



锡硅负极循环过程中体积变化特性研究

范晓阳¹, 金 周^{1,2}, 詹元杰¹, 闫 勇¹, 田孟羽¹, 张礼桢¹, 赵文武³, 黄学杰^{1,3}
(¹松山湖材料实验室, 广东 东莞 523808; ²东莞市宏锂有容科技有限公司, 广东 东莞 523808; ³中国科学院物理研究所, 北京 100191)

摘 要: 当前商业化石墨负极材料成本低, 体积膨胀率较小, 结构稳定性好, 但受限于其较低的理论比容量 (372 mAh/g), 限制了其能量密度的进一步提升, 难以满足未来市场对高能量密度电池日益增长的需求。为此, 具有超高理论容量的合金化负极材料, 如硅 (Si, 4200 mAh/g) 和锡 (Sn, 990 mAh/g), 被视为极具潜力的下一代负极材料。但是硅、锡在脱嵌锂过程中的体积膨胀导致电极粉化、SEI膜持续生长, 严重影响电池的循环寿命和安全性能, 通过硅纳米片与其表面生长的锡纳米线的结构设计, 锡纳米线在电极内部形成高效导电网络可以提升离子与电子迁移速度, 且具有良好延展性的锡纳米线有效缓冲硅纳米颗粒在反复脱嵌锂过程中的体积变化从而有效地抑制体积膨胀, 并且结合硅的高容量和锡的高导电性, 可以显著改善高容量合金负极的电化学性能, 硅锡复合负极材料 (SSA) 与高镍三元正极 ($\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, NCM90) 组装成扣式电池, 800 周循环后容量保持率仍达 89%。基于该负极技术组装的 3.5 Ah 软包电池, 质量能量密度达 320 Wh/kg, 体积能量密度为 923 Wh/L, 在循环 300 周后容量保持率为 91%。同时, 该电池在充放电态下的体积膨胀率也得到有效控制, 200 周循环后分别仅为 8.13% (充电态) 和 3.14% (放电态)。该硅锡复合负极技术在高能量密度与长循环寿命之间取得了良好平衡, 具备优异的体积变化抑制能力与循环性能, 已展现出实际应用的潜力。

关键词: 锂离子电池; 复合负极; 膨胀率; 硅; 锡

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1051

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2034-12

Volume-change characteristics of tin-silicon anodes during cycling

FAN Xiaoyang¹, JIN Zhou^{1,2}, ZHAN Yuanjie¹, YAN Yong¹, TIAN Mengyu¹, ZHANG Lizhen¹,
ZHAO Wenwu³, HUANG Xuejie^{1,3}

(¹Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, Guangdong, China; ²Dongguan Hongli Yourong Technology Co., Ltd., Dongguan 523808, Guangdong, China; ³Institute of Physics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100191, China)

Abstract: Currently available commercial graphite-anode materials have low cost, low volume-expansion rate, and good structural stability. However, their theoretical specific capacity (372 mAh/g) is relatively low, which limits the further improvement of their energy density and fails to meet the growing market demand for high-energy-density batteries.

收稿日期: 2025-11-20; 修改稿日期: 2026-01-16。

基金项目: 国家重点研发计划 (2024YFB2504900)。

第一作者: 范晓阳 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池负极材料, E-mail: lnufxy6688@163.com; 通信作者: 金周, 高级工程师, 研究方向为锂离子电池复合负极材料, E-mail: jinzhou@sslabs.org.cn; 黄学杰, 研究员, 研究方向为锂离子电池及其关键材料, E-mail: xjhuang@iphy.ac.cn。

引用本文: 范晓阳, 金周, 詹元杰, 等. 锡硅负极循环过程中体积变化特性研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(6): 2034-2045.

Citation: FAN Xiaoyang, JIN Zhou, ZHAN Yuanjie, et al. Volume-change characteristics of tin-silicon anodes during cycling[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2034-2045.

Therefore, lithium-alloy anode materials with ultra-high theoretical capacity—such as those using silicon (Si, 4200 mAh/g) and tin (Sn, 990 mAh/g) as alloy materials—are considered to be highly promising next-generation anode materials. However, the volume expansion of silicon and tin during lithium intercalation and deintercalation leads to electrode pulverization and continuous growth of the solid electrolyte interface film, which seriously affect the battery's cycle life and safety performance. A structural design consisting of silicon nanosheets with tin nanowires grown on their surfaces enables the tin nanowires to form an efficient conducting network within the electrode, which enhances the migration speed of both ions and electrons. Moreover, the highly ductile tin nanowires effectively buffer the volume changes of the silicon nanoparticles during repeated lithium intercalation and deintercalation, thereby effectively suppressing volume expansion. Combining the high capacity of silicon and the high conductivity of tin significantly improves the electrochemical performance of high-capacity alloy anodes. We assembled the silicon-tin composite-anode material (SSA) into a button cell with a high-nickel ternary cathode ($\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, NCM90), and the capacity-retention rate still reached 89% after 800 cycles. A 3.5 Ah pouch battery based on this anode technology had an energy density per unit mass of 320 Wh/kg and a volume energy density of 923 Wh/L, with a capacity-retention rate of 91% after 300 cycles. At the same time, the volume expansion of the battery in both the charged and discharged states was controlled effectively, being only 8.13% (charged state) and 3.14% (discharged state) after 200 cycles. This silicon-tin composite-anode technology thus achieves a good balance between high energy density and long cycle life, with excellent volume-change suppression and cycle performance, and it has shown significant potential for practical applications.

Keywords: lithium-ion battery; composite anode; swelling ratio; silicon; tin

石墨负极凭借较低的工作电位、优异的循环稳定性和较高的初始库仑效率, 在消费电子、电动汽车和储能等领域得到了广泛应用。然而, 其理论容量较低 (372 mAh/g), 已成为制约下一代高能量密度锂离子电池发展的关键瓶颈^[1-4]。具有高理论比容量的合金负极材料, 如硅 (4200 mAh/g) 和锡 (990 mAh/g), 被广泛认为是极具潜力的下一代负极体系^[5-6]。然而, 这类合金材料在脱嵌锂过程中会发生体积膨胀 (硅>300%, 锡>200%), 导致电极结构破坏、容量快速衰减及循环寿命下降, 严重阻碍其商业化应用进程。因此, 有效抑制体积膨胀是推动硅基负极走向实用化必须解决的关键挑战^[7-9]。为缓解硅基负极的体积效应, 研究者已提出多种策略, 主要包括: 活性材料的纳米化、构建特殊缓冲结构 (如多孔、中空结构等), 以及开发新型高分子粘结剂等^[10-13]。

针对硅基负极材料存在的体积膨胀严重与导电性差等问题, 本课题组在此之前研究报道了一种新

型独特的硅锡复合负极材料结构: 将硅纳米颗粒嵌入锡纳米线内部^[14]。该设计充分发挥了硅的高比容量特性, 同时借助锡优良的离子/电子导电性, 为内部硅纳米颗粒提供了连续导电通路与有效缓冲空间, 从而实现了稳定可逆的锂化/脱锂过程。电化学性能测试表明, 该复合材料在 0.2 C 倍率下可提供高达约 1500 mAh/g 的可逆比容量, 并在 300 周循环后仍能具有优异的容量保持率。同时, 在 0.2 C 至 5 C 的倍率范围内, 该材料更是展现出了优异的倍率性能。

