

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4月第四期

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

    动力锂电带动市场趋好 谁会是负极领域黑马？ ..... 1

    锂电池负极材料产业化现状和发展趋势 ..... 3

【社会视角】 ..... 10

    硅碳负极材料革新及其未来潜力分析 ..... 10

    硅碳负极将成负极材料企业角逐主战场？ ..... 15

    杉杉/紫宸/国轩等布局 硅碳负极产业化卡在哪 ..... 17

    83 家负极材料企业盘点 硅碳负极成未来发展方向？ ..... 18

    布局高镍 811 正极后 杉杉又打算量产硅碳负极 ..... 23

    占领人造石墨高地后 斯诺又在抢占硅碳负极风口 ..... 25

    硅碳负极材料正在走向产业化 ..... 27

    杉杉股份：硅碳负极材料实现量产，技术进步彰显企业实力 ..... 28

【百家讲坛】 ..... 30

    锂离子电池新型负极材料的研究 ..... 30

    硅基锂离子电池负极材料 ..... 34

【硅基负极最新进展】 ..... 41

    石墨烯作为硅膜的保护伞 ..... 41

    高性能硅碳复合材料 ..... 43

    硅铁 FeSi<sub>x</sub> 助力硅碳负极 ..... 47

    无定型 TiO<sub>2</sub>: Si 纳米颗粒的安全气囊 ..... 50

【硅基负极最新文献资讯】 ..... 53

    In-situ growth amorphous carbon nanotube on silicon particles as lithium-ion battery anode materials ..... 53

    Electrochemical lithiation and delithiation properties of ceria-coated silicon electrodes ..... 54

    Double core-shell Si@C@SiO<sub>2</sub> for anode material of lithium-ion batteries with excellent cycling stability ..... 55

|                                                                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| The synergistic effects of combining the high energy mechanical milling and wet milling on Si negative electrode materials for lithium ion battery ..... | 56        |
| A flexible high-energy lithium-ion battery with a carbon black-sandwiched Si anode. ....                                                                 | 57        |
| <b>【硅基负极专利动态】</b> .....                                                                                                                                  | <b>58</b> |
| 锂离子电池硅基负极材料的中国专利申请现状 .....                                                                                                                               | 58        |

## 【宏观经济观察】

# 动力锂电带动市场趋好 谁会是负极领域黑马？

来源：高工锂电网 发布时间：2017 年 04 月 07 日

**摘要：**在锂电池四大材料中，负极材料的技术相对最为成熟，谁会快速壮大脱颖而出，进而打破现有负极材料行业格局？业内人士认为，专注于人造石墨负极材料研发生产的深圳斯诺可能是一匹黑马。

为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，近日，工信部、发改委、科技部、财政部印发了《促进汽车动力电池产业发展行动方案》的通知，其中主要目标之一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。

在锂电池四大材料中，负极材料的技术相对最为成熟，谁会快速壮大脱颖而出，进而打破现有负极材料行业格局？业内人士认为，专注于人造石墨负极材料研发生产的深圳斯诺可能是一匹黑马。

### 人造石墨类负极材料仍是主流

负极材料作为锂电池的四大原材料之一，对锂电池性能及安全性起着非常重要的作用。从全球看，在负极材料总出货量中，天然石墨占 55%，人造石墨占 35%，中间相碳微球占 7.4%，硬碳软碳占 1.7%，钛酸锂、锌、硅合计占比约 1%。经过十几年的发展，中国已经成为全球锂电池负极材料的主要供应国家之一，负极材料在国内几乎已全部实现产业化。

新能源汽车技术的快速发展，对锂离子电池及其负极材料提出了更高的要求：能量密度的提升排在首位，其次是低温和快速充放电性能，以及更低的生产成本、更好的循环性能和安全性。与天然石墨相比，人造石墨具有原材料来源广泛、与电解液兼容性好、工作温度范围宽广、适用于多种结构类型的锂离子电池等优点，业内预计未来 3 至 5 年内，人造石墨仍将是负极材料市场的主流产品之一。同时，比容量更高、充放电性能和安全性更好、成本优势明显的负极材料，将成为市场新的增长点。

### 专注人造石墨负极材料开发

建立在巨大的下游锂电池需求之上，龙头企业产能集中，出货量增加，产值增速可观。掌握核心石墨负极材料技术的深圳市斯诺实业发展有限公司(以下简称“斯诺”)一直在积极

推动负极材料的技术创新。该公司成立于 2002 年，是一家专业从事锂离子电池负极材料研发、生产、销售和服务于一体的国家高新技术企业。

斯诺拥有多项核心技术和自主知识产权，并与上海交通大学、武汉科技大学等多家高校科研单位有紧密的协作，提高了对行业内前沿技术的转化能力，为产品技术提升打下了坚实的基础。该公司 2015 年实际产值 2.3 亿，2016 年产值超过 4 亿，增长势头稳健。

和行业排名第一的贝特瑞相比，斯诺实行的是差异化定位。贝特瑞重点发展天然石墨负极材料。由于天然石墨的晶体结构在开采前已经形成，后期主要通过表面修饰来优化和改善材料性能。斯诺重点发展人造石墨负极材料，是国内最早研发、生产和销售高端人造石墨负极材料的企业之一。原材料主要采用石油和煤化工的副产物，在生产过程中通过控制物相变化改变材料的内部结构，调整嵌锂容量和锂离子扩散速率，得到适用于不同性能要求的负极材料。

斯诺在人造石墨负极材料方面深耕细作，经过多年的研究开发和积累沉淀，形成了多项具有竞争力的核心技术。

#### **1.独特的机械粉碎和整形分级技术与设备以及包覆改性技术**

该项生产工艺为国内首创，并获得发明专利。产品具有振实密度高、比表面积低、容量高、超长循环性能等特点，性能达到国内领先水平。采用该项技术的锂离子电池改性石墨负极材料，荣获第十三届(2014)深圳企业创新记录---工艺技术创新项目奖。

#### **2.独特的人造石墨包覆技术**

创新性地开发出人造石墨负极材料的碳纤维可纺沥青包覆工艺技术，生产出表面包覆完整的具有核壳结构的改性人造石墨负极材料，产品具有比表面积低、循环性能和加工性能好等优点，达到国内同类产品的领先水平。采用该项技术的锂离子电池改性人造石墨负极材料，被江西省科技厅鉴定为江西省重点新产品。

#### **3.突出的产品设计开发能力**

公司研发技术团队，有多年的产品研发和行业技术工作经验，对各种结构的锂离子电池尤其是动力型锂离子电池负极材料的技术要求和产品设计有独到的见解，具有突出的设计开发能力。设计开发的锂离子电池改性人造石墨负极材料 MAG 系列，被科技部认定为国家重点新产品，高倍率锂离子动力电池负极材料被认定为广东省高新技术产品。另外，高倍率锂离子动力电池负极材料的产业化，被列为国家火炬计划产业化示范项目。

#### **4.成本控制技术**

公司重视通过生产工艺和设备持续改进提高成品率和生产效率，减少一线工人数量，降低劳动强度，控制生产成本。高倍率低成本锂离子动力电池改性石墨负极材料技术研究项目，获深圳市战略新兴产业发展专项资金资助。

### 未来继续抢占技术高地

未来 2 年，人造石墨负极材料仍将是斯诺的主要销售产品。同时，该公司将大力研发以人造石墨为基础的新型高性能复合材料，以适应新能源汽车锂电池日益提高的技术要求，例如比容量高达 500~1500mAh/g 的硅碳负极材料，适用于-20~-40℃ 低温和 10~50C 大倍率充放电的负极材料，以及具有成本优势的碳材料。根据规划，2018 年上述新型高性能复合材料将逐步实现产业化，并根据市场需求变化有步骤地升级替换常规人造石墨负极材料，形成高、中、低档布局合理的产品线。

新能源汽车发展迫切需要锂离子动力电池提升能量密度，缓解用户里程焦虑。这主要依靠正负极材料比容量的提高。开发基于人造石墨的高比容量、综合性能优异的新型硅碳负极材料，是斯诺未来技术发展的重中之重。

另外，新能源汽车的普及需要电池具有快速充电能力和宽广的工作温度范围，以及更低的生产成本、更好的循环性能和安全性。开发基于人造石墨的低温快充型和高倍率长循环型“软碳-硬碳”、“石墨烯-碳”复合材料、钛酸锂材料，以及具有成本优势的“硬碳-石墨”、“软碳-石墨”复合材料，也是斯诺未来技术发展的重点。

## 锂电池负极材料产业化现状和发展趋势

来源：第一汽车网 时间：2017-04-03

目前，人造石墨与改性天然石墨负极材料还可以继续在新兴领域获得应用，但性能提升的幅度不大，技术成熟度很高，生产企业较多，利润率较低。改性天然石墨负极材料的大量应用需要大量开采石墨矿，天然石墨矿的无序开采以及人造石墨的石墨化除杂质过程均有可能对环境造成污染和破坏。在未来较长的时间，石墨类负极材料的生产依然会持续增长，因此从环境保护的角度考虑，应该尽快发展开采和制造过程环境友好的其它负极材料。

从市场上来说，我国是锂离子电池负极材料的生产大国，目前市场上石墨负极材料的原材料中我国占 70%以上，成品中我国占 50%以上。然而，近年来电芯价格持续走低，除硬碳因其在低温方面表现暂时无可替代而持续走俏外，主流的石墨负极材料的利润也越来越低。据高工产业研究院调查，2014 年中国负极材料出货 5.16 万吨，同比 2013 年增长 31.9%，

国内负极材料产值为 28.7 亿元，同比 2013 年增长 17.1%。而负极材料仍保持价格下降态势，人造石墨均价下跌 13.8%，天然石墨均价下跌 9.2%。价格下跌的主要原因是石墨材料占负极市场的主导地位，然而国内石墨负极市场产能过剩，供大于求。但是在 2014-2015 年，由于电动汽车、无人机等的快速发展又促使动力电池的出货量加大，产能过剩的问题暂时缓解。

表 1 不同电子器件所使用的负极材料类型

Table 1 Anode materials used in different electronic devices

| 电子器件类型 | 负极材料类型                   |
|--------|--------------------------|
| 消费电子   | 天然石墨、人造石墨、硅基材料           |
| 动力电池   | 人造石墨、MCMB、软碳、硬碳、LTO、硅基材料 |
| 储能电池   | 人造石墨、LTO、软碳、硬碳           |
| 高能量密度型 | 硅基材料                     |
| 超高功率器件 | 软碳、硬碳、LTO                |

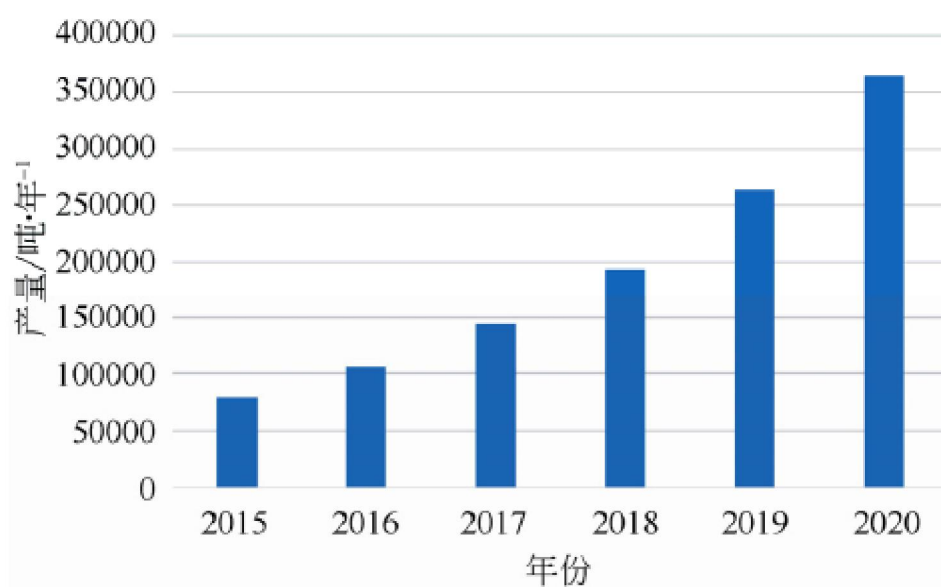


图 1 2015-2020 年全球负极材料产量预期

Fig.1 The 2015-2020 global anode materials production forecast

## 1、石墨类碳材料

石墨类碳材料由于具有成本低、能量密度高等优势一直占据着整个锂离子负极材料市场的主导地位。从市场份额上看，天然石墨（48%）与人造石墨（49%）占据了锂离子电池负极材料全球市场的 97%。而从资源储量上看，我国是世界上石墨储量最丰富的国家，晶质石墨储量 3068 万吨，占世界总储量 70%以上。

在较长的一段时间内，石墨类碳材料仍将是锂离子负极材料市场的主体。目前，石墨类负极材料产量最大的企业是日本日立化成有限公司（Hitachi）与我国贝特瑞新能源材料股份有限公司（BTR New Energy），这两家公司的产品分别以人造石墨与天然石墨为主。较大的企业还有日本三菱化学、日本炭素（Nippon Carbon Co. Ltd.）、上海杉杉科技有限公司、日本 JFE、江西紫宸科技有限公司等。

属于典型人造石墨的 MCMB 在 1993 年大阪煤气公司成功实现产业化之后获得了较快的发展。并迅速替代早期使用的针状焦。在中国，1997 年鞍山热能院首先实现了 18t 的中试生产，2000 年 12 月由杉杉科技投产。2005 年，天津铁城采用天津大学王成扬教授的技术也开发成功。这两家企业的量产，最终显著降低了 MCMB 的成本。

在改性天然石墨方面，2000 年成立的深圳贝特瑞公司，在岳敏率领的研发团队的攻关下，率先研制出化学法制备 99.999% 以上低成本光谱纯石墨和 99.9% 天然鳞片高纯石墨技术，将天然石墨开发出球形石墨并成功实现产业化。球形石墨的成功开发为后续改性天然石墨奠定了关键基础。该团队又分别在 2004、2006、2010 年先后推出高容量天然石墨复合负极材料 818、168、BSG-L 等，目前在天然石墨负极材料方面世界销量第一。

值得一提的是，人造石墨广泛应用于消费电子和动力锂离子电池负极材料 FSN-1。这一产品由杉杉科技冯苏宁等在 2005 年开发并应用和推广。2012 年江西紫宸科技公司成立后，其研发团队又先后推出了 8C、G1、G9、GT、GX 等系列产品，实现了在高端人造石墨产品上继 FSN-1 后的又一次突破，首次在能量密度、循环寿命、安全可靠、膨胀率控制方面实现了国际领先。目前，这些产品均已广泛应用于国际品牌和国内主流手机，并且在电动汽车和储能电池上获得初步应用。石墨类负极材料主要应用领域为便携式电子产品，改性天然石墨也已经在动力电池与储能电池中应用。

但是，当前制作工艺的不断完善已经使石墨类负极材料非常接近其理论容量 372mAh/g，且压实密度也已经达到了极限，而电动汽车领域的不断发展对下一代锂离子电池的能量密度、功率密度、寿命等提出了更高的要求。针对这一不断增长的需求，在碳材料方面，目前学术界以及各大负极材料厂商对纳米孔、微米孔石墨和多面体石墨继续进行更深层次的研究，以期通过提升石墨类负极材料的性能来满足锂离子电池高容量、高功率等更高层次的需求。

## 2、硬碳和软碳材料

1991 年，Sony 公司首次用聚糠醇热解得到的硬碳作为负极材料使用，这标志着硬碳材料小批量产业化的开始。而从目前实际应用来看，硬碳由于存在低电位储锂时倍率性能差以及锂析出问题，而在斜坡段倍率性能较好，被普遍认为更适用于高功率动力电池和混合动力

汽车，尤其适用于在低温条件下服役。本田（Honda）采用硬碳材料作为混合动力汽车的负极材料，输出功率密度可达 4000W/kg，相当于镍氢电池的 3 倍多。日本吴羽化工和可乐（Kuraray）合资成立公司“Bio Carbotoron”，在 2013 年年产硬碳材料可达到 1000t。硬碳负极材料的发展趋势主要还是通过不断改进材料的制备工艺，使之更适用于高功率动力电池和混合动力汽车。针对硬碳负极材料首周效率过低、不可逆容量较大等问题，学术界和各大企业均尝试通过包覆和掺杂等方法改善硬碳的电化学性能。如 Sony 公司通过在聚糠醇树脂中掺入磷化物的方法来提高材料的可逆容量等。目前能够提供硬碳材料的中国企业主要是上海杉杉。

软碳则是最早被商业化使用于锂离子电池负极的材料。早在 1991 年 Sony 公司推出的第一代锂离子电池负极材料就是石油焦（coke，软碳的一种）。由于避免了石墨化处理，软碳材料的成本比较低，所以发展趋势主要是针对其首周不可逆容量较大、电池端电压较低、容量较低等问题，采用掺杂、修饰等改性处理提升其电化学性能，以使其可以更好地应用于储能电池和混合动力汽车等领域。贝特瑞在国家科技部项目的支持下，已成功开发 400mAh/g 的软碳材料，并具备量产能力。

### 3、LTO 材料

目前，LTO 产量较大的企业为日本富士钛工业公司（Fuji Titan）、美国阿尔泰纳米技术公司（Altair Nanomaterials）、深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司（BTR New Energy）、珠海银通新能源有限公司以及四川兴能新材料有限公司。其主要的合成方法有固相反应法以及溶胶-凝胶法。其中，溶胶-凝胶法所得到的负极材料粒径相对较小，但这一制备工艺本身较为复杂。此外，合成制备 LTO 的方法还包括微波化学法、水热反应法、熔融浸渍法等。

LTO 存在低温时电子电导率较低、大倍率时容量衰减严重等问题。针对这些问题，有许多方法如离子掺杂、金属纳米颗粒包覆、碳包覆、减小颗粒尺寸等均被用来改善 LTO 的倍率性能。另一个阻碍 LTO 大规模生产应用的问题是嵌锂态会与电解液发生化学反应导致胀气。为解决这一问题，先后也有多种方法被提出，如严格控制材料中水的含量、控制 LTO 中杂质的含量以及通过掺杂、表面修饰来降低材料表面反应活性、采用高温化成工艺等。

LTO 由于其优异的循环性能、倍率性能以及安全性能，在动力电池和储能电池方面有着很大的优势，预计未来几年的发展趋势还是倾向于通过各种改性处理使其更好地应用于动力电池及储能电池领域。

### 4、Si 基材料

目前，Si 基材料的两个主要发展方向是氧化亚硅（SiO）和硅碳复合材料。这两类材料相对技术成熟度较高，其中，SiO 的主要制作工艺是通过在高温下气相沉积 Si 和 SiO<sub>2</sub>，使 Si 的纳米颗粒（2~5 nm）均匀分布在 SiO<sub>2</sub> 的介质中，从而得到既能发挥 Si 的高容量又能有效抑制 Si 在充放电过程中因为体积形变而易于粉化的负极材料。

硅碳复合材料的主要制作工艺是以纳米硅和碳材料为原料，通过整形与烧结，得到既能保留住硅材料高容量特点，又能在一定程度上缓和硅颗粒膨胀所带来的不良影响的复合材料。

目前，全球范围内，日本信越化学公司（Shinetsu Co.）生产的 SiO 已经可以在工业生产中小批量应用。贝特瑞公司已经开始提供产品。纳米硅碳负极材料也开始由贝特瑞、杉杉、紫宸提供小批量试制。针对 SiO 首周效率不高的问题，目前已经在开发在充放电过程中预先补锂的技术，较为成熟的技术包括金属锂粉和金属锂箔预锂化。为了解决纳米硅碳复合材料主要存在的循环、倍率性能不够好、体积能量密度不够高等问题，已经提出了减小纳米硅的颗粒尺寸，包覆固态电解质充当人工 SEI 膜以及寻找更新的、更合适的电解液、导电添加剂和黏结剂等方法。

由于硅基负极材料具有不可替代的高容量优势，目前已经成为各大企业和科研院所研究的热点。预计未来几年，随着制备工艺和材料设计的不断改进以及匹配黏结剂、导电添加剂、集流体、电解质、功能添加剂、正极材料的优化，硅基负极材料将会陆续地批量进入市场。

目前，在硅负极领域，日本和美国仍是拥有专利数量较多、技术领域分布较广的国家。相比之下，我国虽然属于后发国家，专利数量相对较少，但是由于我国中国科学院物理研究所所在世界范围内最早研究纳米硅，且在纳米硅、硅碳负极材料、硅复合负极材料、氧化亚硅负极材料、硅合金材料、黏结剂、预锂化以及相关电池应用方面拥有核心材料的组成、结构的早期授权专利，具有一定的竞争优势。随着多家研发机构和企业的长期研发，相信氧化亚硅和纳米硅碳负极材料很快将在中国实现规模量产。

### 负极材料在中国的早期研发历程

前文提到了各类负极材料的产业化现状，特点和基本发展趋势。负极材料在中国的最早研发可以通过最早发表的 SCI 文章与申请专利来体现，参见表 2 和表 3。与国际上同类材料的最早研究时间相比，我国仅在纳米硅碳材料方面在国际上属于最早研究。

表 2 中国学者最早发表的不同种类负极材料的 SCI 论文统计

Table 2 Early record of SCI papers of anode materials for LIB in China

| 负极材料种类                                | 发表作者                               | 研究单位           | 文章题目                                                                                                        | SCI 杂志及页码                                        | 出版年份 |
|---------------------------------------|------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------|
| 软碳/coke                               | QIU X P, LIU Q G, YANG L L, et al. | 北京科技大学         | The processes of lithium ions intercalating into benzene pyrolytic decomposition carbon                     | Solid State Ionics, 60 (4): 351-355.             | 1993 |
| 软碳/coke                               | YANG H X, AI X P.                  | 武汉大学           | Studies of carbon as negative electrode materials for secondary lithium batteries                           | J. Power Sources, 44 (1/2/3): 399-403.           | 1993 |
| 天然石墨/MCMB/CMS                         | CHANG Y Q, LI H, CHANG L, et al.   | 中国科学院长春应用化学研究所 | Irreversible capacity loss of graphite electrode in lithium-ion batteries                                   | J. Power Sources, 68 (2): 187-190.               | 1997 |
| 改性天然石墨                                | WANG C S, WU G T.                  | 浙江大学           | Lithium insertion in ball-milled graphite                                                                   | J. Power Sources, 76 (1): 1-10.                  | 1998 |
| 硬碳                                    | HUANG B, HUANG Y, CHEN L Q, et al. | 中国科学院物理研究所     | Characteristics of pyrolyzed phenol-formaldehyde resin as an anode for lithium-ion batteries                | J. Power Sources, 58 (2): 231-234.               | 1996 |
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | SHEN C M, LI H L.                  | 兰州大学           | Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method | Mater. Chem. Phys., 78 (2): 437-441.             | 2003 |
| 纳米硅碳                                  | LI H, HUANG X J, CHEN L Q, et al.  | 中国科学院物理研究所     | A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries                         | Electrochem. Solid State Lett., 2 (11): 547-549. | 1999 |
| 氧化亚硅                                  | ZHAO W, HUANG K L, LIU S Q, et al. | 中南大学           | Electrochemical performance and electrode kinetics of $\text{SiO}$ anode                                    | Chin. J. Inorg. Chem., 23 (9): 1593-1598.        | 2007 |

