

机械球磨法调控硅基负极材料结构与性能的研究进展

李涵涛^{1,2}, 沈强^{1,2}, 罗国强^{1,2}, 王雪飞³, 高明⁴, 陈晨^{1,2,4}

(武汉理工大学 1. 材料复合新技术国家重点实验室; 2. 材料科学与工程学院; 3. 化学化工与生命科学学院, 武汉 430070; 4. 国创高科实业集团有限公司, 武汉 430223)

摘要: 硅因其超高的理论比容量, 被广泛认为是下一代高能量密度锂离子电池负极的理想候选材料。然而, 硅材料在实际应用中面临多种挑战, 包括在反复充放电过程中剧烈的体积膨胀、较差的电导率以及电极-电解质界面的不稳定性。机械球磨技术作为一种固态加工技术, 因其具有结构可调、操作简便和易于规模化等特点, 在改善硅基负极材料性能方面显示出巨大潜力。该技术能够精确调控颗粒尺寸、形貌和结构特性, 从而为提升材料性能提供了高效且灵活的策略, 且不需要过于复杂或苛刻的加工条件。本文综述了机械球磨技术在硅基负极材料性能调控方面的最新研究进展, 涵盖了纳米硅的可控制备、硅-碳复合材料的合理设计、硅-金属及金属硅化物复合体系的构建以及原位包覆策略的实施等方面。这些研究表明, 机械球磨技术在提升硅基负极材料的结构稳定性和电化学性能方面发挥了至关重要的作用。此外, 本文还探讨了该技术目前面临的主要挑战, 如复合材料均匀性差、球磨过程中能量输入控制复杂以及对界面反应机制的理解不足等问题。最后, 展望了该领域未来的研究方向, 包括智能球磨、界面工程和数据驱动的优化方法, 以期为高性能硅基负极材料在高能量密度锂离子电池中的应用和推广提供重要参考。

关键词: 硅; 负极材料; 机械球磨; 电化学性能; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0561-12

Research Progress on Structure and Performance Regulation of Silicon-based Anode Materials via Mechanical Ball Milling

LI Hantao^{1,2}, SHEN Qiang^{1,2}, LUO Guoqiang^{1,2}, WANG Xuefei³, GAO Ming⁴, CHEN Chen^{1,2,4}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology For Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 4. GuoChuang Hi-Tech Industrial Group Co., Ltd., Wuhan 430223, China)

Abstract: Silicon, due to its exceptionally high theoretical capacity, is widely regarded as an ideal candidate for the anode material in next-generation high-energy-density lithium-ion batteries. However, its practical application is limited by several critical issues, including significant volume expansion during repeated cycling, poor intrinsic

收稿日期: 2025-07-18; 收到修改稿日期: 2025-09-19; 网络出版日期: 2025-11-11

基金项目: 中国工程院院地合作项目“石英产品高端化发展战略研究”(2024-DFZD-01); 国创高科-武汉理工联合技术研究中心项目“先进复合材料研制”(303-612307621)

Chinese Academy of Engineering Academy-Local Cooperation Project “Strategic Research on High-End Development of Quartz Products” (2024-DFZD-01); GuoChuang Hi-Tech-Wuhan University of Technology Joint Technology Research Center Project “Development of Advanced Composite Materials” (303-612307621)

作者简介: 李涵涛(1998-), 男, 博士研究生. E-mail: lihantao0319@163.com

LI Hantao (1998-), male, PhD candidate. E-mail: lihantao0319@163.com

通信作者: 沈强, 教授. E-mail: sqqf@263.net

SHEN Qiang, professor. E-mail: sqqf@263.net

conductivity, and instability at the electrode-electrolyte interface. Mechanical ball milling, a solid-state processing technique, offers significant advantages in the performance enhancement of silicon-based anode materials due to its adjustable structure, simplicity in operation, and scalability. This method enables precise control over particle size, morphology, and structural characteristics, providing an efficient and flexible strategy for improving material performance without the need for overly complex or stringent processing conditions. This review summarizes the recent progress in the application of mechanical ball milling for the performance optimization of silicon-based anode materials. Representative advancements include the controlled preparation of nanosilicon, rational design of silicon-carbon composite materials, construction of silicon-metal and metal silicide composite systems, and the implementation of *in situ* coating strategies. Overall, these studies clearly demonstrate that mechanical ball milling plays a key role in enhancing the structural stability and electrochemical performance of silicon-based anodes. Furthermore, this paper discusses the main challenges currently faced in this field, such as poor uniformity of composite materials, complexity of controlling energy input during milling, and limited understanding of the interface reaction mechanisms. Finally, emerging directions in the field are highlighted, including smart ball milling, interface engineering, and data-driven optimization, which are expected to provide valuable insights for the practical application and commercial promotion of high-performance silicon-based anode materials in high-energy-density lithium-ion batteries.

Key words: silicon; anode material; mechanical ball milling; electrochemical performance; review

随着社会经济的持续发展和能源消耗的不断加剧,煤炭、石油等不可再生资源日益枯竭,带来的环境污染问题也日益严峻。因此,开发绿色、清洁且可持续的能源技术成为全球关注的焦点。锂离子电池(Lithium-ion batteries, LIBs)凭借其高能量密度、长循环寿命、轻质和低环境负荷等优点,已成为电动交通工具和便携式电子设备的主流动力源。其中,负极材料在决定电池容量和稳定性方面起着关键作用^[1-3]。目前,主流商用负极材料为石墨,具有低成本、高导电性和良好的循环性能等优势。然而,其理论容量仅为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,已难以满足电动车等

高能量需求场景的要求。此外,在循环过程中石墨层间结构易遭溶剂侵蚀,导致结构破坏与容量衰减,限制了其进一步应用^[4]。

相比之下,硅材料因其高达 $3579 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论比容量而被认为是最具潜力的新一代负极材料。但其应用面临诸多挑战:充放电过程中高达 300% 以上的体积膨胀易引发颗粒粉化与电极失效,固态电解质界面(Solid electrolyte interphase, SEI)因体积变化不断破裂和重建导致不可逆容量损失,以及硅的本征导电性差等问题^[5-7]。图 1(a)展示了硅在合金化时约 300% 体积膨胀导致的颗粒粉化现象,从而

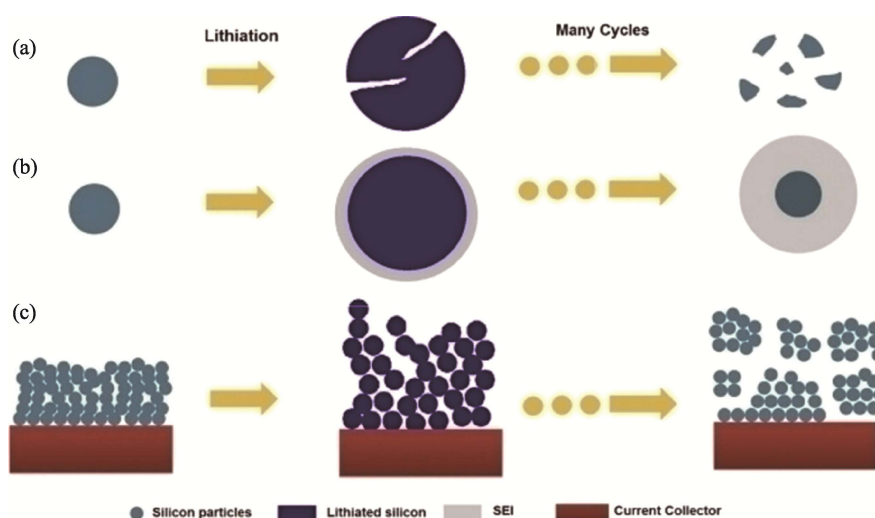


图 1 硅电极失效机制^[8]

Fig. 1 Si electrode failure mechanisms^[8]

(a) Material pulverization; (b) Continuous SEI growth; (c) Morphology and volume change of the entire Si electrode

引起活性物质与导电网络失去接触;图 1(b)示意了表面反复破裂与再生导致的 SEI 膜持续增长,消耗电解液和活性锂;图 1(c)则描绘了整个电极在循环过程中的宏观形貌与体积变化,其反复膨胀收缩会引起电极层脱落、孔隙坍塌与结构失效^[8]。这些因素共同导致纯硅电极容量快速衰减。

