DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20260907

硅基负极体系从液态电解质到全固态电解质的转变:界面构效关系与调控策略

马 萍,丁云云,吕昆育,李康宁,吴建波,
吴玉花,马晓宝,白红存,张 慧*
(宁夏大学 化学化工学院,宁夏 银川 750021)

摘 要:围绕"电解质调控—界面演化—性能提升"这一主线,系统梳理硅基负极在液态、准固态和全固态电解质体系中面临的核心挑战与研究进展;重点分析液态电解质体系中预锂化、黏结剂优化及电解液配方调控的协同作用,准固态电解质体系中固-液协同缓解硅基负极体积膨胀的优势,以及全固态电解质体系中由化学副反应主导,转向机械接触失效主导的界面问题演变规律;总结多尺度结构设计、界面工程和电池系统协同优化的关键路径;对硅基负极在高能量密度电池体系中的商业化应用前景进行展望。研究结果可为研究不同电解质体系下,硅基负极界面行为的构效关系及其调控机制提供参考,也可为其他高比容量负极材料的开发提供借鉴。

关键词:硅基负极;电解质优化;界面工程;固态电池;锂离子电池
分类号:(中图)TB34;TM911.3 **文献标志码**:A

锂离子电池具有较高能量密度、较长循环寿命和成熟产业化基础,已被广泛应用于新能源汽车、便携电子设备及电网储能等领域[1]。商业化石墨负极的理论比容量仅为372 mA·h/g,已接近应用上限,难以满足高能量密度电池的发展需求。开发新型高容量负极材料,成为当前锂离子电池研究的重要方向。硅兼具较高理论比容量(4 200 mA·h/g)、适中工作电压和丰富天然储量优势,被认为是高能量密度锂离子电池的理想负极材料之一[2]。然而,硅在锂化过程中经历Si—Si键向Li—Si键转变的合金化反应,而在脱锂过程中,又恢复为以Si—Si键为主导的骨架结构。由于上述两种键的键长差异显著,硅基电极在反复充放电中发生剧烈体积膨胀与收缩,进而诱发硅颗粒粉化、导电网络断裂和固体电解质界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)不稳定等问题,限制了其产业化应用[3-4]。为缓解上述问题并推动硅基负极走向实用化,研究者从结构设计、组分调控和界面工程等多个层面提出改进策略[5]。这些策略可归纳为以下6个方面:①构筑三维多孔或空腔结构,为硅基负极体积膨胀提供缓冲空间,并缩短Li^+扩散路径。②通过金属或非金属掺杂,调节电极材料的电子结构和导电特性,提高其电化学反应可逆性。③通过引入功能性黏结剂,增强电极完整性、颗粒间结合。其中,黏结剂包括导电型、自修复型、仿生型及离子导电型聚合物。④通过表面包覆碳材料,引入柔性聚合物或金属氧化物,构建稳定界面层,以提升电极的导电性并缓冲机械应力。⑤对集流体进行表面改性并构筑导电涂层,提高活性材料附着力,降低电极在循环过程中的材料脱落风险。⑥通过电解质设计,调控离子传输和界面成膜行为,抑制副反应发生并提高电池循环稳定性[6]。

电解质是电池循环过程中不可或缺的重要组分。在液态电解质(liquid electrolyte, LE)体系中,通过溶剂化结构优化与添加剂复配策略,可在硅基负极表面形成成分稳定、力学性能适宜的SEI膜,进而抑制硅基负极因体积变化引发的界面失稳,从而

收稿日期:2026-06-25
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52367023);宁夏自然科学基金资助项目(2026AAC020033)
作者简介:马萍(2000—),女,硕士研究生,主要从事固态电池研究,(电子信箱)2759651079@qq.com。
*通信联系人:张慧(1990—),女,副教授,博士研究生导师,主要从事二次电池研究,(电子信箱)zhang_hui0058@nxu.edu.cn。
引用格式:马萍,丁云云,吕昆育,等.硅基负极体系从液态电解质到全固态电解质的转变:界面构效关系与调控策略[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2026,47(5):458-477.

提升电极倍率性能与循环寿命[7]。对于准固态电解质（quasi-solid-state electrolyte，QSSE）、固态电解质（solid-state electrolyte，SSE）体系，电解质除了离子传导功能外，还承担着机械约束和界面接触调节作用。特别是聚合物-陶瓷复合物、硫化物固态电解质（sulfide solid-state electrolyte，S-SSE）体系，可在一定程度上抑制硅基负极粉化并维持电解质界面连续、稳定[8]。对于硅基负极改性，与结构设计或单一表面修饰策略相比，电解质优化具有更强的体系关联性，既可调控溶剂化结构、SEI膜成分和Li^+迁移行为，又可与黏结剂、集流体及颗粒表面改性策略形成协同效应。

文中从LE体系到全固态电解质（all-solid-state electrolyte，ASSE）体系演进视角，系统分析硅基负极界面问题的主导机制及其调控路径[9-10]。总体而言，LE体系通过溶剂化结构和成膜反应，调控、构建稳定SEI膜，以“化学适配”方式缓冲硅基负极体积变化；QSSE体系通过固-液协同作用，实现电极界面充分润湿与骨架机械支撑，是当前较具产业化潜力的过渡方案[11]；ASSE体系的研究核心已转向固-固接触、应力传递和界面反应耦合副反应引发的失效机制[12]。梳理不同电解质体系下硅基负极界面的构效关系与设计规律，以期为高能量密度锂离子电池中硅基负极的应用，提供理论依据和实践参考。

1　硅基负极失效机制及不同电解质体系

硅基负极具有较高理论比容量和较低锂化电位；同时，其电化学反应伴随着复杂相变和显著的体积变化。通常，硅基负极初始锂化平台出现在0.1 V（vs Li/Li^+）附近，此时，晶态Si（c—Si）与非晶态Li_xSi（a-Li_xSi）共存；当电位降至50 mV以下时，a-Li_xSi持续发生锂化并转变为$Li_{15}Si_4$。在脱锂过程中，$Li_{15}Si_4$首先经脱合金反应转变为非晶态Li_xSi，随后进一步转变为晶态Si[13]。图1反映了硅基负极在循环过程中存在的硅-电解液、硅-黏结剂、硅-导电剂3类界面失效问题。在锂化、脱锂过程中，硅基负极发生体积膨胀与收缩，造成SEI膜反复破裂、增厚，硅颗粒开裂粉化，导电网络脱附断裂，最终造成电极性能衰减。这也揭示了体积巨变是诱发电极结构失稳的根源。

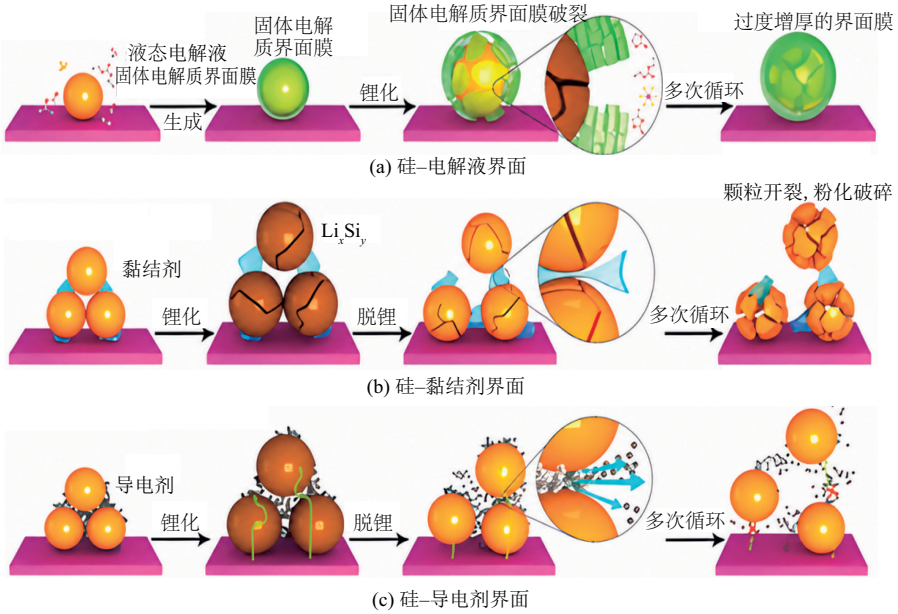


图 1　硅基负极失效机制[14]

Fig. 1　Failure mechanisms of silicon anodes[14]

锂化过程：

$$Si(晶态)+xLi^++xe^-\rightarrow Li_xSi(非晶态)，\quad(1)$$

$$Li_xSi(非晶态)+(3.75-x)Li^++(3.75-x)e^-\rightarrow Li_{15}Si_4(晶态)。\quad(2)$$

脱锂过程：

$$Li_{15}Si_4(晶态)\rightarrow Li_xSi(非晶态)+yLi^++ye^-+Li_{15}Si_4(晶态，残留相)，\quad(3)$$

$$Li_xSi(非晶态)\rightarrow Si(晶态)+xLi^++xe^-。\quad(4)$$

近年来，硅基负极及其电解质体系的相关研究成为热点，但实际应用中仍面临多重约束，主要体现在材料本征失效、电解质适配不足及全电池集成难度大3方面。

1）材料本征层面。硅在充放电过程中发生约300%的体积变化，引发硅颗粒开裂、粉化和电极厚

度膨胀,最终破坏电极与集流体接触,并造成电池容量快速衰减[15]。同时,硅的反复膨胀和收缩还导致活性颗粒逐渐脱离导电网络,使电子和离子传输路径中断。此外,硅体积变化会持续引发SEI膜破裂与再生,造成电解液不断消耗、不可逆锂损失增大和电极极化加剧,最终表现为电极库仑效率和循环稳定性下降。

2)电解质适配层面。不同电解质在硅基负极表面的成膜行为、机械约束力和电化学稳定窗口存在显著差异。碳酸酯电解质虽已被广泛应用,但其形成的SEI膜韧性不足、脆性大,在电极大体积变化条件下易反复破裂。醚类电解质在一定条件下易于构建柔性界面层,但构建的柔性界面层在高压下稳定性不足,难以与高压正极兼容[16]。加入氟代碳酸乙烯酯(FEC)、$LiNO_3$等功能添加剂的电解质,虽然能改善SEI膜组分,提高界面强度,但可能产生成本上升、副反应或配方复杂化等问题。因此,如何在界面稳定性、离子传输和电压适配性之间实现平衡,是硅基负极电解质设计的关键。

3)全电池集成与产业化层面。硅基负极初始库仑效率普遍偏低[17],通常需通过预锂化等技术补偿首圈锂损失,但这会增加工艺复杂度和制造成本。同时,全电池设计还必须兼顾高压正极的氧化稳定性与硅基负极表面的还原稳定性,而现有电解质体系往往难以同时满足两极界面的性能需求。从工程化角度看,LE、QSSE及ASSE体系在材料成本、工艺条件、安全性和回收处理方面各有约束[18],这意味着硅基负极的规模化应用不仅是材料问题,也是电池体系集成和制造适配问题。

2 硅基负极液态电解质(LE)体系设计

硅基负极在锂化、脱锂过程中发生显著体积变化,引发硅颗粒破裂、导电网络中断及SEI膜结构失稳等问题,并持续消耗活性锂和电解液。因此,单一调控策略难以同时解决电极首次库仑效率低、结构稳定性差和界面副反应加剧等问题。当前研究聚焦预锂化、黏结剂优化与电解液配方调控技术的协同设计:通过预锂化技术补偿不可逆锂损失;黏结剂可维持电极的机械完整性和电子导电通路通畅;电解液则通过调节溶剂化结构和界面反应路径,构建稳定SEI膜。因此,上述技术协同设计,可从锂源储备、电极结构和界面化学层面,全面提升硅基负极的循环稳定性。

2.1 预锂化技术

在硅基负极首次循环过程中,电解液分解、SEI膜形成及锂滞留会造成电池容量不可逆损失。通过预锂化技术预先补充活性锂,可提高电池首次库仑效率及能量密度、循环寿命。常见预锂化技术主要包括金属锂直接接触、电化学锂化、稳定金属锂粉末及含锂牺牲试剂补锂4类。同时,锂化程度应与硅含量、电极面容量、负极与正极(N/P)容量比及电解液用量相匹配。锂化程度不足,不能补充锂损失;而过度锂化,则可能增大析锂、产气和安全风险。另外,预锂化技术能够改变硅颗粒的初始体积和表面化学状态,且需与黏结剂及电解液协同设计:高韧性黏结剂可保障预膨胀电极的结构稳定;适配电解液则可抑制锂化过程中硅表面副反应的发生。

