

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5月第五期

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

<b>【宏观经济观察】</b> .....	1
锂电池发展亮点纷呈：硅碳负极、全固态、钛酸锂、软包、超级电容.....	1
金属锂负极强势崛起，硅负极是否已经做好准备？ .....	8
<b>【社会视角】</b> .....	14
超 5 家企业布局扩产 硅碳负极 2018 年或迎爆发.....	14
全球首款硅材料锂离子电池获得 UN、UL、CTIA/ IEEE 1725 和 IEC 认证.....	16
废弃玻璃瓶也能做高性能电池材料.....	17
锂离子电池硅碳负极产业化难点浅析.....	18
<b>【百家讲坛】</b> .....	21
锂离子电池硅基负极材料.....	21
为什么说硅碳材料是具有潜力的锂电池负极.....	27
<b>【硅基负极最新进展】</b> .....	31
离子液体电解液改善 Ge 和 Si 纳米线负极的循环性能 .....	31
MOF 为模板制备介孔硅中空纳米管 .....	38
高体积容量中空 SnO <sub>2</sub> @Si .....	40
通过可逆化学键 锂电池可实现自我修复.....	42
新型高首效 Si-SiO <sub>x</sub> -C 复合结构材料.....	43
迈向高能量硅基薄膜锂离子电池的重要一步 .....	46
喷墨印刷制备硅负极.....	49
新型导电粘结剂改善硅基负极的循环寿命 .....	51
实现硅碳循环稳定性的又一前沿技术---电化学刻蚀.....	54
<b>【硅基负极最新文献资讯】</b> .....	57
Biomass-derived carbon/silicon three-dimensional hierarchical nanostructure as anode material for lithium ion batteries.....	57
Enhanced cycle stability of silicon nanoparticles coated with nitrogen-doped carbon layer for lithium- ion battery anode .....	58

Mesoporous silicon anodes by using polybenzimidazole derived pyrrolic N-enriched carbon towards high-energy Li-ion batteries .....	59
Morphology, composition and electrochemistry of a nano-porous silicon versus bulk silicon anode for lithium-ion batteries .....	60
<b>【行业政策】</b> .....	<b>61</b>
新能源汽车动力电池相关政策一览.....	61

## 【宏观经济观察】

## 锂电池发展亮点纷呈：硅碳负极、全固态、钛酸锂、软包、超级电容……

来源：北极星储能网 发布时间：2017-05-19

新能源汽车产业的发展，需要科技创新提供动力。每一种锂电技术流派都有其适用的应用领域，未来将在产业化实践中逐步改进。

根据工信部公布的数据，2016年，我国新能源汽车产量为51.7万辆，仅占汽车行业总产量（2,811.9万辆）的1.84%左右。相对于传统燃油汽车，新能源汽车还处于发展初期，目前仍存在某些问题，比如续航里程短、充电时间长、安全性不够等。在电动汽车的结构中，电池的地位举足轻重。我们判断，未来电池将更加注重高比能、轻量化、快充、安全等性能，业界也在尝试各种材料，针对表15中的不同应用研制合适的电池。

表 15：不同电动汽车对动力电池的要求

类型	微混	中混	全混	插电式	纯电动
简述	起停，有限制动能量回收，无纯电动行驶模式	起停，制动能量回收，加速，无纯电动行驶	起停，制动能量回收，较重的电动行驶	起停，制动能量回收，纯电行驶	制动能量回收，纯电行驶，快充
功率需求	2KW	5-20KW	30-50KW	30-70KW	30-70KW
电池体系	铅酸；锂离子（高功率）	镍氢；锂离子（高功率）	镍氢；锂电（高功率）	锂电（高功率）	锂电（功率能量兼顾）
寿命要求	10万次浅循环	10万次浅循环	10万次浅循环	10万次浅循环	>3000次循环

资料来源：浙商证券研究所

关于未来几年动力锂电池的发展趋势，我们做了一些研究，分享如下，欢迎读者与我们互动探讨。

### 趋势一：负极将是能量密度提升的关键

2017年4月6日，工信部、发改委、科技部联合印发《汽车产业中长期发展规划》。近年来我国新能源汽车技术水平大幅提升，产业规模快速扩大，产业链日趋完善，有望成为抢占先机、赶超发展的突破口。我们认为，《规划》的出台对于规范引导新能源汽车产业发展具有重要意义。对于动力锂电池，该《规划》提出，到2020年，新能源汽车年产销达到200万辆，动力电池单体比能量达到300瓦时/公斤以上，力争实现350瓦时/公斤，系统比能量力争达到260瓦时/公斤、成本降至1元/瓦时以下。到2025年，新能源汽车占汽车产销20%以上，动力电池系统比能量达到350瓦时/公斤。我们认为，上述目标将促使产业界通过新材料应用、工艺改进等方式提升动力电池性能。