为解决上述难题,研究人员提出了多种材料改性技术,包括化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD)、溶胶-凝胶、自组装、喷雾干燥等。这些方法在调控材料结构和性能方面具备一定优势,但存在设备成本高、工艺复杂、产率低和难以规模化等缺陷^[9-11]。在此背景下,机械球磨法因其独特的工艺优势而受到广泛关注。与其他常见的硅基负极材料构筑手段相比,机械球磨法在成本控制、工艺简便性及规模化应用方面具有显著优势。表 1 为典型方法的总结^[12-21]。

机械球磨法通过调节球磨能量、时间、球料比、气氛等参数,能够灵活调控产物的粒径、结构及表面性质^[22],不仅能实现硅的纳米化和结构均匀化,还可与多种碳源、金属元素进行复合,赋予材料优异的导电性和结构稳定性。同时,其在球磨过程中可原位诱导形成功能性界面层,如硅氧化物、硅氮化物等,有效抑制 SEI 反复破裂,提高循环效率^[23-26]。相比需要高温、高真空度或特殊反应条件的其他方法,机械球磨对环境条件要求较低,原材料种类广泛,反应工艺绿色环保,尤其适合与现

有电池材料工业制备线对接,具有显著的成本优势与产业落地能力。现阶段,机械球磨工艺的产业化探索已逐渐展开,为其应用潜力提供了有力验证。国内如贝特瑞等企业已将球磨工艺应用于硅-碳复合负极的批量化制备,并在消费电子与电动交通工具中实现了初步应用;国际上,日本信越化学 (Shin-Etsu Chemical)和韩国 LG Chem 也报道了基于球磨路线的硅-碳复合负极开发成果^[27]。这些实践案例充分说明机械球磨技术不仅具备理论意义上的产业化潜力,而且正在逐步从实验室走向市场。

在此基础上,本文从纳米化、复合化和界面功能化三个角度梳理了机械球磨法在调控硅基负极性能中的应用,并结合目前研究工作总结其在性能改善和产业化衔接方面的优势与不足,从而为后续研究提供更具针对性的思路,也为推动硅负极材料的实际应用提供参考。

1 机械球磨技术简介

机械球磨是一种依靠高能机械力实现粉体重构的有效技术,广泛应用于硅基负极材料的改性中。在球磨过程中,研磨球高速碰撞产生的强烈冲击力,可将原始颗粒粉碎并细化至纳米尺度。球磨过程的核心调控参数之一是单位物料比能量(E_i),即单位质量粉体在单位时间内吸收的有效机械能。根据 Burmeister 等^[28]的理论模型,其计算公式如下:

表 1 硅基负极材料常见制备方法对比^[12-21]
Table 1 Comparison of common preparation methods for silicon-based anode materials^[12-21]

Method	Representative feature and advantage	Issue and limitation	Applicability/industrialization potential	Ref.
Chemical vapor deposition	Constructing high-quality core-shell structures; ensuring good film uniformity	Expensive equipment; complex process; low yield; high energy consumption	Commonly used in laboratory research; limited industrialization	[12-13]
Spray drying	Enabling batch synthesis of spherical particles; suitable for composite material fabrication	High raw material requirements; uneven particle size distribution; complex structural control	Having pilot-scale potential, but precision is limited	[14-15]
Sol-Gel method	Allowing fine control of material structure and composition; suitable for porous or composite materials	Organic precursors are complex, highly sensitive to environment; heat treatment may cause composition changes	Suitable for laboratory use; difficult to scale up	[16-17]
High-temperature carbothermal reduction	Relatively low cost; suitable for synthesizing metal silicides	High processing temperature; poor structural control; limited product purity	Having limited application scope	[18-19]
Mechanical milling	Simple equipment; low cost; enabling nanosizing; <i>in situ</i> compositing; easy mass production	Slightly inferior control over particle morphology; requiring prevention of agglomeration and over-grinding; some contamination must be controlled	Highest industrialization potential and broad process applicability	[20-21]

$$E_i = \frac{\sum_{j=1}^n SE_j \Delta SF_j}{m_p} \times t = \frac{SN \times \overline{SE}}{m_p} \quad (1)$$

其中, 球磨过程被离散为 n 个时间区间, j 则表示第 j 个区间, SE_j 为第 j 区间的单次碰撞的平均应力能, ΔSF_j 为对应的应力频率, m_p 为粉体质量, t 为球磨时间, SN 为总碰撞次数, $\overline{SE}$ 为全过程的平均单次碰撞能量。进一步地, SE 可由发生碰撞的两个球磨珠间的相对速度 v_j 与它们的质量 m_1 、 m_2 表示为

$$SE = \frac{v_j^2 m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} \quad (2)$$

可见, E_i 与球料比、转速、球径和球磨时间等参数密切相关, 决定了粉体在球磨过程中所经历的机械能积累和传递方式。在负极材料的制备过程中, E_i 对材料的物理结构和电化学性能具有直接影响。Gauthier 等^[29]报道, 合理的球磨能量能够有效实现硅颗粒的纳米化并维持较高的首次库仑效率, 而过高能量则会导致晶格无序化和表面缺陷的增加, 从而降低性能。Pan 等^[30]针对 Si/TiC/Graphite 复合材料的研究也表明, 能量输入水平直接决定了复合材料的微观结构及其循环稳定性。类似地, 在 Zhang 等^[31]的研究中, 调节球料比可显著改变材料的结构有序程度和电化学表现, 这间接证明了 E_i 在工艺调控中的重要作用。总体而言, 适中的 E_i 有助于颗粒纳米化和表面活化, 缩短锂离子扩散路径并提升电荷转移速率, 同时释放局部应力集中, 减缓粉化和结构坍塌, 从而改善容量保持率和倍率性能; 而过高的 E_i 则易引发晶格畸变与表面无序化, 导致 SEI 不稳定、首次库仑效率下降及副反应加剧, 不利于电化学性能的提升。因此, 通过合理设计球磨参数优化 E_i , 是最大化发挥材料性能潜力的关键。需要注意的是, E_i 的大小及球磨介质的选择还可能引入杂质。已有研究表明, 当能量输入过大或长期使用金属罐体与研磨球时, 一些金属杂质元素会不可避免地进入粉体体系。例如, Goyal 等^[32]通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)检测到球磨的硅粉中存在 β -FeSi₂ 相, 这归因于引入的 Fe 污染。Cao 等^[33]也发现球磨制备的 SiO_x 样品中存在 Fe 污染峰, 在高温处理后该现象更为明显。这些少量过渡金属杂质可能改善导电性或促进 SEI 的均匀沉积, 但过量或分布不均的杂质则会成为副反应活性点, 导致 SEI 不稳定并加速容量衰减。

此外, 机械球磨还可用于多组分原料的快速均匀混合, 尤其适合制备硅-碳、硅-金属及硅-金属化

合物等复合材料。在高能作用下, 不同粒径和密度的组分能够充分分散, 从而显著提升电极的电子传输能力和结构完整性。与此同时, 球磨过程中产生的局部高温和机械能可诱发一系列原位反应, 不仅能够生成功能性包覆层(如 SiO_x、SiN_x), 有效抑制 SEI 的反复破裂, 还可能促进碳化物、金属硅化物等相的原位形成, 从而进一步增强电极的导电性和机械稳定性^[34]。由此可见, 机械球磨不仅是一种简便、低成本的粉体重构技术, 更是一种能够实现粉末复合化和界面功能化协同调控的综合手段, 为解决硅负极在实际应用中的体积效应、界面不稳定性 and 导电不足等关键难题提供了重要思路。

2 机械球磨法在硅基负极性能调控中的应用

2.1 硅的纳米化

商业级硅原料通常粒径分布宽泛, 包含微米级甚至更大颗粒, 直接用于锂离子电池负极时, 较大粒径在充放电过程中会引发高达 300% 以上的剧烈体积膨胀, 导致颗粒破裂, SEI 不断重复生成和增厚, 最终引起活性物质失效与容量快速衰减。为解决这一关键瓶颈问题, 机械球磨法作为一种成熟且高效的物理尺寸调控手段, 因其工艺简便、成本低廉且易于规模化, 被广泛应用于硅材料的纳米化制备。通过机械球磨实现粒径均一化, 不仅有效缓解了硅颗粒在循环中的体积膨胀应力, 还显著提升了电极的结构稳定性。