基于此, 本工作设计了一种硅纳米片与表面生长锡纳米线的复合结构 (SSA), 通过锡纳米线的导电网络与缓冲作用, 结合硅纳米片的高容量特性, 进一步优化电化学性能与体积稳定性。系统研究了 SSA 负极在不同倍率、循环周数下的电化学性能与厚度膨胀行为, 并通过与高镍三元正极 (NCM90) 匹配, 验证其在扣式电池与软包电池中的实用潜力, 为高能量密度锂离子电池负极材料的

开发提供理论与实验支撑。在半电池测试中,SSA负极在0.1 C倍率下的首周放电与充电比容量分别为2183 mAh/g与2479 mAh/g,首周库仑效率达88%。将其与高镍三元正极($\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, NCM90)匹配组装为扣式电池,在0.5 C倍率下循环800周后,容量保持率仍高达89%,表现出优异的循环稳定性与倍率性能。本工作重点分析了SSA负极在电化学循环过程中的厚度变化。实验结果表明,在0.5 C倍率下循环100周后,电极在充电态与放电态的厚度膨胀率分别仅为49%与19%;即使在1.5 C的高倍率下循环100周,其充电态与放电态的厚度膨胀率也仅分别为56%与25%,相比之下,近年来如Haon等^[15]制备了在石墨上生长硅纳米线的复合材料(Gt-SiNW)在循环50周后放电态膨胀率为20%,比容量为1000 mAh/g, Park等^[16]所制备的球

形纳米硅/石墨/碳复合材料制成的电极(20 wt% nano-Si/G/C)在循环4周后放电态膨胀率为25%,比容量为987 mAh/g。上述对比表明,SSA复合结构在高能量密度和长循环寿命之间取得了良好平衡,不仅显著提升了比容量,还有效抑制了电极的体积膨胀,更符合当前对高能量密度与长循环寿命兼具的锂离子电池的需求,性能优于多数已报道的硅基负极材料(图1)^[15-27]。进一步评估了SSA在不同比容量(1200 mAh/g、1600 mAh/g、1800 mAh/g)应用下匹配NCM90正极电池的性能表现,发现SSA(1600 mAh/g)在能量密度与循环寿命之间具有最佳平衡^[28]。基于该体系组装的3.5 Ah软包电池,在0.5 C下循环200周后,充电态与放电态的电池整体膨胀率分别仅为8.13%与3.14%,进一步验证了此类新型硅锡复合结构在抑制体积变化方面的效果。

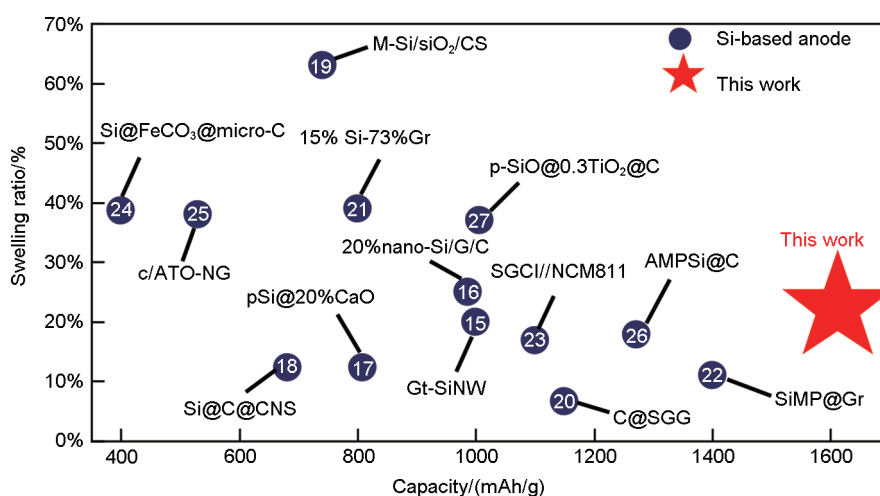


图1 不同硅基负极材料电极膨胀率对比

Fig. 1 Comparison of electrode expansion rates of different silicon-based anode materials

1 实验

将质量比为0.06:0.94的纳米级二氧化锡(约100 nm)和纳米级片状硅的混合物置于炉中心的石英舟中。在未反应的前驱体中的占比中锡占硅锡总比例的5%左右,硅纳米片的长度和宽度在200 nm~2 μm,厚度在10~50 nm,(硅纳米片颗粒的形貌TEM如图2所示)将乙炔与氮气的混合气体通入管式炉,在700℃下与二氧化锡和硅反应2小时。待炉温在氩气流动下冷却至室温后,得到黑色粉末状的最终产物。当SnO₂颗粒在高温条件下,被原位还原成单质Sn,形成一种碳包覆锡的纳米线结

构。采用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国)分析样品的物相, Cu靶, 加速电压为40 kV, 管电流为40 mA, K_{α1}射线(λ=0.15406 nm), 扫描范围10°~80°, 扫描速度16(°)/min。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 美国), 利用JEM-ARM 200F透射电子显微镜在200千伏下进行了扫描透射电子显微镜(STEM)分析观察产物的形貌。电极制备与电池组装: 硅锡复合负极材料、Super P导电剂, 聚丙烯酸(PAA)以及单壁碳纳米管按86:3.5:10:0.5的质量比混合, 制备成均匀浆料。随后, 将该浆料均匀涂覆于铜箔集流体上, 并于110℃下真空干燥12 h制得负极极片

($\phi 15, 225 \pi \text{ mm}^2$), 活性物质载量 2.625 mg/cm^2 。干燥后的极片转移至氩气保护手套箱 ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$, $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) 中, 组装成 CR2032 型扣式电池。对电极 (正极) 采用三元正极材料 NCM90, 隔膜为 Celgard 2250, 全电池的 N/P 比 ≈ 1.15 。电解液为 1.0 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二乙酯 (DEC) (体积比 1:1) 溶液, 并添加 $2 \text{ mol\%}$ 的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 作为添加剂, 电解液的用量是 14 mL 。采用电池充放电测试仪 (购自武汉市蓝电电子股份有限公司) 对上述制备的扣式电池进行充放电循环测试, 电位区间为 $0.005 \sim 0.85 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+), 扣式全电池进行充放电循环测试, 电位区间为 $2.25 \sim 4.25 \text{ V}$ 。测试膨胀率时, 使用电子数显外径千分尺 (购自烟台市绿林工具有限公司) 精度为 0.001 mm , 测量时, 匀速旋转螺距, 当接触到极片表面时会出现卡扣的声音, 并且利用的统计分析法, 每一种极片测多个, 每一个极片测多次, 而后去掉最大值与最小值求平均数。

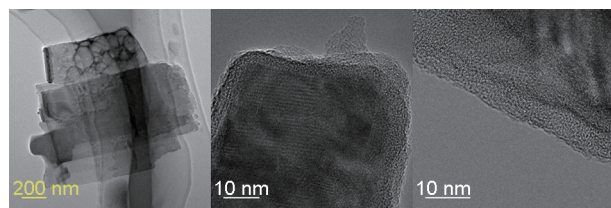


图2 硅纳米片颗粒的形貌 TEM 图

Fig. 2 TEM image of the morphology of silicon nanosheet particles

2 电化学性能研究

SSA 负极由硅纳米片与其表面生长的锡纳米线共同构成。通过扫描透射电子显微镜 (TEM) 与能谱仪 (EDS) 元素图谱分析 [图 3(a)], 进一步确认了该复合材料的微观形貌和元素分布。X 射线衍射结果表明 [图 3(b)], 所制备材料由纯硅 (空间群 $Fd\bar{3}m$) 与纯锡 (空间群 $I4_1/amd$) 两相组成, 说明二氧化锡前驱体已在热处理过程中被完全还原为金属锡^[29]。该复合结构有效结合硅的高比容量与锡的优良导电性, 在实现高容量的同时, 展现出优异的循环稳定性。进一步在半电池体系中对 SSA 负极的关键电化学性能进行了系统评估。如图 4(a) 所示, 在 0.1 C 倍率下, 该负极的首周放电与充电比容量分别达到 2183 mAh/g 和 2479 mAh/g , 首周库仑效