目前锂离子电池负极材料主要包括石墨碳、硅的复合物、锡与碳的复合物、钛氧化物、金属锂等，主要的性能指标比较如表 16 所示，其中，硅/锡/碳、金属锂的比容量相对于石墨实现了质的提升，将是未来高比能锂电的新选择，而钛氧化物（钛酸锂材料）主要提高循环及快充性能。

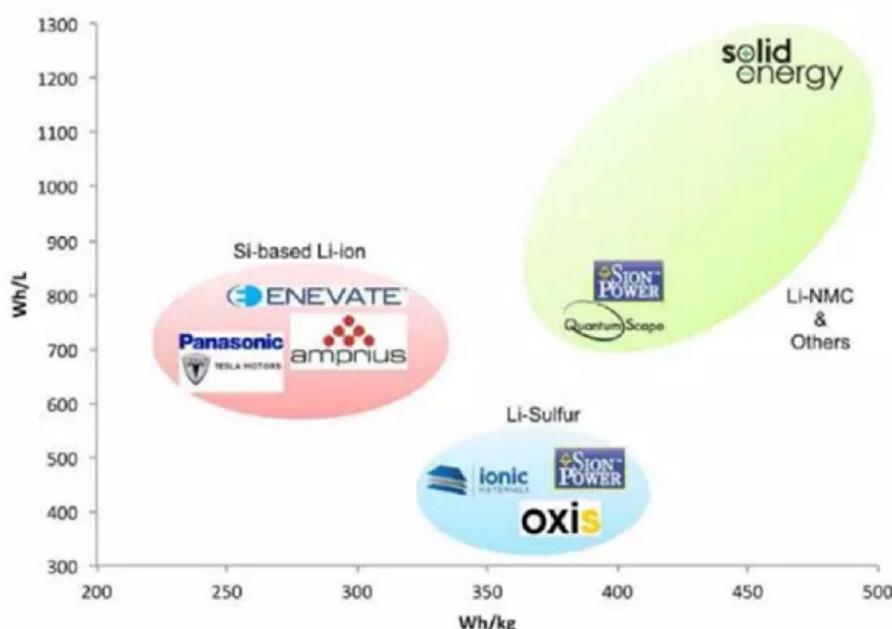
表 16: 锂电负极材料性能指标比较

性能指标	石墨	硅/锡/碳	钛酸锂	锂金属
比容量 (mAh/g)	>350	400 - 3000	>165	3000 - 4000
电位 (V, vs 锂)	-0.1	-0.2	-1.55	0
循环次数	<3000	<500	>30000	<300
安全性	较好	较好	好	一般
成熟度	成熟	较成熟	较成熟	

资料来源：浙商证券研究所

国外许多电池公司早就开始尝试新的负极材料，例如松下、ENEVATE、amprius 等已开始生产以硅碳复合物为负极的锂离子电池，ionic、OXis、Sion Power 等开始生产锂硫电池，Solid Energy 等开始探索以锂金属为负极的高镍三元电池，能量密度已经达到 400~500Wh/kg，如图 15 所示。

图 15: 锂电负极创新应用情况



资料来源：Solid Energy 公司资料，浙商证券研究所

### 趋势二：软包电池将是电池轻量化趋势

目前锂离子电池主要方形、圆柱、软包三大类，其中方形和圆柱的外壳主要采用铝合金、不锈钢等硬壳，而软包的外壳则采用铝塑膜，这是他们的本质区别，如表 17 所示，性能方面软包锂电池的主要优势包括：

(1) 安全性能好：软包电池电解液较少漏液，且在发生安全隐患的情况下软包电池会鼓气裂开，而不像硬壳电池那样内压过大会发生爆炸；

(2) 重量轻：软包电池重量较同等容量的钢壳方形电池轻 40%，较铝壳方形电池轻 20%；

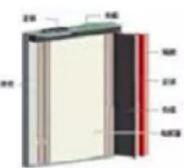
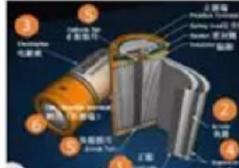
(3) 电池容量大：软包节约体积 20%，较同等规格尺寸的钢壳电池容量高 50%，较铝壳电池高 20~30%；