2.2 黏结剂优化

黏结剂是保障硅基负极结构完整和导电网络畅通的关键组分。传统聚偏氟乙烯(PVDF)与硅表面结合力较弱,难以承受充放电过程中硅体积变化;但羧甲基纤维素、聚丙烯酸、海藻酸盐等聚合物,可通过氢键、离子键或共价键作用,改善其与硅基体表面的界面结合,并抑制硅颗粒脱落、电极粉化和导电网络中断。目前,黏结剂研究方向已从单纯提高强度,转向兼顾黏附、弹性、韧性和自修复能力。刚性网络可限制电极膨胀,柔性链段和动态键则有助于耗散应力、修复受损结构,但过度刚性可能引起局部应力集中。因此,构建具有高黏性、高韧性和可逆重构能力的聚合物网络十分必要。另外,黏结剂还影响电解液润湿、离子扩散和SEI膜形成;若黏结剂亲液性过强,易导致聚合物过度溶胀,降低黏结剂黏度,使部分功能基团参与界面反应。因此,电极中采用的黏结剂应与电解液极性、添加剂反应特性及锂化过程引起的电极体积变化相匹配。

2.3 电解液配方调控

LE体系显著影响硅基负极的离子传输、界面反应、SEI膜形成及循环稳定性。由于单一溶剂难以兼顾高离子电导率、宽电化学窗口、良好润湿性和界面稳定性,实际电解质体系通常由锂盐、混合溶剂和功能添加剂共同组成,通过调节Li^+溶剂化结构和优先分解路径,实现其性能优化[19]。在经预锂化和黏结剂优化的硅基负极体系中,LE体系可降低锂损失并与黏结剂保持良好化学稳定性和溶胀相容性。

2.3.1 *锂盐研究进展* 锂盐决定电解质的离子解离行为和SEI膜形成特性。商用电解质体系中锂盐

以 $LiPF_6$ 为主，该锂盐具有较高离子电导率和良好兼容性，但热稳定性较差，易生成HF气体，进而加剧了电极界面衰减。新型酰亚胺锂盐，如双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）、双三氟甲磺酰亚胺锂（LiTFSI），虽具有较好热稳定性和成膜能力，但存在腐蚀集流体及成本较高等问题。二氟草酸硼酸锂（LiDFOB）、双草酸硼酸锂（LiBOB）及二氟磷酸锂（$LiPO_2F_2$）等功能锂盐，常被用于优化SEI膜组分和电解质界面稳定性[20-21]。因此，硅基负极体系中锂盐设计的核心在于，协调溶剂化结构、SEI膜形成与电极循环稳定性之间的关系。

2.3.2 *溶剂设计策略*　目前，用于硅基负极的电解液主要是碳酸酯类和醚类混合溶剂，其中，碳酸酯类电解液具有较好的电化学稳定性和产业化基础，但形成的SEI膜较脆，难以适应硅大体积变化；醚类电解液有利于形成柔性界面，缓解体积应力，但高压稳定性不足[22]。未来研究重点在于，采用氟化溶剂、局域高浓度电解液（localized high-concentration electrolyte，LHCE）及低反应性稀释剂，构建稳定溶剂化结构，进而在电极界面稳定性、倍率性能和电池安全性之间实现平衡。近年来，硅基负极电解液的设计研究，逐渐由添加剂调控转向溶剂化结构工程优化。LHCE在改善电解液流动性的同时，能够促使阴离子参与界面膜构筑并与预锂化技术协同，进而降低不可逆锂损失。弱溶剂化电解液，则通过降低 Li^+ 的溶剂化程度，促进阴离子优先分解，进而构建富LiF或梯度SEI膜。Chen等[23]通过Si/C预锂化技术构筑高面容量硅负极，验证上述策略的有效性。实验结果显示，溶剂化结构调控已成为高负载硅基负极的重要研究方向。

2.3.3 *添加剂优化*　通常，添加剂含量较低，但对硅基负极界面稳定性有重要影响。引入氟代碳酸乙烯酯（FEC）、$LiNO_3$ 及硼基添加剂等，可促进形成富LiF或稳定无机组分的SEI膜，进而抑制电极副反应，降低电极界面阻抗，提升电极循环寿命。其中，硼基添加剂能够调控电极界面反应路径，减少电极表面无序沉积和气体析出[24]。目前，电解液添加剂研究，已从单一成膜功能设计，逐步发展为多功能协同调控设计体系。未来研究需兼顾界面韧性、自修复能力及全电池兼容性。

预锂化技术与电解液添加剂分别从“不可逆锂损耗补偿”和“界面持续耗锂抑制”两方面，协同改善硅基负极的电化学性能。硅基负极首圈不可逆锂损失容量的计算公式为

$$Q_i = Q_l(1-\eta),$$

式中：Q_i 为硅基负极不可逆锂损失容量（mA·h/g）；Q_l 为首圈锂化容量（mA·h/g）；η 为首次库仑效率（%）。

预锂化技术补偿的锂量应根据上述公式并结合电池N/P容量比设计。预锂化程度不足，难以弥补负极不可逆锂损失容量；预锂化过度，易引发电极膨胀，并增大析锂风险。在低面容量、低倍率条件下，电极界面副反应被抑制，可通过FEC、碳酸亚乙烯酯（VC）等成膜添加剂稳定SEI膜。随着面容量、倍率提高，首圈锂损失及电极界面极化问题加剧，仅依赖添加剂难以缓解上述问题，需采用“适度预锂化补偿锂库存”与“电解液添加剂稳定循环界面”协同优化策略。因此，预锂化技术主要决定硅基负极的首圈容量恢复水平，而添加剂则更多影响高面容量、高倍率条件下界面的长期稳定性。

从界面构效关系看，LE体系中硅基负极表面的SEI膜通常呈有机物-无机物复合或梯度结构：SEI膜外层的有机锂盐及聚合物组分具有一定柔韧性，能够适应硅基负极表面形变；SEI膜内层的LiF、Li_2CO_3 及含P、B、无机组分，则具有较高机械强度和电子绝缘性，可抑制电解液发生还原反应。然而，在传统碳酸酯电解液体系中，硅基负极体积膨胀导致SEI膜出现裂纹；而裸露电极表面被流动电解液重新润湿后继续发生分解，进而形成“SEI膜破裂—电解液渗入—再成膜—界面增厚”的演化过程，最终导致活性锂和电解液持续损失、界面阻抗增加及电池容量衰减。借助LHCE、阴离子参与的成膜机制，再引入氟化、硼基添加剂，能够提高SEI膜中LiF和含B无机组分的质量，降低SEI膜与 Li_xSi 界面间的黏附强度，抑制电解液向硅颗粒裂纹内部渗透，从而提高硅基负极循环可逆性。

综上所述，对于LE体系中硅基负极优化，应采用“预锂化补偿锂库存、黏结剂维持电极结构、电解液稳定界面反应”的协同机制。只有补锂量、黏结剂网络和电解液成膜能力与电极硅含量、面容量、N/P容量比及电解液用量相匹配，才能提高电极首次库仑效率，抑制电极膨胀和界面副反应，从而提高电池的循环性能。

3　硅基负极准固态电解质（QSSE）体系设计

锂离子电池的应用领域从传统消费电子拓展到新能源汽车和电网储能，这对电池的安全性能和

循环稳定性提出更高的要求[25]。传统LE体系虽具有较高离子电导率,但其易燃性、热稳定性不足及与硅基负极之间的动态界面失配问题,已成为限制锂离子电池向高能量密度发展的重要瓶颈。近年来,QSSE体系受到极大关注[26]。QSSE体系具备固体骨架的机械支撑能力、液相的良好润湿性及离子传输性能,有效兼顾了界面接触、机械缓冲与电池安全。QSSE体系中,聚合物网络或无机骨架可约束硅基负极膨胀,并通过化学作用稳定界面SEI膜;残留液相保障了Li^+迁移通道畅通和电极润湿[27]。重要的是,QSSE体系中固体骨架与残余液相并非简单发挥机械支撑、离子传输这两种彼此独立功能:固体骨架通常由聚合物网络或无机骨架构成,能够限制电解液流动,维持电极结构完整性,缓冲硅体积变化产生的应力。其中,聚合物链段通过配位-解配位过程参与Li^+传输,而锂镧锆氧固态电解质(LLZO)、锂铝钛磷酸盐(LATP)或硫化物等离子导电型无机填料,能够提供或调节Li^+迁移通道。残余液相主要负责润湿硅颗粒和电极孔隙,进而提高离子电导率。同时,在硅反复膨胀与收缩过程中,残余液相能够填补新生孔隙,进而维持电极与电解质间动态界面接触。因此,所谓"固-液"协同,本质上是通过两相界面协同,作用稳定电极与电解质间接触界面,其中,固相提供结构约束和机械缓冲,液相保障界面润湿与快速离子传输。正因如此,QSSE体系被视为连接LE体系与ASSE体系的重要过渡平台。

从电解质形态与界面作用机制看,QSSE并非LE的简单"增稠",而是通过引入连续或半连续固体网络,将液相组分限域于网络内部,并赋予整个电极体系一定的机械支撑能力。与LE体系相比,在QSSE体系中,液相不再完全自由流动,降低了电解液泄漏和燃烧风险;聚合物网络或无机骨架能够约束硅形变,进而分散局部应力并提高界面稳定性;残余液相具备较好的润湿性和快速Li^+传输能力,在硅膨胀与收缩过程中,持续填充颗粒间隙并维持离子接触。因此,与ASSE体系相比,QSSE体系仍存在液相,能够借助液体的流动性缓解固-固接触不良和界面空隙问题,而不是依赖固态电解质(SSE)与硅颗粒接触来完成离子传输。

QSSE实现了由"液相主导的界面润湿与自适应调控"向"固相主导的结构支撑与应力调控"的逐步过渡。QSSE体系的核心优势在于,既保留了LE体系的良好界面适应性,又具备ASSE体系的安全性和机械稳定性。但QSSE体系中仍存在残余液相,无法完全消除LE体系中固有的界面副反应和热安全隐患。因此,QSSE体系是衔接传统LE、ASSE体系的关键过渡技术。

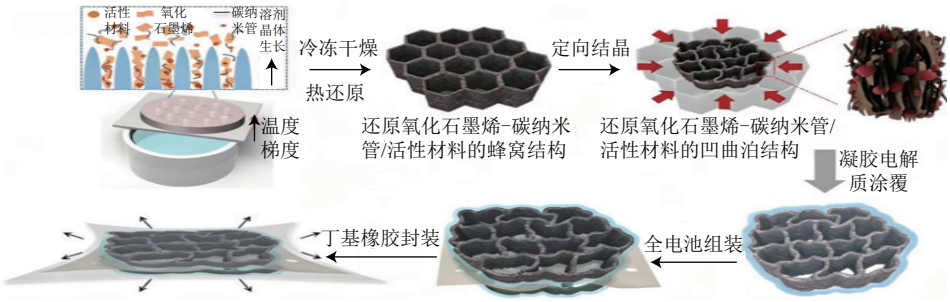
3.1 凝胶电解质(gel electrolyte, GE)体系

相较于传统LE,GE能够缓冲电极体积变化,有助于形成均匀、稳定的界面层[28]。锂化过程中,硅基负极发生明显颗粒位移和电极厚度膨胀,导致电极整体结构被破坏、SEI膜失稳及活性材料与集流体分离[29]。因此,研究者利用凝胶网络的弹性和黏附能力,抑制硅基负极体积形变效应[30]。例如,Tang等[31-32]采用再入式微蜂窝石墨烯-碳纳米管/活性材料复合电极,利用物理交联GE的可拉伸结构优势,构建全组分可拉伸锂离子电池(图2)。其中,缠结的碳纳米管和石墨烯片为活性材料提供了连续、稳定的多孔导电骨架;再入式蜂窝框架则保障电极在形变过程中保持结构完整。实验结果显示,采用物理交联GE体系,不仅提高了硅基负极形变过程中的机械稳定性,还兼具可拉伸隔膜功能;该电池表现出较高面容量和较好循环耐久性。说明GE体系在提升柔性电池的结构稳定性方面具有明显优势。

