

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences

硅基负极技术动态



2017年2月第二期

动力锂电池
工程实验室

Advanced Li-ion Battery
Engineering Lab

编著者：裴晓英，夏永高，刘兆平



目录

【宏观经济观察】	1
2016 年度中国动力锂离子电池 20 强企业名单发布	1
2017 动力电池产业五大趋势前瞻	3
【社会视角】	8
用硅尘废料制作高性能锂离子电池阳极成现实	8
硅材料在锂电池如何应用？中国硅碳负极材料产业化进行时	9
深圳贝特瑞研发全球首款硅碳负极材料	11
特斯拉 106 亿订单催动的硅碳负极材料即将商业化生产	11
JFD：高容量硅负极材料产业化进展之 SiO ₂	12
硅基负极材料研发应用加速技术储备与国外仍存差距	15
高镍三元/硅基负极/新型锂盐等产业化提速	17
负极材料强者恒强态势明显 中小企业突破口到底在哪？	20
助力锂电池性能提升 硅基负极材料产业化提速	22
【百家讲坛】	25
解析锂电池正负极材料的现在和未来——负极篇	25
锂电负极未来-----硅负极	30
【硅基负极最新进展】	37
喷雾热解制备结构可控 Si-SiO ₂ -C，促进硅碳商业化	37
如何提高硅基材料和商业化电解液的兼容性	40
【硅基负极最新文献资讯】	46
Porous silicon from the magnesiothermic reaction as a high-performance anode material for lithium ion battery applications.	46
Hollow core-shell structured silicon @carbon nanoparticles embed in carbon nanofibers as binder-free anodes for lithium-ion batteries	47
Facile synthesis of Si-C nanocomposites with yolk-shell structure as an anode for lithium-ion batteries	48

Carbon-coated Si nanoparticles/reduced graphene oxide multilayer anchored to nanostructured current collector as lithium-ion battery anode	49
A facile route to synthesize hollow Si-Ni ₃ Sn ₂ nanospheres @ reduced graphene oxide nanocomposites for high performance lithium-ion batteries.....	50
【锂电行业政策】	51
国家发改委 1 号公告重点部署新能源汽车产业.....	51

【宏观经济观察】

2016 年度中国动力锂离子电池 20 强企业名单发布

来源：电池联盟 发布时间：2017 年 02 月 06 日

近日，中国化学与物理电源行业协会对国内 44 家动力锂离子电池企业 2016 年度的产量、销量和销售收入进行了统计分析，2016 年 44 家动力锂离子电池企业共生产各类动力锂离子电池 466.68 亿瓦时，销售 433.54 亿瓦时（含出口），实现销售收入 786.31 亿元。其中，销售磷酸铁锂电池 277.97 亿瓦时，占比 64.1%；销售三元及多元复合材料电池 135.18 亿瓦时，占比 31.1%；销售锰酸锂电池 11.95 亿瓦时，占比 2.75%；销售钛酸锂电池 8.93 亿瓦时，占比 2%。

表一、2016年度中国动力锂离子电池销售收入20强企业

序号	单位名称
1	宁德时代新能源科技股份有限公司
2	比亚迪股份有限公司
3	深圳市沃特玛电池有限公司
4	国轩高科股份有限公司
5	珠海银隆新能源有限公司
6	天津力神电池股份有限公司
7	光宇集团
8	北京国能电池科技有限公司
9	万向一二三股份公司
10	深圳市比克动力电池有限公司
11	微宏动力系统（湖州）有限公司
12	中航锂电（洛阳）有限公司
13	江苏海四达电源股份有限公司
14	中信国安盟固利动力科技有限公司
15	星恒电源股份有限公司
16	惠州亿纬锂能股份有限公司
17	上海德朗能动力电池有限公司
18	浙江天能能源科技股份有限公司
19	东莞市迈科新能源有限公司
20	广州鹏辉能源科技股份有限公司

销售收入前 20 强企业共完成销售收入 694.34 亿元，其中销售收入超过 100 亿元的企业两家，销售收入超过 20 亿元的企业 10 家。

表二、2016年度中国动力锂离子电池销售量20强企业

序号	单位名称
1	比亚迪股份有限公司
2	宁德时代新能源科技股份有限公司
3	深圳市沃特玛电池有限公司
4	国轩高科股份有限公司
5	珠海银隆新能源有限公司
6	天津力神电池股份有限公司
7	光宇集团
8	深圳市比克动力电池有限公司
9	北京国能电池科技有限公司
10	万向一二三股份公司
11	浙江天能能源科技股份有限公司
12	星恒电源股份有限公司
13	上海德朗能动力电池有限公司
14	中航锂电（洛阳）有限公司
15	江苏海四达电源股份有限公司
16	惠州亿纬锂能股份有限公司
17	广州鹏辉能源科技股份有限公司
18	大连比克电池有限公司
19	微宏动力系统（湖州）有限公司
20	江苏天鹏电源有限公司

销售量20强企业共销售各类动力锂离子电池375.26亿瓦时。其中，磷酸铁锂电池262.43亿瓦时，三元及多元复合材料电池95.86亿瓦时，锰酸锂电池8.04亿瓦时，钛酸锂电池8.93亿瓦时。

表三、2016年度中国磷酸铁锂动力锂离子电池销售量10强企业

序号	单位名称
1	比亚迪股份有限公司
2	宁德时代新能源科技股份有限公司
3	深圳市沃特玛电池有限公司
4	国轩高科股份有限公司
5	珠海银隆新能源有限公司
6	北京国能电池科技有限公司
7	天津力神电池股份有限公司
8	光宇集团
9	中航锂电（洛阳）有限公司
10	万向一二三股份公司

表四、2016年度中国三元材料动力锂离子电池销售量10强企业

序号	单位名称
1	宁德时代新能源科技股份有限公司
2	深圳市比克动力电池有限公司
3	天津力神电池股份有限公司
4	浙江天能能源科技股份有限公司
5	光宇集团
6	上海德朗能动力电池有限公司
7	万向一二三股份公司
8	江苏天鹏电源有限公司
9	三星（天津）电池有限公司
10	深圳市卓能新能源股份有限公司

表五、2016年度中国主要锰酸锂动力锂离子电池企业

序号	单位名称
1	星恒电源股份有限公司
2	中信国安盟固利动力科技有限公司

表六、2016年度中国主要钛酸锂动力锂离子电池企业

序号	单位名称
1	珠海银隆新能源有限公司
2	微宏动力系统（湖州）有限公司

来源：中国化学与物理电源行业协会

2017 动力电池产业五大趋势前瞻

来源：高工锂电网 时间：2017-02-07

摘要：一是政策扶持及监管趋稳，行业准入门槛抬升；二是动力电池产业淘汰加速，新格局将在 2017 年开始重塑；三是电池企业与整车厂合作将不断升级；四是资本驱动力愈显，兼并购及 IPO 大潮延续；五是四大材料价格趋稳，新材料产业化应用加速。

一元复始，万象更新。春节假期过后，锂电企业陆续开工。对于大多数产业链的企业而言，过去的 2016 年是惊心动魄的一年，是焦灼与守候的一年。随着新一轮补贴政策调整的出台和相关监管政策的完善，眼下的 2017 年将呈现出新挑战和新机遇。

站在开年的时间节点，高工锂电对于 2017 年动力电池产业进行研判，“政策、资本、技术、市场”将依然会是行业的四大驱动力，在这个大背景之下，整个行业将呈现以下五大趋势：

一是政策扶持及监管趋稳，行业准入门槛抬升；二是动力电池产业淘汰加速，新格局将在 2017 年开始重塑；三是电池企业与整车厂合作将不断升级；四是资本驱动力愈显，兼并购及 IPO 大潮延续；五是四大材料价格趋稳，新材料产业化应用加速。

政策扶持及监管趋稳 准入门槛抬升

经历了 2016 年的政策波动调整，随着补贴政策及相关准入及监管政策的完善，可以预见的是，2017 年，政策层面的扶持和监管将趋向稳定。

在 1 月中旬举行的电动汽车百人会论坛上，财政部经济建设司副司长宋秋玲表示，补贴政策的稳定性和连续性对产业平稳发展至关重要。新能源汽车补贴政策的制定坚持三点：一是支持方向保持不变。二是支持期限保持不变。三是支持力度总体保持稳定。对所有支持的退坡比例保持不变。

补贴政策稳定的同时，政策对于行业的监管也在不断完善。从已经发布的《新能源汽车生产企业及产品准入管理规定》，到即将发布的动力电池行业规范条件，政策的监管在有意意识的对于整个行业的散乱、技术水平整体不高的问题作出调整，提高技术门槛、淘汰落后产能和产品、净化产业竞争环境，推动新能源汽车产业链健康发展将成为 2017 年政策监管层的主要目标。

整体来看，政策正在向体系化和系统化的趋势走。梳理国家层面颁布的各项政策，可以将其分为三大类，分别为策略类、趋势类和强制类。策略性政策包括碳配额交易制度、新能源汽车积分制度、节能与新能源汽车技术路线图等，强制性政策包括《电动客车安全技术条件》、新能源汽车动力蓄电池回收利用管理暂行办法》、《新能源汽车推广应用目录》等，趋势性政策则包括补贴退坡、对于产业龙头企业发扶持等。

政策体系化以及整体趋稳之后，行业的准入门槛明显提升，技术与市场的驱动力将逐步显现，整个行业的发展将会向集聚化、巨头化的方向前进。

动力电池行业淘汰加速 新格局重塑

新一轮补贴政策的指挥棒下，整个动力电池行业在 2017 年将迎来极为严峻的挑战。来自降成本和应收账款的压力、产能扩张的压力、产品性能提升的压力、原材料价格波动的压力，成为其新一年头顶高悬的四把达摩克里斯之剑。

降成本压力。由于补贴调整，车企给予动力电池企业降成本的要求高达 20~50%，同时，补贴从事前预拨改为事后清算，这些资金压力都一定程度上被车企转嫁到电池企业。

产能扩张压力。有媒体报道称，修改版的动力电池规范条件将锂离子动力电池单体企业年产能门槛调低至 30 亿瓦时至 50 亿瓦时范围，将于近期发布。虽然调低了门槛，但按照 2016 年的实际产能，能达到 30 亿瓦时的企业不超过 10 家。按照 GGII 的此前分析，建设一个 10 亿瓦时动力锂电池产能项目，需要投入资金中位数为 4~6 亿元，由此来看，扩产对于动力电池企业资金的压力不言而喻。

产品性能提升压力。根据调整后的补贴政策，动力电池系统能量密度成为重要的参照标准，要想拿到最高额度的补贴，就必然要求动力电池企业进行技术和产品的升级，如果无法实现相应的技术标准，则面临着被整车企业抛弃的风险。

原材料价格波动压力。经由 2016 年的涨价潮之后，核心材料的现款现货已是主流，这给面临降成本和回款压力的电池企业绝对是不小的挑战。此外，动力电池企业还要提防铜箔、铝箔、添加剂等材料的价格波动风险。

多重压力之下，GGII 分析，动力电池前五大企业格局基本已定，但后面的格局波动幅度会较大，2017 年，影响产业格局的主要变量包括政府主导的采购、电池技术水平、基于产业链联动的价格竞争以及规模效应等。能在价格、技术、安全等方面形成综合竞争优势的企业将会快速上位，三四线动力电池企业的生存将受到严重挤压，可预见的是，眼下即将到来的 2017 年，行业洗牌将会提前到来。

电池企业与整车厂合作升级

在动力电池降成本、标准化制造、商业模式创新求变的大背景之下，车企和动力电池企业的战略合作正在提速。

过去的 2016 年，这种趋势已经开始显现，宁德时代与东风汽车、一汽客车与春兰新能源、北汽与国轩高科、银隆新能源与中车时代、波士顿电池与陆地方舟、天劲股份与江特电动车等都不同程度的展开了战略合作。

尽管在上述案例中，不少合作双方还仅仅停留在框架协议层面，但不可否认的是，在推动新能源汽车发展的路径上，车企和零部件企业已经在形成共识：车企与核心零部件企业的深度战略协作已成主流趋势。

从传统车企和发动机企业的合作模式来看，只有在合作的过程中建立新的商业模式和生态循环圈，才会更有意义。尤其是在新能源汽车产品尚未实现全生命周期验证，下游基础配套设施还不健全的背景之下、产业链的深度协作更显得有存在价值。

GGII 提醒，尽管车企与电池企业合作是趋势，但对于后面的跟进者而言，在合作前做好充分的接触和考量，既要做好风险的控制，更为重要的是在选择时要充分考量对方在产品开发、产能跟进上的节奏，保证双方在合作上的匹配度。

资本驱动力愈显 兼并购及 IPO 大潮延续

资本将在动力电池产业的发展中扮演关键角色。2016 年，国内锂电产业投资(含拟投资)超过 1500 亿元，资本兼并购案例超过 60 起，2017 年，资本兼并购大潮将继续蔓延，所不同的是，随着产业门槛的提升，资本在标的选择上将更加谨慎。

与此同时，还有越来越多的锂电企业选择 IPO 进军资本市场。2016 年，有 2 家锂电企业成功过会，分别为锂电池隔膜企业星源材质和锂电池结构件企业科达利，其中，星源材质已于 2016 年 12 月 1 日成功挂牌创业板。截至目前，在排队 IPO 的企业中，涉及锂电业务的企业共有 8 家，分别为璞泰来、珠海赛纬、星云电子、德方纳米、迈奇化学、盛弘电气、金银河、宏源药业。预计 2017 年，还将有更多的锂电企业排队 IPO。

对于新能源产业链企业而言，单靠自身的内生式增长将不足以应对未来的发展节奏，资本将会扮演越来越重要的角色。高工产研锂电研究所(GGII)分析认为，无论是选择被兼并购还是选择独自登陆资本市场后，对于拓宽融资渠道，提升品牌影响力，规范化企业运作等方面都会起到积极作用。

锂电企业要想保持持续的发展，实现由量变到质变的提升，就无法绕开资本运作的道路，必须将实业资本和金融资本结合起来。但同时，企业在与金融资本结合时应该警惕资本带来的风险，必须清楚的是，资本只是助推剂，自身技术积累的产品的锻造才是企业发展的根本基础和原始动力。

四大材料价格趋稳 新材料产业化应用加速

经由 2016 年碳酸锂、六氟磷酸锂等核心原材料的涨价潮之后，2017 年，随着新产能的逐步释放，核心原材料价格将趋向稳定，并呈现逐步下调的趋势。同时，来自整车企业对于电池能量密度提升的需求，高镍三元、硅碳负极、复合隔膜、新型锂盐等新材料的产业化应用将明显加快。

具体而言，正极材料厂商也面临降成本、提高材料利用率等压力。622、NCA 等高镍三元占三元材料总产量比例将在 2016 年 5%的基础上进一步提升。

在负极材料领域，2017 年，负极材料市场竞争加剧，市场集中度进一步提升，低端重复产能将被淘汰，拥有核心技术和优势客户渠的企业将更有优势。提升电池能量密度的要求将加速硅碳、硅基等新型负极材料研发应用。

在隔膜领域，三元动力电池市场占比提升带动湿法隔膜产销量增长，湿法隔膜出货量和需求量激增，涂覆隔膜的占比快速提升;湿法隔膜市场占比将大幅上升，预计到 2020 年国产隔膜中湿法隔膜将超过 70%;同时，动力电池用隔膜厚度呈现薄型化趋势。

在电解液领域，动力电解液占比保持上升，三元动力电池将成为未来的发展趋势，三元动力型电解液的比例将逐渐增多。同时，六氟磷酸锂新增产能 2017 年将陆续释放，供需紧张关系将得到缓解，价格下降已成趋势，从而降低电解液成本。

【社会视角】

用硅尘废料制作高性能锂离子电池阳极成现实

来源：电池联盟 发布时间：2017-02-23

在电子行业，当从一块大晶圆上切下一小颗硅片的时候，往往会产生大量的碎屑。通常这些材料会被丢弃，但得益于日本东北大学和大阪大学当前正在进行的一项研究，这些硅碎屑将有望很快在高性能锂离子电池领域得到运用。科学家们从普通硅尘开始，洗去杂质（比如通过切割过程中会用到冷却剂），将其制成约 15nm 厚的粉末再裹上碳，最终做成电池的阳极。