目前, 硅颗粒粒径对其电化学性能的影响已得到系统研究。如图 2(a)所示, Liu 等^[35]对比了 30 nm、100 nm、500 nm 及 3 μ m 硅颗粒的电化学表现, 发现纳米级硅(30 和 100 nm)在经过 100 圈循环后仍能保持约 2000 mAh·g⁻¹ 的高容量, 而 3 μ m 硅颗粒容量迅速降至 1000 mAh·g⁻¹ 以下, 表现出明显的劣势。从不同颗粒尺寸硅电极经不同循环次数后的表面形貌(图 2(b))可以看出, 小粒径的硅电极在长循环过程中能保持更好的结构稳定性。Liu 等^[36]进一步借助原位透射电镜技术揭示, 当硅颗粒粒径小于 150 nm 时, 其内部应变能不足以驱动裂纹扩展, 从根本上抑制了颗粒粉化, 这是纳米硅循环稳定性的核心机制。

针对机械球磨法的应用, 研究人员不断深入研究, 取得了显著进展。Zhu 等^[37]利用高能球磨法制备出粒径约 100 nm 的硅粉, 在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下循环 100 圈后容量保持率达到 97%, 体现了机械

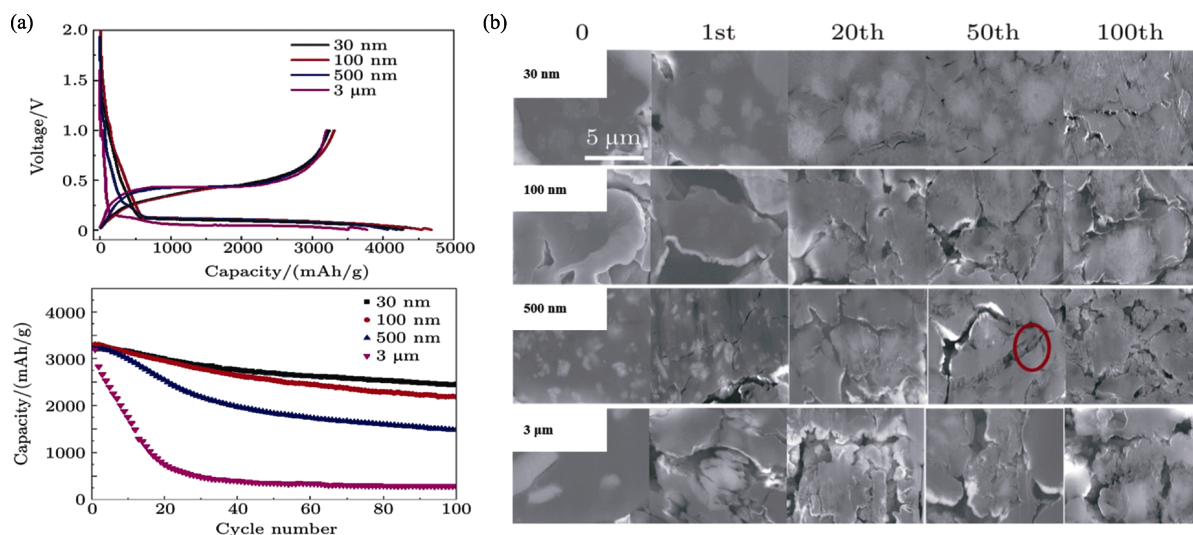
图 2 不同粒径硅粉制备的硅负极的电化学性能^[35]

Fig. 2 Electrochemical performance of silicon anodes prepared with silicon powders of various particle sizes^[35]
 (a) Electrochemical performance of silicon powders with different particle sizes; (b) Scanning electron microscope (SEM) images of the fabricated anode electrode after different cycles

球磨在提升材料结构稳定性和电化学可逆性方面的独特优势。Zhang 等^[38]通过球磨光伏废硅制备纳米硅粉, 其流程如图 3(a)所示。通过调控粒径及表面特性, 所制备的纳米硅的循环稳定性得到显著提升, 并在不同电流密度范围内均表现出高容量保持率(图 3(b)), 进一步验证了机械球磨在粒径优化和界面调控上的多重效能。

尽管如此, 机械球磨技术仍存在一定局限。在球磨过程中常伴随粉末冷焊、团聚及表面氧化加剧,

导致粒径分布不均匀和界面稳定性下降, 从而限制了电极性能的进一步提升^[29], 其中干法球磨的问题尤为明显。为缓解这些问题, 目前研究多采用湿法球磨, 通过引入极性有机溶剂(如乙醇)来有效改善颗粒分散性并减少表面氧化。Xu 等^[39]的研究表明, 引入乙醇不仅显著提升了粉体的分散效果, 还对颗粒表面起到了一定的保护作用, 从而减少粉末氧化。He 等^[40]通过优化湿法球磨的工艺参数, 成功获得平均粒径约 110 nm、首次库仑效率达 90.8%、

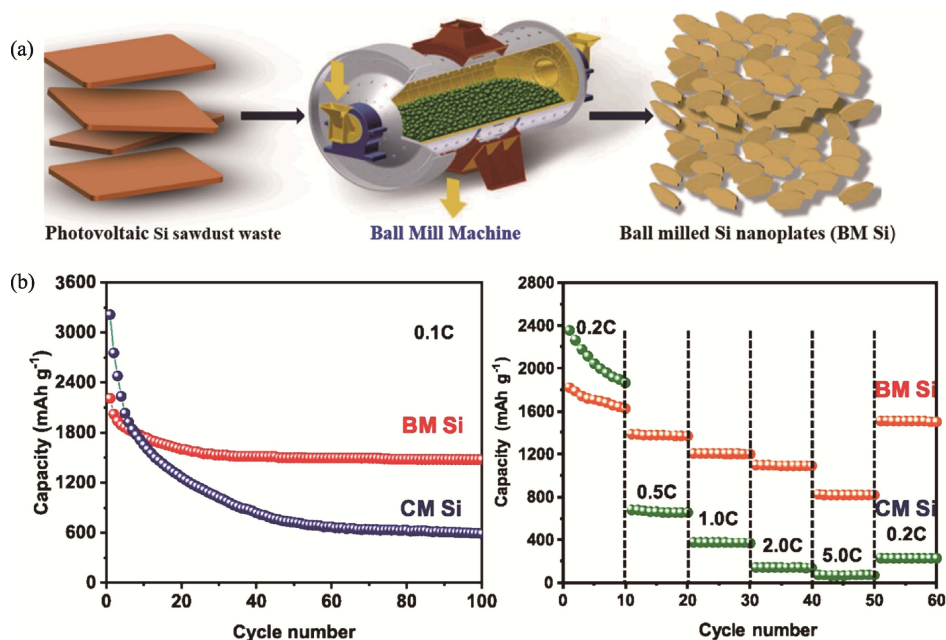
图 3 采用湿法球磨硅片制备纳米硅粉^[38]

Fig. 3 Preparation of nanosilicon powders from silicon wafers by wet ball milling^[38]
 (a) Schematic of the wet ball milling process; (b) Electrochemical performance of the resulting nanosilicon powders

循环 100 圈后容量保持率达 45.3% 的硅粉, 进一步表明湿法球磨中合理的参数设计是协调粒径控制与提升电化学性能的重要途径。

综上, 机械球磨法作为硅基负极纳米化的关键技术路径, 凭借其成熟的工艺及良好的可调性, 已成为提升电极循环稳定性和容量保持率的有效手段。现有研究表明, 将硅颗粒粒径控制在 50~150 nm 范围内, 可有效缓解体积膨胀应力、降低 SEI 破裂频率, 从而增强电极结构完整性和界面稳定性。但与此同时, 过度纳米化导致比表面积增大, 引发副反应加剧的问题亦不可忽视。因此, 未来机械球磨法的研究重点正逐步由单纯的纳米化转向“粒径、电化学性能与球磨参数”之间的精确构效关系定量调控, 从而促进硅负极材料性能的系统提升与产业化应用。