率为 88% , 表现出良好的初始反应可逆性与较低的不可逆容量损失。同时, 该材料展现出优异的长循环稳定性 [图 4(b)]: 在 0.5 C 的倍率下循环 100 周后, 其放电比容量仍基本维持初始水平, 容量保持率接近 100% , 未出现明显衰减, 平均循环库仑效率为 99.5% , 表现出较低的不可逆容量损失, 锡纳米线在电极内部构建起高效的三维导电网络, 显著提高了离子与电子的迁移速率。同时, 其良好的延展性能够有效缓冲硅纳米颗粒在锂离子反复脱嵌过程中产生的体积膨胀, 从而抑制因活性物质体积变化导致的电解质界面膜 (SEI) 反复破裂与再生。

组装以 SSA 为负极与 NCM90 为正极的全电池 (NCM90||SSA), 系统评估了全电池在多种倍率下

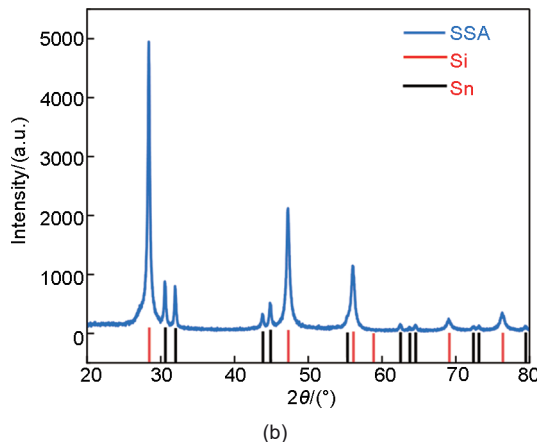
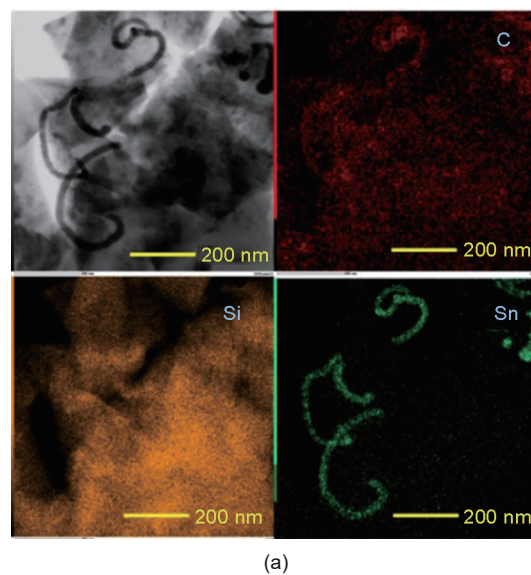


图3 (a) SSA 复合负极材料 TEM 图以及各元素的 EDS 映射; (b) SSA 复合负极材料的 XRD 图

Fig. 3 (a) A TEM image of the SSA anode material and corresponding EDS mapping the SSA anode material; (b) XRD patterns of the SSA anode material

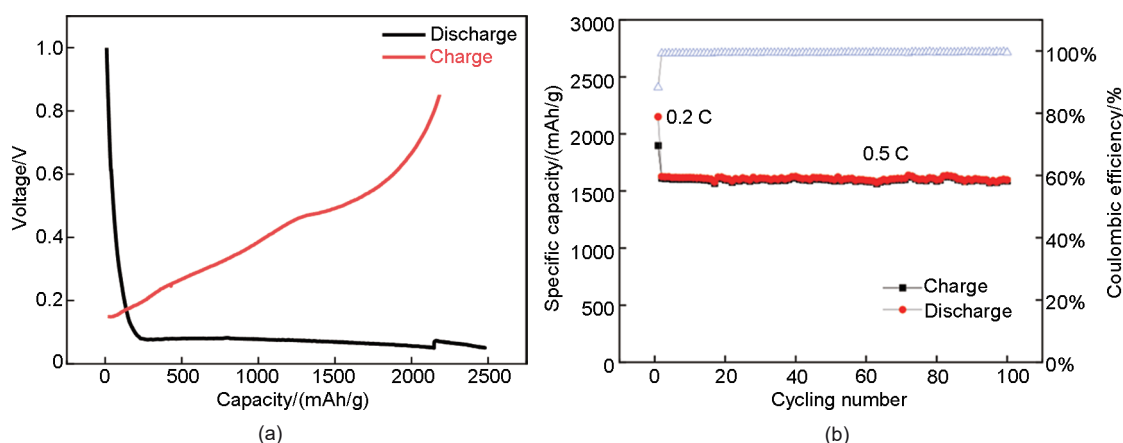


图4 (a) SSA半电池的首周充放电循环曲线; (b) SSA半电池的100周容量保持率和效率
Fig. 4 (a) The first charge-discharge cycle curves of the SSA half-cells; (b) The capacity retention and efficiency of the SSA half-cells after 100 cycles

的长循环性能。如图5所示,该电池表现出优异的循环稳定性。在0.2 C倍率下300周循环后,电池仍保持高达95%的容量保持率[图5(a)]。即使在0.5 C倍率下,循环800周,其容量保持率仍可达89%[图5(b)],展现出优异的循环稳定性。该优异的循环稳定性可归因于SSA负极独特的结构设计,一方面,锡纳米线在电极内部形成高效导电网络,显著提升了离子与电子迁移速度;另一方面,具有良好延展性的锡纳米线有效缓冲了硅纳米颗粒在反复脱嵌锂过程中的体积变化^[30],从而抑制活性物质的体积变化引发的电解质界面膜(SEI)的持续破裂与再生以及集流体的脱落。这种结构稳定性的增强,是全电池实现长循环寿命的关键。上述结果充分证明,SSA负极结构能够有效协同硅的高比容量与锡的导电和缓冲特性,为开发兼具高能量密度与长循环寿命的硅基负极材料提供了可行策略。

组装以SSA负极与NCM90正极的全电池(NCM90||SSA),评估了倍率性能,如图6所示。结果表明:即使在1.5 C高倍率循环后,电池仍能保持86.8%的放电比容量,此优异的倍率性能主要源于锡组分固有的高电子电导率与快速锂离子迁移能力^[31-32]。这种独特结构的负极解决了高容量硅电导率差的问题,负极嵌锂时,锡先于硅发生锂化,所形成的锂锡合金可作为贯穿电极的离子/电子传输网络。该网络不仅显著增强了电极的导电性,更有效促进了后续硅颗粒的快速、均匀锂化,电极能够通过高导电性的锡网络实现快速锂离子迁移,从而缓解了硅材料导电性差的问题^[33-34]。此外,锡基质