表 3 中国研究人员最早申请, 获得授权的不同种类负极材料的中国发明专利统计

Table 3 Early record of granted patents of anode materials for LIB from Chinese researchers

| 负极材料种类                                | 发表人                               | 发明单位       | 专利名称                      | 授权专利号         | 申请日        |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------------|---------------------------|---------------|------------|
| 软碳/coke                               | 刘人敏, 吴国良, 董桑林, 等                  | 北京有色金属研究总院 | 用于锂离子电池的碳阳极材料及其制法         | 941175588     | 1994-11-03 |
| 天然石墨                                  | 陈立泉, 李国宝, 薛荣坚, 等                  | 中国科学院物理研究所 | 一种用于锂电池的弥散阳极及其制备方法        | 96100810.5    | 1996-01-22 |
| 改性天然石墨                                | 吴国良, 刘人敏, 高兆祖, 等                  | 北京有色金属研究总院 | 锂离子电池用复合石墨负极材料及其制备的方法     | 991262158     | 1999-12-15 |
| MCMB/CMS                              | 马军旗, 王剑桥, 付振明, 丁晓阳, 黎昭明, 张殿浩, 冯苏宁 | 上海杉杉科技有限公司 | 一种锂离子电池炭负极材料的制造方法         | 2003101089828 | 2003-12-01 |
| 硬碳                                    | 慈云祥, 周恒辉, 陈继涛                     | 北京大学       | 高聚物热解碳为负极的锂离子电池           | 981006965     | 1998-03-11 |
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | 唐子龙, 李俊荣, 张中太                     | 清华大学       | 用于锂电池和电容器的尖晶石钛酸锂纳米管/线制备方法 | 2005100800845 | 2005-06-29 |
| 纳米硅碳/硅合金                              | 李泓, 黄学杰, 陈立泉                      | 中国科学院物理研究所 | 一种二次锂电池                   | 97112460      | 1997-06-10 |
| 纳米硅线                                  | 舒杰, 李泓, 黄学杰                       | 中国科学院物理研究所 | 一种纳米硅线/碳复合材料及其制备方法和用途     | 2005100838594 | 2005-07-12 |
| 氧化亚硅                                  | 刘三兵, 朱广燕, 翟丽娟                     | 奇瑞汽车股份有限公司 | 一种锂离子电池氧化亚硅复合负极材料及其制备方法   | 2011103334763 | 2011-09-16 |

## 结 语

随着消费电子类产品的更新换代、新能源汽车产业的蓬勃发展、智能电网的迅速推广以及其它技术领域对高性能电池的旺盛需求, 锂离子电池产业必将在未来 10~20 年持续高速发展。这为我国锂离子电池负极材料产业的发展提供了很大的机遇, 但同时也提出了更高的要求。

目前, 人造石墨与改性天然石墨负极材料还可以继续在新兴领域获得应用, 但性能提升的幅度不大, 技术成熟度很高, 生产企业较多, 利润率较低。改性天然石墨负极材料的大量

应用需要大量开采石墨矿，天然石墨矿的无序开采以及人造石墨的石墨化除杂质过程均有可能对环境造成污染和破坏。在未来较长的时间，石墨类负极材料的生产依然会持续增长，因此从环境保护的角度考虑，应该尽快发展开采和制造过程环境友好的其它负极材料。

在电化学性能方面，其它负极材料都还存在着不同程度的不足。硬碳材料首周效率低，成本较高；软碳材料首周不可逆容量大，体积能量密度低；高容量的硅基负极材料首周效率、循环性能、倍率性能都还有待提高，体积膨胀问题也需要解决。虽然已经通过各种改性处理方法不断完善这些负极材料的制备工艺，并逐渐开发了适合这些材料的电池，但是这些新材料的产业化程度和技术成熟度与石墨类碳材料相比还有一定距离，针对材料在各类电池中应用时的电化学反应、储锂机制、热力学、动力学、稳定性、界面反应等基础科学问题的深入研究，综合性能指标改进、材料匹配性、服役与失效机制等关键技术攻关、寻找创新的综合技术解决方案是下一阶段的主要任务。

虽然新负极材料的开发存在着许多困难和挑战，但针对各类应用和新的技术要求，尽快研发成功针对下一代高能量密度锂离子电池、高功率密度锂离子电池、长寿命储能锂离子电池应用的负极材料已经是势在必行，既是企业提升核心竞争力、扩大市场份额的唯一选择，也是研究人员体现创新研究价值的真正舞台。

**来源：**储能科学与技术，作者陆 浩<sup>1</sup>，刘柏男<sup>1</sup>，褚 赓<sup>1</sup>，郑杰允<sup>1</sup>，罗 飞<sup>2,3</sup>，邱新平<sup>2</sup>，李 辉<sup>3</sup>，刘 芳<sup>3</sup>，冯苏宁<sup>3</sup>，陈 卫<sup>3</sup>，李 泓<sup>1</sup>，陈立泉<sup>1</sup>（<sup>1</sup> 中国科学院物理研究所，北京 100190；<sup>2</sup> 清华大学化学系，北京 100084；<sup>3</sup> 江西紫宸科技有限公司，江西 奉新 330700）

## 【社会视角】

# 硅碳负极材料革新及其未来潜力分析

来源：新浪汽车      发布时间：2017-04-28

近期，特斯拉发布公司 2017 年一季报，靓丽的销量数据，证实了美股投资者对于特斯拉的看好是有依可据。自 2013 年以来，特斯拉在刮起新能源汽车之风潮，全球的新能源汽车产业发展迅猛，投资热情的极度高涨。特别是到国内，投资人和消费者对新能源汽车产业和产品，关注度大幅提升。

特斯拉的放量生产，对于前段供应链产生直接的拉动。国内数家企业凭借良好的产品质量和领先市场的企业能力，已经或者有潜在机会进入特斯拉供应链，头戴“特斯拉概念”的标的，其实也是经过重重筛选被“特斯拉标准”丈量过的，这样的标的值得关注！

但另一方面，特斯拉市值能够超越福特，产品口碑和市场预期能够超越通用雪佛兰 Bolt、日产 leaf，我们相信不单单是因为用了麦格纳的悬架、法雷奥的转向系统或者旭硝子的车窗玻璃。值得更多关注和期待的，是特斯拉对新技术的应用，为我们所带来前所未有的，新的体验！

特斯拉作为一款风靡全球的纯电动汽车生产商，其对于动力电池和关键材料的开发及应用，也一直备受市场关注。在特斯拉 Model 3 上市的同步，也有媒体披露特斯拉采用了电池新材料，“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”。也就是特斯拉，已经开始使用硅碳负极！

硅碳负极是什么，值得我们重点研究一下！另外，先入为主的说明一下受益标的：重点推荐杉杉股份，其他关注国轩高科、中国宝安（贝特瑞）、中科电气（星城石墨）等。

### 1. 为什么要用硅碳负极

众所周知，不断的提高电池能量密度，是锂电产业技术研革所孜孜不倦的方向。在当前的锂电材料体系中，负极材料多为采用石墨材料（以人造石墨和天然石墨为主），在电池理论设计过程中，基本上已经非常充分发挥了其可实现的能量密度，所当前的石墨负极材料在提升电池能量密度方面已经遇到明显的瓶颈。

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。所以硅碳负极的应用，可

以提升电池中活性物质含量，所以能大大提升单体电芯的容量，这也是硅碳负极材料越来越多被锂电领域所关注的重要原因。

2.什么是硅碳负极

由于硅是半导体结构材料，为了提供锂离子在硅电极材料中的扩散速度，就需要提高硅材料的导电性能，目前产业中所选择的的就是成熟的碳材料。利用不同形态的碳材料来复合硅进行改性处理，使其构成均匀的导电网络结构，形成导电性好、附着性好、化学稳定性高的硅碳负极材料。

3.硅碳负极为什么还没实现产业化应用

硅碳负极材料是一种使用起来非常困难的材料。1）、在充放电过程中会引起硅体积膨胀 100%~300%，而石墨材料只有 10%左右，所以硅碳负极的膨胀收缩会导致负极材料的粉末化，从而严重影响电池使用寿命；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，从而降低了其首次库伦效率，也就是说会过多电解液和  $\text{Li}^+$  源，其直接效应也是使电池循环寿命变差。所以硅碳负极的开发和应用需要较高的技术壁垒。

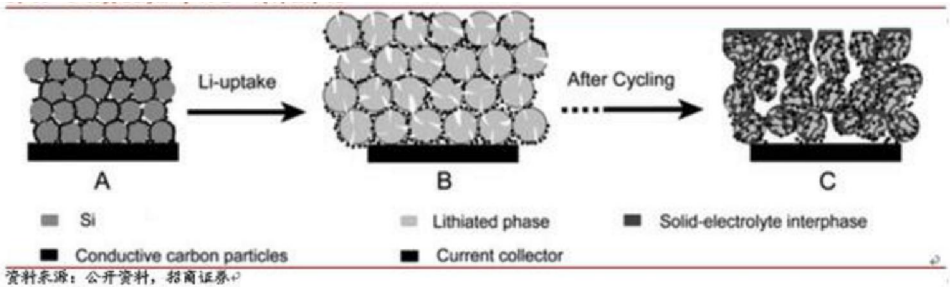


图 1 硅碳负极膨胀导致电池材料粉末化

4.硅碳负极的开发和应用，海外已初步实现产业化

日本松下 2012 年发布的最新 NCR18650C 型号电池，容量高达 4000mAh，并于 2013 年实现量产。当前国内主流的 18650 圆柱电池容量主要在 2800mAh 以内(大部分为 2600mAh

表 1 松下量产的各类型号 18650 电池性能比较

| 项目            | 2.9Ah 电池 | 3.1Ah 电池 | 3.4Ah 电池      | 4.0Ah 电池 |
|---------------|----------|----------|---------------|----------|
| 正极            | 镍类       | 镍类       | 镍类            | 镍类       |
| 负极            | 碳        | 碳        | 碳             | 硅碳       |
| 容量/Ah         | 2.9      | 3.1      | 3.4           | 4        |
| 平均放电电压/V      | 3.6      | 3.6      | 3.6           | 3.4      |
| 质量(约 g)       | 44       | 44.5     | 46            | 54       |
| 能量/Wh         | 10.44    | 11.16    | 12.24         | 13.6     |
| 体积能量密度/(wh/L) | 620      | 675      | 730           | 800      |
| 质量能量密度(wh/kg) | 237.27   | 250.79   | 266.09        | 251.85   |
| 充电电压/V        | 4.2      | 4.2      | 特斯拉市值超福特：电池新材 |          |

资料来源：招商证券整理

及以下，国内只有部分企业实现 2800mAh 的 18650 电池的量产），但是松下之所以能够做到 4000mAh，主要是其在负极中使用了硅的混合材料。据松下介绍，该 NCR18650C 型号电池可以在循环 500 次以后，依然保持 80% 以上的电池储电能力。

特斯拉加速硅碳负极在车用动力电池领域的规模化应用。在特斯拉向市场发布最新车型 Model 3 的同时，行业媒体也同期披露，特斯拉将在 Model 3 中采用了电池新材料，“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”。

### 5. 硅碳负极的开发和应用-国内也已经开始早期的探索

贝特瑞凭借在负极材料领域技术领先地位，其硅碳负极的研发和生产一直处于国内领先水平。公司硅碳负极材料在 2013 年通过三星认证之后，2014 年~2016 年产量处于攀升阶段，其产品市场认可度也在逐步提升。

如前文所述，硅碳负极由于需要对电池负极材料、碳材料等有深入的研究，而国内负极材料市场集中度非常高，所以行业中存在的产业化壁垒、技术壁垒等，使得国内具备硅碳负极生产能力、应用能力的企业屈指可数。当然，目前已有部分企业涉足到硅碳负极相关的研发。

表 2 国内涉及硅碳负极研发及应用的上市公司

| 相关标的 | 与硅碳负极相关的信息                                                 |
|------|------------------------------------------------------------|
| 中国宝安 | 控股子公司贝特瑞作为国内最早从事硅碳负极产业化研发和生产的企業，目标硅碳负极已经实现量产。              |
| 杉杉股份 | 控股子公司上海杉杉已经实现硅碳负极月出货量吨级的水平，按照规划，杉杉股份年底将建成 4000 吨/年的硅碳负极产能。 |
| 中科电气 | 收购的子公司星城石墨为国内领先的负极材料生产企业，公司就硅碳负极已进行数年研发。                   |
| 国轩高科 | 已在研发阶段探索硅碳负极的应用，同时公司募投了 5000 吨/年的硅碳负极材料项目，预计 2018 年投产。     |
| 长信科技 | 子公司比克电池已经有数年从事硅碳负极的研发和应用探索。                                |

资料来源：招商证券

此外，非上市企业中，江西紫宸、湖北创亚等负极材料生产企业硅碳负极的研发和生产在国内处于领先地位；电池企业方面，ATL/CATL、天津力神、万向 A123、微宏动力等企业也已经就硅碳负极应用进行了数年的研发。

### 6. 硅碳负极市场空间预测

目前，行业中硅碳负极尚未形成广泛推广的成熟方案，主流的电池生产企业对于硅碳负极的使用，也主要是以掺杂到石墨负极材料中使用，各个企业掺杂的比例也存在一定差异。

参考当前硅碳负极材料市场售价水平，我们按照负极材料中掺杂 10%左右的硅碳负极，预测未来 3~5 年随着渗透率提升，硅碳负极可拥有的市场空间大约为 50 亿左右。但需要强调的是，该市场有较高的技术门槛，所以行业集中度将非常高。

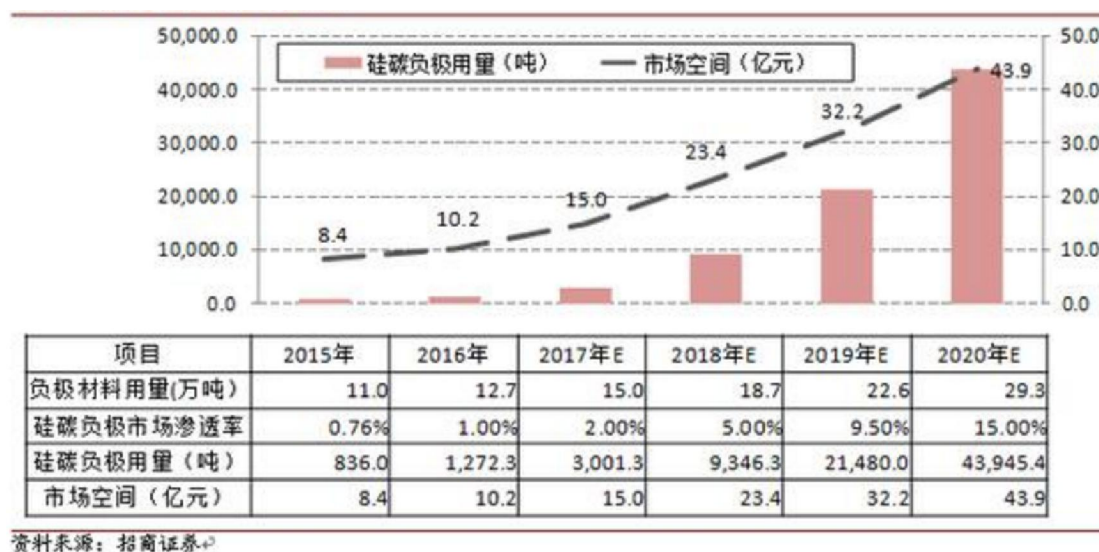


图2 硅碳负极市场空间预测

## 7. 硅碳负极相关受益标的

杉杉股份（600884）

表3 杉杉股份负极业务经营情况

| 单位：百万元          | 2014H1   | 2014     | 2015H1   | 2015     | 2016H1   |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 营业收入            | 1,872.19 | 3,658.99 | 1,870.57 | 4,302.30 | 2,154.12 |
| 其中：负极材料         | 377.41   | 762.89   | 420.90   | 893.10   | 555.88   |
| 负极业务在收入中占比      | 20.2%    | 20.8%    | 22.5%    | 20.8%    | 25.8%    |
| 扣非归母净利润         | 119.30   | 128.81   | 85.06    | 209.66   | 201.72   |
| 其中：负极材料         | 33.61    | 58.35    | 23.75    | 59.81    | 41.10    |
| 负极业务在扣非归母净利润中占比 | 28.2%    | 45.3%    | 27.9%    | 28.5%    | 20.4%    |

资料来源：wind，招商证券

杉杉股份负极材料子公司上海杉杉科技，是国内规模最大技术最强的人造石墨生产商，同时在全球也处于领先地位。2016 年实现超过 2 万吨的负极材料销售规模，其中人造石墨材料近一半应用于动力电池领域。众所周知，当前动力锂电池对快速充放电性能的要求，使得人造石墨在动力电池领域有广泛应用，这对于杉杉股份销量规模的攀升和技术迭代有非常直接的推动作用。

根据杉杉股份官方媒体介绍，杉杉股份硅碳负极研发始于 2009 年，目前已经具备每月吨级的出货规模。参照公司建设规划，公司 2017 年有望完成 4000 吨/年的硅碳负极生产规模。

当前杉杉股份负极材料业务在上市公司利润占比已超过 20%，且具有世界级竞争力，所以随着公司负极材料业务的发展，将为杉杉股份带来显著的边际贡献。

国轩高科（002074）

表 4 国轩高科研发投入情况

| 项目              | 2015 年 | 2016 年 | 2016 年同比变化 |
|-----------------|--------|--------|------------|
| 研发人员数量（人）       | 461    | 573    | 24.3%      |
| 研发人员数量占比        | 10.84% | 11.01% | -          |
| 研发投入金额（百万元）     | 135.28 | 329.96 | 143.9%     |
| 研发投入占营业收入比例     | 4.93%  | 6.93%  | -          |
| 研发投入资本化的金额（百万元） | 0      | 0      | -          |

资料来源：公司年报、招商证券

表 5 国轩高科本次募投项目

| 序号  | 投资项目名称                               | 总投资金额    | 拟使用募集资金  |
|-----|--------------------------------------|----------|----------|
| 1   | 新一代高比能动力电池产业化项目                      |          |          |
| 1.1 | 合肥国轩年产 6 亿 Ah 高比能动力电池产业化项目           | 1,158.01 | 950.00   |
| 1.2 | 青岛国轩年产 3 亿 Ah 高比能动力电池产业化项目           | 610.91   | 500.00   |
| 1.3 | 南京国轩年产 3 亿 Ah 高比能动力电池产业化项目           | 604.09   | 500.00   |
| 2   | 年产 10,000 吨高镍三元正极材料和 5,000 吨硅基负极材料项目 | 653.78   | 500.00   |
| 3   | 年产 21 万台（套）新能源汽车充电设施及关键零部件项目         | 389.44   | 300.00   |
| 4   | 年产 20 万套电动汽车动力总成控制系统建设项目             | 362.47   | 250.00   |
| 5   | 工程研究院建设项目                            | 1,066.07 | 600.00   |
| 合计  |                                      | 4,844.76 | 3,600.00 |

资料来源：国轩高科公告、招商证券

国轩高科作为国内具有强大影响力的从事于锂动力电池制造的上市公司，公司一直持之以恒的加强对技术的投入。自上市以来，国轩高科的研发人员配置和投资金额继续保持快速增长态势。国家对于动力电池包能量密度要求，使国轩高科加快了 pack 轻量、高容量三元动力电池开发和应用等的研发。持续不断的技术进步是国轩高科保持市场竞争力的核心驱动力。

与此同时，国轩高科近期启动了上市以来首次融资方案，36 亿的总融资规模中，将投入 5 亿元用于高镍三元材料和硅碳负极的研发和产业化生产。新技术的研发和应用落地，对于企业经营效率和竞争力提升，将会产生显著效用。

贝特瑞（835185，中国宝安控股子公司）

表 6 贝特瑞收入结构

| 单位：百万元 | 2015     | 2016H1 | 2016     |
|--------|----------|--------|----------|
| 负极材料   |          |        |          |
| 收入     | 1,140.82 | 645.91 | 1,291.79 |
| 成本     | 768.29   | 413.97 | 831.59   |
| 毛利率    | 32.7%    | 35.9%  | 35.6%    |
| 正极材料   |          |        |          |
| 收入     | 143.73   | 216.88 | 622.87   |
| 成本     | 132.44   | 165.35 | 500.78   |
| 毛利率    | 7.9%     | 23.8%  | 19.6%    |

资料来源：wind，招商证券

据公开信息，深圳贝特瑞在 2014 年通过了三星的硅碳负极材料认证，早已具备产业化生产能力，技术处于国内领先地位。

此外，贝特瑞作为国内最大的负极材料生产企业，现阶段负极材料的产能达到 4 万吨/年，产品包括天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、碳酸锂等负极产品。在公司强化石墨材料市场影响力的同时，布局磷酸铁锂、多元复合三元材料已经 NCA 正极材料等，公司凭借优异的产品品质和高效的客户服务成为三星、松下、LG、天津力神、比亚迪等锂电池行业内高端客户的供应商。

## 硅碳负极将成负极材料企业角逐主战场？

来源：锂电大数据 发布时间：2017-04-18

随着新能源汽车补贴政策的颁布以及国家对于电池能量密度要求的不断提高，如何提升电池能量密度成为动力电池企业深入研究的重点。而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。

### 硅碳负极将成负极材料企业角逐主战场？

据起点研究（SPIR）调研数据显示，2016 年中国锂电池负极材料总产量约为 11.44 万吨，同比增长 53.3%。2016 年，中国锂电池负极材料的需求消费量为 8.13 万吨，同比增长 46.22%。受负极价格下降影响，2016 年中国锂电池负极材料产值为 59.1 亿元，同比 2015 年增长约 54.8%。锂电池负极材料产量的大幅增长，主要受国内动力电池需求的影响，具体产品主要表现人造石墨负极材料的增长。目前石墨在负极材料中的市场份额约为 80%。

据了解，石墨类负极材料的理论比容量为 372mAh/g，市面上性能较好的石墨负极材料已经能达到 360mAh/g。可以说，对于当前成熟的石墨负极材料，其能量密度潜力基本已被充分发挥。与石墨负极材料相比，硅基负极材料的能量密度优势明显。而硅负极的理论能量密度达到石墨负极的 10 倍以上，高达 4200mAh/g。

作为新型锂离子电池负极材料，硅碳负极对于提升电池能量密度能发挥比当前石墨负极更显着功效。硅碳负极的应用，可以提升电池中活性物质含量，从而大大提升单体电芯的容量。据预测，2020 年硅碳负极材料市场空间 50 亿左右，同时市场集中度将非常高。

谁将扛起大旗占据高地呢？

据锂电大数据网了解，目前已经有上海杉杉、斯诺、国轩高科等多家企业已经在积极布局硅碳负极领域，到底谁将扛起行业市场大旗占据高地呢？请看下面具体企业布局情况：

### 1、杉杉股份硅碳负极材料实现量产，2017年产能达到4000吨

据介绍，杉杉股份硅碳负极研发始于2009年，目前已经具备每月吨级的出货规模。参照公司建设规划，公司2017年有望完成4000吨/年的硅碳负极生产规模。

负极材料业务在杉杉股份归母净利润中占比20%左右。参考公司2016年数据，负极材料业务已在上市公司利润占比超过20%，且具有显著的市场竞争力，人造石墨产品市场影响力国内排名第一，全球排名前三。负极材料的技术进步和产能扩张，可为杉杉股份带来较大的边际改善。