回收过程图解

测试表明，采用这种阳极材料的锂离子半干电池，其单位容量可以达到 1200mAh/g（毫安时每克），循环周期也超过 800 次。

对于行外人来说，这个数字可能并不起眼。但实际上，其成绩已是传统石墨阳极的 3.3 倍。

研究人员指出，如果量产，回收工艺的规模扩张会更加简单，阳极的成本也会变得相当低廉。他们预计，行业每年产生的硅尘，足够全球对于阳极材料的需求。

有关这项研究的详情，已经发表在近日出版的《科学报告》（Scientific Reports）期刊上。

硅材料在锂电池如何应用？中国硅碳负极材料产业化进行时

来源：锂电大数据 发布时间：2017-02-20

导读：目前，硅基材料已成为电池企业和锂电材料商改善负极的最优先选择。现状是大部分材料商都展开了对硅碳复合材料做负极材料的研究和生产，目前只有贝特瑞和上海杉杉已进入中试量产阶段，大多数材料商仍处于研发之中。

随着新能源汽车在实际应用中对续航里程要求的不断提高，目前的材料体系明显已无法满足现实需求，研发新型高能量高性能材料迫在眉睫。目前，硅基材料已成为电池企业和锂电材料商改善负极的最优先选择。现状是大部分材料商都展开了对硅碳复合材料做负极材料的研究和生产，目前只有贝特瑞和上海杉杉已进入中试量产阶段，大多数材料商仍处于研发之中。

硅碳负极产业化进行时

国内前几大负极材料生产厂商陆续对硅碳负极材料进行布局，深圳贝特瑞和江西紫宸已率先推出多款硅碳负极材料产品，上海杉杉正处于硅碳负极材料产业化进程中，星城石墨已将硅碳新型负极材料作为未来产品研发方向。此外，电池企业中，BYD、CATL、国轩、力神、万向、微宏等都展开了对硅碳负极体系的研究和试生产。

从目前已产品化的硅碳负极材料性能来看，相比于石墨负极材料而言，最大的优势在于比容量的提升。硅碳负极材料的最低比容量一般都超过石墨负极材料的理论比容量，贝特瑞的 S1000 型号硅碳负极材料的比容量更是高达 1050mAh/g，尽管离硅的理论比容量 4200 mAh/g 仍有较大差距，但已经是人造石墨负极材料比容量的 3 倍，性能有大幅度地提高。此外，硅碳负极材料的首次效率能达到 90%以上，满足应用的要求，其他各项指标也不亚于石墨负极材料。

硅负极的优势在哪里

石墨的理论能量密度是 372 mAh/g，而硅负极的理论能量密度超其 10 倍，高达 4200 mAh/g，而且还具有环境友好、储量丰富等特点，通过在石墨材料加入硅来提升电池能量密度已是业界公认的方向之一，日韩等大电芯厂商都在做硅碳负极电池的商业化，包括比亚迪、力神、比克、万向等国内电池厂商也在跟踪，但是至目前为止还没有看到量产的产品。特斯

拉采用的松下 18650 电池此次在传统石墨负极材料中加入了 10% 的硅，其能量密度至少在 550mAh/g 以上。

硅材料在锂电池的应用

硅材料在锂离子电池中的应用，主要涉及两方面，一是在负极材料中加入纳米硅，形成硅碳负极，二是在电解液中加入有机硅化合物，改善电解液的性质。

(一) 纳米硅：锂电负极材料的重要成员

纳米硅，指的是直径小于 5 纳米的晶体硅颗粒，是一种重要的非金属无定形材料，常由溶胶凝胶法等方法制备而成。纳米硅粉具有纯度高、粒径小、分布均匀、比表面积大、高表面活性、松装密度低等特点，且无毒、无味。纳米硅的应用领域广泛：①与石墨材料组成硅碳复合材料，作为锂离子电池的负极材料，大幅提高锂离子电池的容量，这是我们关注的重点；②用于制造耐高温涂层和耐火材料；③与金刚石高压下混合形成碳化硅-金刚石复合材料，用做切削刀具；④可与有机物反应，作为有机硅高分子材料的原料；⑤金属硅通过提纯制取多晶硅；⑥半导体微电子封装材料；⑦金属表面处理。

(二) 有机硅：锂电电解液的功能添加剂

有机硅，是一类人工合成的，结构上以硅原子和氧原子为主链的一种高分子聚合物。由于构成主链的硅-氧结构具有较强的化学键结，因此有机硅高聚物的分子比一般有机高聚物对热、氧稳定得多。有机硅独特的结构，使其兼备了无机材料与有机材料的性能，具有表面张力低、粘温系数小、压缩性高、气体渗透性高等基本性质，并具有耐高低温、电气绝缘、抗氧化稳定性、耐候性、难燃、憎水、耐腐蚀、无毒无味以及生理惰性等优异特性，广泛应用于航空航天、电子电气、建筑、运输、化工、纺织、食品、轻工、医疗等行业，其中有机硅主要应用于密封、粘合、润滑、涂层、表面活性、脱模、消泡、抑泡、防水、防潮、惰性填充等。

尽管有机硅在室温下的力学性能与其它材料差异不大，但其在高温及低温下的物理、力学性能表现卓越，温度在 -60 到 +250℃ 多次交变而其性能不受影响，故有机硅高聚物可在这个温度区域内长期使用，有些有机硅高聚物甚至能在低至 -100℃ 下正常使用。

硅负极材料的缺点

硅负极材料的缺点也相当明显，主要有两大缺点：①硅在锂离子嵌入脱嵌过程中，会引起 Si 体积膨胀 100%~300%，在材料内部产生较大的内应力，对材料结构造成破坏，电极材料在铜箔上脱落，同时硅表面的 SEI 膜不断重复形成-破裂-形成，共同降低了电极的导电

性和循环稳定性;②硅为半导体,导电性比石墨差很多,导致锂离子脱嵌过程中不可逆程度大,进一步降低了其首次库伦效率。因而,必须解决硅在充放电过程中产生的体积膨胀和首次充放电效率低的问题。

深圳贝特瑞研发全球首款硅碳负极材料

来源:深圳特区报 发布时间:2017-02-16

导读: 贝特瑞研究院研发的全球第一款商业化的硅碳负极材料和最新推出的 NCA 正极材料,其能量密度较传统正负极材料提升一倍以上,使得未来新能源汽车的续航里程达到 500 公里以上成为可能。

深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司每年以销售收入的 5%投入研发,并于 2010 年组建了业内首个新能源技术研究院,拥有一支 200 余人的研发团队,已获授权发明专利 160 余项。贝特瑞研究院研发的全球第一款商业化的硅碳负极材料和最新推出的 NCA 正极材料,其能量密度较传统正负极材料提升一倍以上,使得未来新能源汽车的续航里程达到 500 公里以上成为可能。

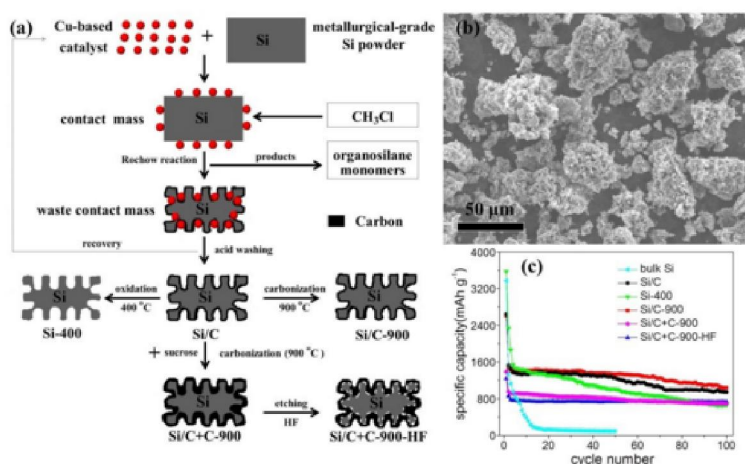
特斯拉 106 亿订单催动的硅碳负极材料即将商业化生产

来源:粉体圈 发布时间:2017-02-14

特斯拉在 2016 年 4 月 1 日发布了最新的 Model 3,在接下来不到两天的时间就接到 25.3 万辆的订单,订单总金额达 106 亿美元,马斯克这项空手套白狼的创举甚至被戏称为史上最成功的“庞氏骗局”。而特斯拉的成功离不开其采用的动力电池新材料,据称 Model 3 的电池技术采用了硅碳负极,能量密度将达到甚至超过 300wh。

特斯拉虽然钱到手了,但这批订单要在 2017 年才能交付,很大原因就是当时这种硅碳负极材料技术还没有完全成熟。而目前有消息称,特斯拉的电池材料供应商深圳贝特瑞已正式启动商业化量产。

石墨的理论能量密度是 372 mAh/g,而硅负极的理论能量密度超其 10 倍,高达 4200 mAh/g,通过在石墨材料加入硅来提升电池能量密度已是业界公认的方向之一,日韩等大电芯厂商都在做硅碳负极电池的商业化。但是,在充电过程中,硅的膨胀和收缩很剧烈,会导致破裂,继而迅速丧失充电容量,最终会导致电池报废,从而影响其循环性能。



来自于中科院过程工程所开发的电池硅/碳复合负极材料

多孔硅/碳复合材料制备过程示意图(a)，SEM 图(b)及循环性能(c)

因此，硅碳负极的重点不是能把容量做多高，而是控制硅的膨胀，从而延长电池的循环寿命。目前业内硅碳负极的应用主要是两种方式，一种是采用纳米硅和现有的石墨材料进行复合使用，另外一种采用氧化亚硅与石墨材料进行复合。

据悉，惠州市贝特瑞科技园硅碳及锂电负极材料项目正是该商业化项目的正式名称。该项目设计年产 3000 吨硅碳负极材料，是一种粉末状的新材料，主要成分为硅、石墨和硬脂酸等。原材料主要为硅粉、石墨粉、硬脂酸、异丙醇等，生产工艺主要为混合搅拌、研磨、喷雾干燥等。

而国内外的其他厂家和研究机构也在不断的对硅碳负极材料进行研发和试生产，甚至有一些也开始进入工业化阶段。

A.比如国内布局的除 BTR 外还有，杉杉股份、国轩高科、北京有色金属研究总院、斯诺、星城石墨、湖州创亚等；

B.国外知名的有英国 Nexeon、美国 XG Sciences、3M、信越化学、日立化成、韩国 Iljin 等等。

JFD：高容量硅负极材料产业化进展之 SiO

来源：高工锂电 发布时间：2017-02-03

随着智能手机、平板电脑的快速普及以及电动汽车的发展，提升锂离子电池的能量密度变得异常迫切。自从锂离子电池在 1991 年被 SONY 产业化至今，商品锂离子电池负极材料

就一直被石墨类碳材料所垄断。

经过二十多年的发展，石墨负极材料(包括天然、人造以及中间相石墨材料)已经发展到了极限，在容量、循环性、倍率性能以及安全性能等方面几乎没有多大提升空间。随着更高容量的层状正极材料的产业化，高容量负极材料已经成为是当前负极的研发和产业化重点。

负极材料按照反应机理，可以分为三大类。**第一类基于嵌入式反应机理**，比如大家熟知的石墨负极材料和尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 负极材料。得益于嵌入式反应机理，它们都具有优异的循环性，但同样也受制于该反应机理而导致这两种材料的理论储锂容量都不高。

第二类是相转变反应机理，主要是前几年研究得很热门的过渡金属化合物负极材料，但笔者个人认为这类材料其实并不具备商业化的可能性。

第三类负极材料基于合金化反应机理。 Sn 和 Si 由于高理论储锂容量而一直受到人们广泛重视，但由于 Sn 成本比 Si 高但理论容量比硅低不少，并且 Sn 的熔点较低不能和碳材料在热解过程中形成均匀的复合材料，所以当前高容量负极的研究和产业化重点主要集中在硅基负极材料。

Si 可以跟 Li 形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 合金，其理论容量高达 4200mAh/g ，但是由于不管是纳米还是微米级的 Si 颗粒表面总是被一层电化学惰性的 SiO_2 层所覆盖(厚度主要取决于制备工艺和条件)，所以单质 Si 粉的实际容量一般在 $2800\text{-}3600\text{mAh/g}$ 之间而低于其理论储锂容量。

Si 负极最大的问题在于合金化反应过程中巨大的体积膨胀($\sim 300\%$)和应力而导致电极粉化，使其不能形成稳定 SEI 膜而导致库伦效率非常低循环性很差，正极的锂离子不断被消耗而导致电池最终失效。另外的一个问题就是电解液中的微量 HF 对 Si 的腐蚀。

所以，硅基高容量负极的最基本材料设计原则就是将纳米 Si 颗粒均匀地分散到导电性好体积效应小的活性或非活性缓冲基体中，从而抑制体积膨胀并维持颗粒间的电接触，并且尽可能避免 Si 跟电解液直接接触。根据分散基体的不同，目前最有希望产业化的新一代高容量硅基负极材料主要有 SiO 、硅碳复合负极材料以及硅基合金负极材料这三种，笔者这里简要介绍一下 SiO 这种新型高容量负极材料目前的产业化进展。

SiO 负极材料

SiO 其实并不是一个纯化合物，它实际上是非晶态的纳米 Si 颗粒通过特殊的合成方法均匀地分散到无定形的 SiO_2 体相中形成的一种纳米复合材料， SiO 的储锂容量来自于分散在 SiO_2 里面的纳米 Si 颗粒。 SiO 的储锂机理可以表达为： $5\text{SiO} + 21\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ，然后是 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金的可逆脱/嵌锂过程。根据这个反应可以计算出， SiO 的首次嵌锂容量为 2554mAh/g ，首次脱锂容量为 1824mAh/g ，首次库伦效率为 71.4% 。

目前，笔者实测的几款商业化 SiO 产品的可逆容量都在 1700-1800 mAh/g 左右，非常接近其理论储锂容量。由于 Si 以纳米级非晶态的形式均匀分散在无定形的 SiO₂ 体相中，其充放电过程中的体积变化得到了一定缓解，所以这个材料的循环性比其它硅基负极材料要好一些。SiO 另外一个优点是其倍率性能比其它硅基材料要好。

SiO 的缺点主要表现在两个方面，首先是其首次库伦效率(71.4%)远低于石墨负极材料，因此无法单独使用在商品电池上。可以通过预锂化的方法有效提高 SiO 的首效，并且预锂化还可以进一步改善 SiO 的循环性。但是使用 SLMP(稳定化金属锂颗粒)喷涂进行预锂化处理，不太容易准确控制预锂化程度，而且还存在安全隐患，加上成本方面的考量，实际应用预锂化工艺还是受到很大限制。

目前主要的策略是与石墨混合使用，但这必然会降低混合材料的比容量。比如，如果将容量设计到 650 mAh/g(参比目前硅碳复合材料实际容量)的水平，那么混合材料的首效只有 82%左右，而进一步增加 SiO 的含量必然会降低首效。较低的首效需要更多的正极材料才能平衡，这无疑限制了电池能量密度的进一步提升。笔者建模的结果表明，使用 SiO 和人造石墨的混合体系，单体电芯的能量密度并不能超过 280 Wh/Kg 的水平。

制约 SiO 实际应用的另外一个因素是成本问题。SiO 粉体的工业化生产目前主要是延用半导体工业的高温蒸发工艺，导致生产成本非常高。日本企业改进了 SiO 生产方法，通过高能球磨纳米/微米级的 Si 粉和 SiO₂ 颗粒然后热处理得到 SiO 粉体，再进行额外的碳包覆(有机碳源热解或者 CVD 包覆)来提高材料的导电性。原材料和生产工艺决定了 SiO 的成本要远高于石墨类负极材料，比如日本某公司提供的样品价格高达 100\$/Kg，虽然量产以后成本会有所下降，但价格仍然是电池厂家所关注的主要问题。

