

硅泥在锂离子电池中的应用研究进展

刘鹏东¹, 王 桢^{2,3,4}, 刘永锋³, 温广武^{1,4}

(1. 山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255000; 2. 浙江吉利控股集团有限公司博士后科研工作站, 杭州 310000; 3. 浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310000; 4. 山东硅纳新材料科技有限公司, 淄博 255000)

摘 要: 光伏切割硅废料——硅泥, 因其低成本、二维片状结构和高比容量($4200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)的优势成为 $300\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上高能量密度储能电池核心硅碳负极材料的理想原料之一。然而, 硅泥存在成分复杂、粒径较大、导电性差、稳定性低和电化学性能差的问题, 需要进行系统改性处理。本文综述了硅泥在锂离子电池中的应用研究进展。首先, 分析了硅泥中金属杂质和非金属杂质对电池性能的重要影响。其中金属杂质可通过磁选和酸洗去除, 非金属杂质可通过液-液萃取和热处理去除。其次, 详细阐述了纯化后硅泥的原始性能和改性方法。通过硅泥纳米化可以抑制其膨胀, 其中包括研磨、刻蚀、电热冲击和合金-脱合金等方式; 通过直接元素掺杂硅和掺杂硅表面碳层来提高导电性; 通过构建惰性层、导电层和一定作用的官能团等表面改性提高稳定性; 还可以通过硅碳复合获得稳固的机械支撑和保护。最后, 提出了基于硅泥为原料的硅基负极面临的挑战和研发方向, 展望了未来发展前景, 旨在为硅泥变废为宝提供参考, 推动高能量密度锂离子电池快速发展。

关 键 词: 硅泥; 光伏切割硅废料; 废硅粉; 硅碳复合; 二维硅; 锂离子电池; 综述

中图分类号: TQ912 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)09-0992-13

Research Progress on the Application of Silicon Slurry in Lithium-ion Batteries

LIU Pengdong¹, WANG Zhen^{2,3,4}, LIU Yongfeng³, WEN Guangwu^{1,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China; 2. Postdoctoral Research Workstation of Zhejiang Geely Holding Group Co., Ltd., Hangzhou 310000, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310000, China; 4. Shandong Si-Nano Materials Technology Co., Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract: Silicon sludge, the photovoltaic cutting silicon waste, has become one of the expected raw materials for the key silicon carbon anode materials used in high energy density batteries above $300\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ due to its low cost, two-dimensional lamellar structure and ultrahigh specific capacity ($4200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). However, silicon sludge requires systematic modification because of its challenges such as complex composition, large particle size, poor electrical conductivity, low stability and poor electrochemical performance. This paper systematically reviews the application status and research progress of silicon sludge in lithium-ion batteries. Firstly, the important effects of metal and non-metal impurities on battery performance are summarized, in which metal impurities are normally

收稿日期: 2024-02-28; 收到修改稿日期: 2024-03-11; 网络出版日期: 2024-05-08

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2022QE244); 山东省泰山产业领军项目(tscy20230621)

Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2022QE244); Project of Taishan Industrial Entrepreneurship Leading Talents (tscy20230621)

作者简介: 刘鹏东(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: liupengdong_077@163.com

LIU Pengdong (1999-), male, Master candidate. E-mail: liupengdong_077@163.com

通信作者: 温广武, 教授. E-mail: wengw@sdut.edu.cn

WEN Guangwu, professor. E-mail: wengw@sdut.edu.cn

removed by magnetic separation and acid pickling, and non-metallic impurities are removed by liquid-liquid extraction and heat treatment. Secondly, detailed elucidation about the initial performance and modification methods of the silicon sludge is provided. Concretely, silicon sludge can be nano-sized to reduce expansion by grinding, etching, electrothermal shock, and alloy dealloying, enhance electrical conductivity through doping the intrinsic silicon and doping the carbon layer on the silicon surface, improve stability through the construction of inert layer, conductive layer and functional group, and obtain mechanical support and protection through silicon-carbon composite. Finally, the challenges, development directions and future prospects of silicon-based anode based on silicon sludge are put forward, aiming to provide a reference for converting silicon sludge into treasure and promote the rapid development of high energy density lithium-ion batteries.

Key words: silicon sludge; photovoltaic cutting silicon waste; silicon powder waste; silicon carbon composite; two-dimensional silicon; lithium-ion battery; review

锂离子电池具有寿命长、安全、绿色环保等特点,被广泛应用于各个领域,但是其能量密度和功率密度较低,不能满足日益增长的社会需求。锂离子电池能量密度突破的焦点集中在正负极材料上。

目前商用的负极材料主要为石墨,但其比容量已经接近理论值,难以满足社会发展的需要^[1]。硅具有储量丰富、脱嵌锂电位合适(~ 0.4 V (vs. Li/Li^+))和理论比容量极高($4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)等特点^[2-5](图 1(a)),因而成为 $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上高能量密度电池的理想负极材料之一。然而,硅在锂化过程中体积膨胀高达 300%,导致了以下问题: 1) 材料破碎粉化,导电性变差,容量快速衰减^[6]; 2) 表面固体电解质界面膜(SEI 膜)反复生成和破碎,有限的 Li^+ 不断被消耗,不可逆容量增大^[7-8](图 1(b))。如图 1(c)所示,硅的

破碎粉化与其晶粒尺寸直接相关,将晶粒尺寸降至 150 nm 以下^[9]可以缓解硅体积膨胀带来的各种问题,实现商业化应用。

因此,如何低成本地获得小尺寸、高性能的纳米硅成为硅基负极商业化需要解决的首要问题。目前纳米硅主要来自于硅烷裂解、二氧化硅还原和粗硅破碎,前两者制备工艺复杂、价格昂贵、危险系数大,后者逐级破碎能耗极大、流程长、过程中硅被多次氧化,导致电化学性能差。

在硅家族中,目前使用量最大的太阳能晶硅板已走进千家万户,将高纯硅锭切割为硅片的生产过程中会产生光伏切割废料——硅泥。如图 1(d)所示,太阳能硅片是通过带有金刚石颗粒的钢丝切割高纯硅锭的方式制备,整个过程约有质量分数 40%的硅会以硅

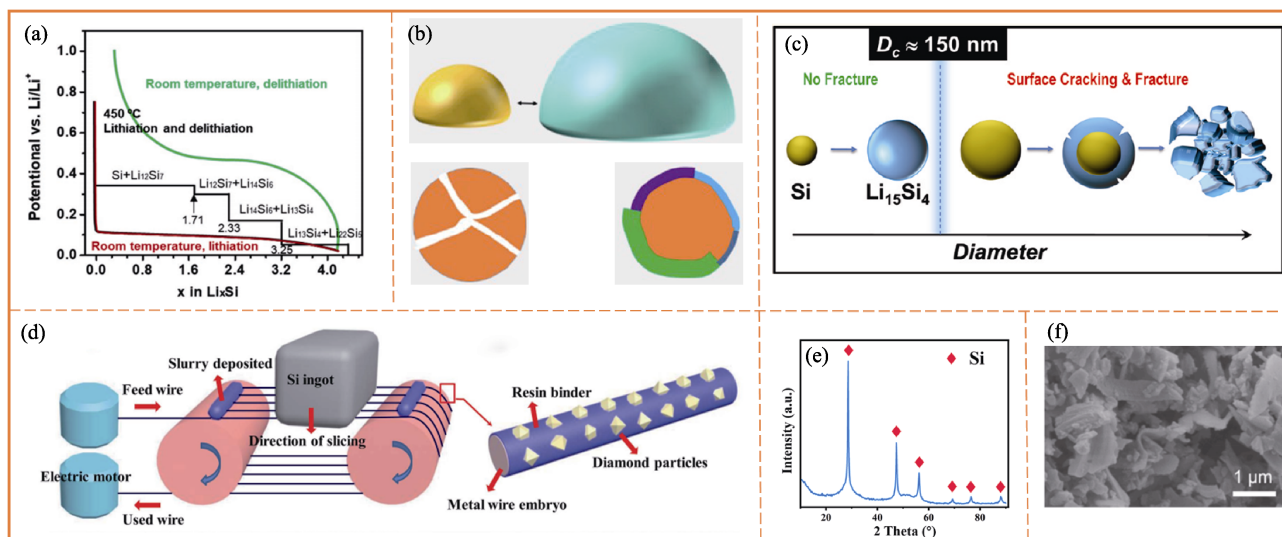


图 1 硅负极存在的问题及硅泥的来源和特征

Fig. 1 Problems of Si anode and the sources and characteristics of silicon sludge

(a) Lithiation/delithiation curves of Si anode at both $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and room temperature^[5]; (b) Problems in the process of Si anode lithiation/delithiation^[8]; (c) Relationship between diameter size and cracking upon lithiation of individual nano silicon^[9]; (d) Schematic of the multi-wire slicing of Si ingots and the typical diamond-wire saw^[10]; (e) X-ray diffraction (XRD) pattern; (f) Scanning electron microscope (SEM) image of silicon sludge^[13, 16]

粉和切割液的混合形式变成硅泥^[10-12]。硅泥中硅粉的质量占比在 90%以上(图 1(e)), 此外还包含水、聚乙二醇和金属等多种杂质^[13-14], 是一种危险的工业废料。根据预测, 2050 年晶体硅的用量将达到 2500 万吨, 由此产生的废弃硅泥将达到 1000 万吨。硅泥成分复杂, 直接排放将带来严重的土壤污染和水污染^[15], 其处理成为工业难题。因此, 废弃硅泥的再生利用极具经济价值和环保意义。

