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3月第三期

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

中国动力电池产业的使命和目标 1

动力电池要求来了，300Wh/Kg 比能量目标如何实现 4

【社会视角】 9

硅宝科技 2016 年动力电池用硅材料营收超 2000 万 9

上海杉杉沈龙博士：硅负极材料发展现状及趋势 10

锂电爆发　硅碳负极材料的春天来了 10

【百家讲坛】 13

硅负极的应用技术研究进展 13

关于锂电池硅碳负极材料，你不得不知的事儿 18

不懂锂离子电池负极材料力学行为？快收藏！ 24

【硅基负极最新进展】 30

硅烯会是下一代硅负极材料？ 30

多功能双壳硅碳材料，点亮 LIBs 33

复合集流体大幅度提高硅碳负极稳定性 37

【硅基负极最新文献资讯】 46

Facile synthesis of ultrasmall Si particles embedded in carbon framework using Si-carbon integration strategy with superior lithium ion storage performance 46

Core-shell yolk-shell Si@C@Void@C nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance 47

Influence of the structure of the anion in an ionic liquid electrolyte on the electrochemical performance of a silicon negative electrode for a lithium-ion battery 48

Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries 49

Introducing reduced graphene oxide to improve the electrochemical performance of silicon-based materials encapsulated by carbonized polydopamine layer for lithium ion

batteries..... 50

【锂电行业政策】 51

四部委力挺动力锂电池 提五大目标九大重点任务..... 51

【宏观经济观察】

中国动力电池产业的使命和目标

来源：第一电动网　　发布时间：2017 年 03 月 29 日

导读： 中国政府已经明确了新能源汽车是汽车大国走向强国的必由之路。必由之路的瓶颈是动力电池技术能不能突破？如果能突破，中国发展新能源汽车一定会成功。下面是笔者对中国发展汽车动力电池的使命、愿景、目标、技术路线的研究。

我国新能源汽车截止 2016 年产销规模已经实现了 50 多万辆，开始主要是公交车用新能源汽车，后续出租车开始用新能源汽车。2015 年其他乘用车开始发力，成为新能源汽车主要成分。中国新能源汽车到 2020 年产销规模规划是 200 万辆，存量达到 500 万辆。截止 2016 年底中国汽车产销规模已经是 2800 万辆了，存量是 1.67 亿辆。以上数据表明，我国新能源汽车在汽车总体中，其体量太小。中国政府已经明确了新能源汽车是汽车大国走向强国的必由之路。必由之路的瓶颈是动力电池技术能不能突破？如果能突破，中国发展新能源汽车一定会成功。下面是笔者对中国发展汽车动力电池的使命、愿景、目标、技术路线的研究，供同行参考。

一、动力电池在新能源汽车行业的地位

对燃油汽车而言，发动机是汽车心脏。中国汽车落后于外国，主要是发动机技术落后。发动机难度大，技术迭代时间短，30 多年来，由于外国的重重封锁，我国采用的用市场换技术的路线，却没有换来高端发动机技术。中国是汽车产销大国，却不是汽车强国。如果不能实现汽车强国的愿望，中国人将长期为外国企业打工。中国政府提出，发展新能源汽车的基本意图是要改变目前的现状，中国汽车工业必须要有新的面貌。

但是，随着环保要求越来越高，发动机技术水平也要求越来越高。中国在燃油汽车方面与外国技术距离是越来越大了，主要是指发动机技术的距离是越来越大。外国人绝不会对中国人开放燃油汽车的高端技术。于是，中国政府提出了要弯道超车，如何弯道超车？决定发展新能源汽车。

能实现弯道超车吗？能超！基本理由是，中国人与外国人在汽车动力电池方面都是新的。也就是说在动力电池上技术上，是中国人能不能实现弯道超车的关键，如果动力电池研发及生产上要比外国人能走得快一些，这个弯道超车就会成功。

二、中国汽车动力电池发展历程

外国人的新能源汽车发展路径是保持燃油汽车基本优势为前提，这个前提对中国而言是屏障。中国发展新能源汽车上升到了国家战略层面。中国的新能源汽车的基本特征是“纯电驱动”。这一条是与外国人的新能源汽车发展路线不同的技术路线。关键是要加快汽车动力电池的发展。

中国对动力电池的研究起步于“十五”科技部电动汽车重点专项，当时主要是镍氢电池和锰酸锂电池；

到“十一五”的时候，主要是磷酸铁锂电池，应该说磷酸铁锂电池的发展支撑了中国“十二五”电动汽车的发展，因为有了磷酸铁锂电池，中国新能源汽车实现了产销世界第一的规模。

到“十二五”，研发转向了三元锂离子电池，三元锂离子电池的比能量会达到 180Wh/kg。目前开始推进三元锂离子电池研发和应用。

三、中国汽车动力电池技术现状

(1)产业现状

力神、比亚迪、光宇等企业已经进入到世界前十的行列，国内开发的单体电池的技术水平与国外基本处于同一水平，产品的一致性方面与日韩企业还有差距。

(2)比能量现状

①慢充电池以三元材料的为主攻方向，负极材料以石墨为主，正极材料为三元材料的材料体系，其密度在 110 到 180Wh/Kg,有的已经做到两百瓦时每公斤；

②快充电池以碳酸锂的为主，密度基本上在 90Wh/Kg 的水平。

(3)锂离子电池电芯形状

大致可分圆柱型、方型、和软包聚合物型三大类。圆柱基本规格有：18650,21700。

(4)成本现状

2016 年电芯产品价格约 1,600 元/kWh 左右(成本约 1,200 元/kWh)，电池组价格大都在 2,400～2,500 元/kWh 之间(成本约 1,800～1,900 元/kWh)。

但是目前动力电池产品性能、质量和成本仍然难以满足新能源汽车推广普及需求，尤其在基础关键材料、系统集成技术、制造装备和工艺等方面与国际先进水平仍有较大差距。

四、中国发展汽车动力电池的使命

需要指出的是，发展清洁能源汽车(天然气汽车，发展混合动力汽车，发展甲醇汽车等)是不可能使中国成为世界汽车强国的。必由之路的意思是，只有这一条路。中国要成为汽车

强国，是中国人的梦想。如何实现汽车强国？专家(学者)见解比较多。习近平在上海汽车集团考察时强调，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，要加大研发力度，认真研究市场，用好用活政策，开发适应各种需求的产品，使之成为一个强劲的增长点。

习主席对发展新能源汽车提出具体要求，使之成为一个强劲的增长点。这里提到“开发适应各种需求的产品”。目前产品功能离客户需求的距离较远。其中一个关键的指标，一次充电持续里程还是燃油汽车二分之一，如新能源公交车持续里程有 200 公里，乘用车 300 公里，却是很高的指标了。

目前新能源汽车要适应需求，其中里程是基本指标。这里关键是动力电池比能量指标。发展高能量密度的汽车动力电池，是发展新能源汽车最中心环节的工作。

中国发展新能源汽车不是为争一个“强”字，中国发展汽车动力电池的使命，必须要确保中国新能源汽车成为世界强国，必须要支撑中国新能源汽车成为中国经济一个强劲的增长点。

可以归纳一句话：发展新能源汽车是建设汽车强国的必由之路，动力电池要先行。

五、中国发展汽车动力电池的愿景

(1)2018 年前保障高品质动力电池供应：大力推进新型锂离子动力电池研发和产业化。

(2)2020 年实现大规模应用：动力电池行业总产能超过 1000 亿瓦时，形成产销规模在 400 亿瓦时以上、具有国际竞争力的龙头企业。

(3)到 2020 年正负极、隔膜、电解液等关键材料及零部件达到国际一流水平，形成具有核心竞争力的创新型骨干企业。

(4)到 2025 年新体系动力电池基础研究，实现新的突破。

六、中国发展汽车动力电池基本目标

(1)2018 年前的基本目标：

a)没有安全焦虑、没有里程焦虑;

b) 高品质动力电池供需平衡;

c)来年的成本与 2016 年相比，下降 40%。

(2)2020 年实现目标：

a)新型锂离子动力电池单体比能量超过 300 瓦时/公斤；

b)系统比能量力争达到 260 瓦时/公斤,，使用环境达-30℃到 55℃，可具备 3C 充电能力；

c)成本降至 1 元/瓦时以下,动力电池行业总产能超过 1000 亿瓦时，形成产销规模在 400 亿瓦时以上、具有国际竞争力的龙头企业。

(3)2025 年实现目标：

a)单体比能量达 500 瓦时/公斤；

b)智能化生产制造和一致性控制水平显著提高;

c)产品设计和系统集成满足功能安全要求,实现全生命周期的安全生产和使用。

七、中国发展汽车动力电池技术路线

(1)正负极、隔膜、电解液等关键材料及零部件均衡协调发展：

a)正极材料目前由磷酸铁锂向三元(镍钴锰酸锂)材料方向推进，无疑高镍的三元材料会成为研发和产业化的热点；

b)负极由目前石墨材料向硅碳材料方向推进，与石墨负极材料相比，石墨的理论能量密度是 372mAh/g，而硅负极的理论能量密度达 4200mAh/g，超其 10 倍，目前有企业的硅碳负极材料实现 600mAh/g 了；

c)电解液向高温、高电压、高阻燃方向推进；

d)极耳能满足 20C 倍率以上的持续放电要求，达到少发热，确保电池热不失控的关键零部件电池材料实现大规模的应用。

八、总结

a)中国动力电池企业的使命是为中国新能源汽车发展提供基础性、关键性、高品质的动力源总成件，肩负着必由之路开拓者的责任；

b)中国动力电池企业的愿景是成为世界一流动力电池研发和提供商；

c)中国动力电池企业的技术路线是起步于铅酸电池、追赶于镍氢电池和锰酸锂电池、大规模应用于磷酸铁锂电池、将领先于三元电池，向燃料电池发起总攻，抢占固体电池(终极电池)的最高峰。

动力电池要求来了，300Wh/Kg 比能量目标如何实现

来源：第一电动网　　发布时间：2017 年 03 月 06 日

3 月 1 日，四部委印发了《促进汽车动力电池产业发展行动方案》通知，明确指出了当前动力电池存在的不足和今后的发展方向。通知中将提高电池比能量作为今后的重点发展目标之一，关键指标和时间节点如下：

1. 到 2020 年，锂离子动力电池单体比能量＞300Wh/kg；系统比能量争取达到 260Wh/kg；成本≤1 元/Wh；使用环境达-30℃到 55℃；具备 3C 充电能力

2. 到 2025 年，单体比能量达 500Wh/kg

3. 力争实现单体电池 350Wh/kg、系统 260Wh/kg 的锂离子电池产品产业化和整车应用

4. 新型动力电池方面，积极推进锂硫电池、金属空气电池、固态电池的研究和工程化开发，2020 年单体比能量≥400Wh/kg、2025 年达到 500Wh/kg

从指标的文字描述中可以看到：第 1 项指标是要求在锂离子电池体系下实现的，第 3 项指标应该是在锂离子电池体系下再往前冲一冲，所以提出了“力争实现”。至于第 2、4 项指标，锂离子电池体系估计无能为力了，必须要开发新的电池体系。

尽管锂硫电池、金属空气电池、固态电池的研究历史已经很长，但是其技术进步还是比较缓慢。如今各种交叉学科发展已经有了较大进步，这将有助于继续开发这些电池体系，期待能有突破。

经常看到很多媒体报道把“比能量”和“能量密度”混淆了。通常，使用“比能量”来描述单位质量的能量水平（Wh/kg），用“能量密度”来描述单位体积的能量水平（Wh/L）。

这里我们来主要看一下在锂离子电池体系下的比能量发展途径。

----------**锂离子电池单体比能量**----------

2016 年发布的《节能与新能源汽车技术路线图》提到了纯电动汽车动力电池的比能量目标是 2020 年 350Wh/kg，2025 年是 400Wh/kg，2030 年是 500Wh/kg。该目标与四部委提出的指标很接近，也在业内引发了热议。我们梳理一下 2016 年媒体报道的各大电池企业的比能量目标和实现路径：

· **比亚迪：**三元电池希望在 2018 年做到 240Wh/kg，2020 年大概做到 300Wh/kg。正极采用高镍三元材料，负极采用氧化亚硅或纳米硅

· **宁德时代：**2016 年可以做到 200-250Wh/kg，“十三五”期间希望实现 350Wh/kg 目标，材料体系为高镍三元/硅碳材料

· **国轩高科：**2020 年目标是 300-350Wh/kg，采用高镍三元正极材料，硅基负极材料，5V 高电压电解液

· **比克：**18650 圆柱第四代产品（3.0Ah）普遍可以达到 220-230Wh/kg，2017 年第五代产品（3.6Ah）的比能量预计可以达到 250Wh/kg。比克是较早锁定三元材料路线的企业

· **力神：**正在开发 200-250Wh/kg 的产品，圆柱电池已经可以达到 250Wh/kg，2020 年争取达到 300Wh/kg，采用第三代富锂锰基层状材料和硅负极材料

· **三星 SDI：**2016 年水平为 250Wh/kg，预计 2030 年达到 350Wh/kg（可能采用了其他电池体系了）

值得注意的是，宁德时代、天津力神、国轩高科三家电池企业在 2016 年还入围了科技部重点专项，该项目的考核指标为：

· **动力电池新材料新体系（基础前沿类）**：考核指标：新型锂离子电池样品能量密度≥400Wh/kg，新体系电池样品能量密度≥500Wh/kg

· **高比能量锂离子电池技术（重大共性关键技术类）**：考核指标：电池单体能量密度≥300Wh/kg，循环寿命≥1500 次，成本≤0.8 元/Wh，安全性等达到国标要求；年生产能力≥2 亿瓦时，产品累计销售≥3000 万瓦时或装车数量≥1000 套

这些重点专项的考核指标还对循环寿命、安全性能、甚至销量和产能提出了要求，这对入围的电池企业也是不小的考验。

从所有公开的信息可以看到，中国各大电池企业实现 300Wh/kg 的技术路线可以归纳为：

· **正极材料**：高镍三元，或者富锂锰基

· **负极材料**：硅基材料

· **电解液**：高压电解液

· **隔膜**：目前还是 PP、PE 为主，外加陶瓷涂层

下表是 2015 年欧洲-日本技术研讨会上展示的一组数据，描述了在锂离子电池体系下，实现不同比能量水平可采用的材料体系。可以看到，其实在材料体系的选择上，各国的情况都比较类似。

Technology	Gravimetric Energy Density / $Wh.kg^{-1}$	Status
LFP/Graphite	120 to 155	Commercial
NCA-NMC/Graph.	180 to 220	Commercial
5V Spinel/Graphite	200 to 240	R&D on electrolyte
Li Rich/Graphite	220 to 280	Under development
LFP/Si-C	155 to 180	Not a target
NCA-NMC (Ni Rich)/Si-C	250 to 300	Commercial Consumer market
Li Rich*/Si-C	280 to 400	Under development / Concept

下面我们看一下日本电池企业的情况。在日本 NEDO（New Energy and Industrial technology Development Organization of Japan）的牵头下，日本电池企业都积极参与了高能量电池的研究和投入。例如，我们看一组 2016 年日立 Hitachi 的数据：

· **正极材料**：高镍层状三元

· **正极电极**：335g/m^2，3.0g/cm^3

· **负极材料**：硅合金和石墨的复合材料，容量比 1：1

· **负极电极**：2.1g/cm^3

· **电池容量**：30Ah，软包电池

· **充电上限电压**：4.2V 或 4.4V

· **放电下限电压**：2.0V

· **电流**：C/20 或 C/3

图 1 是其测试数据。我们可以看到，充电电压为 4.2V、电流为 C/20（Cell-4.2）时，比能量为 290Wh/kg；充电电压为 4.4V、电流为 C /20（Cell-4.4）时，比能量为 335Wh/kg。同时，Hitachi 也指出，虽然初始比能量很高，但是在经过 100 次循环之后，容量衰减极大。估计这种情况也是现在很多电池企业正在头疼的问题：比能量指标实现了，但其他性能还不行。

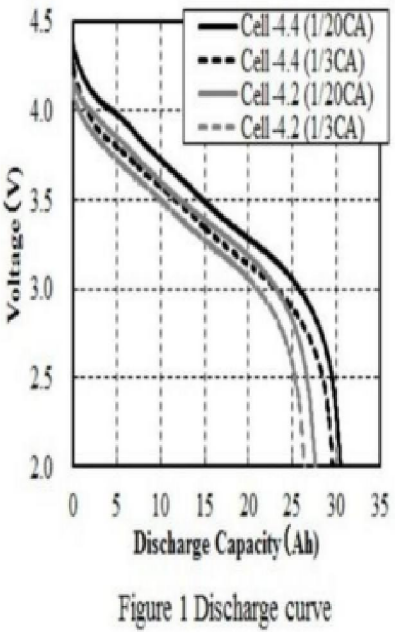


Figure 1 Discharge curve

Table 1 Specification & performance of Cell-4.4 and Cell-4.2

Cell	Cell-4.4	Cell-4.2
Upper cut-off voltage (V)	4.4	4.2
Weight (kg)	0.315	0.328
Ave. voltage (V)	3.46	3.43
Capacity (Ah)	30.5	27.7
DC-IR (mΩ)	5.8	6.9
Energy density (Wh/kg)	335	290
Power density (W/kg)	1660	1270

图 1 Hitachi 30Ah 电池数据

综合来看，单纯实现 300Wh/kg 的目标在 2020 年基本是可行的。问题是：实现了这个目标是否就表示能用在电动汽车上呢？答案肯定是否定的。汽车动力电池是一个系统工程，

满足比能量要求只是条件之一，其他性能（充放电倍率、功率、寿命、安全性等）也是至关重要的。在实现高比能量的目标的基础上，综合发展、提高其他各项性能指标，还需要投入更多的时间和精力。

参考

Development for 300Wh/kg-Class High Energy Li-Ion Battery for EV. Research and Development Group，Hitachi，Ltd.