(4) 循环性能好：软包电池的循环寿命更长，100 次循环衰减比铝壳少 4%~7%；

(5) 内阻小：软包电池的内阻较锂电池小，国内最小可做到 35mΩ 以下，极大地降低电池的自耗电；

(6) 设计灵活：可根据客户需求定制外形，可以做更薄，普通铝壳只能做到 4mm，软包可以做到 0.5mm。

表 17：三种类型电池的性能比较

对比指标	方形电池	软包电池	圆柱电池
正极材料	LMO/ LFP/ NCM	LMO/ LFP/ NCM	NCA/NCM
外壳	铝合金、不锈钢	铝塑膜	铝合金、不锈钢
代表供应商	三星 SDI	LG 化学	松下
代表车型	宝马 i3	Volt	Tesla Model S
容量 (Ah)	60	36.2	3.18
电芯质量 (g)	1820.4	860	48.5
质量能量密度 (Wh/kg)	122	156	236
系统能量密度 (Wh/kg)	91.7	110	117
优势	对电芯的保护作用强于铝塑膜电池，电芯安全性相对圆柱电池有较大改善	安全性能好，重量轻，电池容量大，循环性能好，内阻小，设计灵活	自动化生产工艺成熟，产品良率高，电芯成本较低，电池组能量密度较高
劣势	壳体较重导致电池组能量密度有限，自动化生产程度低，产品良率低，一致性较差	工艺设备尚不成熟，成本较高，能量密度有待提升	BMS 要求高，Pack 成组难度高，电芯内部积累的热量难以释放，存在安全问题
概念图			

资料来源：浙商证券研究所

我们认为，在性能方面软包电池更具综合优势，未来应用前景广阔：

1) 软包电池更轻更薄，适合便携式、对空间或厚度要求高的应用领域，例如 3C 消费类电子产品；

2) 虽然方形电池的单体容量高，但又重又大，而软包电池在能量密度方面优势明显，而且目前单体电芯也在往大容量、高倍率方向发展，将更符合新能源汽车等领域对移动电源的要求；

3) 虽然圆柱电池的生产工艺成熟、能量密度优势明显，但由于单体电芯的容量很小，故相同容量大小的电池 Pack 需要更多的电芯，例如特斯拉 ModelS 的电池 Pack 容量为 85kWh，大约有 7000 多颗 18650 型圆柱电芯，这对电池管理系统 BMS 要求非常高，且电芯一致性较难控制，所以系统能量密度相对单体电芯下降比较明显，而软包电池的单体容量大，对 BMS 的要求较低，介于国内甚至全球大多数 BMS 配套能力有限，大容量的电池 Pack 不会过多采用圆柱电池，另外，圆柱电池因能量密度太高导致安全性较差，且硬壳导致内压大，常发生爆炸事件，则软包电池则具有明显优势。

全球动力电池厂商中有超过 6 成采用了方形电池结构，代表车型包括三菱 iMiEV，宝马 i3，丰田 Pruis 等；而特斯拉 ModelS 采用的松下 18650 型电池则是圆柱动力电池的代表；软包电池的占比高于圆柱，代表车型则是日产 Leaf、通用雪佛兰 Volt、宝马等，如表 18 所示，主要供应商有日本 AESC、LG 化学、A123 等。

表 18：软包电池供应商及车型

车型厂商	电池供应商	车型	备注
日产	日本 AESC	Leaf	
通用雪佛兰	LG 化学	Volt	
宝马	A123	Active Hybrid 3	
东风	万向	公务车	ZN6461W1C，道路车辆公告申请第 264 批
众泰	多氟多	时空 E20	
珠海广通汽车	珠海银通新能源	广通牌客车	GTQ6117BEVB，道路车辆公告申请第 277 批；GTQ6105BEVB1，GTQ6105BEVB3，新能源汽车推广目录第 3 批
一汽吉林汽车	中航锂电	解放牌垃圾车	CA5020XNYEVE1，道路车辆公告申请第 264 批

资料来源：浙商证券研究所

这些年国内如东风、众泰、北汽新能源、比亚迪等主流电动车企也纷纷开始尝试软包动力电池，主要供应商有 ATL、微宏动力、多氟多、中航锂电、卡耐新能源等，近期亿纬锂能、山东恒宇、苏州宇量等也开始大力投建软包动力电池生产线。我们认为，随着电池路线的发展，软包的渗透率将不断提升，未来市场份额有望达到 40%~50%。布局软包电池的相关标的包括（但不限于）：多氟多、亿纬锂能等。