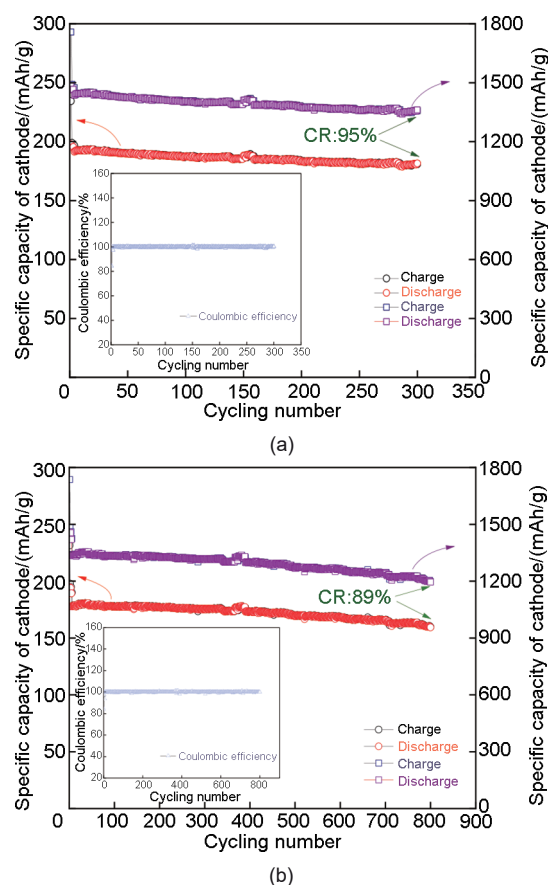
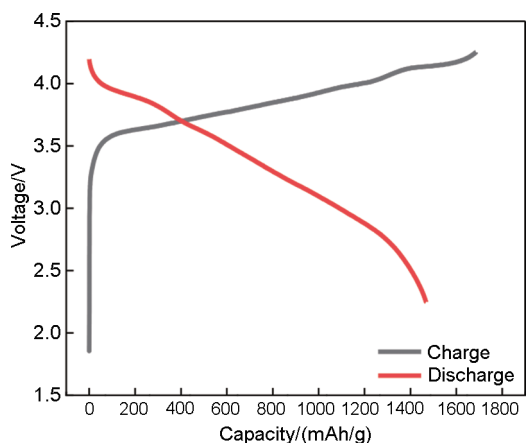


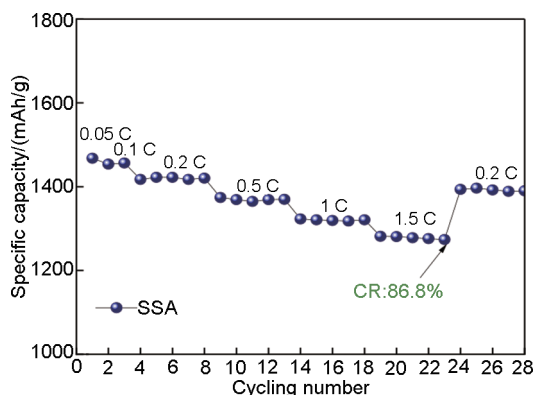
图5 (a) SSA全电池的300周容量保持率和效率(0.2 C); (b) SSA全电池的800周容量保持率和效率(0.5 C)
Fig. 5 (a) The capacity retention and efficiency of the SSA full-cells after 300 cycles(0.2 C); (b) The capacity retention and efficiency of the SSA full-cells after 800 cycles(0.5 C)

良好的延展性有助于维持该负极在快速脱嵌锂过程中的结构完整性,进一步确保了锂离子在高倍率下

持续、稳定地迁移, 进而提升了复合负极的倍率性能。对 NCM90||SSA 全电池进行了电化学阻抗谱(EIS)测试, 结果如图 7 所示。随着充放电倍率提升, 阻抗降低。



(a)



(b)

图 6 (a) SSA 全电池的首周充放电循环曲线; (b) SSA 全电池的倍率放电容量图

Fig. 6 (a) The first charge-discharge cycle curves of the SSA full-cells; (b) Rate discharge capacity of the full cell with the SSA

3 电极和电池体积变化的研究

3.1 电极的体积变化研究

在硅基负极材料的实际应用中受限于在循环过程中的体积变化引发的电极涂层开裂和集流体脱落及电解质界面膜(SEI)反复破裂与再生, 最终导致电池容量迅速衰减^[35]。合理的结构设计, 被认为是缓解上述问题的有效策略之一。本研究评估了 SSA 电极在循环过程中的厚度变化, 旨在揭示电极容量、循环倍率、循环周数与电极厚度变化之间的关系, 为高性能硅基负极的结构优化提供实验依

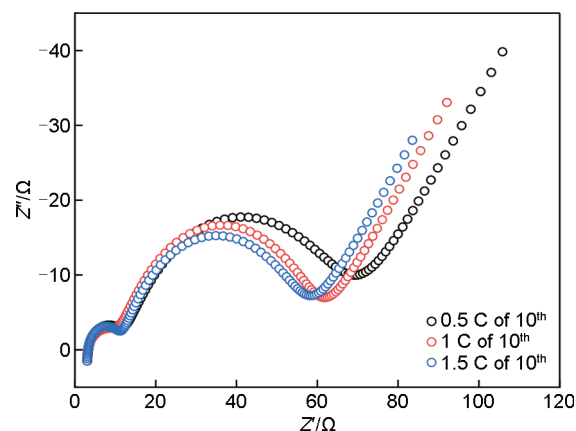


图 7 SSA 全电池不同倍率下的阻抗复平面图(Nyquist 图)
Fig. 7 Nyquist plots of the full-cell SSA at different rates

据。电极厚度测试采用精度为 0.001 mm 的数显外径千分尺进行。如图 8(a)与 8(b)所示, SSA 电极在 0.5 C 倍率下循环 10 周后, 其充电态与放电态厚度膨胀率分别为 30% 与 8%; 即使在循环 100 周后, 充电态膨胀率为 49%, 放电态膨胀率为 19%。通过逐步提升倍率(0.5C→1C→1.5C)以及延长循环周期, 测量电极厚度变化。结果表明无论是充电态还是放电态, 电极的膨胀率均随倍率升高与循环周数增加呈上升趋势[图 8(a)、(b)]。即使在 1.5 C 倍率下循环 100 周后, 充电态膨胀率仍未超过 60% [图 8(c)], 这一变化规律主要归因于锂离子扩散动力学限制与电极不可逆膨胀的积累。一方面, 在相同循环周数下, 充电态膨胀率随倍率升高而上升[图 8(a)], 由于在高倍率下, 锂离子在固相中的迁移速度远低于界面反应速度, 导致锂化反应局限于电极表面区域, 颗粒内部锂化程度不均, 引发局部应力集中与体积膨胀加剧^[36]。另一方面, 在相同倍率条件下, 随着循环周数增加, 充电态与放电态膨胀率均持续上升[图 8(a)、(b)], 这与电极结构在循环过程中产生的不可逆损伤相关: 反复的体积变化导致颗粒间接触失效、SEI 膜持续破裂与重构, 使其对体积变化的约束能力下降, 从而加剧不可逆膨胀。