Europe-Japan Symposium. Electrical Technologies for the Aviation of the Future，26-27 March 2015

【社会视角】

硅宝科技 2016 年动力电池用硅材料营收超 2000 万

来源：高工锂电　　发布时间：2017-03-27

摘要

硅宝科技 2016 年实现营业收入 6.52 亿元，同比增长 7.64%；归属于上市公司股东净利润 9064.4 万元，同比增长 1.51%。

硅宝科技(300019)3 月 25 日发布 2016 年年度报告，报告期内实现营业收入 6.52 亿元，同比增长 7.64%；归属于上市公司股东净利润 9064.4 万元，同比增长 1.51%。

硅宝科技表示，报告期内动力电池产品逐渐成熟，实现近 2000 万元的收入。目前，公司与国内知名科研院所以及新能源动力电池厂家合作，开发动力电池用硅材料，提高新能源汽车动力电池的安全性、稳定性和持久性。

硅宝科技称，报告期内，公司立足主业，稳妥转型，有机硅室温胶业务持续增长。工业胶领域，公司电子电器用胶特别是锂电池用胶产品实现较快增长;在房地产增速放缓的背景下，公司建筑类的幕墙胶产品、民用胶产品均实现较好增长;电力环保领域，公司由材料供应商转型为工程服务商，报告期内，电力胶产品保持持续增长，新增业务工程安装收入成为公司新的业务增长点。同时，硅烷偶联剂销售较去年同期实现较快增长。

据了解，目前，硅宝科技新基地已经投放产能 1.5 万吨/年，加上原有 3 万吨/年产量，总体产量达到 4.5 万吨/年的产能。

此前，硅宝科技电子新能源行业总监张宗兵向高工锂电网表示，有机硅胶在动力电池市场还处于培育和发展初期，公司一直在不断优化产品，并对这一市场充满信心。同时，公司专门推出电池包箱体密封材料、圆柱 18650 电池包散热材料、导热垫片、导热双面胶带 4 款动力电池用有机硅胶产品。

资料显示，硅宝科技成立于 1998 年，是中国有机硅密封胶行业第一家上市企业，年产有机硅材料达 8 万吨，生产基本实现全自动化，拥有亚洲第一条全自动生产线，产能利用率约 80%。

上海杉杉沈龙博士：硅负极材料发展现状及趋势

来源：锂电大数据　　发布时间：2017-03-06

3 月 3 日，由锂电大数据主办的“2017（第五届）中国锂电产业峰会”在广州琶洲国际采购中心隆重举办。全国锂电产业链各细分领域 CEO 及领袖汇聚一堂，共同探讨锂电产业发展趋势。

上海杉杉沈龙博士在峰会上发表了《硅负极材料发展现状及趋势》的主题演讲。

沈龙简要介绍了中美对高能量密度电池开发的规划，尤其以中科院的先导计划为例，指出了目前的电池开发技术水平及未来的目标。中科院先导计划电池研究项目目标中指出，2015 年加快关键材料中试以及实现其产业化，加速研发下一代电池技术，启动动力电池综合分析平台建设。2018 年纳米硅碳、富锂高电压、高温隔膜、石墨烯等关键材料量产，其中动力电池电芯密度大于 180Wh/Kg,模块能量密度大于 150Wh/Kg。2020 年负极、正极、隔膜性质优越，新技术锂电池大规模量产，产值大于 50 亿。

沈龙博士介绍，硅负极材料开发的工艺复杂，硅负极是我们目前首选的用于提高能量密度的负极材料。杉杉公司 2012 年开始量产采用硅系合金的负极材料。公司规划的硅负极匹配用石墨材料也将于 2017 年进行中试，并于 2018 年实现量产，届时年产能将达到 2000 吨。另外，公司 2009 年开发第一代纳米硅碳负极材料，2012 年开发第二代硅氧材料和第三代硅薄膜材料，硅薄膜材料属于前沿性的技术，离商业化还有点距离。

沈龙博士最后介绍了杉杉股份负极工厂的分布情况：总部上海杉杉建立于 1999 年，主要定位在研发和商务方面；郴州与石家庄为石墨化基地；石家庄公司于 2016 年为适应市场的产能需求而成立；2016 年公司扩建了宁波生产制造工厂；2017 年在宁德建立生产制造工厂，主要服务于南方市场。

锂电爆发　硅碳负极材料的春天来了

来源：OFweek 锂电网　　发布时间：2017-03-01

负极材料是锂离子电池的重要组成部分，它直接影响着电池的能量密度、循环寿命和安全性能等关键指标。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，动力电池相关材料也向着提供更高能量密度的方向发展。传统锂离子电池的石墨负极已经无法满足现有需求，高能量密度负极材料成为企业追逐的新热点。硅基材料负极由于丰富的储量和超高的

理论比容量正逐渐成为电池企业和锂电材料商改善负极的最优先选择，是最具潜力的下一代锂离子电池负极材料之一。

瑕不掩瑜 硅碳负极优势明显

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，一是在电解液中加入有机硅化合物，改善电解液的性质。

在负极材料中，硅材料主要以纳米硅的形式进行应用。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，能够大幅提高锂离子电池的容量。

目前市场上锂电池使用的多为石墨负极材料，从石墨的克容量和压实密度看，负极材料的能量密度很难再得到提高。此外，石墨片还存在易发生剥离、循环性能不理想等问题。

与石墨负极材料相比，硅基负极材料的能量密度优势明显。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 4200mAh/g。硅碳复合材料能大大提升单体电芯的容量，有效缓解业内对电动汽车续航里程的担忧。

当然，硅基材料也存在较为明显的缺点，主要有以下两方面：1、在充放电过程中会引起硅体积膨胀 100%~300%，巨大的体积效应及较低的电导率将限制硅负极技术的商业化应用。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。

产业状况 多家企业抓紧布局

2016 年，韩国一家研究所通过化学气相沉积(CVD)法，有效解决了硅体积膨胀的问题，将有助于推动碳-纳米硅-石墨复合负极材料大规模生产。

目前，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。

2016 年 11 月国轩高科发布公告，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。浙江湖州创亚动力电池材料有限公司（简称湖州创亚）总经理胡博也在接受媒体采访时表示:“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。”此外，国内电池企业中，BYD、CATL、力神、万向 A123、微宏动力等都展开了对硅碳负极体系的研发和试生产。

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。

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，硅碳负极材料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 4200mAh/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，性能大幅度地提高。

硅碳材料产业化是一个综合的过程，一方面要求负极材料企业不断提高产品自身的性能，另一方面还要做好与其它材料的配合，以及与电芯企业、PACK 企业共同谋求锂电池封装工艺的升级。相信随着锂电产业的快速发展，负极材料企业产业化步伐实施的加快，硅碳负极材料的春天就要来了。

【百家讲坛】

硅负极的应用技术研究进展

来源：石墨邦　　发布时间：2017-03-25

硅因具有最高的理论储锂容量而成为高能量密度锂离子电池的首选负极，然而其低的循环寿命严重阻碍了其商业化应用。硅负极低的循环寿命源于其在充放电过程中存在巨大体积膨胀。硅负极的体积膨胀使得硅颗粒和电极的机械稳定性、活性颗粒之间的电接触以及 SEI 膜的稳定性变差。为了提高其循环稳定性改变这种不利因素，研究者们在极片的制备工艺、电解液的选择以及电池的设计方面做了许多努力，并取得了一定的成效。对上述研究工作进行了综述，以期为硅负极的实用化进程提供可行的技术思路。

大幅度提高锂离子电池的能量密度是便携式电子产品、电动汽车和储能电站等一系列新技术领域发展的迫切要求。现有石墨负极的理论嵌锂容量仅 372mAh/g，严重限制了锂离子电池能量密度的进一步提升。硅因具有十倍于石墨负极的储锂容量，被认为是下一代锂离子电池的理想负极。然而，硅负极在锂化/去锂化过程中涉及巨大的体积变化，导致其循环稳定性较差，制约了硅基负极的实际应用。

针对这一问题，研究者们开展了大量的研究工作来改善其循环性能。其中部分研究工作着重于设计硅材料的组成和结构，如能够提供缓冲空间的复合材料、或者利用纳米化技术来减小活性颗粒的体积膨胀效应。MagasinskiA 等人采用两步气相沉积法制备 nano-Si/C 复合材料，100 周循环后材料的比容量仍然在 1500mAh/g 以上，表现了优异的循环性能。Cui Yi 等人通过模板法制备了中空的硅纳米管，该材料表现了长达 6000 周的循环寿命。

硅材料的结构设计能够使单个活性颗粒在反复的体积变化中保持完整，从而改善材料的循环性能。但是，硅的体积膨胀还会导致电极的机械稳定性、电极内部活性颗粒的电接触以及电极表面 SEI 膜的稳定性受到影响，因此，硅负极的性能不仅与材料本身的组成和结构有关，还与极片的制备工艺、电解液的选择以及电池的设计密切相关。为了推进硅基负极的应用进程，研究者们从**电极组成、粘结剂的选择，以及电解液的优化**等方面开展了系列工作，主要进展如下：

1.电极组成优化

硅基负极的制备过程通常是，将活性材料、导电剂和粘结剂混合制成的浆料涂覆在集流体上形成电极。其中，导电剂能够使活性粉体之间保持良好的电接触，从而保证电极内部各

个部分的活性颗粒发生充分的电化学反应。因此，导电剂的电导率、分散度、粒径大小、比表面等物化指标，以及添加量和分散方式等都将显著影响硅基负极的电化学性能。常用的导电剂有乙炔黑、Super P、科琴黑、气相沉积碳纤维等，它们综述具有不同的形貌、电导率以及吸液能力，因此不同导电剂适用于不同结构和形貌的硅基材料。

Xiao jie 等人比较了使用 Super P 和科琴黑为导电剂时微米级多孔硅的电化学性能，发现使用科琴黑为导电剂时，电极的比容量稍低，但循环性能较为稳定。

Bernard Lestriez 等人研究了乙炔黑、氧化石墨烯和还原石墨烯作为 100nm 硅粉导电剂时硅电极的电化学性能。研究结果显示，还原石墨烯作为导电剂制备的硅电极在高的载量下(Si2.5 mg/cm^2)表现出了更好的循环寿命和库仑效率。

Lestriez B 等人还研究了导电剂的分散方式和形貌对硅粉体电化学性能的影响，结果表明，导电剂不仅影响了电极的电导率，还影响了电极微区的机械应力分布。与 Super P 和 VGCF 相比，膨胀石墨作为导电剂所制备的硅电极虽然具有较高的内阻，但表现出更为稳定的循环性能，他们认为这一原因来自于膨胀石墨改善了电极内微区的机械稳定性，对电极内部机械应力有分散作用，从而提高了材料的循环稳定性。

Guyomard D 等人对比了多壁碳纳米管、VGCF、导电碳作为导电剂时微米级硅粉电极的电化学性能，研究结果显示 MWNTs 和 VGCF 混用时，电极表现出最优的循环性能和倍率性能。

另一方面，导电剂和粘结剂除了发挥导电性和粘结力的作用之外，还可以作为缓冲介质来缓解活性硅的体积膨胀。因此，硅基负极的电化学性能还与其电极配比密切相关。

BeattieS.D 等人通过建模优化了电极的组成，认为硅在电极中的质量比小于 20%时，电极具有较好的循环稳定性，并且通过实验验证了这一结果。进一步的实验结果表明，电极中因存在一定的孔隙结构，实际应用过程中硅(100nm)含量可增加至 33%(质量分数)。

2.粘结剂选择

BridelJ.S 等人认为较高的电极孔隙率，以及粘结剂与硅表面相互作用力的存在是保证电极循环性能的前提条件。鉴于电极孔隙率与其体积能量密度之间呈现反向相关，研究者们更多地关注于筛选合适的粘结剂。

早在 2003 年，Dahn J R 等人就利用表面活性剂和硅烷偶联剂来制备硅电极，来增强硅颗粒与粘结剂之间的相互作用力。相应的，所制备的硅电极表现出更好的循环性能。其他研究者则更偏向于直接利用粘结剂的自身官能团与硅材料表面的相互作用来改善电极的粘结力。如含有醇羟基、酚羟基、羧基或者氨基的粘结剂，可以与硅基材料表面丰富的硅羟基或

Si-O-Si 键产生键合作用。这类粘结剂有羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸脂类、海藻酸钠、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚多糖、聚-环糊精等。

WuNae Lih 等人首次将 CMC-SBR 混合物作为粘结剂制备硅电极，发现所制备的电极表现出高于 50 周的循环寿命，远优于使用 PVDF 制备的硅负极。Dahn JR 等人使用 PVDF、CMC、CMC-SBR 三种粘结剂制备的硅电极，发现 CMC 粘结剂制备的电极表现出最优的循环性能。

Kovalenko Igor 等人利用海藻酸钠作为粘结剂，制备的硅电极在 4.2A/g 的电流密度下循环 100 周后仍能保持 1700mAh/g 以上的比容量。

Liugao 等人合成了导电性的 PPFOMB 聚合物，并将其作为粘结剂和导电剂与 50 nm 的硅粉混合后制备成电极。该电极在 0.1C 的倍率下循环 650 周能够保持 2000mAh/g 以上的比容量。在此基础上，该课题组将具有改善电解液吸附能力和聚合物机械强度的基团引入到 PPFOMB 中，合成出聚合物 PEFM。以此聚合物为粘结剂的电极，其比容量接近硅的理论储锂容量；循环 50 周后，电极仍具有 3000mAh/g 以上的比容量。

Yandonglin 等人对比了聚酰亚胺树脂和 CMC-SBR 作为粘结剂时石墨-Si-SiOx-C 复合负极的电化学性能，发现 PI 基电极表现出更长的循环寿命。他们证实其原因是 PI 粘结剂的粘结力较大，阻止了由于体积膨胀导致的负极掉粉现象的发生，改善了材料的循环性能。

部分研究者还将常用粘结剂进行混合、改性和交联以开发廉价高效的粘结剂体系。Ryou Myung-Hyun 等人采用多巴胺对海藻酸钠和聚丙烯酸进行接枝改性，得到新型粘结剂 Alg-C 和 PAA-C。基于这两种粘结剂的硅基负极表现出更高的储锂容量和更长的循环寿命。

Koo Bonjae 等人通过 150℃下真空处理聚丙烯酸和羧甲基纤维素钠两种聚合物，得到了交联反应产物 c-PAA-CMC。基于这种粘结剂的硅负极经过循环 100 周后，仍保持有 2000 mAh/g 以上的比容量。

Komaba S.等人利用聚丙烯酸和聚碳化二亚胺酰胺化反应生成交联聚合物，并研究 PAA-PCD 作为粘结剂时硅和石墨复合材料的电化学性能，结果显示 PAA-PCD 具有更好的分散性能和粘结力，相应的硅负极表现出更好的循环性能。

Wang Donghai 等人采用真空热聚合的方法制备了 PAA-PVA/Si 的网络结构电极，硅活性颗粒与聚合物之间存在的氢键和共价键为硅体积膨胀提供了足够的粘结力，因此该电极表现出远优于 PVDF 基电极、Na-CMC 基电极的循环性能，300 周循环后，电极的容量保持率为 69%。

此外，从文献结果中我们还发现，不同粘结剂的对比实验结果不尽相同。ChristophErk等人发现使用PAA粘结剂制备的纳米硅电极具有最优的循环性能，其次是PVA、AA、PVDF和CMC。这一结果与大部分的研究结果相悖。这可能是由于不同研究者使用的硅材料不同，其表面性质不尽相同，使得粘结剂与硅的相互作用有所差异，导致了研究结果的差异性。

3.电解液的组成优化

合适的电极组成和粘结剂可以提高硅电极在循环过程中的机械稳定性，从而改善硅负极的循环性能。但由于硅负极在储锂过程中的巨大的体积膨胀还会引起表面的SEI膜反复破裂和重建，SEI厚度不断增加导致界面阻抗增加，电池容量下降。因此硅基电极的电化学性能与其表面固体电解质膜的组成、结构和性质密切相关，致密、稳定的SEI膜有利于保证硅基负极的循环稳定性。SEI膜是电解液在负极表面的还原分解形成的，其结构和性质受电解液组分的影响非常大，因此优化电解液组成对于改善硅基负极的应用性能具有非常重要的作用。

研究者们发现在电解液中加入成膜添加剂有利于形成稳综述定的SEI膜，从而改善材料的电化学性能。根据文献报道，用于硅基负极的成膜剂主要有：碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、丁二酸酐、三(五氟苯基)硼烷、顺丁烯二酸酐等。

Park Jung-Ki等人比较了SA、VC、FEC以及TPFPB作为成膜添加剂时硅薄膜的电化学性能，证实硅电极在含有VC和FEC添加剂的电解液中表现出更为稳定的循环性能，并且FEC作为添加剂时电池的库仑效率更高。

Bordes Arnaud等人研究了LiO_2和Si/graphene组成的全电池体系，发现含有5%FEC添加剂的电解液能够有效改善其循环稳定性，50周的循环稳定性由81%提高至几乎无容量衰减。随着研究的进展，FEC被认为是较为合适的硅负极添加剂，因而其作用机制被广泛研究。

Chen Xilin等人通过分析^{7}Li固体核磁谱发现，硅负极在含有10%FEC的电解液中循环35周后，其表面SEI膜的厚度仅为第二周时的2.1倍；而在不含FEC添加剂的空白电解液中循环相同周次时，表面SEI膜则增厚至第二周时的3.4倍。SEI膜厚度的增加导致硅负极循环100周后的容量保持率仅为41.3%，而在含有10%FEC的电解液中，对应的容量保持率为97.3%。

在此基础上，人们进一步研究了FEC作为共溶剂时对硅基材料性能的影响。Lin Yongmao等人研究了硅基负极在FEC含量分别为0%、20%和50%的电解液体系中的电化学性能，发现随着FEC含量的增加，电极的循环稳定性和库仑效率随之提高，但其首周效率有一定程度的下降。

除添加剂外，电解液中电解质盐和溶剂的分解都会对 SEI 膜产生重要影响。Yu Z 等人比较了硅电极在四种电解质盐 $LiPF_6$、LiBOB、$LiClO_4$ 和 $LiBF_4$ 中的电化学性能，发现 $LiBF_4$ 作为电解质时，循环后电池的阻抗明显增加，电池的容量迅速衰减。LiBOB 和 $LiPF_4$ 混合后作为电解质时，硅电极表现出稳定的循环性能。

Philippe Bertrand 等人发现，在使用双亚胺锂为电解质的电解液中，硅负极表现出更为稳定的循环性能。其原因是 LiFSI 能够在硅基负极表面形成更为稳定的 SEI 膜，且不会因电解液中微量水的存在而产生腐蚀 SEI 膜和硅材料的氢氟酸。双草酸硼酸锂具有较高的还原电位，有利于形成稳定的 SEI 膜，也曾被用作电解质盐来改善硅基负极的循环性能。但是，由于 LiBOB 在常规有机碳酸酯溶剂中的溶解度较为有限，导致电解液的离子电导率较低，因此，LiBOB 往往被当做作一种电解液添加剂，或者被当作一种共电解质盐，与 $LiPF_6$ 一起使用。其他硼酸盐如二氟草酸硼酸锂也被证实具有较好的成膜特性，能够有效改善硅负极和正极的 SEI 膜，提高电池的循环稳定性。