### 2、深圳贝特瑞研发全球首款硅碳负极材料

贝特瑞凭借在负极材料领域技术领先地位，其硅碳负极的研发和生产一直处于国内领先水平。公司硅碳负极材料在2013年通过三星认证之后，2014年~2016年产量处于攀升阶段，其产品市场认可度也在逐步提升。据悉，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。

### 3、斯诺抢占硅碳负极风口

随着新能源汽车技术的发展和普及，未来动力锂电池在一致性、循环性能和安全性能上进一步提升，同时电池必须具备快充性能，适应高温与低温环境下的工作环境。作为国内最早研发、生产和销售高端人造石墨负极材料的企业之一，深圳斯诺紧密切合产业技术发展趋势，开发基于人造石墨的高比容量、综合性能更加优异的新型硅碳负极材料。

据了解，目前斯诺已加大研发投入，建立了材料检测实验室、电池制作实验室、碳材料改性实验室，并与上海交通大学、武汉科技大学等多家高校科研单位形成紧密协作，建立产学研合作模式，必将在未来技术角逐中抢占制高点。

### 4、国轩高科5000吨硅基负极材料产业化项目

2016年11月14日晚公布定增预案，拟以31.18元/股向公司实际控制人李缙、上汽投资、博时基金等8名投资者发行不超过1.15亿股，募资不超过36亿元，用于新一代高比能动力锂电池产业化等5个项目。

年产1万吨高镍三元正极材料和5000吨硅基负极材料产业化项目、年产21万台(套)新能源汽车充电设施及关键零部件项目、年产20万套电动汽车动力总成控制系统建设项目，

拟分别投资 5 亿元、3 亿元、2.5 亿元，建设完成并全部达产后，预计实现净利润分别为 1.69 亿元、1.16 亿元、1.46 亿元。

## 杉杉/紫宸/国轩等布局 硅碳负极产业化卡在哪

来源：高工锂电网 发布时间：2017-04-17

JFD 乐观预计，到 2020 年，硅基高容量负极材料有可能达到 5% 左右的锂电负极材料市场份额。

在动力电池能量密度提升的压力下，新材料的导入已经迫在眉睫。继此前高镍三元材料布局热潮之后，近期，关于硅碳负极的产业化新闻开始接连不断。

先是上周，杉杉股份对外称，目前其硅碳负极已经具备每月吨级的出货规模，预计 2017 年有望完成 4000 吨/年的生产规模。

紧接着在本周，行业内颇具来头的璞泰来宣布，计划投资 50 亿元在江苏溧阳建隔膜、负极材料等项目，而在该项目中，就包括与中科院物理所合作量产新型硅碳复合负极材料。

除此之外，国轩高科在其 5000 吨硅基负极材料项目可行性报告中表示，公司已掌握硅基负极材料表面改性及材料预锂化等关键技术；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。

而在电池企业的应用上，包括比亚迪、宁德时代、力神等主流动力电池都在进行积极的应用探索尝试。同样在本周，由天津力神牵头承担的国家项目“高比能量密度锂离子动力电池开发与产业化技术攻关”开发完成能量密度达 260Wh/kg 的动力电池单体，在 350 次充放电循环后容量保持率达到 83.28%。这其中，就应用到了硅碳复合负极材料。

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

知名锂电行业从业者 JFD 认为，做出硅碳复合负极材料并不难，但批量生产出电化学性能优良的复合材料则非常难。就目前而言，日本企业仍然在高容量硅碳复合负极材料方面具有相当的技术优势。

目前，制约硅碳负极大规模应用的问题主要集中在三个方面，一是硅碳负极材料的循环性和库仑效率仍有待进一步提高。从几家日本公司的硅碳负极材料来看，首效都可以做到 86-91%，首效问题并不是很大，关键是之后循环的库仑效率仍然比石墨低不少，这是影响硅碳复合负极循环性的主要因素之一。

目前国际上一些公司比如 BASF、日立化成和三菱化学，采取的是提供包括正极、负极、电解液组份和粘结剂在内的“一揽子”配方和工艺解决方案。就国内材料企业目前的技术水平而言，目前还很难达到这个层级。

**第二个问题仍然是成本问题。**生产实践证实，要想取得比较理想的电化学性能，复合材料中的硅颗粒粒径不能超过 200-300 纳米。外购纳米硅粉成本极高，并且在比表面、粒径分布、杂质以及表面钝化层厚度等关键指标上都不能完全满足实际生产要求。据了解，上述这几家日本公司基本上都是自制纳米硅粉，这就使得其硅碳复合材料成本较高端人造石墨要高出不少。

**第三个问题是硅碳复合材料的电极膨胀率较高，还不能完全满足电池实用化要求。**硅碳复合负极的膨胀率与硅含量也就是容量直接相关，所以硅碳复合材料的容量并非越高越好。降低膨胀率需要优化复合工艺，使用粒径更小的纳米硅粉并且尽可能均匀地复合到石墨颗粒的表面。但由于纳米硅粉的团聚与分散以及高活性等问题，给硅碳复合材料的工程化生产带来了很大的困难。

对于很多人对于对硅碳复合负极寄予厚望，认为其在动力电池领域都可能取代石墨材料而一统江湖的观点，JFD 持保留意见。

在他看来，硅基材料两相分离的合金化机理不仅使得硅基材料很难获得象石墨材料那样优异的循环性能，而且难以产生快速的锂离子迁移通道，在大倍率充放电情况下必然会损失较大容量并且带来安全隐患。**JFD 判断，硅碳复合负极材料很难单独在动力电池上获得大规模应用。**

JFD 乐观预计，到 2020 年，硅基高容量负极材料有可能达到 5%左右的锂电负极材料市场份额。

## 83 家负极材料企业盘点 硅碳负极成未来发展方向？

来源：中国电池网 发布时间：2017-04-12

**导读：**随着新能源车产业蒸蒸日上、便携式 3C 产品更新换代、储能等领域的广泛应用，锂电池进入快速发展期，作为锂电池四大材料中技术相对成熟的一环，负极材料也将迎来新一轮发展机遇，同时市场竞争也将进一步加剧。

随着新能源车产业蒸蒸日上、便携式 3C 产品更新换代、储能等领域的广泛应用，锂电池进入快速发展期，作为锂电池四大材料中技术相对成熟的一环，负极材料也将迎来新一轮发展机遇，同时市场竞争也将进一步加剧。

公开资料显示，负极材料通常分为碳材料和非碳材料两类，其中碳材料包括人造石墨、天然石墨、中间相炭微球等；非碳材料包括氮化物、硅基材料、合金材料等。

负极材料市场集中度高，从全球范围来看，中国和日本是主要的产销国，相较于日本的技术优势，中国作为负极材料原料的主要产地，近年来随着生产技术的不断提升，市场占有率不断提高。相关数据显示，受益于国内动力电池产量快速增长，2016 年国内锂电负极材料产量 12.25 万吨，同比增长 68.27%。其中，人造石墨以其可靠性、安全性、来源广泛、与电解液兼容性好等优点，在动力电池的应用上占据一定优势。

小编盘点了 83 家负极材料企业，其中，12 家企业生产人造石墨，7 家生产天然石墨，18 家人造石墨及天然石墨都有涉及，8 家生产钛酸锂，另外还有 7 家涉及石墨烯生产。

负极材料及其原材料生产企业汇总

| 序号 | 企业名称              | 涉及负极材料业务           |
|----|-------------------|--------------------|
| 1  | 青岛海正石墨有限公司        | 中碳石墨、高碳石墨          |
| 2  | 鞍山兴德工程技术有限公司      | 中间相碳微球             |
| 3  | 天津市贝特瑞新能源科技有限公司   | 中间相碳微球、钛酸锂、中间相基碳纤维 |
| 4  | 福建邵武科踏高纯石墨有限公司    | 中、高纯石墨粉            |
| 5  | 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司 | 天然石墨、人造石墨、硅碳负极材料   |
| 6  | 大连宏光锂业股份有限公司      | 天然石墨、人造石墨          |
| 7  | 黑龙江鹤岗市华信科技有限公司    | 天然石墨、人造石墨          |
| 8  | 湖南摩根海容新材料有限责任公司   | 天然石墨、人造石墨          |
| 9  | 湖州创亚动力电池材料有限公司    | 天然石墨、人造石墨          |
| 10 | 鸡西浩市新能源有限公司       | 天然石墨、人造石墨          |
| 11 | 江西省鑫豪泰新能源有限公司     | 天然石墨、人造石墨          |
| 12 | 青岛高而富石墨有限公司       | 天然石墨、人造石墨          |
| 13 | 上海杉杉科技有限公司        | 天然石墨、人造石墨          |
| 14 | 深圳市金牌新能源科技有限公司    | 天然石墨、人造石墨          |
| 15 | 深圳市瑞富特科技有限公司      | 天然石墨、人造石墨          |
| 16 | 深圳市翔丰华科技股份有限公司    | 天然石墨、人造石墨          |

|    |                  |            |
|----|------------------|------------|
| 17 | 新乡远东电子科技有限公司     | 天然石墨、人造石墨  |
| 18 | 东莞市凯金新能源科技股份有限公司 | 天然石墨、人造石墨  |
| 19 | 方大炭素新材料科技股份有限公司  | 天然石墨、人造石墨  |
| 20 | 湖南星城石墨科技股份有限公司   | 天然石墨、人造石墨  |
| 21 | 惠州市新卡邦电池材料有限公司   | 天然石墨、人造石墨  |
| 22 | 江西正拓新能源科技股份有限公司  | 天然石墨、人造石墨  |
| 23 | 青岛瀚博电子科技有限公司     | 天然石墨       |
| 24 | 北京西元林科技发展有限公司    | 天然石墨       |
| 25 | 河南易成新能源股份有限公司    | 天然石墨       |
| 26 | 江西紫宸科技有限公司       | 天然石墨       |
| 27 | 焦作聚能能源科技有限公司     | 天然石墨       |
| 28 | 宁波宏远炭素工业有限公司     | 天然石墨       |
| 29 | 青海伟毅新型材料有限公司     | 天然石墨       |
| 30 | 山东商祺锂电材料有限公司     | 天然石墨       |
| 31 | 深圳市斯诺实业发展有限公司    | 天然石墨       |
| 32 | 天津锦美碳材科技发展有限公司   | 天然石墨       |
| 33 | 湛江市聚鑫新能源有限公司     | 天然石墨       |
| 34 | 长沙格翎电池材料有限公司     | 天然石墨       |
| 35 | 奥宇石墨集团有限公司       | 天然石墨       |
| 36 | 黑龙江溢祥石墨有限公司      | 天然石墨       |
| 37 | 湖南明大新型炭材料有限公司    | 天然石墨       |
| 38 | 江西新卡奔科技股份有限公司    | 天然石墨       |
| 39 | 青岛龙迪碳材料科技有限公司    | 天然石墨       |
| 40 | 山西贝特瑞新能源有限公司     | 天然石墨       |
| 41 | 淄博惠仁泽电子科技有限公司    | 天然石墨       |
| 42 | 郴州杉杉新材料有限公司      | 特种炭素材料     |
| 43 | 鞍山兴德材料科技股份有限公司   | 碳微球、石墨化碳微球 |
| 44 | 河南田园新能源科技有限公司    | 碳素制品       |
| 45 | 内蒙古华瑞炭素科技有限公司    | 炭素制品、石墨制品  |
| 46 | 四川都江堰西马炭素有限公司    | 炭素制品、高纯石墨  |
| 47 | 博路天成新能源科技有限公司    | 炭素与石墨      |

|    |                 |                    |
|----|-----------------|--------------------|
| 48 | 百色大成科技有限公司      | 炭素材料               |
| 49 | 江苏舜天高新炭材有限公司    | 炭素材料               |
| 50 | 河南中平瀚博新能源有限责任公司 | 钛酸锂、碳石墨类材料         |
| 51 | 成都兴能新材料有限公司     | 钛酸锂                |
| 52 | 湖南金富力新能源科技有限公司  | 钛酸锂                |
| 53 | 江西省金锂科技有限公司     | 钛酸锂                |
| 54 | 深圳市天骄科技开发有限公司   | 钛酸锂                |
| 55 | 天津巴莫科技股份有限公司    | 钛酸锂                |
| 56 | 珠海银隆新能源有限公司     | 钛酸锂                |
| 57 | 元氏县槐阳碳素有限公司     | 石油焦、石墨碎            |
| 58 | 葫芦岛市坤荒石化有限公司    | 石油焦、石墨电极           |
| 59 | 抚顺东融化工有限公司      | 石油焦                |
| 60 | 扎鲁特旗德尔石墨矿业有限公司  | 石墨原矿、石墨粉、石墨粒、石墨球   |
| 61 | 青岛岩海碳材料有限公司     | 石墨烯                |
| 62 | 上海碳源汇谷新材料科技有限公司 | 石墨烯/碳微球复合负极材料      |
| 63 | 厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司 | 石墨烯（锂电池专用）         |
| 64 | 鸿纳（东莞）新材料科技有限公司 | 石墨烯                |
| 65 | 宁波墨西科技有限公司      | 石墨烯                |
| 66 | 青岛星沃新能源有限公司     | 石墨烯                |
| 67 | 深圳市三顺中科新材料有限公司  | 石墨烯                |
| 68 | 江西申田碳素有限公司      | 石墨粒、石油焦、碳素制品石墨化提纯  |
| 69 | 临邑广宇炉料有限公司      | 石墨粉、石墨碎、半石墨质石油焦    |
| 70 | 郴州银星新炭素制造有限公司   | 石墨电极、石墨粒、石墨粉       |
| 71 | 内蒙古蒙集新碳材有限公司    | 石墨、碳素制品            |
| 72 | 山东新华锦石墨材料科技有限公司 | 石墨、高纯度石墨粉、球形石墨     |
| 73 | 内蒙古欣源石墨烯科技有限公司  | 石墨                 |
| 74 | 青岛恒胜石墨有限公司      | 球形石墨、微粉石墨、可膨胀石墨    |
| 75 | 青岛泰和隆新能源材料有限公司  | 球化石墨               |
| 76 | 西峡县森阳电碳有限公司     | 鳞片石墨、微粉石墨          |
| 77 | 青岛黑龙石墨有限公司      | 鳞片石墨、膨胀石墨、包覆石墨负极材料 |
| 78 | 鸡西市东北亚矿业资源有限公司  | 鳞片石墨               |

|    |                 |                      |
|----|-----------------|----------------------|
| 79 | 辽宁信德化工有限公司      | 锂电池负极材料沥青            |
| 80 | 黑龙江东方聚能石墨科技有限公司 | 可膨胀石墨、高纯石墨、球形石墨      |
| 81 | 常州中碳新材料科技有限公司   | 介相沥青石墨碳微球            |
| 82 | 内蒙古瑞盛新能源有限公司    | 高纯石墨、可膨胀石墨、球形石墨、细粉石墨 |
| 83 | 抚顺方大高新材料有限公司    | 煅后焦、针状焦              |

锂电池负极材料企业名录（部分） 中国电池网根据公开资料整理

长期以来，负极材料价格相对稳定，并以石墨类技术路线为主。近年来，随着动力电池市场急速增长，带动上游材料领域快速发展，同时也对负极材料性能提出了更高的要求。不少负极材料生产企业开始调整自身的战略方向，加大对新型负极材料布局。

例如，硅负极的理论能量密度达 4200mAh/g，远超石墨负极理论比容量 372mAh/g 十倍有余。相较于传统石墨负极材料而言，硅碳负极材料的最大优势是提高单体电芯比容量，为有效缓解消费者对电动汽车续航里程的忧虑，硅基材料变身研发热点，有望成锂电负极“新大陆”。为提升电池能量密度在石墨材料中加入硅，已成为目前企业主要的研究方向之一。

放眼海外，其中，特斯拉将硅碳负极应用于车用动力电池，Model 3 采用的硅碳负极，在传统石墨负极材料中加入 10% 的硅，让电池容量增加到 550mAh/g 以上，能量密度达 300 Wh/kg；日本松下实现硅碳负极材料 18650 电池的量产；日本 GS 汤浅推出硅基负极材料的锂电池，应用在三菱汽车上；日立麦克赛尔开发出高电流容量硅负极锂电池；日本三井金属将硅负极锂电池推向消费电子和电动汽车两大领域。

聚焦国内，中国宝安下属贝特瑞公司生产的硅碳复合负极材料已有国外客户批量使用；杉杉股份硅碳负极材料已经试产；国轩高科在其 5000 吨硅基负极材料项目可行性报告中表示，公司已掌握硅基负极材料表面改性及材料预锂化等关键技术；比亚迪目标 2018 年电池比能量达到 240Wh/kg，负极采用氧化亚硅或纳米硅；CATL“十三五”期间希望实现 350Wh/kg，采用硅碳材料作为负极；同时，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。

此外，近期，钛酸锂也颇受关注。截至 3 月 31 日，格力集团董明珠对珠海银隆出资份额增至 1.93 亿元，持股份额达 17.46%，成第二大股东。董明珠曾多次表示，她之所以力挺银隆看中的是其掌握的钛酸锂负极材料技术优势，这也一度将钛酸锂电池推向风口浪尖。除了珠海银隆，中信国安子公司盟固利、天津巴莫、成都兴能、金锂科技等多家公司也在布局钛酸锂负极材料。

至于备受资本市场热捧的“新材料之王”石墨烯，虽然各大企业也在探索其在负极材料的应用，但至今依然停留在“概念化”的阶段。

## 布局高镍 811 正极后 杉杉又打算量产硅碳负极

来源：高工锂电 发布时间：2017-04-10

摘要：上周，杉杉股份称，目前公司硅碳负极已经具备每月吨级的出货规模，预计 2017 年有望完成 4000 吨/年的生产规模。

数据可以反映行业波动，也可以预测未来走向。上周，杉杉股份称，目前公司硅碳负极已经具备每月吨级的出货规模，预计 2017 年有望完成 4000 吨/年的生产规模。

此前杉杉股份旗下主营正极材料业务的杉杉能源发文称，公司年产 5000 吨三元 811 交钥匙工程产线建设在宁夏石嘴山基地全面启动，今年内将正式投产。

在政策指挥棒的带动下，动力电池面临着提升产品能量密度的“攻坚战”。如何提升能量密度？通过改变动力电池的正负极材料、隔膜等原材料体系，是业界公认的关键途径。

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。

但由于硅碳负极使用过程存在严重的膨胀问题，需要对该产品进行包覆等处理，并且在使用过程中也需要更针对性的技术研发，所以产品生产和应用开发具有较高的技术壁垒，目前国内只有少数企业具备该技术能力。

来看上周锂电行业都有哪些值得一看的数据。

### 30 亿瓦时动力电池合作协议

4 月 8 号，上海瑞昱汽车有限公司与湖州南浔遨优电池有限公司签署 30 亿瓦时动力锂电池的战略合作。

资料显示，上海瑞昱是一家新能源汽车研发及运营企业，其研发的新能源汽车动力系统，满载工况吨百公里耗少于 6 度电，并申请了国际专利。其自主技术的新能源物流车续航里程达到 500km，同时联合数家物流企业共同向整车厂采购运营搭配自主技术 5 万台新能源物流车。

湖州南浔遨优为浙江遨优动力系统有限公司子公司，成立于 2014 年 6 月，经营范围包含锂电子动力电池(不含危险化学品)研发、生产、销售等。其量产的三元聚合物 240 瓦

时的电池，1C 充放电 100%DOD3500 次以上，双层保护的专利将为其提供五年不限公里的质保。

### 1.43 亿转让 1.3%股权

冠城大通(600067)4 月 6 日公告，公司全资子公司福建冠城投资有限公司以 1.43 亿元的价格受让持有的天津力神电池股份有限公司(下称“天津力神”)1.3%股权。

据悉，天津力神具有年产 30 亿瓦时锂离子蓄电池的生产能力，主要产品为消费类小电池、动力电池及储能电池，产品应用涵盖消费类电子产品、新能源交通工具和储能三大领域。客户包括 Apple、Samsung、LG、宇通、江淮、现代、东风、一汽、北汽、上汽、五洲龙、长安、吉利等国际国内一流企业。

### 188 款客车获 1.2 倍补贴

2017 年第 3 批新能源汽车推广应用推荐车型目录发布，共有 634 款新能源汽车入选。其中，新能源客车 454 款，占比 71.6%；纯电动客车 330 款、插电式混合动力客车(含混合动力)123 款、燃料电池客车 1 款。

从电池系统能量密度来看，电池系统能量密度超过 115Wh/kg 的非快充类新能源客车型号共有 188 款，磷酸铁锂电池占 171 款，锰酸锂电池占 17 款，都可获得 1.2 倍最高补贴。从第二批、第三批推荐目录来看，磷酸铁锂电池已经成为了获得最高补贴系数的主力军，这与电池企业在提升正负极材料克容量、做大电池尺寸提升电池容量、电池包轻量化等方面的努力密不可分。

### 4.84 亿元营收

振华新材(870341)4 月 6 日发布 2016 年年度报告，报告期内公司实现营业收入 4.84 亿元，同比增长 8.33%；归属于挂牌公司股东净利润 486.08 万元，同比增长 174.92%。其中三元正极材料营收 1.96 亿元，复合三元正极材料营收 1.1 亿元，钴酸锂正极材料营收 1.7 亿元，其它正极材料营收 752.6 万元。

振华新材表示，2016 年受政策影响，对新能源汽车、动力电池厂商及材料生产企业的生产经营产生较大影响，进而影响公司的生产经营，导致公司的收入及利润等规模未达到年初预计水平。

据悉，振华新材主营业务为锂离子电池的研发、生产及销售；主要产品为动力三元、钴酸锂、复合三元、钴镍锰酸锂三元、高锰多晶等锂离子电池正极材料。目前已与 ATL(宁德新能源)、CATL(宁德时代新能源)、湖州微宏动力、天津力神、华为、万向 A123、湖南立方等公司建立了稳定的合作关系。

### 17.46%持股成第二大股东

日前，珠海银隆新能源有限公司(以下简称珠海银隆)的最新股权结构被曝光。根据珠海市商事主体登记许可及信用信息公示平台3月31日更新的信息显示，格力电器(000651)董事长兼总裁董明珠对珠海银隆的出资份额已经增至1.93亿元，持股份额达17.46%，成为了珠海银隆的第二大股东。

成为第二股东的同时，董明珠的身份也悄然出现了变化，4月1日，董明珠到访深圳巴士集团，其身份为格力电器董事长、珠海银隆新能源股份有限公司名誉董事长，一起陪同访问的还有珠海银隆的副总裁和总经理。

### 2.5万辆新能源汽车交付

据特斯拉公布的最新数据显示，今年一季度，特斯拉交付25000台新车，再次刷新历史记录。其中包含Model S 13450台，Model X 11550台。与2016年第一季度同期相比，交付量增幅高达69%。

据特斯拉相关负责人介绍，新车交付是指只有完成正确的交付手续、并已交付到车主手中的车辆。最终交付数据可能会发生至多0.5%的变化。

据了解，2017年第一季度特斯拉生产25418台新车，季度产能同样创造了历史新高。

### 4000吨硅碳负极材料

据悉，杉杉股份目前已经实现硅碳负极量产。根据杉杉股份官方媒体介绍，杉杉股份硅碳负极研发始于2009年，目前已经具备每月吨级的出货规模，预计2017年有望完成4000吨/年的硅碳负极生产规模。