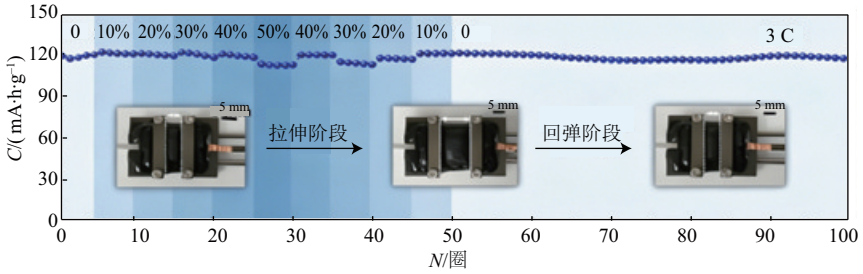
3.2 QSSE的原位聚合

原位聚合是构筑QSSE的重要策略之一[33]。该方法的优势在于,前驱体先充分润湿电极内部孔道和颗粒间隙,随后在电池内部原位转化为聚合物网络,进而获得低阻抗界面,最终实现电解质与电极的一体化结构适配[34]。根据不同的单体结构,原位聚合体系可分为丙烯酸酯类、烯烃类和环氧化物类等[35],其中,环氧化物阳离子开环聚合反应,因反应条件温和、优异的电极界面接触特性而受到关注。另外,部分引发剂不仅能够触发聚合反应,还可参与界面成膜并促进富LiF界面形成[36]。1,3,5-三氧杂环己烷(TXE)因成本低、易于聚合且分解电压高,成为被关注的原位聚合单体;其聚合反应形成的聚醚骨架,既可提供连续离子传输通道,又对SiO_x负极体积变化形成一定约束[37]。研究结果显示,通过TXE原位聚合,可获得室温下兼具高离子电导率和Li^+迁移数的QSSE;引发剂兼顾聚合引发与界面成膜双重功能,可构筑稳定的电极界面层[38],显著抑制SiO_x电极膨胀,进而提高其与高镍正极匹配全电池的容量保持率。

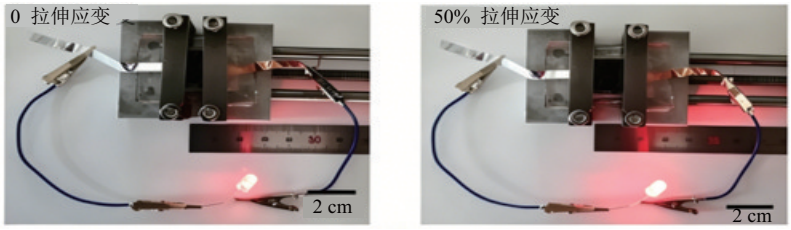
2024年后,QSSE体系研究重点已由单纯提高离子电导率转向"原位成形、力学缓冲、界面调控"的一体化设计。例如,Bai等[39]通过GE的原位聚合,增强硅基负极的机械结构完整性,避免了高镍正极-负极体系界面串扰,使2.7 A·h软包锂离子电



(a) 电极与电池制备流程



(b) 同应变下电池循环性能



(c) LED供电展示

图 2　石墨烯-碳纳米管/活性材料复合电极的构筑及可拉伸电池性能[32]

Fig. 2　Fabrication of graphene-carbon nanotube/active material composite electrodes and performance of stretchable batteries[32]

池具有较高能量密度和长循环性能。进一步，Liu等[40]利用交联型自修复聚合物网络的结构优势，维持SiO_x颗粒间动态接触，实现安时级硅基软包电池在无外加压力条件下的稳定循环运行。这表明QSSE体系研究正在从“固定液相”体系，转向主动调控电极应力与界面演化过程。

不同电解质体系的性能差异，不仅取决于离子传输能力，还与界面层组成及电解质的力学响应密切相关(图3(b)～3(d))。研究结果显示，聚合物电解质PDOL-10FEC能够形成较稳定界面层，进而抑制硅体积变化、SEI膜破裂与再生[41]。其中，柔性聚合物网络可缓冲硅颗粒膨胀，并维持电极与电解质接触。类似地，通过原位聚合固化电解质TXE-QSPE可提高SiO_x-电解质界面的贴合程度[42]；通过稳定界面膜和提供离子传输通道策略，可降低电极的循环极化程度。因此，QSSE体系的性能提升，本质上源于界面化学稳定性、力学缓冲效应与离子传输连续性的协同作用。

QSSE体系利用弹性聚合物网络、残余液相和功能界面的协同作用，实现硅基负极离子传输能力与机械缓冲性能的同步优化[43]：一方面，液相前驱体通过渗透浸润和原位聚合固化策略有效降低界面阻抗；另一方面，聚合物骨架与功能添加剂有利于形成更稳定复合界面层，进而抑制电极副反应并提高电极初始库仑效率[44]。相较于纯LE体系，QSSE体系在热稳定性和安全性方面更具优势[45]，在离子电导率与机械弹性之间实现了相对平衡，既避免了LE体系存在的电解质泄漏、易燃风险，又改善了ASSE体系中固有的固-固界面接触不良问题[46]。因此，QSSE体系被视为当前硅基负极实现高安全性与高能量密度电池产业化应用的可行过渡方案。但是，QSSE体系中残余液相限制了其在极端条件下的长期稳定性。后续QSSE体系研究，需围绕高负载电极、宽工作温度区间及长寿命全电池等应用场景开展优化设计。

由于QSSE体系中仍存在液相，难以彻底消除

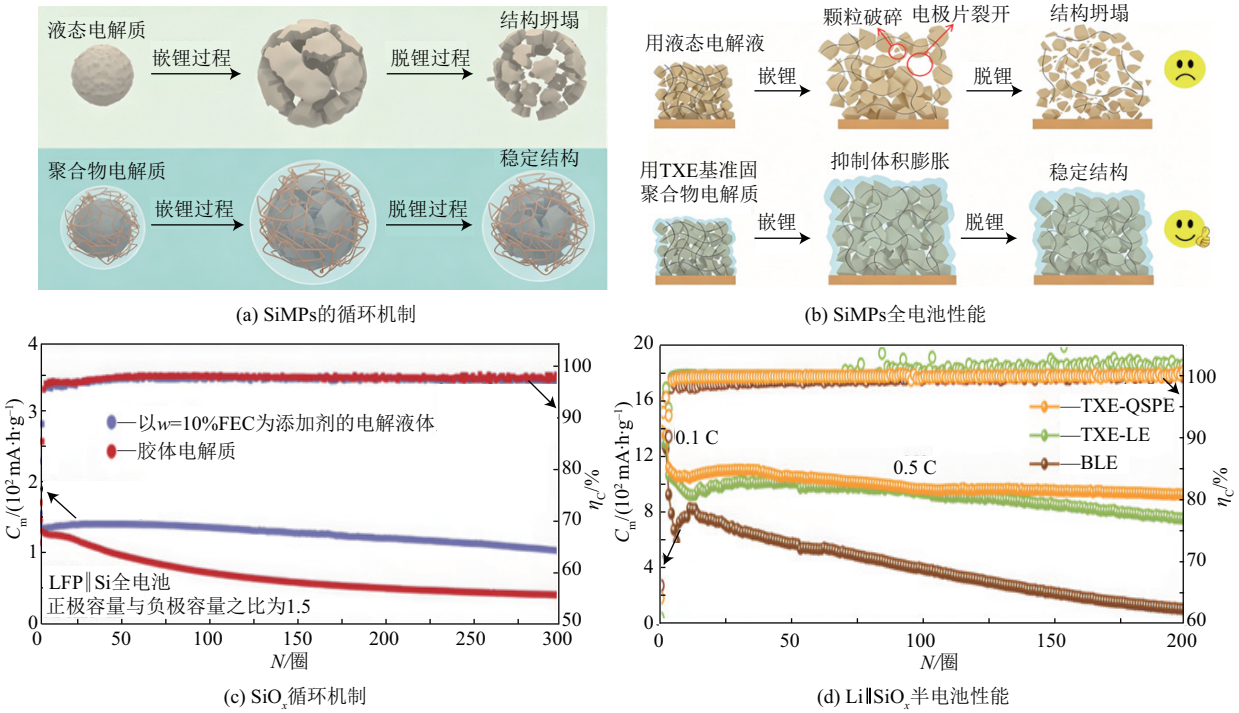


图 3 不同电解质中硅基负极的循环机制与性能[41-42]

Fig. 3 Cycling mechanisms and performance of silicon-based anodes in different electrolytes

电解质易燃、挥发等带来的安全隐患。随着市场对电池安全性和能量密度需求不断提升,电解质体系逐步向ASSE体系方向演进。同时,硅基负极研究的核心问题也由LE、QSSE体系中SEI膜破裂与界面副反应,逐步转变为ASSE体系中固-固接触衰减、应力集中及界面化学-机械耦合失效行为。因此,维持动态固-固界面接触、构建连续离子传输通道,是硅基负极ASSE体系面临的新挑战。

4 硅基负极全固态电解质(ASSE)体系设计

硅基负极的广泛应用推动了电解质体系向ASSE体系方向演进。与LE体系相比,ASSE体系有望提升电池安全性能,并在一定程度上避免可燃溶剂引发的热失控风险[47]。对于硅基负极,ASSE体系的优势并非“去液化”,而是通过固体骨架,改变应力传递方式和界面演化路径。然而,硅基负极在ASSE体系中失效问题并未根除;且失效机制从LE体系中以副反应和SEI膜失稳为主,转变为ASSE体系中以固-固接触衰减、应力集中和界面化学-机械耦合失效为主[48]。相较于LE体系中难以抑制的持续性锂损耗问题,ASSE体系中的力学失效行为可通过电极结构、界面工程等策略调控。因此,ASSE体系被视为解决上述问题的重要方向[49]。采用ASSE体系替代传统LE体系,可避免电解质漏液、燃烧问题,并借助固体骨架对电极循环过程中的形变进行约束。理论上,ASSE可抑制界面副反应,拓宽工作电压窗口,提升高压正极与高容量负极耦合的可能性。但对于硅基负极,体积膨胀会持续改变其与电解质的接触状态。因此,ASSE体系电池设计的核心不再局限于材料本征离子电导率,而在于实现界面连续性、应力缓释机制与化学稳定性的协同优化[50-51]。

同时,人工界面层已成为硅基固态电池的重要调控策略,其作用已由单纯阻隔副反应拓展至离子传输、应力分布和界面接触的协同调控。2025年,Yu等[52]通过石榴石型固态电解质(LLZTO)表面包覆,改善硅基负极界面的电化学稳定性与力学稳定性。Zhang等[53]利用$Li_{21}Si_5$/Si-$Li_{21}Si_5$双层结构,构建混合离子-电子传输网络,实现了无持续外加压力条件下,电极稳定运行,显示人工界面层或功能中间层可主动调控界面Li^+通量和应力释放。研究结果显示,硅基负极循环过程中的性能衰减与体系老化,均与SEI膜开裂和溶解密切相关;LiF富集界面能够同时抑制界面开裂和溶解。因此,未来界面工程研究应由“静态保护层”,转向兼顾化学稳定性、力学适应性和动态离子传输的功能界面。

目前,适用于硅基负极的固态电解质(SSE)主要有3类:聚合物电解质(polymer electrolyte,PE);无机固态电解质(inorganic solid electrolyte, ISE),

包括氧化物、硫化物；复合固态电解质（composite solid electrolyte，CSE）[54]。它们分别代表柔性适配、高刚性（高稳定性）、多相协同3种电解质设计思路：① PE以聚氧化乙烯（PEO）、聚丙烯腈（PAN）、聚偏氟乙烯（PVDF）等为代表，通过锂盐与聚合物链段配位实现离子传导。PE具有较好柔韧性和可加工性，能够在一定程度上适应硅基负极形变；而PE的不足在于，室温下离子电导率较低，且部分PE体系的电化学稳定窗口有限[55]。② ISE包括氧化物、硫化物及相关衍生电解质。其中，氧化物固体电解质（oxide solid electrolyte，OSE），通常具有较宽电化学窗口、较强电化学稳定性和较大机械强度，但其加工难度较大、界面接触问题突出；硫化物固态电解质（S-SSE），具有接近LE的高离子电导率和压实成形能力，但对空气和水分敏感，且其界面副反应较复杂[56]。③采用聚合物-无机物或无机物-无机物杂化策略设计的CSE，有望在离子传输、界面贴合和机械性能之间实现平衡。例如，聚氧化乙烯-石榴石电解质（PEO-LLZO）、聚氧化乙烯-硫化物电解质（PEO-Li_3PS_4）及石榴石-硫化物复合电解质（LLZO-LPS）等CSE的制备，均体现了通过多相互补突破单相材料性能局限的设计思路[57]。

4.1　聚合物电解质（PE）

固态聚合物电解质（solid polymer electrolytes，SPE）是PE的重要类型，通常由聚合物基体与可迁移离子构成，可在固态条件下实现离子传导。研究结果显示，聚氧化乙烯（PEO）可与碱金属盐形成络合物并表现出离子导电性，为SPE研究奠定了基础[58-69]；体系中离子迁移主要依赖于聚合物链段运动、离子配位-解离过程、盐的解离度及聚合物非晶相含量等[60-61]。相较于ISE，SPE具有柔韧性好、成膜性强、加工性能优异和界面贴合效果好的优势，有利于构筑连续固态离子传输通道[62-63]。基于SPE的聚三亚甲基碳酸酯-双（三氟甲基磺酰）亚胺锂（PTEC-LiTFSI）组装的$LiFe_{0.2}Mn_{0.8}PO_4$||Li半电池，在0.02、0.2 C充放电倍率下，均表现出接近100%的库仑效率（图4(c)～4(d)），显示SPE具有较好的电化学可逆性和电极兼容性。