除了常用的碳酸酯类溶剂，人们还关注了环状醚以及新型液体-离子液体等作为溶剂时硅负极的电化学性能。Etacheri Vinodkunar 等人比较了硅纳米线在电解液 $LiPF_6$/EC-DMC 和 LiTFSI/DOL 电解液体系中的电化学性能，发现在 DOL 电解液中，硅纳米线表现出更优的循环性能。他们认为电解液中存在的聚二氧戊环及其低聚物有效抑制了硅纳米线的体积膨胀，使得硅纳米线在 60℃下循环 1000 周后，仍能保持 1250mAh/g 以上的比容量。

离子液体具有电导率高、电化学窗口宽等优势，越来越多的研究开始关注于离子液体在硅负极上的应用。ChoiJi-Ae 等人研究了硅基合金薄膜电极在离子液体 1-丁基-1-甲基吡咯烷-双亚胺中的电化学行为，发现硅薄膜电极表现出了远优于其在常规电解液体系中时的循环稳定性。循环 100 周后，硅负极表面 SEI 膜的阻抗谱几乎没有发生任何变化，表明在离子液体电解液中形成的 SEI 膜更为稳定。

Song Jin-Woo 等人研究了 $SiO_{1.3}$ 在吡咯烷鎓型离子液体亚胺锂-1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双亚胺盐的电化学行为，发现氧化硅在离子液体电解液中表现出更好的循环性能。但是，由于离子液体的粘度一般较大，硅基负极的初始充放电容量往往较低。

4.展望

硅因具有 3580mAh/g 的比容量，而成为下一代锂离子电池的首选负极，但是体积膨胀导致的低的循环寿命成为其商业化应用的重要桎梏。减小硅颗粒尺寸可以避免单个颗粒因为应力而粉化，然而仅如此，难以解决因体积膨胀引起的颗粒电接触不良、电极机械稳定性变差，以及 SEI 膜破裂和反复重建带来的影响。从电极组成、粘结剂和电解液体系进行综合考

虑和改进，有望为硅颗粒体积膨胀的不良影响，进而为硅负极商业化应用提供可行的解决方案。

来源：电源技术　作者：陈 瑶， 吕豪杰， 石先兴 （万向 A 一二三系统有限公司）

关于锂电池硅碳负极材料，你不得不知的事儿

来源：石墨邦　　发布时间：2017-03-15

摘要

纳米硅碳作为锂离子电池负极材料，具有高储锂容量（其室温理论容量高达 3580mAh/g，远超石墨（372 mAh/g））、良好电子通道、较小应变及促使 SEI 膜稳定生长的环境。基于上述优点，该材料有望取代石墨成为下一代高能量密度锂离子电池负极材料。不可否认的是，它身上也存在着诸多问题：硅颗粒在脱嵌锂时伴随着的体积膨胀和收缩而导致的颗粒粉化、脱落以及电化学性能失效；硅颗粒表面固体电解质层（SEI）的持续生长对电解液以及来自正极锂源的不可逆消耗等。本文主要介绍锂离子电池纳米硅碳负极材料研究进展、制备方法、不同结构的硅碳负极材料在电池中的应用及展望。

纳米硅碳材料研究进展

早期纳米硅碳材料从元宵结构发展到核桃结构（如图 1），致密度提高。

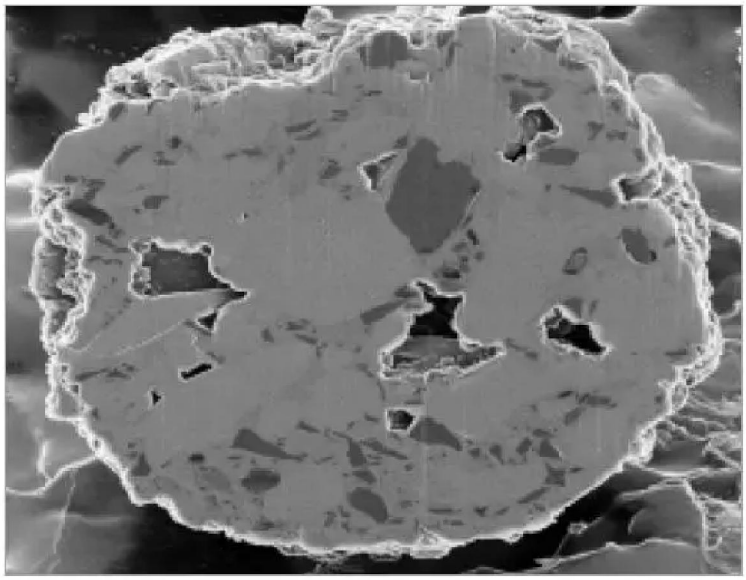


图 1 早期核桃状纳米硅碳材料

随后，硅基材料向着与当前电池体系相容性较高的低容量和满足电动汽车体系的高容量这两个方向发展。低容量方面（如图 2）的主要问题在于长循环过程的效率及压实反弹，前

者关系到锂的消耗和 SEI 膜的生长，后者决定了实际体积能量密度。低容量材料研发过程与高容量方向不同，极大提高石墨含量从而缓解应变，降低反弹；同时慎重选取表面包覆材料及对应热处理工艺，引入高安全性的液相分散工艺。

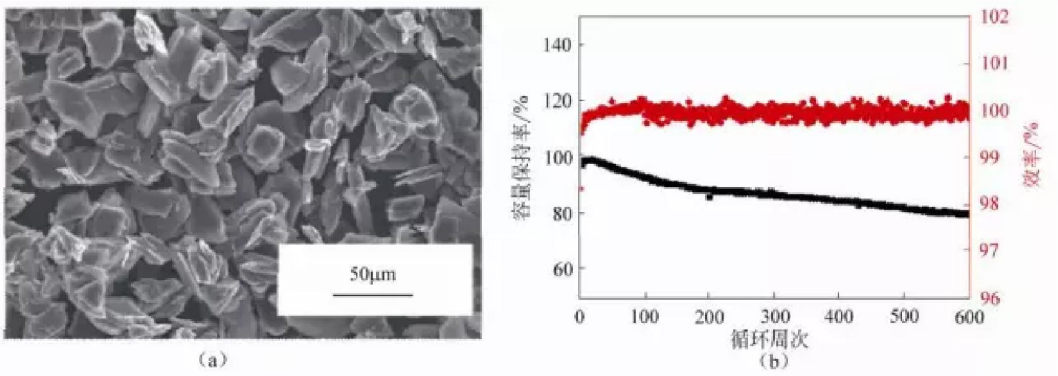


图 2　400mAh/g 纳米硅碳材料的形貌(a)和电化学性能(b)

在高容量方面（如图 3），主要的问题在于硅体积膨胀带来的后续循环稳定性以及效率问题，另外由于其较精细的结构，与当前电池体系的相容性以及加工性能都比较差。

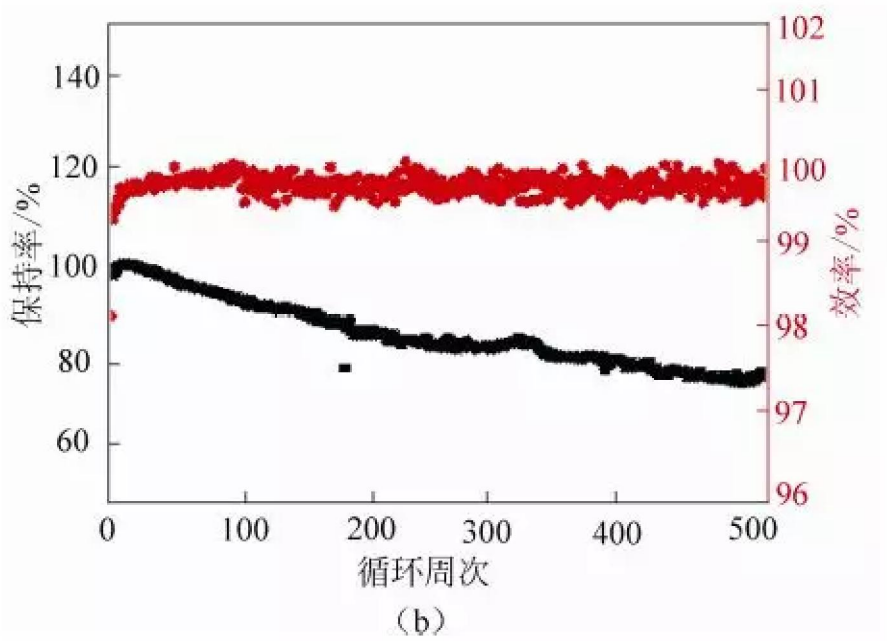


图 3　500mAh/g 纳米硅碳材料的电化学性能

为解决上述问题，开发一种低成本、高产量的掺杂纳米硅（D50<100nm）的制备工艺。通过提升原材料的性能改善碳硅材料的循环性能。同时在液相分散的基础上开发出易于规模化生产的气相包覆工艺，降低比表面，改善其表面性能以提升其加工性能。

此外，科学家还研发了一种低成本、绿色无污染、灵活可控的大规模硅碳复合材料制备工艺，过微纳复合结构，降低了材料的比表面积，纳米硅粉均匀分散在三维导电碳网络中，提高了材料的导电性。图 4 为容量为 600mAh/g 硅碳复合材料的形貌和电化学性能，在面密度为 2mAh/cm^2 条件下，展现出优异的循环稳定性和高的库仑效率。

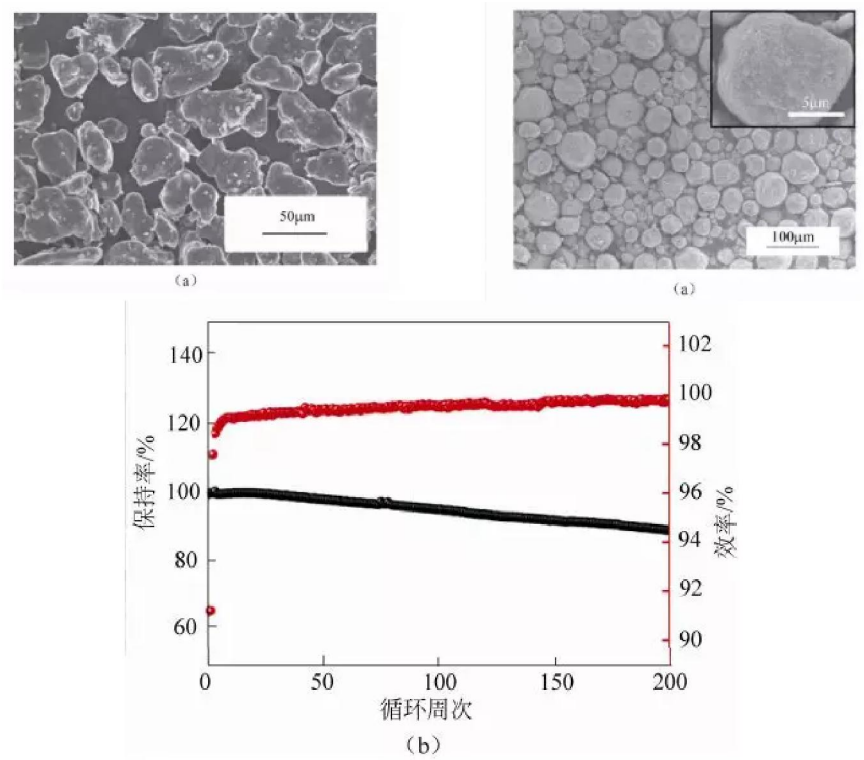


图 4　600mAh/g 纳米硅碳材料的形貌(a)和电化学性能(b)

硅碳负极材料的制备方法

1．化学气相沉积法

化学气相沉积法在制备硅/碳复合材料时，以 SiH_4、纳米硅粉、SBA-15 和硅藻土等硅单质和含硅化合物为硅源，碳或者有机物为碳源，以其中一种组分为基体，将另一组分均匀沉积在基体表面得到复合材料。用此法制备的复合材料，硅碳两组分间连接紧密、结合力强，充放电过程中活性物质不易脱落，具有优良的循环稳定性和更高的首次库伦效率，碳层均匀稳定、不易出现团聚现象；对于工业化来说，设备简单，复合材料杂质少，反应过程环境友好最有希望大规模生产，而备受科学工作者的青睐。

2.溶胶凝胶法

液态复合的方法可以很好的改善材料在复合过程中的分散问题，溶胶凝胶法制备的硅/碳复合材料中硅材料能够实现均匀分散，而且制备的复合材料保持了较高的可逆比容量、循

环性能。但是，碳凝胶较其它碳材料稳定性能差，在循环过程中碳壳会产生裂痕并逐渐扩大，导致负极结构破裂，降低使用性能；且凝胶中氧含量过高会生成较多不导电的 SiO，导致负极材料循环性能降低，所以含氧量是决定何种凝胶作为基体的重要参考条件。

3.高温热解法

高温热解法是目前制备硅/碳复合材料最常用的方法，工艺简单容易操作，只需将原料置于惰性气氛下高温裂解即可，而且易重复，在热解过程中有机物经裂解得到无定型碳，这种碳的空隙结构一般都比较发达，能更好的缓解硅在充放电过程中的体积变化。Tao 等以 SiCl 为原料，采用金属镁热还原方法得到多孔硅，再在惰性气氛下，通过高温热解法进行有机碳的包覆，制备出了多孔硅/碳复合材料，该材料充放电性能十分优异，可直接用作锂离子电池的负极材料，首次放电比容量达 1245mAh/g，循环 30 次后的比容量达 1230mAh/g。

4.机械球磨法

机械球磨法制备的复合材料颗粒粒度小、各组分分布均匀，而且机械球磨法制备硅/碳复合材料具有工艺简单、成本低、效率高，以及适合工业生产等优势；由于该法是两种反应物质在机械力的作用下混合，所以一直没有有效解决颗粒的团聚现象，再者，大多数制备过程还要联合高温热解也是制约机械球磨法实际应用的主要原因。

5.水热合成法

一般采用小分子有机物为碳源，将其与硅粉在溶液中超声分散均匀后，在密封的高压反应釜中进行水热反应，再在高温下碳化即制得硅/碳复合材料。水热合成法的操作简便，产物纯度高，分散性好、粒度易控制；但是该法耗能高、产量低，不适合批量生产。

6.静电电纺

静电电纺技术是指聚合物溶液(或熔体)在高压静电电场的作用下形成纤维的过程，可以制得直径为几十到几百纳米、比表面积大的纤维。

基于不同结构硅碳材料的锂离子电池

1.包覆型复合材料

包覆型硅/碳复合材料的优点在于硅含量高，有助于其储锂容量的提高。表面良好的包覆碳层可以有效地缓冲硅的体积效应，增强电子电导，同时产生稳定的 SEI 膜，稳定复合材料与电解液的界面。传统核壳结构的硅碳复合材料在嵌锂过程中，硅剧烈的体积应力作用导致表面碳层发生破裂，复合材料结构坍塌、循环稳定性迅速下降，通常有 3 种解决方法来提高其循环稳定性：改善碳层的微观结构、将硅改性为纳米多孔结构然后进行碳层包覆和制备纳米纤维型硅/碳复合材料 。

包覆型复合材料的循环性能优良，这是因为它结构稳定，在多次充放电循环中不易改变自身性能。

2.嵌入型复合材料

与包覆型相比较，嵌入型硅/碳复合材料的硅含量较低，可逆容量通常也较低，但是由于碳含量高，所以嵌入型硅/碳复合材料的稳定性较好。嵌入型是最常见的硅/碳复合结构，指将硅颗粒嵌入到碳基质中形成二次颗粒，依靠导电碳介质来提高材料的结构稳定性和电极的电活性，其中导电碳基质可以是无定形碳、石墨，也可以是近几年研究非常广泛的拥有优异电导率和柔韧性的石墨烯。不同的碳基质复合材料所表现出的电化学性能也不同。如下表，不同碳基质的复合材料具有不同的性能

不同碳基质的硅/碳复合材料电化学性能

碳基质	无定形碳	石墨	石墨烯
首次嵌锂容量	2000mAh/g	2650mAh/g	约 2200mAh/g
循环性能	100 次循环后 无衰减	100 次循环后 保持 1900mAh/g	100 次循环后 保持 1153mAh/g

3.掺杂型复合材料

掺杂型复合材料包括硅/碳纳米管复合材料和三元硅/碳复合材料。

（1）硅/碳纳米管复合材料

具有特殊形貌结构特征的钉扎型结构的碳纳米管（Si/CNTs）复合材料得到越来越多的关注。这是因为 CNTs 起到了很好的连接作用，这种连接结构能对硅颗粒起到很好的导电作用，而且 CNTs 导电性可以促进电荷输送，灵活性和机械强度可以适应循环过程中活性电极材料的体积变化等。

目前，合成的 Si/CNTs 复合材料展现了良好的循环稳定性和倍率性能，在这方面，Si/CNTs 纳米复合材料制备主要是通过将硅沉积到 CNTs 的表面或者 CNTs 薄膜的表面，再就是在硅纳米颗粒表面直接生长 CNTs，这几种主要复合类型都有着优良的电化学性能。

（2）三元硅/碳复合材料

目前，研究最多、最早的三元硅碳复合体系是硅/无定型碳/石墨，主要利用球磨和高温热解的方法相结合制备。进一步将硅改性为多孔结构的硅材料，制备得到多孔硅/石墨/无定型碳三元复合材料的化学性能可以得到很好的提升 ，这得益于多孔硅上的纳米孔洞抑制了

其体积的膨胀，石墨又有效的提高了硅颗粒的分散度，同时无定型碳又能很好的起到粘结剂的作用。

含有金属或者金属氧化物的三元硅碳复合材料也是近年来研究的一个主要方向，其中的金属离子可以进一步提高负极材料的导电性能，而且复合制备简单，充放电容量高。

4.其它

刘柏男及其团队采用超高容量的中试硅碳基样品，研制了一款能量密度为 374Wh/kg 的软包锂离子电池。同时采用低容量的中试硅碳基样品，富锂相材料作为正极，在-43℃下容量保持率仍有 73%。使用自行搭建的小型软包组装系统，以纳米硅碳材料为负极，商用钴酸锂材料为正极的 1Ah 软包锂离子电池的质量能量密度为 201.2Wh/kg，体积能量密度为 510.4Wh/L，100 周电池膨胀 6%，300 周循环容量保持率为 85% (图 5)。

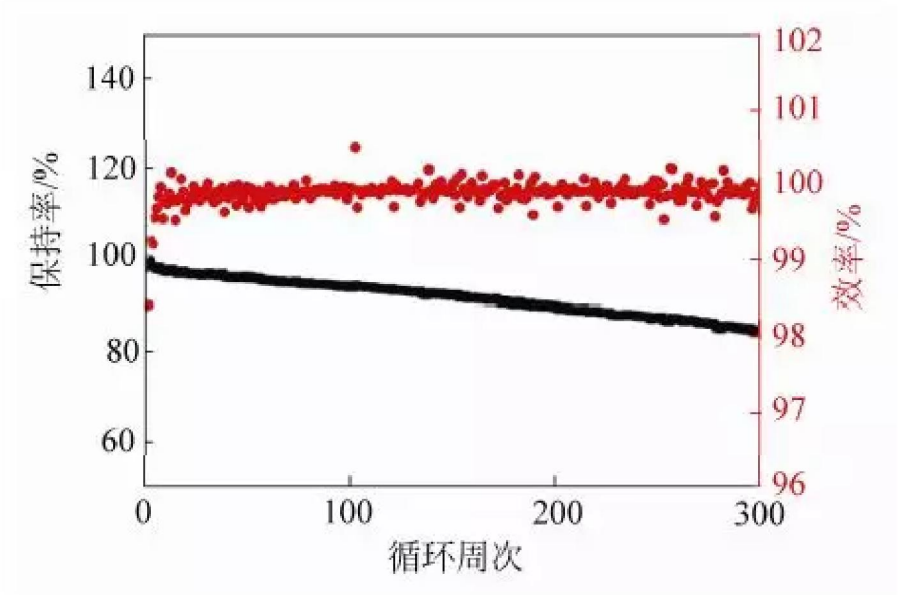


图 5　400mAh/g 纳米硅碳材料的全电池循环性能

展望

总的来说，关于硅碳负极材料的研究大多向着更高能量密度、更大倍率充放电性能、稳定的循环性能和更好的安全性能等方面发展，开发大规模制备低成本、性能稳定的硅碳复合材料；少量应用于生产的基本采用了表面包覆改性等处理方法，来改善材料的加工性能、增加与电解液的相容性、减少不可逆容量提高首次充放电效率；在改善倍率和循环性能方面的研究多集中在将材料纳米化，对其进行掺杂、改性，或用喷雾干燥成球等来增强电子、离子

传导。提高材料导电性能和循环稳定性能。另外，进行碳硅复合材料嵌脱锂的机理研究，探寻与硅碳材料性能更匹配的粘结剂和电解液也是研究的热点方向。

参考文献

[1] 刘柏男, 徐泉, 褚赓,等. 锂离子电池高容量硅碳负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(4):417-421.