硅碳负极生产具有较高技术壁垒，国内只有少数企业能够实现量产。由于硅碳负极使用过程存在严重的膨胀问题，需要对该产品进行包覆等处理，并且在使用过程中也需要更针对性的技术研发，所以产品生产和应用开发具有较高的技术壁垒，目前国内只有极少数企业具备该技术能力。

## 占领人造石墨高地后 斯诺又在抢占硅碳负极风口

来源：高工锂电网 发布时间：2017-04-10

**摘要：**目前，我国的负极材料产业经过多年发展已经趋于成熟，并且掌握了核心技术。从专利数量来看，排名第一的负极材料企业专利数量高达165款，而G20锂电峰会成员企业深圳市斯诺实业发展股份有限公司已经跻身于专利数量排名第四名。

近两年新能源汽车产业与动力锂电池的繁荣，直接刺激了上游原材料市场爆发式增长。负极材料作为锂电池四大关键材料之一，对于提高电池的能量密度、循环性能与安全性等方面均至关重要。

目前，我国的负极材料产业经过多年发展已经趋于成熟，并且掌握了核心技术。从专利数量来看，排名第一的负极材料企业专利数量高达 165 款，而 G20 锂电峰会成员企业深圳市斯诺实业发展股份有限公司已经跻身于专利数量排名第四名。

据了解，目前市场上应用最广泛的负极材料主要有人造石墨与天然石墨，其中人造石墨以其可靠性和安全性已经发展成负极材料市场的主流。

深圳斯诺是国内最早研发、生产和销售高端人造石墨负极材料的企业之一，公司的重点产品人造石墨已经在我国锂电池市场得以广泛应用。同时，该公司还将紧密切合产业技术发展趋势，开发基于人造石墨的高比容量、综合性能更加优异的新型硅碳负极材料。

### 核心专利技术成就品质

两种普及的负极材料比较而言，天然石墨克容量较高、工艺简单、价格便宜，但吸液及循环性能则相对较差；而人造石墨虽然工艺复杂些，但循环性能及安全性能更加优异，同时人造石墨的原材料来源广泛，与电解液兼容性好、工作温度范围宽广、适用于多种结构类型的锂离子电池。

因此业界普遍认为，未来 3-5 年间，人造石墨仍然是负极材料市场的主流产品之一。

深圳斯诺十多年扎根人造石墨负极材料领域，具备极强的设计开发能力，目前形成了多项具有竞争力的核心技术，并荣获了多项国家和省级高新技术项目认证。

例如公司设计开发的锂离子电池改性人造石墨负极材料 MAG 系列，被科技部认定为国家重点新产品；高倍率锂离子动力电池负极材料的产业化，被列为国家火炬计划产业化示范项目；高倍率锂离子动力电池负极材料被认定为广东省高新技术产品。

在专利技术方面，深圳斯诺在国内首创了“机械粉碎和整形分级技术与设备以及包覆改性技术”的独特生产工艺，并获得发明专利。通过这项工艺产出的产品具有振实密度高、比表面积低、容量高、超长循环性能等特点，其产品性能领先行业水平。

在人造石墨包覆技术方面，该公司开发出了碳纤维可纺沥青包覆工艺技术。生产出表面包覆完整的具有核壳结构的改性人造石墨负极材料，这种产品的比表面积低，循环性能与可加工性远远高于国内同类产品。

凭借一系列核心专利技术，深圳斯诺的负极材料产品在比容量、循环性能等等核心技术指标上均处于行业领先水平，其高品质高性能的产品也得到了广大客户的一致认可。

### 重点发展更高性能新型复合材料

全球新能源汽车发展到现阶段，里程焦虑和安全性仍然是电动汽车最大的发展障碍，大力提高动力电池能量密度和安全性成为了业界发展共同的目标。

十三五规划中，国家对我国动力电池能量密度提升提出了较高要求，这一目标不光涉及到正极材料，负极材料的比容量提升也至关重要。

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

目前，比容量更高、综合性能更加优异的新型硅碳负极材料也成为我国负极材料产业未来的主要技术趋势。

据了解，深圳斯诺公司也正在大力研发以人造石墨为基础的新型高性能复合材料，以适应新能源汽车锂电池日益提高的技术要求，如克比容量高达 500~1500mAh/g 的硅碳负极材料，适用于-20~-40℃ 低温和 10~50C 大倍率充放电的负极材料等等。

随着新能源汽车技术的发展和普及，未来动力锂电池在一致性、循环性能和安全性能上进一步提升，同时电池必须具备快充性能，适应高温与低温环境下的工作环境。

深圳斯诺将开发基于人造石墨的低温快充型和高倍率长循环型“软碳-硬碳”、“石墨烯-碳”复合材料、钛酸锂材料，以及具有成本优势的“硬碳-石墨”、“软碳-石墨”复合材料等。力争到 2018 年实现上述新型高性能复合材料逐步产业化，并根据市场需求变化有步骤地升级替换常规人造石墨负极材料，形成高、中、低档布局合理的产品线。

据了解，目前斯诺已加大研发投入，建立了材料检测实验室、电池制作实验室、碳材料改性实验室。并与上海交通大学、武汉科技大学等多家高校科研单位形成紧密协作，建立产学研合作模式，必将在未来技术角逐中抢占制高点。

## 硅碳负极材料正在走向产业化

来源：烯碳资讯      发布时间：2017-04-06

硅碳负极作为新型锂离子电池负极材料，对于提升电池能量密度能发挥比当前石墨负极更显着功效。但是由于其在应用方面存在较高壁垒，所以尚处于产业化前期。当前松下已经实现含硅碳负极材料的 18650 电池的量产，同时特斯拉已经将硅碳负极应用于车用动力电池，硅碳负极材料应用前景越来越光明。

提升电池能量密度是永恒话题。对于当前成熟的石墨负极材料，其能量密度潜力基本已被充分发挥。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 372mAh/g，而硅负极的理论能量密度超其 10 倍，高达 4200mAh/g。所以硅碳负极的应用，可以提升电池中活性物质含量，从而大大提升单体电芯的容量。

硅碳负极产业应用具有较高技术门槛。硅碳负极材料是一种使用起来非常困难的材料：1、在充放电过程中会引起硅体积膨胀 100%~300%，而石墨材料只有 10%左右，所以硅碳负极的膨胀收缩会导致负极材料的粉末化，从而严重影响电池使用寿命；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，从而降低了其首次库伦效率，其直接效应也使电池循环寿命变差。所以硅碳负极的应用需要较高的技术壁垒。

海外已经初步实现硅碳负极产业化。日本松下 2012 年发布的 NCR18650C 型号电池，容量高达 4000mAh，并于 2013 年实现量产，如此高容量电芯，松下就是使用了硅碳负极材料。另外，特斯拉加速硅碳负极在车用动力电池领域的规模化应用。

国内硅碳负极产业化尚处于初期，但技术进步非常明显。贝特瑞凭借在负极材料领域技术领先地位，其硅碳负极的研发和生产一直处于国内领先水平。公司硅碳负极材料在 2013 年通过三星认证之后，2014 年~2016 年产量处于攀升阶段，其产品市场认可度也在逐步提升。另外，杉杉股份早在 2009 年开始研发硅碳负极，当前也实现月产吨级规模，下游客户包括国内外主流电池生产企业，技术水平领先行业。

预计 2020 年硅碳负极材料市场空间 50 亿左右，同时市场集中度将非常高。目前，行业中硅碳负极尚未形成广泛推广的成熟方案，主流的电池生产企业对于硅碳负极的使用，主要以掺杂形式，且各个企业掺杂比例也存在差异。参考当前硅碳负极材料市场售价水平，我们按照负极材料中掺杂 10%左右的硅碳负极，预测未来 3~5 年随着渗透率提升，硅碳负极可拥有的市场空间大约为 50 亿左右。

## 杉杉股份：硅碳负极材料实现量产，技术进步彰显企业实力

来源：石墨邦 发布时间：2017-04-05

摘要：

据悉，杉杉股份目前已经实现硅碳负极量产。根据杉杉股份官方媒体介绍，杉杉股份硅碳负极研发始于 2009 年，目前已经具备每月吨级的出货规模，预计 2017 年有望完成 4000 吨/年的硅碳负极生产规模。

据悉，杉杉股份目前已经实现硅碳负极量产。根据杉杉股份官方媒体介绍，杉杉股份硅碳负极研发始于 2009 年，目前已经具备每月吨级的出货规模，预计 2017 年有望完成 4000 吨/年的硅碳负极生产规模。

硅碳负极可显著提升电池能量密度，但生产具有较高技术壁垒。硅碳负极较石墨材料有更高的理论嵌锂容量，所以硅碳负极的使用，可以大幅提升电池材料的能量密度，从而在体积或重量不变的情况下，使电池装入更多电量。

硅碳负极生产具有较高技术壁垒，国内只有少数企业能够实现量产。由于硅碳负极使用过程中存在严重的膨胀问题，需要对该产品进行包覆等处理，并且在使用过程中也需要更针对性的技术研发，所以产品生产和应用开发具有较高的技术壁垒，目前国内只有极少数企业具备该技术能力。

负极材料业务在杉杉股份归母净利润中占比 20%左右。参考其 2016 年数据，负极材料业务已在上市公司利润占比超过 20%，且具有显著的市场竞争力，人造石墨产品市场影响力国内排名第一，全球排名前三。负极材料的技术进步和产能扩张，可为杉杉股份带来较大的边际改善。

## 【百家讲坛】

## 锂离子电池新型负极材料的研究

来源：船电技术      发布时间：2017-04-19

本文着重介绍了锂离子电池负极材料金属基（Sn 基材料、Si 基材料）、钛酸锂、碳材料（碳纳米管、石墨烯等）的性能、优缺点及改进方法，并对这些负极材料的应用作了进一步展望。

锂离子电池因具有能量密度高、工作电压高、循环寿命长、自放电小及环境友好等显著优点，已被广泛用于 3C 电子产品(Computer, Consumer Electronic 和 Communication)、储能设备、电动汽车及船用领域。

锂离子电池的能量密度（170Wh/kg），约为传统铅酸蓄电池的 3~4 倍，使其在动力电源领域具有较强的吸引力。

而负极材料的能量密度是影响锂离子电池能量密度的主要因素之一，可见负极材料在锂离子电池化学体系中起着至关重要的作用，其中研究较为广泛的锂离子电池负极材料为金属基（Sn 基材料、Si 基材料）、钛酸锂、碳材料（碳纳米管、石墨烯等）等负极材料。

### 金属基材料

#### 1.1 锡基材料

目前锡基负极材料主要有锡氧化物和锡合金等。

##### 1.1.1 锡氧化物

SnO<sub>2</sub> 因具有较高的理论比容量（781mAh/g）而备受关注，然而，其在应用过程中也存在一些问题：首次不可逆容量大、嵌锂时会存在较大的体积效应（体积膨胀 250%~300%）、循环过程中容易团聚等。

研究表明，通过制备复合材料，可以有效抑制 SnO<sub>2</sub> 颗粒的团聚，同时还能缓解嵌锂时的体积效应，提高 SnO<sub>2</sub> 的电化学稳定性。

Zhou 等通过化学沉积和高温烧结法制备 SnO<sub>2</sub>/石墨复合材料，其在 100mA/g 的电流密度下，比容量可达 450mAh/g 以上，在 2400mA/g 电流密度下，可逆比容量超过 230mAh/g，

实验表明，石墨作为载体，不仅能将 SnO<sub>2</sub> 颗粒分散得更均匀，而且能有效抑制颗粒团聚，提高材料的循环稳定性。

### 1.1.2 锡合金

SnCoC 是 Sn 合金负极材料中商业化较成功的一类材料，其将 Sn、Co、C 三种元素在原子水平上均匀混合，并非晶化处理而得，该材料能有效抑制充放电过程中电极材料的体积变化，提高循环寿命。

如 2011 年，日本 SONY 公司宣布采用 Sn 系非晶化材料作容量为 3.5Ah 的 18650 圆柱电池的负极。单质锡的理论比容量为 994mAh/g，能与其他金属 Li、Si、Co 等形成金属间化合物。

如 Xue 等先采用无电电镀法制备了三维多孔结构的 Cu 薄膜载体，然后通过表面电沉积在 Cu 薄膜载体表面负载 Sn-Co 合金，从而制备了三维多孔结构的 Sn-Co 合金。

该材料的首次放电比容量为 636.3mAh/g，首次库伦效率达到 83.1%，70 次充放电循环后比容量仍可达到 511.0mAh/g。

Wang 等以石墨为分散剂，SnO/SiO 和金属锂的混合物为反应物，采用高能机械球磨法并经后期热处理，制备了石墨基质中均匀分散的 Sn/Si 合金，该材料在 200 次充放电循环后，其可逆容量仍可达 574.1mAh/g，性能优于单独的 SnO 或 SiO 等负极材料。

## 1.2 硅基材料

硅作为锂离子电池理想的负极材料，具有如下优点：硅可与锂形成  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  合金，理论储锂比容量高达 4200mAh/g（超过石墨比容量的 10 倍）；硅的嵌锂电位（0.5V）略高于石墨，在充电时难以形成“锂枝晶”；硅与电解液反应活性低，不会发生有机溶剂的共嵌入现象。

然而，硅电极在充放电过程中会发生循环性能下降和容量衰减，主要有两大原因：硅与锂生成  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  合金时，体积膨胀高达 320%，巨大的体积变化易导致活性物质从集流体中脱落，从而降低与集流体间的电接触，造成电极循环性能迅速下降；电解液中的  $\text{LiPF}_6$  分解产生的微量 HF 会腐蚀硅，造成了硅电极容量衰减。

为了提高硅电极的电化学性能，通常有如下途径：制备硅纳米材料、合金材料和复合材料。

如 Ge 等采用化学刻蚀法制备了硼掺杂的硅纳米线，在 2A/g 充放电电流下，循环 250 周后容量仍可达到 2000mAh/g，表现出优异的电化学性能，归因于硅纳米线的锂脱嵌机制能有效缓解循环过程中的体积膨胀。

Liu 等通过高能球磨法制备了 Si-NiSi-Ni 复合物，然后利用  $\text{HNO}_3$  溶解复合物中的 Ni 单质，得到了多孔结构的 Si-NiSi 复合物。

通过 XRD 表征可知，体系中存在 NiSi 合金，其不仅为负极材料提供了可逆容量，还与粒子内部的孔隙协同，缓冲硅在充放电循环过程中的体积膨胀，提高硅电极的循环性能。

Lee 等采用酚醛树脂为碳源，在氩气气氛下于 700℃ 高温裂解，制备了核壳型 Si/C 复合材料，经过 10 次循环后复合物的可逆容量仍可达 1029mAh/g，表明采用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在硅表面与酚醛树脂间形成共价键，然后进行高温裂解，可改善硅与裂解碳间的接触，从而提高负极材料的循环性、减小不可逆容量损失。

### 钛酸锂

尖晶石型钛酸锂被作为一种备受关注的负极材料，因具有如下优点：

- 1) 钛酸锂在脱嵌锂前后几乎“零应变（脱嵌锂前后晶胞参数”a 从 0.836nm 仅变为 0.837nm）；
- 2) 嵌锂电位较高（1.55V），避免“锂枝晶”产生，安全性较高；
- 3) 具有很平坦的电压平台；
- 4) 化学扩散系数和库伦效率高。

钛酸锂的诸多优点决定了其具有优异的循环性能和较高的安全性，然而，其导电性不高、大电流充放电时容量衰减严重，通常采用表面改性或掺杂来提高其电导率。

如肖等以 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 为镁源，通过固相法制备了 Mg<sup>2+</sup> 掺杂的钛酸锂，表明掺杂 Mg<sup>2+</sup> 并没有破坏钛酸锂的尖晶石晶体结构，且掺杂后材料的分散性更佳，其在 10C 放电倍率下的比容量可达到 83.8mAh/g，是未掺杂材料的 2.2 倍，且经过 10 次充放电循环后容量无明显衰减，经交流阻抗测试表明，掺杂后材料的电荷转移电阻明显降低。

Zheng 等通过高温固相法，分别采用 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和柠檬酸锂作为锂源，制备了纯相的钛酸锂和碳包覆的钛酸锂，

实验表明，经碳包覆的钛酸锂具有较小的粒径和良好的分散性，表现出更优的电化学性能，主要归因于碳包覆提高了钛酸锂颗粒表面的电子电导率，同时较小的粒径缩短了 Li<sup>+</sup> 的扩散路径。

### 碳材料

#### 3.1 碳纳米管

碳纳米管是一种石墨化结构的碳材料，自身具有优良的导电性能，同时由于其脱嵌锂时深度小、行程短，作为负极材料在大倍率充放电时极化作用较小，可提高电池的大倍率充放电性能。

然而, 碳纳米管直接作为锂离子电池负极材料时, 会存在不可逆容量高、电压滞后及放电平台不明显等问题。

如 Ng 等采用简单的过滤制备了单壁碳纳米管, 将其直接作为负极材料, 其首次放电容量为 1700mAh/g, 可逆容量仅为 400mAh/g。

碳纳米管在负极中的另一个应用是与其他负极材料(石墨类、钛酸锂、锡基、硅基等)复合, 利用其独特的中空结构、高导电性及大比表面积等优点作为载体改善其他负极材料的电性能。

如郭等采用化学气相沉积法, 在膨胀石墨的孔洞中原位生长碳纳米管, 合成了膨胀石墨/碳纳米管复合材料, 其首次可逆容量为 443mAh/g, 以 1C 倍率充放电循环 50 次后, 可逆容量仍可达到 259mAh/g。

碳纳米管的中空结构及膨胀石墨的孔洞, 提供了大量的锂活性位, 而且这种结构能缓冲材料在充放电过程中产生的体积效应。

### 3.2 石墨烯

2004 年英国 Manchester 大学研究者首次发现石墨烯材料, 并获得诺贝尔奖。

石墨烯是一种由碳六元环形成的新型碳材料, 具有很多优异的性能, 如大比表面(约  $2600\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )、高导热系数(约  $5300\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )、高电子导电性(电子迁移率为  $15000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )和良好的机械性能, 被作为锂离子电池材料而备受关注。

石墨烯直接作为锂离子电池负极材料时, 具有非常可观的电化学性能。

Wang 等采用水合肼作为还原剂、制备了丛林形貌的石墨烯片, 其兼具硬碳和软碳特性, 且在高于 0.5V 电压区间, 表现出电容器的特性。

石墨烯负极材料在 1C 放电倍率下, 首次可逆容量为 650mAh/g, 100 次充放电循环后容量仍可达到 460mAh/g。

石墨烯还可作为导电剂, 与其他负极材料复合, 提高负极材料的电化学性能。

如 Zai 等采用超声分散法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /石墨烯复合材料, 在 200mA/g 的电流密度下放电, 经过 50 次循环后, 容量为 1235mAh/g; 在 5000 和 10000mA/g 电流密度下放电, 经过 700 次循环后, 容量分别能达到 450mAh/g 和 315mAh/g, 表现出较高的容量和良好的循环性能。

### 前景展望

近年来, 锂离子电池负极材料朝着高比容量、长循环寿命和低成本方向进展。

金属基（锡基、硅基）材料在发挥高容量的同时伴随着体积变化，由于金属基合金材料的容量与体积变化成正比，而实际电芯体积不允许发生大的变化（一般小于 5%），所以其在实际应用中的容量发挥受到了较大的限制，解决或改善体积变化效应将成为金属基材料研发的方向。

钛酸锂由于具有体积变化小、循环寿命长和安全性好等显著优势，在电动汽车等大型储能领域有较大的发展潜力，由于其能量密度较低，与高电压正极材料  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  匹配使用，是未来高安全动力电池的发展方向。

碳纳米材料（碳纳米管和石墨烯）具有比表面积、高的导电性、化学稳定性等优点，在新型锂离子电池中具有潜在的应用。然而，碳纳米材料单独作为负极材料存在不可逆容量高、电压滞后等缺点，与其他负极材料复合使用是目前比较实际的选择。

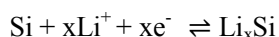
## 硅基锂离子电池负极材料

来源：新能源前线 发布时间：2017-04-07

硅是目前已知比容量（4200mAh/g）最高的锂离子电池负极材料，但由于其巨大的体积效应（>300%），硅电极材料在充放电过程中会粉化而从集流体上剥落，使得活性物质与活性物质、活性物质与集流体之间失去电接触，同时不断形成新的固相电解质层 SEI，最终导致电化学性能的恶化。近年来，研究者们做了大量的研究和探索，尝试解决这些问题并取得了一定的成效，下面就由小编带着大家看看这一领域的研究进展，并提出进一步的研究方向和应用前景。

### • 硅的脱嵌锂机理和容量衰减机制

硅不具有石墨基材料的层状结构，其储锂机制和其他金属一样，是通过与锂离子的合金化和去合金化进行的，其充放电电极反应可以写作下式：



在与锂离子发生合金与去合金化过程中，硅的结构会经历一系列的变化，而硅锂合金的结构转变和稳定性直接关系到电子的输送。

根据硅的脱嵌锂机理，我们可以把硅的容量衰减机制归纳如下：（1）在首次放电过程中，随着电压的下降，首先形成嵌锂硅与未嵌锂晶态硅两相共存的核壳结构。随着嵌锂深度的增加，锂离子与内部晶体硅反应生成硅锂合金，最终以  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  的合金形式存在。这一过程中相比于原始状态硅体积变大约 3 倍，巨大的体积效应导致硅电极的结构破坏，活性物质

与集流体，活性物质与活性物质之间失去电接触，锂离子的脱嵌过程不能顺利进行，造成巨大的不可逆容量。（2）巨大的体积效应还会影响到 SEI 的形成，随着脱嵌锂过程的进行，硅表面的 SEI 会随着体积膨胀而破裂再形成，使得 SEI 越来越厚。由于 SEI 的形成会消

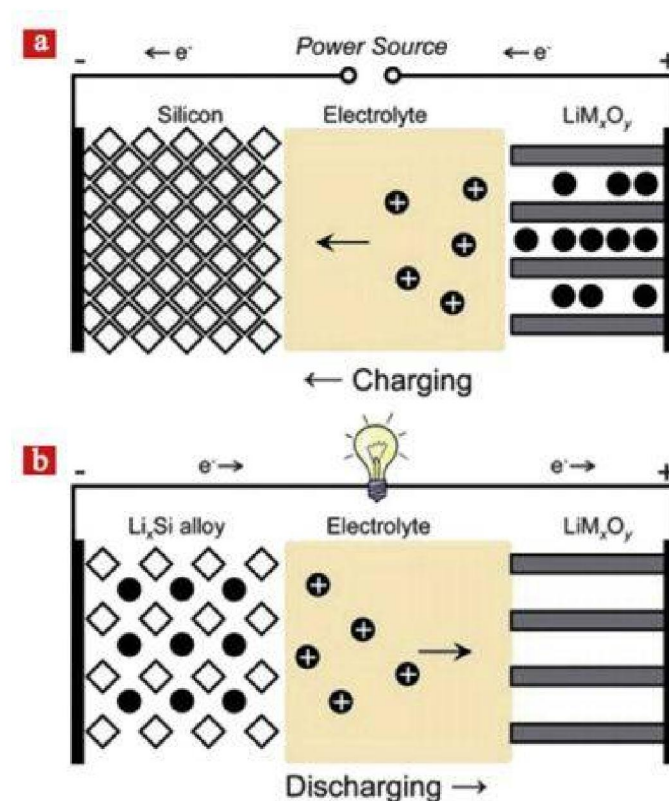


图 1 硅基锂离子电池原理图：（a）充电；（b）放电

耗锂离子，因而造成了较大的不可逆容量。同时 SEI 较差的导电性还会使得电极的阻抗随着充放电过程不断增大，阻碍集流体与活性物质的电接触，增加了锂离子的扩散距离，阻碍锂离子的顺利脱嵌，造成容量的快速衰减。同时较厚的 SEI 还会造成较大的机械应力，对电极结构造成进一步破坏。（3）不稳定的 SEI 层还会使得硅及硅锂合金与电解液直接接触而损耗，造成容量损失。