2.2 硅的复合化

2.2.1 硅-碳体系

碳材料由于其在充放电过程中的高结构稳定性、柔性缓冲能力和良好导电性, 在硅负极材料研究中被广泛用于构建复合结构。纯硅虽然具有极高的理论容量, 但在嵌锂过程中体积膨胀超过 300%, 导致结构粉化、SEI 反复破裂, 进而造成容量快速衰减。而碳材料不仅可提供力学支撑和缓冲空间, 还能在界面处形成稳定的电子传输通路, 有效提高电极的整体性能^[41-44]。图 4 展示了碳材料与硅复合 (C@Si) 对硅电极电化学性能的积极影响^[45]。纯硅电极在循环过程中会出现严重的颗粒粉化(图 4(a)) and 整体电极塌陷(图 4(b)), 导致容量快速衰减。相比之下, C@Si 复合材料能够减轻颗粒粉化并延长循环寿命(图 4(c)), 碳基体提供潜在的自愈机制并保持与集流体的更稳定接触(图 4(d))。这些结果突出了碳在提升硅负极机械完整性和电化学稳定性方面的关键作用。

机械球磨是构建硅-碳复合结构最为主流且成熟的手段之一。当前商业化硅-石墨复合负极多采用机械球磨工艺制备, 其结构致密、堆积密度高, 电导率和循环稳定性均显著提升^[46]。

近年来, 硅-碳复合负极的球磨工艺逐渐从“物理混合”向“结构设计”与“界面调控”方向演进。例如, Du 等^[47]将两步球磨法与热处理相结合, 可实现硅在葡萄糖衍生碳和石墨混合基体中的均匀分布, 从而构建了三维导电框架(图 5(a)), 实现了 850 圈循环后 85% 的容量保持率。Han 等^[48]引入氮掺杂聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 通过球磨混合与热解制备出结构稳定的 Si@C 复合材料, 在高电流密度($1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)下循环 1000 圈后仍保持 $794.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高容量。Yang 等^[49]通过

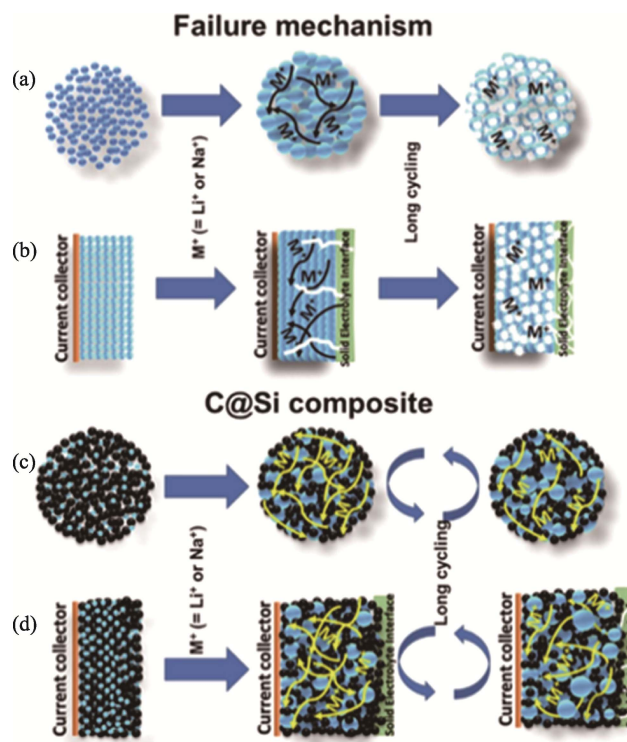


图 4 硅电极的两种重要失效机制以及硅与碳材料(C@Si)复合的积极影响^[45]

Fig. 4 Two important failure mechanisms of Si electrode and positive effect of compositing Si with carbon materials (C@Si)^[45]

(a) Pulverization of silicon particles; (b) Collapse of the entire sole silicon electrode; (c) Reduction of pulverization and increasing of cycling life in C@Si; (d) Possible healing mechanism in C@Si and a more stable contact with current collector

球磨后碳化的方式在硅中引入金属与辅助碳源(图 5(b)), 得到的 Si@Co@C 三相复合体系同时获得高容量和高倍率性能。该研究展示了硅负极结构多元复合化在提升能量密度和电化学动力学方面的潜力。

此外, Zhang 等^[50]利用表面功能化策略, 通过 Si@3- 氨基丙基三乙氧基硅烷 (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) 与羧基化石墨烯混合球磨实现有效耦合(图 5(c)), 使电极在长循环中保持优良的界面稳定性。这表明机械球磨法不仅是制备复合材料的初始手段, 也逐步成为复合结构设计、界面反应诱导与功能化调控的重要平台。

然而, 机械过程中的能量输入、参数控制(如转速、时间、球料比等)对最终材料的粒径、包覆均匀性和结构完整性具有显著影响。过长球磨时间可能导致碳材料的结构破坏、团聚增多或引入杂质, 反而损害电化学性能。因此, 后续也需要建立球磨工艺参数与微观结构/电性能之间的关系模型, 实现精准可控的材料设计。

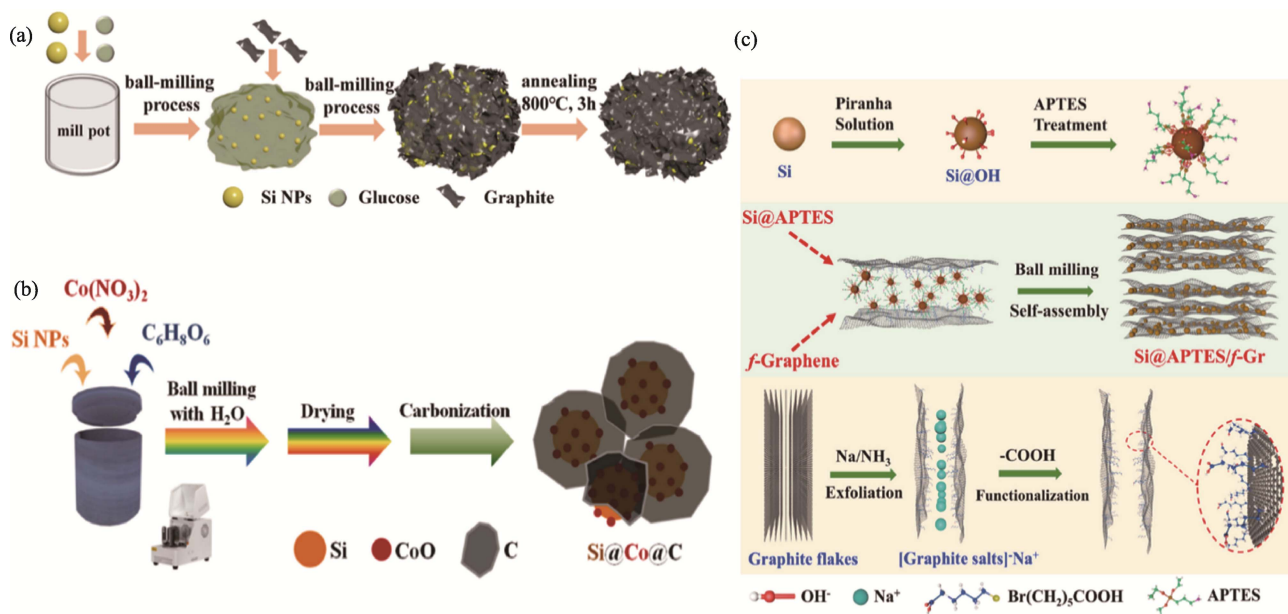
图 5 机械球磨法制备的各类硅-碳复合材料^[47, 49-50]

Fig. 5 Preparation processes of various silicon-carbon composites by mechanical ball milling^[47, 49-50]
 (a) Schematic representation of the preparation process of Si/C composite^[47]; (b) Constructing schematic diagram of the Si@Co@C^[49];
 (c) Schematic of the fabrication process of the present Si@APTES/f-Gr composite^[50]

2.2.2 硅-金属体系

除碳材料外, 金属及其硅化物因其出色的导电性、机械支撑能力与界面稳定性, 也被广泛应用于硅基负极复合材料的构建。通过与金属或金属硅化物复合, 硅负极可有效缓解因体积膨胀引起的结构应力, 并提高材料的电荷转移效率^[51-52]。