[2] 米宏伟, 吴双泉, 朱培洋,等. 锂离子电池硅-碳负极材料的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(17):23-27.

[3] 张瑛洁, 刘洪兵. 化学气相沉积法制备 Si/C 复合负极材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, v.34(S1):7-11.

[4] 叶涛, 单秉福, 王丽琼. 锂离子电池硅碳复合负极材料的现状与发展趋势[J]. 电源技术应用, 2015(10):4-6.

不懂锂离子电池负极材料力学行为？快收藏！

来源：新能源前线　　发布时间：2017-03-01

人们永远追求更高的目标，想要容量更高的锂离子电池负极材料，传统的石墨已经不能满足人们的需求。

其他可选锂离子电池负极材料如硅、锗、锡容量十分可观(图 1)。

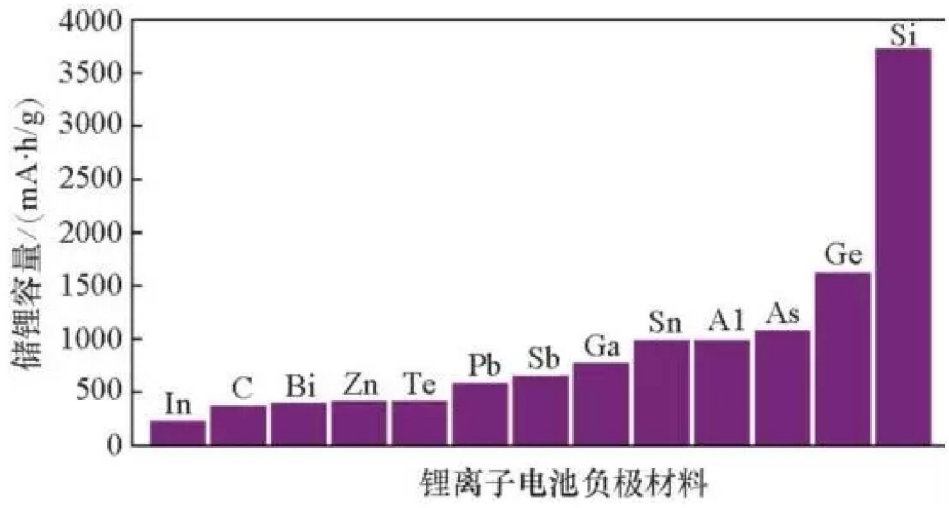


图 1 可选锂离子电池负极材料的储锂容量

然而这一类合金化的负极材料体积膨胀巨大，往往导致不同锂化程度区域变形不协调，致使裂纹产生、电极整体结构碎裂及电池寿命衰减。如图 2 为硅负极的例子。

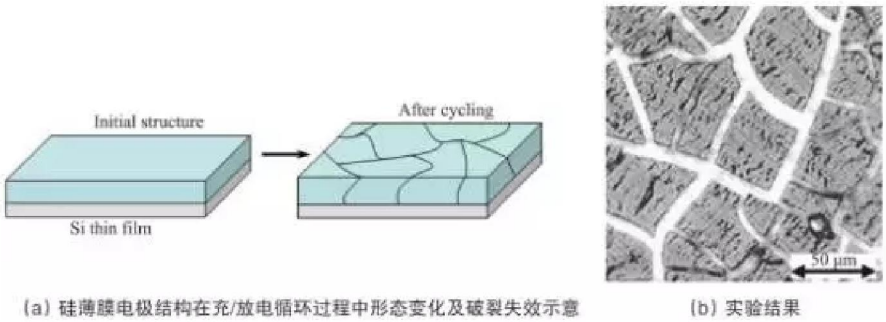


图 2 硅薄膜电极结构在充/放电循环过程中形态变化及破裂失效的示意和实验结果

通过构建纳米结构有利于应变的松弛并有效提高电池功率，例如图 3 的硅纳米线。

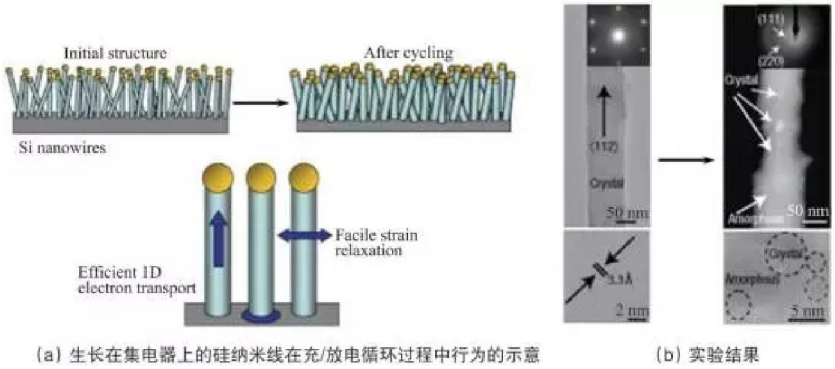


图 3 生长在集电器上的硅纳米线在充/放电循环过程中行为的示意和实验结果

然而，即使电极材料采用纳米结构也无法完全克服膨胀带来的容量衰减。因此，很有必要深入研究高容量电极材料在充/放电过程中的变形和破坏机理。

1 实验研究

1.1 透射电子显微镜实时研究

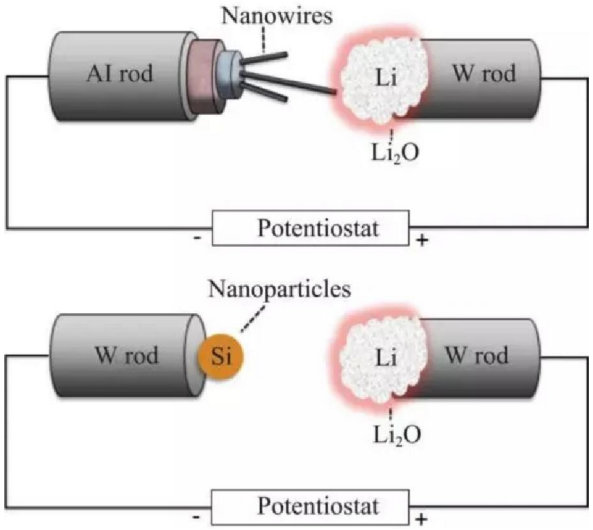


图 4 在高倍透射电子显微镜的实时实验平台中，由不同纳米线或纳米颗粒和固态块状金属锂

设计了一种基于高倍透射电子显微镜的实时实验平台(in-situ TEM)可对电极材料在充/放电过程中的变形、相变及裂纹的产生和扩展进行实时观察和记录(图 4)。

基于 in-situ TEM，发现晶体硅纳米结构的锂化过程是通过锂浓度突变的锂化界面(ACI)向结构内部的不断推进而实现的。

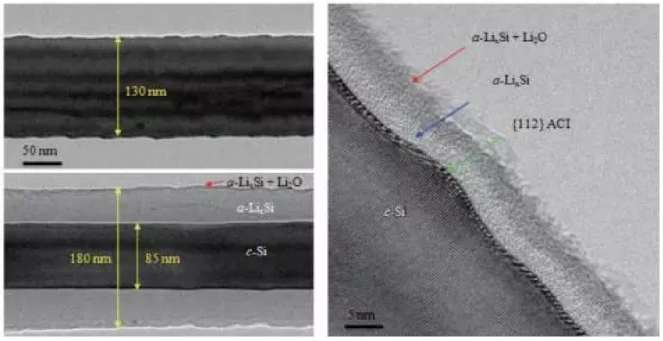


图 5 高倍透射电子显微镜实时实验中观测到的〈112〉硅纳米线充电过程

同时，晶体硅的锂化速率高度依赖于其晶体取向，不同取向的晶体硅结构在锂嵌入后不仅会呈现出各向异性的变形，而且会导致依赖于晶体取向、尺寸的断裂模式。如纳米线在充电之后，其横截面的变形、裂纹的起裂位置高度依赖于纳米线的取向(图 6)。

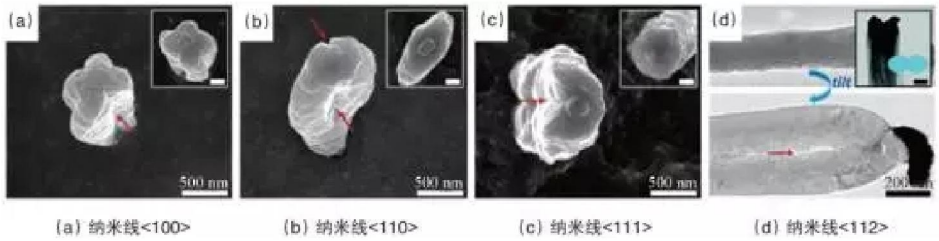


图 6 不同晶体取向的硅纳米线在充电之后各向异性的变形和断裂模式

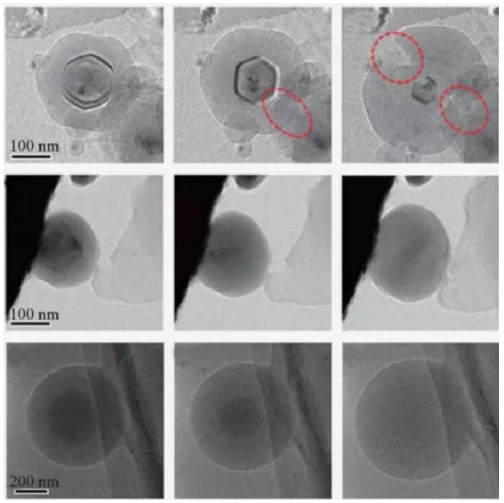


图 7 由充电引起的晶体硅纳米颗粒的各向异性的体积膨胀和破裂，对比于晶体锗纳米颗粒和非晶体硅纳米颗粒的几乎各向同性的、稳定的体积变形

1.2 其他实验方法研究

除透射电子显微镜之外，透射 X 光显微镜、扫描式电子显微镜、原子力显微镜、纳米压痕等材料观测和表征技术也被广泛应用于电极材料的研究中，从各个角度研究硅的充/放电行为。如基于纳米压痕的研究显示，随着锂化程度的升高，锂化产物的断裂韧性先降低后升高，并在 Li∶Si=0.31 时取得最小值;而当锂硅的比例 Li∶Si 超过 1.5 时，断裂模式从脆性断裂转变为韧性断裂。

2 数值模拟研究

晶体硅纳米线及纳米颗粒的锂化过程是通过原子级突变的锂化界面不断向前推进而实现的。图 8 是一个将锂化界面上的化学反应作为扩散问题考虑的模型，研究球形颗粒在锂化过程中应力的演变：位于颗粒表面附近的一点 A，随着锂化界面不断的向内推进，其圆周方向的应力将经受由拉到压再到拉的转变。这样，点 A 经受的高水平的拉应力将会导致裂纹在颗粒表面的产生。

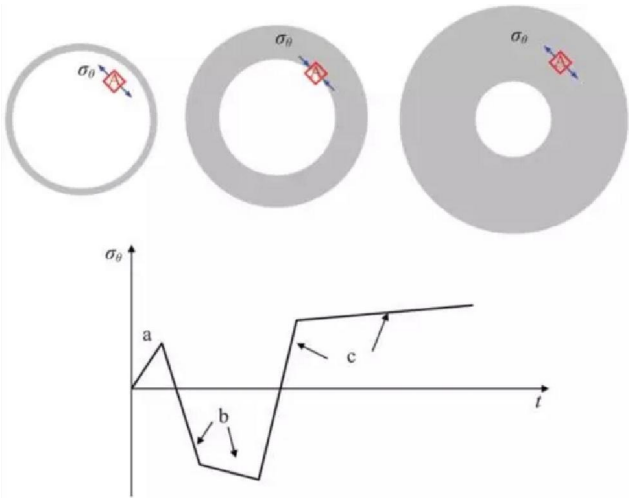


图 8 球形颗粒圆周方向的应力随着锂化界面向颗粒内部不断推进时的演变

晶体硅的锂化过程具有以下重要特点：突变的锂化界面、依赖于晶体取向的膨胀及锂化引起的塑性大变形。图 9 是模拟了不同取向的晶体硅纳米线锂化过程的模型，证实了锂化

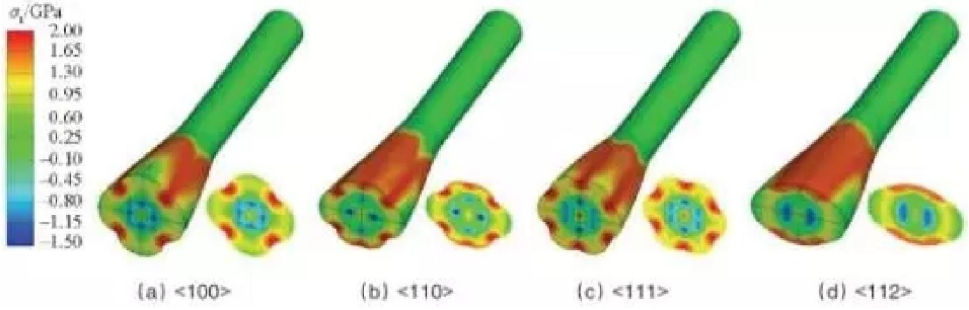


图 9 最大主应力在部分锂化后的不同晶体硅纳米线中的分布

界面上化学反应的方向性决定了晶体硅纳米结构在锂化后各向异性的变形模式。同时，应力分析表明，在锂化过程中，纳米线的表面将经受高水平的拉应力。

由于锂化界面上化学反应的方向性，〈111〉硅纳米线横截面的锂化界面呈现六边形(图 10 a1);而方向性弱的锗纳米线和非晶体硅则呈现圆形(图 10b1、c1)。圆形更有效缓解应力集中，增强抗破裂能力(图 10 b2、c2)。同时，非晶体硅分 2 阶段的锂化模式使其在相同锂化程度下应力水平最低(图 10 c2)，因而具有更大的断裂临界尺寸和更高的结构稳定性。此外，锂化过程中在锂化界面附近产生的压应力将导致锂化迟滞效应的产生。

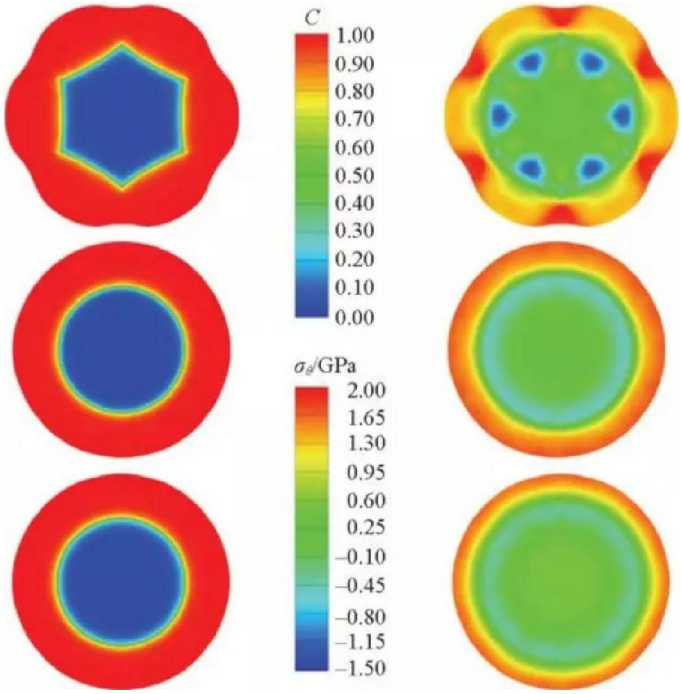


图 10 锂浓度 c(a1，b1，c1)和周向应力(a2，b2，c2)在部分锂化后纳米线横截面上的分布

对于锗、镓放电过程中内部多孔结构的产生和演变，宜采用相场法模拟。图 11 为用相场法模拟镓纳米液滴放电过程中单一孔洞的产生和生长。在放电过程中，孔洞在镓纳米颗粒与参照电极相接触的位置产生，并随着锂的脱嵌而不断生长。由于放电后的金属镓为液态，其表面能使得所产生的单一孔洞在三维空间呈现近似球状。