## • 硅材料的选择与结构设计

### 1. 无定型硅和硅的氧化物

#### （1）无定型硅

无定形硅在低电位下拥有较高的容量，作为锂离子电池负极材料，相比于石墨类电极材料安全性能更高。但无定形硅材料只能在有限程度上缓解颗粒的破碎和粉化，其循环稳定性仍不能满足作为高容量电池负极材料的要求。

#### （2）硅的氧化物

作为锂离子电池负极材料，SiO 具有较高的理论比容量（1200mAh/g 以上）、良好的循环性能以及较低的脱嵌锂电位，因此也是一种极具潜力的高容量锂离子电池负极材料。但氧化硅含氧量的不同也会影响其稳定性和可逆容量：随着氧化硅中氧的提高，循环性能提高，但可逆容量减小。

除此之外，硅氧化物作为锂离子电池负极材料还存在一些问题：由于首次嵌锂过程中  $\text{Li}_2\text{O}$  和锂硅酸盐形成过程是不可逆的，使得首次库仑效率很低；同时  $\text{Li}_2\text{O}$  和锂硅酸盐导电性差，使得电化学动力学性能较差，因而其倍率性能差；相比于单质硅，硅氧化物作为负极材料的循环稳定性更好，但是随着循环次数继续增加，其稳定性仍然很差。

## 2. 低维硅材料

低维度的硅材料在同质量下拥有更大的表面积，利于材料与集流体和电解液的充分接触，减少由于锂离子不均匀扩散造成的应力和应变，提高材料的屈服强度和抗粉化能力，使得电极能够承受更大的应力和形变而不粉碎，进而获得更高的可逆容量和更好的循环稳定性。同时，较大的比表面积能承受更高的单位面积电流密度，因此低维硅材料的倍率性能也更好。

### （1）硅纳米颗粒

相比于微米硅，使用纳米粒径硅的电极材料，其电化学性能无论是首次充放电比容量还是循环容量，都有明显的改善。

尽管纳米硅颗粒相对于微米硅颗粒有着更好的电化学性质，但当尺寸降至 100nm 以下时，硅活性颗粒在充放电过程中很容易发生团聚，而加快容量的衰减，且较大的比表面使得硅纳米粒子与电解液发生更多的接触，形成更多的 SEI 所以其电化学性能没有得到根本的改善。因此纳米硅经常与其他材料（如炭材料）复合用于锂离子电池负极材料。

### （2）硅薄膜

在硅薄膜的脱嵌锂过程中，锂离子倾向于沿着垂直于薄膜的方向进行，因而硅薄膜的体积膨胀也主要沿着法线方向进行。相比于块状硅，使用硅薄膜可以有效抑制硅的体积效应。不同于其他形态的硅，薄膜硅不需要黏结剂，可作为电极直接加入锂离子电池中进行测试。硅薄膜的厚度对电极材料的电化学性能影响很大，随着厚度的增加，锂离子的脱嵌过程受到抑制。相比于微米级的硅薄膜，纳米级的硅薄膜负极材料表现出了更好的电化学性能。

### （3）硅纳米线及纳米管

目前，已报道的能大量合成硅纳米线的方法主要包括激光烧蚀法、化学气相沉积法、热蒸发法和硅基底直接生长法等。

硅纳米管由于其特有的中空结构，相比于硅纳米线有着更好的电化学性能。硅纳米线/纳米管相比于硅颗粒，在脱嵌锂过程中横向体积效应不明显，而且不会像纳米硅颗粒一样发生粉碎失去电接触，因而循环稳定性更好。由于直径小，脱嵌锂更快更彻底，因而可逆比容量也很高。硅纳米管内外部的较大自由表面可以很好地适应径向的体积膨胀，在充放电过程中形成更稳定的 SEI，使得材料呈现出较高的库仑效率。

### 3. 多孔硅和中空结构硅

#### (1) 多孔结构硅

合适的孔结构不仅能够促进锂离子在材料中快速脱嵌，提高材料的倍率性能，同时还能够缓冲电极在充放电过程中的体积效应，从而提高循环稳定性。在多孔硅材料的制备中，加入炭材料可以改善硅的导电性能并维持电极结构，进一步提高材料的电化学性能。制备多孔结构硅的常用方法有模板法、刻蚀法和镁热还原法。

近年来，镁热还原氧化硅制备硅基材料的方法引起了研究者的广泛关注。除了用球形氧化硅作为前驱体外，氧化硅分子筛由于自身为多孔结构，因而是一种常用来制备多孔硅材料的方法。常用的氧化硅前驱体主要有 SBA-15、MCM-41 等。由于硅的导电性差，在进行镁热还原后往往还会在多孔硅的表面包覆一层无定形碳。

#### (2) 空心结构硅

空心结构是另外一种有效改善硅基材料电化学性能的途径，目前制备中空硅的方法主要为模板法。尽管中空硅的电化学性能优异，但是目前其制备成本仍然很高，而且同样存在着导电性较差等问题。通过设计蛋黄蛋壳(yolk-shell)结构并控制蛋黄与蛋壳之间的空间大小，在有效缓冲硅体积膨胀的同时，作为蛋壳的碳还可以提高材料的导电性，因此具有蛋黄蛋壳结构的碳硅复合材料的循环稳定性更好，可逆容量也更高。

### • 硅基复合材料的制备

#### 1. 硅金属复合材料

将金属与硅复合，金属可以起到一定的支撑作用，在锂离子的嵌入脱出过程中阻止硅体积膨胀，降低粉化程度。金属与硅形成合金后，嵌锂的自由能更低，进而使嵌锂过程更容易。同时金属优异的导电性，可提高硅合金材料的动力学性能。因而金属与硅复合可以有效改善硅基复合材料的电化学性能。

Si-活性金属虽然比容量较高，但是由于活性金属本身也会出现粉化现象，因而循环性能差。而 Si-非活性金属复合材料中非活性金属是惰性相，因而会大大降低硅材料的可逆容

量，但是稳定性相应会略有提高。而当把 Si 与活性金属以及非活性金属一起混合形成复合物时，利用协同效应，就可以制备得到稳定性好且容量高的硅基电极材料。

## 2. 硅碳复合材料

碳材料作为锂离子电池负极材料在充放电过程中体积变化小，具有良好的循环稳定性和优异的导电性，因此常被用来与硅进行复合。在硅碳复合负极材料中，根据碳材料的种类可以将其分为两类：硅与传统碳材料和硅与新型碳材料的复合。其中传统碳材料主要包括石墨、中间相碳微球、碳黑和无定形碳。新型碳材料主要包括碳纳米管、碳纳米线、碳凝胶和石墨烯等。

### (1) 硅石墨/中间相碳微球复合材料

石墨具有优异的导电性，与硅复合后可以改善硅基材料自身导电性差的问题。常温条件下，硅与石墨化学稳定性很强，很难产生较强的作用力，因而高能球磨法和化学气相沉积法常被用来制备硅石墨复合材料。

中间相碳微球是沥青类有机化合物经过液相热缩聚反应和碳化形成的一种微米级的石墨化的炭材料，其具有优良的电化学循环特性，现已被广泛应用于商业锂电池负极材料。与石墨类似，将中间相沥青碳微球与硅复合也可提高硅基材料的电化学性能。

### (2) 硅碳黑复合材料

碳黑具有优异的导电性，研究者们也尝试将碳黑与硅进行复合用于锂离子电池负极材料。科学家通过高温处理碳黑得到导电网络结构，先后沉积硅及无定形碳，然后利用造粒机得到尺寸在 15~30 $\mu\text{m}$  的硅碳复合材料。可逆容量高，循环稳定性好。

### (3) 硅碳纳米管/线复合材料

制备碳纤维的常用方法之一为静电纺丝法，通过将硅源加入到选取的前驱体中，即可得到硅碳纤维复合材料。通过直接混合或化学合成法也能制备得到硅碳纳米管/线复合材料。而碳纳米管/线常常被当作第二基体，作为导电网络起导电作用。

另外，化学气相沉积法是一种制备纳米线及纳米管的常用方法。利用化学气相沉积法可以在硅表面直接生长碳纤维或碳管，也可以将硅直接沉积生长在碳纤维碳管表面。

### (4) 硅碳凝胶复合材料

碳凝胶是一种通过溶胶/凝胶法制备的纳米多孔碳材料。碳凝胶内部保持了炭化前有机气凝胶的纳米网络结构，具有丰富的孔洞和连续的三维导电网络，起到缓冲硅体积膨胀的作用。由于碳凝胶的比表面积大，因此硅碳凝胶复合材料的首次不可逆容量很大。同时有机凝

胶中的纳米硅在碳化过程中生成无定形  $\text{SiO}_x$  并易分解成  $\text{Si}$  和  $\text{SiO}_2$ ， $\text{SiO}_2$  的存在会降低硅基材料的可逆容量，影响材料的电化学性能。

### （5）硅石墨烯复合材料

石墨烯具有柔性度好、纵横比高、导电性优异和化学性能稳定等优点。良好的柔性使得石墨烯易于与活性物质复合得到具有包覆或层状结构的复合材料，并且可以有效缓冲充放电过程中的体积效应。相比于无定形碳，二维的石墨烯具有更优异的导电性，可以保证硅与硅、硅与集流体之间良好的电接触。而石墨烯本身也是一种优异的储能材料，将其与硅复合后，可显著提高硅基材料的循环稳定性和可逆容量。目前常用的制备硅石墨烯复合材料方法主要有简单混合法、抽滤法、化学气相沉积法、冻干法、喷雾法和自组装法等。

## 3. 其它硅基复合材料

### （1）硅化合物型复合材料

在硅-化合物型复合物的研究上，作为基体的主要有  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等物质。这类复合物常用的制备方法为高能球磨法，此类硅基材料循环稳定性比纯硅负极材料更好一些，但是由于基体不发生脱嵌锂反应，这类材料的可逆容量一般都很低。

### （2）硅导电聚合物复合材料

导电聚合物由于自身具有良好导电性好、柔性度好以及易于进行结构设计等优点，不仅可以缓冲硅基材料的体积效应，还能够保持活性物质与集流体良好的电接触。常用的导电高分子主要有聚吡咯、聚苯胺等。

## • 电极制备工艺的优化

### 1. 电极的处理

除了上文中提到的通过制备不同形态结构的硅及硅基复合材料电极来提高硅基负极材料的稳定性和可逆容量外，研究者还通过对电极进行热处理达到同样的目的。

科学家用聚偏二氟乙烯作黏合剂，发现热处理能够使黏合剂更加均匀分布在电极中，并增强硅与集流体的之间的黏合力。另外，以 PVDF 为黏结剂，将其与纳米硅以一定比例涂在铜电极上，在  $900^\circ\text{C}$  下快速热处理 20min 可以直接得到碳包覆硅电极，库伦效率高，充放电容量大，循环性能好。

### 2. 集流体的选择

硅巨大的体积变化造成自身粉碎，会使得活性物质从集流体上脱落，因而造成较差的循环稳定性。通过增强集流体和硅之间的作用力，保持其良好的电接触也是改性的方法之一。表面粗糙的集流体与硅之间的作用更好，因此使用多孔金属集流体是一种提高硅基负极材料

电化学性能的有效方法。此外，制备薄膜状的硅及硅基复合材料可省去集流体，直接用于锂离子电池负极材料，从而避免了硅基材料因巨大体积效应从集流体脱落失去电接触的问题。

### 3. 黏结剂的选择

在制备一般的锂离子电池电极材料时，通常将活性物质、黏结剂及碳黑等导电剂按一定比例混合成浆料再涂于集流体上。由于巨大的体积效应，传统的黏结剂 PVDF 并不能较好的适应硅电极。因此，通过使用能够适应硅巨大体积效应的黏结剂可以有效的改善硅基材料电化学性能。近几年，研究者在硅基材料黏结剂上做了大量研究，常用的硅基黏结剂主要有羧甲基纤维素、聚丙烯酸、海藻酸、及相应钠盐等。此外研究者们还对聚酰胺、聚乙烯醇、聚芴型聚合物和具有自愈合性能的黏结剂进行了研究与设计。

### 4. 电解液的选择

电解液的组成影响着 SEI 的形成，进而影响着负极材料的电化学性能。为了形成均一稳定的 SEI 研究者们通过加入电解液添加剂来改善硅基材料的电化学性能。目前使用的添加剂有双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、碳酸丙烯酯、琥珀酸、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯等，其中效果最好的为碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯。

### 参考文献

- [1] 牛津, 张苏, 牛越,等. 硅基锂离子电池负极材料[J]. 化学进展, 2015, 37(9):1275-1290.
- [2] Liang B, Liu Y, Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 267(267):469-490.
- [3] Jing L, Christensen L, Obrovac M N, et al. Effect of Heat Treatment on Si Electrodes Using Polyvinylidene Fluoride Binder[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(3):A234-A238.
- [4] Hassan F M, Chabot V, Elsayed A R, et al. Engineered Si electrode nanoarchitecture: a scalable postfabrication treatment for the production of next-generation Li-ion batteries[J]. Nano Letters, 2014, 14(1):277.

## 【硅基负极最新进展】

## 石墨烯作为硅膜的保护伞

来源：能源学人 发布时间：2017-04-30

硅（Si）由于具有非常高的比容量，很有可能成为下一代锂离子电池负极材料替代者。然而，Si 是高度脆性的材料，为了防止 Si 破裂，科学界对于硅的研究已经从使用 Si 膜转移到使用 Si 纳米颗粒制成电极。这种纳米结构相对于 Si 膜具有许多优点。除了提供较短的  $\text{Li}^+$  扩散距离之外，纳米结构的 Si 具有更优异的抗断裂性，因为裂纹不能达到其传播的临界尺寸。但是即使对于纳米结构的 Si，不稳定的 SEI 问题仍然存在，导致容量和循环寿命显著降低。另外，由于 Si 纳米颗粒具有孔隙，这种方法也降低了电池的体积能量密度。所以如果对硅膜进行有效的改善，这样既可以提高体积能量密度，又能发挥硅高容量的优点。近期，江西科技大学和美国伦斯勒理工学院研究者联合提出：Si 膜可以通过两步策略来稳定：(a) 将 Si 膜固定到碳纳米管基体膜(CNM)集流体上，(b)用单层石墨烯覆盖（记为 Gr-Si-CNM）。该成果于 2017 年发表在 ACS Nano 上（IF=13.334）。

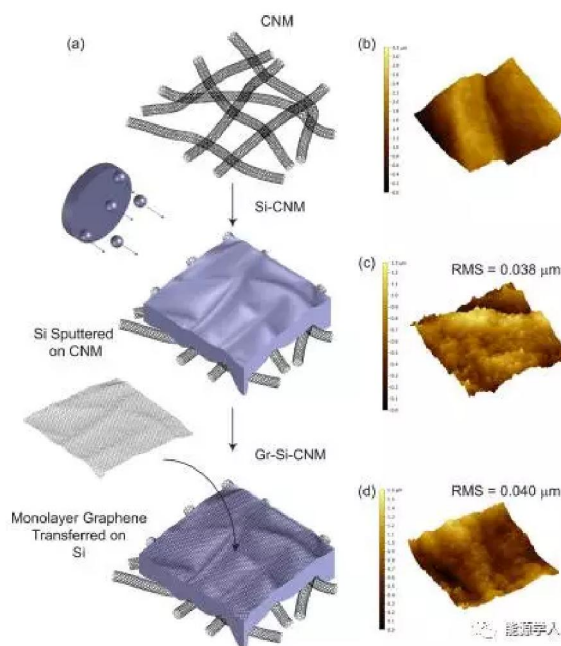


图 1. (a) Gr-Si-CNM 合成的示意图。Si 被溅射在 CNM 膜上。然后通过湿化学方法将单层石墨烯片转移到 Si-CNM 上。(b-d) CNM、Si-CNM 和 Gr-Si-CNM 的 AFM 图像。可以看出，Si-CNM 和 Gr-Si-CNM 的 RMS 粗糙度没有明显的差异。

Si-CNM: Si 膜固定到碳纳米管基体膜（CNM）集电器上，未覆盖石墨烯层

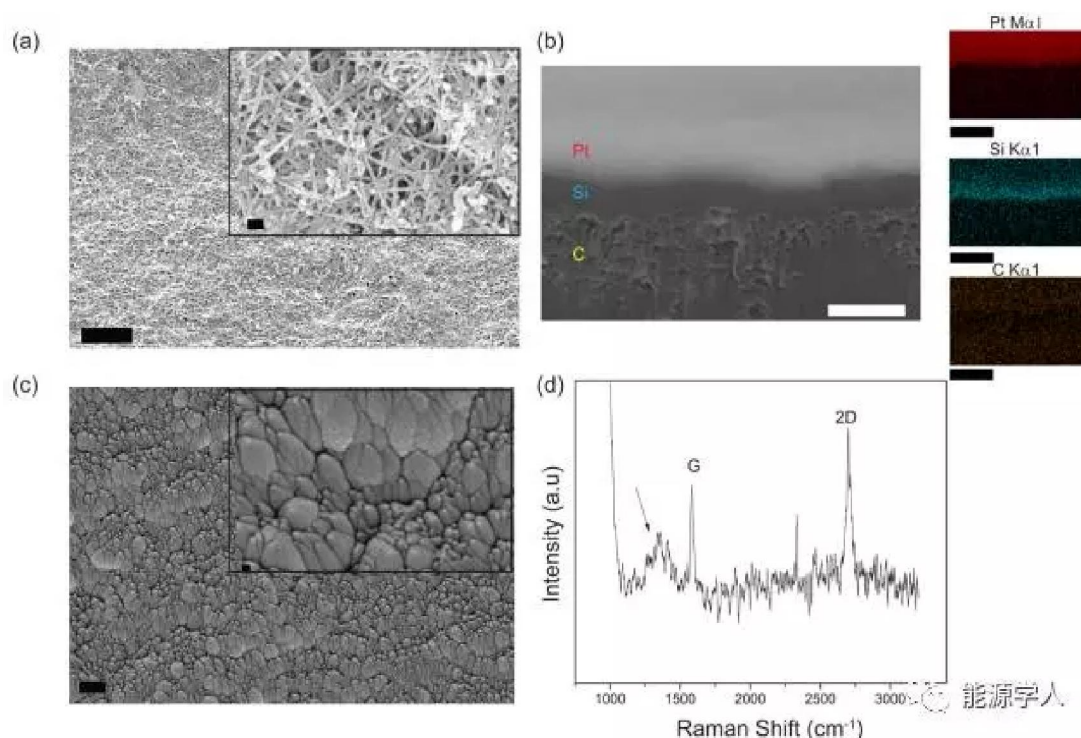


图 2. (a) 碳纳米管基体膜 (CNM) 的 SEM 图像。(b) 溅射在 CNM 上的 Si 的 FIB 截面图像。

(c) 溅射在 CNM 上的 Si 的 SEM 俯视图。CNM 衬底的粗糙度和沉积过程中内部压力产生的锥形表面纹理。(d) Gr-Si-CNM 的拉曼光谱。(a,b,c) 中的比例尺分别为 2μm、500nm

和 1μm。(a,b,c) 中插图的刻度尺分别为 200nm、1μm 和 200nm。

作者证明通过同时实施两种策略，使用碳纳米管基体膜 (CNM) 代替铜作为集流体，并以单层石墨烯覆盖 Si 膜，这样的策略是可行的。CNM 基体具有高度灵活性，并且允许 Si 膜在锂化/脱锂循环期间膨胀和收缩。这有助于 Si 膜“不受约束”，并最大限度地减少压力积聚。单层石墨烯的作用是在硅-电解质界面处形成稳定的 SEI 层。当 Si 膜发生应变时，由于石墨烯和 Si 之间相对较弱的范德华相互作用，石墨烯层将相对于 Si 膜“滑动”。因此，即使下面的 Si 膜膨胀和收缩，也不会使机械应力脆弱的 SEI 层变形，从而使其完好无损。另外，石墨烯层还用作互联弹性网，其有助于巩固 Si 膜并降低其粉碎和分层的倾向。经过测试，这种材料具有极好的电化学性能。Gr-Si-CNM 具有较长的循环寿命 (>1000 次充电/放电循环)，平均比容量为 806mAh/g。循环 1000 次以上的平均体积容量为  $\sim 2821\text{mAh/cm}^3$ ，比文献中报道的基于 Si 纳米颗粒电极高 2~5 倍。并且 Gr-Si-CNM 也可以在全电池中成功地与商业正极材料搭配，提高电池的使用寿命。

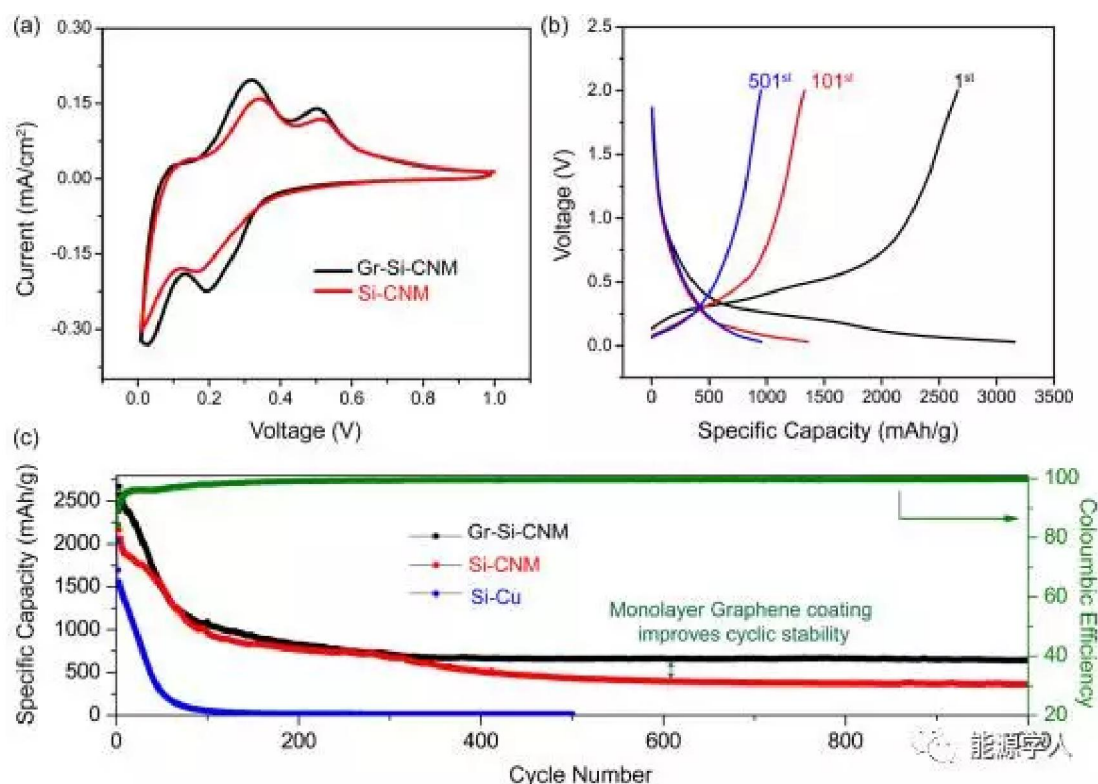


图 3. (a) Si-CNM 和 Gr-Si-CNM 的循环伏安图，以 0.1mV/s 的扫描速率。

(b) Gr-Si-CNM 在循环 1、100 和 500 次后的恒电流充放电曲线。(c) Gr-Si-CNM、

Si-CNM 和 Si-Cu 电极在 1.8A/g 的电流密度下的循环寿命。

Si-Cu: 将硅材料涂在铜箔上制成电极

作者提出了更好地稳定锂离子电池中的 Si 膜负极的解决方案。与经历复杂修饰的 Si 纳米颗粒不同，Si 膜的沉积是可扩展的，并且符合半导体制造工业的工艺流程。另外，硅膜的另一主要优点是与基于多孔纳米颗粒的电极相比，其可以提供更高的体积容量。随着 Si 膜的质量负载（即厚度）进一步增加以达到工业标准，可能单层石墨烯覆盖层是不够的，可以通过增加石墨烯覆盖层的厚度或设计具有交替堆叠的 Si 膜和石墨烯层的结构来稳定这种较厚的 Si 膜，这将需要逐层沉积方法。