从图 1(f)可以看出, 硅泥的微观形貌呈现亚微米级二维片状结构, 在厚度方向上呈现纳米特性^[16], 将其制备成为硅基负极材料是一种变废为宝、一举两得的方法。但遗憾的是, 由于硅泥是切割废料, 其硅片尺寸均匀性差, 杂质含量高, 直接使用时电化学性能较差, 并且可能因为金属杂质超标引起电池短路从而引发着火爆炸事故。所以如何安全、低成本地将硅泥转化为硅基负极材料是一个值得科研界和产业界共同深入研究的问题。本文以锂离子电池硅基负极的硅泥原料为出发点, 总结硅泥纯化处理和改性策略, 为硅基负极的商业化提供更多可能。

1 硅泥的纯化

1.1 硅泥中的杂质及其危害

硅泥除水后的杂质主要为金刚石线锯磨损后的金属杂质(Fe、Al、Ni 等)和以聚乙二醇为主的非金属杂质, 前者对锂离子电池影响最大。楼平等^[17]研究了不同 Fe 磁杂质含量对锂离子电池的影响, 电池在 55 °C 下放置 7 d 后, 含有 50 $\mu\text{g/g}$ Fe 的电池容量保持率为 90.31%, 而含 100 $\mu\text{g/g}$ Fe 的仅为 80.3%, 说明磁性杂质越多电池自放电越严重。李路等^[18]发现 CuO、ZnO 杂质在负极会被还原为金属, 金属富集在负极上会刺穿隔膜, 使电池内部发生微短路, 导致电池自放电。郑留群等^[19]发现负极材料中的 Cu、Fe、Ni 金属杂质会使 45%~60% 的电池产生电压不良或自放电现象。

非金属杂质来源于硅片切割过程中的冷却液和切削过程中硅的氧化, 如水、聚乙二醇、SiO₂ 等。其中聚乙二醇会降低 Li⁺ 的传输效率, 降低电导率; SiO₂ 会影响材料的容量和首次库仑效率(ICE), 甚至形成绝缘层, 导致材料无法提供容量; 水则会和电解液发生反应, 产生大量气体, 使电池鼓包, 导致电池失效。

总体而言, 金属杂质对于锂离子电池性能的影响体现在三个层面: 1) 与 Li⁺ 直接发生反应, 生成稳定的氧化物或难溶性化合物, 造成有效 Li⁺ 减少, 产

生位阻, 进而降低循环性能; 2) 与电解液发生反应, 形成不良的固/液界面或催化电池内部副反应, 促使电解液分解, 产生析氢析氧现象, 增大电池容量损失; 3) 成为新的电极活性物质, 参与电化学反应, 干扰原有的电极反应过程, 导致电池性能下降。非金属杂质的影响主要集中于: 与电解液中的 Li⁺ 或溶剂发生化学反应, 造成 Li⁺ 损失, 同时副产物阻碍 Li⁺ 扩散, 甚至可能会导致电池过热及热失控等问题。

过量的金属杂质以及非金属杂质都对锂离子电池有较大危害, 它们不仅会降低材料的能量转换效率^[20], 还可能引起短路爆炸的风险。

1.2 硅泥中杂质的去除

要想将硅泥用作负极材料, 必须将杂质控制在合理范围内。硅泥中的金属杂质主要来自切割过程中金属线以及涂层的磨损, 它不存在于硅的晶格内, 而是分布在硅颗粒表面上, 因此可以用以下两种方式去除: 1) 磁选法, 运用高强磁场去除一部分磁性金属; 2) 酸洗法^[21-23], 包括单一酸酸洗、多元酸酸洗、辅助酸洗等, 其原理主要是利用金属杂质与酸溶液反应形成金属盐溶液来制备高纯硅。

磁选法具有分离效率高、操作简便和不产生二次污染等优点, 得到了广泛应用。其原理如图 2(a) 所示, 当硅泥自上而降落时, 磁性金属杂质因受到周围磁场的吸引力而被吸附, 无磁性的硅颗粒由于重力进入料仓, 从而去除金属杂质。Boutouchent-Guerfi 等^[24]采用干式磁选去除硅泥中的金属杂质, 除杂效率可以达到 96%。Tsai 等^[25]在 0.44 T 场强下对硅泥进行 5 次除磁处理后, Fe 的去除率可以达到 98%。然而, 硅泥容易发生团聚现象, 这使杂质去除变得困难, 因此 Liu 等^[26]通过调节溶液 pH 来改变材料的表面电势, 当 pH=13 时, 材料颗粒之间的静电排斥力最大, 再经过湿法磁选处理后可以去除 90% 的 Fe 杂质。

硅泥纯化的实际生产操作中, 通常采取磁选加酸洗的组合方式来高效去除金属杂质。酸洗流程如图 2(b) 所示, 将硅泥经过酸洗、抽滤以及干燥后可以得到纯化硅泥^[27]。国内外学者对硅泥中金属杂质的浸出机制进行了广泛研究。Yang 等^[28]用 Avrami 方程阐明了盐酸浸出 Al 的动力学机制, 发现初期的反应速率最大, 随着时间推移, 反应速率逐渐降低。同时还发现无限升高反应温度并不能显著提升 Al 的溶解效率。Wang 等^[29]探讨了氢氟酸浸出 Fe 的机理, 发现在 25 °C 的环境下, 酸洗 1 h 后反应趋于稳定。Kong 等^[30]利用浓度为 12% 的硫酸在 60 °C 的条件下去除硅泥中的 Fe 杂质, 去除率达到 94.34%。

然而王宇等^[31]发现酸洗时溶液浓度并非越高越好,酸洗溶液浓度过高会钝化表面材料,不能有效地去除硅泥中的杂质。

研究人员还发现金属杂质的去除率与 SiO_2 层厚度之间存在强烈的负相关。金属杂质会在 SiO_2 层内富集,因此需要先去除 SiO_2 层才能有效去除金属杂质^[32]。单一酸洗法难以将杂质处理干净,所以多元酸洗被广泛使用。Yang等^[33]使用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氟酸混合溶液处理硅泥,氢氟酸可以破除 SiO_2 层,使得杂质总去除率达到99.28%。Wu等^[34]则利用HPM清洁剂(16 mL盐酸、16 mL过氧化氢和96 mL去离子水的混合溶液),在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下处理2 h来清洗硅泥,过氧化氢能够氧化材料表面,使其亲水进而去除杂质。同时,材料的分散状态也在一定程度上影响杂质的去除效果。Hou等^[35]采用微波辅助法提高硅泥的分散性,使用盐酸酸洗后硅纯度从98.70%提高至99.57%。而Wang等^[36]则通过超声和多步混合酸洗法,分别利用质量分数为10%的氢氟酸溶液、氨水、过氧化氢、盐酸进行清洗。经过这些复杂的操作后,金属杂质的总质量分数从 $100.36\text{ }\mu\text{g/g}$ 降低至 $32.75\text{ }\mu\text{g/g}$ 。其中,氨水具有络合溶解作用,盐酸和氢氟酸在强氧化和高络合性溶液体系中对金属离子去除能力更强。酸洗法由于成本低、操作简单且酸洗后的材料便于后续应用,在实际生产中使用较广。

硅泥中非金属杂质主要来自切割工序中的冷却液,大部分是以聚乙二醇、乙二醇等为主的复合有机溶剂,在除水干燥后以包覆层的形式存在于硅颗粒表面。这些有机包覆层不仅阻碍电子和离子传输,而且不利于金属杂质的去除。液-液萃取和热处理是典型的有机包覆层处理方式。Wagner等^[37]利用丙酮

的溶解萃取原理去除硅泥中的聚乙二醇,但是液-液萃取法处理能力有限,直接高温热处理效果更显著。硅泥经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 空烧3 h后,残余碳的含量可以降低至0.4%^[38]。考虑到硅颗粒会在空气、高温下氧化,Vazquez-Pufleau等^[39]将硅泥雾化后,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下保温6 s便可将硅泥中聚乙二醇的含量降低至检测水平以下,这是因为雾化后的硅泥更加分散,所以可以在极短时间内去除聚乙二醇,有效避免了高温带来的硅氧化问题。

硅泥中另外一种非金属杂质是 SiO_2 ,一定厚度且致密的氧化层能够保护硅材料不被进一步氧化,提升硅负极的稳定性,但是硅泥中的 SiO_2 层往往过厚,且不均匀,不仅阻碍金属杂质的去除,而且其导电性极差,大大降低了材料性能。Yang等^[40]通过镁热还原工艺将硅泥与镁粉在 $1060\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应2 h得到硅和氧化镁,再酸洗去除氧化镁,最终脱氧率为93%,硅的回收率为88%,该方法有效提高了硅的回收率,避免了硅的浪费。孙海鸥等^[41]则利用碳酸钠和碳酸钾混合熔融盐处理硅泥,表面的 SiO_2 与熔融盐反应形成碳层和水溶性硅酸盐层,水洗后形成核壳结构,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环300圈后,容量保持在 $1050\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Wang等^[42]另辟蹊径,引入 NH_4F 去除硅泥中的 SiO_2 ,如图2(c)所示,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时 NH_4F 和 SiO_2 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,温度继续上升, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 分解,硅泥表面生成纳米孔。该方法处理后硅泥的氧含量下降3.67%。纯化后的硅泥在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环200圈后容量保持率为74%,而使用氢氟酸纯化的硅泥在相同条件下容量保持率仅有25%。该方法避免了高温处理和直接酸洗,工序简单,成本较低,但是尾气处理是其工艺难点。