在相同倍率的循环下, 充电态膨胀率的增长率随循环周数增加逐渐降低[图 8(d)], 表明电极的体积膨胀逐渐趋于稳定。该现象归因于循环初期硅颗粒剧烈体积变化导致 SEI 膜不断破裂与再生^[37], 加剧副反应, 导致膨胀率升高; 随着循环进行, SEI 膜逐渐趋于稳定, 从而抑制膨胀率的进一步增长, 标志着电解质界面逐渐进入稳定阶段^[38]。

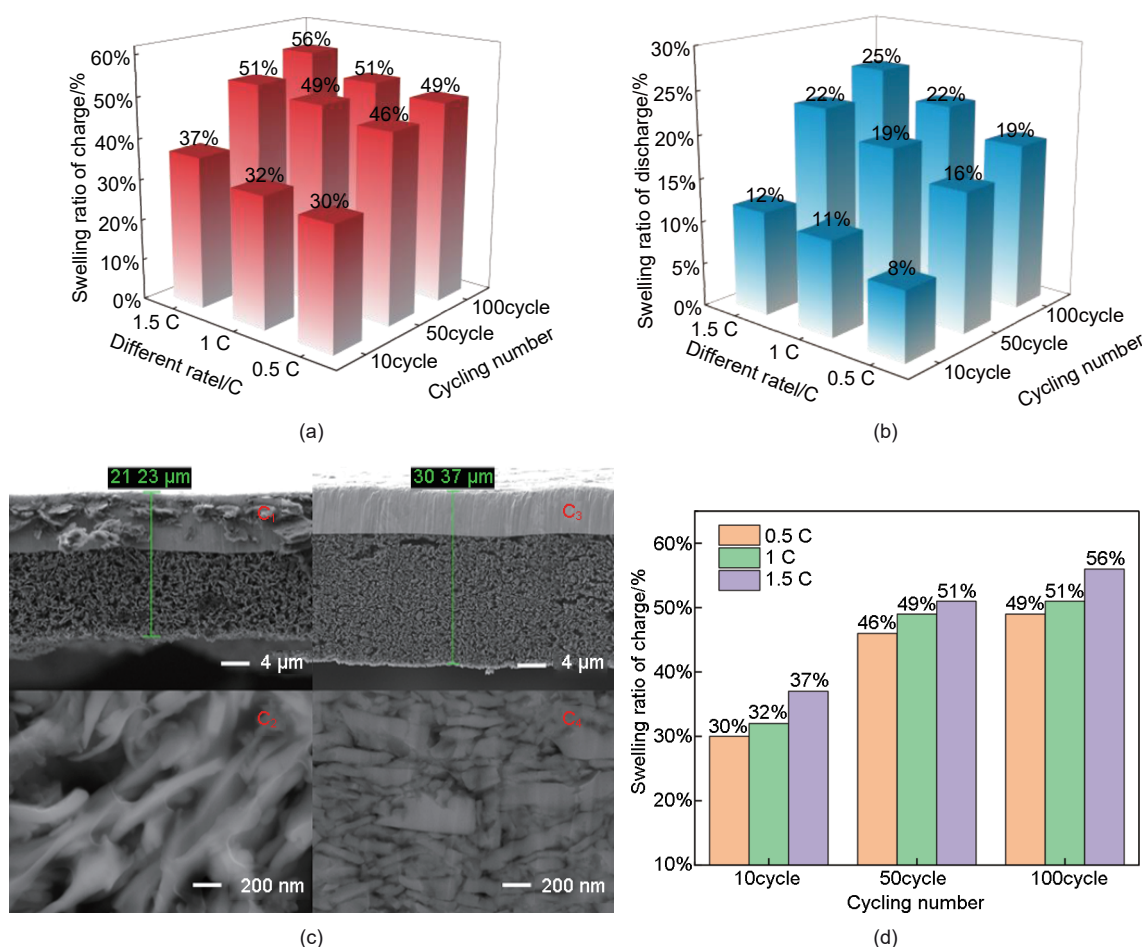


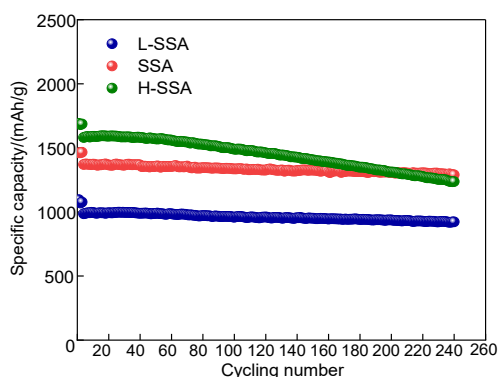
图8 (a)~(b) SSA 充放电态下电极膨胀率随倍率与循环周数的变化趋势; (c) SSA 充电态下电极截面扫描电子显微镜图像; (d) SSA 充电态下电极膨胀率随循环周数增加的变化趋势

Fig. 8 (a)~(b) The variation trend of electrode expansion rate of the SSA under different rates and cycle numbers during charging and discharging; (c) Cross-sectional SEM images of the SSA under charging state; (d) The variation trend of electrode expansion rate of the SSA under charging state with the increase of cycling numbers

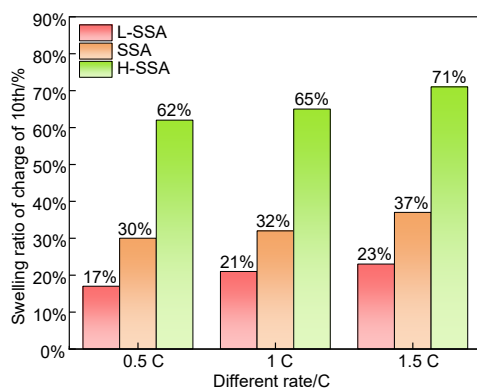
为探究电极面密度与体积膨胀之间关系,通过调控电极涂层厚度,制备了具有不同活性物质面密度的对比样品。其中, L-SSA 电极面密度最高 (3.357 mg/cm^2),但由于离子迁移路径较长、极化较大,活性物质利用率较低,理论容量为 1200 mAh/g ; H-SSA 电极面密度最低 (2.238 mg/cm^2),具备更优的动力学条件,活性物质利用率高,理论容量达 1800 mAh/g ; SSA 电极介于二者之间,面密度为 2.625 mg/cm^2 ,理论容量为 1600 mAh/g 。将三种电极与 NCM90 正极匹配,在 0.5 C 倍率下进行循环测试[图9(a)]。结果显示, L-SSA 与 SSA 的循环稳定性明显优于 H-SSA。进一步测试三种电极在不同倍率 (0.5 C 、 1 C 、 1.5 C) 下循环 10 周后的膨胀行为,结果表明[图9(b)、(c)]: 在相同循环条件下,

充电态与放电态的电极膨胀率均随其容量的增加而显著上升。容量越高,意味着脱嵌锂反应程度越深,硅颗粒所经历的体积变化也越剧烈,从而直接导致宏观膨胀率的增大。对于高容量的 H-SSA 电极,其更充分的反应伴随更彻底的相变(如生成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相),进一步加剧体积变化。而容量较低的厚电极(L-SSA)虽因离子传输动力学较差易导致局部锂化不均与应力集中等问题^[39],其膨胀率仍低于 SSA 与 H-SSA。综上,电极容量与膨胀率之间的关系,是由反应深度、动力学均匀性共同决定的。