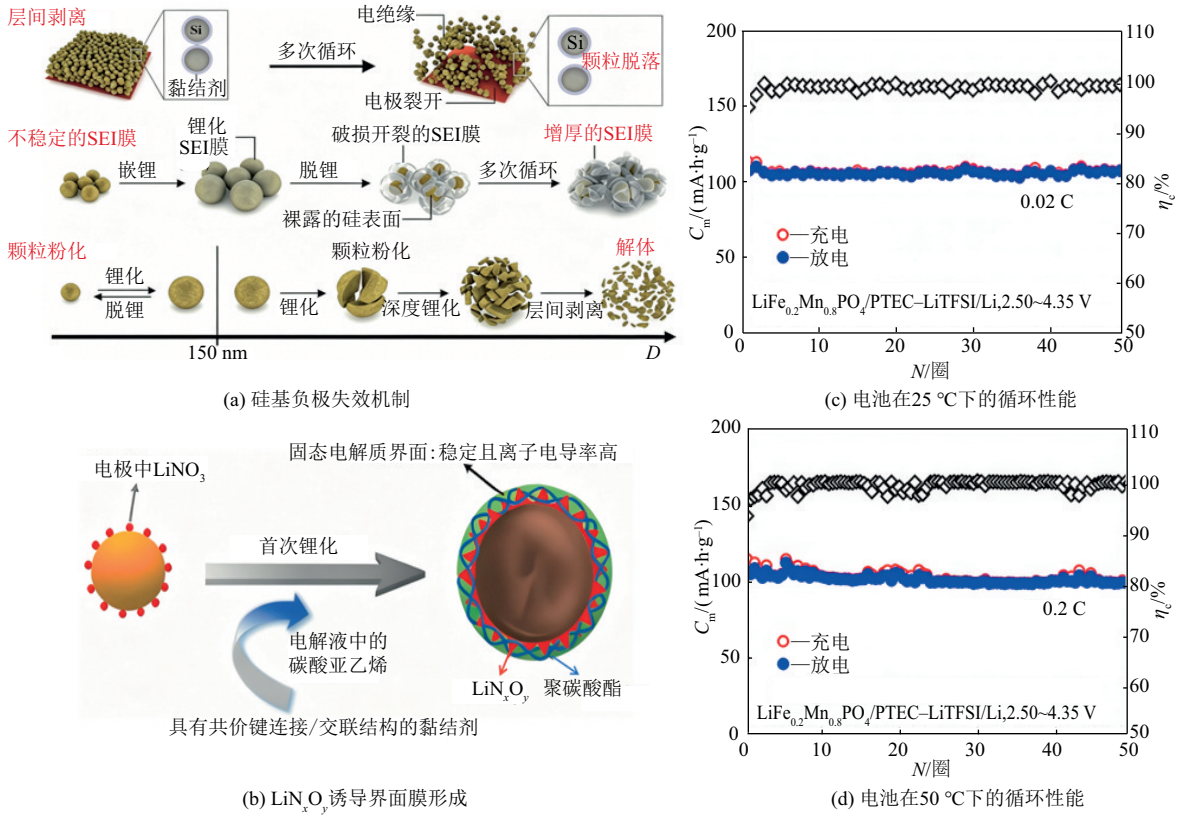


图 4　硅基负极失效、界面调控及电池循环性能[64-65]

Fig. 4　Failure mechanisms, interfacial regulation, and cycling performance of silicon-based anodes[64-65]

SPE研究不仅关注本体离子传输能力，也注重固-固界面处的接触稳定性和离子传输连续性，这与其优异柔性和界面适应性优势相呼应。然而，传统SPE仍面临室温离子电导率偏低、阳离子迁移数有限及电化学稳定性不足等问题[66-68]。对于硅基负极，SPE的界面优势主要表现为，柔性链段贴合硅颗粒表面，并随着硅颗粒体积变化发生可逆形变，从而维持离子连续接触。SPE界面层通常由锂盐

还原形成的无机组分与聚合物分解或重排形成的有机组分共同构成。若聚合物模量过低,材料在循环过程中易发生蠕变、开裂,导致硅颗粒接触失效;若聚合物刚度过高,则可能限制界面润湿并产生局部集中应力。SPE需在离子电导率、弹性回复能力及界面黏附性之间实现性能平衡。因此,开发非PEO型聚合物基体、构筑单离子导电体系、调控链段运动和优化界面离子传输行为,是未来提升SPE综合电化学性能的重要方向[69]。

4.2 无机固态电解质(ISE)

ISE是一类由无机固体材料组成并能够传导Li^+的电解质[70-71]。ISE中离子传导主要依赖于稳定无机骨架中形成的Li^+迁移通道:Li^+在晶格空位、间隙位点或无定形网络可迁移位点间发生热激活跃迁,并在电化学势梯度驱动下,实现正负极间的迁移。通常,ISE具有较低离子电导率,能够有效阻隔电子传输,防止正负极直接接触,在锂离子电池中同时发挥Li^+传导介质和物理隔膜作用,是固态锂离子电池实现高安全性和高能量密度的重要关键材料[72]。

4.2.1 氧化物固体电解质(OSE) SSE是开发安全、高能量密度固态锂离子电池的关键组件,而OSE的优势在于化学性质和热稳定性好、电压窗口宽、对空气相对稳定且机械强度较大,能够抑制锂枝晶穿透行为,并提升电池安全性能[73-76]。对于硅基负极,OSE的作用不仅是传导Li^+,还能与Si形成稳定的固-固界面。Chen等[77]以Ta掺杂的石榴石型$Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$(LLZTO)为OSE,研究硅基负极与LLZTO之间的界面相容性(图5)。结果显示,LLZTO具有较好的电化学稳定性和较宽的电化学窗口。

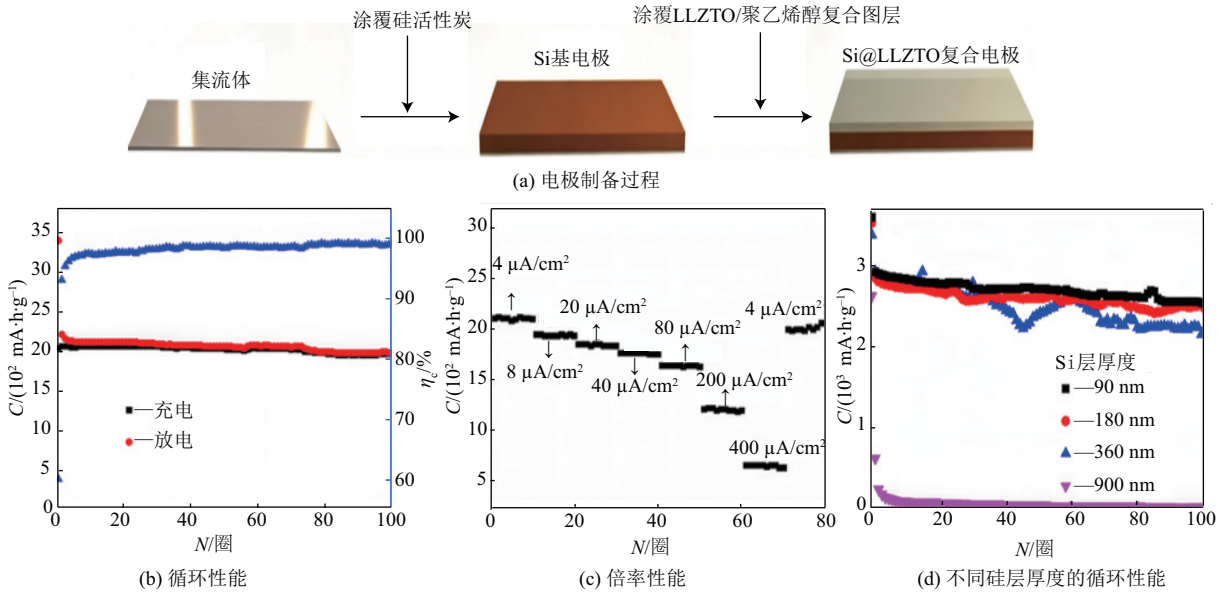


图5 Si@LLZTO复合电极的构筑及电化学性能[77-78]

Fig. 5 Fabrication and electrochemical performance of Si@LLZTO composite electrodes[77-78]

同时,OSE通常具有GPa级刚度和优异化学稳定性,其与硅基负极的界面失效主要源于固-固接触面积变化,而不是LE体系中溶剂持续分解。高刚度氧化物可为薄硅层提供面内机械约束,使硅主要沿垂直界面方向膨胀,进而抑制硅颗粒开裂;随着硅层厚度或面容量增加,积累的界面剪切应力和拉应力导致界面脱层、出现孔隙及局部离子通路中断,使界面阻抗随着电极循环过程快速上升。研究结果显示,厚度小于180 nm的硅层与LLZTO界面(Si-LLZTO)较稳定;循环100次后电池容量保持率超过85%(图5(d));若硅层增加至900 nm时,硅层体积变化会破坏Si-LLZTO界面,使电池实现一定次数的充放电循环[78]。

因此,硅基OSE体系的性能,不仅取决于氧化物本身的Li^+传导能力,还与界面接触、应力调控和结构稳定性密切相关。未来,硅基OSE全固态电池研究,应围绕高负载硅基负极构筑、低阻抗硅-电解质界面设计、原位表征与力学模拟耦合机制,以及OSE薄层化和规模化制备等方向展开,从而获得能量密度更高、循环稳定性更优的硅基全固态电池。

4.2.2 硫化物固态电解质(S-SSE) 在各类ISE中,S-SSE体系因离子电导率高、可压实性好且与电极颗粒接触充分,被认为是高能量密度全固态电池(aii solid state battery,ASSB)的理想电解质候选体系之一[79-82]。与传统LE电池相比,ASSB具有

优异的安全性、不可燃性及更宽的电化学稳定窗口，为高能量存储技术的发展提供了理想的技术载体[83]。在硫化物基全固态电池（S-ASSB）体系中，若电极-电解质界面的电化学稳定性好，机械失效是电池容量衰减的主导机制。将压力定位为核心作用机制变量，可从4个方面开展研究：①材料设计策略。通过构筑分层缓冲结构、引入预锂化技术，缓解电极充放电过程中的体积应变。②界面工程。采用刚性涂层和自适应层策略，稳定离子传输路径。③结构优化。通过设计三维架构和柔顺型固态电解质，缓解电极体积膨胀。④压力调控。依托固态电池体系内部协同应力演变效应[84]，实现对界面应力的有效调控。

在S-ASSB体系中，采用纳米级Si、SSE、C组合的复合电极，能够有效提升电极的结构完整性和电化学性能[85-86]。尽管C存在会加速电极在首次循环中的SSE分解，但形成的界面层，被证明具有离子导电性、良好化学稳定性。更重要的是，SSE与C共同充当应力缓冲介质，显著缓解了硅基负极体积变化产生的应力，从而抑制电极出现空洞和裂纹。全电池测试结果显示，电池的关键堆叠压力约为20 MPa；当超过该压力时，电极可稳定实现接近理论水平的面容量（约5.1 mA·h/cm^2）。为实现电池在低压下高性能稳定运行，Wang等[85]提出采用In涂层的双层复合负极。因In具有较低屈服强度（8.9 MPa），可对电极材料进行致密化处理。实验结果显示，在2～5 MPa堆叠压力下，电极的面容量超过2 mA·h/cm^2，库仑效率达99.9%，这为低压下固态电池实际应用提供了可行方案。

电解质固态化后硅基负极的失效机制转变见图6。在LE体系中，电极容量衰减主要源于新生表面持续暴露引起的SEI膜反复破裂及电极副反应；而在ASSB体系中，固-固界面缺乏LE所具有的自适应润湿能力，硅的反复膨胀与收缩易造成界面出现脱层、孔隙和裂纹。而适宜的堆叠压力有利于电解质填补循环过程中产生的界面间隙，进而维持连续离子传输路径，减缓电极极化，提高电极容量保持率。因此，在SSE体系中，硅基负极循环性能提升，