金属掺杂体系主要分为两类: 一类为具有锂嵌入活性的金属(如 Ge^[53]、Sn^[54]、Mg^[55]、Zn^[56]等元素), 其本身可储锂, 提供额外容量, 但也存在一定体积膨胀风险; 另一类为不具有嵌锂活性的金属(如 Ni^[57]、Co^[58]、Ag^[59]、Fe^[60]、Cu^[61]等元素), 其

不参与锂嵌入反应, 但可显著增强结构稳定性与电导率, 如图 6(a)所示^[62]。两类金属经过机械球磨和硅混合后可原位形成金属硅化物(如 FeSi₂、Cu₃Si、TiSi₂ 等), 其独特的晶体结构和金属键结合机制在维持结构完整性的同时, 也具备良好的电子传导特性。

机械球磨在该类复合体系的构建中同样也起到关键作用。其高能碰撞作用可促进硅与金属粉末的充分混合及界面反应, 从而实现在常压、无添加剂条件下原位生成均匀分布的金属硅化物颗粒。Zhang 等^[63]以光伏废料硅与高炉渣为原料, 经熔炼与球磨

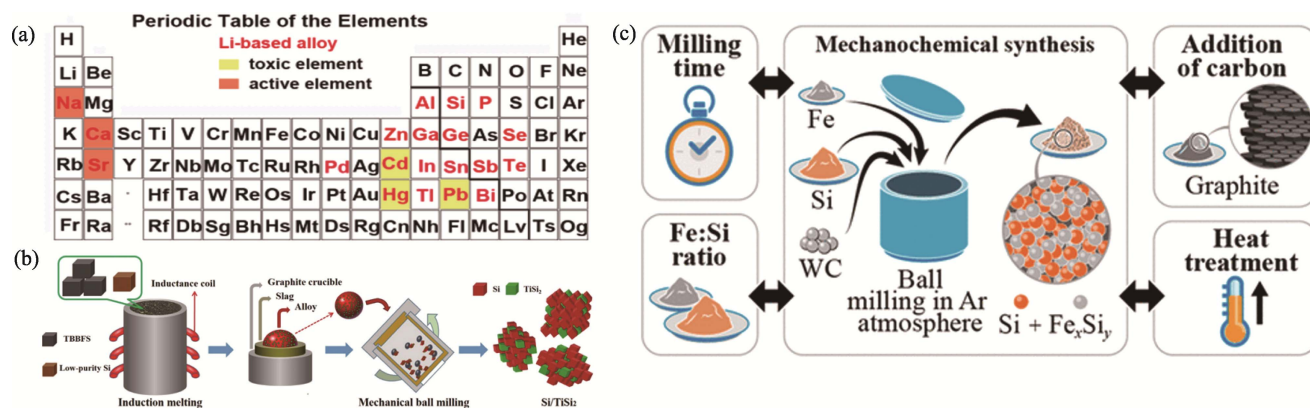
图 6 具有嵌锂活性的元素示意图与机械球磨法制备的各种硅-金属复合材料流程图^[62-64]

Fig. 6 Schematic illustration of lithiation-active elements and process flow diagrams of various silicon-metal composites prepared by mechanical milling^[62-64]
 (a) Schematic diagram of elements with lithium intercalation activity^[62]; (b) Schematic of fabrication process of the Si/TiSi₂ composite^[63]; (c) Preparation process of Si/FeSi₂ composite powder by mechanical ball milling^[64]

后制备出 Si/TiSi₂ 复合材料(图 6(b)), 在循环 200 圈后容量保持率高达 95.6%。Rutttert 等^[64]通过球磨法获得了 α -FeSi₂ 和 β -FeSi₂ 在硅中均匀分布的复合相(图 6(c)), 成功降低了负极整体的嵌锂电位, 提升了界面稳定性。冯志远^[65]采用 Cu 与 Si 球磨生成 Cu₃Si 相, 有效缓释了硅颗粒体积变化对电极结构的破坏, 在与石墨协同作用下表现出优异的循环稳定性(100 圈保持率达 93.1%)。此外, Li 等^[66]引入 Zn 和 P 元素, 通过球磨合成 ZnSiP₂, 显著提升了材料的结构稳定性和循环寿命(2000 圈容量仍保持在 1278.0 mAh·g⁻¹)。

这些研究表明, 机械球磨是硅合金化、反应诱导的重要方法。但值得注意的是, 金属-硅体系的复合仍面临一定挑战, 如合金均匀性差、粒径控制难度大及球磨介质杂质污染等。因此, 在后续研究中, 需加强对球磨中存在的相变路径、界面结合机制与合金均匀性调控的深入理解与系统建模, 从而提升其工程适用性。

2.3 硅的界面功能化

硅基负极材料与电解液之间的界面稳定性是制约其实际应用的核心瓶颈之一。由于硅在充放电过程中直接暴露于电解液中, 其高度活性表面易诱发一系列副反应, 造成电解液持续分解并不断生成不稳定的 SEI。这不仅阻碍了电子与锂离子的有效传输, 还导致活性锂和电解液的严重消耗, 从而快速衰减电池容量与循环寿命。因此, 构建稳定、导电且具缓冲能力的界面结构成为提升硅基负极性能的关键策略之一。

针对这些问题, 硅的界面功能化技术被研究者们广泛使用, 即通过在硅表面包覆一层具有特定功能的材料, 形成“核-壳”或“异质结构”以优化硅/电解液界面。该策略不仅有助于缓解硅在嵌锂/脱锂过程中的体积膨胀, 还能有效减少硅与电解液的直接接触, 抑制副反应的发生, 改善 SEI 的组成与稳定性, 从而提升电极的循环稳定性和库仑效率^[67-69]。当前应用较多的表面功能涂层主要包括碳材料^[70]、无机氧化物^[71-72]、导电聚合物^[73-74]等, 其中机械球磨因其可原位构建包覆层、工艺简便、适配规模化制备而逐步受到广泛关注。

在各种表面改性涂层中, SiO_x 是最常见且研究较为成熟的一类。其可通过干法球磨(空气中)或湿法球磨(水或乙醇等溶剂)方式直接在硅的表面原位反应形成。SiO_x 不仅能作为柔性缓冲层抑制体积膨胀, 还具有一定的可逆储锂能力, 其储锂机制主要

为 SiO_x 的转化反应和内部 Si 的合金化/脱合金化反应, 该过程中可形成多种锂化产物(如 Li₂O 和硅酸锂盐)。其中, Li₂Si₂O₅ 为可逆相, 而 Li₄SiO₄ 和 Li₆Si₂O₇ 则作为不可逆“缓冲相”, 对降低膨胀应力、提升循环稳定性具有积极作用^[75-77]。已有大量文献报道了通过机械球磨法制备该结构。Tie 等^[78]将硅纳米颗粒与膨胀石墨(Expanded graphite, EG)球磨复合, 原位形成 Si@SiO_x/石墨烯(Graphenes, GNS)复合材料(图 7(a)), 在高活性材料含量(80%)和无电解液添加剂的条件下仍表现出优异的循环稳定性与倍率性能。Wang 等^[79]采用球磨制备 Si@SiO_x, 并进一步包覆碳层, 构建了 Si@SiO_x/C 结构, 其在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下循环 100 圈后仍具有 1450 mAh·g⁻¹ 的容量, 在 500 mA·g⁻¹ 的电流密度下容量也能维持在 1230 mAh·g⁻¹, 展现出良好的倍率性能。

除了氧化物涂层, 硅氮化合物近年来作为新型界面调控材料也受到关注。硅氮化物涂层通常由惰性 Si₃N₄ 与活性 SiN_x 共同构成: 前者充当机械保护层, 其锂化-脱锂循环后的结构演变如图 7(b)所示^[80], 碳层在反复循环过程中容易破碎, 而 Si₃N₄ 包覆层能够有效缓冲硅的体积变化并保持结构完整性。后者可在嵌锂过程中生成 Li_xN, 具有约 10⁻⁴ S·cm⁻¹ 的锂离子电导率, 显著提升界面锂离子传输性能^[81-85]。Xiao 等^[86]构建的 Si@Si₃N₄@C 核-双壳复合结构中, Si₃N₄ 作为缓冲层有效限制了体积膨胀并稳定了 SEI, 在 0.5C 倍率下循环 200 圈后仍保持 2071 mAh·g⁻¹ 的可逆容量。De Guzman 等^[87]制备的 SiN_x/graphene 复合材料在 0.5 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 200 圈后容量保持率超过 90%。Mei 等^[88]则在硅表面构建了 Si₃N₄+SiN_x 双相复合层, 提升了 SEI 的稳定性及界面离子电导率, 在高电流密度(5 A·g⁻¹)下循环 500 圈后仍保持 721 mAh·g⁻¹ 的容量。