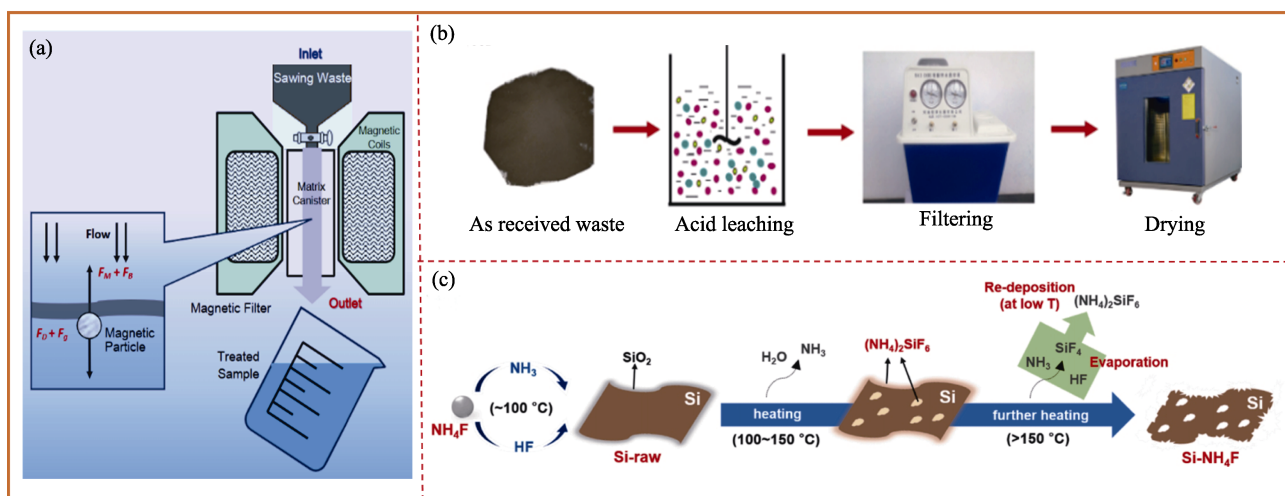


图2 硅泥中杂质的去除方式示意图

Fig. 2 Schematic diagram of removing impurities in silicon sludge

(a) Magnetic separation equipment and schematic diagram of main forces exerted on a magnetic particle^[24]; (b) Flow scheme of acid pickling^[27]; (c) Reaction mechanism of removal of SiO_2 through heat treatment of silicon sludge with NH_4F ^[42]

综上所述,为获得纯净的、电化学性能较好的硅负极材料,硅泥中的金属杂质和非金属杂质均需要经过纯化去除。在实际操作中先对其干法磁选,再用有机溶剂/多元酸/功能剂的复合溶剂清洗,然后再次湿法磁选,最后可以获得理想的纯化硅泥。

2 纯化后硅泥的使用及改性

2.1 纯化硅泥的电化学性能

经过多种方式纯化后的硅泥仍不能直接用于锂离子电池负极材料,如表 1 所示,纯化后的硅泥容量保持率低,循环稳定性极差^[43-45]。这主要归因于硅泥的颗粒尺寸跨度大,主要分布在 0.16~9.12 μm 之间^[13],二维片状结构颗粒的 D_{50} 为 0.66 μm ,过大且不均匀的硅颗粒在充放电过程中会导致硅负极材料体积膨胀而破碎粉化,导电性急速衰减,从而使容量急剧降低。

为了利用好这种低成本硅源,必须在纯化后对其进行改性处理,以获得稳定的电化学性能。为此,科研人员开展了大量研究,比如将硅泥纳米化^[46-48],元素掺杂改性^[49],硅泥表面改性^[50]以及制备硅/碳复合材料等^[51-53],以期提升硅泥的电化学性能。

2.2 硅泥的纳米化

硅纳米化能够有效缓解硅在锂化过程中巨大的体积膨胀-收缩带来的粉化现象^[54-55]。纳米硅包括零维硅颗粒、一维硅纳米管、二维硅纳米片和三维多孔硅,只要其中两个维度及以上小于 150 nm,硅在锂化过程中的应力集中就会减小,从而有效缓解膨胀粉化现象,降低电极断裂风险^[56]。因此,将微米级二维片状结构的硅泥制备成纳米尺度的硅是纯化硅泥应用中的首要工作。硅泥的纳米化技术包括研磨法、刻蚀法、电热冲击法以及合金-脱合金法等^[57-58]。

研磨法根据研磨介质大小主要分为普通球磨法、搅拌球磨法和砂磨法三种。其中普通球磨法是借助 5~30 mm 磨球的重力势能对材料进行破碎,

所得颗粒尺寸较大;搅拌球磨法通过搅拌轴将动能传递给 1~5 mm 研磨球,实现物料细碎,所得颗粒尺寸较小;砂磨法由分散盘将动能传递给 1 mm 以下的研磨介质,物料与磨介接触概率大大提高,所以制备的材料粒径最小。需要说明的是,前者一般是干式制备,后两者一般是在液体中进行制备,所以后者需要进行固液分离等操作。Zhang 等^[59]利用普通球磨法制备了硅纳米片(图 3(a)),在 0.1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下首次放电比容量为 2196 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 100 圈后容量仍有 1480 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 67.3%。Zhang 等^[60]在 2300 r/min 高转速下砂磨硅泥 1 h 制备得到硅纳米片,在 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,循环 200 圈后还有 1488 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。Kasukabe 等^[61]在异丙醇体系中通过搅拌球磨制得厚度在 15~17 nm 之间的硅纳米片(图 3(b)),该材料在 1200 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 容量限制下循环 800 圈后容量保持率大于 99%。

刻蚀法通常分为干法刻蚀和湿法刻蚀,等离子体刻蚀是最常用的干法刻蚀。Jin 等^[62]通过电弧热等离子体将硅泥纳米化,从图 3(c)可以看出纳米硅粒径在 20~150 nm 之间,且颗粒没有出现团聚现象,0.4 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的首次放电比容量为 2167 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 100 圈后容量为 1500 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。李绍元等^[63]利用等离子法将银盐、碳以及硅泥复合纳米化,制备出纳米多孔硅/碳/银复合材料,在 2.4 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 50 圈后容量为 1250 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。原始硅泥作为负极循环 20 圈后容量低于 500 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对比可以看出加入银和碳可以提高电极材料的电导率和循环稳定性。

相对于设备系统复杂昂贵、低产率和高能耗物理法的干法刻蚀,湿法刻蚀因低成本的化学溶剂刻蚀得到广泛应用。如图 3(d)所示,Wang 等^[64]用氢氟酸刻蚀硅泥,加入硝酸银促进硅与氢氟酸反应生成氟硅酸(H_2SiF_6)和其他挥发性副产物,而 Ag^+ 被还原为 Ag 颗粒,与硅纳米线形成复合材料,再引入石墨、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)形成 pSi/Ag/C/G 多级复合材料。如图 3(e)所示,该 pSi/Ag/C/G 复合材料的比表面积为 208.264 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,而硅泥的比表面积仅为 22.051 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 0.5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 pSi/Ag/C/G 的首次放电比容量为 2353 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,ICE 为 83%,在 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 200 圈后容量为 972 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,显著优于纯化后的硅泥(在 0.5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 20 圈后,容量不到 20 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。Zhang 等^[65]使用类似的原理,将银盐换为成本更低、刻蚀速率较快的铜盐辅助刻蚀,刻蚀后的硅泥再与石墨和碳纳米管复合,在 0.2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,循环 100 圈后容量为 1750 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 64%。但湿法刻蚀需要控制氢氟酸的使用以及避免银/铜颗粒的氧化。

表 1 纯化硅泥电极的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of purified silicon sludge

Current density/ ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	First discharge capacity/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cycle number	Capacity retention/%	Ref.
0.8	1022.9	15	9.77	[10]
0.05	3100	20	12.5	[43]
0.2	3031.6	100	1.17	[44]
0.1	1082	20	1.85	[45]
0.1	2674.5	100	0.2	[36]