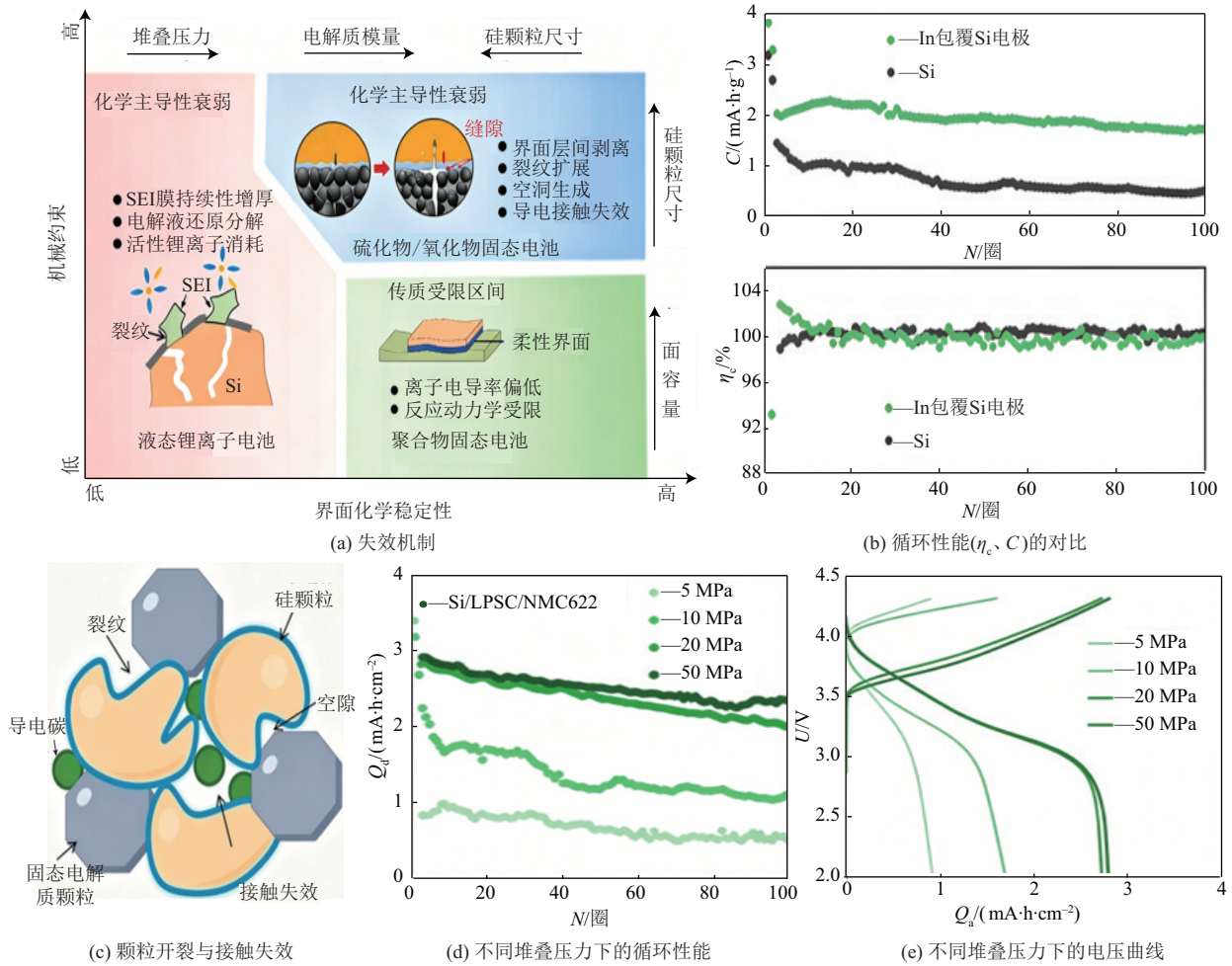


图 6　固、液电解质中硅负极的失效机制与电化学性能[85,87]

Fig. 6　Failure mechanisms and electrochemical performance of silicon anodes in solid and liquid electrolytes [85,87]

不仅依赖电解质本征性质,更取决于电极与电解质间的界面接触和应力调控。

对于S-ASSB体系中的硅电极,核心挑战并非单纯控制其体积膨胀,而是精准调控其固态反应路径[87]。在固-固界面限制条件下,硅合金化过程存在固有局限性,往往不可避免地伴随着锂沉积[88]。因此,硅基材料设计必须聚焦构建复合结构体系,进而稳定浅层锂化活性位点,形成连续的电子-离子混合导电通道,缓冲循环应力,同时保障锂离子可逆沉积[89]。未来S-ASSB的研究进展取决于合金化-沉积动力学的系统性设计,而非将锂沉积视为纯粹的副产物过程。

SSE凭借其在室温下的超高锂离子电导率、接近理想值的锂离子迁移数及优异的柔性与可加工性,成为高能量密度固态锂离子电池最具潜力的电解质体系之一[90]。但OSE的烧结温度高、脆性大及界面接触差;而SPE的室温电导率低、电化学窗口窄。因此,SSE兼具类液态的离子传输能力与较低制备温度,对其简单冷压处理,即可获得具有良好固-固接触效果、电极界面适配性好且适用于电池规模化制备的SSE[91]。针对SSE在空气中稳定性差、易与水汽反应生成H_2S气体、与锂金属负极化学兼容性不好、易诱发界面副反应和形成空间电荷层等问题,可通过SSE与聚合物、陶瓷填料复合以及表面包覆改性等策略,有效改善SSE的环境稳定性,抑制界面劣化与锂枝晶生长,优化电极与电解质间接触界面。因此,SSE在高容量硅基负极、锂金属负极适配型ASSE体系中,具有较高研究价值与广阔产业化应用前景[92-94]。

4.3 复合电解质(CSE)

与LE相比,SSE具有更高的安全性、稳定性和非易燃性[95-98],大大提升了电池的安全性和能量转换效率。然而,不同类型SSE各有优缺点:室温下,有机固态电解质(organic solid-state electrolyte, OSSE)的离子电导率高且化学稳定性优异,但其制造工艺复杂、成本高昂且脆性较大[99];QSSE的离子电导率与LE相当,同时具备优异形变能力,但遇湿或接触空气后稳定性变差[100];PSE的机械性能优异且成本低廉,但其离子电导率相对较低且导电性能不稳定[101]。而由两种及两种以上不同SSE组成的CSE则具备多种电解质优势[102-104]。

CSE并非简单叠加聚合物、无机相性能,其中,聚合物相兼具界面贴合、应力耗散和裂纹修复作用;无机相能够提高材料模量、热稳定性并构建快速Li^+迁移通道。在电极循环过程中,若聚合物、无机相分布均匀且界面结合稳定,CSE体系可形成连续离子传导网络,确保硅颗粒有效接触;若无机填料发生团聚,聚合物发生蠕变或聚合物-陶瓷相界面发生脱附,CSE体系则易形成新的高阻抗界面,导致局部应力集中。因此,CSE体系的失效机制,由单一的硅-电解质接触失效,逐步演化为硅-聚合物、硅-无机物及聚合物-无机物等多重界面共同引发的协同失效。

4.3.1 高离子导电复合聚合物电解质(high-ion-conductivity composite polymer electrolyte, HCPE) HCPE应用于固态电池时,具有良好的界面接触效果,但存在离子电导率较低问题[105-107]。而含有丙烯碳酸酯增塑剂的三维多孔复合聚合物电解质(3D-PPLLP-CPEs),即使在室温下也表现出高离子电导率;该电解质在首次放电过程中就发生电化学原位聚合反应,既避免了液态增塑剂引发的安全问题,又未降低离子电导率(图7)[108]。3D-PPLLP-CPEs基固态全电池具备高离子电导率,其中,3D-PPLLP-CPEs可与硅基负极形成稳定界面,在SSB的实际应用中展现出广阔前景。

为避免以锂金属负极作为半电池电极,采用首次库仑效率较高的微米级硅($Si@Li_3PO_4@C$)负极与NCM111($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$)正极组合组装全电池。全电池在25 ℃、0.2 C倍率下放电比容量达到129.1 mA·h/g,经100次循环后容量保持率为98.5%;即使在2.0 A/g的高电流密度下,电池仍保持92.5 mA·h/g的比容量。

4.3.2 SPE-OSE复合电解质 基于PEO的SSE[109],因与电极具有优异的界面接触性、易于制备且成本低廉,已在锂离子SSB领域被广泛研究;然而,其抑制锂枝晶生长的能力较弱,导致锂负极的实际面容量较低[110]。为此,研发了一种高容量全固态电池(ASSB),该ASSB以金属有机框架负载的Si(Si@MOF)为负极,再搭配纤维支撑的PEO/石榴石复合电解质(图8)[111]。实验结果显示,当硅纳米颗粒嵌入微米级MOF衍生碳载体时,载体能够承受硅基负极在循环过程中的反复形变,同时提供充足的电荷传输通道。

4.3.3 SPE-SSE复合电解质 硅基负极在循环过程中易发生严重结构破裂,且在LE体系下易发生副反应,阻碍了硅基负极的商业化应用[112],而SSE为解决这些问题提供了极具前景的方案。但刚性陶瓷电解质存在较高的界面电阻,而聚合物电解质的离子导电性低,仍是目前SSE研究面临的挑战。此外,材料体积变化使硅膨胀问题变得更加复

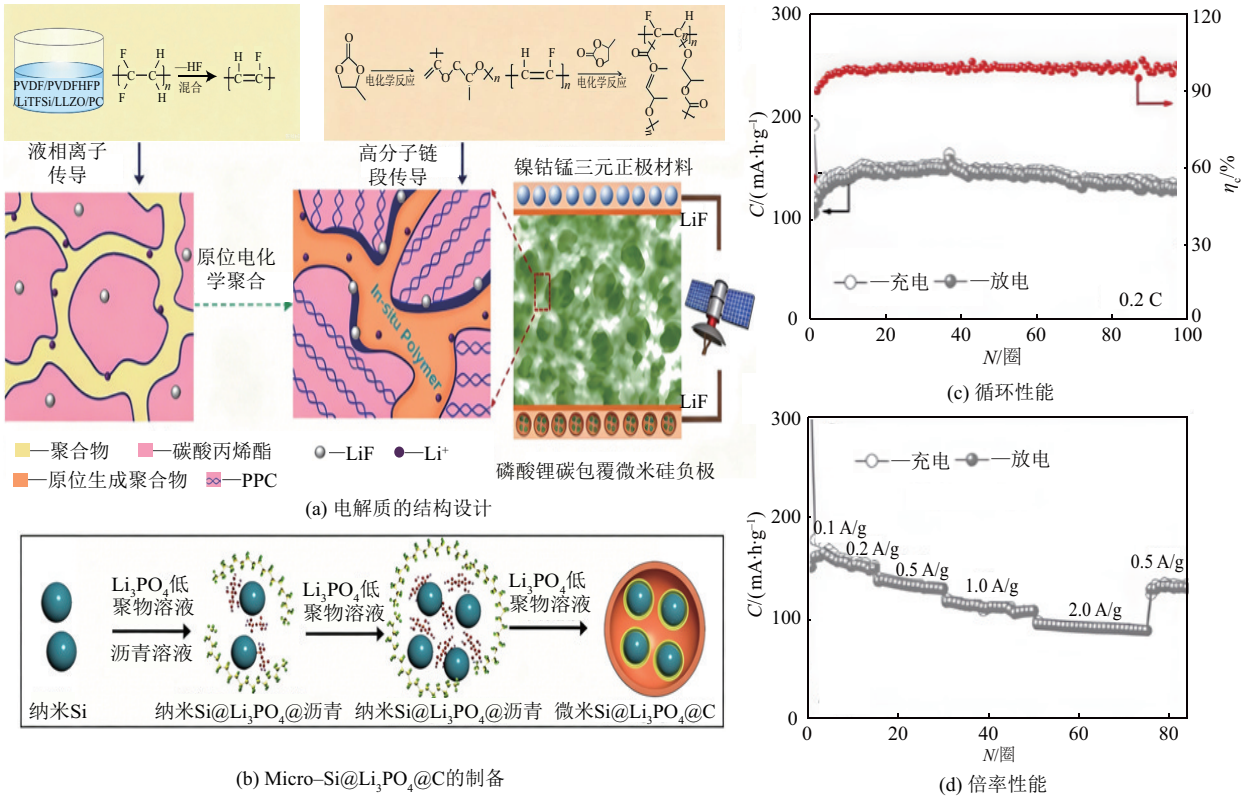


图 7　3D–PPLLP–CPEs基固态全电池的构筑与性能[108]

Fig. 7　Fabrication and performance of 3D–PPLLP–CPE–based solid–state full cells[108]