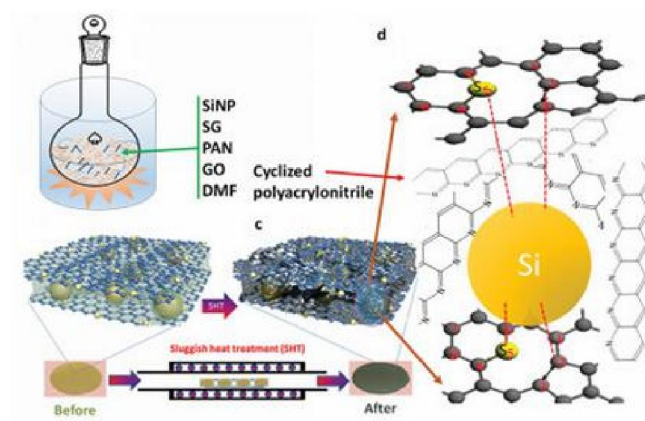
从 SiO 实际使用的效果来看，电极的膨胀率没有硅碳复合材料和合金材料严重。通过与石墨负极的混合而将混合负极的容量控制在 450-500 mAh/g 的水平，电芯的能量密度将有 10-15%的提升，并且充放电曲线跟石墨负极相比变化不大。这也是目前 SiO 先于硅碳复合材料和合金负极开始实际应用的主要原因，SiO 目前主要应用在圆柱电池上，应用于方形和软包电池仍有难度。

目前，日本大阪钛业、日立 Maxell、信越化学以及贝特瑞都已经可以小批量供应 SiO 产品。笔者的测试表明，这几家产品的基本电化学性能数据差别不大，贝特瑞的 SiO 产品容量和效率都非常接近理论值。目前，韩国 LG、Samsung 和松下已经将 SiO 负极应用在其最新量产的圆柱电池上，日立 Maxell 也生产出了基于 SiO 负极的 30Ah 动力电池。Tesla 最

新采用的松下新一代高容量 18650 电池，负极就采用了少量 SiO($\sim 10\%$)混合人造石墨。国内电池企业目前还未见有量产使用 SiO 负极的电池的报道。

硅基负极材料研发应用加速技术储备与国外仍存差距

来源：中国电池网 发布时间：2017-01-31



据我国《节能与新能源汽车技术路线图》的规划，到 2020 年，我国纯电动汽车动力电池单体能量密度目标 350Wh/kg。业内人士认为，按照目前动力电池的材料体系，实现这一“小目标”希望甚微。目前情况下，要实现这一目标的唯一途径是发展高能量密度电极材料。

硅基材料由于其高电化学容量，被认为是一种非常有发展前途的锂离子电池负极材料。但是，硅负极材料在充放电过程中体积变化大，导致电池材料容量损失，循环性能差。这些因素一度成为阻碍其商业化的主要原因。

硅基负极材料最新研发应用成果

自索尼推出商用锂离子电池以来，石墨负极即牢牢占据着锂离子电池负极材料的统治地位。石墨类材料经过多年的发展，从人造石墨，天然石墨，再到中间相石墨，已经接近石墨材料理论比容量 372mAh/g。这严重制约了锂离子电池能量密度的提高。多年来，电池业界试图开发出能够替代石墨的负极材料，硅基材料的出现给业界带来了希望。

据悉，硅基负极材料的比容量可达到 4200mAh/g，高出石墨负极 10 倍有余，这让硅基负极材料很快受到电池业界的追捧。但是，硅基负极材料也有一个与生俱来的巨大缺陷，那就是体积膨胀问题。在锂电池充放电过程中，当锂材料嵌入到硅晶胞内时，硅基负极材料的晶格体积膨胀达到惊人的 360%(石墨负极膨胀最大为 10%左右)。体积膨胀导致硅基材料颗粒粉化，造成电池材料容量损失，循环性能差。

如何克服硅基材料的缺陷,减小体积膨胀,从而获得较好的容量保持率和循环性能成为电池材料业界研发的重点方向。目前,业界主要的研究方向为硅基材料的纳米化和复合化。纳米化主要研究方向包括硅纳米颗粒、硅纳米线/管、硅薄膜、3D 多孔结构硅等;复合化主要研究方向包括硅/金属型复合、硅/碳型复合以及三元型复合(如硅/无定形碳/石墨三元复合)。

据了解,特斯拉发布的 Model3 所采用的动力电池新负极材料,即为硅/碳型复合材料。通过在人造石墨中加入 10%的硅基材料,特斯拉让电池容量达到了 550mAh/g 以上,电池能量密度达 300Wh/kg。

近期,氧化亚硅作为新的硅基材料也进入了人们的视野。据悉,氧化亚硅是一种不稳定的硅氧化物,在空气中加热时会形成白色的二氧化硅粉末。氧化亚硅的容量虽然没有纯硅负极容量高,但 Si-O 键的强度是 Si-Si 键强度的 2 倍,且反应过程中形成的 Li_2O 化合物对体积膨胀具有缓冲作用,因此其循环性能远比硅优越,因此吸引了众多业界的关注。

需要指出的是,目前业界研发应用的硅基材料,如氧化亚硅和纳米硅,一般都进行了碳包覆。硅基材料的体积膨胀由碳包覆层共同承担后,可以有效避免在嵌脱锂过程中因巨大的体积变化而导致的粉化。

此外,众所周知,传统石墨材料价格优势很明显。硅基材料产业化后的成本是否能够与其抗衡,值得关注。

业内人士认为,虽然硅基材料成本比石墨负极高 2-5 倍,但在性能上尤其是能量密度上,硅基材料亦可提升 2-5 倍。加上其成本在电池中相比其他材料而言的占比并不高,电池企业完全可以消化替换传统石墨材料的成本压力。

企业纷纷布局硅基负极材料

目前,硅基材料已成为电池企业和锂电材料商改善负极的最优先选择。业内人士表示,现在各负极材料企业都在上演一场硅基负极材料的竞逐大战。

2016 年 11 月,国轩高科公告,拟募资不超过 36 亿元用于动力电池相关项目建设,其中包括 5000 吨硅基负极材料项目。在硅基负极材料项目可行性报告中,国轩高科称已掌握硅基负极材料表面改性及材料预锂化等关键技术,可以有效缓冲硅材料体积膨胀对结构稳定性的影响。国轩高科内部人士透露,预计这款材料产业化将在 2018 年实现。

除了国轩高科,国内包括斯诺、星城石墨、湖州创亚等企业都在积极推进硅基负极的产业化。湖州创亚相关负责人表示,湖州创亚硅基负极材料 2017 年上半年将进入中试量产。

如果说国轩高科等企业的硅基负极材料还处在初级预产或试产阶段的话,那么,贝特瑞、上海杉杉等国内一线负极材料生产商的硅基负极材料已经进入了商业量产阶段。

2016年8月，中国宝安在互动平台上表示，公司下属公司贝特瑞生产的硅基负极材料已有国外客户批量使用，未来订单将有较大增长。

近期，上海杉杉投资部部长尧桂明介绍，纳米硅和氧化亚硅是公司比较成熟的硅基负极材料，并已实现量产。目前氧化亚硅出货量可达2吨/月，纳米硅有几百公斤/月，已送样至三星、LG、松下等国际电池企业。据悉，杉杉股份在硅、石墨烯材料领域累计发布了10项专利声明。

在国外，据媒体公开资料显示，日本GS汤浅公司已推出采用硅基负极材料的锂电池，并成功应用在了三菱汽车上；日立麦克赛尔则宣布已开发出可实现高电流容量硅负极锂电池；此外，日本三井金属也雄心勃勃地要将硅负极锂电池推向消费电子和电动汽车两大领域。

值得注意的是，目前，据相关测评机构评估的硅基负极材料中，韩国和日本的相关技术明显强于我国，其硅氧负极材料已经达到1500mAh/g，且较为稳定，而我国目前仅为500mAh/g。国内企业在硅基负极材料领域的技术储备和开发与国外仍存在一定差距。

业内人士表示，未来2-3年，国内硅基负极材料会实现较大规模的导入，国家相关政策也会推进硅基负极材料的产业化。

高镍三元/硅基负极/新型锂盐等产业化提速

来源：高工锂电网 发布时间：2017-01-28

在动力电池的性能提升上，电池材料起到至关重要的作用，可以不夸张的说，动力电池产业的进步归根结底是材料技术的进步。

根据发布的《节能与新能源汽车技术路线图》，2020年的纯电动汽车动力电池的能量密度目标为350wh/kg，2025年目标为400wh/kg，2030年目标为500wh/kg。

要达到2020年的350wh/kg的目标，必然要求企业通过材料和制造工艺的不断升级来实现。

事实上，2016年以来，已经有不少动力电池及相关材料企业加速新型材料的产业化，包括高镍三元、硅碳负极、三层复合隔膜、新型锂盐等新材料都在经历产业化换挡提速。

2016年11月15日，国轩高科公告称，拟募资不超过36亿元用于动力电池相关项目建设，其中，拟5亿元投建年产10000吨高镍三元正极材料和5000吨硅基负极材料项目。

这意味着，国轩高科在高镍三元和硅基负极上已具备产业化能力。而除了国轩，包括宁德时代、当升科技、杉杉能源、斯诺、星源材质、天赐、新宙邦等领军电池及材料企业，都在加速布局新型关键材料的产业化。

值得注意的是，在新型材料产业化快速推进的同时，整个产业链依然在面临工艺技术提升、安全问题解决、智能制造换代等多项挑战，这些挑战的破解成为动力电池性能提升的关键。

高工锂电梳理了动力电池四大核心关键材料的产业化升级路径及面临的主要问题。希望可以帮助企业在研判产业趋势、明确战略布局上有所帮助。

高镍三元产业化提速

如果说前两年高镍三元材料电池还处于个别厂家和学界的研发阶段，那么从 2016 年开始，高镍三元电池的研发和生产已呈“燎原”之势。

高轩高科在其年产 10000 吨高镍三元材料项目公告中称，其掌握了高镍三元正极材料晶面生长控制和快离子导体表面包覆改性技术，提高了高镍三元正极材料的加工性能、克容量和循环寿命。

而宁德时代总裁黄世霖在相关场合表示，宁德时代在材料上会逐步由磷酸铁锂/石墨、三元、高镍三元/硅碳再到固态锂、空气金属电池演进。“十三五”期间，宁德时代将致力于高镍三元/硅碳电池研发，努力实现 350Wh/公斤的目标。目前已经组织专门团队，确保实现量产目标。

当升科技则对外称，其 NCM622 三元正极材料已实现规模化量产，并得到国内、国际客户的认可，被应用到新能源汽车动力电池领域，产品供不应求。2016 年 7 月，当升科技募资新建年产 4000 吨高镍三元材料项目。

根据高工锂电调研，虽然目前三元电池企业主要应用的还是 NCM333 和 NCM523 电池，但是 NCM622 已经进入了部分企业的材料供应链。随着材料体系的高镍化进程，预计 2017 年国内三元电池企业将开始应用 NCM811 和 NCA 材质，电池单体能量密度将从 200wh/kg 向 250-300wh/kg 迈进。

硅基负极产业化前夜

在新型负极的产业化布局上，国轩高科同样走在行业前列。

在其发布的年产 5000 吨硅基负极材料项目可行性报告中称，掌握了硅基负极材料表面改性及材料预锂化等关键技术，有效缓冲了硅材料体积膨胀对结构稳定性的影响，提高了硅基负极材料的首次库伦效率及循环性能。

国内除了国轩，包括斯诺、星城石墨、湖州创亚等都在积极推进硅基负极的产业化。

而放眼海外，特斯拉发布的 Model 3 就采用了硅碳负极作为动力电池新材料。通过在人造石墨中加入 10% 的硅基材料，特斯拉让电池容量达到了 550mAh/g 以上，电池能量密度可达 300wh/kg。

日本 GS 汤浅公司已推出采用硅基负极材料的锂电池，并成功应用在了三菱汽车上；日立麦克赛尔则宣布已开发出可实现高电流容量硅负极锂电池；此外，日本三井金属也雄心勃勃地要将硅负极锂电池推向消费电子和电动汽车两大领域。

值得注意的是，目前评估的硅材料中，韩国和日本的相关技术明显强于国内，其硅氧可以到 1500 毫安时/克，更为稳定，而国内仅为 500 毫安时/克，国内的企业在技术储备和开发商与国外仍还有一定差距。

三层复合隔膜成趋势

三层隔膜已成为多家国际知名锂电材料、电芯厂的选择路线，在此背景下，国内不少隔膜企业也在加速推进产业化进程。

从国际市场来看，日韩车厂或电芯厂商使用三层隔膜的案例就不少。譬如松下为特斯拉提供的电芯就使用了住友的隔膜以及 Celgard 的三层隔膜；三星提供给 BMW i3、LG 提供给 GM 的 Volt 或 PEVE 提供 Toyota Prius 都用了三层隔膜，而日产、AESC、日立、PEVE 等等，也将三层隔膜用在动力电池上。

国际隔膜巨头以及电芯厂的选择表明三层隔膜将成为锂电材料的下一个抢夺高地。包括明基材料、纽米科技等都在推进三层复合隔膜的产业化。

值得注意的是，国内隔膜生产的工艺和设备仍存在缺陷，成为影响产业发展的主要问题。国内缺少懂材料和工艺的人才，而从国产装备来看，目前国产双拉线还没有得到国内企业的认同，关键部件的稳定性差、寿命短，辅助设备仍然处于仿制阶段。

由于人才匮乏，国内开发隔膜新产品的前瞻性不足，从产品设计到后续研发、生产都处于跟跑的状态。应提高工艺水平和设备水平合理的布局新产品，强化研发和工艺的研究投入同时整合智力资源。专家建议，生产企业应提前布局不同的产品。

电解液领域：新型锂盐发展可期

未来三元动力电池高镍化是趋势，对电池材料的要求越来越高，电解液要往高压、高安全方向发展，而传统锂盐六氟磷酸锂由于在高温下易分解且对水敏感，使其在高温、高压电领域的应用受限，因此市场亟待新型添加剂在耐高温、高电压、阻燃等领域发挥作用。

其中新型锂盐添加剂 LiFSI 作为一款非常优秀的新型锂盐添加剂，可以提高电解液的电导率、高低温性能和耐水解性，还能抑制气胀，安全性能高，未来在低温、高电压、高倍率电解液中有着广泛应用。

目前包括天赐、新宙邦等在内的国内主流电解液厂家和添加剂厂家都在积极建设 LiFSI 产线。

电解液的选择很大程度上决定着电池的工作机制，影响着电池的比能量、安全性、循环性能、倍率性能以及电池的成本等。电解液应用技术发展以配套电池能量密度提升和提升现有体系性能并重。

随着新能源汽车市场的发展，动力电池需求量非常大，我们需要站的更高一些，要满足新能源汽车，站在汽车的角度看待电解液的需求，对电解液会有新的理解。所以建议行业进行整合，现有电解液厂和电池厂一定要融合到一起，才能很好的满足新能源汽车对电池的需求。

负极材料强者恒强态势明显 中小企业突破口到底在哪？

来源：高工锂电 发布时间：2017-01-25

在轰轰烈烈的锂电产业浪潮之下，作为四大关键材料之一的负极材料市场表面平静，实则暗流涌动。

一方面，动力电池市场需求激增带动了负极材料的快速发展，给负极材料企业提供了良好的发展机遇。另一方面，在核心技术与产品优势的联动效应之下，负极材料行业市场高度集中、强者恒强的两级分化竞争态势越来越明显。

对于 2016 年以来的负极材料市场格局，高工产研锂电研究所(GGII)指出，负极材料行业格局相对稳定但竞争却依然激烈，市场高度集中导致具有实力大型负极材料企业将占据更多竞争优势。在传统负极材料市场成熟之后，价格持续下滑、账期压力增加成为行业面临的最大挑战，而新型材料的研发和应用有望成为中小企业逆袭的突破口。

负极材料市场高度集中

目前市场上负极材料主要以人造石墨与天然石墨为主，受益于动力电池的强劲需求，人造石墨以其可靠性和安全性成为了负极材料的市场主流。

高工产研锂电研究所(GGII)调研数据显示, 负极材料市场越来越集中, 其中人造石墨市场增长速度最快, 人造石墨前五家企业的市场占有率高达 70%。

在此局面之下, 上海杉杉、江西紫宸、深圳斯诺、星城石墨、湖州创亚、江西正拓等以人造石墨为主打产品的企业业绩得到了显著提升。

“2016 年负极材料的市场变化比较平稳, 但市场却高度集中, 行业两级分化的发展愈来愈明显。”湖州创亚动力电池材料有限公司总经理胡博对高工锂电网表示, 少数几家企业掌握多数的市场份额, 意味着剩余的中小企业竞争将更加激烈, 想要进一步扩大市场份额的难度非常大。