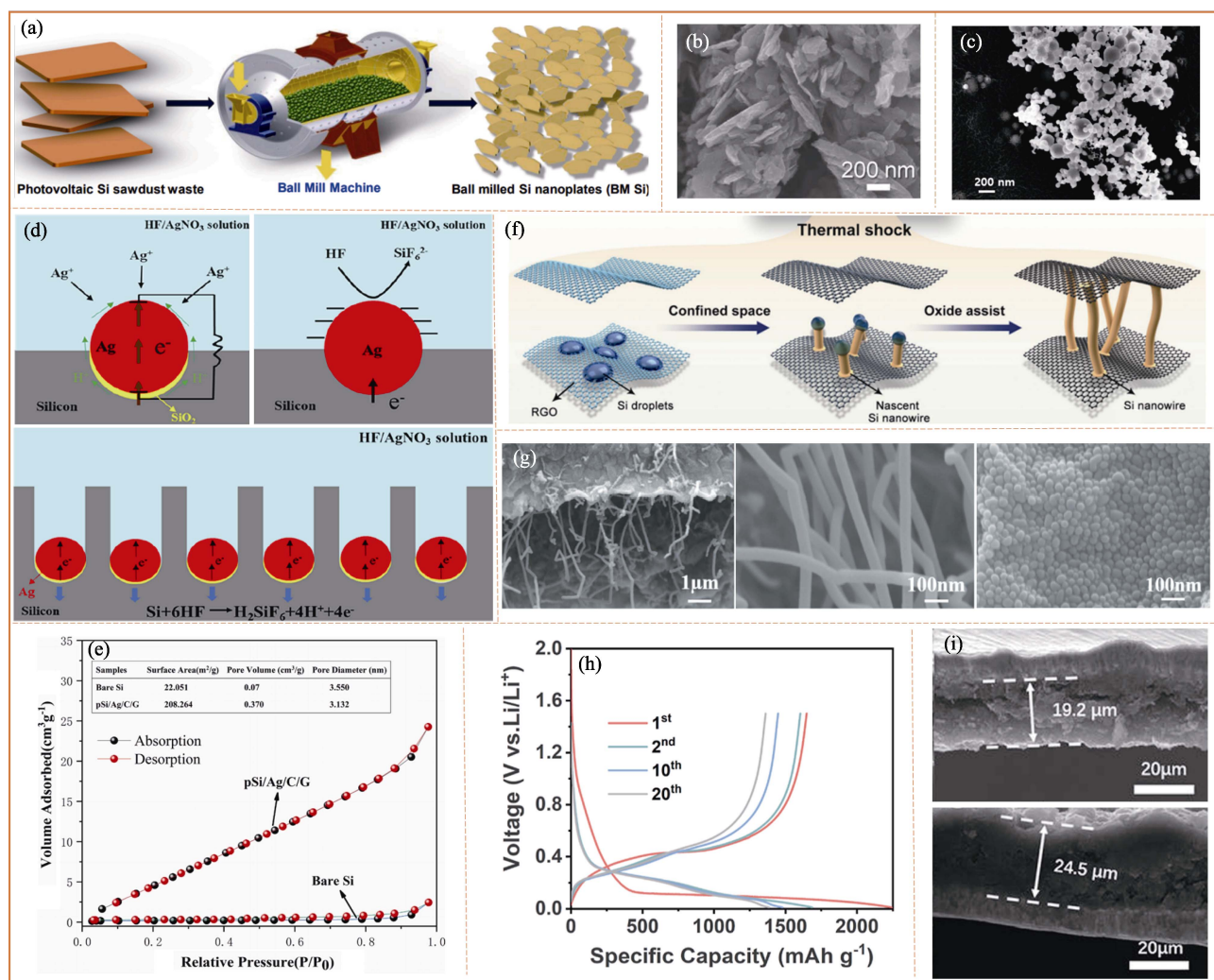


图 3 不同方法硅泥纳米化的原理和表征

Fig. 3 Principle and characterization of nano-sized silicon sludge by different methods

(a) Schematic diagram of preparing nano silicon by ball milling^[59]; (b) SEM image of nano silicon prepared by stirring ball milling^[61]; (c) SEM image of nano silicon prepared by transferred arc thermal plasma^[62]; (d) Schematic diagram and (e) nitrogen adsorption-desorption isotherm of nano silicon by silver-assisted chemical etching^[64]; (f) Schematic diagram and (g) SEM images of nano silicon by electrothermal shock method^[66]; Nano silicon prepared by calcine dealloying: (h) charge-discharge curves and (i) SEM images of cross section for the working electrodes in the fresh and during initial lithiation process^[67]

电热冲击法是利用碳材料的电热性质, 通过控制电压和电流, 实现快速加热和淬冷的工艺。该工艺由于可以提供大梯度热场, 可原位生成纳米材料和具有效率高的优点而受到关注。如图 3(f)所示, Lu 等^[66]将硅泥超声分散在氧化石墨烯(RGO)溶液中, 抽滤、干燥后以 RGO 为碳电极进行电热冲击(直流电流从 0 到 50 A, 持续时间 ≈ 10 ms)。在强直流电下, 体系温度率先达到硅的熔点, 形成由高熔点氧化硅层包裹的液滴。硅原子在大倾角热场中扩散生长, 直到长成的硅纳米线与对面的 RGO 片接触形成硅碳复合材料。该硅碳复合材料由硅纳米线、硅颗粒及氧化石墨烯组成, 得到的硅纳米线的最小直径为 20 nm, 薄膜上的硅纳米颗粒大小在 30~50 nm (图 3(g))。该复合电极在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 500 圈后容

量为 $2381.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出优异的柔韧性、电荷传输能力和长周期稳定性。

合金-脱合金法是先对材料进行合金化, 再通过煅烧或电解完成脱合金得到纳米多孔硅, 该方法具有形貌继承性好、反应效率高以及制备成本低的优点。Chen 等^[67]采用镁热还原法制备 Mg_2Si 中间体, 然后在高温下 CO_2 与 Mg_2Si 反应生成氧化镁、纳米硅和碳, 采用酸洗去除氧化镁后制备出多孔硅碳复合材料, 在 600°C 条件下脱合金 4 h 得到的多孔硅碳复合材料比表面积为 $285.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 粒径大小为 30 nm。该材料首次放电比容量为 $2243 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 3(h)), ICE 为 73.4%, 该多孔硅在首次锂化后膨胀率为 27.6%(图 3(i)), 远小于理论膨胀率。然而该反应为放热反应, 因此高温制备过程中硅颗粒容易

产生烧结现象。所以 Ma 等^[68]在 500 °C 的 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ 熔盐中制备 Mg_2Si , 并利用镁和硅之间形成的原电池进行电解, 制备得到的多孔硅比表面积为 $312.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 远超过硅泥原料($19.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。通过热解碳包覆得到的硅碳复合材料在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 1000 圈后容量为 $1080.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 83.7%; 相比之下, 硅泥在 $0.6 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 200 圈后容量降至 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。但电解合金成本和操作难度更高, 且生产效率低, 不适合大规模生产。

上述四种纳米化的方法中, 研磨法由于成本较低而应用广泛, 其次合金-脱合金法是制备多孔纳米硅的较好方式, 刻蚀法和电热冲击法由于设备昂贵或者步骤繁琐, 目前尚未广泛应用。

2.3 硅泥的掺杂改性

硅掺杂是指在硅材料中引入其他元素或化合物, 调控硅材料电导率, 进而改善其电化学性能和循环稳定性。常见的掺杂元素有氮、磷、硼以及一些金属元素。一般在硅表面构建碳层来提高其导电性和稳定性, 所以对于硅表面的碳掺杂也归到此处。常见的掺杂方式主要有两种: 1) 元素直接掺杂硅; 2) 元素掺杂碳再与硅复合。

元素直接掺杂硅会提高硅的本征载流子浓度, 从而改善导电性。洪捐^[69]采用乙醇与盐酸的混合溶液溶解氧化镓制备掺杂剂, 与硅泥球磨后在 600 °C 下

扩散得到镓掺杂的纳米硅材料, 在 2000 圈循环后容量保持在 $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 容量保持率在 80% 以上。但是硅熔点高, 原子间作用力强, 一般使用高昂的离子注入法或者昂贵的镓对其掺杂, 因此并不适用于锂离子电池领域。

掺杂硅表面的碳层较为容易和可行, 有利于 Li^+ 快速传输和抑制电化学反应极化。Wu 等^[34]采用气相沉积将 PVP 制成氮掺杂碳, 然后与硅复合制备氮掺杂碳/硅复合材料, 该材料在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下首次放电比容量约为 $3353 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, ICE 为 83.5%。如图 4(a) 所示, Wang 等^[70]使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)处理硅泥, 然后将其分散在含有 2-甲基咪唑的甲醇溶液后, 与含有六水合硝酸钴的 N,N -二甲基甲酰胺溶液混合进行水热反应, 碳化后得到 Si@NC-ZIF 复合材料。如图 4(b) 所示, Si@NC-ZIF 复合材料在 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 100 圈后容量为 $1623.05 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 86.29%, 远高于硅泥性能。这归因于多孔氮掺杂的碳不仅缓解了硅在锂化过程中的体积膨胀, 而且大幅提高了材料的导电性(图 4(c))。Ma 等^[16]利用聚多巴胺为碳源也得到氮掺杂碳/硅复合材料, 在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 200 圈后容量为 $1139 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

对硅和碳共掺杂可以进一步提升复合材料的性能。如图 4(d) 所示, Wu 等^[71]将石墨烯、硼酸和硅泥进行一步高能球磨后再煅烧, 制备了硼掺杂的硅/石墨烯复合材料(BG-3)。结果发现, 硼掺杂硅后再与石墨

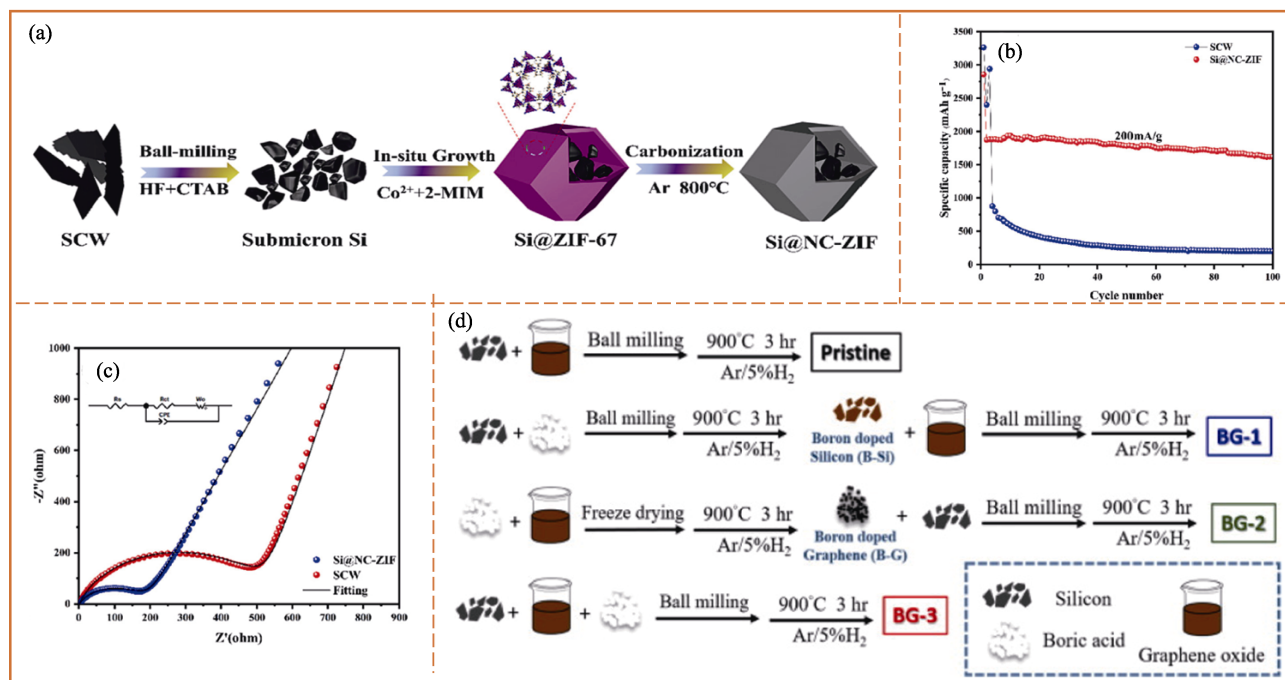


图 4 硅泥的掺杂改性制备示意图及电化学性能

Fig. 4 Preparative schematic diagram and electrochemical performance of doping modified silicon sludge
(a) Schematic diagram of the synthesis of Si@NC-ZIF composites^[70]; (b) Cycling performance and (c) electrochemical impedance spectra of Si@NC-ZIF composites and silicon sludge^[70]; (d) Flow scheme of silicon graphene composites prepared by boron doping^[71]