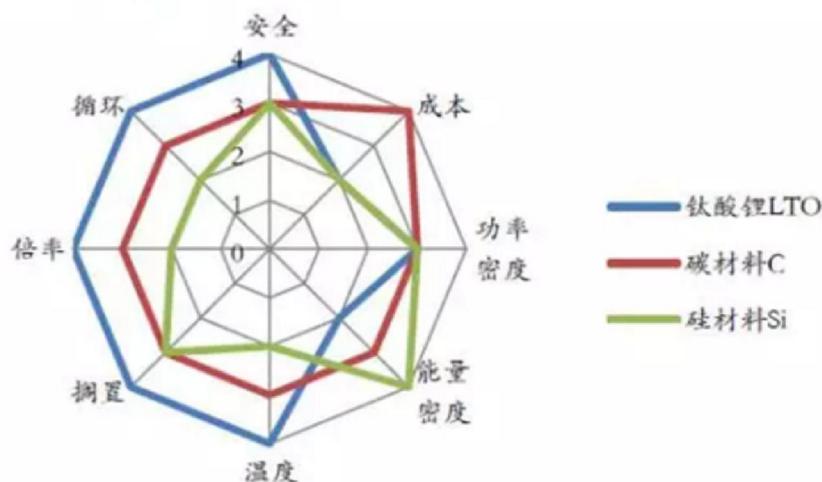
### 趋势三：钛酸锂电池引领锂电快充时代

目前商业化的锂电负极材料主要采用石墨碳，其指标性能优势比较均衡，如图 16 所示，但是碳电极与金属锂的电位接近，当电池过充电时容易在碳电极表面析出金属锂形成锂枝晶，锂枝晶会刺穿隔膜引起短路等造成安全隐患问题。同时，碳负极电池在首次化成时电极表面还原形成表面膜（SEI 膜），SEI 膜的形成和修复过程会消耗电解液，造成不可逆容量加大，电池衰减加剧从而影响电池使用寿命。钛酸锂则恰好弥补了石墨的一些缺陷，具有以下优势：

1) 高安全性，插锂电位高（1.55V），不生产锂枝晶，充电态和放电态下都具有极高热稳定性；

- 2) 长寿命，零应变材料，寿命极长（可达多 3 万次以上），不形成传统意义上的 SEI 膜；
- 3) 可快充，尖晶石型结构，十倍于锂离子扩散系数，充电时间仅需 6~15 分钟；
- 4) 温度范围广，-40~60℃可充可放，DOD≥60%；
- 5) 低成本，可用铝箔作集电极，生产成品率高。

图 16：典型负极材料性能雷达图



资料来源：浙商证券研究所（注：数值越大表示该项性能优秀更大）

目前已具备钛酸锂电池生产能力的国内企业包括湖州微宏动力有限公司、珠海银隆新能源有限公司、中信国安盟固利电源技术有限公司、安徽天康（集团）股份有限公司等，产品要应用于快充型纯电动客车、插电式混合动力客车、双源无轨电车等。

#### 趋势四：全固态电池将突破能量密度瓶颈

全固态锂电池具有安全性能高、循环寿命长、工作温度范围宽、无需隔膜等优点，除此之外，相比于传统的锂离子电池还具有以下优势：

①固体电解质具有较高的电化学窗口，适应于高电压型电极材料，并可通过多层堆垛技术实现内部串联，获得更高的输出电压；

②全固态锂电池全部使用固体材料，具有更高的封装效率，且采用物理方法制备，类似半导体工艺，具备成熟的生产方式；

③可制备薄膜电池和柔性电池，未来可应用于智能穿戴和可植入式医疗设备等领域。目前全固态电池的主要缺点在于单体容量较小、电导率较低、成本暂时较高。

将来若要把锂电池的能量密度提升到 500Wh/kg 以上，需要新的变革性蓄电技术，比如，锂硫电池、锂空电池，这两类电池的负极都是金属锂，正极活性物质分别是硫或空气。可充