“能够满足不同客户的不同需求是企业参与未来竞争的条件, 企业的产品要有自己的特色。”深圳市斯诺实业发展股份有限公司总经理鲍海友指出, 负极材料领域两极分化的趋势将越来越明显。企业参与未来市场竞争要采取差异化、精细化、规模化管理, 在客户构建方面也要从单一性向多元化转变。未来, 有技术实力和产能规模的企业将获取更多竞争优势, 同时也会有更多新型负极材料的应用。

高工锂电网了解到, 尽管动力电池市场受国家政策调整影响出现需求放缓, 但负极材料企业的出货量和业绩却依然保持增长态势, 受影响较小。同时, 在产能供给方面, 目前国内负极材料产能增长充足, 能够满足国内市场需求。

值得注意的是, 尽管负极材料市场总体保持增长态势, 但负极材料企业依然面临着多重压力。

一方面, 随着锂电行业的发展和负极材料市场的进一步集中, 石墨类负极材料的价格和利润在近年来正呈现逐渐下降趋势。同时, 负极材料在未来出现涨价的可能性不大, 这也使得负极材料领域的竞争将进一步加剧, 行业洗牌在所难免。

另一方面, 锂电产业链企业的回款情况还没有明显好转, 负极材料企业依然承担着巨大的资金压力。

竞争压力加速新材料研发应用

从当前负极材料市场占比情况来看, 人造石墨是当前动力电池负极材料市场的应用主流。然而, 在电动汽车续航里程提升和差异化竞争策略的双重要求之下, 积极研发生产新型负极材料和技术创新成为了负极材料企业参与未来竞争的必然选择。

业内人士指出, 未来负极材料主要朝着两个方向: 一是负极材料技术的改进, 尤其是在高倍率、高容量、低温高温等方面, 开发新型负极材料以满足市场需求, 这考验着企业的技术实力; 二是扩大生产规模增强企业竞争优势。

“从目前情况来看，人造石墨还占据着负极材料的市场主流地位，但一些新材料、新技术也发展得特别快。”湖南星城石墨科技股份有限公司总经理皮涛认为，负极材料企业除了做好各个方面的技术储备、具备适应市场变化的技术实力之外，还要抓住主流市场，同时尽早生产出适用于市场的新型锂电池负极材料。

事实上，目前人造石墨的市场主流地位已经开始遭到了多种新型负极材料的挑战。

例如，被冠以“新材料之王”美誉的石墨烯犹如狂风一般在锂电池领域掀起了一股研究投资浪潮。但由于石墨烯价格昂贵、应用技术复杂，因此石墨烯作负极材料的大规模成熟应用还存在很长的距离。

石墨的理论能量密度是 372 mAh/g，而硅负极的理论能量密度超其 10 倍，高达 4200 mAh/g，通过在石墨材料加入硅来提升电池能量密度成为业界公认的方向之一。

据悉，特斯拉发布的 Model 3 就采用了硅碳负极作为动力电池新材料。目前，日韩等大电芯厂商已经在做硅碳负极电池的商业化，而大部分的国内负极材料企业也在做硅碳材料的技术储备，主流动力电池企业也在积极推动硅碳负极动力电池的测试和产业化。

业内人士指出，尽管目前各大负极材料企业都在积极研发新型负极材料，但要实现这些新型材料大规模产业化应用还要克服诸多困难。因此，未来 3-5 年内人造石墨负极材料市场主流的地位依然难以撼动。

对于中小负极材料企业而言，除了努力提升公司产能规模之外，加快新材料新技术的研发掌握就成为了在未来市场逆袭的关键。

助力锂电池性能提升 硅基负极材料产业化提速

来源：高工锂电 发布时间：2017-01-22

随着新能源汽车在实际应用中对续航里程要求的不断提高，目前的材料体系明显已无法实现这一“小目标”，难以满足现实需求，研发新型高能量高性能材料迫在眉睫。

目前，硅基材料已成为电池企业和锂电材料商改善负极的最优先选择。湖州创亚动力电池材料有限公司(下称湖州创亚)总经理胡博表示：“现在各负极材料企业都在上演着一场硅基负极材料的竞逐战。”

高工锂电了解到，国内除国轩外，斯诺、星城石墨、湖州创亚、上海杉杉等都在积极推进硅基负极的产业化。到底各大企业研发进展如何、硅基材料产业化还需多久，成为当下亟待厘清的问题。

硅基材料产业化进程如何?

国内负极材料企业研发硅基材料的情况是：大部分材料商都还处于研发阶段，目前只有上海杉杉已进入中试量产阶段。

上海杉杉投资部部长尧桂明介绍，纳米硅和氧化亚硅是公司比较成熟的硅基材料并实现量产。目前氧化亚硅出货量可达 2 吨/月，纳米硅每月有几百公斤/吨，已送样至三星、LG、松下等国际电池企业。

那么，对国内的其他负极材料企业来说，硅基材料亮相市场还有多久呢？

国轩高科内部人士透露，预计这款材料产业化将在 2018 年。高工锂电了解到，国轩高科为自主研发硅基材料，聘请了很多材料技术专家，成立了一个专门研发材料的团队。

胡博表示：“湖州创亚硅负极能量密度可以做到 1300-1400mAh/g，硅碳负极材料可以达到 600mAh/g。2017 上半年将进入中试量产。”

未来 2-3 年硅基材料会实现较大规模的导入，国家产业政策也会加快这一进程则是大部分业内人士的观点。

硅基材料成本如何?

传统石墨材料是当前最成熟的负极材料，性能稳定，价格优势明显。硅基材料产业化后的成本是否能够与其抗衡？

业内人士认为，硅基材料成本会比石墨负极高 2-5 倍，但在性能上尤其是能量密度可提升 2-5 倍，加上其成本在电池中相比其他材料而言的占比并不高，电池企业完全可以消化替换传统石墨材料的成本压力。

目前，上海杉杉拥有多款石墨产品，价格在 3-15 万元/吨。在性能上，其硅基材料在克容量上相较石墨负极提升 3-10 倍，根据膨胀容忍度等综合考虑，循环性能目前可达 300-500 周。

事实上，硅基材料大受追捧的主要原因是，硅负极材料理论比容量达到 4200mAh/g 以上，远高于 372mAh/g 的石墨类负极。具体来看，纳米硅和氧化亚硅是比较成熟的硅基材料。

但需要注意的是，由于硅负极具有与生俱来的缺陷——充放电过程中，体积膨胀可达 300%，这会导致硅材料颗粒粉化，造成材料容量损失。因此，掺杂是目前材料企业使用硅基材料的主流应用方式。

实际应用中，哪些领域将最先应用硅基材料？业内看法不一。有的人表示，三星、LG 等国际企业已在电动工具实现这款材料的应用；有的人则认为，数码 3C 类领域将会比动力电池更先享受硅基材料的高性能服务。

若放眼海外，目前特斯拉通过在人造石墨中加入 10% 的硅基材料，已在 Model 3 上采用硅碳负极作为动力电池新材料，电池容量达到了 550mAh/g 以上，电池能量密度可达 300 wh/kg。

日本 GS 汤浅公司推出硅基负极材料锂电池，并成功应用在三菱汽车上;日立麦克赛尔则宣布已开发出可实现高电流容量硅负极锂电池。

“硅基材料最关键的问题就是要解决膨胀。在动力电池上，圆柱电池将比软包更易于实现这款材料的应用。”尧桂明表示。

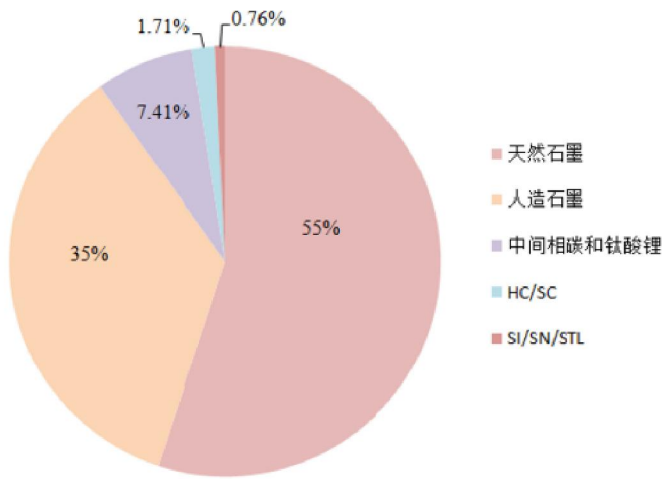
【百家讲坛】

解析锂电池正负极材料的现在和未来——负极篇

来源：第一电动网 发布时间：2017-02-14

我们知道，无论从成本，寿命，能量密度，安全性来说负极对于锂离子电池来说也是至关重要的。

早期的锂离子电池负极是使用锂金属负极的但是为什么后来不用了呢?就是因为一直没有解决负极锂枝晶的问题,而且因此带过太多的安全事故之后电池届才不得不放弃这一理想的负极材料。现如今大规模商业化的负极材料只有两大类，那就是石墨类碳材料和 LTO。其他负极材料包括 Si 类，Sn 等合金负极材料。



数据来源：浙商证券

接下来给大家逐个分析各种负极材料。

Anode	Graphite	Hard Carbon	Soft carbon	Lithium Titanium Oxide (LTO)	Sn based composite	Si based anode
Reversible Capacity (mAh/g)	360	370	240	165	> 500	>1000
1 st cycle efficiency	+++	++	++	+++	+	+
Energy	++	+	+	+	+++	+++
Power	++	+++	+++	+++	++	++
Life	++	+++	+++	+++	+	+
Safety	++	++	++	+++	+	+

图 1 各种负极材料的电池性能对比

1.碳类负极材料

碳类负极材料是一个总称，一般可分为三大类：石墨，硬炭，软炭负极。

石墨又可分为人造石墨，天然石墨，中间相炭微球。

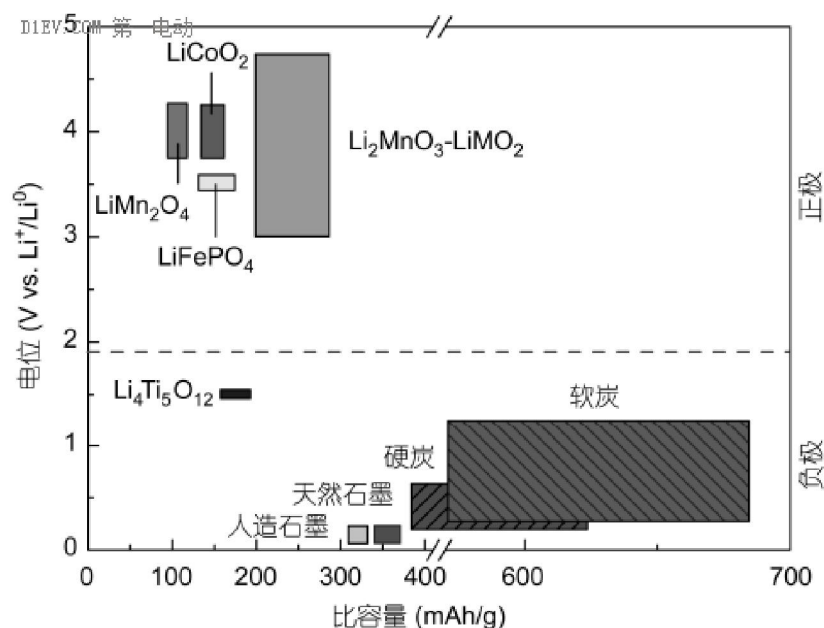


图2 炭负极材料电压和容量区间

天然石墨

优点：具有规整的片层结构，适合锂离子脱嵌，资源丰富，成本较低。

缺点：未经改性循环性能很差

改性方法：

(1)球型化以减小天然石墨的比表面积，减小材料在循环过程中的副反应。

(2)构造核-壳结构，即在天然石墨表面包覆一层非石墨化的炭材料。

(3)修饰或改变天然石墨表面状态(如官能团),主要采用酸、碱、超声、球磨等处理方法或在空气、氧气、水蒸汽中进行轻微氧化处理的方法。

(4)引入非金属(如 B,F,N,S)进行掺杂。

其中 1, 2 所做改性基本上已经能够满足高性能负极材料的需求

人造石墨

人造石墨是将易石墨化软炭经约 2800℃ 以上石墨化处理制成,二次粒子以随机方式排列,其间存在很多孔隙结构,有利于电解液的渗透和锂离子的扩散,因此人造石墨能提高锂离子电池的快速充放电能力。

石墨化中间相炭微球

中间相炭微球为球形片层颗粒,主要对煤焦油进行处理获得中间相小球体,再经 2800℃ 以上石墨化处理得到。中间相炭微球具有电极密度高及可大电流充放电的优势,但其制造成本较高,并且容量较低。

软炭

软炭材料,主要采用易石墨化炭前驱体(如聚氯乙烯等)在 500~700℃ 热处理得到,软炭材料具有大量的乱层结构及异质原子如氢等,容量一般在 600~800mAh/g,但其电压滞后大,首次效率低,并且衰减较快,因此难以获得实际应用。

硬炭

硬炭材料采用难石墨化的炭前驱体(如酚醛树脂等)在 900~1100℃ 下热处理得到,其可逆容量在 500~700mAh/g 之间,与低温软炭负极相比,硬炭负极的平台较低,首次效率和循环寿命都有提高,目前已获得实际应用。

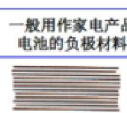
项 目	难石墨化碳 硬炭	易石墨化碳 软炭	石墨 Graphite
结 构			
原料	沥青、高分子、植物	沥青、高分子	沥青、天然石墨
炭化温度	1000-1500℃	1000-2000℃	2500-3000℃
层间距(d(002))	0.37-0.38nm	0.34-0.35nm	0.335-0.34nm
微晶(Lc)	1.1-1.2nm	2-20nm	80nm 以上
材料密度(g/cm ³)	1.50-1.60	2.0前後	2.2前後
电极密度(g/cm ³)	0.9-1.0	1.2前後	1.5-1.8
电极压实的难易度	困难	困难	容易
电极密度(g/cm ³)	0.9-1.0	1.2-1.3	1.5-1.8
比能量	低~中	中	高
放电曲线	电压随容量变化而变化	电压随容量变化而变化	一定容量范围内电压一定
电极膨胀率	小	中?	大
循环耐久性	高	高温时性能有所下降	中
能否使用PC(提高低温性能)	可	可	不可
能量再生(输入功率)性能	高	高	低

图 3 炭负极理化性质对比

2. 钛酸锂 LTO

钛酸锂材料目前也已经商业化使用,其中国内代表性的电池企业就是最近比较火的董小姐收购的珠海银隆和微宏动力了。

LTO 材料结构零应变被认为是比碳更安全、寿命更长的负极材料。但是同样的人无完人，物无完物，钛酸锂负极锂离子电池在充放电及储存过程中由于水分，杂质，界面反应等极易发生气胀，200ppm 及 500ppm 水分导致的电池膨胀率分别为 16%和 33%，随着水分含量的升高，电池的产气量越来越多。在首次化成中，普通石墨电极中的水在电位 1.2V 附近分解，而 LTO 电极中吸收的水分在化成后可能依旧存在，主要是其 LTO 的工作电位高于 1.3V，残留的水与电解液中的 PF_6^- 反应生成 POF_3 ， POF_3 化学催化了碳酸酯分解，进而产生了 CO_2 ，这是气胀的主要气体来源。

那么如何解决 LTO 的气胀问题呢？

- (1)严格控制材料及电解液中水分
- (2)优化电解液的配方，如提高锂盐浓度
- (3)对 LTO 进行表面处理，如进行表面碳包覆

本人认为 LTO 负极材料注定是一个小众化和一个过渡性的产品，在未来的发展中不会像炭负极一样得到非常大规模的使用。

3.硅基材料 SiC、SiO

由于电池技术的持续发展和各种应用如消费类电池，动力电池越来越高的能量密度需求，亟需高能量密度正负极材料。

正极容量 (mAh/g)	负极容量 (mAh/g)	能量密度 相对值	电池能量密度 提升幅度
	350	1.00	0%
	500	1.10	10%
	800	1.24	24%
180	1000	1.28	28%
	1200	1.32	32%
	2000	1.39	39%
	3000	1.42	42%