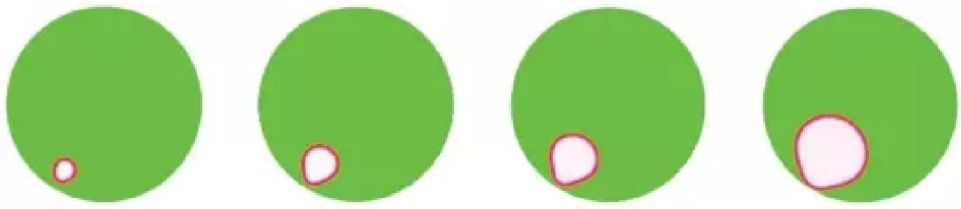


图 11 镓纳米液滴放电过程中孔洞的产生和生长的相场法模拟

3 结论

通过设计实验和建立数值模型，高容量电极材料充放电过程中的变形和破坏机理研究取得了突破性进展。基于这些新认识，有望设计多种新的电极结构去缓解电极材料在电化学循环过程中由体积不断膨胀/收缩引起的衰退和失效问题。此外，这些实验和数值方法也适用于正极材料和钠离子电池材料的研究。

【硅基负极最新进展】

硅烯会是下一代硅负极材料？

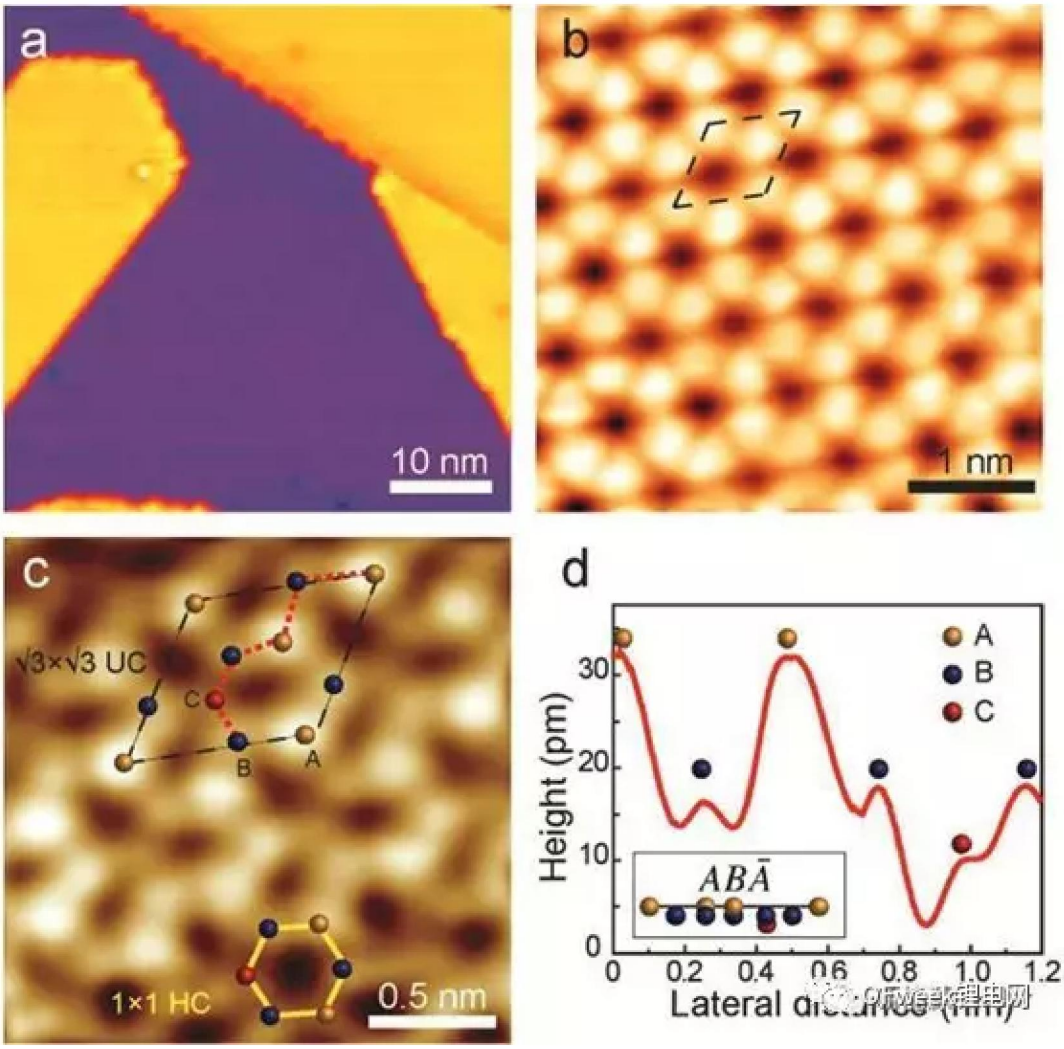
来源：OFweek 锂电网　　**发布时间：**2017-03-31

导读： 随着锂离子电池技术的不断发展，各种新技术、新材料层出不穷，碳纳米管(CNT)，纳米碳纤维(CNF)等材料纷纷应用在锂离子电池上，用以改善锂离子电池的性能。那么我们再带大家了解一种新材料——硅烯。

随着锂离子电池技术的不断发展，各种新技术、新材料层出不穷，碳纳米管(CNT)，纳米碳纤维(CNF)等材料纷纷应用在锂离子电池上，用以改善锂离子电池的性能。最近石墨烯材料更让锂离子电池成为舆论的焦点，虽然最终都证明这些顶着石墨烯名头的锂离子电池只不过是各路媒体炒作，但也使人们开始关注新兴材料在锂离子电池上应用的可能性。那么我们再带大家了解一种新材料——硅烯。

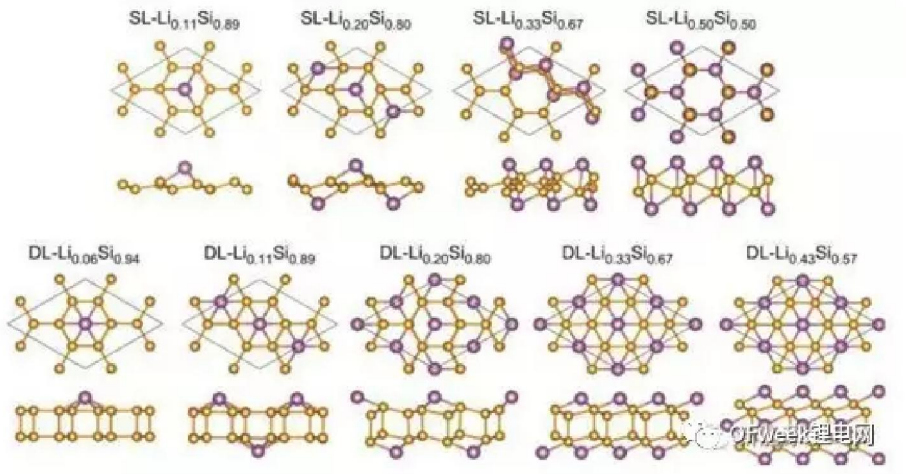
所谓硅烯是由单层 Si 原子组成的纳米片，具有与石墨烯类似的结构，与石墨烯不同的是该材料可以直接用作锂离子电池的负极材料，而不仅仅是作为添加剂，目前该项研究成果由伍伦贡大学的 Jincheng Zhuang 等人联合发表在了最新一期的《Advanced Material》杂志上。硅烯材料由于其独特的二维结构使得其能够为 Li^+迁移提供足够的空间和通道，从而抑制了嵌锂/脱锂过程中硅烯材料的形变。Jincheng Zhuang 的研究显示，硅烯作为锂离子电池负极材料时比容量可达 954mAh/g，虽然不如晶体 Si 材料，但是仍然远远的高于传统的石墨材料(372mAh/g)，硅烯材料层之间较大的空间，较高的吸附能和较低的 Li^+扩散壁垒，都使得硅烯成为高比能、长寿命锂离子电池理想的负极材料。

实验中 Jincheng Zhuang 采用的分子束外延法(MBE)和固相反应法合成了硅烯材料，详细的合成过程我们就不做介绍了，感兴趣的朋友可以索要原文进行查看。下图是 Jincheng Zhuang 合成的硅烯材料的 STM 图像，从图上我们可以看到蜂窝状的硅烯材料呈现出′结构，在这种结构模式中，6 个 Si 原子并不处在同一个平面上，其中两个原子向上弯曲，一个原子向下弯曲，呈现 ABA——结构。同时在′结构中的无质量载流子也能够极大的提高硅烯材料的导电性，从而克服了长期以来困扰 Si 负极材料导电性不好的难题，Si 烯的采用可以极大的提高硅负极电池大电流充放电的能力。

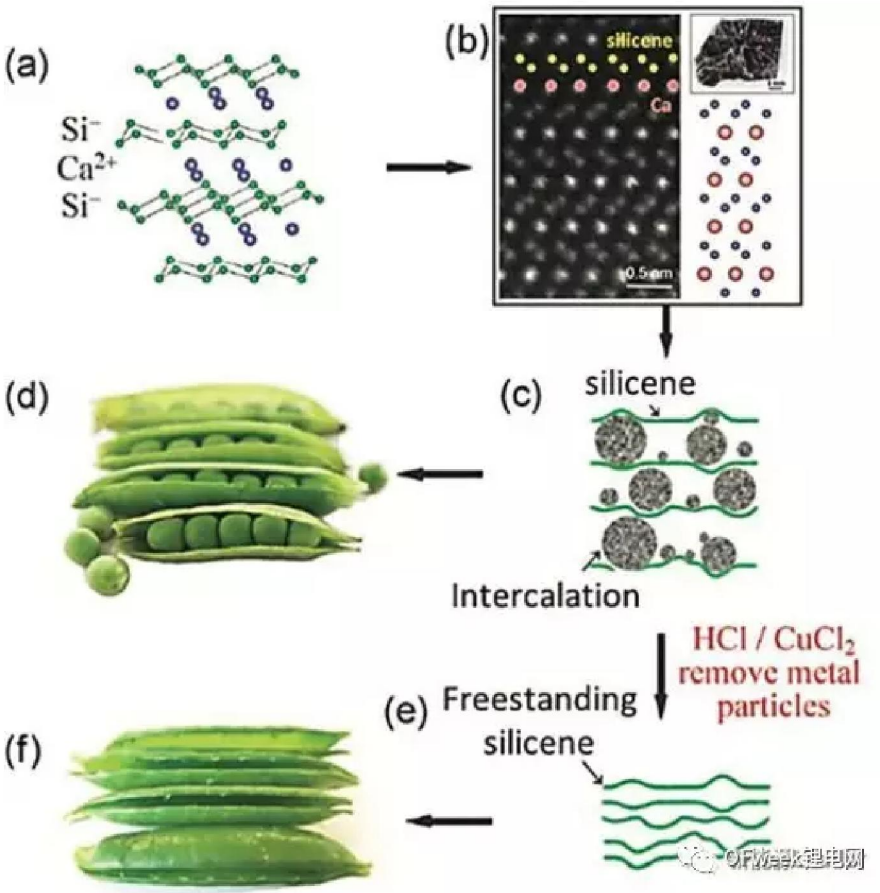


在硅烯材料的稳定性研究中发现，不同于单层硅烯材料，多层硅烯材料，无论是在纯氧气还是空气中都十分稳定，不易与氧气发生反应。多层硅烯材料具有较大的比表面积可以显著的降低 Li 扩散的距离，层间较大的空间也能够很好的缓冲嵌锂过程造成的体积变化，因此是一种非常理想的负极材料。

硅烯材料的嵌锂特性在合成硅烯之前就已经通过软件进行了模拟，模拟结果如下图所示，Li 原子悬浮于 Si 原子的上方，周围有三个距离最近的 Si 原子与其结合，随着嵌锂的数量的增加，Li 原子嵌入位置稍有偏移，最右侧的 $Li_{0.5}Si_{0.5}$ 则被当作是硅烯材料的完全嵌锂状态。理论分析表明，硅烯材料的理论比容量在 954mAh/g 左右，完全嵌锂体积膨胀不超过 25%，并且 Li^{+}在硅烯内部的扩散能量壁垒很小，这些特性都使得硅烯材料成为一种合适锂离子电池负极材料。



多层硅烯的合成方法如下图所示，Jincheng Zhuang 采用局部反应法合成了三种多层硅烯材料，分别是完全氧化硅烯、部分氧化硅烯和非氧化硅烯，其中非氧化硅烯材料在做为锂离子电池负极材料时展现出了最好的库伦效率和循环性能。同时硅烯材料良好的导电性和较低的 Li^+扩散能量壁垒使得硅烯材料展现出了优异的倍率性能。由于目前局部反应法制备的硅烯材料含有少量的氧原子，因此还可以通过进一步提高硅烯材料的纯度来改善硅烯材料的循环性能。



硅烯材料是近年来新兴的一种二维材料，相比于传统的晶体 Si，硅烯材料具有许多独有的属性，例如良好的导电性，以及嵌锂时较小的体积膨胀，都使得硅烯材料成为一种非常具有潜力的锂离子电池负极材料。随着硅烯材料研究的不断深入，又将开辟锂离子电池负极材料市场的一片蓝海。

多功能双壳硅碳材料，点亮 LIBs

来源：能源学人　　发布时间：2017-03-26

众所周知，硅材料以理论比容量极高而著称，人们对硅材料的研究也一直不断，希望它能取代碳材料成为下一代锂离子电池负极材料。目前，Si 负极的研究重点主要在于如何有效地控制 Si 的体积变化并保持 SEI 膜的稳定性。因为充放电过程中体积变化会导致材料结构损坏，进而大大降低电池的使用寿命；SEI 膜的反复形成和破坏导致 Li^+和电解质的消耗，降低电极导电性，增加电阻，并延长 Li^+的传输路径。为了解决以上两个问题，近日中国科技大学余彦教授团队提出一种“双壳”的概念（DCS-Si），作为锂离子电池负极材料具有很好的电化学性能。该成果发表在 Adv. Mater. (IF=18.960)上。

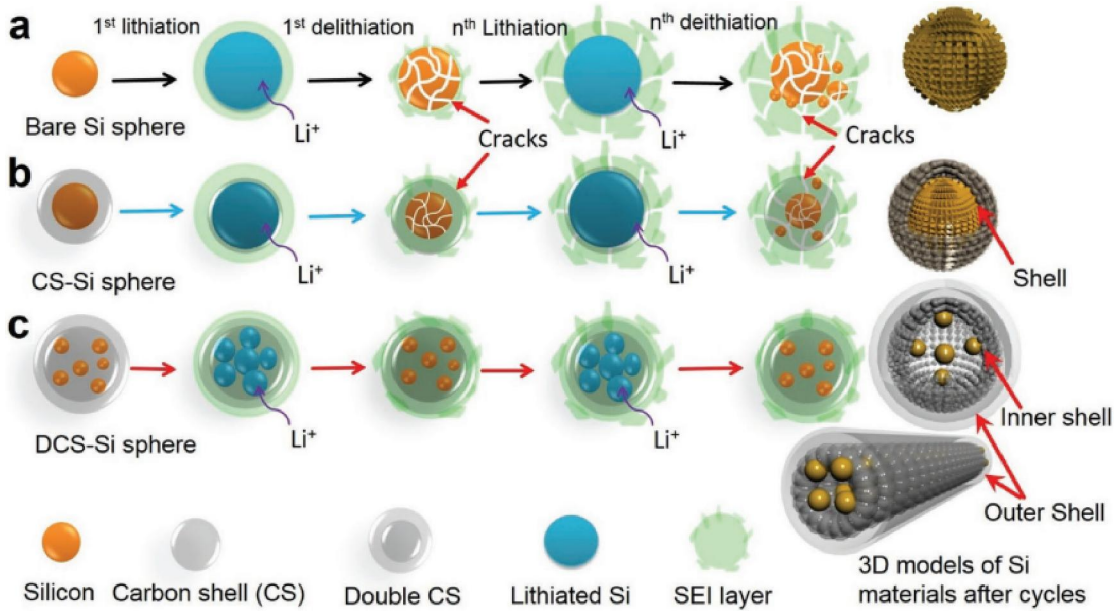


图 1. 多次循环后 Si 材料的形态演化示意图。a）带有第一次锂化后形成的 SEI 膜的裸露 Si 球体经历了巨大膨胀。b）具有有限内部空隙的碳涂覆的 Si 球体在循环期间经历相似的体积变化。c）具有足够内部空间双碳层包覆的 Si 纳米颗粒能够抵抗巨大的体积变化。

顾名思义，这种“双壳”是有两层碳包覆层，内碳壳提供内部空隙，有助于缓冲碳壳内 Si 纳米粒子较大的体积变化，而静态外壳有助于形成稳定的 SEI 膜。所以这个“双壳”具有封