Shravan Suresh, Zi Ping Wu, Stephen F. Bartolucci, Swastik Basu, Rahul Mukherjee, Tushar Gupta, Prateek Hundekar, Yunfeng Shi, Toh-Ming Lu, and Nikhil Koratkar; Protecting Silicon Film Anodes in Lithium-Ion Batteries Using an Atomically Thin Graphene Drape; DOI: 10.1021/acsnano.7b01780

## 高性能硅碳复合材料

来源：能源学人 发布时间：2017-04-28

锂离子电池的碳基负极材料在实际应用中受到容量的限制，而 Si 因为具有超高的理论比容量（ $3597\text{mAh/g}$ ）和在地球储量丰富等优点，受到广泛的关注。但是，Si 负极的实际应用比较困难，由于脆性大、大的体积变化（ $>300\%$ ）且低导电率，使得电极制备过程中碾压困难且需要大量的导电剂和粘结剂。要使 Si 基材料应用在锂离子电池上且保持高的比容量，需要设计合理方案，而 Si 基材料混合石墨作为一个可行的方案，引起了研究人员的关注。

近期，韩国蔚山科学技术大学的 Minseong Ko 课题组对石墨混合 Si 基材料做负极材料展开了一系列的研究。利用化学气相沉积的方法制备 SGC（硅纳米层嵌入石墨/碳）与商业基准的 C-SiO<sub>x</sub> 和 Si-G/C 材料作为半电池和全电池（以 LCO 为正极材料）的负极材料，分别检测电化学性能，并对循环后的全电池负极材料做表征的分析。其成果发表在 Adv. Energy Mater. 上（IF:15.230）。

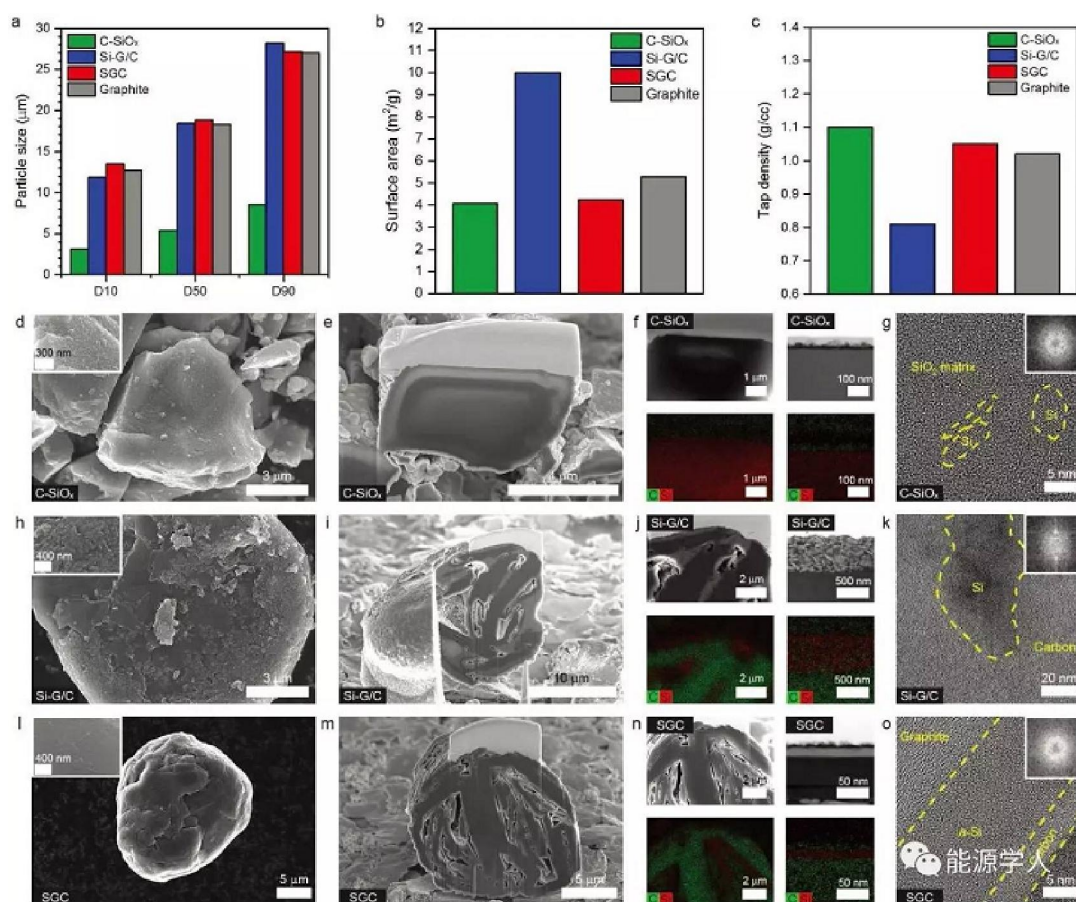


图1 SGC和基准物质样品，a) 颗粒粒度分布 b) 比表面积 c) 振实密度；形貌对比

d-g) C-SiO<sub>x</sub> h-k) Si-G/C i-o) SGC, d,h,i) SEM g,k,o) HR-TEM

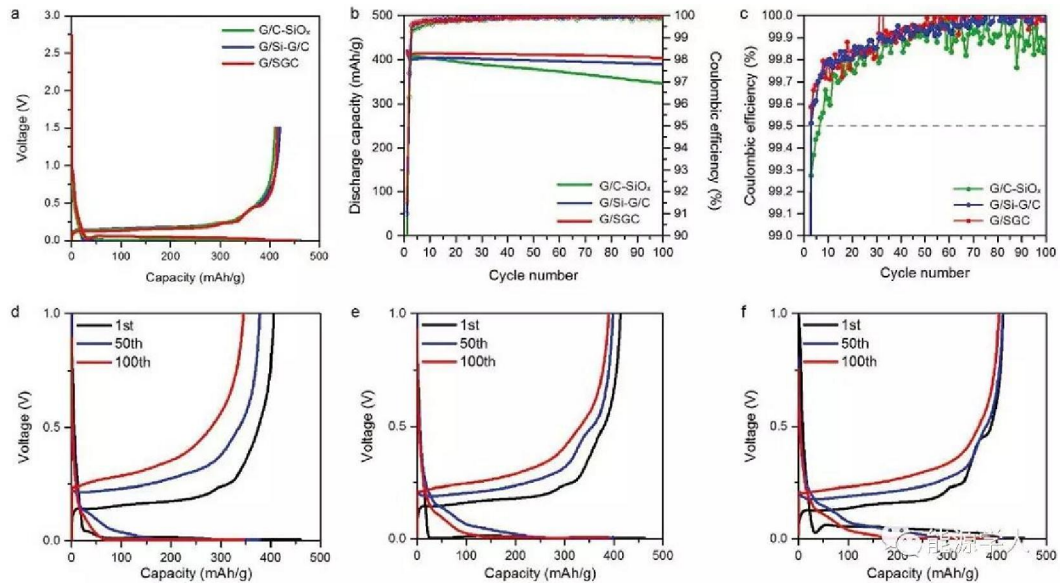


图2 G/C-SiO<sub>x</sub>、G/Si-G/C 和 G/SGC 在半电池中的电化学性能, a)容量电压曲线 b) 在 0.5C 的充放电曲线和库伦效率 c) 库伦效率 d-f) 不同循环次数的容量电压曲线, d) G/C-SiO<sub>x</sub> e) G/Si-G/C f) G/SGC

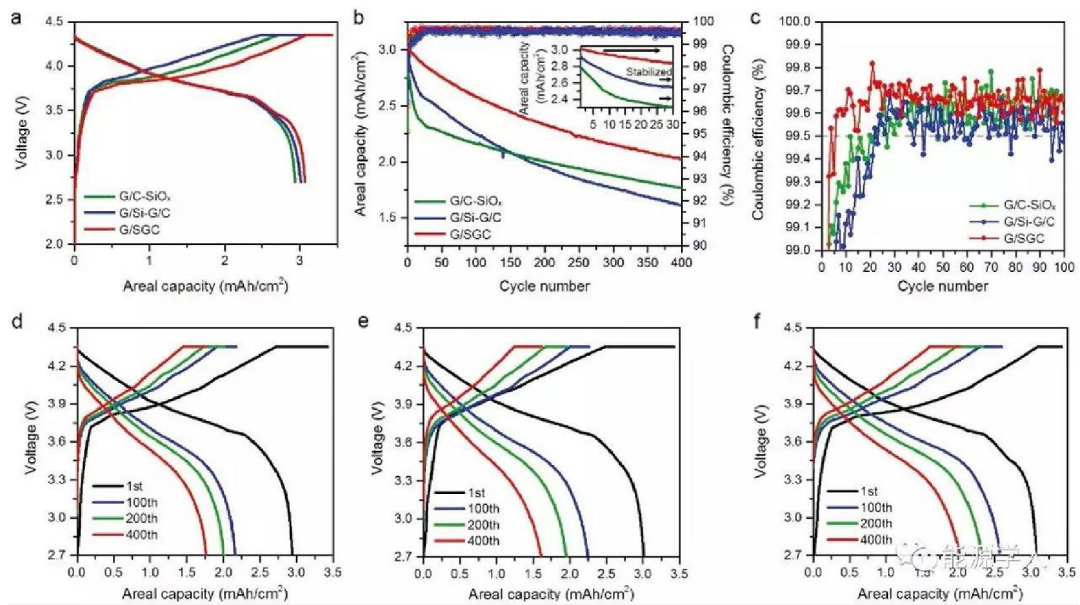


图3 G/C-SiO<sub>x</sub>、G/Si-G/C 和 G/SGC 在全电池中的电化学性能, a)容量电压曲线 b) 在 0.5C 的充放电曲线和库伦效率 c) 库伦效率 d-f) 不同循环次数的容量电压曲线

C-SiO<sub>x</sub>、Si-G/C 和 SGC 混合石墨的比例分别为 5%、19%和 38%，混合后的材料分别命名为 G/C-SiO<sub>x</sub>、G/Si-G/C 和 G/SGC。按照工业要求制备电极，电极密度>1.6g/cc、面积比容量>3.4mAh/cm<sup>2</sup>和粘结剂占电极浆料总质量的 3%。在半电池中 G/SGC 的首次库伦效率高达 91.6%，循环 100 次后库伦效率为 97.2%；G/C-SiO<sub>x</sub> 和 G/Si-G/C 首次库伦效率分别为 89.3%和 91.0%，循环 100 次后库伦效率分别为 84.2%和 92.6%。在以 LCO 为正极材料的全电池中，G/SGC 首次库伦效率最高（89.7%），G/Si-G/C 和 G/C-SiO<sub>x</sub> 表现的首次库伦相对

较低分别为 88.0%和 85.9%; G/SGC 循环 400 次后效率保持为 67.1%, G/Si-G/C 和 G/C-SiO<sub>x</sub> 的容量保持率相对较低分别为 55.1%和 63.3%。

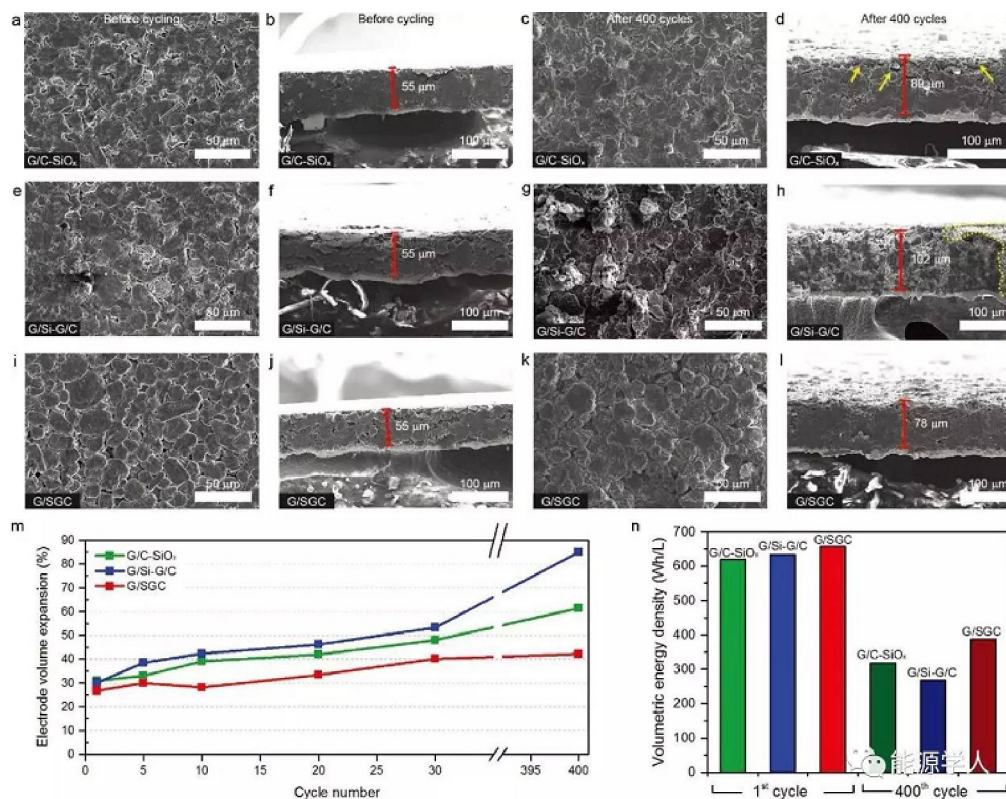


图 4 电极循环后的体积膨胀和体积能量密度的评估, a-i) SEM 图谱 a-d) C-SiO<sub>x</sub> e-h) G/Si-G/C i-l) G/SGC m) 原位体积膨胀测量 n) 循环 400 次后比体积能量密度

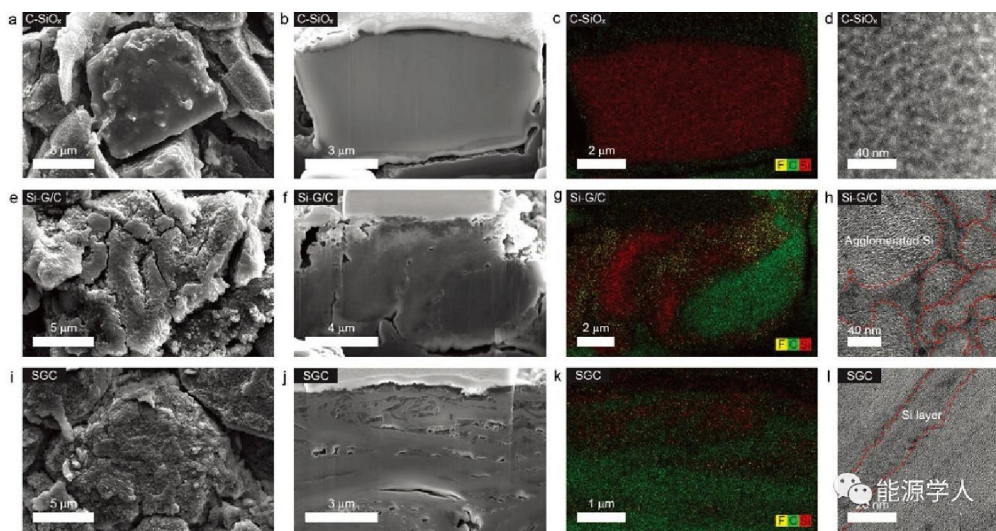


图 5 a-d) SiO<sub>x</sub> e-h) Si-G/C i-l) SGC 混合石墨循环 400 次后的形貌变化, a,e,i) SEM 图谱 b,f,j) 横截面图 c,g,k) EDS 图谱 d,h,l) HR-TEM 图谱

作者将 G/C-SiO<sub>x</sub>、G/Si-G/C 和 G/SGC 在全电池中循环后的形貌进行了表征分析。

G/C-SiO<sub>x</sub> 循环 400 次后, 体积膨胀为 61%; G/Si-G/C 的体积膨胀高达 85%; G/SGC 循环 400

次后体积膨胀仅为 42%，且表面没有明显的破坏。根据测量的膨胀体积，对全电池的比体积能量密度进行的评估，G/C-SiO<sub>x</sub>、G/Si-G/C 和 G/SGC 首次放电分别表现出的比体积能量密度为 619Wh/L、634Wh/L 和 657Wh/L。循环 400 次后 G/SGC 具有最高的比体积能量密度（387Wh/L）相对 G/C-SiO<sub>x</sub>（317Wh/L）和 G/Si-G/C（268Wh/L）。作者得出的结论是电极的体积膨胀是全电池比体积能量密度至关重要的因素。

SGC 与石墨具有良好的相容性，与石墨混合后的 SGC 比石墨和其他现代的基准材料混合具有更高的机械稳定性和更好的电化学性能，所以 G/SGC 在全电池中表现出优良的电化学性能。

#### 参考文献

Sujung Chae, Namhyung Kim, Jiyoung Ma, Jaephil Cho, Minseong Ko, One-to-One Comparison of Graphite-Blended Negative Electrodes Using Silicon Nanolayer-Embedded Graphite versus Commercial Benchmarking Materials for High-Energy Lithium-Ion Batteries, Adv. Energy Mater., 2017, 1700071

## 硅铁 FeSi<sub>x</sub> 助力硅碳负极

来源：能源学人 发布时间：2017-04-23

硅铁合金是工业炼钢中广泛使用的脱氧剂，也可以用来制氢，全球含量丰富且价格低廉。针对充放电过程中硅材料体积膨胀和导电性差而导致电池稳定性不好的问题，浙江大学韩伟强教授等人利用硅铁合金作为硅的缓冲层，合成一种掺杂 FeSi<sub>x</sub> 颗粒的硅碳复合材料（记为 FSC），具有极好的电化学性能。该成果于 2017 年发表在 Journal of Power Sources (IF=6.333) 上。

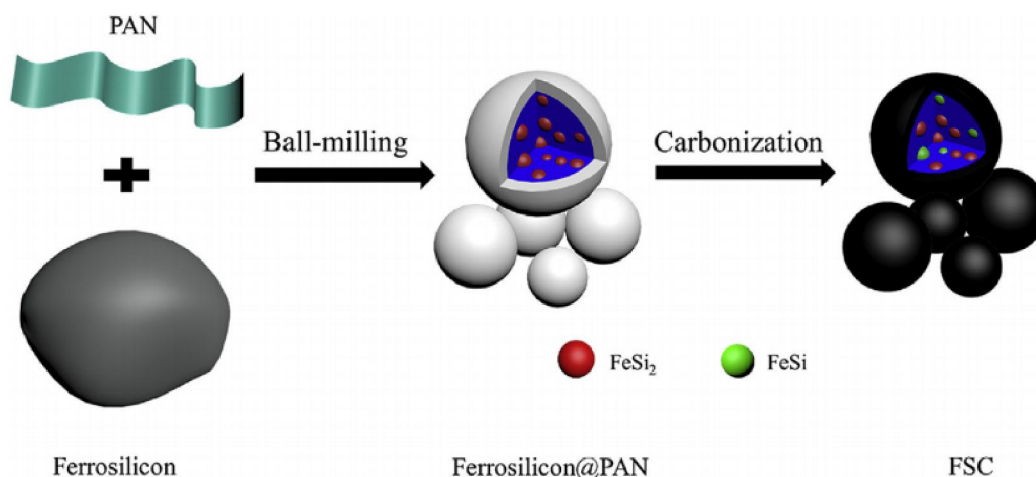


图 1. FSC 负极材料合成示意图。

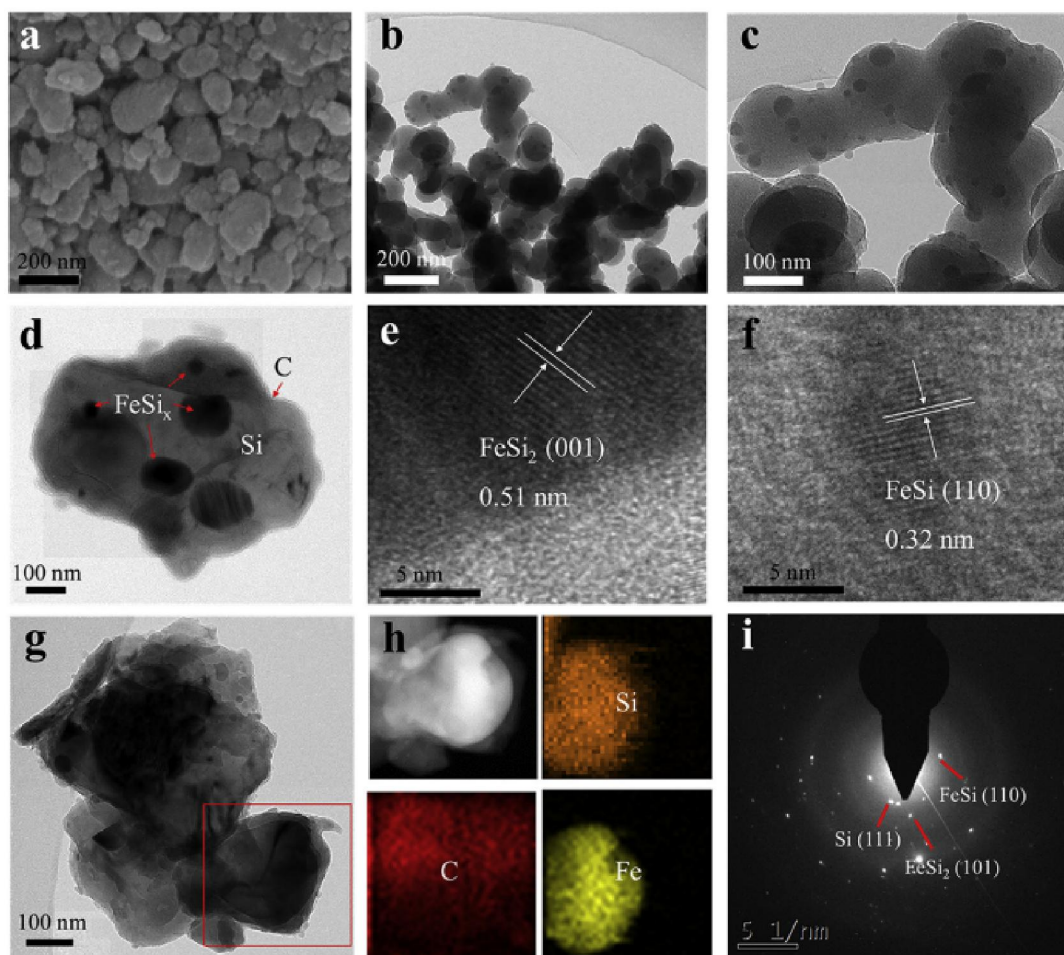


图 2. FSC 颗粒的形貌特征。(a) SEM 图像, (b, c, d, g) TEM 图像, (e, f) 高分辨率 TEM 图像, (h) EDS 元素映射图像, 和 (i) 所选择的电子衍射 (SEAD) 图案。