放锂硫电池和锂空电池的研究都已经经历了数十年，由于之前一直采用液体电解质，金属锂负极的稳定性难以解决，随着固态电池的应用，这一问题将得以克服。

国内在全固态锂电池领域的拓展还处于初期阶段，主要有以下企业在推进产业化：

1) 珈伟股份，通过与哈佛等一流大学的科学家合作，采用材料基因组技术，成功研制出高性能的全固态锂电池（有机无机掺杂），目前已建成中试线进行小批量生产，能量密度达到 300Wh/kg，公司将投入 10-12 亿建设一期 2~2.5 亿安时产能，预计 2017 年底或 2018 年初投产，可实现年收入 20 亿元，后续计划再投入 40-50 亿建设二期 10 亿安时产能，可实现年收入 80-100 亿元；

2) 中天科技集团，2015 年 5 月与中国科学院青岛生物能源与过程研究所签订“高性能固态锂金属电池的开发”协议，计划用三年的时间合作开发高安全性单体容量为 10Ah 的全固态锂电池，能量密度大于 250Wh/kg；

3) 赣锋锂业，2016 年 11 月与中国科学院宁波材料技术与工程研究所签订“高锂离子电导率固体电解质材料中试技术研发”的成果产业化合作协议。

此外，苹果、谷歌等国外多家研究机构也在进一步研发全固态薄膜电池，其与一般的薄膜电池的比较如表 19 所示，其循环寿命、能量密度、安全性等方面都具有较大优势。

表 19：全固态薄膜电池与一般薄膜电池的比较

性能指标	全固态薄膜电池	锂离子/锂薄膜电池
循环寿命	>10000 次	<1000 次
电池寿命	>10 年	<5 年
电解质材质	陶瓷物，固态	液态或凝胶
尺寸限制	~0.1mm <sup>3</sup>	>100mm <sup>3</sup>
微电池（小于 10mAh）能量密度	>200Wh/L	<100Wh/L
大容量电池（> 300mAh）能量密度	>800Wh/L	500Wh/L
能否制成非规则状	Yes	No
是否环保	Yes	No
是否存在爆炸隐患	No	Yes
与能量采集设备的兼容性	容易结合，最低限度的保护即可	需要复杂的电路保护

资料来源：FET 公司资料，浙商证券研究所

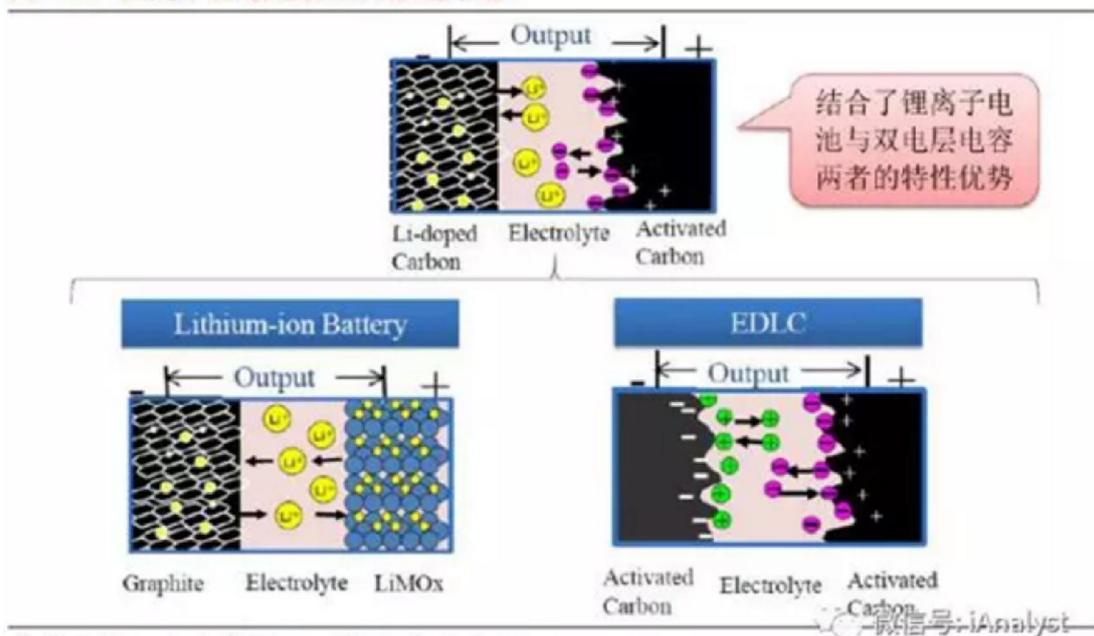
### 趋势五：锂离子超级电容将突破功率密度瓶颈

锂离子超级电容器是根据非对称型电化学超级电容器的思路，一极是双电层电极，另一极则采用二次电池的电极，电极过程存在法拉第反应，通过加入二次电极，可以大大提高电容器的能量密度，如图 17 所示。