装硅颗粒缓解体积变化和稳定 SEI 层的双重功能。最重要的是，这种结构保留了壳体空间以缓冲体积变化并减轻内部碳壳的机械应力。

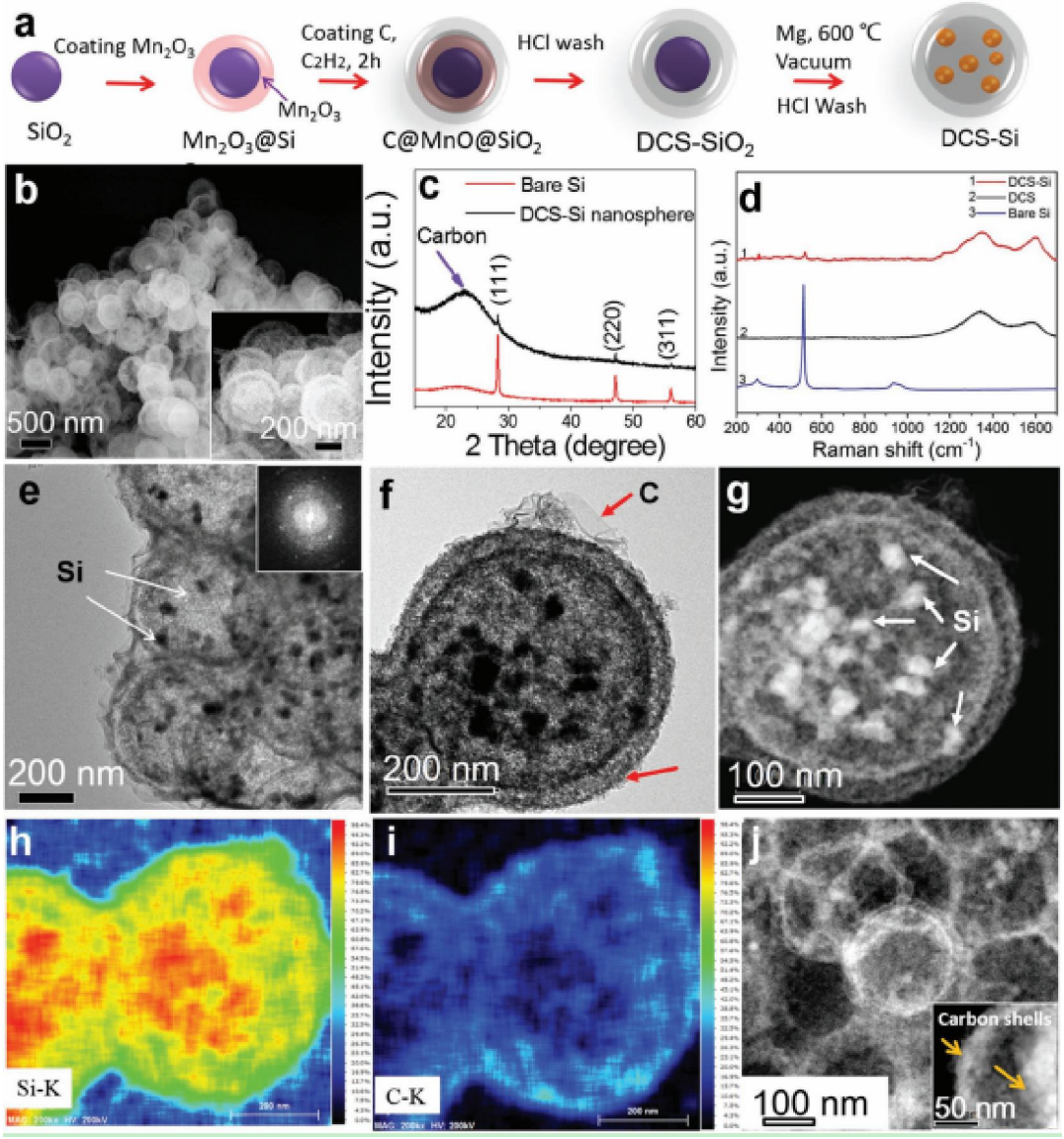


图 2. a）DCS-Si 纳米复合材料的制备示意图。b）DCS-Si 纳米球的 SEM 图像。c）裸 Si 和 DCS-Si 纳米球的 XRD 图。d）DCS-Si，DSC 和裸 Si 的拉曼光谱。e）和 f）具有快速傅里叶变换（FFT）图案的 DCS-Si 纳米球的 TEM 图像，g）DCS-Si 复合材料的 HAADF-STEM 图像。h）和 i）Si 和 C 的定量组分 EDS 元素色彩图。j）去除 Si 纳米颗粒后空心双壳碳球体的 HAADF-STEM 图像（插图显示了壳间空间）。

DCS-Si 作为锂离子电池负极材料时表现出了极好的电化学性能。DCS-Si 电极在 1000 次循环后的容量保持率为 75.2%，平均每周的容量衰减率为 0.045%。此外，在倍率性能测试中，DCS-Si 电极在 0.5C、1C、2C、5C 和 10C 下的比容量分别高达 1558、1298、968、681 和 367mAh/g。为了验证在 LIB 中的实用性，将 DCS-Si 作为负极活性物质，选取

$LiNi_{0.45}Co_{0.1}Mn_{1.45}O_4$（LiNCM）作为正极活性物质制备成全电池，同样表现出良好的电化学性能。

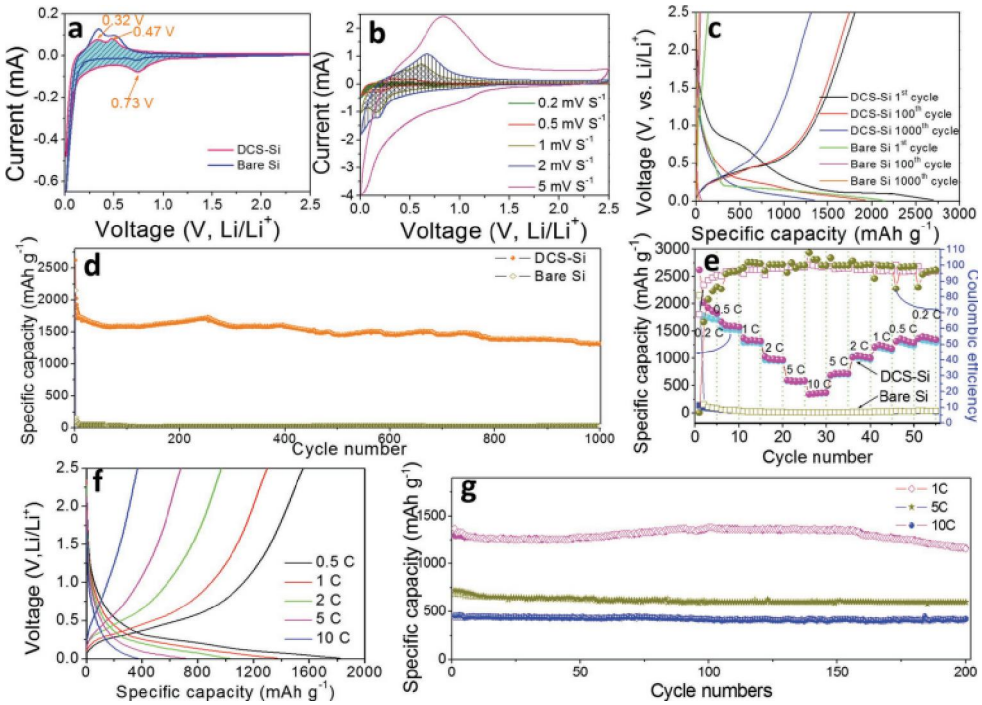


图 3. a）在第一个周期中裸 Si 和 DCS-Si 电极的 CV 曲线。b）DCS-Si 电极在 0.2-5mV/S 不同扫描速率下的 CV 曲线。c）以 0.2C 的电流在不同的周期对裸 Si 和 DCS-Si 进行充电/放电。d）在 1000 个循环中裸 Si 和 DCS-Si 电极的循环性能。e）裸 Si 和 DCS-Si 电极的倍率性能和相应的库仑效率。f）不同电流下 DCS-Si 电极的充电/放电特性。g）DCS-Si 电极分别在 1C、5C 和 10C 下的循环性能。

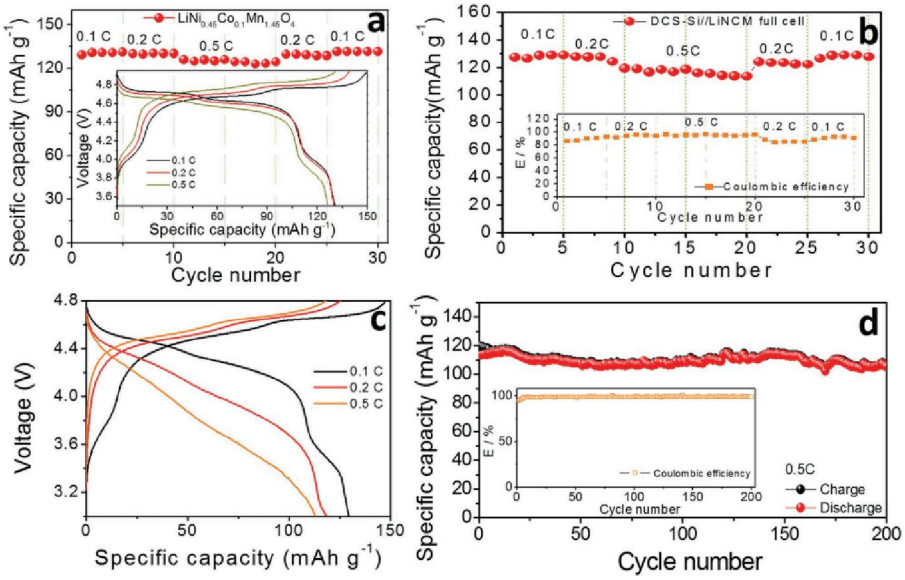


图 4. a）$LiNi_{0.45}Co_{0.1}Mn_{1.45}O_4$（LiNCM）正极的容量和充放电特性。b）全电池的倍率性能以及相应的库仑效率（插图）。c）以不同电流密度(0.1-0.5C)的 DCS-Si//LiNCM 全电池的充电/放电特性。d）DCS-Si//LiNCM 全电池在 0.5C 下循环性能为 200 次，相应的库仑效率为插图。

作者对于这种良好的电化学性能给出了解释：

- DCS 大的内部空隙提供了微细的空间，允许 Si 颗粒的体积变化。
- 微小 Si 纳米颗粒随机分布在具有多点物理接触的内部碳壳中，大大增加 Si 纳米粒子的导电性，并将 Li^+的扩散长度减小到纳米尺度。
- 灵活的壳体间隔可以有效缓冲 Si 纳米粒子的周期性体积变化。
- 静态外壳有助于形成稳定的 SEI 膜。
- DCS 的多孔碳壁有助于离子快速扩散和增加 DCS-Si 电极中 Li^+的移动速率。
- 随着锂离子电池和钠离子电池的普及，由于可以缓冲体积变化，增强电导率和控制 SEI 膜的生长，“双壳”概念可用于修饰其他电极材料。

实验方法

SiO_2 纳米球的制备：使用乙醇(99%)，NH_4·OH(32%)和四乙氧基硅烷(TEOS)作为原料，采用“Stöber”法制备单分散 SiO_2 纳米球。具体来说，将乙醇(20mL)和 NH_4·OH(32%，20mL)水溶液在强烈搅拌下混合 15 分钟，然后滴加 TEOS(3mL)，并在室温下进一步搅拌 6 小时。然后将悬浮液用乙醇和水洗涤数次，并在 80℃真空干燥过夜。得到平均直径为 350nm 的单分散 SiO_2 纳米球。

SiO_2 纳米纤维的制备：通过软模板法制备 SiO_2 纳米纤维。通常将 F127(0.123g)、CTAB(0.255g)、H_2O(26.6mL)和 HCl(1.6mL 35.5%)混合并搅拌 5 分钟，然后加入 2mL TEOS 并搅拌 10s。使混合物在室温下静置 24 小时。最后，将 SiO_2 纳米纤维用乙醇和 H_2O 洗涤数次并干燥。

双壳 DCS-Si 纳米复合材料的制备：将得到的 SiO_2 纳米球或纳米纤维(0.3g)分散在 100mL 去离子水中，与 $Mn(NO_3)_2$·$2H_2O$ (3.18g)和尿素(0.8g)混合，然后超声处理 30 分钟。接着将溶液在 90℃下回流 24 小时，在 80℃下干燥过夜。相应的化学反应方程如下：

$$Mn(NO_3)_2 + CH_4N_2O + 3H_2O \xrightarrow{\Delta} Mn(OH)_2 + CO_2 + 2NH_4NO_3$$

$$Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta} Mn_2O_3 + 2H_2O$$

将得到具有 Mn_2O_3 涂层的 SiO_2 纳米复合材料在 650℃下的 Ar 中以 2℃/min 的升温速率处理。将乙炔（5%Ar）以 200sccm 的流速引入 2 小时，然后冷却。将碳涂覆的产物用 1M HCl 溶液洗涤以除去模板。为了避免副反应，首先将碳涂覆的 SiO_2 复合材料与 NaCl（作为熔融盐，重量比为 1:10）混合。在 SiO_2 坩埚的两侧分别放置少量的 Mg 粉末（质量比 SiO_2:Mg = 1:0.9）。将混合物在 650℃的石英管中真空中退火 6 小时。通过 1M HCl 溶液除去 MgO 和

其他杂质后，即可得到双碳壳 Si 纳米复合材料。为了比较，通过在商业 Si 颗粒上以重量比 2:1 (SiC)聚合多巴胺盐酸盐，然后在 750℃碳化 4 小时制备碳包覆的 Si 纳米颗粒。

Shuangqiang Chen, Laifa Shen, Peter A. van Aken, Joachim Maier, *Yan Yu*; Dual-Functionalized Double Carbon Shells Coated Silicon Nanoparticles for High Performance Lithium-Ion Batteries; Adv. Mater. (2017); DOI:10.1002/adma.201605650

复合集流体大幅度提高硅碳负极稳定性

来源：能源学人　　发布时间：2017-03-06

日本国家先进工业科学技术研究所（AIST）Riki Kataoka 等人在国际电源杂志 J. Power Sources 上发文，谈及了一种用于硅基负极的高强度 Cu/Ni 复合集流体。当其作为纳米 Si 的集流体后，可以抑制 Si 脱/嵌锂时产生的巨大体积膨胀，40 个循环后，Si 负极还可有 76%容量保持率。作为比较，采用普通铜箔为集流体的硅电极，10 个循环之后就已经只有不到 70%的容量保持率。**[1]**

以往解决硅循环不稳定的方法有：

1. 限制嵌锂量；
2. 制备复合材料，例如用碳层抑制硅体积膨胀；
3. 使用大量粘结剂；
4. 使用电解液添加剂；
5. 集流体表面形貌或者结构改性；
6. 制备纳米级的 Si 颗粒。

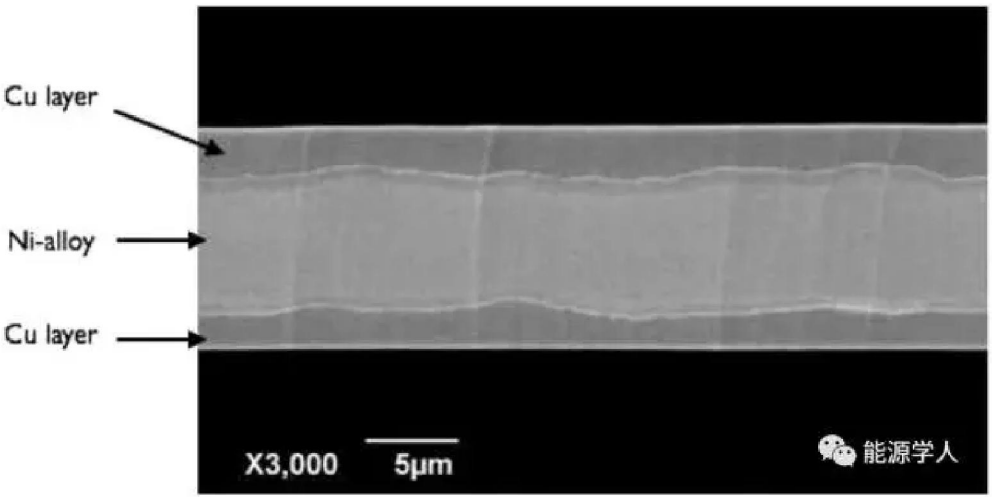


图 1.复合集流体的断面 SEM 图

如图 1 所示，7μm 厚的 Ni 层两端被 2-3μm 厚的 Cu 包裹，形成了楔形的改性集流体。Ni 层和 Cu 层之间是固相界面。表 1 对比了复合集流体、Cu 集流体以及 Ni 合金的厚度（t）、抗拉强度（σTS）以及电阻率（ρ）。结果表明，300℃热处理 10h 后，复合集流体的抗拉强度仍能保持 90%，而纯铜集流体仅能保持不到 25%。这是因为 Cu 的软化点温度低于 300℃，Ni 的软化点温度高于 600℃。另外通过电化学耐腐蚀性测试发现，复合集流体的耐腐性要优于 Cu 集流体。

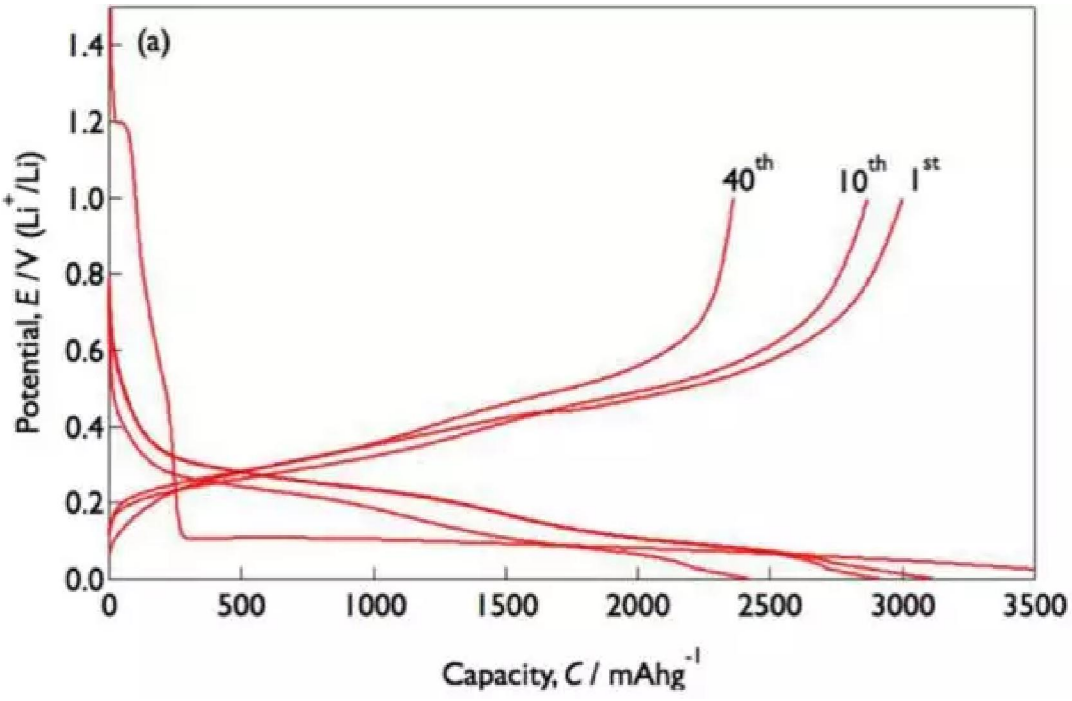
表 1. 复合集流体、Cu 集流体以及 Ni 合金的厚度（t）、抗拉强度（σTS）以及电阻率（ρ）

	$t/\mu m$	σ_{TS}/MPa		$\rho/10^{-8}\Omega$ m
		(a)	(b)	
Clad foil	12	920	830	4.3
Cu foil	16	430	100	1.8
Ni-alloy	100	1250	1270	25