图 4 负极材料对于能量密度的提升

Si 在替代石墨用作锂离子电池负极材料是非常有潜力的，而且地球储量丰富(占地球表层的 25.8%)。在已知的锂离子电池负极材料中，硅具有最高的理论比容量($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, 4200mAh/g) 实际容量低于 4000mAh/g，而石墨的理论比容量仅为 372mAh/g。

表 1 不同容量的硅碳材料相对于石墨负极电池的提升
Table 1 Promotion of Si/C composite material of various capacity versus graphite

	比容量 /mAh·g ⁻¹	放电电压 /V	满电压实 /g·cm ⁻³	首效/%	体积能量密度/W·h·L ⁻¹			质量能量密度/W·h·kg ⁻¹		
					理论 提升/%	实际 提升/%	全电 池值	理论 提升/%	实际 提升/%	全电 池值
石墨	365	3.8	1.35	92	—	—	650	—	—	240
	380	3.78	1.35	92	3.62	1.5	660	3.62	2.0	245
	400	3.76	1.32	91	4.89	3.0	670	7.28	4.0	250
	420	3.74	1.3	90	6.72	3.5	673	10.82	5.0	252
纳米硅 碳材料	450	3.72	1.25	89	7.96	4.0	676	16.60	8.0	259
	500	3.69	1.15	88	8.5	5.0	683	27.37	12.0	269
	600	3.62	1.1	88	22.18	10.0	715	49.95	20.0	288
	1500	3.46	0.8	88	112.08	—	—	257.89	—	—
	2000	3.43	0.6	88	110.40	—	—	373.41	—	—

别开心太早，其实这类材料仍然是“物无完物”，最大的问题就是负极的充放电膨胀无法得到有效的控制。充放电后晶格体积膨胀达到了同样惊人的 360%，而石墨负极膨胀最大为 10%左右。

极片膨胀后导致负极粉化掉料，材料之间的粘结性变差，负极表面 SEI 重复破坏和生长，消耗大量电解液，生成越来越多的副反应，最终导致循环性能直线下降。

那么解决办法是什么呢?将 Si 纳米化、惰性缓冲以及表面包覆技术相结合。

第一种，硅碳复合负极材料

采用核壳结构，通过以球形人造或者天然石墨为基底，在石墨表面钉扎一层 Si 纳米颗粒，再在其外表包覆一层无定形碳或石墨烯。

碳包覆机理在于：Si 的体积膨胀由石墨和无定形包覆层共同承担，避免负极材料在嵌脱锂过程因巨大的体积变化和应力而粉化。碳包覆的作用是：

- (1)约束和缓冲活性中心的体积膨胀
- (2)阻止纳米活性粒子的团聚
- (3)阻止电解液向中心渗透，保持稳定的界面和 SEI

此外从其他材料的配合上，开发合适的粘结剂来保持电极结构的完整性，开发合适的电解液体系来建立稳定的固液界面。

第二种，SiO 复合材料

SiO 是纳米 Si 均匀地分散到无定形的 SiO₂ 中形成的纳米复合材料，SiO 的容量来自于分散在 SiO₂ 里面的纳米 Si 颗粒。SiO 负极材料的比容量为 2400 mAh/g，实际可逆容量在 1500mAh/g 以上，并且其循环和膨胀性能也优于硅碳复合材料。

硅复合材料另一个通病就是首次效率太低，一般不到 80%，远低于石墨类负极材料。所以现在商业化的应用中只能和石墨混合使用，添加量在 10% 以下。如此可将负极首次效率提升至接近 90%，可逆容量在 600mAh/g 左右，据悉 Tesla 目前所用负极材料为 SiO 混合石墨体系。

4.Sn 基复合材料

Sn 类似于 Si 材料，都具有非常高的储锂容量，但由于其自身成本较高，对其进行包覆处理的均一性难度较大。个人认为与 Si 材料相比不具有优势。

参考资料：

1. 钛酸锂基锂离子电池的析气特性
2. 炭材料在锂离子电池中的应用及前景
3. Possible Strategies to Enhance The Cyclability of Si-based Anodes

锂电负极未来-----硅负极

来源：石墨盟 发布时间：2017-02-12

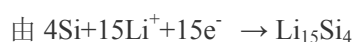
一、概述

根据中国汽车动力电池发展路线的规划要求，
至 2015 年动力电池模块的能量密度达到 150Wh/kg(单体在 170~190Wh/kg)。
至 2020 年动力电池模块的能量密度达到 250Wh/kg(单体在 300Wh/kg 以上)。
以现有的材料体系已经无法满足未来发展的需求了，所以必须要发展高能量密度的电极材料。

从改善负极的角度来看发展硅基材料体系是个不错的方向。

目前应用相对成熟的 Si 负极材料是碳包覆 SiO，纳米 Si/C 复合材料，和 Si 合金。

为什么是 Si 呢？



硅负极的理论容量为 3590mAh/g @RT(高温下 $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ 容量 4200mAh/g)



石墨负极的理论容量为 372mAh/g，对于容量的提升令人“一颗赛艇”

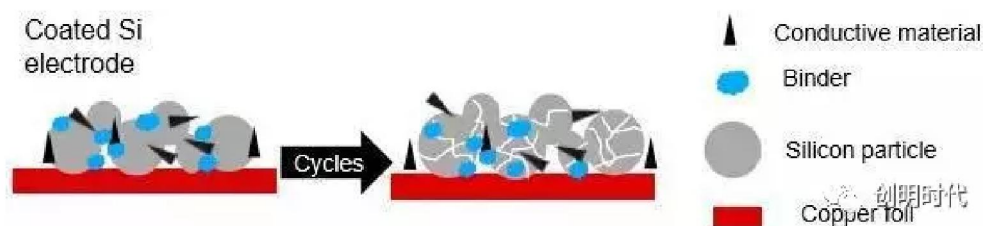
正极容量 (mAh/g)	负极容量 (mAh/g)	能量密度 相对值	电池能量密度 提升幅度
	350	1.00	0%
	500	1.10	10%
	800	1.24	24%
180	1000	1.28	28%
	1200	1.32	32%
	2000	1.39	39%
	3000	1.42	42%

Si 真的这么完美？

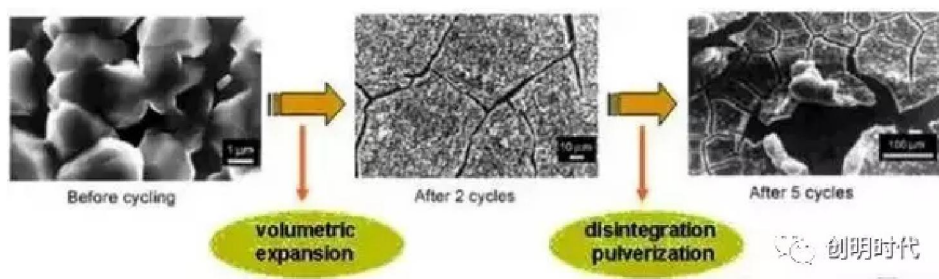
Si 负极一个最最突出的问题就是充放电后晶格体积膨胀达到了同样惊人的 360%，而石墨负极膨胀最大为 10% 左右。

大的膨胀导致的结果就是：

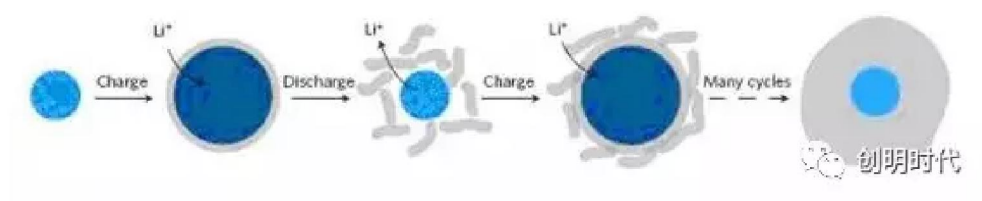
1. 颗粒粉化，循环性能差



2. 活性物质与导电剂粘结剂接触差

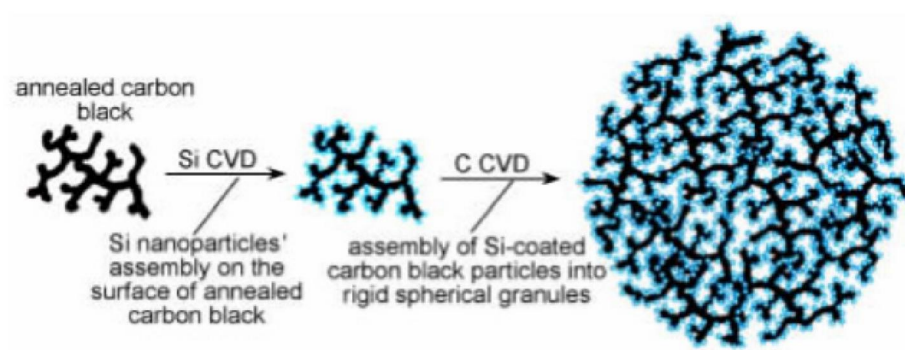


3. 表面 SEI 重复生长，消耗电解液和 Li 源，循环变差



如何解决?

减小体积膨胀(纳米化, 合金化, 多孔化)



目前应用相对成熟的是将纳米化、惰性缓冲以及表面包覆技术相结合。

硅碳复合负极材料采用就是核壳结构, 通过以球形人造或者天然石墨为基底, 在石墨表面钉扎一层 Si 纳米颗粒, 再在其外表包覆一层无定形碳或石墨烯。

碳包覆机理在于:

Si 的体积膨胀由石墨和无定形包覆层共同承担, 避免负极材料在嵌脱锂过程因巨大的体积变化和应力而粉化。

碳包覆的作用是:

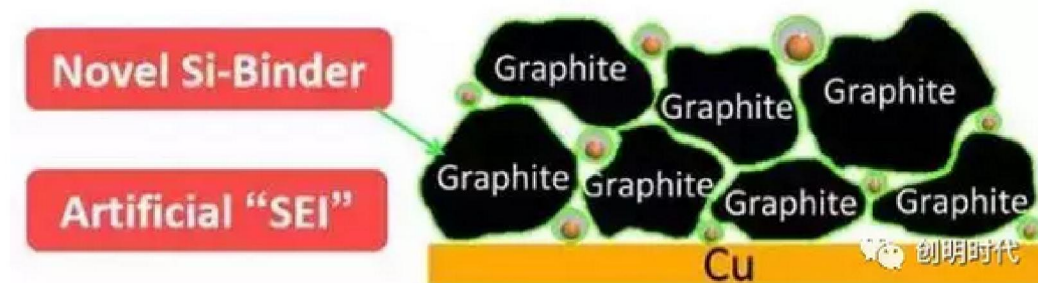
1. 约束和缓冲活性中心的体积膨胀
2. 阻止纳米活性粒子的团聚
3. 阻止电解液向中心渗透, 保持稳定的界面和 SEI



保持电极结构的完整（开发合适的粘结剂）

目前主要使用的是 CMC, PI(聚酰亚胺), PAA(聚丙烯酸), PVA(聚乙烯醇), Alg(海藻酸钠)体系的粘结剂, 相对于 PVDF 粘结剂以上这些主要是具有羧基基团(-COOH)能与 Si 材料表面羟基(-OH)发生缩合反应。

安普瑞斯所用的新型粘结剂体系未知, 知道的朋友可以透漏下



建立稳定的固液界面(开发合适的电解液)

- 1.VC 添加剂对形成厚的 SEI 层良好的协同效应。
- 2.添加丁二酸酐(SA) 或 FEC 及硅氧烷也可提高循环性能。
- 3.使用流体电解液 LiTFSI 或固态电解质对界面的改善。

总的来讲目前 SiC 负极的应用还没有普及, 部分电池企业所用的 SiC 负极是与人造或者天然石墨混合, 比例一般在 5%-10%(Tesla 所用的松下电池添加 10%), 容量能做到 450-500 mAh/g, 但也仅限于用在对循环寿命要求不高的 3C 数码类电池中, 据说上海某公司有可能大批量使用在大容量动力 18650 项目中, 我们拭目以待。

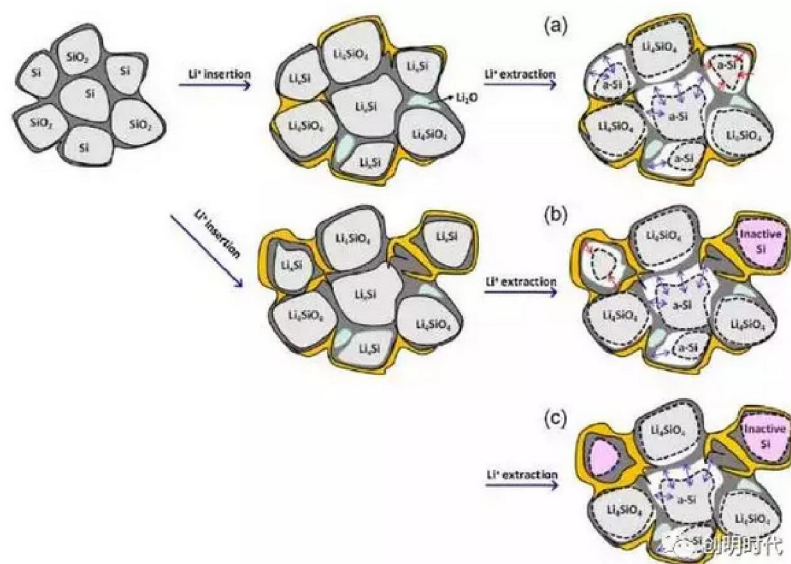
另外在供货上目前国内一些负极材料供应商如 BTR 等几家大的已经可以小批量供货, 未来开发方向是 600-1000Ah/g 的批量, 还有很长的一段路要走!

二、失效

当 Si 与 Li 形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 结构时, 理论比容量可以达到 4200mAh/g, 当然如此高的容量自然是要付出代价的, 充电状态的 Si 负极体积膨胀可以达到 300%, 这成为了阻拦在 Si 负极应用路上最大的障碍。

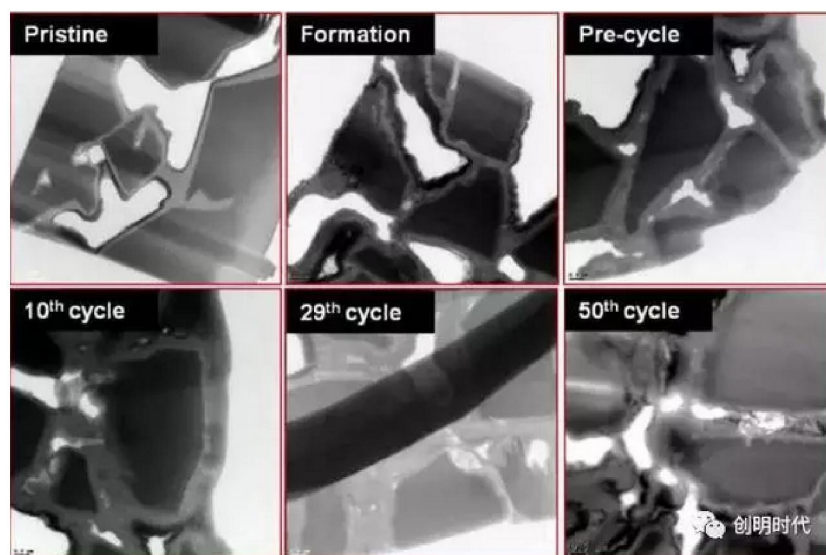
为了克服这一困难人们也做了很多努力, Si 纳米颗粒, 石墨复合, 薄膜电极, SiO_x 材料等, 这些材料在体积膨胀方面都得到了一定的改善, 特别是 SiO_x 材料, 是距离成功最近的负极材料----体积膨胀有了明显的改善。