烯复合(BG-1)和硼掺杂石墨烯后再与硅复合(BG-2)的电化学性能均不如BG-3。其中,BG-3的首次放电比容量为 $2892\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过100圈循环后容量保持在 $1100\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (BG-1为2495和 $900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,BG-2为1808和 $750\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。一步球磨法使硼共掺杂硅和碳,大幅提高了材料的离子传输和电子传导能力。

2.4 硅泥的表面改性

硅负极材料的失效机制与硅和电解液的反应、SEI膜反复生成与碎裂有直接关联,因此对硅进行表面改性是硅负极应用中不可或缺的一环。一般硅泥的表面改性集中在以下三个方向:1)构建合适的表面惰性层,抑制与黏结剂中水和电解液的反应;2)构建合适的导电层,既避免与水、电解液的反应,又提高材料的导电性;3)引入合适的官能团,增强与黏结剂的作用,缓解硅的体积膨胀。

由于长时间与切削液接触,硅泥表面天然形成了 SiO_2 惰性层,但呈现不完整、不均匀的分布特性,同时层中还夹杂部分金属杂质。因此,对于硅泥表面的 SiO_2 层需要控制性减薄或直接去除后再生。Hu等^[72]先采用盐酸和高温处理去除硅泥中的金属杂质和聚乙二醇,然后采用不同浓度的氢氟酸对纯化硅泥表面的氧化层厚度进行调控,氢氟酸可以同时去除硅泥中剩余的金属杂质(图5(a)中 $\text{SCNS@SiO}_2\text{-X}$,X代表氢氟酸浓度)。其中 $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氟酸刻蚀得到的 $\text{SCNS@SiO}_2\text{-2.5}$ 硅负极表现出最佳的电化学性能(图5(a)),这是由于 $\text{SCNS@SiO}_2\text{-2.5}$ 材料表面具有1 nm厚且均匀的 SiO_2 层(图5(b)),该厚度的 SiO_2 层在锂化过程中会转变为极具韧性的 Li_xSiO_y 层来消除应力和缓解应变,因此材料表现出优异的循环稳定性。该材料在 $0.8\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环200圈后的容量为 $1583.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环200圈后的膨胀率仅为38.9%(图5(c))。但氢氟酸刻蚀浓度过高会导致氧化层太薄,无法在锂化过程中缓解硅的膨胀(图5(a)中的 $\text{SCNS@SiO}_2\text{-10}$ 材料);氢氟酸刻蚀浓度过低会导致刻蚀氧化层不彻底,在充放电过程中阻碍 Li^+ 传输,导致容量降低(图5(a)中的 $\text{SCNS@SiO}_2\text{-0.5}$ 材料)。该方法存在氧化层厚度难以准确调控以及需要使用高腐蚀性的氢氟酸等问题,因此需要进一步验证其工业可行性。

硅泥表面的导电层一般先通过活性剂在硅表面引入基团,再引入碳源进行热解包覆后获得均匀的碳包覆结构。Liu等^[73]首先用CTAB使硅泥表面带有正电荷,然后将氢氧化钾处理后带负电荷的木质素与带正电荷的硅泥混合,两者由于静电作用相互

吸引,再利用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸析出硅/木质素前驱体,最后碳化得到硅碳复合材料。该复合材料首次放电比容量为 $1384.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环200圈后容量为 $584.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环稳定性优于硅泥(图5(d))。Yu等^[45]采用聚二烯丙二甲基氯化铵对硅泥表面进行阳离子化改性,然后与壳聚糖/乙酸碳源溶液混合均匀,加入石墨后进行水热反应,最后高温碳化得到碳包覆的纳米硅材料,在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环400圈后容量为 $741\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率高达98.8%。Pham等^[74]用表面活性剂聚乙二醇单辛基苯基醚对硅泥表面进行疏水化处理,再与石墨烯进行自组装,之后通过冷冻干燥,高温还原制备出硅/氧化石墨烯复合材料。该材料在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环50圈后容量为 $1207\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而未表面改性的硅/氧化石墨烯复合材料循环50圈后容量低于 $400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Shi等^[75]将硅泥、碳纳米管(CNTs)和硅烷偶联剂kh550超声混合均匀,然后利用过硫酸铵引发剂将甲基丙烯酸甲酯聚合形成聚甲基丙烯酸甲酯包裹的 Si/CNTs 材料,碳化后得到硅碳复合材料。在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下复合材料的首次放电比容量为 $3732.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,ICE为78.2%,循环200圈后容量为 $1024.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Liang等^[76]先将硅泥和聚丙烯酸(PAA)进行脱水缩合反应,再加入硅烷偶联剂3-(2-(2-氨基乙基氨基)丙基)三甲氧基硅烷(DAMO),DAMO表面氨基以及亚氨基会与PAA上的羧基反应,形成交联网络,经高温碳化后得到具有交联网络结构的硅碳复合材料。图5(e)红外光谱图中, Si@DAMO 曲线上 1555 cm^{-1} 处出现的 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 吸收峰,证明PAA与DAMO形成交联网络。该复合材料在 $0.42\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环200圈后容量为 $1970.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为85.9%。

上述两种措施均是基于硅泥材料本身的改性,而在硅表面引入官能团,与黏结剂生成共价键,从而提高硅与黏结剂的交联强度,是基于硅负极材料的原位改性策略。Jiang等^[77]使用过氧化氢在硅泥表面引入羟基,随后与缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷发生水解缩合反应,引入环氧基团(图5(f))。环氧基团可以与PAA上的羧基反应形成共价键,从而增强结合力。从图5(g)中可以看出,硅泥表面带有甲基、羟基及环氧等基团的效果不同,带有环氧基团的硅泥(epoxy-SiNPs)的首次放电比容量为 $2294\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环100圈后容量大于 $2000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,优于另外两者。

硅泥表面改性的前两种策略常与第三种策略组合使用,这样能够更加有效地抑制硅负极体积膨胀,增强循环性能^[78]。Zhang等^[10]用硫酸和过氧化氢的混合溶液氧化纯化硅泥表面,生成3.5 nm厚度均匀

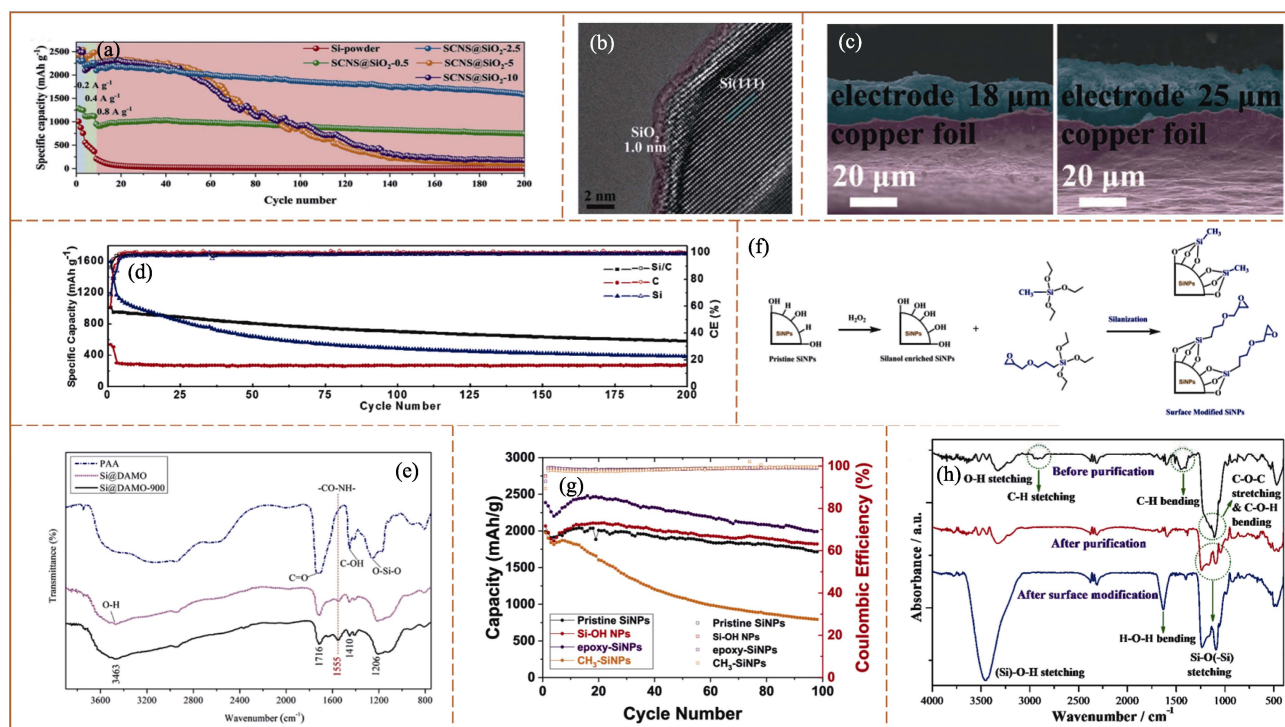


图 5 硅泥表面改性原理及表征

Fig. 5 Principle and characterization of surface modification of silicon sludge

(a) Cycling performance of silicon sludge with different etching concentrations of hydrofluoric acid^[72]; SCNS@SiO₂-2.5 composites; (b) transmission electron microscope image and (c) cross sectional SEM images of the electrodes before and after 200 cycles^[72]; (d) Cycling performance of silicon carbon composites prepared by lignin and silicon sludge^[73]; (e) Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of silicon sludge surface before and after DAMO modification^[76]; (f) Schematic diagram of two-step introduction of epoxy functional groups^[77]; (g) Cycling performance of silicon anode with different surface groups^[77]; (h) FT-IR spectra of silicon sludge surface before and after SiO_x films modification^[10]