目前, 尽管机械球磨法尚未直接应用于制备硅氮化物涂层的负极材料, 但已有文献验证其制备硅氮化物的可行性。早在 1992 年, Calka 等^[89]便首次通过将硅在氮气或氨气气氛中球磨, 再经过 800 °C 退火处理, 成功实现部分硅转化为硅氮化合物(图 7(c))。此后, 多项研究已采用该工艺制备硅氮化合物粉末, 这为未来将机械球磨法应用于构建 SiN_x 功能界面提供了技术参考。

需要指出的是, 由于球磨过程中存在瞬时局部高温, 这可能导致形成较厚涂层、结构不均匀或非晶相-晶相杂化等问题, 从而影响电子/离子传输和

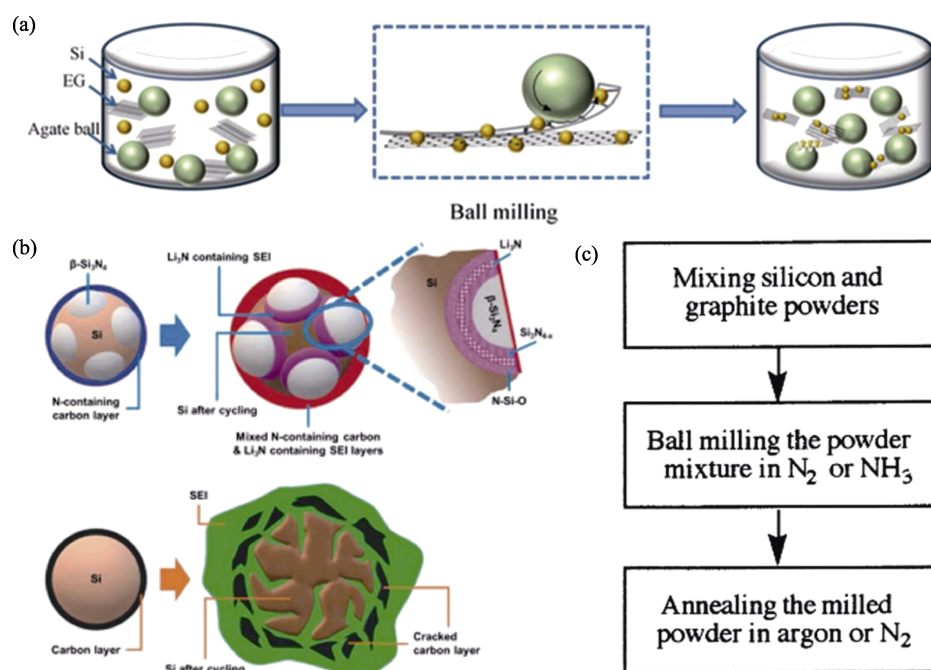


图7 机械球磨法在硅表面构筑无机涂层的流程图与锂化-脱锂循环后 Si_3N_4 和 C 涂层材料的结构演变示意图^[78, 80, 89]

Fig. 7 Schematic illustration of the construction of inorganic coatings on silicon surfaces *via* mechanical milling and the structural evolution of two coating materials (Si_3N_4 and carbon) after lithiation-delithiation cycles^[78, 80, 89]

(a) Flowchart for preparing Si@SiO_x/GNS anode materials by ball milling^[78]; (b) Schematic diagram of the structural evolution of Si_3N_4 and carbon-coated materials after lithiation-delithiation cycles^[80]; (c) Flowchart for preparing silicon nitride compounds by ball milling^[89]

首次库仑效率。因此, 如何精准调控球磨参数以构建适宜厚度与结构的 $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ 涂层, 成为未来亟待解决的关键课题。后续也亟需围绕“球磨条件-结构构型-界面性能”探索它们之间的构效关系, 推动该技术从实验室走向工程化应用。

3 总结与展望

机械球磨法凭借其操作简便、成本低廉、能量可调及良好的工业适应性, 已成为当前硅基负极材料构筑中最具潜力的工艺手段之一。本文系统回顾了该方法在硅负极纳米化、复合化及界面功能化等方面的研究进展, 并从能量传递机制出发, 阐述了球磨过程中 E_i 对硅基负极材料物理结构与电化学性能的影响。在结构构建方面, 机械球磨技术不仅可调控硅颗粒的尺寸, 还能通过与碳材料、金属或其硅化物的复合构建多尺度导电网络与力学缓冲框架, 显著提升了电极的容量保持率和循环稳定性。在界面调控方面, 球磨诱导原位生成的 SiO_x 或 SiN_x 涂层展现出良好的界面保护与离子传输性能, 有效抑制了 SEI 的不稳定增长, 是提升硅基负极实用性的关键手段之一。

尽管机械球磨技术在实验室和部分产业化路径

中已取得显著成果, 但仍存在若干挑战亟待解决。首先, 部分球磨产物存在粒径分布不均匀、团聚、杂质引入等问题, 对性能产生不利影响。其次, 当前针对功能性涂层(如硅氮化物)厚度与组成的精准控制手段尚不成熟, 影响其在高倍率、长寿命应用场景中的实际效果。此外, 尽管已有大量研究探讨了在不同球磨条件下制备的硅粉的电化学表现, 但关于工艺参数与最终电化学性能之间的关系目前尚未形成统一的认识。多数研究结果支持“适中能量最优”的共识, 即适度的 E_i 有助于实现颗粒的纳米化与界面优化, 从而提升容量保持率与循环稳定性。然而, 不同研究中实验体系、表征手段及评价标准差异显著, 导致具体参数窗口存在较大分歧。例如, 高转速在部分工作中被认为能快速减小粒径, 但在其他研究中却被发现会加剧表面无序化和副反应。由此可见, 建立跨体系的统一规律和标准化评价体系仍是亟需解决的问题。

未来研究可从以下几个方面展开。(1)开发智能球磨设备与实时能量监测技术, 实现球磨过程的可视化调控。所谓“智能球磨”, 是指通过数字化与智能化手段实现球磨过程的实时监控与精确调控, 其核心构成应包括传感监测技术(利用应力、温度和声学传感器实时采集能量输入与粉体状态信息)、过程

反馈控制(通过自动调节转速、球料比和气氛实现工艺优化)以及设备智能化(开发带有嵌入式控制系统和远程监控接口的高能球磨设备)。这些技术的融合将使球磨过程从传统的“经验操作”转向“可视化、可控化与自优化”,显著提高产物一致性和产业化水平。(2)探索绿色溶剂体系与高效分散剂,进一步优化湿法球磨的分散稳定性。目前常用的有机溶剂(如乙醇)在一定程度上改善了团聚和氧化,但未来可引入其他功能化溶剂,并结合表面活性剂/分散剂,增强粉体分散性和界面稳定性,从而减少副反应并提高首次库仑效率。(3)构建多功能复合结构,如“双界面调控”或“多相包覆”策略,协同提升电极导电性与结构稳定性。未来可通过多相异质结构(如 Si/碳/金属硅化物三元体系)在硅基负极中建立连续且稳定的导电网络,或是在表面引入多层复合涂层,以实现体积缓冲与优化电化学反应界面的双重作用,延长循环寿命。(4)加强多尺度模拟与原位表征手段的结合,揭示球磨过程中的微观结构演化机制。借助分子动力学模拟、有限元建模等方法可预测应力分布与粒径演变,结合原位透射电镜、原位 XRD 等先进表征手段实时跟踪结构变化,从而建立“参数-结构-性能”的定量关系模型,为工艺优化提供理论指导。结合已有的产业化实践经验,机械球磨有望在实现可控纳米化、均匀复合化和高效界面功能化方面取得更高水平的突破,推动该技术从基础研究向工程应用的跨越,加速高性能硅基负极材料在新一代高能锂离子电池中的实际应用进程。

参考文献:

- [1] BRANDT K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 1994, **69**(3/4): 173.
- [2] SELVARAJ V, VAIRAVASUNDARAM I. A comprehensive review of state of charge estimation in lithium-ion batteries used in electric vehicles. *Journal of Energy Storage*, 2023, **72**: 108777.
- [3] ZHANG Y, LIU H, XIE Z, *et al.* Progress and perspectives of lithium aluminum germanium phosphate-based solid electrolytes for lithium batteries. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(32): 2300973.
- [4] LI P, KIM H, MYUNG S T, *et al.* Diverting exploration of silicon anode into practical way: a review focused on silicon-graphite composite for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2021, **35**: 550.
- [5] ZHANG X, WANG D, QIU X, *et al.* Stable high-capacity and high-rate silicon-based lithium battery anodes upon two-dimensional covalent encapsulation. *Nature Communications*, 2020, **11**: 3826.
- [6] HE S, HUANG S, WANG S, *et al.* Considering critical factors of silicon/graphite anode materials for practical high-energy lithium-ion battery applications. *Energy & Fuels*, 2021, **35**(2): 944.
- [7] STODDART A. Lithium-ion batteries: stress relief for silicon. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**: 17057.
- [8] WU H, CUI Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today*, 2012, **7**(5): 414.
- [9] HAN M, LIN Z, JI X, *et al.* Growth of flexible and porous surface layers of vertical graphene sheets for accommodating huge volume change of silicon in lithium-ion battery anodes. *Materials Today Energy*, 2020, **17**: 100445.
- [10] KIM S Y, KIM C H, YANG C M. Binder-free silicon anodes wrapped in multiple graphene shells for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2021, **486**: 229350.
- [11] CHOU S L, WANG J Z, CHOUCAIR M, *et al.* Enhanced reversible lithium storage in a nanosized silicon/graphene composite. *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**(2): 303.
- [12] DENG T, ZHOU H, LIU Y, *et al.* Research progress in the preparation of silicon-carbons anode by chemical vapor deposition. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, **14**(9): 3354.
- [13] XIAO Z X, WU H J, QUAN L J, *et al.* Micro-sized CVD-derived Si-C anodes: challenges, strategies, and prospects for next-generation high-energy lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**: 4037.
- [14] JUNG D, HWANG T, PARK S, *et al.* Spray drying method for large-scale and high-performance silicon negative electrodes in Li-ion batteries. *Nano Letters*, 2013, **13**(5): 2092.
- [15] SHIH J Y, CHEN Y R, LI Y J J, *et al.* Suppressed volume change of a spray-dried 3D spherical-like Si/graphite composite anode for high-rate and long-term lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10**(38): 12706.
- [16] HUANG B, TSUI L, RAMKI S, *et al.* Synthesizing Si/SiOC composites through different Sol-Gel reaction routes for lithium-ion battery anode materials. *Heliyon*, 2024, **10**(13): e33612.
- [17] HUANG H, HUANG B, HSU H, *et al.* Synthesis of silicon oxycarbide beads from alkoxysilane as anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Omega*, 2023, **8**(4): 4165.
- [18] YAN M, MARTELL S, PATWARDHAN S V, *et al.* Key developments in magnesiothermic reduction of silica: insights into reactivity and future prospects. *Chemical Science*, 2024, **15**(39): 15954.
- [19] HOOVER H, BELL R, RIPPY K. Emerging technologies for decarbonizing silicon production. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2024, **10**: 1921.
- [20] CETINKAYA T, CEVHER O, TOCOGLU U, *et al.* Electrochemical characterization of the powder silicon anodes reinforced with graphite using planetary ball milling. *Acta Physica Polonica A*, 2013, **123**(2): 393.
- [21] KORAAG P, FIRDAUS A, HAWARI N, *et al.* Covalently bonded ball-milled silicon/CNT nanocomposite as lithium-ion battery anode material. *Batteries*, 2022, **8**(10): 165.
- [22] SPEIGHT I R, ARDILA-FIERRO K J, HERNÁNDEZ J G, *et al.* Ball milling for mechanochemical reactions. *Nature Reviews Methods Primers*, 2025, **5**: 29.
- [23] GE M, CAO C, BIESOLD G M, *et al.* Recent advances in silicon-based electrodes: from fundamental research toward practical applications. *Advanced Materials*, 2021, **33**(16): 2004577.
- [24] ZHAO X, LEHTO V P. Challenges and prospects of nanosized silicon anodes in lithium-ion batteries. *Nanotechnology*, 2021, **32**(4): 042002.
- [25] ZHANG Q, YANG Y, WANG D, *et al.* A silicon/carbon/reduced-graphene composite of honeycomb structure for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **944**: 169185.
- [26] ROBERTS G A, CAIRNS E J, REIMER J A. Magnesium silicide

- as a negative electrode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2002, **110**(2): 424.
- [27] B-science.net. Li-ion battery high-energy silicon anode innovation & patent review. (2025-02-03)[2025-11-03]. <https://www.b-science.net/Core/BinaryFileStorage/GetPDF?type=preview&ID=Li-Ion-Battery-High-Energy-Anode-Innovation-Patent-Review-b-science.net-Preview>.
- [28] BURMEISTER C F, KWADE A. Process engineering with planetary ball mills. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(18): 7660.
- [29] GAUTHIER M, MAZOUZI D, REYTER D, *et al.* A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(7): 2145.
- [30] PAN W, CAI X, YANG C, *et al.* Amorphous Si/TiC/graphite composite fabricated by high-energy ball-milling as an anode for lithium-ion batteries. *Journal of Electronic Materials*, 2021, **50**(5): 2584.
- [31] ZHANG L, HUANG S, DING Y, *et al.* Research progress in the preparation of sodium-ion battery anode materials using ball milling. *RSC Advances*, 2025, **15**(8): 6324.
- [32] GOYAL A, DEMMENIE M, HUANG C C, *et al.* Photophysical properties of ball milled silicon nanostructures. *Faraday Discussions*, 2020, **222**: 96.
- [33] CAO Y, DUNLAP R A, OBROVAC M N. Electrochemistry and thermal behavior of SiO_x made by reactive gas milling. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, **167**(11): 110501.
- [34] CAO Y, BENNETT J C, DUNLAP R A, *et al.* Li insertion in ball milled Si-Mn alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, **165**(9): A1734.
- [35] LIU B, LU H, CHU G, *et al.* Size effect of Si particles on the electrochemical performances of Si/C composite anodes. *Chinese Physics B*, 2018, **27**(8): 088201.
- [36] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, *et al.* Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1522.
- [37] ZHU B, JIN Y, TAN Y, *et al.* Scalable production of Si nanoparticles directly from low grade sources for lithium-ion battery anode. *Nano Letters*, 2015, **15**(9): 5750.
- [38] ZHANG Y, MA H, YU C, *et al.* Si nanoplates prepared by ball milling photovoltaic silicon sawdust waste as lithium-ion batteries anode material. *Materials Letters*, 2023, **331**: 133469.
- [39] XU B, CHEN Q, QIU B, *et al.* Effect of process control agents on preparation of nano-silicon powders by ball milling. *Journal of Functional Materials*, 2018, **49**(12): 12205.
- [40] HE S, SHUAI Y, WANG Z, *et al.* Surface modification and electrochemical performance of amorphous silicon matrix composites by wet ball milling. *Shandong Chemical Industry*, 2022, **51**(8): 32.
- [41] HU J, MENG Y S, HU Q R. Synthesis of nickel phosphide/nitrogen phosphorus co-doped carbon and its application in lithium ion batteries. *Journal of Electrochemistry*, 2021, **27**(5): 540.
- [42] MA C, WANG Z, ZHAO Y, *et al.* A novel raspberry-like yolk-shell structured Si/C micro/nano-spheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **844**: 156201.
- [43] WANG F, SONG C, ZHAO B, *et al.* One-pot solution synthesis of carbon-coated silicon nanoparticles as an anode material for lithium-ion batteries. *Chemical Communications*, 2020, **56**(7): 1109.
- [44] ZHANG Y, ZHOU Q, ZHU J, *et al.* Nanostructured metal chalcogenides for energy storage and electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(35): 1702317.
- [45] DOS REIS G S, MOLAIYAN P, SUBRAMANIAM C M, *et al.* Biomass-derived carbon-silicon composites (C@Si) as anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries: a promising strategy towards long-term cycling stability: a mini review. *Electrochemistry Communications*, 2023, **153**: 107536.
- [46] SUN J, LUO B, LI H. A review on the conventional capacitors, supercapacitors, and emerging hybrid ion capacitors: past, present, and future. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, **3**(6): 2100191.
- [47] DU Y, YANG Z, YANG Y, *et al.* Mussel-pearl-inspired design of Si/C composite for ultrastable lithium storage anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **872**: 159717.
- [48] HAN J, ZHAO C, WANG L, *et al.* Simple ball milling-assisted method enabling N-doped carbon embedded Si for high performance lithium-ion battery anode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **966**: 171668.
- [49] YANG D, LV T, SONG J, *et al.* Enabling stable high-performance CoO-assisted Si@C anode via ball milling strategy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024, **189**: 111956.
- [50] ZHANG Y, CHENG Y, SONG J, *et al.* Functionalization-assistant ball milling towards Si/graphene anodes in high performance Li-ion batteries. *Carbon*, 2021, **181**: 300.
- [51] DING B, CAI Z, AHSAN Z, *et al.* A review of metal silicides for lithium-ion battery anode application. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, **34**: 291.
- [52] ZHAO W, DU N, XIAO C, *et al.* Large-scale synthesis of Ag-Si core-shell nanowall arrays as high-performance anode materials of Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(34): 13949.
- [53] KIM H, SON Y, PARK C, *et al.* Germanium silicon alloy anode material capable of tunable overpotential by nanoscale Si segregation. *Nano Letters*, 2015, **15**(6): 4135.
- [54] LIU K, GUO D, LI Y, *et al.* Preparation of Si/Sn@C composite anodes through *in-situ* self-formed templating for enhanced lithium storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, **978**: 118879.
- [55] MORIGA T, WATANABE K, TSUJI D, *et al.* Reaction mechanism of metal silicide Mg₂Si for Li insertion. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **153**(2): 386.
- [56] CHEN Z, WANG X, JIAN T, *et al.* One-step mild fabrication of branch-like multimodal porous Si/Zn composites as high performance anodes for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2020, **354**: 115406.
- [57] LIU W R, WU N L, SHIEH D T, *et al.* Synthesis and characterization of nanoporous NiSi-Si composite anode for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **154**(2): A97.
- [58] ZHANG K, MAO H, GU X, *et al.* ZIF-derived cobalt-containing N-doped carbon-coated SiO_x nanoparticles for superior lithium storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(6): 7206.
- [59] XI F, ZHANG Z, WAN X, *et al.* High-performance porous silicon/nanosilver anodes from industrial low-grade silicon for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(43): 49080.
- [60] KUMAR P, BERHAUT C L, ZAPATA DOMINGUEZ D, *et al.* Nano-architected composite anode enabling long-term cycling stability for high-capacity lithium-ion batteries. *Small*, 2020, **16**(11): 1906812.
- [61] LIN L, MA Y, XIE Q, *et al.* Copper-nanoparticle-induced porous Si/Cu composite films as an anode for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2017, **11**(7): 6893.
- [62] 赵静. 高熵锂/钠离子电池负极材料的设计及性能研究. 长春: 吉林大学博士学位论文, 2022.
- [63] ZHANG Y, CHEN M, CHEN Z, *et al.* Constructing cycle-stable Si/TiSi₂ composites as anode materials for lithium ion batteries through direct utilization of low-purity Si and Ti-bearing blast