在文章中, 作者提出了一个可扩展的方法以制备高性价比的硅碳负极, 同时通过球磨使硅铁和聚丙烯腈复合, 最后得到混合物。在球磨过程中, 不但可以使硅铁粒度降低到亚微米级, 而且作为碳源的聚丙烯腈包覆在硅铁颗粒表面, 从而简化了合成工艺, 提高经济效益。此外, 由  $\text{FeSi}_2$  相态在高温下通过原位反应合成的  $\text{FeSi}$ , 作为非晶碳的缓冲层和导电剂可以提高材料的导电性和结构的稳定性。受益于无定形碳层和无活性  $\text{FeSi}_x$  相作为缓冲层和导电剂的优点, FSC 负极表现出优异的电化学性能。在  $500\text{mA/g}$  的电流密度下, 初始比容量为  $1489\text{mAh/g}$ , 循环 100 次后仍有 86% 容量保持率, 并具有良好的倍率性能。在电流密度高达  $10\text{C}$  时, 比容量仍高达  $450\text{mAh/g}$ 。作者对此也给出了两点解释:

- 由于碳层和  $\text{FeSi}_x$  相的存在, 它们可以作为缓冲层, 在充放电过程中有效缓解 Si 体积膨胀, 同时减少机械应变。
- 由于碳层的存在, 在 FSC 负极材料表面可以形成高度稳定的 SEI 膜, 这可以减少 SEI 膜在循环期间的损坏。

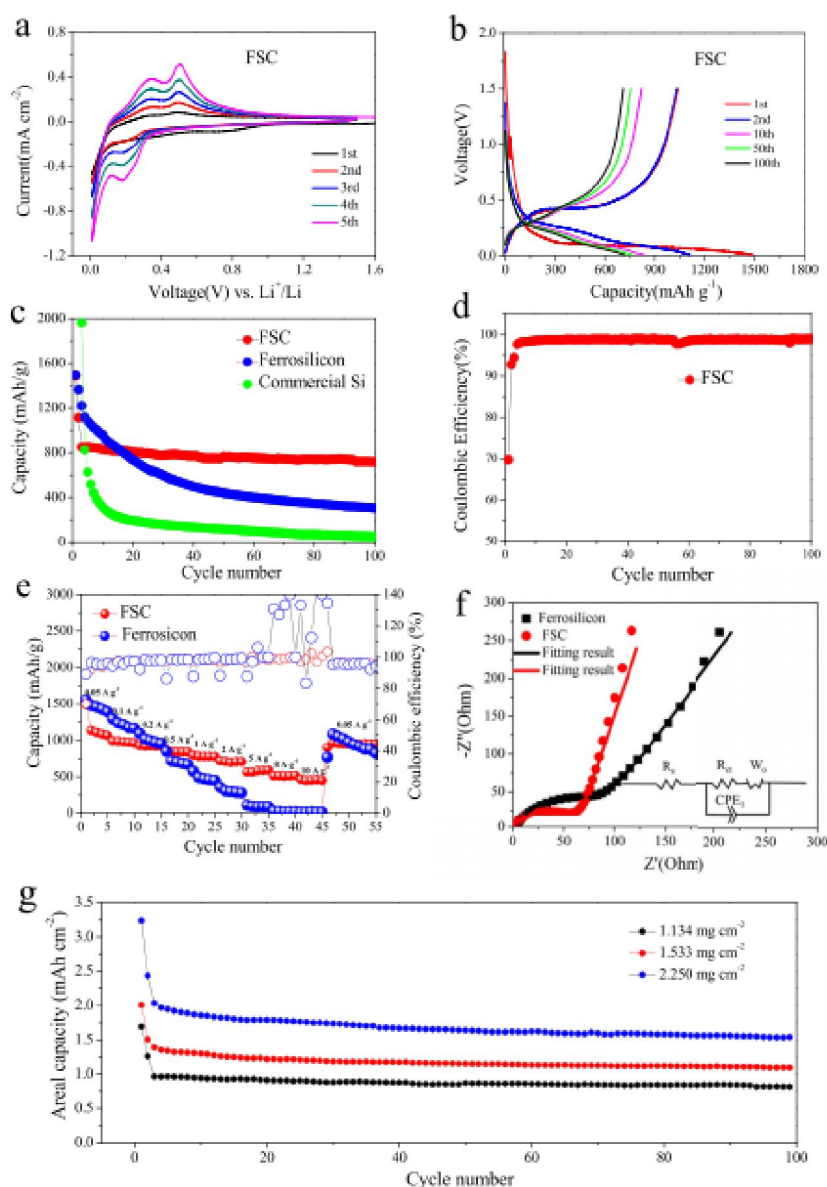


图 3. (a) FSC 负极的循环伏安曲线 (0.01-1.50V, 扫描速率: 0.1mV/s)。 (b) FSC 负极在第 1、2、10、50 和 100 周期的充放电曲线。 (c) FSC、硅铁和商业 Si 的循环稳定性。 (d) FSC 负极的库伦效率。 (e) FSC 和硅铁负极在 0.01-1.50V 间的倍率性能。 (f) FSC 和硅铁负极的交流阻抗图。 (g) 在 500mA/g 电流密度下, 1.134、1.533 和 2.250mg/cm<sup>2</sup> 不同负载量的循环性能。

作者通过简单的球磨和碳化, 把硅铁源直接成功合成了高性能 FSC。最重要的是, 这种合成高性能 FSC 负极材料的简单且经济的方法为硅碳复合材料的商业化提供了可能。

### 实验方法

**FSC 负极材料的合成:** 将硅铁粉碎成亚微米级, 并与聚丙烯腈 (PAN) 混合, 通过球磨以 350rpm 的转速处理 12 小时, 实现了硅铁@PAN 化合物。之后, 在 700℃ 的 Ar<sub>2</sub> 下, 在管式炉中碳化 3 小时, 加热速度为 5℃/min。接着将产物用盐酸 (2mol/L)、去离子水和乙

醇洗涤数次，除去杂质。最终可得到 FSC 负极材料。为了比较，亚微米硅铁通过类似的方法制备，不加 PAN，不包括碳化过程。

Wei He, Huajun Tian, Shunlong Zhang, Hangjun Ying, Zhen Meng, Weiqiang Han; Scalable synthesis of Si/C anode enhanced by FeSi<sub>2</sub> nanoparticles from low-cost ferrosilicon for lithium-ion batteries; Journal of Power Sources (2017); DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.019

## 无定型 TiO<sub>2</sub>: Si 纳米颗粒的安全气囊

来源：能源学人 发布时间：2017-04-07

在硅(Si)纳米颗粒的表面包覆一层涂层是改善锂离子电池循环性能的良好实例。但是，大多数涂层材料面临重大挑战，例如初始库仑效率低和操作过程复杂等。众所周知，TiO<sub>2</sub>在锂化时仅发生轻微的体积膨胀(<4%)，并且在放电期间所得到的锂化 TiO<sub>2</sub>可以促进电极的导电性。另外，锂化 TiO<sub>2</sub>层由于其热稳定性而能够更好的促进电池安全性，这可以抑制高度锂化的 Si 相与电解质溶液发生放热反应。近期复旦大学的赵东元院士提出一种由无定形氧化钛(TiO<sub>2</sub>)包裹商业 Si 纳米颗粒的想法，并且通过一种简单的溶胶-凝胶法来合成，该材料具有核-壳结构(记为 Si@a-TiO<sub>2</sub>)，显示出非常优异的电化学性能和高安全储锂性能。该成果于 2017 年发表在 Adv. Mater. (IF=18.960) 上。

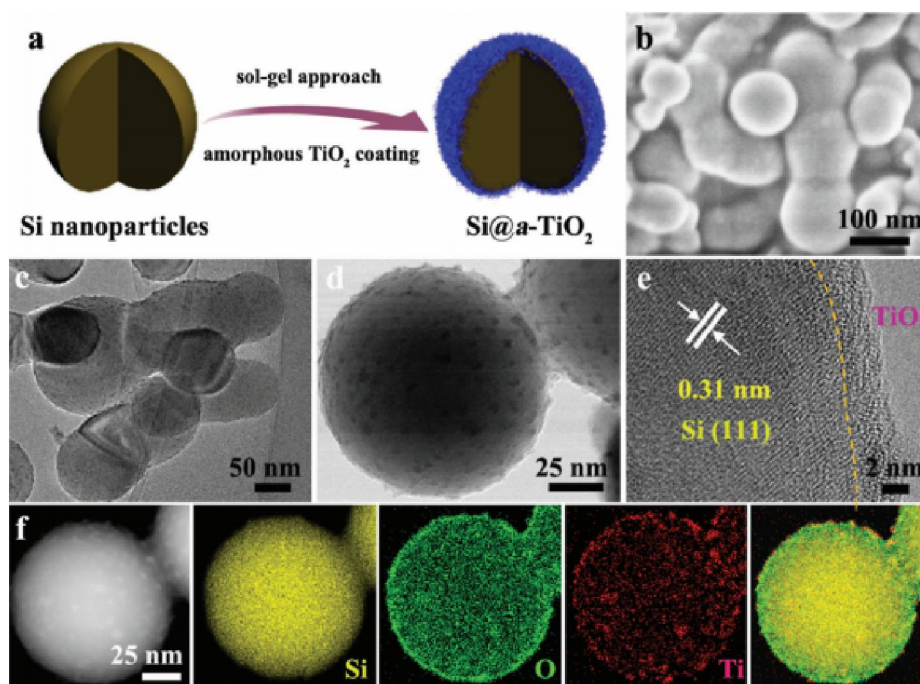


图 1. a) Si@a-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备示意图；b-e) Si@a-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 FESEM (b)，TEM (c, d) 和 HR-TEM (e) 图像；单个 Si@a-TiO<sub>2</sub> 的扫描 TEM 图像 (f) Si、O 和 Ti 元素的对应 EDS 映射图像

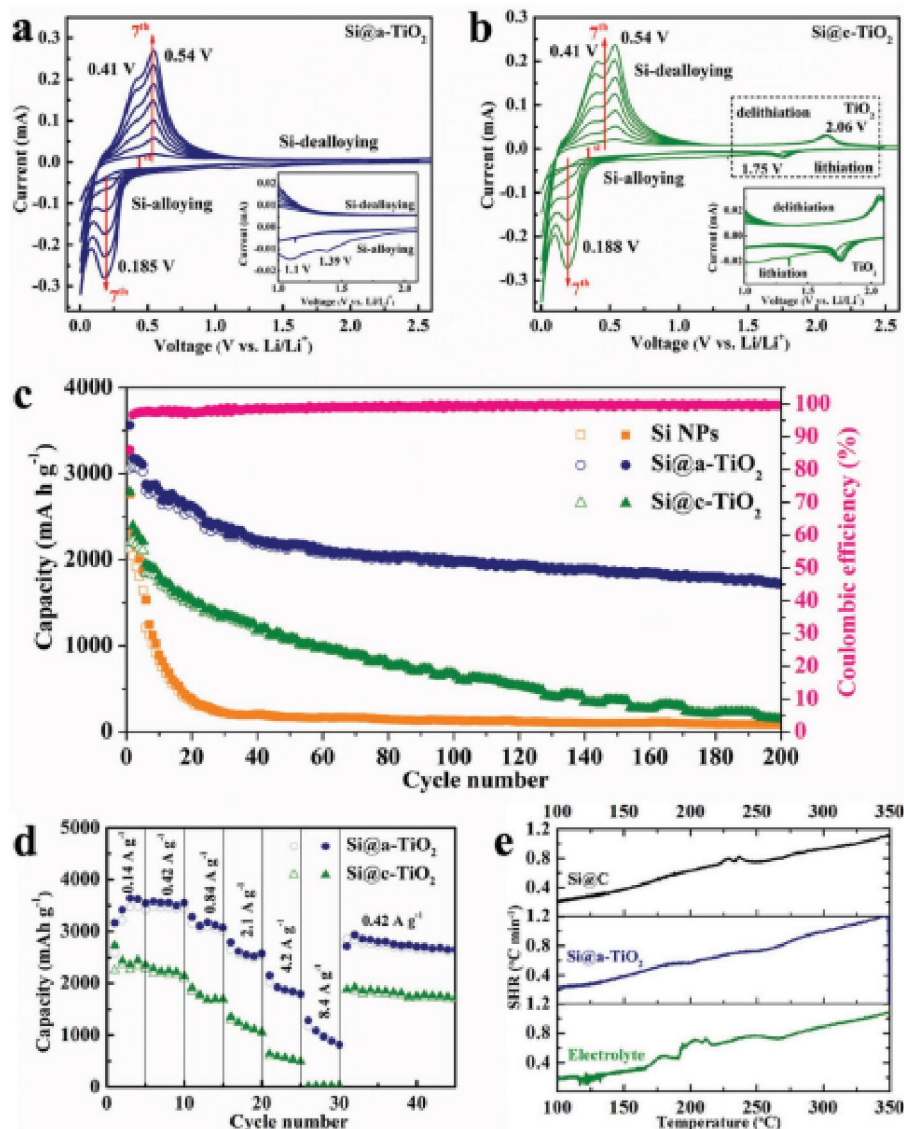


图 2. a)  $\text{Si@a-TiO}_2$  和 b)  $\text{Si@c-TiO}_2$  (结晶二氧化钛记为  $\text{c-TiO}_2$ ) 纳米颗粒的 CV 曲线；c) 以  $420\text{mA/g}$  的电流密度 (首先在  $140\text{mA/g}$  下循环 5 次以激活电极)，原始 Si,  $\text{Si@a-TiO}_2$  和  $\text{Si@c-TiO}_2$  纳米颗粒电极的循环性能；d) 比较不同电流密度下  $\text{Si@a-TiO}_2$  和  $\text{Si@c-TiO}_2$  纳米粒子电极的倍率能力；e) 通过自加热速率 (SHR) 测定的  $\text{Si@a-TiO}_2$  和  $\text{Si@c}$  纳米颗粒负极的安全性能

具有结晶金红石和锐钛矿相的二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 是有前景的碳质壳替代物。与其他涂层相比, 由于其本质上各向同性的性质和开放的主动扩散通道, 提高了锂离子迁移率、离子和电子扩散速度和能量密度。另外, 无定形  $\text{TiO}_2$  壳表现出应变松弛的弹性能力, 从而保持负极的完整性。因此, 使用无定形  $\text{TiO}_2$  涂层是优化 Si 纳米颗粒电化学性能的优良策略。 $\text{Si@a-TiO}_2$  电极在  $420\text{mA/g}$  的电流密度下, 初始库伦效率高达  $86.1\%$ , 循环 200 次以后比容量仍有  $1720\text{mAh/g}$ , 在  $8.4\text{A/g}$  的高倍率下, 比容量仍约为  $812\text{mAh/g}$ 。并且根据加速速率量热法 (ARC) 测试, 具有比  $\text{Si@c}$  储锂更好的安全性能。

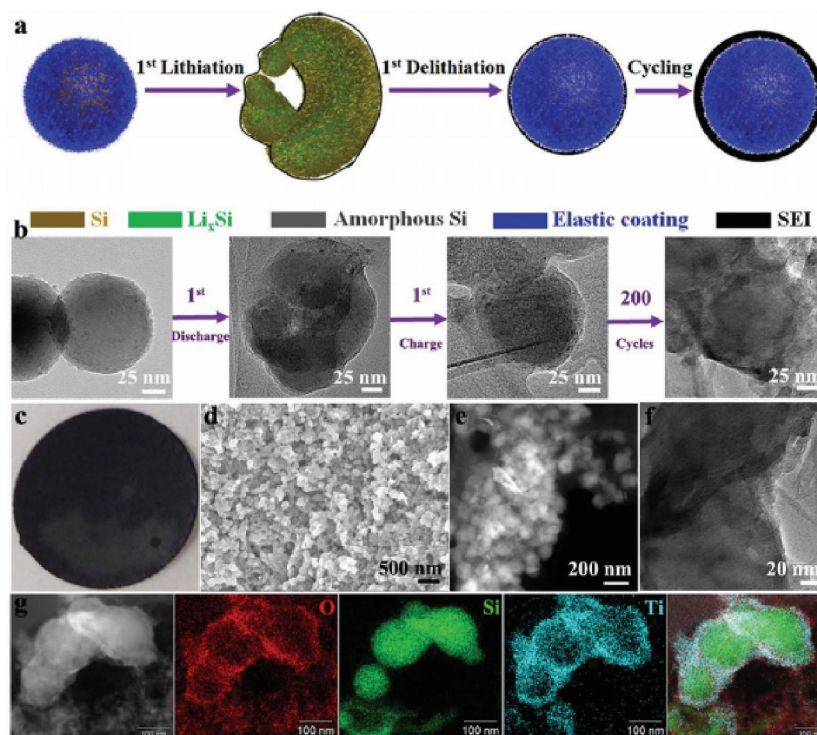


图 3. 电化学循环期间无定形 Si@a-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒电极的结构演变。a) b) 在锂插入和提取期间 (a)，结合相应的 TEM 图像 (b)，Si@a-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒电极的结构示意图；c-g) 对于 Si@a-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒电极 200 次循环后，光学 (c)、FESEM (d)、暗电弧 TEM (e)、TEM (f) 和 STEM (g) 图像和 O、Si 和 Ti 的元素映射

与其他涂层材料（如石墨烯、碳、二氧化硅和聚合物）相比，这种无定形 Si@a-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒具有以下优点：

- 它在低反应温度下通过简单的溶胶凝胶法合成，无需进行退火处理，可以低成本制备 Si@a-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子
- 无定形 TiO<sub>2</sub> 壳可以降低 Li<sup>+</sup> 扩散电阻和加快传输能力，更重要的是，它比 Si@C 纳米颗粒具有更好的安全性能
- 无定形 TiO<sub>2</sub> 壳体在充放电过程中起到缓冲作用，保持 Si 结构完整性
- 主要在无定形 TiO<sub>2</sub> 的表面上形成稳定的 SEI 膜，并防止内部 Si 颗粒遭电解质浸渍。

Jianping Yang, Yunxiao Wang, Wei Li, Lianjun Wang, Yuchi Fan, Wan Jiang, Wei Luo, Yang Wang, Biao Kong, Cordelia Selomulya, Hua Kun Liu, Shi Xue Dou, Dongyuan Zhao; Amorphous TiO<sub>2</sub> Shells: A Vital Elastic Buffering Layer on Silicon Nanoparticles for High-Performance and Safe Lithium Storage; Adv. Mater.(2017); DOI: 10.1002/adma.201700523

## 【硅基负极最新文献资讯】

## In-situ growth amorphous carbon nanotube on silicon particles as lithium-ion battery anode materials

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 英文题目 | In-situ growth amorphous carbon nanotube on silicon particles as lithium-ion battery anode materials.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 发表期刊 | Journal of Alloys and Compounds 708 (2017) 500-507                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 发表单位 | 1. 西北工业大学, 陕西省石墨烯新型炭材料及应用工程实验室, 凝固技术国家重点实验室<br>2. 西安光学精密机械研究所, 瞬态光学与光子技术国家重点实验室<br>3. 香港理工大学, 纺织服装学院<br>4. 阿伯里斯特威斯大学, 物理系                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 亮 点  | ➤ 通过 CVD 法原位合成 Si/ACNT 复合物                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 摘 要  | A novel silicon core/amorphous carbon nanotube (ACNT ) shell composite that can be used as lithium-ion batteries anode material was in-situ synthesized in the chemical vapor deposition (CVD) growth process. The hypothesized core/shell structure was evidenced by SEM/TEM/XRD, suggesting that the ACNTs composed of carbon clusters with short-range order and long-range disorder were successfully deposited onto the surface of the silicon particles. This Si/ACNT composite delivered a high capacity of 1496mAh g <sup>-1</sup> at a current density of 100 mA g <sup>-1</sup> , and a superior cycling stability with 80% capacity retention after 300 cycles. This observed specific capacity improvement of Si/ACNT composite is likely attributed to the formed three-dimensional conductive networks between silicon particles and interwoven ACNTs in the composite. |

## Electrochemical lithiation and delithiation properties of ceria-coated silicon electrodes

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 英文题目 | Electrochemical lithiation and delithiation properties of ceria-coated silicon electrodes.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 发表期刊 | Journal of Alloys and Compounds 695 (2017) 2035-2039                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 发表单位 | 1. Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University<br>2. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 亮 点  | ➤ 制备了 CeO <sub>2</sub> 包覆的 CeO <sub>2</sub> /Si (15:85 wt%) 电极材料                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 摘 要  | <p>The effect of a ceria (CeO<sub>2</sub>) coating on the electrochemical performance of a Si negative electrode for use in lithium-ion batteries was investigated. The results of X-ray diffraction analysis, field-emission scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy showed that CeO<sub>2</sub> uniformly coated the entire surface of Si particles. The CeO<sub>2</sub>-coated Si electrode showed better cyclability than a Si electrode, and the cycle performance of CeO<sub>2</sub>-coated Si electrode improved with an increase in the coating amount of CeO<sub>2</sub>. The CeO<sub>2</sub>/Si (15:85 wt%) electrode maintained a greater discharge capacity at around the 400th cycle, whereas the capacity of the Si electrode began to decay under capacity limitation. While Si-alone and CeO<sub>2</sub>-coated electrodes had almost the same surface roughness before cycling, the surface roughness of the Si electrode was about 1.6 times greater than that of the CeO<sub>2</sub>/Si (15:85 wt%) electrode after the 30th cycle; disintegration of the Si-alone electrode was suppressed by CeO<sub>2</sub>-coating.</p> |