的 SiO_x 薄膜。图 5(h)中出现的 3450 cm⁻¹ 处硅羟基强吸收峰证明成功引入了 SiO_x 薄膜, 该材料在 0.84 A·g⁻¹ 下循环 200 圈后容量为 2638.5 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 93.7%。SiO_x 薄膜不仅可以抑制硅与电解液的副反应, 还增加了硅泥表面羟基含量, 与 PAA 黏结剂上的羧基反应后产生更强的黏结力, 有效缓解了硅的体积膨胀。

2.5 硅泥的复合改性

将硅与碳复合是目前使用最广泛的改善硅负极循环稳定性的手段之一。硅碳复合材料改性的目的是引入导电性高但容量低的碳, 为容量高但导电性差、膨胀显著的活性硅材料提供稳固的机械支撑和保护, 从而缓解体积膨胀带来的机械应力, 同时为 Li⁺ 和电子提供快速传输通道, 稳定硅负极和电解质之间的界面^[79]。

物理混合改性后的硅颗粒和碳是硅碳复合最简单的方法, 一般是将硅颗粒均匀地掺混在石墨基体中。Jin 等^[62]将硅泥与经等离子法制备的纳米硅、不同添加量的石墨在球磨机中混合, 发现加入 85% 石墨的硅碳复合材料表现出良好的循环稳定性, 在 0.4 A·g⁻¹ 下循环 100 圈后容量保持率为 80%。然而掺混容易导致硅分布不均匀, 局部膨胀过大,

性能衰减较快。

针对掺混的缺点, 加入沥青等黏结剂能够获得一定结构强度的硅碳复合材料。Lu 等^[80]使用球磨机将硅泥与片状石墨混合均匀, 然后将其分散在沥青溶液中, 碳化后最终制备出多级 Si/FG/C 复合材料。该材料在 0.84 A·g⁻¹ 下循环 200 圈后容量保持率为 82%, 优于未加入石墨的负极材料。Wang 等^[36]将不同添加量的沥青和纯化硅泥分散在四氢呋喃中, 蒸干溶剂后再高温碳化得到硅碳复合材料。当硅泥与沥青质量比为 1 : 6 时, 复合材料的电化学性能最好, 在 0.1 A·g⁻¹ 下 ICE 为 82.83%, 循环 100 圈后容量为 317.7 mAh·g⁻¹。

将硅、碳和黏结剂进一步通过喷雾造粒制成二次球体, 能够有效缓解锂化过程中的体积膨胀, 同时可以提高材料的振实密度。Duan 等^[81]将 PVP 和蔗糖溶解后, 再加入硅泥和鳞片石墨球磨均匀, 通过喷雾干燥、高温碳化后得到 Si/G/C 复合材料。该复合材料在 0.1 A·g⁻¹ 下的初始放电容量高达 1886 mAh·g⁻¹, ICE 为 90.18%, 而不加入鳞片石墨的材料为 1500 mAh·g⁻¹ 和 83% 左右, 表明加入鳞片石墨可以有效提高复合材料的导电性。Yang 等^[11]将硅泥和不同含量的木质素碳源分散在 PVP 溶液中后进行喷雾造粒, 碳化后得到球形硅碳复合材料。含有 50%

木质素的 Si/C-5:5 复合材料的振实密度最高($0.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 100 圈后容量为 $843\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 优于木质素含量低的复合材料, 这是由于过少的木质素碳化后不能对硅表面形成完整的包覆层。

图 6 展示了将硅泥制备为硅基负极的方法, 概括了四种改性策略的方向。表 2 列出了采用不同改性策略制备的硅基负极的电化学性能。可以看出, 硅泥必须经过纯化才能够使用, 再经过改性和碳复合

后才能用作硅碳负极材料。其中为了缓解体积膨胀, 需要将其纳米化和构建官能团-黏结剂体系; 为了提高材料的界面稳定性, 需要进行表面层构建; 为了提高导电性需要进行掺杂和碳包覆。硅泥的纯化、晶粒大小形貌、分散状态和表面状态在加工改性及电化学反应过程中相互关联, 因此常采用多种策略来设计多级结构复合材料, 以获得较好的电化学性能。

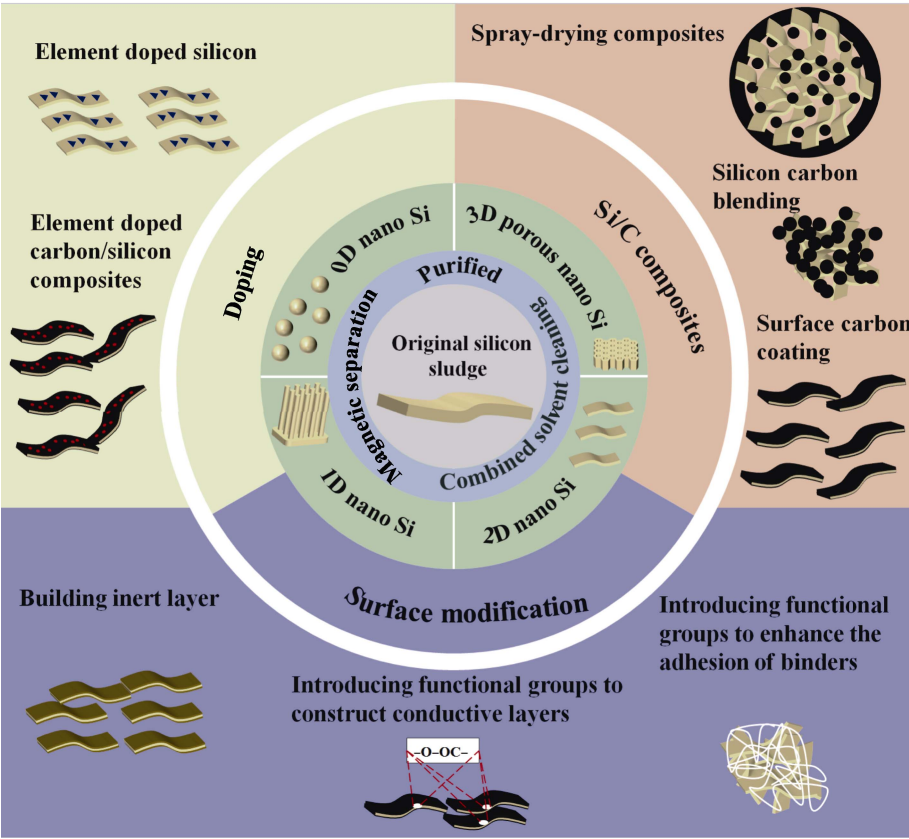


图 6 硅泥制备硅基复合材料概览

Fig. 6 Schematic diagram of preparation for silicon-based composites from silicon sludge

表 2 不同改性方法制备的硅基负极电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of silicon-based anode prepared by different modification methods				
Modification method	Current density/($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cycle number	Discharge capacity/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref.
Nano silicon	0.1	100	1480	[59]
N-doped carbon/silicon	1	200	1139	[16]
S-doped carbon/silicon	0.5	700	686.6	[82]
Integrated electrode material	1	250	1447	[83]
Silicon/graphite/carbon composite	0.1	400	741	[45]
Porous carbon/silicon composite	0.2	200	1527	[84]
Silicon/graphene composite	0.2	300	1656	[85]
Si/C core-shell structure	0.42	200	1788.9	[86]
Si/CNTs/C core-shell structure	0.84	300	720	[87]
Si@void@C hollow structure	1	300	1164.4	[88]
Si@SiO _x /Ag composite material	0.5	200	1000	[89]
pSi/Ag/C/G composite material	1	200	972	[64]
Si/TiSi ₂ /G@C composite material	0.8	120	943.8	[90]

3 结束语

作为硅基负极材料的原料, 硅泥的主要问题包括: 1) 原始硅泥中杂质较多, 成分复杂, 金属杂质影响电池的安全性能, 非金属杂质影响电池的性能; 2) 原始硅泥中的硅颗粒是微米级片状结构, 晶粒尺寸较大, 在锂化和脱锂时巨大的体积膨胀导致电池性能急剧衰退; 3) 硅的导电性能差, 电子/离子传输速率慢, 倍率性能差; 4) 硅的稳定性不高, 易被氧化, 易与电解液反应。前两者是硅泥的特性, 后两者是所有硅材料的共性问题。