- furnace slag. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **876**: 160125.
- [64] RUTTER M, SIOZIOS V, WINTER M, *et al.* Mechanochemical synthesis of iron silicon alloys and their electrochemical characterization as high energy anode materials. *The Electrochemical Society*, 2019(1): 19.
- [65] 冯志远. 锂离子电池硅合金负极材料的制备及其储锂性能研究. 长沙: 中南大学硕士学位论文, 2022.
- [66] LI W, LI X, LIAO J, *et al.* A new family of cation-disordered Zn(Cu)-Si-P compounds as high-performance anodes for next-generation Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(7): 2286.
- [67] ZHAO T, ZHU D, LI W, *et al.* Novel design and synthesis of carbon-coated porous silicon particles as high-performance lithium-ion battery anodes. *Journal of Power Sources*, 2019, **439**: 227027.
- [68] LI W, TANG Y, KANG W, *et al.* Core-shell Si/C nanospheres embedded in bubble sheet-like carbon film with enhanced performance as lithium ion battery anodes. *Small*, 2015, **11**(11): 1345.
- [69] SOURICE J, QUINSAC A, LECONTE Y, *et al.* One-step synthesis of Si@C nanoparticles by laser pyrolysis: high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(12): 6637.
- [70] SHI J, GAO H, HU G, *et al.* Core-shell structured Si@C nanocomposite for high-performance Li-ion batteries with a highly viscous gel as precursor. *Journal of Power Sources*, 2019, **438**: 227001.
- [71] SUNG J, KIM N, MA J, *et al.* Subnano-sized silicon anode via crystal growth inhibition mechanism and its application in a prototype battery pack. *Nature Energy*, 2021, **6**(12): 1164.
- [72] YU C, LIN X, CHEN X, *et al.* Suppressing the side reaction by a selective blocking layer to enhance the performance of Si-based anodes. *Nano Letters*, 2020, **20**(7): 5176.
- [73] AI Q, FANG Q, LIANG J, *et al.* Lithium-conducting covalent-organic-frameworks as artificial solid-electrolyte-interphase on silicon anode for high performance lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104657.
- [74] LI L, FANG C, WEI W, *et al.* Nano-ordered structure regulation in delithiated Si anode triggered by homogeneous and stable Li-ion diffusion at the interface. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104651.
- [75] SI Q, HANAI K, ICHIKAWA T, *et al.* Improvement of cyclic behavior of a ball-milled SiO and carbon nanofiber composite anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(22): 9774.
- [76] GUO B, SHU J, WANG Z, *et al.* Electrochemical reduction of nano-SiO₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(12): 1876.
- [77] LIU Z, YU Q, ZHAO Y, *et al.* Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48**(1): 285.
- [78] TIE X, HAN Q, LIANG C, *et al.* Si@SiO_x/graphene nanosheets composite: ball milling synthesis and enhanced lithium storage performance. *Frontiers in Materials*, 2018, **4**: 47.
- [79] WANG D, GAO M, PAN H, *et al.* High performance amorphous-Si@SiO_x/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and *in situ* carbonization. *Journal of Power Sources*, 2014, **256**: 190.
- [80] HERNANDHA R F H, UMESH B, RATH P C, *et al.* N-containing carbon-coated β -Si₃N₄ enhances Si anodes for high-performance Li-ion batteries. *Advanced Science*, 2023, **10**(21): 2301218.
- [81] MARTÍN-GIL M, RABANAL M E, VÁREZ A, *et al.* Mechanical grinding of Si₃N₄ to be used as an electrode in lithium batteries. *Materials Letters*, 2003, **57**(20): 3063.
- [82] YANG J, TAKEDA Y, IMANISHI N, *et al.* Novel composite anodes based on nano-oxides and Li_{2.6}Co_{0.4}N for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**(17): 2659.
- [83] SUZUKI N, CERVERA R B, OHNISHI T, *et al.* Silicon nitride thin film electrode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, **231**: 186.
- [84] AHN D, KIM C, LEE J G, *et al.* The effect of nitrogen on the cycling performance in thin-film Si_{1-x}N_x anode. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**(9): 2139.
- [85] SHAW L L, YANG Z G, REN R M. Synthesis of nanostructured Si₃N₄/SiC composite powders through high energy reaction milling. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, **244**(1): 113.
- [86] XIAO Z, LEI C, YU C, *et al.* Si@Si₃N₄@C composite with egg-like structure as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, **24**: 565.
- [87] DE GUZMAN R C, YANG J, CHENG M M C, *et al.* High capacity silicon nitride-based composite anodes for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(35): 14577.
- [88] MEI S, GUO S, XIANG B, *et al.* Enhanced ion conductivity and electrode-electrolyte interphase stability of porous Si anodes enabled by silicon nitride nanocoating for high-performance Li-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **69**: 616.
- [89] CALKA A, WILLIAMS J S. Synthesis of nitrides by mechanical alloying. *Materials Science Forum*, 1992, **88/89/90**: 787.