Mai, L. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (26), 13285. doi: 10.1039/d0ta00540a
- (84) Zhang, Q.; Chen, H.; Luo, L.; Zhao, B.; Luo, H.; Han, X.; Wang, J.; Wang, C.; Yang, Y.; Zhu, T.; et al. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (3), 669. doi: 10.1039/C8EE00239H
- (85) Miyachi, M.; Yamamoto, H.; Kawai, H. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (4), A376. doi: 10.1149/1.2455963
- (86) Jeong, G.; Kim, Y. U.; Krachkovskiy, S. A.; Lee, C. K. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (19), 5570. doi: 10.1021/cm101747w
- (87) <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/> (15 February 2005)
- (88) Liu, B.; Abouimrane, A.; Ren, Y.; Balasubramanian, M.; Wang, D.; Fang, Z. Z.; Amine, K. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (24), 4653. doi: 10.1021/cm3017853
- (89) Liu, B.; Abouimrane, A.; Brown, D. E.; Zhang, X.; Ren, Y.; Fang, Z. Z.; Amine, K. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (13), 4376. doi: 10.1039/c3ta00101f
- (90) Cheng, F.; Wang, G.; Sun, Z.; Yu, Y.; Huang, F.; Gong, C.; Liu, H.; Zheng, G.; Qin, C.; Wen, S. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (5), 4309. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.074
- (91) Poizot, P.; Laruelle, S.; Gruegeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. *Nature* **2000**, *407* (6803), 496. doi: 10.1038/35035045
- (92) Fu, R.; Wu, Y.; Fan, C.; Long, Z.; Shao, G.; Liu, Z. *ChemSusChem* **2019**, *12* (14), 3377. doi: 10.1002/cssc.201900541
- (93) Zhou, M.; Gordin, M. L.; Chen, S.; Xu, T.; Song, J.; Lv, D.; Wang, D. *Electrochim. Commun.* **2013**, *28*, 79. doi: 10.1016/j.elecom.2012.12.013
- (94) Sakuda, A.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. *J. Power Sources* **2010**, *195* (2), 599. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.07.037
- (95) Kannan, A. M.; Rabenberg, L.; Manthiram, A. *Electrochim. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (1), A16. doi: 10.1149/1.1526782

- (96) Zheng, J. M.; Li, J.; Zhang, Z. R.; Guo, X. J.; Yang, Y. *Solid State Ionics* **2008**, 179 (27), 1794. doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.091
- (97) Jeong, G.; Kim, J. H.; Kim, Y. U.; Kim, Y. J. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (16), 7999. doi: 10.1039/c2jm15677f
- (98) Zhou, N.; Wu, Y.; Zhou, Q.; Li, Y.; Liu, S.; Zhang, H.; Zhou, Z.; Xia, M. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 486, 292. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.025
- (99) Xu, D.; Chen, W.; Luo, Y.; Wei, H.; Yang, C.; Cai, X.; Fang, Y.; Yu, X. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 479, 980. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.156
- (100) Cai, X.; Liu, W.; Yang, S.; Zhang, S.; Gao, Q.; Yu, X.; Li, J.; Wang, H.; Fang, Y. *ACS Adv. Mater. Interfaces* **2019**, 6 (10), 1801800. doi: 10.1002/admi.201801800
- (101) Zheng, Z.; Wu, H. H.; Chen, H.; Cheng, Y.; Zhang, Q.; Xie, Q.; Wang, L.; Zhang, K.; Wang, M. S.; Peng, D. L.; et al. *Nanoscale* **2018**, 10 (47), 22203. doi: 10.1039/C8NR07207H
- (102) Zhang, J.; Zhang, J.; Bao, T.; Xie, X.; Xia, B. *J. Power Sources* **2017**, 348, 16. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.076
- (103) Liu, Y.; Huang, J.; Zhang, X.; Wu, J.; Baker, A.; Zhang, H.; Chang, S.; Zhang, X. *J. Alloys Compd.* **2018**, 749, 236. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.229
- (104) Xia, M.; Li, Y. R.; Xiong, X.; Hu, W.; Tang, Y. W.; Zhou, N.; Zhou, Z.; Zhang, H. *B. J. Alloys Compd.* **2019**, 800, 116. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.365
- (105) Liu, L.; Li, X.; He, G.; Zhang, G.; Su, G.; Fang, C. *J. Alloys Compd.* **2020**, 836, 155407. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155407