能源学人

一、复合集流体和 Cu 集流体用于纳米 Si 负极

作者使用复合集流体组装了纳米硅扣式半电池。测试结果表明：在 500mAh/g 的电流密度和 0-1.0V 的电压范围条件下，纳米硅首次充电比容量高达 3000mAh/g，40 个循环之后，容量保持在 2300mAh/g。作为对比，作者也用铜箔作为集流体进行同样的测试。结果发现，纳米硅首次容量低于 3000mAh/g，只发挥到~2800mAh/g，而且 17 个循环之后，材料容量就已经衰减到了 2100mAh/g。



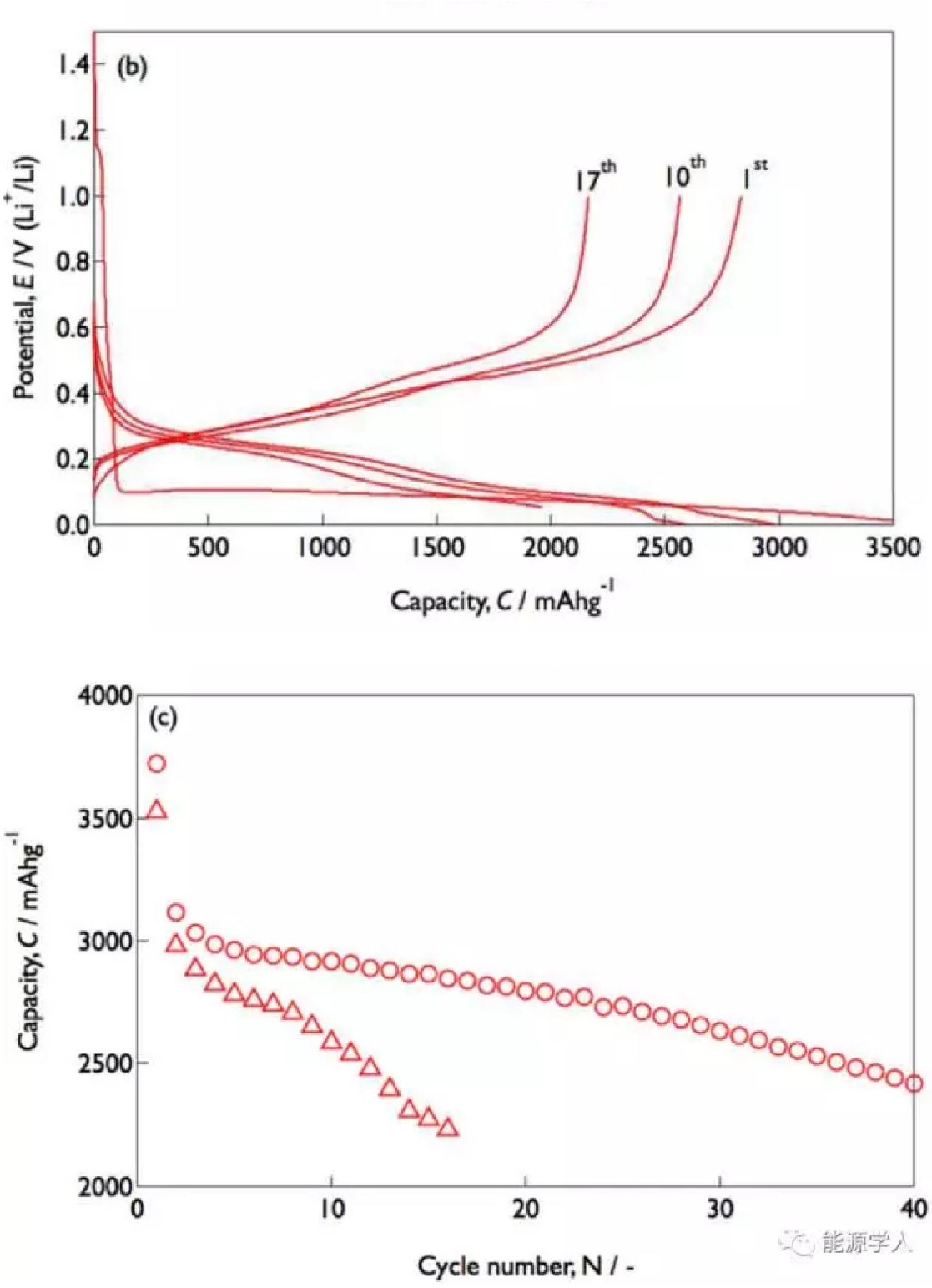


图 2.纳米硅用复合集流体(a)和 Cu 集流体的电压容量曲线(a-b)以及二者的循环性能曲线(c)

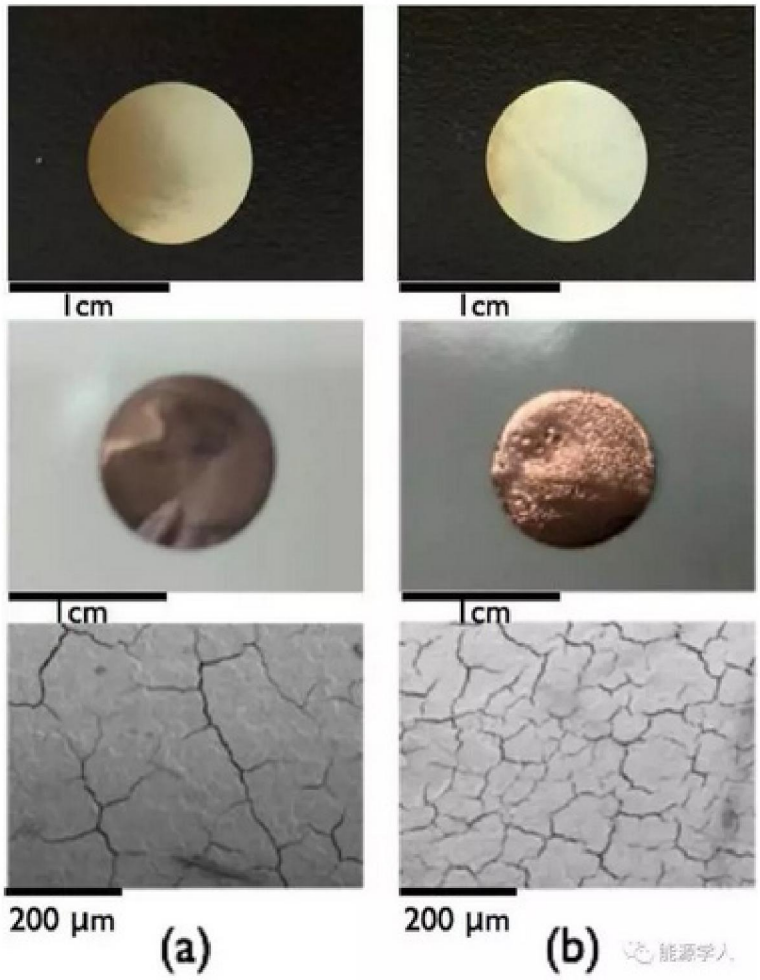


图 3.循环 15 次后，Clad-Si(a)和 Cu-Si(b)电极的集流体循环前、循环后的数码图片以及两电极的表面 SEM 图。

随后，作者拆开了使用复合集流体（Clad-Si）和 Cu 集流体（Cu-Si）的两种电池（循环 15 次后）。SEM（型号，NB-5000，日本日立 Hitachi）表征结果发明，Cu-Si 电极表面产生了明显的褶皱，而且水平方向开裂非常严重，而这一情况在 Clad-Si 电极上表现的则没有那么明显，这说明使用抗拉强度高的集流体更能够提高电极结构稳定性。另外，相比于 Cu-Si 电极，Clad-Si 电极在垂直方向上发生了比较大的肿胀。但 Clad-Si 电极电性能比较好，说明电极垂直方向的形变对于电化学性能影响程度低于水平方向。

过度的提高负极材料的比容量并非是最佳选择，合适的容量水平应该在 1000mAh/g 左右。作者同时限制了两个条件：一是每次限制充电容量达到 1000mAh/g 时停止充电，然后放电，这样组成一个充放电循环；二是电压范围为 0-1.0V。一旦不能同时满足这两个条件，则认为电极已经失效。测试发现，Cu-Si 电极循环寿命仅为 300 次，而 Clad-Si 电极寿命为 460 次（图 4）。

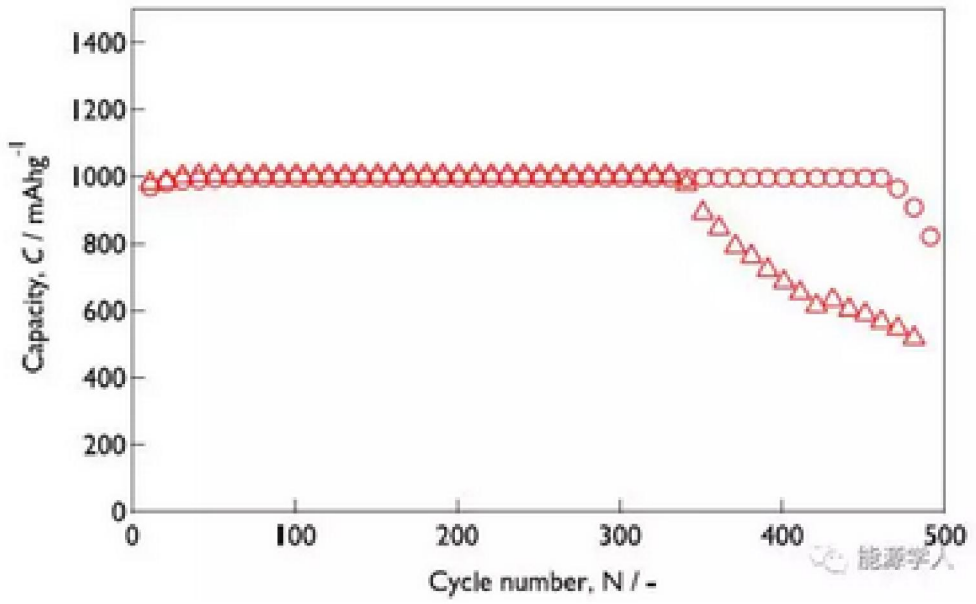


图 4. 限制两个条件：一是每次限制充电容量达到 1000mAh/g 时停止充电，然后放电；二是电压范围为 0-1.0V 以比较 Clad-Si 电极和 Cu-Si 电极的循环稳定性，其中电流密度为 1A/g。

二、复合集流体和 Cu 集流体用于纳米 SiO 负极

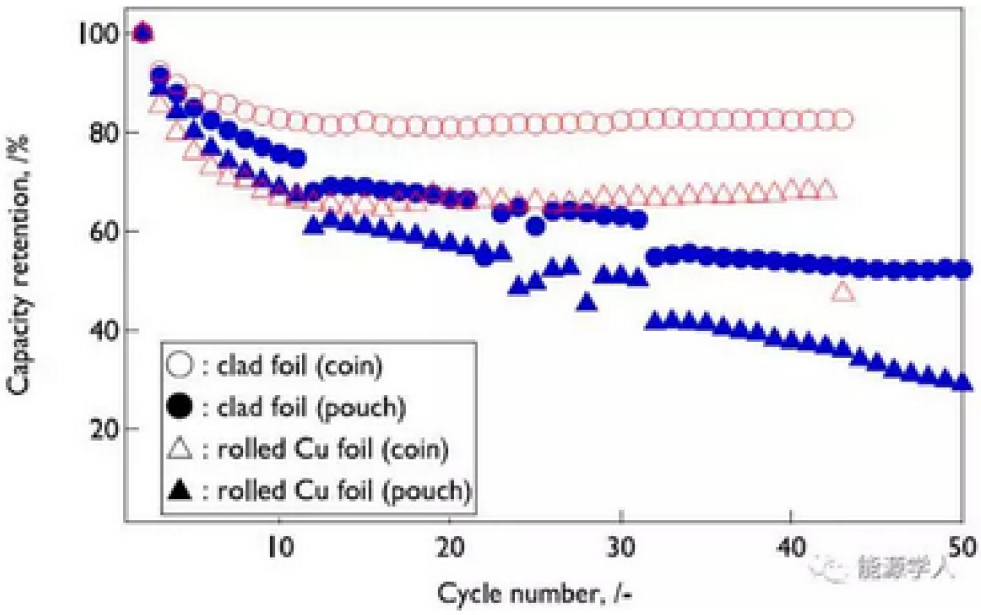


图 5.采用复合集流体以及 Cu 集流体 SiO 电极的循环性能图。

利用 SiO 作为活性物质和聚酰亚胺作为粘结剂可以取得不错的结果（$4SiO+4Li^{+}+4e^{-}=3Si+Li_4SiO_4$，SiO 理论容量 1700mAh/g）。对于采用复合集流体的 SiO（Clad-SiO）而言，无论是在扣式半电池体系还是软包半电池体系，其电化学性能都非常稳定。拆开软包电池后发现，Clad-SiO 电极的铜箔同样褶皱很少，而 Cu-SiO 电极集流体变形非常严重。SEM 表征发现，Cu-SiO 电极表面开裂同样也是非常严重。

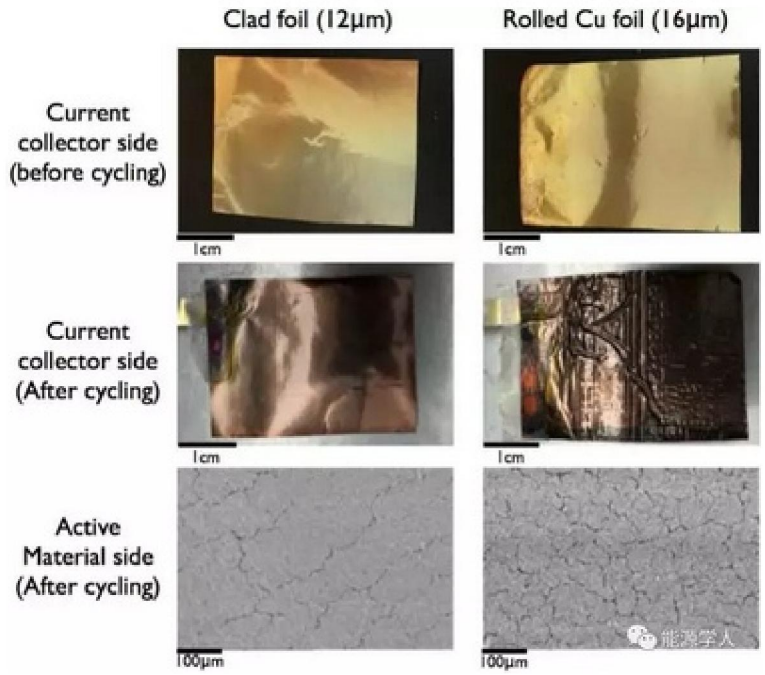


图 6. Clad-SiO 以及 Cu-SiO 电极从软包电池被剥离后的形貌。复合集流体和 Cu 集流体循环前后的数码照片以及 Clad-SiO 和 Cu-SiO 电极的表面 SEM 图。

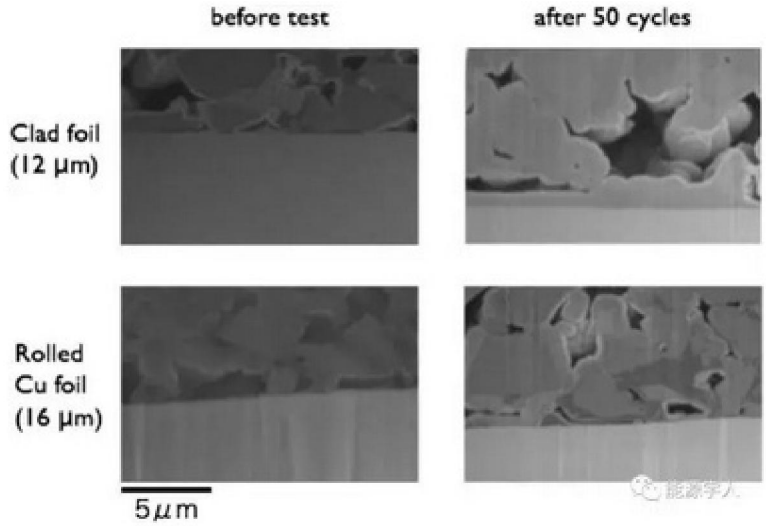


图 7. Clad-SiO 电极和 Cu-SiO 电极循环前后的纵向切割面 SEM 图。

作者观察了几处 Clad-SiO 电极和 Cu-SiO 电极的纵向切割面都发现，活性物质都未脱离集流体，说明容量衰减并非活性物质脱落造成。但由于 SEM 观察区域有限，这一结论还不能完全得到肯定。

三、复合集流体用于 $LiFePO_4$| SiO 全电池

作者随后利用复合集流体和 Cu 集流体组装了 $LiFePO_4$|SiO 全电池（分别简写为 Clad-f 和 Cu-f）来对比验证复合集流的优越性能。在 2.0-4.2V 的电压范围和 1100mA/(g-SiO)电流密度下，Cu-f 可逆容量不到 1000mAh/g，循环 600 次后容量开始衰减。700 次后，容量衰减

为第 10 圈容量的 70%。同样情况下，Clad-f 可逆容量为 1100mAh/g，循环 750 次后容量才开始略微衰减。800 次后，容量仍可保持到第 10 圈容量的 90%。在 5500mA/(g-SiO)高电流密度下，Clad-f 可逆容量为 800mAh/g，循环 800 次后容量为第 10 圈容量的 90%，而且集流体基本未产生褶皱。