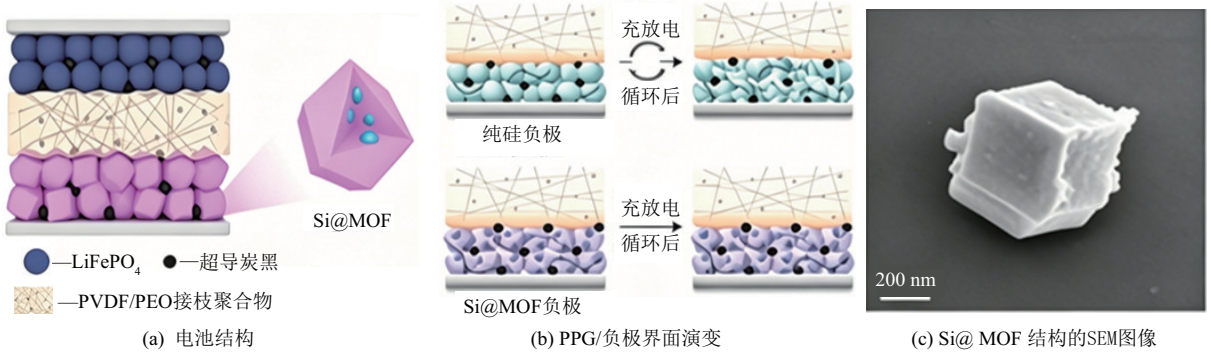
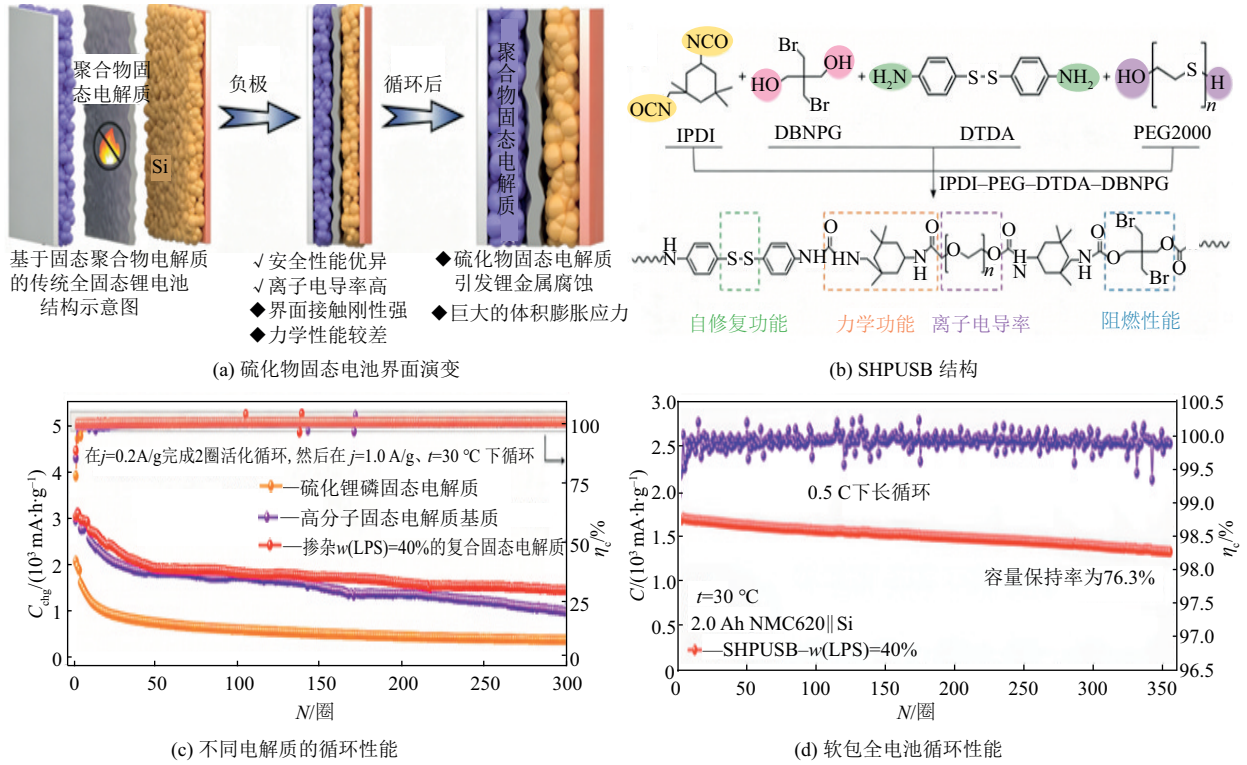


图 8　Si@MOF基全固态电池的结构与界面特征[112]

Fig. 8　Structure and interfacial characteristics of Si@MOF–Based all–solid–state batteries[112]

杂[113-115]。因此,Wang 等[116]通过亲核加成反应,将一种具有阻燃、自修复功能的聚氨酯-硫脲聚合物接枝到 $Li_7P_3S_{11}$(SHPUSB-40%LPS)上,制备了一种高离子电导率、高弹性及与硅负极具有优异相容性的电解质(图 9)。其中,双(氟磺酰)亚胺阴离子(FSI^-),通过与硫空位的静电作用,被强烈吸附在锂硫磷酸盐固态电解质(LPS)表面,显著提升了 Li^+传输效率。此外,SHPUSB-40%LPS 中含有动态共价二硫键和氢键,使电解质能够在界面处自组装。这种动态键合机制形成的自修复体系,有效缓解了硅基负极在膨胀与收缩循环中的结构变化。因此,以 SHPUSB-40%LPS 构筑的硅基负极,展现出优异循环稳定性,且在 300 次循环后仍保持近 53.5% 的比容量;在 0.5 C 倍率下循环 350 次后,全固态 Si||Li $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$软包电池保持 76.3% 的稳定 Li^+存储容量。这种具备自修复特性的新型 ASSE,为解决硅基负极研究中面临的界面性能与循环稳定性等核心问题,提供了极具前景的解决方案。

Liang 等[117]的研究结果显示,SPE-SSE 复合电解质,结合了 SSE 的高离子电导率与 PE 的柔性、易加工等优点。室温下,纯 SSE 导电性能优异,但空气中稳定性差,易释放 H_2S 气体,且存在界面兼容性差问题。SSE 与 SPE 复合后,SPE-SSE 不仅保留了硫化物的快速 Li^+传输能力,还提升了 SPE-SSE



(a) 硫化物固态电池界面演变　(b) SHPUSB 结构

(c) 不同电解质的循环性能　(d) 软包全电池循环性能

图 9　SHPUSB 复合固态电解质的结构与电池性能[116]

Fig. 9　Structure of the SHPUSB composite solid electrolyte and battery performance[116]

的柔韧性、电极接触效果及工艺适配性，适用于传统浆料涂布、卷对卷等制备工艺。同时，PE 包覆能够抑制硫化物受潮分解、界面副反应与锂枝晶生长。因此，SPE-SSE 是 ASSB 规模化制备极具潜力的电解质体系[118]。

复合电解质(CSE)基于无机填料、聚合物基体乃至功能组分的多元协同作用，可同时实现单一电解质体系难以兼顾的高离子导电率、良好力学稳定性、宽电化学窗口与优异的界面适配能力，为高容量硅基负极锂离子电池与 ASSB 的发展提供了重要支撑。硅基负极在锂化、脱锂过程中，存在显著体积膨胀、电极粉化、界面持续恶化及离子传输受阻等难题，而各类 CSE 在解决上述难题方面展现出显著优势：CSE 凭借可调的微观结构与组分设计，能够有效缓冲硅基负极循环形变，改善电极与电解质界面的有效接触，进而构筑连续 Li^+ 传输通道；CSE 能够抑制副反应与界面层过度增厚，减缓电池容量衰减；CSE 具备良好的柔性、成型加工性与工艺兼容性，适配现有电池规模化制备流程，在提升电池安全性能与循环寿命的同时，充分发挥硅基负极高比容量优势。因此，制备多元 CSE 体系是突破硅基负极电池界面瓶颈，实现高能量密度、长循环寿命及高安全储能电池实用化的发展方向。

为便于横向比较不同电解质体系对硅基负极界面稳定性及工程化性能的影响，总结 LE、QSSE 及典型 ASSE 体系的关键性能参数和代表性电化学表现(表 1)。其中，离子电导率和机械性能主要反映电解质本体特征，而 ICE(η)和循环寿命受到硅形态、面载量、测试温度、倍率、N/P 容量比及堆叠压力等因素影响；表中数据主要反映不同技术路线的发展特点，而非同条件下性能排名。

ICE 是评价硅基负极实用化潜力的重要指标，通常被定义为首次脱锂容量与锂化容量之比。硅基负极具有较低的 ICE，主要源于首次循环中电解质分解和 SEI 膜形成消耗一定量活性锂，以及部分 Li^+ 在硅颗粒、氧化层表面或缺陷位点的不可逆滞留。对于纳米化、高比表面积硅基材料，界面副反应通常更加显著。对于 QSSE、ASSE 体系，需考虑聚合物基体或 ASSE 的界面分解以及固-固接触不充分引起的不可逆锂损耗。因此，提高 ICE 的核心在于抑制首圈界面副反应的发生和减少不可逆锂损耗，而常用策略包括预锂化、减小无效比表面积、表面包覆改性与人工界面层构筑，以及电解质和成膜添加剂优化等。对于全电池，较低 ICE 会消耗正极有限活性锂。因此，ICE 不仅反映硅基负极的界面稳定性，也是决定电池可逆容量、能量密度和循环寿命的关键参数。

表 1　不同电解质体系关键性能参数及硅基负极代表性性能对比

Tab. 1　Comparison of key performance parameters of various electrolyte systems and representative electrochemical properties of silicon-based anodes

电解质体系	σ/(S·cm^{-1})	电化学窗口	机械性能	η	循环性能	界面优势	循环演化行为	主导失效机制	工艺成熟度
LE	约10^{-3}	0～4.3/4.5 V	无固体骨架,流动性、润湿性好	80%～90%,受SEI膜形成影响	千次,受界面副反应与电解液消耗影响	润湿充分、界面自适应性好	破裂、润湿、再生、增厚	SEI膜反复再生造成活性锂损耗	高
QSSE-GE	10^{-4}～10^{-3}	0～4.5/5.0 V	MPa级,可提供一定结构支撑、应力缓冲	80%～95%,受界面副反应影响	数百次至千次,受界面与液相损耗影响	固、液协同,兼顾润湿与机械缓冲	网络形变、自修复、残余液相填充	网络开裂、液相副反应和界面接触失效	中-高
柔性SPE	10^{-4}—10^{-3}	0～4.0/4.5 V	柔性较好,可适应界面形变	75%～90%,受界面接触效果影响	数百次至千次,受离子传输与界面接触效果影响	柔性适配固-固界面	蠕变、弹性恢复、接触面积变化	低温传输受限及界面脱附	中
OSE	10^{-4}～10^{-3}	较宽,部分体系达5 V	GPa级,刚度高但界面接触效果差	70%～90%,受固-固界面损耗制约	数百次至千次,受固-固界面及其机械失效影响	热稳定性强、机械强度高	局部应力积累、脱层、孔隙形成	高刚度导致界面接触衰减和应力集中	中-低
S-SSE	10^{-3}～10^{-2}	本征稳定窗口较窄,依赖界面钝化	GPa级,具有较好的压实性	75%～90%,高度依赖界面设计	数百次至千次,受界面反应与压力影响	离子电导率高、易压实	压力驱动致密化与脱锂孔隙形成	界面分解与压力依赖型孔隙演化	中

5　结论与展望

硅基负极因理论容量高、原料资源丰富且与锂离子电池体系兼容性好,被视为提升下一代电池能量密度的重要研究方向。然而,实际应用中硅基负极始终受到体积膨胀、界面稳定性持续下降和初始库仑效率偏低等问题制约。文中围绕液态、准固态和全固态3类电解质体系,系统梳理硅基负极界面问题的演变规律及其调控思路。总体看,电解质并非单纯的离子传导介质,而是决定溶剂化结构、界面成膜、应力传递和全电池体系兼容性的核心因素。

从近期应用前景看,液态电解质(LE)体系仍将在较长时间内占据主流,其优势在于工艺成熟、成本相对较低且与现有产业链兼容性好。未来LE体系研究重点在于,通过锂盐、溶剂与添加剂的协同设计,构建兼具力学韧性和化学稳定性的复合SEI膜,并与预锂化、黏结剂和颗粒结构优化等技术相结合,从而改善硅基负极的电化学性能。准固态电解质(QSSE)体系兼顾界面润湿性与机械支撑特性,是现阶段构筑高安全性硅基负极电池体系的过渡方案。全固态电解质(ASSE)体系虽然在安全性和理论能量密度上具有一定优势,但仍需解决固-固界面接触衰减、界面副反应和制造成本偏高等问题。

从界面演化视角分析,硅基负极的失效本质是电化学反应与界面生成、应力积累、界面接触重构、离子传输路径再分配之间的动态耦合过程。硅基负极在锂化、脱锂过程中,首先发生体积变化并产生应力,进而导致SEI膜破裂、增厚或固-固接触面积变化。同时,界面结构演变改变了局部Li^+通量和反应均匀性,进一步引发应力集中与界面失稳。因此,多尺度结构设计主要调控应力产生与离子传递路径,而界面工程则可稳定界面组成、降低局部传输阻力并抑制电化学反应非均一性。LE、QSSE、ASSE体系的差异在于上述耦合过程中主导机制发生转变,即由界面化学反应逐步向化学-机械耦合作用、固-固接触界面动态演化机制的转变。