性能方面，锂离子超级电容在功率密度方面相当突出，且循环寿命相当长，如表 20 所示，可满足快充快放、多充多放的需求，比如飞机、轨交等领域，是能量短时间回收再释放的良好载体。

布局锂离子超级电容的相关标的包括（但不限于）：江海股份、中国中车。

图 17：锂离子超级电容结构原理示意



资料来源：公开资料，浙商证券研究所

表 20：锂离子超级电容性能指标类比

性能指标	锂离子超级电容	双电层超电容	动力锂离子电池
电极	活性炭/嵌锂碳	活性炭/活性炭	磷酸铁锂或三元/石墨
电解液	有机电解液	有机电解液	有机电解液
储能机制	物理吸附/化学反应	物理吸附	化学反应
循环寿命	大于 500,000	大于 500,000	1,000-3,000
寿命	大于 10 年	大于 10 年	3-5 年
充电上限电压 (V)	3.8	2.7	3.4-3.7
能量密度 (Wh/kg)	13-18	5-7	130-180
功率密度 (W/kg)	7600-14100	6000-13000	

资料来源：浙商证券研究所

据媒体报道，中国中车新能源（超级电容）全球研发制造基地开工奠基仪式于 2016 年底在宁波中车产业基地内举行，计划总投资 18 亿元，前期已投资近 5 亿元，本次建设投资 1.99 亿元人民币，建筑面积 3.5 万平方米，拟于 2018 年 2 月建成投产，同时规划建立国家级超级电容研究中心和国家级实验室，并打造成为国际先进的智能化制造工厂。

图 18 为正在充电的中国中车锂离子超级电容公交车。

**图 18：锂离子超级电容公交车展示**

新能源汽车产业的发展还有很长的路要走。这个产业的发展不仅需要政策推动，更需要科技创新提供动力。我们认为，前文所述的每一种锂电技术流派都有其适用的应用领域，在产业化实践摸索中，这些技术将持续获得改进。

## 金属锂负极强势崛起，硅负极是否已经做好准备？

来源：新能源 Leader 时间：2017-05-14

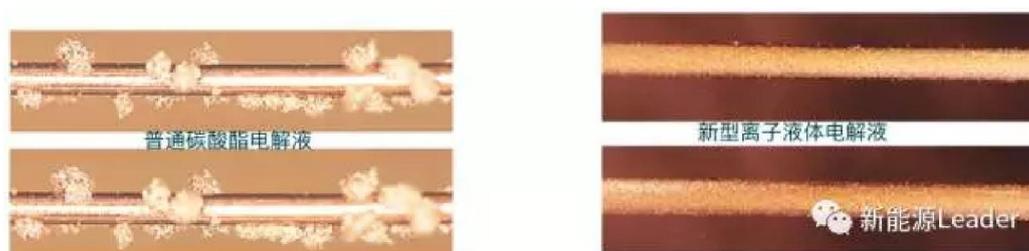
随着锂离子电池能量密度的不断提高，传统的石墨材料（理论比容量仅为 372mAh/g）已经远远不能满足人们的需求，人们相继开发出了多款高比容量的负极材料，Si 基负极，Sn 基负极和 N 掺杂石墨等材料，这其中 Si 基材料是目前高容量负极材料中技术成熟度较高，已经进入到实际应用阶段的材料。此外，传统的高容量负极材料金属锂也随着 Li-S 和 Li-O<sub>2</sub> 等电池的研究，安全性问题也逐渐得到了克服，金属锂负极在二次电池中的应用也已经开始进入到实际应用阶段。金属锂负极与 Si 负极相比可以说各有千秋，那么谁能够在未来高比能电池负极材料的竞争中胜出呢？

金属锂负极的比容量为 3860mAh/g，电势为 3.04V（vs 标准氢电极），非常适合作为电池负极使用，Dingchang Lin 计算表明<sup>[1]</sup>，如果将锂离子电池中的石墨负极，替换为金属锂负极，比能量可达到 440Wh/kg，几乎是现有锂离子电池的两倍，而 Li-S 和 Li-O<sub>2</sub> 电池更可以将比能量进一步提高到 650Wh/kg 和 950Wh/kg。Li-S 电池和 Li-O<sub>2</sub> 电池经过几十年的发展，人们对于金属锂负极的研究已经相当充分，已经提出了多种可行的方法克服金属锂负极的枝晶和体积变化等问题，特别是固态电解质的使用，让金属锂负极向着实际应用跨出了一大步。