因此, 选择硅泥作为原材料, 首先需要对其纯化处理以去除各种杂质, 达到电池使用的要求, 其次应针对其特性做多级结构设计, 最后从不同尺度侧重性地解决硅材料的相应问题。例如, 在硅原材料尺度上进行纳米化和掺杂, 缓解其体积膨胀和增强导电性; 在硅表面构建不同功能层以达到稳定化、高导电性或强黏结交联能力; 与各种碳复合提高循环稳定性和真正实用化。硅泥的纯化和复合改性并非完全独立, 可以通过流程设计一举多得, 这也是未来发展的趋势。

为进一步推动硅泥作为硅基负极的应用进程, 未来可以从以下几个方面深入研究: 1) 加强对硅泥原材料的质量管控, 如对硅泥进行压滤前可以增加湿法除磁过程, 大幅度降低硅泥中磁性物质含量, 或在硅泥除水过程中进行高温氮气处理, 直接去除硅泥中的有机物, 抑制硅的氧化; 2) 现有的改性复合手段大部分基于传统砂磨法制备的纳米硅, 很多方法忽略和破坏了二维片状硅泥的本征特性, 需要针对性开发和设计, 如将其制备成更薄的硅薄膜或硅烯; 3) 二维片状结构的硅负极具有较好的倍率性能, 可以加强在高功率电池和固态电池体系中的应用和开发; 4) 针对其复合改性, 可以考虑将硅泥与电解液、集流体等做成一体化电极, 形成装配式负极结构; 5) 在应用硅泥时还应充分考虑硅泥的膨胀特性、含氧量与性能的关系以及失效碎裂等机理问题。硅泥是一种极具潜力且低价易行的商业化硅基负极原料, 希望本综述在为硅泥的应用和开发提供参考的同时能激发科研界和工业界对硅泥的共同研究兴趣, 推动高能量密度锂离子电池的快速发展。

参考文献:

- [1] KIM T, SONG W T, SON D Y, *et al.* Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(7): 2942.
- [2] LI J Y, XU Q, LI G, *et al.* Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, **1**(9): 1691.
- [3] ZHANG Y X, WU B R, MU G, *et al.* Recent progress and perspectives on silicon anode: synthesis and prelithiation for LIBs energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **64**: 615.
- [4] DEVIC T, LESTRIEZ B, ROUÉ L. Silicon electrodes for Li-ion batteries. Addressing the challenges through coordination chemistry. *ACS Energy Letters*, 2019, **4**(2): 550.
- [5] GUO J P, DONG D Q, WANG J, *et al.* Silicon-based lithium ion battery systems: state of the art from half and full cell viewpoint. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(34): 2102546.
- [6] MA J Y, SUNG J, LEE Y, *et al.* Strategic pore architecture for accommodating volume change from high Si content in lithium-ion battery anodes. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(6): 1903400.
- [7] XIA M T, CHEN B J, GU F, *et al.* $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets as a robust and conductive tight on Si anodes significantly enhance electrochemical lithium storage performance. *ACS Nano*, 2020, **14**(4): 5111.
- [8] WU F X, MAIER J, YU Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(5): 1569.
- [9] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, *et al.* Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1522.
- [10] ZHANG L Y, ZHANG L, ZHANG J, *et al.* Robust polymeric coating enables the stable operation of silicon micro-plate anodes recovered from photovoltaic industry waste for high-performance Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(30): 15432.
- [11] YANG X F, CHEN X F, QIU J Y, *et al.* Controllable synthesis of silicon/carbon hollow microspheres using renewable sources for high energy lithium-ion battery. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, **296**: 121968.
- [12] JANG H D, KIM H, CHANG H, *et al.* Aerosol-assisted extraction of silicon nanoparticles from wafer slicing waste for lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 9431.
- [13] CHEN G, LI Y, SHENG W, *et al.* Al_2O_3 and CaO as sintering aids: a strategy to remove impurity boron and SiO_2 surface-layer of diamond wire saw silicon waste. *Separation and Purification Technology*, 2021, **270**: 118823.
- [14] DROUCHE N, CUELLAR P, KERKAR F, *et al.* Recovery of solar grade silicon from kerf loss slurry waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **32**: 936.
- [15] LIU R P, XIANG D P. Recycling photovoltaic silicon waste for fabricating porous mullite ceramics by low-temperature reaction sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(12): 5957.
- [16] MA Y C, HUANG A M, LI Y, *et al.* Simple preparation of Si/N-doped carbon anodes from photovoltaic industry waste for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **890**: 161792.
- [17] 楼平, 管敏渊, 彭蒙蒙, 等. 铁磁杂质对锂离子电池自放电和电化学性能的影响. *功能材料与器件学报*, 2021, **27**: 361.
- [18] 李路, 胡安生. 锂离子电池中金属及金属氧化物引发自放电的研究. *广东化工*, 2021, **48**: 23.
- [19] 郑留群, 万里鹏, 陈珠惠, 等. 杂质对锂离子电池自放电的影响. *电池*, 2022, **52**: 419.
- [20] LEI Y, QIU P, CHEN K, *et al.* Mechanism of ZrB_2 formation in Al-Si alloy and application in Si purification. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(15): 12990.
- [21] WEI K, YANG S, WAN X, *et al.* Review of silicon recovery and purification from saw silicon powder. *JOM*, 2020, **72**(7): 2633.
- [22] SHI J, SHENG L Q, LI J W, *et al.* Green synthesis of high-performance porous carbon coated silicon composite anode for lithium storage based on recycled silicon kerf waste. *Journal of*

- Alloys and Compounds*, 2022, **919**: 165854.
- [23] YANG F, YU W Z, WEN J L, *et al.* Oxygen removal and silicon recovery from polycrystalline silicon kerf loss by combining vacuum magnesium thermal reduction and hydrochloric acid leaching. *Journal of Environmental Management*, 2023, **338**: 117829.
- [24] BOUTOUCHENT-GUERFI N, BOUSSOURDI M A, LAMI A, *et al.* Dry magnetic separation on the recovery of metal fragments from kerf slurry waste produced during the manufacture of photovoltaic solar cells. *Silicon*, 2020, **13**(1): 149.
- [25] TSAI T H, WU Y F. Recovery of submicron-sized silicon-rich powder from silicon sawing waste for electrocatalyst of methanol electrooxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, **13**(7): 6880.
- [26] LIU S N, HUANG K, ZHU H M. Removal of Fe, B and P impurities by enhanced separation technique from silicon-rich powder of the multi-wire sawing slurry. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **299**: 276.
- [27] LIU Y, KONG J, ZHUANG Y X, *et al.* Recycling high purity silicon from solar grade silicon cutting slurry waste by carbothermic reduction in the electric arc furnace. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **224**: 709.
- [28] YANG S C, WEI K X, MA W H, *et al.* Kinetic mechanism of aluminum removal from diamond wire saw powder in HCl solution. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **368**: 1.
- [29] WANG K, TAN Y, LI P T, *et al.* Recycling Si waste cut from diamond wire into high performance porous Si@SiO₂/C anodes for Li-ion battery. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **407**: 124778.
- [30] KONG J, JIN X, LIU Y, *et al.* Study on the kinetics of iron removal from silicon diamond-wire saw cutting waste: comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods. *Separation and Purification Technology*, 2019, **221**: 261.
- [31] 王宇, 尹盛, 肖成章, 等. 硅材料湿法提纯理论分析及工艺优化. *太阳能学报*, 1995: 174.
- [32] YANG S C, WAN X H, WEI K X, *et al.* A new sustainable concept for silicon recovery from diamond wire saw silicon powder waste: source control and comprehensive conservation. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **358**: 131961.
- [33] YANG S C, WAN X H, WEI K X, *et al.* Occurrence state and dissolution mechanism of metallic impurities in diamond wire saw silicon powder. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**(33): 12577.
- [34] WU C Y, KUO P H, DUH J G. Reviving of silicon waste with N-doped carbon core-shell structure prepared by vapor deposition polymerization of polypyrrole applied in lithium-ion battery. *Surface and Coatings Technology*, 2021, **421**: 127418.
- [35] HOU S Y, TIE S N, JIANG M, *et al.* Microwave-assisted acid leaching for recovery of silicon from diamond-wire cutting waste slurry. *JOM*, 2020, **72**(7): 2656.
- [36] WANG K, XUE B, TAN Y, *et al.* Recycling of micron-sized Si powder waste from diamond wire cutting and its application in Li-ion battery anodes. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **239**: 117997.
- [37] WAGNER N P, TRON A, TOLCHARD J R, *et al.* Silicon anodes for lithium-ion batteries produced from recovered kerf powders. *Journal of Power Sources*, 2019, **414**: 486.
- [38] 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. *Waste Management*, 2019, **84**: 204.
- [39] VAZQUEZ-PUFLEAU M, CHADHA T S, YABLONSKY G, *et al.* Elimination of carbon contamination from silicon kerf using a furnace aerosol reactor methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(22): 5914.
- [40] YANG F, YU W Z, RAO Z T, *et al.* A new strategy for de-oxidation of diamond-wire sawing silicon waste via the synergistic effect of magnesium thermal reduction and hydrochloric acid leaching. *Journal of Environmental Management*, 2022, **317**: 115424.
- [41] 孙海鸥, 赵梅玉, 李晓平, 等. 一种熔盐法处理硅废料制备锂离子电池负极材料的方法: CN116387497B. 2023-07-28.
- [42] WANG S E, JANG I, KANG Y C, *et al.* Residual silica removal and nanopore generation on industrial waste silicon using ammonium fluoride and its application to lithium-ion battery anodes. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **419**: 129389.
- [43] HE Q, YU J, WANG Y H, *et al.* Silicon nanoparticles prepared from industrial wastes as high-performing anode materials for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 2018, **325**: 141.
- [44] YANG T Y, YANG G, TANG Y K, *et al.* Porous silicon from industrial waste engineered for superior stability lithium-ion battery anodes. *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, **23**: 209.
- [45] YU C L, TIAN X H, XIONG Z C, *et al.* High stability of sub-micro-sized silicon/carbon composites using recycling silicon waste for lithium-ion battery anode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **869**: 159124.
- [46] SU Y X, LV Y Y, HABIBIPOUR M R, *et al.* Dynamic stable interface between CNT and nanosilicon for robust anode with large capacity and high rate performance. *Energy Storage Materials*, 2023, **61**: 102892.
- [47] WU F, DONG Y, SU Y F, *et al.* Benchmarking the effect of particle size on silicon anode materials for lithium-ion batteries. *Small*, 2023, **19**(42): 2301301.
- [48] YAN Z, JIANG J, ZHANG Y, *et al.* Scalable and low-cost synthesis of porous silicon nanoparticles as high-performance lithium-ion battery anode. *Materials Today Nano*, 2022, **18**: 100175.
- [49] TANG F Q, TAN Y, JIANG T T, *et al.* Phosphorus-doped silicon nanoparticles as high performance LIB negative electrode. *Journal of Materials Science*, 2022, **57**(4): 2803.
- [50] DI F, ZHOU W M, YANG H M, *et al.* Surface modification and functional structure space design to improve the cycle stability of silicon based materials as anode of lithium ion batteries. *Coatings*, 2021, **11**(9): 1047.
- [51] CHAE S J, XU Y B, YI R, *et al.* A micrometer-sized silicon/carbon composite anode synthesized by impregnation of petroleum pitch in nanoporous silicon. *Advanced Materials*, 2021, **33**(40): 2103095.
- [52] SU H P, LI X R, LIU C W, *et al.* Scalable synthesis of micrometer-sized porous silicon/carbon composites for high-stability lithium-ion battery anodes. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **451**: 138394.
- [53] ZHANG W Y, SHI H F, WANG C D, *et al.* Synthesizing copper-doped silicon/carbon composite anode as cost-effective active materials for Li-ion batteries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, **179**: 111387.
- [54] YU Q, GE P P, LIU Z H, *et al.* Ultrafine SiO_x/C nanospheres and their pomegranate-like assemblies for high-performance lithium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(30): 14903.
- [55] MA T Y, YU X G, CHENG X L, *et al.* Confined solid electrolyte interphase growth space with solid polymer electrolyte in hollow structured silicon anode for Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(15): 13247.
- [56] KELLER C, DESRUES A, KARUPPIAH S, *et al.* Effect of size and shape on electrochemical performance of nano-silicon-based lithium battery. *Nanomaterials*, 2021, **11**(2): 307.
- [57] XU Z L, LIU X M, LUO Y S, *et al.* Nanosilicon anodes for high performance rechargeable batteries. *Progress in Materials Science*, 2017, **90**: 1.
- [58] HAN X, ZHANG Z Q, CHEN S Y, *et al.* Low temperature growth of graphitic carbon on porous silicon for high-capacity lithium