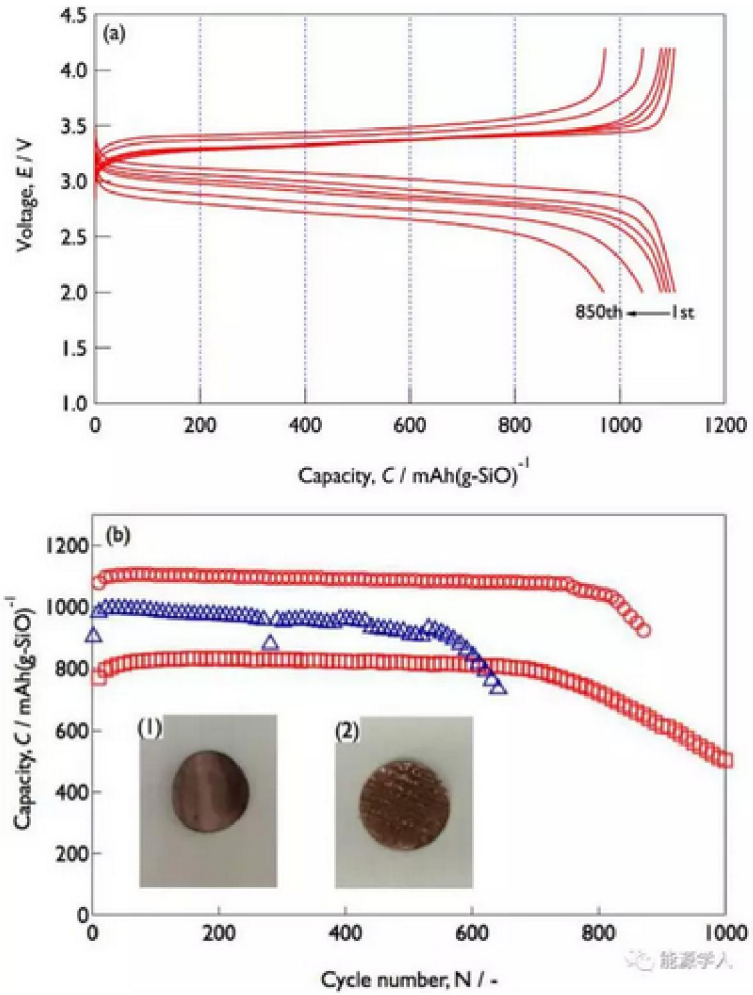


图 8. (a)Clad-f 的电压-容量曲线；(b) 红色曲线分别代表 Clad-f 在 1100 (高)和 5500mA/(g-SiO) (低)电流密度下的寿命循环曲线，蓝色曲线代表 Cu-f 在 1100mA/(g-SiO)电流密度下的寿命循环曲线。

复合集流体的制备方法：

- 冷轧工艺：通过压力焊将 Cu 层和 Ni 层连接在一起，然后煅烧增加二者的结合强度，最后经过冷轧制备 12μm 厚的复合集流体。复合集流体不经过任何表面处理，例如刻蚀等。

材料及表征手段：

- 利用循环伏安法（英国 Solartron 电化学，型号 1280B）测试复合集流体的耐腐蚀性能；
- 电解液是 1.0 mol/L $LiPF_6$ 溶于体积比为 1:1 的 EC:DMC 溶剂中（日本 Kishida 化学）；
- 抗拉强度测试仪（日本岛津，型号 AG-100kNG）；

- 惠斯通电桥法测量样品的电导率（JIS C2525）；
- 所用活性物质纳米 Si（30-50 nm）、纳米 SiO (10 mm, 日本 Osaka Titanium 科技公司)
- 导电剂乙炔黑（型号 Skybond 7600）

近日，作者又在国际电源杂志 J. Power Sources 上继续发文，将之前制备复合集流体表面粗糙化（S-clad），负载纳米 Si 活性物质组装半电池测试后发现：在 0-1.0V 电压范围内，1A/g 的电流密度下，使用掺有 10%体积比的氟代碳酸乙烯酯电解液后，1000 次循环之后电极仍可容量能够维持在 1000mAh/g，相比于之前未粗糙化的复合集流体（寿命 460 次）而言，寿命提高了一倍多。**[2]**

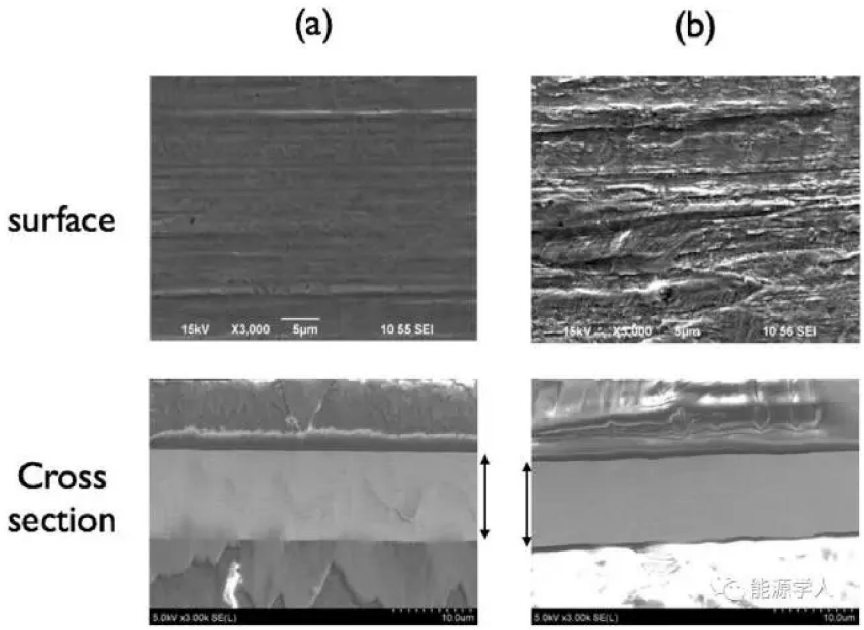


图 9.未经表面处理的复合集流体(a)和经过表面粗糙化的复合集流体(b)的表面和断面 SEM 图。

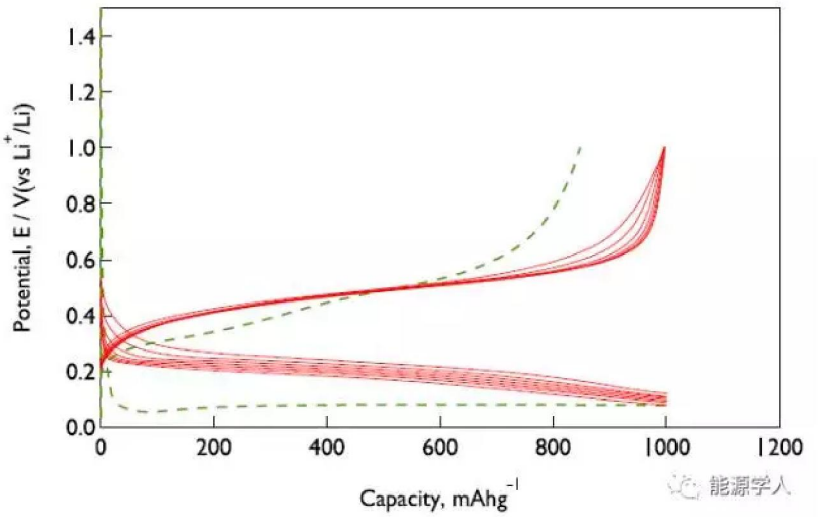


图 10. 使用 S-clad 集流体 Si 电极的充放电曲线。

参考文献：

[1]**Riki Kataoka**,Yoshimitsu Oda, Ryouji Inoue, Mitsunori Kitta, **Tetsu Kiyobayashi**, High-strength clad current collector for silicon-based negative electrode in lithium ion battery, **Journal of Power Sources**301 (2016) 355-361.

[2]**Riki Kataoka**,Yoshimitsu Oda, Ryouji Inoue, Norioki Kawasaki, Nobuhiko Takeichi, **Tetsu Kiyobayashi**, Silicon micropowder negative electrode endures more than 1000 cycles when a surface-roughened clad current collector is used, **Journal of Power Sources** 346 (2017) 128-133.

【硅基负极最新文献资讯】

Facile synthesis of ultrasmall Si particles embedded in carbon framework using Si-carbon integration strategy with superior lithium ion storage performance

英文题目	Facile synthesis of ultrasmall Si particles embedded in carbon framework using Si-carbon integration strategy with superior lithium ion storage performance.
发表期刊	Accepted Manuscript, Chemical Engineering Journal
发表单位	1. 广东工业大学，材料与能源学院
亮　　点	➢ 通过苯基壳的 Friedel-Crafts 交联在其内部生成连续包裹-Si_8O_{12} 的聚合纳米球
摘　　要	Downsizing the Si particles, creating conductive carbon matrix and constructing porous expansion space are main ways to enhance lithium ion storage performance of Si-based anode. However, up to now, there is few methods can design a Si electrode integrating these structural features. Here we supply novel ultrasmall Si particles embedded in carbon matrix by using a simple Si-carbon integration strategy. The key to this method is the employment of novel organic/inorganic hybrid building block, i.e., octaphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (Ph-POSS). Ph-POSS has inorganic -Si_8O_{12} core (SiO_{15}) and organic phenyl group shell, simultaneously. The Friedel-Crafts crosslinking of phenyl group shell creates continuous polymeric nanospheres and wraps -Si_8O_{12} core in it. After high-temperature heat treatment and magnesiothermic reduction, the crosslinked polymeric nanosphere will be converted into porous carbon matrix with a surface area of 332 m^2g^{-1}, and the -Si_8O_{12} core (ca.1.0nm) will be reduced and in-situ grow to ultrasmall Si particle (4-10nm). This Si/C nanosphere exhibits superior lithium-ion storage performances. The initial discharge and charge capacities can reach 2139 and 1421mAh g^{-1}, respectively. After 120 cycles, a remarkable capacity of 738 mAh g^{-1} remains, which is 2.0 times of the theoretical capacity of graphite.

Core-shell yolk-shell Si@C@Void@C nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance

英文题目	Core-shell yolk-shell Si@C@Void@C nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance.
发表期刊	Journal of Power Sources 342 (2017) 529-536
发表单位	1.浙江工业大学，化学工程学院，绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地 2.香港高等科技教育学院，科技学院
亮　　点	➢ 制备了具有核 - 壳蛋黄壳结构的 Si@C@void@C
摘　　要	Yolk-shell Si@void@C nanostructure has greatly improved the low Li^+/electron conductivity and buffered the huge volume variation of Si, whereas the surface corrosion and passivation of the Si yolks in electrolytes still limit the lithium storage capability. Herein, core-shell yolk-shell Si@C@void@C nanohybrids were proposed and successfully prepared for the first time. Compared with Si@void@C, the newly-proposed structure introduced core-shell Si@C nanoparticles as the yolks instead. Such extra carbon shell can not only decrease the electrical resistance between Si yolks and hollow carbon shells but also effectively protect Si yolks from electrolyte corrosion, i.e., the formation of Li_2SiF_6 layers on Si surface confirmed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. As a result, the Si@C@void@C electrodes exhibited remarkably enhanced reversible capacity, cycling stability (~1366mAh g^{-1} after 50 cycles at 500mA g^{-1}, with a capacity retention of ~71% with respect to the initial reversible capacity of 1910mAh g^{-1} at 100mA g^{-1}), and rate performance (with a capacity retention of ~60% at 4000 mAg^{-1}). This work shows the paramount role of the inner carbon shell of Si@C@void@C in limiting the electrolyte corrosion and probably improving the electronic conductivity.

Influence of the structure of the anion in an ionic liquid electrolyte on the electrochemical performance of a silicon negative electrode for a lithium-ion battery

英文题目	Influence of the structure of the anion in an ionic liquid electrolyte on the electrochemical performance of a silicon negative electrode for a lithium-ion battery
发表期刊	Journal of Power Sources 338 (2017) 103-107
发表单位	1.Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University 2.Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University
亮点	➢ 研究了离子液体电解质中的阴离子对锂离子电池 Si 负极的电化学性能的影响 ➢ 基于 FSA^-的离子液体电解质是 Si 基负极最有希望的候选物
摘要	We investigated the influence of the anions in ionic liquid electrolytes on the electrochemical performance of a silicon (Si) negative electrode for a lithium- ion battery. While the electrode exhibited poor cycle stability in tetrafluoroborate-based and propylene carbonate-based electrolytes, better cycle performance was achieved in bis(fluorosulfonyl)amide (FSA^-)- and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($TFSA^-$)- based electrolytes, in which the discharge capacity of a Si electrode was more than 1000 mAh g^{-1} at the 100th cycle. It is considered that a surface film derived from FSA^-- and $TFSA^-$-based electrolytes effectively suppressed continuous decomposition of the electrolyte. In a capacity limitation test, a discharge capacity of 1000mAh g^{-1} was maintained even after about the 1600th cycle in the FSA^--based electrolyte, which corresponds to a cycle life almost twice as long as that in $TFSA^-$-based electrolyte. This result should be explained by the high structural stability of FSA^--derived surface film. In addition, better rate capability with a discharge capacity of 700mAh g^{-1} was obtained at a high current rate of 6C (21A g^{-1}) in FSA^--based electrolyte, which was 7-fold higher than that in $TFSA^-$-based electrolyte. These results clarified that FSA^--based ionic liquid electrolyte is the most promising candidate for Si-based negative electrodes.

Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries

英文题目	Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries.
发表期刊	Accepted Manuscript, Energy Storage Materials
发表单位	1.北京工业大学，材料科学与工程学院 2.北京工业大学，固体微结构与性能研究所
亮　　点	➢ 通过圆柱形三电极电池装置进行电沉积制备多孔 Si 电极
摘　　要	Silicon is a promising alternative anode material for high-performance lithium ion batteries (LIBs) because of its high specific capacity. However, the practical application is still hampered by poor cycle and rate performance because of the tremendous volume expansions/contractions during the lithium ions insertions/ extractions. Here we report a hierarchically porous silicon anode consisting of uniformly dispersed nanoparticles with amorphous structure that has been electrodeposited successfully on the copper foil and been utilized directly for LIBs. The typical size of silicon particle is 100-200 nm, which is beneficial for the fast lithium ions diffusion in a short distance. The hierarchical pores with interconnect channels are easy for the electrolyte filling and ions transports, and can offer sufficient space for the volume expansions of silicon anode during lithium ions insertions. Furthermore, the amorphous feature of the silicon nanoparticles can effectively release the stress from the lithiation-induced large volume expansions and enhance the structure stability, which are beneficial for the long cycling lifetime. Combing the highly conductive copper substrate, the free-standing silicon anode shows high reversible capacity of 1200mA/g, excellent cycling stability (1000mAh/g for 230 cycles) and outstanding rate performance (1000 and 600mAh/g at 300 and 2000mA/g, respectively). This study may pave a new way to develop silicon/copper composite materials as binder-free anodes for high-performance LIBs.

Introducing reduced graphene oxide to improve the electrochemical performance of silicon-based materials encapsulated by carbonized polydopamine layer for lithium ion batteries

英文题目	Introducing reduced graphene oxide to improve the electrochemical performance of silicon-based materials encapsulated by carbonized polydopamine layer for lithium ion batteries.
发表期刊	Accepted Manuscript, Materials Letters
发表单位	1. 中南大学，冶金与环境学院
亮　　点	➢ 制备了多层包覆的硅基负极材料（Si/PDAC/rGo） ➢ 包覆有多巴胺的硅颗粒被石墨烯片包封，阻止了硅颗粒的团聚
摘　　要	To improve the electrochemical performance of silicon-based anode material, the silicon/carbonized polydopamine/graphene (Si/PDAC/rGo) was prepared via pre-coating process in which graphene oxide was added and subsequent annealing process. The silicon particles with polydopamine (PDA) layer was encapsulated by graphene sheets due to interaction between the amine groups on PDA and the oxygen-containing groups on graphene oxide (GO), so the aggregation of silicon particles was hindered. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results present that most of the oxygen-containing groups were removed and the carbon layer contained nitrogen element. The initial coulombic efficiencies of Si/PDAC/rGo were 83.8%, 84.3%, 83.1% at 0.1, 0.3, 0.5A g^{-1}, respectively. The cycle and rate performance of Si/PDAC/rGo was also enhanced ascribed to the synergistic buffer effects of carbonized polydopamine layer and graphene sheets.

【锂电行业政策】

四部委力挺动力锂电池 提五大目标九大重点任务

据工业和信息化部官方网站 3 月 1 日消息，为贯彻落实《国务院关于印发节能与新能源汽车产业发展规划（2012-2020 年）的通知》以及《国务院办公厅关于加快新能源汽车推广应用的指导意见》，加快提升我国汽车动力电池产业发展能力和水平，推动新能源汽车产业健康可持续发展，工业和信息化部、国家发展和改革委员会、科学技术部、财政部联合印发《促进汽车动力电池产业发展行动方案》(下称方案)。

方案指出，动力电池是电动汽车的心脏，是新能源汽车产业发展的关键。经过十多年的发展，我国动力电池产业取得长足进步，但是目前动力电池产品性能、质量和成本仍然难以满足新能源汽车推广普及需求，尤其在基础关键材料、系统集成技术、制造装备和工艺等方面与国际先进水平仍有较大差距。未来将持续提升现有产品的性能质量和安全性，进一步降低成本，2018 年前保障高品质动力电池供应;大力推进新型锂离子动力电池研发和产业化，2020 年实现大规模应用;着力加强新体系动力电池基础研究，2025 年实现技术变革和开发测试。

方案提出了五大主要目标：

一是产品性能大幅提升。到 2020 年，新型锂离子动力电池单体比能量超过 300 瓦时/公斤;系统比能量力争达到 260 瓦时/公斤、成本降至 1 元/瓦时以下，使用环境达-30℃到 55℃，可具备 3C 充电能力。到 2025 年，新体系动力电池技术取得突破性进展，单体比能量达 500 瓦时/公斤。

二是产品安全性满足大规模使用需求。新型材料得到广泛应用，智能化生产制造和一致性控制水平显著提高，产品设计和系统集成满足功能安全要求，实现全生命周期的安全生产和使用。

三是产业规模合理有序发展。到 2020 年，动力电池行业总产能超过 1000 亿瓦时，形成产销规模在 400 亿瓦时以上、具有国际竞争力的龙头企业。

四是关键材料及零部件取得重大突破。到 2020 年，正负极、隔膜、电解液等关键材料及零部件达到国际一流水平，上游产业链实现均衡协调发展，形成具有核心竞争力的创新型骨干企业。

五是高端装备支撑产业发展。到 2020 年，动力电池研发制造、测试验证、回收利用等装备实现自动化、智能化发展，生产效率和质量控制水平显著提高，制造成本大幅降低。

方案提出九大重点任务，包括建设动力电池创新中心、实施动力电池提升工程、加强新体系动力电池研究、推进全产业链协同发展、提升产品质量安全水平、加快建设完善标准体系、加强测试分析和评价能力建设、建立完善安全监管体系、加快关键装备研发与产业化。

方案还指出，发挥政府投资对社会资本的引导作用，鼓励利用社会资本设立动力电池产业发展基金，加大对动力电池产业化技术的支持力度。通过国家科技计划(专项、基金)等统筹支持核心技术研发;利用工业转型升级、技术改造、高技术产业发展专项、智能制造专项、先进制造产业投资基金等资金渠道，在前沿基础研究、电池产品和关键零部件、制造装备、回收利用等领域，重点扶持领跑者企业。动力电池产品符合条件的，按规定免征消费税;动力电池企业符合条件的，按规定享受高新技术企业、技术转让、技术开发等税收优惠政策。

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