但是这些材料相比于石墨材料, 还是存在循环寿命不足的问题, 下面我们就一起探讨一下 Si 负极的失效机理。



硅负极的失效很大程度上是由于在硅嵌锂和脱锂的过程中巨大的体积膨胀造成 Si 颗粒产生裂纹和破裂造成的。

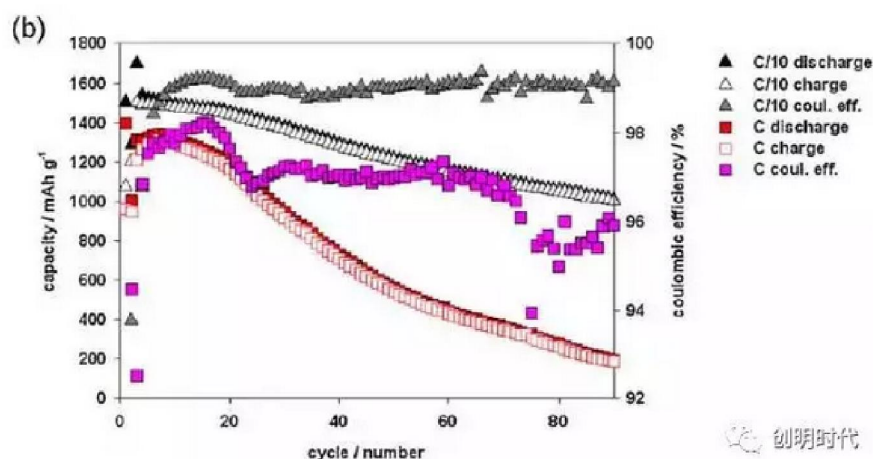
为了降低硅负极的体积膨胀，人们开发了 SiO_x 材料，相比于纯 Si 材料，其体积膨胀明显降低，其与 C 复合材料是一种性能较好的硅负极材料，也是目前实际应用较多的一种硅材料，但是该材料在实际使用中仍然存在硅负极失效的问题，研究发现失效与 Li^+ 嵌入速度和电解液种类，更为关键的是与 Si 负极的微观结构有密切的关系。



实际是我们所说的 SiO 并不是纯的 SiO 而是 Si 和 Si 的多种氧化物的复合物。生产中 SiO 是利用 Si 和 SiO_2 在真空中高温反应而成，但是 SiO 在热力学上是不稳定的，在 $1000-1400^\circ\text{C}$ 下会发生歧化反应，生成 Si 和 Si_2O_3 ，STEM 观察也发现无定形 SiO_x 中非均匀的分布着一些无定形纳米 Si。

此外由于高温的作用，在 SiO_x 中还有着一些结晶 Si ，因此我们实际使用的 Si 具有多种 Si 的形态。

理论研究发现， SiO_x 嵌锂动力学特征与 Si 材料并不相同， Li 嵌入到 SiO_x 中，会形成多种化合物，例如 Li_2O ， $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， Li_2SiO_3 ， Li_4SiO_4 等，而且这一过程是不可逆的，这些锂硅化合物会成为 Si 负极体积膨胀的缓冲带，抑制硅负极的体积膨胀，但是这种缓冲作用是有限的，不能完全保证 SiO_x 材料的循环性能。



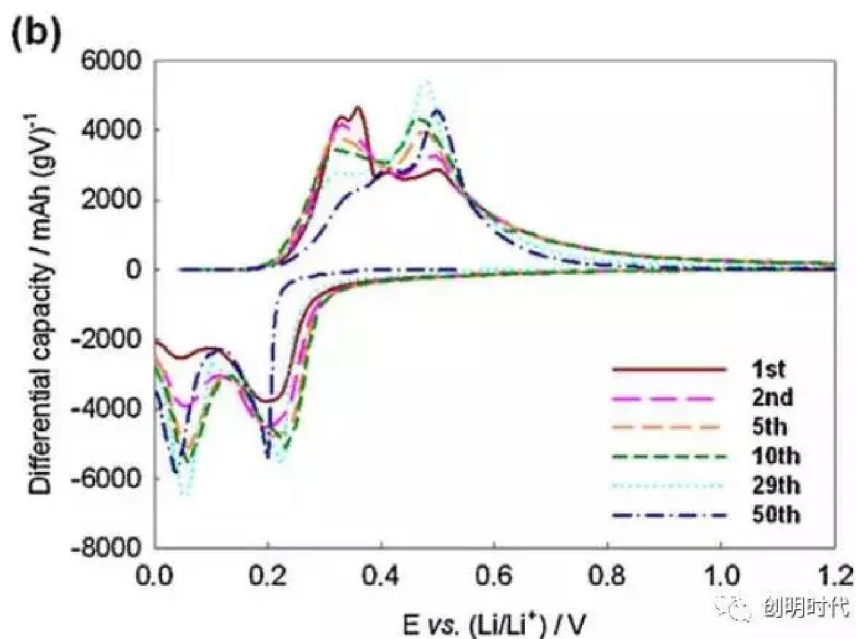
SiO_x 负极在循环过程中除了容量的衰降外，还观察到了库伦效率曲线存在有趣的驼峰现象——库伦效率总是先升高然后下降，然后再次升高。

一般认为这个现象主要是由于电极结构变化引起的，STEM 研究发现，开始的时候， Si/SiO_x 颗粒与石墨之间接触很好，因此能保证 Li^+ 与 Si 负极充分反应，脱锂的时候也能充分脱出，但是随着充放电的进行，由于 Si/SiO_x 体积反复膨胀变化，SEI 膜逐渐变厚，使得体相和表面之间逐渐分离，活性 Si 材料被隔离成为一个一个的“孤岛”，使得其与石墨颗粒之间接触不良，特别是脱锂的时候颗粒体积收缩，从而使得嵌入其中的 Li^+ 无法脱出，从而降低了材料的库伦效率，这种失效模式称为局部失效。

与此相对的另一失效方式称作全面失效，主要特征为负极材料从极片上脱落导致失效。从库伦效率曲线上可以注意到前 30 次时，比容量和库伦效率在同时下降，这表明在前期“局部失效”和“全面失效”同时存在，而在 30 次以后库伦效率开始回升，而比容量仍然在继续下降，这意味着在 30 次以后只有“全面失效”一种模式。

循环伏安测试也发现循环初期的电极极化较小，而当循环到 50 次以后，电极的极化明显增大，表明电极内部结构的变化导致了电极阻抗的增加。

实验中发现，硅负极的失效与极片所受的压力有着密切的关系，一般来讲高倍率下极片的压力较大，而低倍率下极片的压力则较小，从电池的循环曲线上可以注意到，大倍率下电池的衰减更快，而小倍率充放电时容量衰减则要慢的多。



SiO_x/C 复合材料是一种性能十分优良的锂离子电池负极材料，有着相对较好的循环性能，随着我们对其失效机理的认识的深入，从材料结构和电池设计方面做出改进，相信采用 SiO_x/C 负极的电池性能会有极大的提升，而 SiO_x/C 材料也会得到更为广泛的应用。

【硅基负极最新进展】

喷雾热解制备结构可控 Si-SiO_x-C，促进硅碳商业化

来源：能源学人 发布时间：2017-02-26

目前的商业锂离子电池正负极材料采用的都是嵌入型机制，这种情况下其能量密度难以大幅度提升。硅由于和 Li⁺形成合金化反应，使其具有高的理论容量 4000mAh/g，且其脱嵌锂电位较低，引起了电池界的广泛关注。但是，众所周知，硅材料最大的一个缺点就是体积膨胀大，导致各种衰落机制发生，例如活性材料粉化、与导电剂间的导电性能降低、电极膜分层以及 SEI 膜的形成。这些一系列问题使得材料难以兼顾高初始库仑效率（ICE）和长期循环寿命。

近期研究表明，无定型 SiO_x 矩阵可以缓解内嵌 Si 纳米颗粒的体积变化，尽管与纯硅相比其比容量在某种程度上有所降低，但具有优异的循环稳定性能，从而使其成为商业负极材料的替代物。且对 SiO_x 进行碳层包覆和控制其孔隙率后，可进一步提高其电化学性能。然而，目前商业化 SiO_x 的制备方法成本较高，且微观结构和组成（Si-O 比）难以调控。

为了进一步实现对 Si-SiO_x 粉末微观结构的调控，同时可大规模化生产；近期，韩国高级科学技术研究所采用喷雾热解的方法，制备出一种碳包覆嵌有 Si 纳米球的多孔 SiO_x 材料（Si-SiO_x-C）。当其用于锂离子电池负极，表现出优异的电化学性能。该成果发表在 Nano Letters（IF:13.779）。



图 1.(a) 前体溶液的制备示意图，(b) 在指定反应之前和之后的前体溶液照片，

(c) 合成 Si-SiO_x-C 复合物喷雾热解、洗涤步骤示意图

在该研究中，作者以 Si 纳米颗粒作为 SiO_x 中 Si 纳米域的来源，并且优化前驱体溶液可控制 Si 域尺寸和 Si-O 比。此外，喷雾热解和水中的简单洗涤可实现碳层包覆和中孔的生成，使得整个过程可以快速和大规模完成（每个颗粒在管式炉中的流动时间约 3.5s）。通过对材料内部结构和组成的良好控制，实现了比容量、循环性能和高 ICE 的平衡。

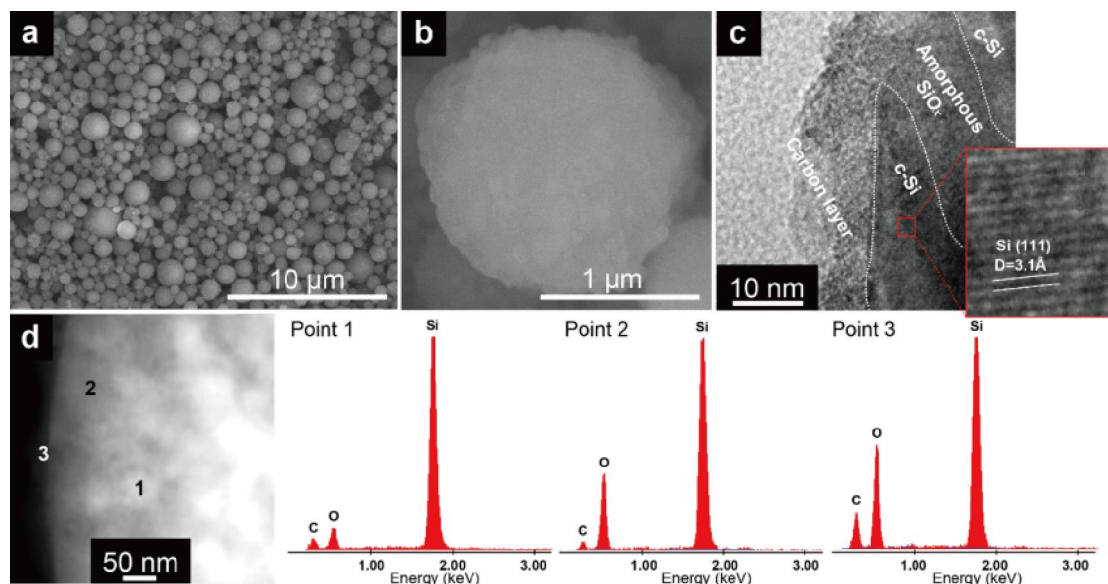


图 2. (a) Si-SiO_x-C 复合物的 SEM 图像和(b) 放大图, (c) 刻蚀后 Si 颗粒嵌入 SiO_x 基质中的 HRTEM 图像, 插图为刻蚀后 Si 纳米颗粒在(111)方向晶格条纹, 晶格间距为 3.1Å, (d) STEM 图像与 1-3 点 EDS 元素映射

作者用 NaOH 对硅进行刻蚀，通过改变刻蚀时间来调控其尺寸和 Si-O 比。由于 SiO_x 基质是以 Si 结晶相为基础形成的，随着刻蚀时间的增加，材料的比容量降低。随着刻蚀时间从 0 增加到 15, 30, 60 和 120 分钟，可逆容量分别从 3153.8 降低到 2315.4, 1561.9, 1070.6 和 342.2mAh/g，其 ICE 分别从 85.4%变为 81.7%，80.2%，64.9%和 35.9%。在寿命测试中，1C 倍率下循环 100 次后，纯 Si 仅保留初始容量的 48.2%。相比之下，经历 15, 30, 60 和 120 分钟刻蚀的样品循环 100 次后保持原始容量的 68.3%，87.9%，107.0%和 132.7%。考虑到比容量、ICE 和循环寿命之间的平衡，经过 30 分钟刻蚀的样品是所有测试的候选物中最好的。Si-SiO_x-C-30（刻蚀 30 分钟的材料）的初始可逆容量为 1333.6 mAh/g，循环 200 次后仍有 1034.6mAh/g，而商业 SiO_x 在相同循环数下的可逆比容量分别为 800.3 和 938.4 mAh/g。Si-SiO_x-C-30 和商业 SiO_x 的 ICE 分别为 80.2%和 69.5%，而在第 200 次循环时它们的 CE 为 99.70%和 99.68%。

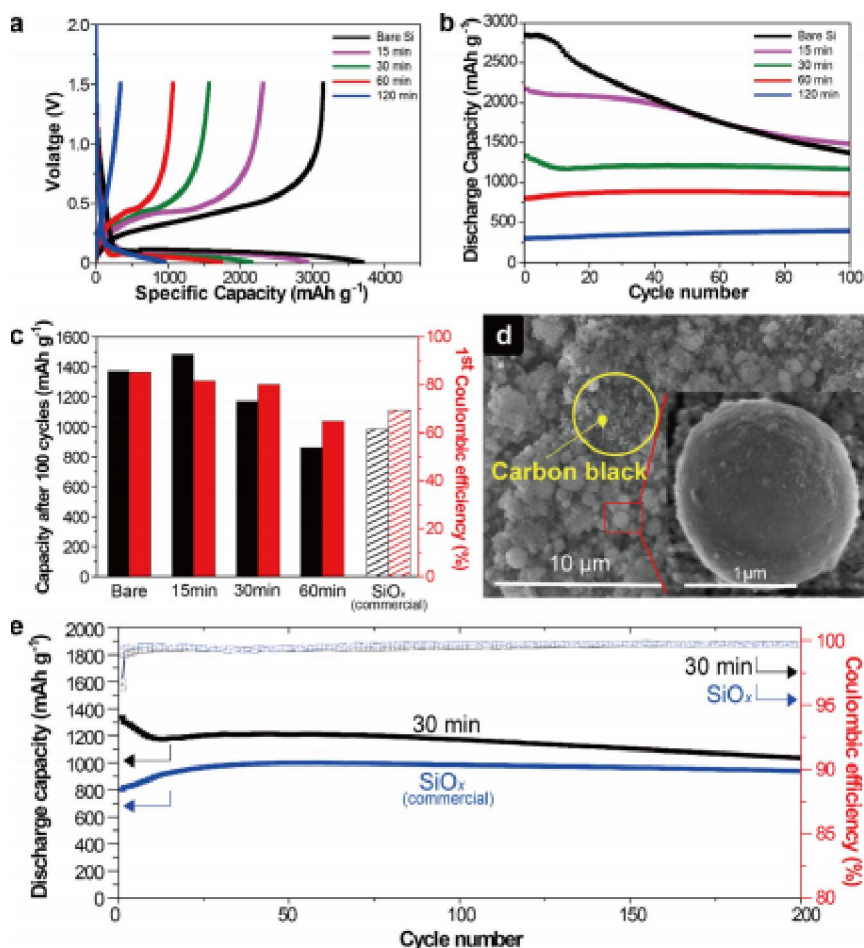


图 3. (a) 不同 NaOH 刻蚀时间下 Si-SiO_x-C 的充放电曲线, (b) 不同样本在 1C 倍率下的寿命图, (c) 商业 SiO_x 和不同样本在 100 次循环后的容量和 CE, (d) 在 100 个循环后的 Si-SiO_x-C-30 电极的 SEM 图像, (e) Si-SiO_x-C-30 和商业 SiO_x 在寿命和 CE 方面的直接比较

作者设计一种喷雾热解合成 Si-SiO_x-C 复合材料的方法, 且该材料在 ICE 和循环性能方面都表现出良好的性能, 明显优于目前的商业 SiO_x。该方法简单、廉价, 可实现商业化大规模生产。

材料制备过程:

将 Si 纳米颗粒分散在 400mL 蒸馏水中。Si 纳米颗粒通过 NaOH (0.25mM) 刻蚀 15、30、60 和 120 分钟。在刻蚀后, 向溶液中加入 3.08g 柠檬酸。然后对溶液进行喷雾热解处理。炉温保持在 700℃, 选 Ar 作为载体, 载体的流速为 3L/min。喷雾热解的 Si-SiO_x-C 颗粒用蒸馏水洗涤以除去副产物并在空气中干燥。