## Double core-shell Si@C@SiO<sub>2</sub> for anode material of lithium-ion batteries with excellent cycling stability

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 英文题目 | Double core-shell Si@C@SiO <sub>2</sub> for anode material of lithium-ion batteries with excellent cycling stability                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 发表期刊 | Chem. Eur. J. 2017 , 23, 2165 –2170                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 发表单位 | 1.中国科学院山西煤炭化学研究所，炭材料重点实验室<br>2.中国科学院大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 亮点   | ➤ 制备了双包覆 Si@C@SiO <sub>2</sub> 纳米结构                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 摘要   | <p>Lithium-ion batteries (LIBs) composed of silicon (Si) anodes suffer from severe capacity decay because of the volume expansion deriving from the formation of Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> alloy. In this study, we prepared a double core-shell Si@C@SiO<sub>2</sub> nanostructure by the modified Stöber method. In the process of Si lithiation, the carbon layer alleviates the large pressure slightly then the silica shell restricts the lithiation degree of Si. The combination of carbon interlayer and silica shell guarantees structural integrity and avoids further decay of capacity because of the formation of stable solid-electrolyte interphase (SEI) films. The resultant Si@C@SiO<sub>2</sub> presents remarkable cycling stability with capacity decay of averagely 0.03% per cycle over 305 cycles at 200mA g<sup>-1</sup>, an improvement on Si@C (0.22%) by more than a factor of 7. This encouraging result demonstrates that the designation involved in this work is effective for mitigating the capacity decay of Si -based anodes for LIBs.</p> |

## The synergistic effects of combining the high energy mechanical milling and wet milling on Si negative electrode materials for lithium ion battery

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 英文题目 | The synergistic effects of combining the high energy mechanical milling and wet milling on Si negative electrode materials for lithium ion battery.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 发表期刊 | Journal of Power Sources 349 (2017) 111-120                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 发表单位 | 1.国立成功大学，材料科学及工程学系<br>2.国立台南大学，绿色能源科技学系<br>3.国立清华大学，工程与系统科学系<br>4.国立成功大学，能源科技与策略研究中心<br>5.国立成功大学，纳米科技微工程研究所                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 亮 点  | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 通过高能机械研磨和湿法研磨相结合的方法制备了亚微米尺寸和纳米结构的 Si 粉末</li> <li>➤ 混合微米和亚微米尺寸的 Si 颗粒聚集体具有最好的电化学性能</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 摘 要  | <p>The submicro-sized and nanostructured Si aggregated powder is prepared by combinational routes of high energy mechanical milling (HEMM) and wet milling. Milled Si powder is investigated by particle size analyzer, SEM, TEM, XPS and XRD as well as the control ones. Its electrode is also investigated by in situ XRD and electrochemical performance. Morphology reveals that combining the high energy mechanical milling and wet milling not only fracture primary Si particles but also form submicro-sized Si aggregates constructed by amorphous and nanocrystalline phases. Moreover, XPS shows that wet milling in ethanol trigger Si-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> bonding on Si surface might enhance the SEI formation. In situ XRD analysis shows negative electrode made of submicro-sized Si aggregated powder can effectively suppress formation of crystalline Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> during lithiation and delithiation due to amorphous and nanocrystalline construction. Thus, the submicro-sized Si powder with synergistic effects combining the high energy mechanical milling and wet milling in ethanol as negative electrode performs better capacity retention.</p> |

## A flexible high-energy lithium-ion battery with a carbon black-sandwiched Si anode.

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 英文题目 | A flexible high-energy lithium-ion battery with a carbon black-sandwiched Si anode.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 发表期刊 | Electrochimica Acta 225 (2017) 11 – 18                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 发表单位 | 1.中国科学院，长春应用化学研究所，电分析化学国家重点实验室<br>2.中国科学院大学<br>3. 中国科学院，长春应用化学研究所，高分子物理与化学国家重点实验室<br>4.日本山形大学，工学部<br>5.常州储能材料与器件研究所                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 亮 点  | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 通过多次涂敷，制备了“三明治”结构的 CB/Si/CB 电极</li> <li>➤ 该电极的特点为：flexible and free-collector-current</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 摘 要  | <p>A flexible and free-collector-current of silicon-based anode is facilely prepared just by coating carbon black (CB) and silicon powders layer-by-layer. The resultant electrodes with a “sandwich” structure (CB/Si/CB) are assembled into half-cell and its electrochemical properties are tested. This type of anode exhibits excellent cycling and outstanding rate capability. The superior electrochemical performances are ascribed to both flexible CB-layers to offset the volume expansion of Si-particle. And, the CB-layer with high electric conductivity can provide efficient electron conductive pathways when Si particles react with lithium. More importantly, the CB/Si/CB electrodes without the collector (copper-foil) are exhibited high energy density, due to the weight proportion of copper foil is exceeded 60%. The CB/Si/CB electrode is used to assemble full-cell with the same structure as free-collector LCO/CB cathode material. It imposes the energy density of <math>200\text{Wh kg}^{-1}</math>, and can keep stable charging-discharging capability at various deformations of shapes. And the flexible-cell of high performance is obtained to meet diverse applications in energy storage devices. Until now, many flexible batteries are put forward by researchers, but these product is faced with the complex production-process, high-cost material, low energy-density. This CB/Si/CB structure is produced with the matching current manufacturing industry and the common raw material, and to get a full-cell of the high energy density.</p> |

## 【硅基负极专利动态】

# 锂离子电池硅基负极材料的中国专利申请现状

来源：石墨盟 发布时间：2017-04-08

### 一、概述

锂离子二次电池是目前商业上应用最广泛的可充电电池。与传统的铅酸电池、镍氢电池等相比，它不仅具有能量密度高、工作温度范围宽、无记忆效应、储存寿命长等特点，而且污染小，符合当前绿色环保的要求。当前商业应用的锂离子电池负极材料主要为石墨类负极材料。然而，石墨类负极材料的缺点在于低的能量密度（375mAh/g）和在电化学过程中锂沉积的安全问题。因此，近年来，行业对于具有低成本、高安全性能、高能量密度和长循环寿命的负极材料，进行了大量的研究。

与传统的负极材料相比，硅负极材料具有较高的能量密度和低的电化学电势。硅负极材料的理论容量为 4200mAh/g，是石墨负极材料的 2~10 倍、尖晶石结构钛酸锂（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）材料的 4~20 倍。考虑到含硅锂化合物在充放电过程中的体积效应，硅负极材料的能量密度仍为石墨和钛酸锂的 2~5 倍。然而硅负极材料应用的最大问题是在与锂-硅/脱硅时存在大的体积变化，导致电极的严重开裂和鼓包，继而引起电极颗粒之间无法电接触，使得电池具有大的不可逆容量和严重的容量衰减。为解决上述问题，国内外专利申请中对锂离子电池硅基负极材料也进行了相当数量的专利布局。

本文以锂离子电池硅基负极材料在中国的专利申请为分析样本，在分析总结该领域中国专利申请现状的基础上，对我国锂离子电池硅基负极材料的发展方向和趋势提出了建议。

### 二、专利状况分析

本文的研究对象硅（Si）基负极材料是含有 Si 元素的锂离子电池负极材料，具体包括含 Si 颗粒材料（Si 纳米颗粒、多孔 Si 等）、Si 薄膜材料、Si-碳（C）材料、Si-M 合金材料（M 代表锡、锑等金属或非金属元素）、氧化硅，其他硅材料（除前述 5 种材料以外的材料），以下硅负极材料均以此为定义。

检索采用关键词结合分类号的方式进行，由于检索后的文献数量较多，经过人工降噪筛选后得到涉及 Si 基负极材料的中国专利申请共计 883 件（检索终止日期为 2016 年 5 月 27 日）进行统计分析。

1.专利申请量的时间分布

图 1 为锂离子电池硅基负极材料在中国专利申请量的时间分布，从中可以看出，锂离子电池硅基负极材料的专利申请开始于 1997 年，且在 1997-2002 之间，硅基负极材料的专利申请处于技术萌芽期，相关专利申请的数量一直维持在一个较低的水平且变化不大；而锂离子电池硅基负极材料领域的专利申请量自 2003 年以来至 2007 年一直处于增长态势，虽然在 2008 年有一定的减少，但是从 2009-2013 年又呈现出较快的增长速度，2013 年高达 159 件。2014 年至今，由于专利申请的程序原因，专利数据还没有完全公开，导致数据量较少。由于目前商业应用的碳负极材料受到能量密度的限制，可以预计，在相当长的一段时间内，对于硅负极材料的研究和申请量将会保持一个很高的水平。

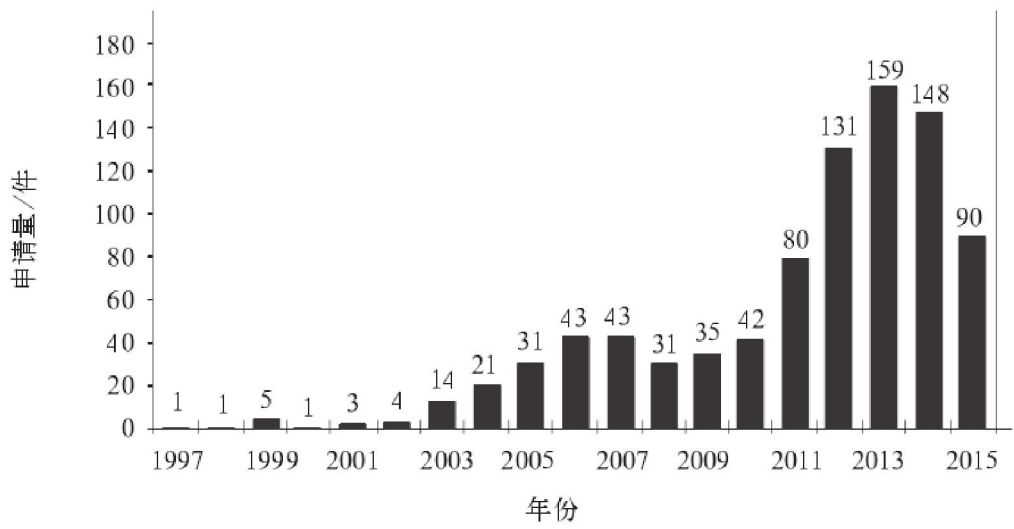


图 1 硅负极材料的中国专利申请趋势

2.专利申请量区域分布

图 2 为 1997-2016 年期间硅基负极材料中国专利申请中国内申请人和国外申请人的申请数量对比情况。由图 2 可以看出，在中国，硅负极材料领域以国外申请人为主（57%），国内申请人的申请数量少于外国来华申请人，表明我国申请人在该领域仍然处于比较弱势的地位。

将上述的专利分析样本按照专利申请所属国家/地区和省市进行统计，结果显示在表 1 中，从中可以看出：国外申请人中，硅基负极材料专利申请绝大部分来自于日本、韩国，分别占到了中国专利申请量的 42%和 11.5%，凸显了日韩在硅基负极材料领域的统治地位，也说明这 2 个国家是硅基负极材料研究最前沿和最活跃的国家。国内申请人中，广东、浙江、

江苏、北京、上海的申请量位列前 5 名，这几个省份是经济较为发达的地区，同时锂离子电池的生产企业和研究机构也比较集中，因此申请也拥有相当的数量。

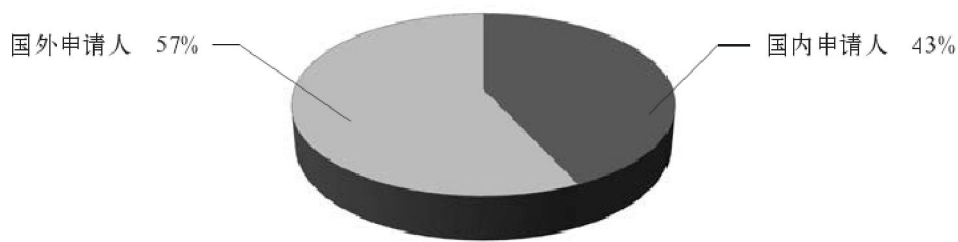


图 2 硅负极材料中国专利申请申请人分布情况

表 1 硅负极材料中国专利申请的国家 / 地区及省市分布 件

| 国外 |      | 国内  |      |
|----|------|-----|------|
| 国别 | 公开数量 | 省/市 | 公开数量 |
| 日本 | 319  | 广东  | 85   |
| 韩国 | 102  | 浙江  | 45   |
| 美国 | 29   | 江苏  | 44   |
| 英国 | 17   | 北京  | 40   |
| 其他 | 37   | 上海  | 35   |
| —  | —    | 安徽  | 19   |
| —  | —    | 湖南  | 17   |
| —  | —    | 天津  | 15   |
| —  | —    | 其他  | 79   |

3.主要申请人构成

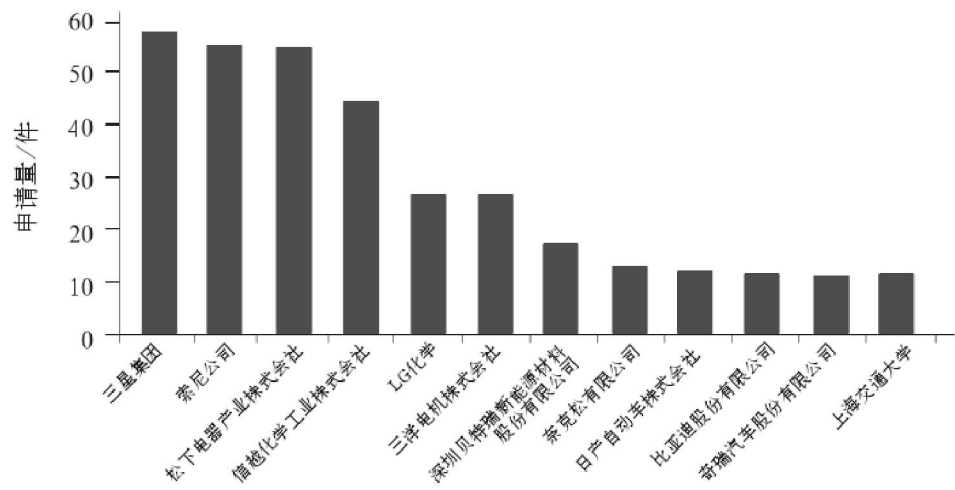


图 3 硅负极材料国内和全球申请人的排名情况

图 3 显示了中国硅基负极材料专利申请人的排名状况，其宏观地反映了中国前 10 名主要申请人的申请数量状况。由图 3 可以看出，硅基负极材料领域国内申请人中前 6 名均为日韩的企业，韩国的三星集团以 58 件独占鳌头，日本的松下电器和索尼公司分别以 55 件紧随其后，显示了日韩企业在该领域的巨大优势和控制力。与此相比，中国国内的申请人中仅有深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司、比亚迪股份有限公司、奇瑞汽车股份有限公司和上海交通大学上榜，但申请量与前几名的差距较大。由于近几年电动自行车在中国普遍的使用和电动汽车等新能源行业的高速发展，中国的公司和高校科研机构加大了对该领域的研发，并申请了一定数量的专利，但总体来说，与国外申请人在中国的专利布局数量相比，数量相差较大，亟待提高专利申请的数量和质量。

4.技术分支分析

图 4 为硅负极材料领域的主要专利技术研发方向。从图 5 可以看出，在我国，自 1997 年以来硅负极材料领域专利申请的主要技术方向为 Si-C 复合材料、Si 合金材料、Si 颗粒、氧化硅等，其中前 3 位的数量分别占全部申请量的 32%、24%和 22%；含 Si 薄膜则相对申请量较少，这可能是由于含 Si 薄膜材料多采用气相法制备，成本较高，在实际应用中受到限制的原因。

而从各个技术方向的申请量变化趋势（图 5）来看，Si 合金材料是最早开始研究的含 Si 负极材料（1997 年），在 2007 年以前，一直是所有技术方向中申请量最高的，直到 2008 年，才被 Si 颗粒超过；此外，Si-C 复合材料在 2010 年以后，申请量快速增长，并在 2012 年成为了申请量最大的技术方向，表明申请人对该技术方向的关注度最高；氧化硅则在 1999 年开始才有了第一件申请，此后虽然每年的申请量不是很高，但是也一直吸引了申请人在该方向进行稳定的技术布局。其余的技术方向出现较晚，并且申请量也比较低。

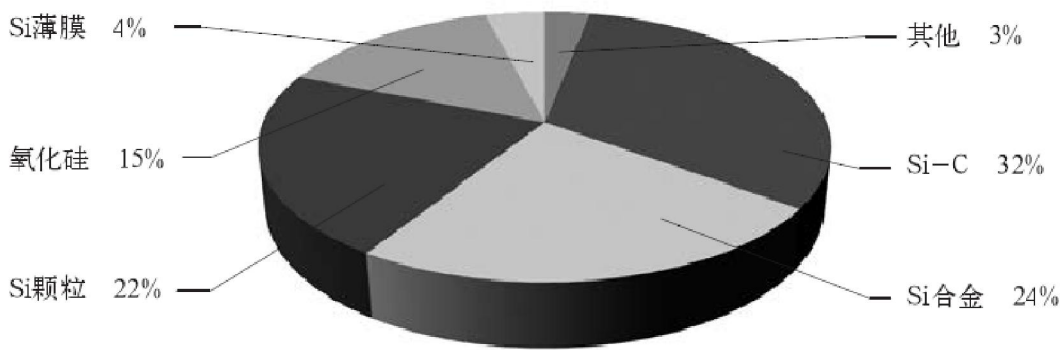


图 4 硅负极材料领域的主要专利技术研发方向

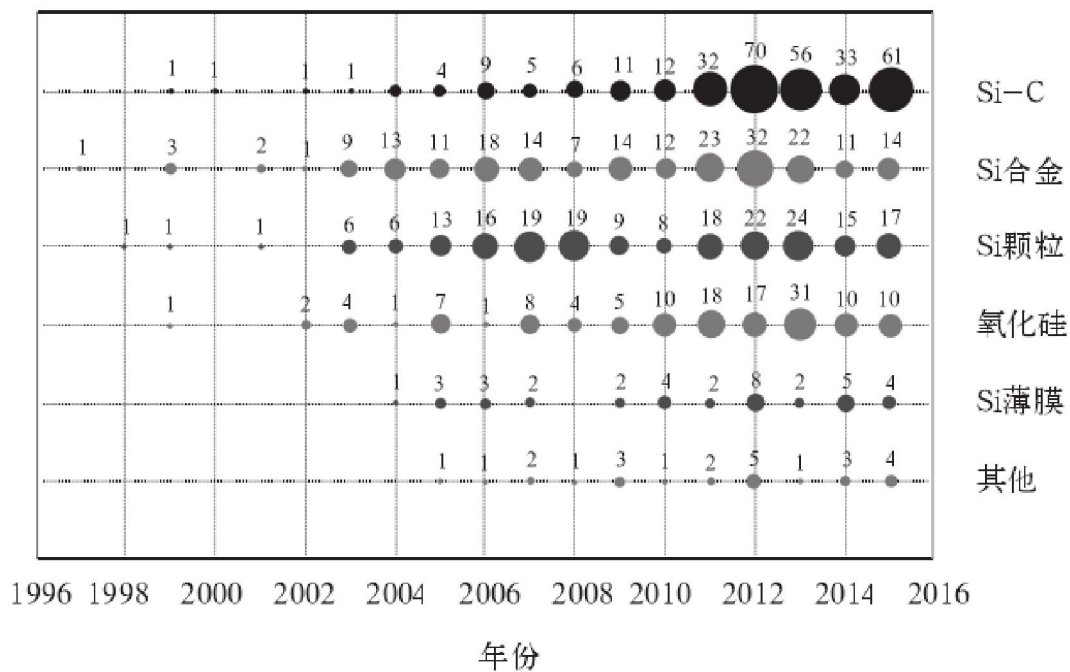


图 5 硅负极材料各个技术方向的申请量变化（件）

由于 Si-C 复合材料在所有的技术方向中申请量总量最高，因此对 Si-C 复合材料的技术方向进行了详细分析，结果如图 6 所示。由图 6 可以看出，通过热解含碳物制备 Si-热解碳的技术方向是所有 Si-C 复合材料中申请量最多的，也表明了该方向是目前的研究重点；而由于石墨的成本较低，由 Si 材料和传统的锂离子电池负极材料石墨复合的 Si-石墨材料也是

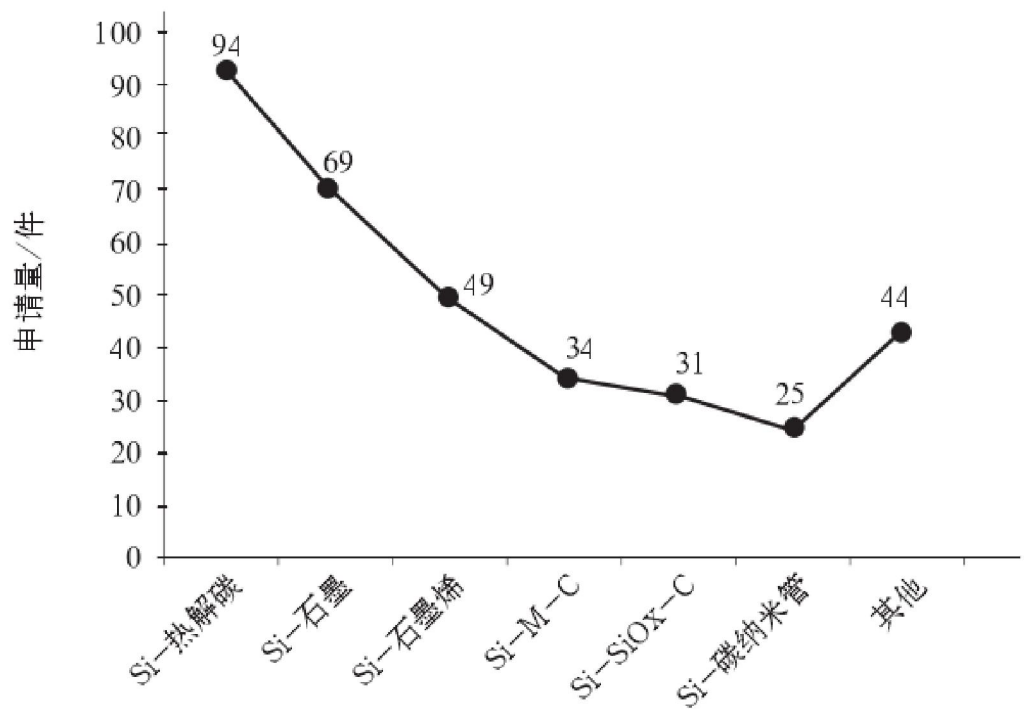


图 6 硅负极材料领域 Si-C 复合材料的申请分布

研究的热点，该方向拥有较大的价格优势；石墨烯是近些年的研究热点，具有超大的比表面积、良好的导电性和导热性，在锂离子电池应用方面是很有潜力的储能材料，因而 Si-石墨烯的申请量也很高。同时，由图 6 可以看出，采用多种技术手段复合的 Si-M-C（M 为金属或者非金属）、Si-SiO<sub>x</sub>-C 也是研究的热点，近年来的申请量增速也很快，很可能成为将来的重点布局方向。

### 三、结语

我国硅负极材料研究起步较晚，随着国内申请人在硅负极材料领域专利申请量的逐年递增，在保持追赶的同时缩小了和国外申请的差距，但是在国内申请的申请数量上仍然远远落后于日韩。我国目前大部分企业较为注重生产销售环节以获取经济利益，在科研开发上投入不足；而科研院所和大专院校则面临科研成果转化以进一步积累科研资金的问题。因此，亟待加强国内企业、科研院所和大专院校之间的交流、合作、联合研发。另外，对于新近出现的、国外企业布局较少的技术方向应及时跟进和展开布局；最后，国内企业不但要注重中国国内的专利申请，还应该在重点的国家或地区进行有效的专利布局，为以后硅基负极材料及相应的锂离子电池走出国门做好充足的准备。（来源：新材料产业）



**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