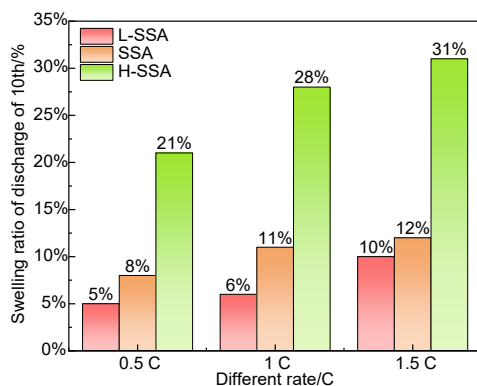
为验证前述 10 周循环阶段所观察到的规律,进一步开展了长循环测试。当循环周期延长至 50 周时,电极在 0.5 C 、 1 C 和 1.5 C 三种倍率下的充电态与放电态膨胀率,均再次呈现随比容量增大递增



(a)



(b)

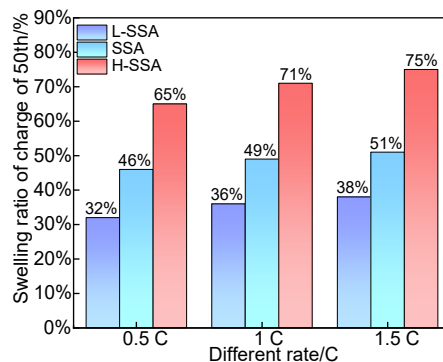


(c)

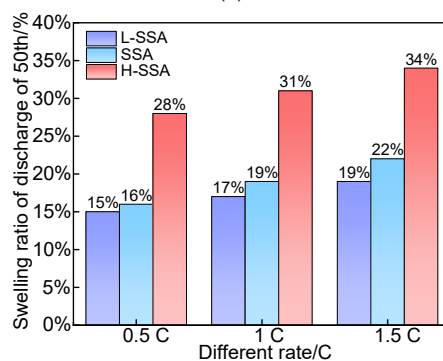
图9 (a) (L-SSA、SSA、H-SSA) 全电池的250周容量保持率(0.5 C); (b)~(c) (L-SSA、SSA、H-SSA)循环10周时充放电态下电极膨胀率随倍率的变化趋势

Fig. 9 (a) Capacity retention of full cells with the (L-SSA、SSA、H-SSA) after 250 cycles at 0.5C; (b)~(c) Trends of electrode expansion rate with rate at (L-SSA、SSA、H-SSA) in both charged and discharged states after 10 cycles

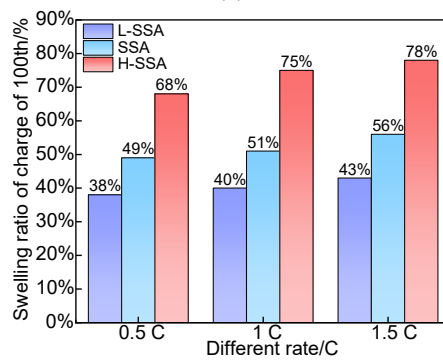
的趋势[图 10(a)、(b)]。进一步将循环周期提升至100周后,结果显示[图 10(c)、(d)],即使在高倍率长循环条件下,“膨胀率随比容量升高而增大”的规律依然存在。基于从10周至100周的系统测试,



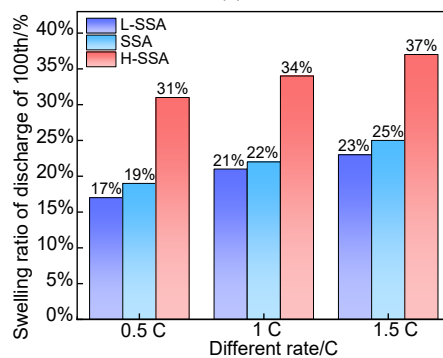
(a)



(b)



(c)



(d)

图10 (a)~(d) (L-SSA、SSA、H-SSA)循环50周时和100周时充放电态下电极膨胀率随倍率的变化趋势

Fig. 10 (a)~(d) Trends of electrode expansion rate with rate at (L-SSA、SSA、H-SSA) in both charged and discharged states after 50 cycles and 100 cycles

可以得出结论：在相同循环周期与倍率条件下，电极的充电态与放电态膨胀率均与其比容量呈正相关。高容量电极在循环过程中发生更深层次的脱嵌锂反应，导致更剧烈的体积变化与更显著的机械应力积累，进而加剧活性颗粒粉化、电极接触失效及SEI膜的持续破裂与重构，最终表现为更大的宏观膨胀率。该规律表明了电极容量设计与其长期结构稳定性之间的内在矛盾，为高能量密度硅基负极的优化提供了重要理论依据。

为深入探究电极在长期循环中的膨胀行为，对比分析了L-SSA与H-SSA两种电极在相同倍率下膨胀率随循环周数的变化趋势。结果显示，两种电极的充电态膨胀率的增长率均随循环进行而逐渐降低[图11(a)、(c)]，表明其体积变化行为逐渐趋于稳定。这一规律与SSA复合电极的观测结果一致[图11(b)]。通过以上数据分析表明充电态膨胀率增长率逐渐降低本质上反映了电解质界面膜(SEI)随着循环趋于稳定。在循环初期，硅颗粒剧烈的体积变化导致SEI膜反复破裂与再生，引发副反应，从而导致膨胀率快速上升^[40-41]。该结构表面包覆了一定的碳，主要是利用锡良好的延展性以及碳层的包覆作用相结合，同时由于是片状硅材料，同时极片空隙率比较高：使用X射线断层扫描(Micro-CT)测得极片的孔隙率是55%左右(嵌锂之前)，膨胀时片状硅在空隙中可进行穿插。随着循环的进行，SEI膜重组后形成更致密、稳定的结构，能够更好地适应硅颗粒的体积变化而不易破裂，减少了循环过程中的副反应和不可逆体积膨胀的累积。

3.2 软包电池的膨胀研究

为进一步评估SSA负极在实际电池体系中的膨胀行为，SSA负极更为符合当前对高能量密度与长循环寿命兼具的锂离子电池的需求。SSA负极与NCM90组装成3.5 Ah的软包电池(NCM90||SSA)，可实现320 Wh/kg的质量能量密度与923 Wh/L的体积能量密度。同时研究在0.5 C倍率循环过程中的厚度变化，如图12(a)、(b)所示，首周循环中，软包电池在充电态与放电态的厚度膨胀率分别为6.92%和1.43%；循环100周后，二者分别增至7.96%与2.71%；即使在循环200周后，充电态与放电态的膨胀率也仅分别为8.13%和3.14%。尽管膨胀率随循环有所上升，但增长率随循环周数增加而逐渐降低，表明电池的体积变化行