Seung Jong Lee, Hye Jin Kim, Tae Hoon Hwang, Sunghun Choi, Sung Hyeon Park, Erhan Deniz, Dae Soo Jung, Jang Wook Choi; Delicate Structural Control of Si-SiO_x-C Composite via High-Speed Spray Pyrolysis for Li-Ion Battery Anodes; Nano Letters, 2017, DOI:10.1021/acs.nanolett.6b05191

如何提高硅基材料和商业化电解液的兼容性

来源：能源学人 发布时间：2016-12-26

导读：想要硅基材料和电解液兼容性好，电解液中最好有含乙氧基集团的溶剂或者其它 CmHn-O 基的添加剂。另外，硅基材料要表面酸化处理，形成 Si-H 共价键。

硅基负极材料若想得到实际应用就必须与电解液有很好的相容性。小编查阅大量文献发现美国劳伦斯伯克利国家实验室 Yonatan Horowitz 等人在 JACS 上发表的一篇文章《通过原位动电位分析电解液/Si 电极界面反应——一种和频振动光谱的研究》对于开发硅基电解液有着非常重要的指导意义。本文旨在通过材料和电解液的各自改良使二者达到最佳的匹配效果，并能够快速形成稳定的固态电解质膜（SEI 膜）。理解本文的一条主线就是 SEI 界面膜，它对硅基材料的稳定性有着至关重要的作用。这里普及一下 SEI 膜的概念，它是伴随电池循环使用中形成的一个电绝缘界面膜，在允许锂离子的迁移同时可以阻止电解液在电极界面发生氧化还原分解反应。

本文作者使用 $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}(\text{碳酸乙烯酯})/\text{DEC}(\text{碳酸二乙酯})$ 传统电解液，研究了晶体 Si/Li 半电池在反应条件下界面还原产物的生成情况。利用原位和频振动光谱对界面敏感的特性，研究了 Si 表面在不同电压下的 SEI 膜组成成分。有文献曾报道在 $\text{Si}(100)\text{-H}$ 薄膜上，DEC 的分解会形成 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 界面中间相（科普一下：氢终止硅，本文是 $\text{Si}(100)\text{-H}$ ，是硅基体表面经过化学钝化后得到的，其表面的氧化层 SiO_2 薄膜是被 HF 水溶液蚀刻除去后，留在表面的硅原子与氢原子以共价键结合。通过氢终止硅表面的硅氢加成反应，许多种功能的有机化合物可以引入到硅表面，就像文中提到的在 $\text{Si}(100)\text{-H}$ 上， $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 被引入后得到了 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 界面中间相）。DEC 的还原中间产物乙氧基分子在 SEI 膜的形成过程中起了关键作用。这一发现为 Si 负极 SEI 膜的形成机理提出了新的思路。

再普及一下什么是和频以及和频振动光谱：

和频频率为 ν_1 和 ν_2 的两束光（其中至少有一束是激光）同时入射到某些介质中时，产生频率为 $\nu=\nu_1+\nu_2$ 的光束。

差频频率为 ν_1 和 $\nu_2(\nu_1>\nu_2)$ 的两束光(其中至少有一束是激光)同时入射到某些介质中时，产生频率为 $\nu_3=\nu_1-\nu_2$ 的光束。

和频振动光谱（SFG）技术利用一束可见激光与一束可调谐的红外激光在样品表面同时同空间的交叠，从而产生一个频率为两者之和的和频信号。当红外能量匹配分子振动能级

时，SFG 信号就会共振增强，以信号强度对红外频率作图，就可以得到界面的和频振动光谱。分析不同偏振组合下的 SFG 谱图，可以得到丰富的界面分子的结构与取向信息。理论上对任何光能到达的界面都能利用 SFG 技术进行实时探测，真正实现原位研究聚合物表面与界面结构。

研究表明，SEI 膜的组分变化取决于 Si 的表面性能。作者探究了电解液在 Si 电极表面的反应，即电解液在电极界面的反应所形成的功能界面是否可以充当所谓的 SEI 膜。若 Si 想要成功取代石墨，必须详细研究其界面反应。之前，研究 SEI 形成和组分时的主要障碍之一就是不能时时检测循环状态下的样品，这样必然会失去很多重要的信息。因此，必须在确保不损坏界面结构的情况下去原位分析 SEI 膜化学形成过程。SFG-VS 原位和频振动光谱可以实现这一要求。该方法已成功应用于早期金属电极（铜和金），以及正极氧化物材料如（ LiCoO_2 ）材料的研究。

一、作者首先从硅基材料的角度进行分析

文中，作者也使用该技术研究了表面层分别是 SiO_2 和 Si-H 的 Si 负极界面的电化学反应（Si-H 表面层容易引入有机官能团，相反 SiO_2 表面层则难以引入，这样通过对比可以检测到某些官能团是否存在，本文中主要是用于检测 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ）。通过电化学反应的研究来验证哪种表面层（ SiO_2 和 Si-H）更容易与现有的商业化电解液相兼容并形成稳定的 SEI 膜。那么这就需要先排除电解液的影响。因此，作者先从电分析的角度探究了电解液中溶剂 EC 的电化学性能。

（看不懂可略过）由于不同电位范围内，EC 可能会被还原，所以作者使用 SFG-VS 原位和频振动光谱在三个不同工作电压范围进行测试。图 1 表示的是 Si(100)-H 表面层的循环伏安（CV）图，有三个峰分别位于 $\sim 1.5\text{V}$ ， $\sim 0.5\text{V}$ 和 $\sim 0.1\text{V}$ ，这一测试结果与之前的文献报道结果相一致。作者随后将工作电压变化分成三个窄的电压范围。第一个电压范围（参考 $\sim 1\text{V}$ ）是 $1.1\text{--}0.8\text{V}$ ，该电压范围内没有 EC 分子的还原。第二个电压变化范围是在 $0.65\text{--}0.35\text{V}$ （参考 $\sim 0.5\text{V}$ ），EC 分子在该过程种经历了几个还原反应。第三个电压变化范围是在 $-0.05\text{--}0.10\text{V}$ ，该过程有嵌锂过程发生（参考 $\sim 0.1\text{V}$ ）。

在图 2a 中，作者展示了 Si(100)-H 表面层电极的和频振动光谱曲线，其结果表明 CV 扫 30 圈后有乙氧基基团的存在（得到的 Si/SEI 和频谱图是通过以 Si 为基底获得的）。作者假设有 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ （或阴离子， $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ）中间相在 Si 负极界面产生，它将会与 Si-H 反应形成 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 键。当有一层厚的界面氧化层存在时（即 SiO_2 表面层），上述假设的反应是不能

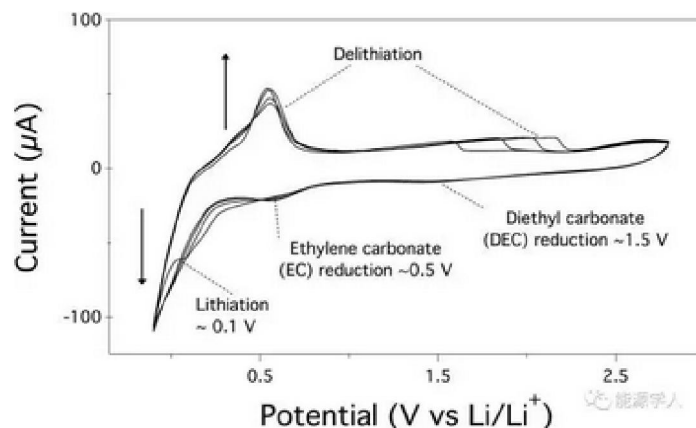


图 1. 为电解液(1.0 M LiPF₆ in EC:DEC, 1:2 v/v)在硅(100)-H电极的 CV 曲线, 分别是 DEC 的还原电位在 1.5V, EC 的还原电位在 0.5V, 以及 Li 的嵌锂电位在~0.10V, 扫速为 1mV/s.

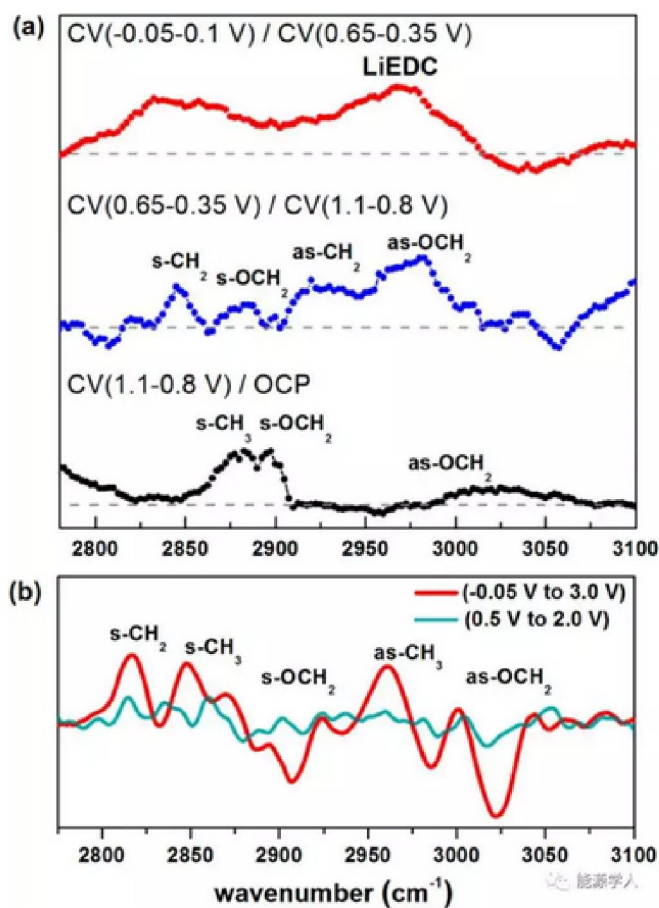


图 2. (a) 在不同反应条件下单晶 Si(100)-H 电极表面 SFG 的演变过程。和频光谱是在开路电压以及在不同电压下的 CV: 1.1 V ↔ 0.8 V, 0.65 V ↔ 0.35 V, 和 0.1 V ↔ -0.05 V。为了强调 Si-乙氧基峰的演变形成, 作者将和频图谱按它们前者的电压进行分开, 如下: SFG 1.1 V ↔ 0.8 V/OCP (黑线), SFG 0.65 V ↔ 0.35 V/SFG 1.1 V ↔ 0.8 V (蓝), 和 SFG -0.05 V ↔ 0.1 V/SFG 0.65 V ↔ 0.35 V (红)。 (b) 单晶 Si(100) 氧化电极在不同电压范围循环后的 SFG 曲线: 0.5 V ↔ 2.0 V (墨绿) 和 -0.05 V ↔ 3.0 V (红)。所有的 CV 测试都是 30 圈以 1 mV/s 的扫速。

发生的。在图 2a 中，作者得到的和频光谱峰与之前 Bateman 等人测量的 Si-OC₂H₅ 峰位置相一致。

在进行 30 圈~0.5V 的 CV 曲线中（蓝色），作者观察到不同位置的峰所对应的物质：2845 cm⁻¹(s-CH₂), 2895 cm⁻¹(s-OCH₂), 2920cm⁻¹(as-CH₂)和 2975 和 3025 cm⁻¹(as-OCH₂)。大部分的碳氢化合物分子在不使用整个红外光谱的情况下是不能最终得到区分的。例如，poly-EC（聚 EC）本身不含有在 1100cm⁻¹位置对称的 C-O-C 键，这是其相对于与 EC 和 DEC 所表现出的独有特点，但仅靠这一特性还是不能完全认定就是 poly-EC。因此，作者只能通过指定的产物去解释相关机理。他们将这些观察到的物质归因于 EC 分子经过还原反应形成 poly-EC，其他的乙烷基碳酸物质与 DEC 分子反应。这些还原反应表明 SEI 膜开始形成。

在 0.1V 到-0.05V 电位区间, CV 扫过 30 圈的样品(红色曲线)在 2850 cm⁻¹和 2960 cm⁻¹两个位置出现两个峰，作者推测是两峰分别代表的锂乙烯碳酸氢钠（LiEDC）和 poly-EC。这两种物质不是形成稳定 SEI 膜的成分，因为他们和硅没什么关系，所以 EC 对于稳定的 SEI 膜形成不起关键作用（这是已经知道结果的一种分析）。两个峰之所以比较宽是因为在嵌锂过程界面膜的结构遭到了一定程度的损坏。

对于 SiO₂ 表面层的 Si(100)，即 Si(100)-Ox，在~1V 没有观察到明显的界面变化；因此，作者又扩大了 CV 的电压范围。在图 2b 中，作者采集了 0.5 V ↔ 2.0 V (墨绿色)和-0.05 V ↔ 3.0 V (红)两个电压范围下的 SFG 测试谱图，比较了 Si(100)-Ox 电极界面在锂化前后的变化。第一个电压范围(墨绿色)的 SFG 谱图具有一些 SEI 膜的特性，但是没有 Si-OC₂H₅ 取代 Si-O

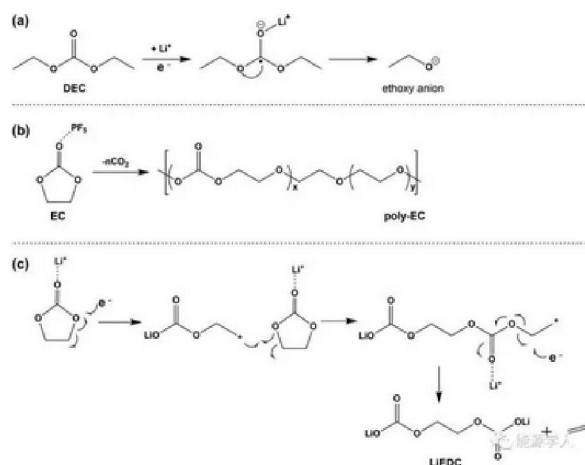


图 3. 电解液还原产物所构造的路径图，(a)DEC 公认的化学分解路径-OC₂H₅ 阴离子的形成，这与作者在 Si(100)-H 处理的薄膜，会由于 DEC 的分解有一个 Si-OC₂H₅ 形成相一致；(b) 一种被提出的机理就是 EC 在路易斯（PF₅）作用下还原形成的聚 EC；(c) 一种开环形成 LiEDC 的路径。

反应的发生。在锂化之后（红色）我们可以看出不同峰位置所对应的物质： 2817 cm^{-1} (s-CH₂), 2848 cm^{-1} (s-CH₃), 2895 和 2908 cm^{-1} (s-OCH₂), 2960 cm^{-1} (as-CH₃), 2980 和 3022 cm^{-1} (as-OCH₂)。

作者通过这样的对比说明在 $\sim 1.0\text{V}$, -OC₂H₅ 会和 Si(100)-H 发生反应, 取代质子后可产生 Si-OC₂H₅。同时报道中也证实了所有的线性碳酸酯物质分解都通过一个线性的烷基阴离子 (-OC₂H₅ 的特征如图 3)。

二、作者首先从电解液的角度进行分析

证明-OC₂H₅ 与 Si(100)-H 发生反应, 不与 Si(100)-Ox 反应后。作者又从正反两方面证明-OC₂H₅ 是来自于 DEC。含有-OC₂H₅ 的溶剂可以帮助硅基材料形成稳定的 SEI 膜。

为了获得 Si-OC₂H₅ 的标准谱图, 作者制备了 Si-OC₂H₅ 薄膜, 然后通过和频振动光谱技术对样品进行测试, 如图 4 所示 (标准谱图用于对比使用不同溶剂的电解液后是否有 Si-OC₂H₅ 生成)。出现的主要的峰如下: 2875 cm^{-1} (s-CH₃), 2895 cm^{-1} (s-OCH₂), 2912 cm^{-1} (Fermi), 2952 cm^{-1} (as-CH₃), 以及 2975 和 3040 cm^{-1} (as-OCH₂)。如果这些峰出现存在就说明有 Si-OC₂H₅ 生成。