金属锂负极应用绕不开的是锂枝晶的问题，早期人们对于锂枝晶的认识主要来自于其他金属电解过程中枝晶产生机理，对于锂电池内锂枝晶形成机理更多是“猜测”。而在 2014 年，美国橡树岭国家实验室的 Robert L. Sacci 等<sup>[2]</sup>利用原位透射电镜技术直接在玻璃碳表面观测到了锂枝晶的形成过程，不同于传统的枝晶的概念，锂枝晶首先以球形出现的，其表面拥有一些纳米球，这些纳米球具有一定角度的小面，随后的在一次锂颗粒的表面进行的二次结晶生长，会产生许多其他形状的锂晶体，如球形、多面体和针状等。

界面问题是解决锂枝晶问题的关键，传统的有机碳酸酯类电解液所形成的 SEI 膜缺少弹性，从而导致在界面波动时 SEI 膜非常容易受损，使得库伦效率下降，因此通过一定手段改善金属锂负极的表面结构，对于提升金属锂负极的稳定性是非常有帮助的。例如在金属锂负极的表面形成一层具有一定强度的人造 SEI 膜（如  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ），能够很好的稳定界面，抑制锂枝晶的生长，此外具有良好的机械强度和电化学稳定性的固态电解质是抑制锂枝晶的有效手段。电解液添加剂也是改善金属 Li 界面稳定性的常用方法，例如在碳酸酯类电解液中添加少量的低还原电势的碱金属离子，如  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Rb}^+$ ，在局部出现锂枝晶，导致此处电流密度增大时， $\text{Cs}^+$  和  $\text{Rb}^+$  能够快速聚集在锂枝晶表面，形成一层静电层从而防止 Li 继续在此处沉积，达到抑制锂枝晶生长的作用<sup>[1]</sup>。

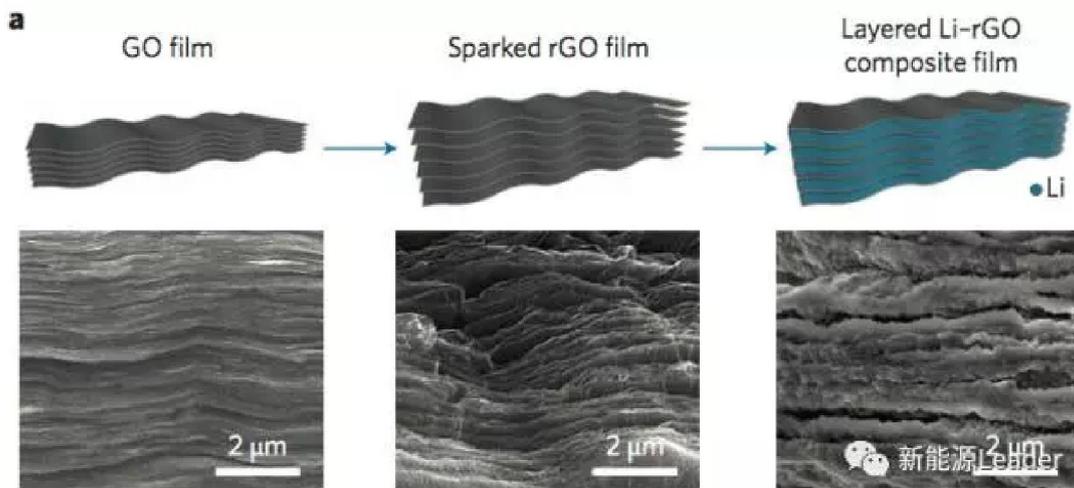
日本三重大学的 Hui Wang 等<sup>[3]</sup>开发了低浓度离子液体电解液，主要由溶解四甘醇二甲醚（G4 或者  $\text{G}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_5$ ），锂盐 LiFSI，添加剂 1, 3-二氧戊环（DOL）组成，该电解液能够有效的抑制锂枝晶产生，在负极表面产生光滑的 Li 镀层，提高金属锂负极的库伦效率。镀锂后效果如下图所示，从图上可以看到采用新型电解液的铜电极表面锂镀层均匀分布（右图），而采用传统的碳酸酯类电解液的铜电极表面出现了大量的锂枝晶（左图）。