从生产实践与产业化应用视角分析不同电解

质体系的优先发展次序。短期内,LE体系研究仍以降低成本、提高硅基负极首圈库仑效率及改善高负载条件下硅基负极循环稳定性为重点;该体系的优势在于工艺成熟、规模化生产配套基础完备。中期,优先发展QSSE体系,重点聚焦原位聚合电化学反应一致性、残余液相调控及与现有生产线兼容等问题,并在安全性能提升与生产成本之间实现平衡。长期看,ASSE体系虽具有更高的安全性和能量密度潜力,但仍受固-固界面接触、堆叠压力、成本及规模化制造等限制;其优先发展方向应由单纯追求材料性能,转向界面工程、低压运行和可制造性的协同优化。因此,硅基负极电解质体系研究,可能呈现"LE体系持续优化—QSSE体系率先过渡—ASSE体系长期突破"的阶段性演进路径。

未来硅基负极电解质体系研究应重点关注以下几个方向:①从分子和溶剂化结构层面,精准调控SEI膜形成路径,实现SEI膜化学稳定性与机械韧性统一;②在高面载量、高压正极和宽温度条件下开展全电池验证,避免过度依赖半电池研究结果;③制备兼具柔性缓冲、快速离子传输和低成本的QSSE及复合SSE;④建立多尺度原位表征与模型分析方法,研究硅基负极在循环过程中的化学-机械耦合失效机制。通过电解质设计与电极结构、界面工程和制造工艺的多维协同优化,硅基负极才能在高能量密度、高安全性电池体系中实现规模化应用。

参考文献:

[1] Li Yifei, Li Qingmeng, Chai Jiali, et al. Si-based anode lithium-ion batteries: A comprehensive review of recent progress [J]. ACS Materials Letters, 2023, 5(11):2948-2970.

[2] Gazi Toki Farhan Ishraque, Hossain M Khalid, Rehman Waheed Ur, et al. Recent progress and challenges in silicon-based anode materials for lithium-ion batteries[J]. Industrial Chemistry & Materials, 2024, 2(2):226-269.

[3] Sun Lin, Liu Yanxiu, Shao Rong, et al. Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 46:482-502.

[4] Wang Liang, Yu Jie, Li Shaoyuan, et al. Recent advances in interface engineering of silicon anodes for enhanced lithium-ion battery performance [J]. Energy Storage Materials, 2024, 66:103243.

[5] Kong Xiangzhong, Xi Ziyang, Wang Linqing, et al. Recent progress in silicon-based materials for performance-enhanced lithium-ion batteries [J]. Molecules, 2023, 28(5):2079.

[6] Yu Zhi, Cui Lijiang, Zhong Bo, et al. Research progress on the structural design and optimization of silicon anodes for lithium-ion batteries: A mini-review [J]. Coatings, 2023, 13(9):1502.

[7] Zhang Xuefan, Shi Hebang, Lü Pengpeng, et al. Engineering nanostructured silicon and its practical applications in lithium-ion batteries: A critical review [J]. Energy Technology, 2021, 9(10):2100400.

[8] Park S, Kim S, Lee J A, et al. Liquid electrolyte chemistries for solid electrolyte interphase construction on silicon and lithium-metal anodes [J]. Chemical Science, 2023, 14(37):9996-10024.

[9] Chen Hao, Ling Min, Hencz L, et al. Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices [J]. Chemical Reviews, 2018, 118(18):8936-8982.

[10] Daems K, Yadav P, Dermenci K B, et al. Advances in inorganic, polymer and composite electrolytes: Mechanisms of lithium-ion transport and pathways to enhanced performance[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 191: 114136.

[11] Cui Jingwen, Zhang Ling, Wang Meng, et al. The interface compatibility between solid-state electrolytes and lithium/silicon anodes: Challenges, recent progress and perspectives [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 101:113774.

[12] Ye Luhan, Lu Yang, Wang Yichao, et al. Fast cycling of lithium metal in solid-state batteries by constriction-susceptible anode materials [J]. Nature Materials, 2024, 23:244-251.

[13] 倪洋,王晓梦. Li-Si体系的高压晶体结构预测和性质的第一性原理 [J]. 宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(2):170-177.

[14] Chen Zidong, Soltani A, Chen Yungui, et al. Emerging organic surface chemistry for Si anodes in lithium-ion batteries: Advances, prospects, and beyond [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(32):2200924.

[15] Mcdowell M T, Lee S W, Nix W D, et al. 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2013, 25(36):4966-4985.

[16] Xu Zhixin, Yang Jun, Li Hongping, et al. Electrolytes for advanced lithium ion batteries using silicon-based anodes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16):9432-9446.

[17] Jia Tianqi, Zhong Geng, Lü Yao, et al. Prelithiation strategies for silicon-based anode in high energy den-

sity lithium-ion battery [J]. Green Energy & Environment,2023,8(5):1325-1340.

[18] Chae S, Choi S H, Kim N, et al. Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie: International Edition,2020,59(1):110-135.

[19] Seo H, Kim D, Park S, et al. A comprehensive review of liquid electrolytes for silicon anodes in lithium-ion batteries [J]. Advances in Industrial and Engineering Chemistry,2025,1:3.

[20] Lü Linze, Wang Yan, Huang Weibo, et al. Effect of lithium salt type on silicon anode for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta,2022,413:140159.

[21] Zhao Weimin, Ren Fucheng, Yan Qizhang, et al. A facile synthesis of non-aqueous $LiPO_2F_2$ solution as the electrolyte additive for high performance lithium ion batteries [J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(12):3209-3212.

[22] Peng Xudong, Lin Yanke, Wang Yu, et al. A lightweight localized high-concentration ether electrolyte for high-voltage Li-ion and Li-metal batteries [J]. Nano Energy,2022,96:107102.

[23] Chen Yuqing, Kang Yuqiong, Zhao Yun, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards [J]. Journal of Energy Chemistry,2021,59:83-99.

[24] Karkar Z, Houache M S E, Niketic S, et al. Use of polymeric borate-ester electrolyte additives to stabilize the interface and enhance the cycling performance of silicon/graphite composites in lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(11): 14081-14091.

[25] Liu Hongbin, Sun Qing, Zhang Hongqiang, et al. The application road of silicon-based anode in lithium-ion batteries:From liquid electrolyte to solid-state electrolyte [J]. Energy Storage Materials, 2023, 55: 244-263.

[26] Sun Cui, Zhang Jinhua, Yuan Xiangfei, et al. ZIF-8-based quasi-solid-state electrolyte for lithium batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(50):46671-46677.

[27] Zhu Xingyu, Chang Zhi, Yang Huijun, et al. Highly safe and stable lithium-metal batteries based on a quasi-solid-state electrolyte [J]. Journal of Materials Chemistry A,2022,10(2):651-663.

[28] Bai Miao, Tang Xiaoyu, Zhang Min, et al. An *in-situ* polymerization strategy for gel polymer electrolyte Si‖Ni-rich lithium-ion batteries[J]. Nature Communications,2024,15:5375.

[29] Vanpeene V, Soucy P, Xiong Jianhan, et al. Sequential focused ion beam scanning electron microscopy analyses for monitoring cycled-induced morphological evolution in battery composite electrodes. Silicon-graphite electrode as exemplary case [J]. Journal of Power Sources,2021,498:229904.

[30] Huang Qingquan, Song Jiangxuan, Gao Yue, et al. Supremely elastic gel polymer electrolyte enables a reliable electrode structure for silicon-based anodes [J]. Nature Communications,2019,10:5586.

[31] Tang Cheng, Zhang Qiang, Zhao Mengqiang, et al. Nitrogen-doped aligned carbon nanotube/graphene sandwiches:Facile catalytic growth on bifunctional natural catalysts and their applications as scaffolds for high-rate lithium-sulfur batteries [J]. Advanced Materials,2014,26(35):6100-6105.

[32] Kang S, Hong S Y, Kim N, et al. Stretchable lithium-ion battery based on re-entrant micro-honeycomb electrodes and cross-linked gel electrolyte [J]. ACS Nano,2020,14(3):3660-3668.

[33] Vijayakumar V, Anothumakkool B, Kurungot S, et al. *In situ* polymerization process: An essential design tool for lithium polymer batteries [J]. Energy & Environmental Science,2021,14:2708-2788.

[34] Xiao Guanyou, Xu Hao, Bai Chen, et al. Progress and perspectives of *in situ* polymerization method for lithium-based batteries [J]. Interdisciplinary Materials, 2023,2:609-634.

[35] Sun Mengjun, Zeng Ziqi, Zhong Wei, et al. In-situ polymerization methods for polymer-based solid-state lithium batteries [J/OL]. Batteries & Supercaps, 2022,5(12):e202200338. https://doi.org/10.1002/batt.202200338.

[36] Jiao Xiaoxia, Wang Jin, Gao Guixia, et al. Stable Li-metal batteries enabled by *in situ* gelation of an electrolyte and in-built fluorinated solid electrolyte interface [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(50):60054-60062.

[37] Liu Qian, Feng Yifeng, Liu Jiqiong, et al. *In situ* integration of a flame retardant quasisolid gel polymer electrolyte with a Si-based anode for high-energy Li-ion batteries [J]. ACS Nano,2024,18(20):13384-13396.

[38] Zhang Hao, Zhang Yalan, Du Xiaofan, et al. The synergy between *in situ* gradient polymerization and phase separation enables practical solid-state Ni-rich lithium-ion batteries [J/OL]. Advanced Materials, 2025,37(40):e07621. https://doi.org/10.1002/adma.202507621.

[39] Qu Dejie, Liu Tao, Sun Youlong, et al. Macromolecular boron-based salt enables dense interphases for long-cycling lithium-sulfur batteries [J/OL]. Advanced Materials, 2025, 37(41): e05762. https://doi.org/10.1002/adma.202505762.

[40] Liu Fangzheng, Zeng Yong, Li Zenan, et al. Agel polymer electrolyte with multiple hydrogen bonding for pressure-free Ah silicon-based pouch cells [J]. Nature Communications, 2025, 16: 11708.

[41] Cheng Zexiao, Chen Weilun, Zhang Yi, et al. Enhanced cycleability of micron-size silicon anode by *in situ* polymerized polymer electrolyte [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(48): 2408145.

[42] Yu Mengyue, Ma Jian, Dong Lei, et al. Stabilizing the SiO_x anode by a highly elastic quasi-solid polyether-based electrolyte via an *in situ* fabrication [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(9): 14097-14108.

[43] Zhao Enyou, Luo Shiqiang, Hu Anyi, et al. Rational design of an in-build quasi-solid-state electrolyte for high-performance lithium-ion batteries with the silicon-based anode [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142306.

[44] Liu Qian, Huang Kai, Sun Yukun, et al. High loading Si-based electrodes reinforced by *in-situ* polymerization for high-energy lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2025, 629: 236057.

[45] Rui Xinyu, Hua Rui, Ren Dongsheng, et al. *In situ* polymerization facilitating practical high-safety quasi-solid-state batteries [J]. Advanced Materials, 2024, 36(27): 2402401.

[46] Huo Hanyu, Janek J. Solid-state batteries: From 'all-solid' to 'almost-solid' [J/OL]. National Science Review, 2023, 10(6): nwad098. https://doi.org/10.1093/nsr/nwad098.

[47] Guo Yong, Wu Shichao, He Yanbing, et al. Solid-state lithium batteries: Safety and prospects [J]. eScience, 2022, 2(2): 138-163.

[48] Han Xiang, Xu Min, Gu Lanhui, et al. Monothetic and conductive network and mechanical stress releasing layer on micron-silicon anode enabling high-energy solid-state battery [J]. Rare Metals, 2024, 43: 1017-1029.

[49] Zhan Xiao, Li Miao, Li Sha, et al. Challenges and opportunities towards silicon-based all-solid-state batteries [J]. Energy Storage Materials, 2023, 61: 102875.

[50] Sun Zhefei, Yin Quanzhi, Chen Haoyu, et al. Building better solid-state batteries with silicon-based anodes [J]. Interdisciplinary Materials, 2023, 2: 635-663.

[51] Huo Hanyu, Janek J. Silicon as emerging anode in solid-state batteries [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(11): 4005-4016.

[52] Yu Yawen, Liu Guixian, Chen Rubing, et al. Constructing robust solid electrolyte interphase by coating $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$ on silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries [J]. Science China Technological Sciences, 2025, 68: 2120101.