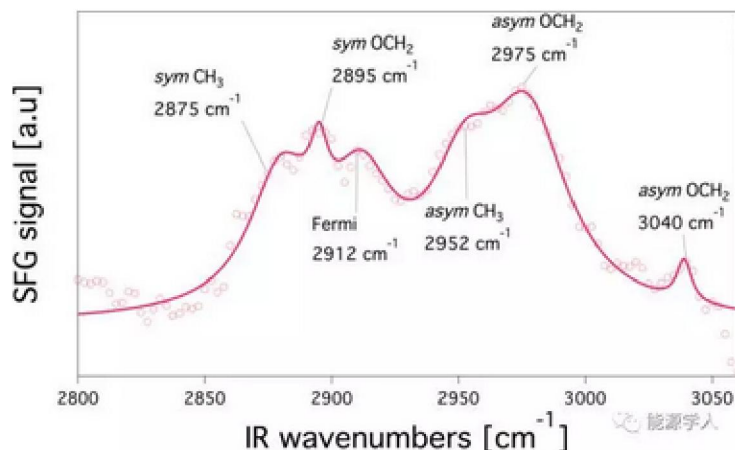


图 4. Si(100)-OC₂H₅ 的 SFG 谱图

有 LiPF₆ 存在的条件下, 为了进一步排除 EC 在 Si 负极界面还原形成含 Si 化合物的可能, 作者采集了 1.0 M LiPF₆:EC (用 d-THF 稀释到 3%) 与 Si(100)-H 处理的薄膜接触在两个电压范围下($\sim 1.0\text{V}$ 和 $\sim 0.5\text{V}$)的 SFG 谱。

在图 5 中, 作者呈现了 EC 在 Si(100)-H 电极不同 CV 测试电压范围: $1.1\text{ V} \leftrightarrow 0.8\text{ V}$ (墨绿) 和 $0.65\text{ V} \leftrightarrow 0.35\text{ V}$ (蓝) 的 SFG 谱图峰强度。在 $\sim 1\text{V}$ 处没有看到标志性的峰是因为 EC 开始还原是在 $\sim 0.5\text{V}$ 。一旦降低了工作电压到 0.5V , 新的峰将会出现, 并被认为是 poly-EC

和 LiEDC 生成(对于 poly-EC, 其峰位于 2948 和 3000 cm^{-1} 位置, LiEDC 位于 2890 , 2965 , 和 2980 cm^{-1})。与 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 标准图谱对比后, 结果表明 EC 与 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 的形成无关。

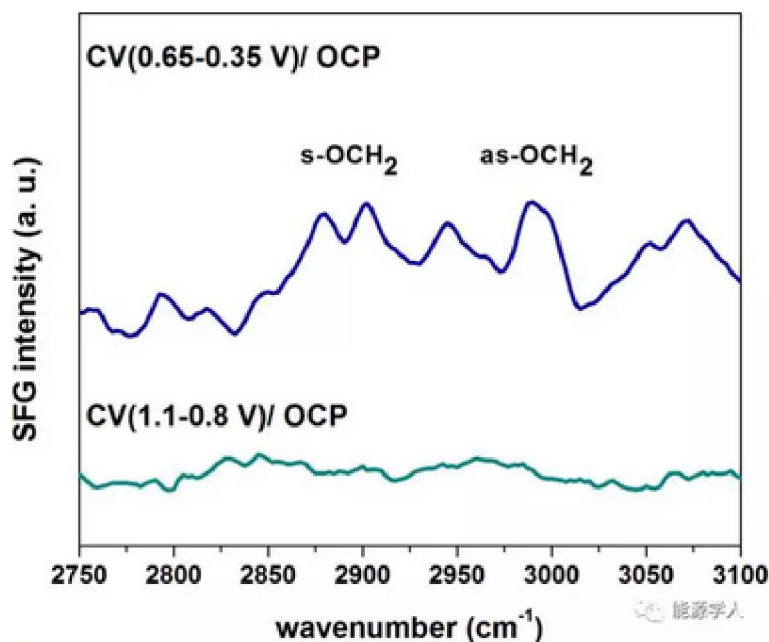


图 5. EC 在 Si(100)-H 电极的 SFG 谱图峰强度, 不同 CV 测试电压范围:

$1.1\text{ V} \leftrightarrow 0.8\text{ V}$ (蓝绿) 和 $0.65\text{ V} \leftrightarrow 0.35\text{ V}$ (蓝)。

最后, 通过 SFG-VS 和 CV 技术, 在电位接近 1.0V 且只有 DEC 存在的条件下, 作者才观察到 Si-H 表面有 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 生成。当电解液为 $1.0\text{M LiPF}_6\text{-EC}$ 或者负极材料表层为 Si(100)-Ox 时, 在 $\sim 1.0\text{V}$ 电位下没有 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 生成。当进一步降低电位到 $\sim 0.5\text{V}$ 时, 只有 poly-EC 和 LiEDC 的出现。EC 在 $\sim 1.0\text{V}$ 和 $\sim 0.5\text{V}$ 电位下的原位测试 (SFG-VS 和 CV) 表明 EC 可能还原形成 poly-EC, 但是没有发现 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ 。

因此对于开发与硅基负极相匹配的电解液, 个人认为一种途径是可以通过加入主溶剂成分 DEC 产生乙氧基中间相, 另一途径去寻找含有 CmHn-O 基的添加剂, 这样对于 Si 基材料的发展是有着一定积极的推动作用。同时, 硅基材料也需要一定的表面酸化处理。

Yonatan Horowitz, Hui-Ling Han, Philip N. Ross, Gabor A. Somorja, *In Situ Potentiodynamic Analysis of the Electrolyte/Silicon Electrodes Interface Reactions - A Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Study*, DOI: 10.1021/jacs.5b10333

通讯作者简介:

Gabor A. Somorjai, 工作于劳伦斯-伯克利国家实验室和加州大学伯克利分校。至今发表论文 1200 多篇, 培养了 130 名博士和 250 名博士后。

【硅基负极最新文献资讯】

Porous silicon from the magnesiothermic reaction as a high-performance anode material for lithium ion battery applications

英文题目	Porous silicon from the magnesiothermic reaction as a high-performance anode material for lithium ion battery applications.
发表期刊	Electrochimica Acta 228 (2017) 545– 552
发表单位	1. 同济大学，物理科学与工程学院，上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室 2. 江苏理工学院，数理学院
亮 点	➤ 通过 SiO 的镁热还原法制备多孔 Si 材料
摘 要	Porous silicon (PSi) is one of the most promising anode materials for next generation lithium ion batteries. Additionally, good cycling stability and rate capability are expected for PSi-based anode because of its possible accommodation of volume change during the charge/discharge process. In this work, we have demonstrated that PSi with tunable pore diameters and specific surface areas up to $303.2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ can be synthesized with a magnesiothermic reaction of silicon monoxide. The result indicates that pore structure can be largely controlled by the reaction temperature while the electrochemical performance of PSi is found to be closely related with their pore structure. The anode based on PSi with the optimized pore structure exhibits a reversible specific capacity of 1045.6mA h g^{-1} at a specific current of 1000 mA g^{-1}. To further demonstrate the potential of PSi from magnesiothermic reaction as high-performance anode material, a conductive carbon layer has been wrapped around the periphery of PSi particles. At a specific current of 1000mA g^{-1}, carbon wrapped PSi retains a reversible capacity of 1639.0mAh g^{-1}, 84.5% of the initial capacity after 200 cycles. The performance is much better than those of naked PSi or infiltrated carbon coated PSi due to its effective accommodation of the volume change during the charge/discharge process.

Hollow core-shell structured silicon @carbon nanoparticles embed in carbon nanofibers as binder-free anodes for lithium-ion batteries

英文题目	Hollow core-shell structured silicon@carbon nanoparticles embed in carbon nanofibers as binder-free anodes for lithium-ion batteries.
发表期刊	Journal of Power Sources 342 (2017) 467-475
发表单位	1.浙江理工大学，先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 2.浙江理工大学，生态染整技术教育部工程研究中心 3.浙江理工大学，染整技术工艺研究所 4.北卡罗莱纳州立大学，纺织工程、化学与科学系，纤维和聚合物科学计划
亮点	➤ 前期在硅颗粒表面包覆一层 SiO_2 ➤ 通过静电纺丝技术制备 $\text{Si@SiO}_2/\text{CNFs}$
摘要	Silicon is regarded as one of the most promising candidates for lithium-ion battery anodes owing to its large theoretical energy density (about 4200 mAhg^{-1}) and low working potential (vs. Li/Li^+). However, its practical application is limited by structure degradation and a comparatively poor capacity retention caused by large volume changes during cycling. In this study, we have prepared a novel nanofiber form of silicon/carbon with hollow core-shell structured silicon @carbon (Si@C) nanoparticles embedded in carbon nanofibers. Voids between the silicon nanoparticle (SiNP) core and carbon shell help to accommodate the volume expansion associated with the lithiation/delithiation process in a working electrode and allow formation of a stable solid electrolyte interphase (SEI) film. The obtained electrodes exhibited good cycle performance with a high reversible capacity of 1020.7 mAhg^{-1} after 100 cycles at a current density of 0.2 Ag^{-1}, and also delivered excellent cycling performance at a high current density of 3.2 Ag^{-1}. The design of this new structure provides a potential method for developing other functional composite anode materials with high reversible capacities and long-term cycle stabilities.

Facile synthesis of Si-C nanocomposites with yolk-shell structure as an anode for lithium-ion batteries

英文题目	Facile synthesis of Si-C nanocomposites with yolk-shell structure as an anode for lithium-ion batteries
发表期刊	Journal of Alloys and Compounds, Just Accepted Manuscript
发表单位	1. 天津大学, 化工学院, 应用化学系 2. 广东省东莞市, 迈科科技有限公司
亮点	➤ 以 MgO 作为牺牲层制备具有核壳结构的 Si-C 纳米材料 ➤ 所制得的材料, Si 颗粒与碳包覆层间存在一定空隙
摘要	A yolk-shell structured Si-based anode is synthesized by depositing MgO, instead of SiO₂, as sacrifice layer and CVD process. Thus the HF etching can be substituted by using diluted HCl, which is less toxic and corrosive. The results show the yolk-shell structure is successfully synthesized and has an improved electrochemistry performance. The amount of MgO coating also has been investigated. The proper mass ratio of MgO and Si can be approx. 2 and a reversible charge capacity of 901 mAhg⁻¹ and 88.3% retention was achieved after 100 cycles at 1.0 Ag⁻¹. The significant improvements for cycle performance demonstrate the yolk-shell structured Si-C nanocomposite in this work is a promising anode material for lithium-ion batteries.

Carbon-coated Si nanoparticles/reduced graphene oxide multilayer anchored to nanostructured current collector as lithium-ion battery anode

英文题目	Carbon-coated Si nanoparticles/reduced graphene oxide multilayer anchored to nanostructured current collector as lithium-ion battery anode.
发表期刊	Applied Surface Science 396 (2017) 41–47
发表单位	1. 兰州大学，物理科学与技术学院，磁学与磁性材料教育部重点实验室
亮点	➤ 采用生长有 CoO 纳米线的泡沫镍为集流体 ➤ 多次沉积制备具有多层结构的 Si/rGO/C 电极
摘要	Silicon is the most promising anode material for the next-generation lithium-ion batteries (LIBs). However, the large volume change during lithiation/delithiation and low intrinsic conductivity hamper its electrochemical performance. Here we report a well-designed LIB anode in which carbon-coated Si nanoparticles/reduced graphene oxide (Si/rGO) multilayer was anchored to nanostructured current collector with stable mechanical support and rapid electron conduction. Furthermore, we improved the integral stability of the electrode through introducing amorphous carbon. The designed anode exhibits superior cyclability, its specific capacity remains above 800 mAhg^{-1} after 350 cycles at a current density of 2.0 Ag^{-1}. The excellent electrochemical performance can be attributed to the fact that the Si/rGO multilayer is reinforced by the nanostructured current collector and the formed amorphous carbon, which can maintain the structural and electrical integrities of the electrode.

A facile route to synthesize hollow $\text{Si-Ni}_3\text{Sn}_2$ nanospheres @ reduced graphene oxide nanocomposites for high performance lithium-ion batteries

英文题目	A facile route to synthesize hollow $\text{Si-Ni}_3\text{Sn}_2$ nanospheres @ reduced graphene oxide nanocomposites for high performance lithium-ion batteries
发表期刊	Journal of Alloys and Compounds 698 (2017) 547-554
发表单位	1. Department of Applied Chemistry, The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, School of Science, Northwestern Polytechnical University.
亮点	➤ 首先通过化学模板法合成空心 Si-Ni 纳米球 ➤ 多次沉积制备具有多层结构的 Si/rGO/C 电极
摘要	In this paper, we report the original synthesis of hollow $\text{Si-Ni}_3\text{Sn}_2$ @ graphene composite and its high reversible capacity as lithium-ion battery anodes. To build the new architecture, three strategies of hollow architectures, porous surface and specific composition of graphene are attempted to develop lithium storage with far greater energy density and outstanding rate performance. The results show that as-designed hollow $\text{Si-Ni}_3\text{Sn}_2$ @ graphene composites exhibit outstanding reversible capacity of 855.7mAhg^{-1} during the first cycle, and 576.6mAhg^{-1} can be maintained during a cycling test of 50 cycles at 300mA g^{-1}. The rate capability is also enhanced, delivering reversible capacity of 449.8, 420.4, 392.7 and 377.1mAhg^{-1} at current densities of 600, 800, 1200 and 1800mAhg^{-1}, thus exhibiting great potential as an anode material for lithium-ion batteries.

【锂电行业政策】

国家发改委 1 号公告重点部署新能源汽车产业

作为战略性新兴产业，我国新能源汽车在国家各方面大力支持下，在“十二五”期间得到飞速发展，帮助我国新能源汽车走在了世界前列。2017 年，新春伊始，新能源汽车作为国家发改委 1 号公告《战略性新兴产业重点产品和服务指导目录》2016 版（以下简称《目录》）中的重点内容被重点部署，“十三五”期间，新能源汽车的战略新兴产业地位将再次被加强。

早在 2014 年，国家主席习近平在上汽考察时就强调“发展新能源汽车是我国从汽车大国迈向汽车强国的必由之路”；2015 年，新能源汽车纳入《中国制造 2025》并明确战略目标。同年，习近平主席在巴黎气候大会上代表中国所做的减排承诺体现在“十三五”规划及具体行动计划中。“新能源汽车作为一项国家战略，对产业本身发展具有重要的促进作用。”中汽协副秘书长许艳华认为，正是被纳入国家战略中，新能源汽车才能在国家政策等各方支持下得以飞速发展。作为“十三五”规划的一项重要战略，新能源汽车也将在“十三五”期间过渡到重要的市场化发展阶段。与此同时，借助战略性新兴产业被重点发展，新能源汽车也将成为中国汽车产业的机会。

2016 版《目录》明确了 5 大领域 8 个产业，并进一步细化到 40 个重点方向下 174 个子方向，近 4000 项细分的产品和服务。新能源汽车作为 8 个产业中的重要一项，涉及新能源汽车产品，充电、换电及加氢设施和生产测试设备三个重点方向，并划分了 14 个子方向。相比 2013 年版《目录》，仅提出纯电动汽车和插电式混合动力汽车一个方向有很大不同。

2013 年《目录》更多的停留在概念、范围的界定上，规定了电动汽车最高时速、续航里程、电池能量密度、使用寿命等具体问题，而这些概念的界定，如今看来已经远远跟不上我国新能源汽车的发展。因此，2016 版《目录》更宽泛，划定了包括整车、电机、电池等重点方向的范围，而没有更多的限定技术问题，给产业发展以更广阔的发展空间。

随着我国新能源汽车产业的发展、市场的扩大，涌现出很多新技术，《目录》作为一个指导性服务指南，明确了产业发展方向，而不限定具体技术发展路径，给产业、市场以发展空间，对产业发展具有更强的指导作用。

值得关注的是，2016 版《目录》对新能源汽车电附件、燃料电池、充换电及加氢等基础设施给予了更多关注，还特别增设了生产设备方面，对包括电池、电机、专用生产及测试

设备的生产都有涉猎，涵盖了新能源汽车的整个产业链，而不仅仅限于车辆及充电基础设施等领域。



CNITECH

动力锂电池工程实验室

“ 激情创新，共同成长 ”
让电动汽车跑的更远更快更安全

浙江省宁波市镇海区中官西路 1219 号
邮政编码：315201