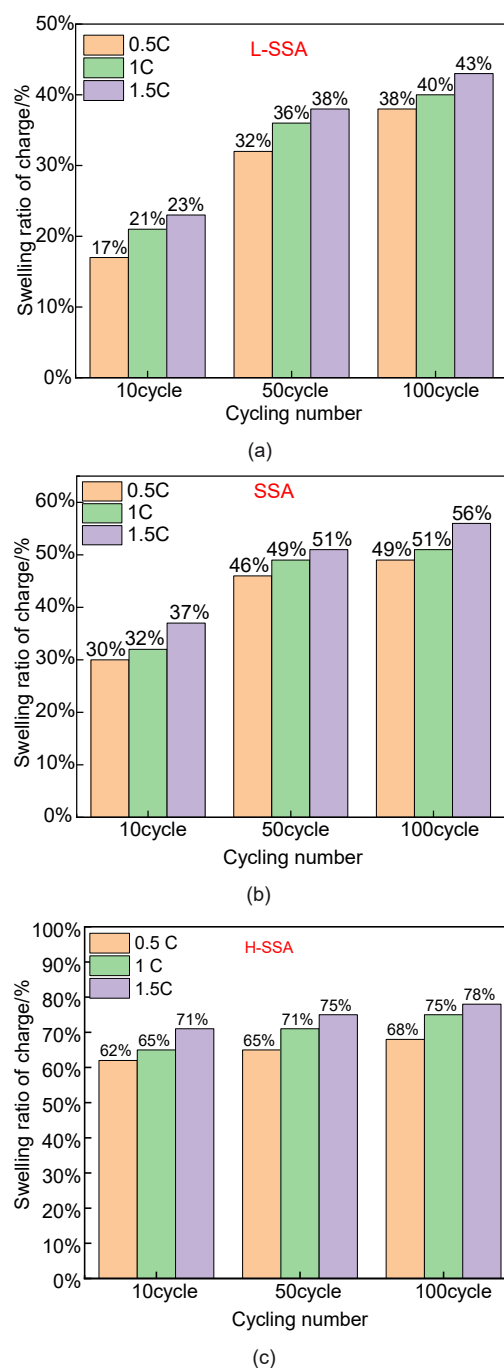


图11 L-SSA、SSA、H-SSA充电态下电极膨胀率随循环周数增加的变化趋势

Fig. 11 The variation trend of electrode expansion rate at different capacities of the L-SSA, SSA, H-SSA under charging state with the increase of cycling numbers

为逐渐趋于稳定。该现象表明硅表面的界面膜(SEI)随着循环趋于稳定^[42]。SSA复合结构中锡的引入及其与硅构建的特定界面，有效缓冲了硅在脱嵌锂过程中的体积变化，并促进形成致密、稳定的

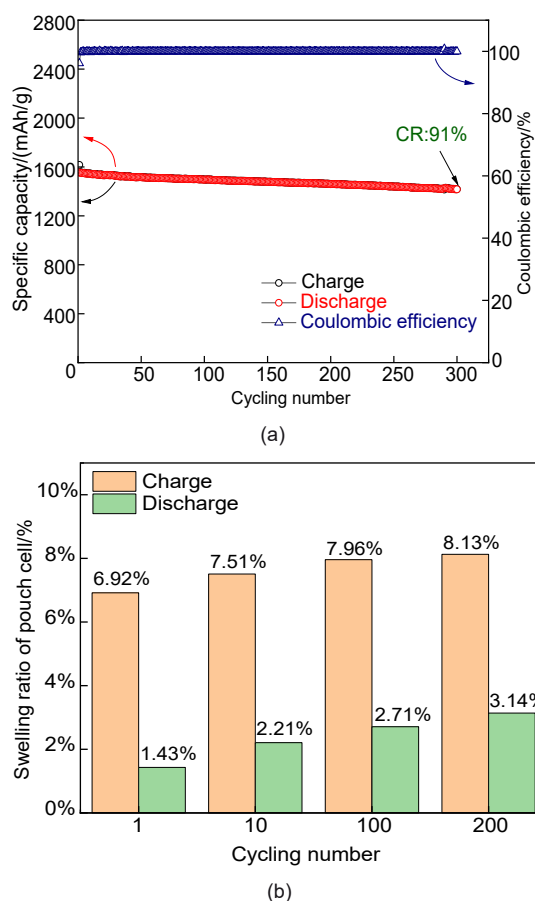


图12 (a) SSA软包电池的300周容量保持率和效率(0.5 C); (b) SSA软包电池在充放电态下电极膨胀率随循环周数增加的变化趋势

Fig. 12 (a) The capacity retention and efficiency of the SSA pouch cells after 300 cycles (0.5 C); (b) The variation trend of the expansion rate of the SSA pouch cells under charging and discharging states with the increase of cycling numbers

SEI膜, 保持了电极结构的稳定^[43]。

4 结 论

本工作成功设计并制备了一种新型硅锡复合负极材料(SSA), 其独特的硅纳米片/锡纳米线结构有效解决了高容量合金负极的体积膨胀难题。主要结论如下:

(1) SSA负极兼具高比容量与优异的循环稳定性。与NCM90正极匹配的扣式电池在0.5 C下循环800周后容量保持率高达89%。

(2) 该复合结构对体积膨胀具有卓越的抑制能力。在0.5 C下循环100周后, 电极充电态/放电态的厚度膨胀率仅为49%/19%; 即使在1.5 C高倍率

下, 该数值也控制在56%/25%。

(3) 基于SSA负极的3.5 Ah软包电池实现了320 Wh/kg的质量能量密度和923 Wh/L的体积能量密度, 循环300周后容量保持率达91%。更重要的是, 其在200周循环后的整体体积膨胀率被有效控制在了8.13% (充电态) 和3.14% (放电态)。

上述结果充分证明, 锡纳米线通过构建高效导电网络和提供机械缓冲, 成功协同了硅的高容量与结构稳定性。这种设计策略为开发兼具高能量密度、长循环寿命和低体积膨胀的下一代锂离子电池负极材料提供了有效的解决方案, 具备广阔的产业化前景。

参 考 文 献

- [1] LIU Y Y, ZHU Y Y, CUI Y. Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials[J]. Nature Energy, 2019, 4(7): 540-550. DOI:10.1038/s41560-019-0405-3.
- [2] LI X L, GU M, HU S Y, et al. Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4105. DOI:10.1038/ncomms5105.
- [3] CASIMIR A, ZHANG H G, OGOKE O, et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation[J]. Nano Energy, 2016, 27: 359-376. DOI:10.1016/j.nanoen.2016.07.023.
- [4] WANG Y C, JI Y C, YIN Z W, et al. Tuning rate-limiting factors for graphite anodes in fast-charging Li-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(29): 2401515. DOI:10.1002/adfm.202401515.
- [5] WU C, MAIER J, YU Y. Sn-based nanoparticles encapsulated in a porous 3D graphene network: Advanced anodes for high-rate and long life Li-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(23): 3488-3496. DOI:10.1002/adfm.201500514.
- [6] WANG H L, CHAO Y F, LI J Z, et al. What is the real origin of single-walled carbon nanotubes for the performance enhancement of Si-based anodes?[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(25): 17041-17053.
- [7] LIU X, LIU Y, SHAO Z R, et al. Dynamic gradient oxygen layer enables stable Sn anode for lithium storage[J]. Advanced Materials, 2025, 37(35): 2505136. DOI: 10.1002/adma.202505136.
- [8] TIAN M Y, BEN L B, JIN Z, et al. Excellent low-temperature electrochemical cycling of an anode consisting of Si nanoparticles seeded in Sn nanowires for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021, 396: 139224. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139224.
- [9] TIAN Y F, LI G, XU D X, et al. Micrometer-sized SiMg₂O₃ with stable internal structure evolution for high-performance Li-ion battery anodes[J]. Advanced Materials, 2022, 34(15): 2200672.