[53] Zhang Zhiyong, Zhang Xiuli, Liu Yan, et al. Silicon-based all-solid-state batteries operating free from external pressure [J]. Nature Communications, 2025, 16: 1013.

[54] Fan Lei, Wei Shuya, Li Siyuan, et al. Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(11): 1702657.

[55] Hallinan D T, Balsara N P. Polymer electrolytes [J]. Annual Review of Materials Research, 2013, 43: 503-525.

[56] Kim K J, Balaish M, Wadaguchi M, et al. Solid-state Li-metal batteries: Challenges and horizons of oxide and sulfide solid electrolytes and their interfaces [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(1): 2002689.

[57] Chen Shaojie, Wang Junye, Zhang Zhihua, et al. In-situ preparation of poly(ethylene oxide)/Li_3PS_4 hybrid polymer electrolyte with good nanofiller distribution for rechargeable solid-state lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 2018, 387: 72-80.

[58] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) [J]. Polymer, 1973, 14(11): 589.

[59] Li Peng, Zhao Guoqiang, Zheng Xiaobo, et al. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications [J]. Energy Storage Materials, 2018, 15: 422-446.

[60] Casinir A, Zhang Hanguang, 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.

[61] Chae S, Ko M, Kim K, et al. Confronting issues of the practical implementation of Si anode in high-energy lithium-ion batteries [J]. Joule, 2017, 1(1): 47-60.

[62] Ge Mingzheng, Cao Chunyan, Biesold G M, et al. Recent advances in silicon-based electrodes: From fundamental research toward practical applications [J]. Advanced Materials, 2021, 33(16): 2004577.

[63] Shen Xiaohui, Tian Zhanyuan, Fan Ruijuan, et al. Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery [J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(4): 1067-1090.

[64] Wu Shuai, Di Fang, Zheng Jingang, et al. Self-healing polymer binders for the Si and Si/carbon anodes of lithium-ion batteries [J]. New Carbon Materials, 2022, 37(5): 802-826.

[65] Mindemark J, Lacey M J, Bowden T, et al. Beyond PEO-alternative host materials for Li^+-conducting

solid polymer electrolytes [J]. Progress in Polymer Science,2018,81:114-143.

[66] Li Zhuo, Fu Jin, Zhou Xiangyu, et al. Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes [J]. Advanced Science,2023,10(10):2201718.

[67] Wang Zixuan, Chen Jianxiong, Fu Jialong, et al. Polymer-based electrolytes for high-voltage solid-state lithium batteries [J]. Energy Materials, 2024, 4: 400050.

[68] Cui Ximing, Wang Xiaohui, Pan Qinmin. Achieving fast and stable Li^+ transport in lithium-sulfur battery via a high ionic conduction and high adhesion solid polymer electrolyte[J]. Energy Materials,2023,3(4): 300034.

[69] Han Shantao, Wen Peng, Wang Huaijiao, et al. Sequencing polymers to enable solid-state lithium batteries[J]. Nature Materials,2023,22(12):1515-1522.

[70] Cao Can, Li Zhuobin, Wang Xiaoliang, et al. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries[J]. Frontiers in Energy Research,2014,2:25.

[71] Bachman J, Muy S, Grimaud A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction [J]. Chemical Reviews,2016,116(1):140-162.

[72] Zhao Qing, Stalin S, Zhao Chenzi, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries [J]. Nature Reviews Materials,2020,5(3):229-252.

[73] Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview [J]. Solid State Ionics, 2009, 180 (14/16): 911-916.

[74] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2007, 46 (41):7778-7781.

[75] Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(13):4714-4727.

[76] Ren Yaoyu, Danner T, Moy A, et al. Oxide-based solid-state batteries: A perspective on composite cathode architecture [J]. Advanced Energy Materials, 2023,13(1):2201939.

[77] Chen Cheng, Li Quan, Li Yiqiu, et al. Sustainable interfaces between Si anodes and garnet electrolytes for room temperature solid state batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(2): 2185-2190.

[78] Zeng Biao, Gu Qin, Zhang Yin, et al. Engineering electrode-electrolyte interface for ultrastable Si-based solid-state batteries[J]. Surfaces and Interfaces,2024, 44:103687.

[79] Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M. Sulfide solid electrolyte with favorable mechanical property for all-solid-state lithium battery[J]. Scientific Reports,2013, 3:2261.

[80] Tan D H S, Chen Yuting, Yang Hedi, et al. Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes[J]. Science,2021,373(6562):1494-1499.

[81] Cao Daxian, Ji Tongtai, Singh A, et al. Unveiling the mechanical and electrochemical evolution of nano-silicon composite anodes in sulfide-based all-solid-state batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(14):2203969.

[82] Yan Wenlin, Mu Zhenliang, Wang Zhixuan, et al. Hard-carbon-stabilized Li-Si anodes for high-performance all-solid-state Li-ion batteries[J]. Nature Energy,2023,8(8):800-813.

[83] Banerjee A, Wang Xuefeng, Fang Chengcheng, et al. Interfaces and interphases in all-solid-state batteries with inorganic solid electrolytes [J]. Chemical Reviews, 2020,120(14):6878-6933.

[84] An Yong, Han Xue, Liu Yuyang, et al. Progress in solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries and beyond[J]. Small,2022,18(3):2103617.

[85] Wang Congcheng, Liu Y, Jeong W J, et al. The influence of pressure on lithium dealloying in solid-state and liquid electrolyte batteries[J]. Nature Materials,2025,24:907-916.

[86] Huang Yonglin, Shao Bowen, Wang Yan, et al. Solid-state silicon anode with extremely high initial coulombic efficiency[J]. Energy & Environmental Science,2023,16(4):1569-1580.

[87] Wang Yafei, Liu Huimin, Qin Xin, et al. Silicon anodes in sulfide-based solid-state lithium batteries: From liquid to solid transition and design strategies [J]. Materials Science & Engineering R: Reports, 2026,170:101230.

[88] Cui Can, Yang Hui, Zeng Cheng, et al. Unlocking the *in situ* Li plating dynamics and evolution mediated by diverse metallic substrates in all-solid-state batteries [J/OL]. Science Advances, 2022, 8(43): eadd2000. https://doi.org/10.1126/sciadv.add2000.

[89] Kasemchainan J, Zekoll S, Jolly D S, et al. Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells [J]. Nature Materials,2019,18:1105-1111.

[90] Wu Fan, Fitzhugh W, Ye Luhan, et al. Advanced sulfide solid electrolyte by core-shell structural design [J]. Nature Communications,2018,9:4037.

[91] Wang Changhong, Liang Jianwen, Zhao Yang, et al. All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide elec-

trolytes: From fundamental research to practical engineering design[J]. Energy & Environmental Science, 2021,14:2577-2619.

[92] Zhang Qiang, Cao Daxian, Ma Yao, et al. Sulfide-based solid-state electrolytes: Synthesis, stability, and potential for all-solid-state batteries [J]. Advanced Materials,2019,31(44):1901131.

[93] Li Shenghao, Yang Zhihua, Wang Shubo, et al. Sulfide-based composite solid electrolyte films for all-solid-state batteries [J]. Communications Materials, 2024,5:44.

[94] Xu Jieru, Li Yongxing, Lu Pushun, et al. Water-stable sulfide solid electrolyte membranes directly applicable in all-solid-state batteries enabled by super-hydrophobic Li^+-conducting protection layer [J]. Advanced Energy Materials,2022,12(2):2102348.

[95] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries[J]. Nature Materials,2019,18(12):1278-1291.

[96] Zhao Wenjia, Yi Jin, He Ping, et al. Solid-state electrolytes for lithium-ion batteries: Fundamentals, challenges and perspectives [J]. Electrochemical Energy Reviews,2019,2(4):574-605.

[97] Manthiram A, Yu Xingwen, Wang Shaofei. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes [J]. Nature Reviews Materials,2017,2:16103.

[98] Janek J, Zeier W G. A solid future for battery development[J]. Nature Energy,2016,1:16141.

[99] Schreiber A, Rosen M, Waetzig K, et al. Oxide ceramic electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Cost-cutting cell design and environmental impact[J]. Green Chemistry,2023,25:399-414.

[100] Wu Jinghua, Liu Sufu, Han Fudong, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes [J]. Advanced Materials, 2021, 33 (6): 2000751.

[101] Wang Hangchao, Sheng Li, Yasin G, et al. Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries [J]. Energy Storage Materials,2020,33:188-215.

[102] Zheng Yun, Yao Yuze, Ou Jiahua, et al. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: Fundamentals, key materials and advanced structures[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(23): 8790-8839.

[103] Liang Hongmei, Wang Li, Wang Aiping, et al. Tailoring practically accessible polymer/inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries: A review [J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15:42.

[104] Wang Senhao, Monaca A L, Demopoulos G P. Composite solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Progress, challenges and outlook [J]. Energy Advances,2025,4(1):1-36.

[105] Zhou Dong, Shanmukaraj D, Tkacheva A, et al. Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects [J]. Chem, 2019, 5(9): 2326-2352.

[106] Long Lizhen, Wang Shuang, Xiao Min, et al. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(26): 10038-10069.

[107] Song Ziyu, Chen Fangfang, Martinez-Ibañez M, et al. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries[J]. Nature Communications, 2023,14:4884.

[108] Pan Jun, Peng Huili, Yan Yehao, et al. Solid-state batteries designed with high ion conductive composite polymer electrolyte and silicon anode [J]. Energy Storage Materials,2021,43:165-171.

[109] Xue Zhigang, He Dong, Xie Xianming. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A,2015,3(38): 19218-19253.

[110] Zhang Mengyi, Gui A L, Sun Wei, et al. High capacity utilization of Li metal anodes by application of celgard separator-reinforced ternary polymer electrolyte [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019,166(10):A2142-A2150.

[111] Jin Yan, Zhu Bin, Lu Zhenda, et al. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery[J]. Advanced Energy Materials, 2017,7(23):1700715.

[112] Zhang Leicheng, Lin Yanke, Peng Xudong, et al. A high-capacity polyethylene oxide-based all-solid-state battery using a metal-organic framework hosted silicon anode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022,14(21):24798-24805.

[113] Fan Lizhen, He Hongcai, Nan Cewen. Tailoring inorganic-polymer composites for the mass production of solid-state batteries[J]. Nature Reviews Materials,2021,6(11):1003-1019.

[114] Ping Weiwei, Yang Chunpeng, Bao Yinhua, et al. A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics[J]. Energy Storage Materials,2019,21:246-252.

[115] Wu Hui, Yu Guihua, Pan Lijia, et al. Stable Li-ion battery anodes by *in-situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles [J]. Nature Communications,2013,4:1943.

[116] Wang Xiaoyan, He Shenggong, Hu Zheng, et al. Grafting strategy achieving self-healing polymer/sul-

fide electrolyte for high-performance solid-state lithium-silicon batteries[J]. Rare Metals, 2025, 44(10):7159-7172.

[117] Liang Yuhao, Liu Hong, Wang Guoxu, et al. Challenges, interface engineering, and processing strategies toward practical sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J/OL]. InfoMat, 2022, 4(5):e12292. https://doi.org/10.1002/inf2.12292.

[118] Han Xiang, Gu Lanhui, Sun Zhefei, et al. Manipulating charge-transfer kinetics and a flow-domain LiF-rich interphase to enable high-performance microsized silicon-silver-carbon composite anodes for solid-state batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(11):5395-5408.

Interfacial Structure-Property Relationships and Regulation Strategies of Transition from Liquid to All-Solid-State Electrolytes for Silicon-Based Anode Systems

MA Ping, *DING Yunyun*, *LÜ Kunyu*, *LI Kangning*, *WU Jianbo*, *WU Yuhua*, *MA Xiaobao*, *BAI Hongcun*, *ZHANG Hui**

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Following the central theme of "electrolyte regulation-interfacial evolution-performance enhancement", this review systematically summarizes the key challenges and recent progress of silicon-based anodes in liquid, quasi-solid-state, and all-solid-state electrolyte systems. Particular attention is paid to the synergistic effects of prelithiation, binder optimization, and electrolyte-formulation regulation in liquid electrolyte systems; the advantages of solid-liquid cooperation in mitigating the volume expansion of silicon-based anodes in quasi-solid-state electrolyte systems from chemically dominated side reactions to dominated contact failure. The key strategies involving multiscale structural design, interfacial engineering, and cell-level synergistic optimization are summarized. The prospects for the commercial application of silicon-based anodes in high-energy-density battery systems are also discussed. This review provides a useful reference for understanding the interfacial structure-property relationships and regulation mechanisms of silicon-based anodes under different electrolyte systems, and may also offer guidance for the development of other high-capacity anode materials.

Key words: silicon-based anode; electrolyte design; interface engineering; solid-state batteries; lithium-ion batteries

（责任编辑　高继红）