- energy storage. *Journal of Power Sources*, 2020, **463**: 228245.
- [59] ZHANG Y F, MA H Y, YU C M, *et al.* Si nanoplates prepared by ball milling photovoltaic silicon sawdust waste as lithium-ion batteries anode material. *Materials Letters*, 2023, **331**: 133469.
- [60] ZHANG S Y, XIE J, ZHANG P, *et al.* Low-cost and scalable preparation of nano-Si from photovoltaic waste silicon for high-performance Li-ion battery anode. *Functional Materials Letters*, 2021, **14**(6): 2151033.
- [61] KASUKABE T, NISHIHARA H, KIMURA K, *et al.* Beads-milling of waste Si sawdust into high-performance nanoflakes for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1): 42734.
- [62] JIN E M, KIM M S, KIM T Y, *et al.* Upcycling of silicon scrap collected from photovoltaic cell manufacturing process for lithium-ion batteries via transferred arc thermal plasma. *Energy*, 2023, **262**: 125447.
- [63] 李绍元, 张嘉昆, 马文会, 等. 等离子活化切割硅废料制备多孔硅/碳/纳米金属复合负极材料的方法: CN111785944B. 2023-04-28.
- [64] WANG L, XI F S, ZHANG Z, *et al.* Recycling of photovoltaic silicon waste for high-performance porous silicon/silver/carbon/graphite anode. *Waste Management*, 2021, **132**: 56.
- [65] ZHANG Z, XI F S, LI S Y, *et al.* High-performance Si/nano-Cu/CNTs/C anode derived from photovoltaic silicon waste: a potential photovoltaic-energy storage strategy. *Materials Today Energy*, 2021, **20**: 100671.
- [66] LU J J, LIU S L, LIU J H, *et al.* Millisecond conversion of photovoltaic silicon waste to binder-free high silicon content nanowires electrodes. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(40): 2102103.
- [67] CHEN M Y, DUAN P X, ZHONG Y J, *et al.* Constructing a sheet-stacked Si/C composite by recycling photovoltaic Si waste for Li-ion batteries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, **61**(7): 2809.
- [68] MA Q, ZHAO Z Q, ZHAO Y, *et al.* A self-driven alloying/dealloying approach to nanostructuring micro-silicon for high-performance lithium-ion battery anodes. *Energy Storage Materials*, 2021, **34**: 768.
- [69] 洪捐. 一种利用硅废料制备镓掺杂纳米硅颗粒的方法: CN113471422B. 2023-07-07.
- [70] WANG M Y, XI F S, LI S Y, *et al.* ZIF-67-derived porous nitrogen-doped carbon shell encapsulates photovoltaic silicon cutting waste as anode in high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, **931**: 117210.
- [71] WU Z Y, WU C Y, DUH J G. Facile synthesis of boron-doped graphene-silicon conductive network composite from recycling silicon for lithium-ion batteries anodes materials. *Materials Letters*, 2021, **296**: 129875.
- [72] HU T J, ZHOU H C, ZHOU X Y, *et al.* Silicon cutting waste derived silicon nanosheets with adjustable native SiO₂ shell for highly-stable lithiation/delithiation. *Small*, 2022, **19**(7): 2204690.
- [73] LIU W W, LIU J, ZHU M H, *et al.* Recycling of lignin and Si waste for advanced Si/C battery anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(51): 57055.
- [74] PHAM T K, SHIN J, SONG H, *et al.* Application of Si particles recycled from industrial waste for Si/rGO electrode composition for lithium rechargeable battery production. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2020, **707**(1): 147.
- [75] SHI J, JIANG X S, BAN B Y, *et al.* Carbon nanotubes-enhanced lithium storage capacity of recovered silicon/carbon anodes produced from solar-grade silicon kerf scrap. *Electrochimica Acta*, 2021, **381**: 138269.
- [76] LIANG J H, FAN Z Q, CHEN S, *et al.* A novel three-dimensional cross-linked net structure of submicron Si as high-performance anode for LIBs. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **860**: 158433.
- [77] JIANG S S, HU B, SAHORE R T, *et al.* Surface-functionalized silicon nanoparticles as anode material for lithium-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(51): 44924.
- [78] JUNG C H, CHOI J, KIM W S, *et al.* A nanopore-embedded graphitic carbon shell on silicon anode for high performance lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(17): 8013.
- [79] JEONG S, LI X L, ZHENG J M, *et al.* Hard carbon coated nano-Si/graphite composite as a high performance anode for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2016, **329**: 323.
- [80] LU B, MA B J, YU R Z, *et al.* Photovoltaic monocrystalline silicon waste-derived hierarchical silicon/flake graphite/carbon composite as low-cost and high-capacity anode for lithium-ion batteries. *ChemistrySelect*, 2017, **2**(12): 3479.
- [81] DUAN H, XU H, WU Q, *et al.* Silicon/graphite/amorphous carbon as anode materials for lithium secondary batteries. *Molecules*, 2023, **28**(2): 464.
- [82] LIU X, LIU H T, DAI X Q, *et al.* Scalable silicon@sulfur-doped carbon composites via a low-cost facile method for high-performance lithium-ion battery anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **946**: 169330.
- [83] SHAO R, NIU J, ZHU F, *et al.* A facile and versatile strategy towards high-performance Si anodes for Li-ion capacitors: concomitant conductive network construction and dual-interfacial engineering. *Nano Energy*, 2019, **63**: 103824.
- [84] SHI J, JIANG X S, SUN J F, *et al.* Recycled silicon-based anodes with three-dimensional hierarchical porous carbon framework synthesized by a self-assembly CaCO₃ template method for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **858**: 157703.
- [85] PHAM T K, SHIN J H, KARIMA N C, *et al.* Application of recycled Si from industrial waste towards Si/rGO composite material for long lifetime lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2021, **506**: 230244.
- [86] FAN Z Q, ZHENG S S, HE S, *et al.* Preparation of micron Si@C anodes for lithium ion battery by recycling the lamellar submicron silicon in the kerf slurry waste from photovoltaic industry. *Diamond and Related Materials*, 2020, **107**: 107898.
- [87] WANG C D, NIU X X, WANG D H, *et al.* Simple preparation of Si/CNTs/C composite derived from photovoltaic waste silicon powder as high-performance anode material for Li-ion batteries. *Powder Technology*, 2022, **408**: 117744.
- [88] MA Q, QU J K, CHEN X, *et al.* Converting micro-sized kerf-loss silicon waste to high-performance hollow-structured silicon/carbon composite anodes for lithium-ion batteries. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, **4**(9): 4780.
- [89] ZHANG J K, LI S Y, XI F S, *et al.* Si@SiO₂/Ag composite anodes with high initial Coulombic efficiency derive from recyclable silicon cutting waste. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **447**: 137563.
- [90] ZHANG Y C, CHEN M Y, CHEN Z Y, *et al.* A novel Si/TiSi₂/G@C composite as anode material with excellent lithium storage performances. *Materials Letters*, 2021, **299**: 130078.