- DOI:10.1002/adma.202200672.
- [10] 牛少军, 吴凯, 朱国斌, 等. 锂离子电池硅基负极循环过程中的膨胀应力[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2989-2994. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0194.
- NIU S J, WU K, ZHU G B, et al. Studies on the swelling force during cycling of Si-based anodes in lithium ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9): 2989-2994. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0194.
- [11] HE Z Y, ZHANG C X, ZHU Z X, et al. Advances in carbon nanotubes and carbon coatings as conductive networks in silicon-based anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(48): 2408285. DOI:10.1002/adfm.202408285.
- [12] SEO J Y, KIM S, KIM J H, et al. Mechanical shutdown of battery separators: Silicon anode failure[J]. Nature Communications, 2024, 15: 10134. DOI:10.1038/s41467-024-54313-y.
- [13] WILSON A M, WAY B M, DAHN J R, et al. Nanodispersed silicon in pregraphitic carbons[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(6): 2363-2369. DOI:10.1063/1.358759.
- [14] BEN L B, ZHOU J, JI H X, et al. Si nanoparticles seeded in carbon-coated Sn nanowires as an anode for high-energy and high-rate lithium-ion batteries[J]. Materials Futures, 2022, 1(1): 015101. DOI:10.1088/2752-5724/ac3257.
- [15] KARUPPIAH S, KELLER C, KUMAR P, et al. A scalable silicon nanowires-grown-on-graphite composite for high-energy lithium batteries[J]. ACS Nano, 2020, 14(9): 12006-12015. DOI:10.1021/acsnano.0c05198.
- [16] PARK Y S, KIM J Y, LEE S M. Dimensional stability of nanosilicon/graphite/carbon composite anodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2011, 14(4): A36. DOI:10.1149/1.3545918.
- [17] GUO Y X, ZHOU T, PENG J Y, et al. Calcium silicate composited nano-Si anode with low expansion and high performance for lithium-ion batteries[J]. Energy Materials and Devices, 2023, 1(2): 9370019. DOI:10.26599/emd.2023.9370019.
- [18] XU Z P, DU J T, FENG C M, et al. Constructing a buffer macroporous architecture on silicon/carbon anode for high-performance lithium-ion battery[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2024, 35(7): 531. DOI:10.1007/s10854-024-12237-9.
- [19] SU C, SHODIEVICH K M, ZHAO Y, et al. Construction of sub micro-nano-structured silicon based anode for lithium-ion batteries[J]. Nanotechnology, 2024, 35(33): 335404. DOI:10.1088/1361-6528/ad4cf2.
- [20] LEE D, KONDO A, LEE S, et al. Controlled swelling behavior and stable cycling of silicon/graphite granular composite for high energy density in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 457: 228021. DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.228021.
- [21] PRADO A Y R, RODRIGUES M F, TRASK S E, et al. Electrochemical dilatometry of Si-bearing electrodes: Dimensional changes and experiment design[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(16): 160551. DOI:10.1149/1945-7111/ab465.
- [22] LI Y Z, YAN K, LEE H W, et al. Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes[J]. Nature Energy, 2016, 1: 15029. DOI:10.1038/nenergy.2015.29.
- [23] QIAO R, SHEN X F, MAO C W, et al. High-strength silicon anodes with high tap density via compression carbonization for liquid and all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2024, 24(49): 15629-15637.
- [24] LI S L, MA S W, SUN C X, et al. Micro-porous carbon coated Si@FeCO₃ nanoflowers for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 103: 114240. DOI:10.1016/j.est.2024.114240.
- [25] SONG G, RYU J, KO S, et al. Revisiting surface modification of graphite: Dual-layer coating for high-performance lithium battery anode materials[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2016, 11(11): 1711-1717. DOI:10.1002/asia.201600249.
- [26] AN W L, GAO B, MEI S X, et al. Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1447. DOI:10.1038/s41467-019-09510-5.
- [27] DOU F, WENG Y H, CHEN G R, et al. Volume expansion restriction effects of thick TiO₂/C hybrid coatings on micro-sized SiO_x anode materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124106. DOI:10.1016/j.cej.2020.124106.
- [28] TIAN M Y, JIN Z, SONG Z Y, et al. Domino reactions enabling sulfur-mediated gradient interphases for high-energy lithium batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(39): 21600-21611.
- [29] SHAO Y, JIN Z, LI J, et al. Evaluation of the electrochemical and expansion performances of the Sn-Si/graphite composite electrode for the industrial use[J]. Energy Materials, 2022: DOI:10.20517/energymater.2021.27.
- [30] 金周, 俞海龙, 赵文武, 等. 石墨/纳米锡复合负极材料[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(1): 137-142. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0315.
- JIN Z, YU H L, ZHAO W W, et al. Graphite/nano-Sn composite anode materials for lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(1): 137-142. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0315.
- [31] DONG C, SHI H D, CUI H T, et al. Large-area dendrite-free ultrathin Li-rich 3D Li-Sn alloy/graphene foil for high-performance all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. Energy Storage Materials, 2025, 75: 103987. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103987.
- [32] IDOTA Y, KUBOTA T, MATSUFUJI A, et al. Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material[J]. Science, 1997, 276(5317): 1395-1397.
- [33] DENG Y K, LI C F, GUO R Y, et al. Breaking kinetic barriers in silicon anodes via strategic electrolyte additive engineering[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(8): 2415820. DOI:10.1002/adfm.202415820.
- [34] LEE C R, JANG H Y, LEEM H J, et al. Surface work function-induced thermally vulnerable solid electrolyte interphase

- formation on the negative electrode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(6): 2302906. DOI:10.1002/aenm.202302906.
- [35] CUI Y. Silicon anodes[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(10): 995-996. DOI:10.1038/s41560-021-00918-2.
- [36] CHATTERJEE D, NAIK K G, VISHNUGOPI B S, et al. Alloy anodes: Mechanistic regulation of reaction and transport at solid-solid interfaces[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(9): 4184-4193.
- [37] 陈珊珊, 郑翔, 王若, 等. 锂离子电池硅基负极电解液添加剂研究进展: 挑战与展望[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(1): 279-292. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0594.
- CHEN S S, ZHENG X, WANG R, et al. Research progress in the electrolyte additives in silicon-based anode for lithium-ion batteries: Challenges and prospects[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(1): 279-292. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0594.
- [38] LEAU C, WANG Y, GERVILLIÉ-MOURAVIEFF C, et al. Tracking solid electrolyte interphase dynamics using operando fibre-optic infra-red spectroscopy and multivariate curve regression[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 757. DOI: 10.1038/s41467-024-55339-y.
- [39] GAO Y, FAN L, ZHOU R, et al. High-performance silicon-rich microparticle anodes for lithium-ion batteries enabled by internal stress mitigation[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 222. DOI: 10.1007/s40820-023-01190-7.
- [40] 于春辉, 何姿颖, 张晨曦, 等. 硅基负极与电解液化学反应的分析与抑制策略[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(6): 1749-1759. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0722.
- YU C H, HE Z Y, ZHANG C X, et al. The analyses and suppressing strategies of silicon anode with the electrolyte[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(6): 1749-1759. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0722.
- [41] TIAN M Y, BEN L B, YU H L, et al. Designer cathode additive for stable interphases on high-energy anodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(33): 15100-15110. DOI: 10.1021/jacs.2c04124.
- [42] FANG Q, XU S W, SHA X C, et al. Interfacial degradation of silicon anodes in pouch cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(17): 6368-6376.
- [43] YANG S J, YUAN H, YAO N, et al. Intrinsically safe lithium metal batteries enabled by thermo-electrochemical compatible *in situ* polymerized solid-state electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(35): 2405086. DOI:10.1002/adma.202405086.