金属锂的另一大问题就是体积变化大，导致界面波动大，容易破坏界面结构，目前比较好的解决办法主要有氧化石墨烯载体（如下图所示），诱导沉积等方法，利用载体内部的空间储存金属锂，从而最大限度的减少在充放电过程中电极的体积变化<sup>[1]</sup>。

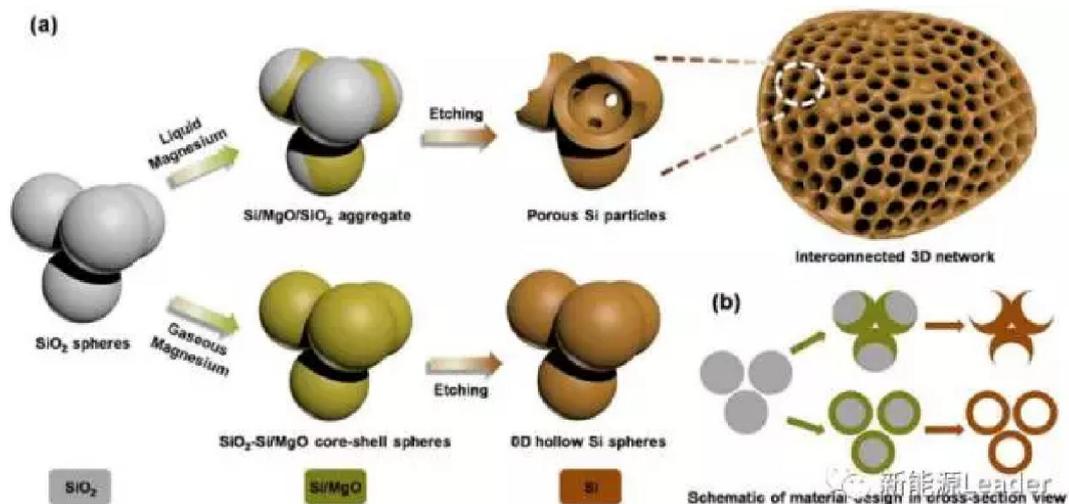
随着人们对 Li-S 和 Li- $\text{O}_2$  电池研究的不断深入，对金属 Li 负极界面反应机理的认知也在逐渐提高，金属锂存在的枝晶问题现在已经基本得到了解决，安全性问题不再是限制金属

锂负极的因素。金属锂体积波动大的问题，人们也已经提出了多种可行的办法与以克服，随着金属锂负极的问题逐步得到解决，我们有希望在不远的将来见到采用金属锂负极的锂离子电池。

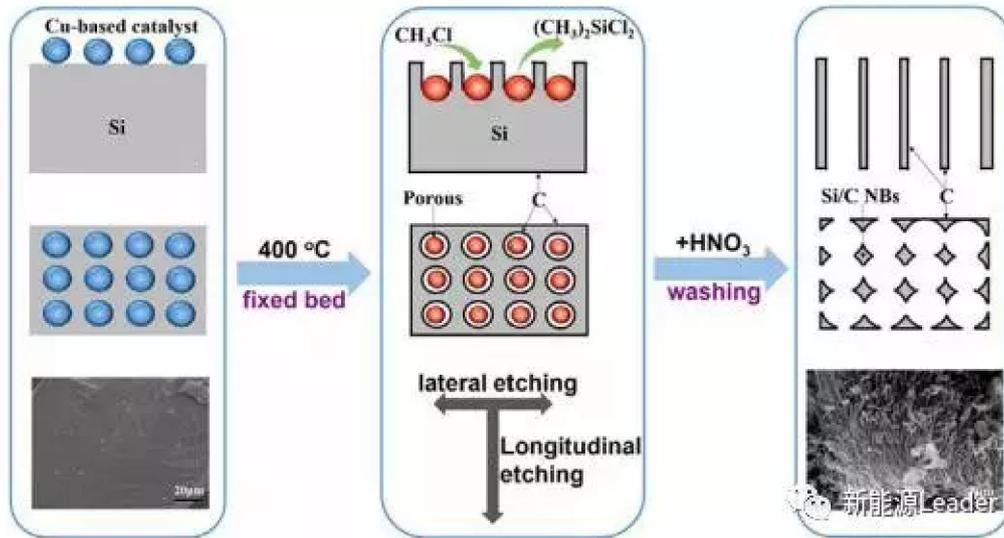


硅元素在地壳中的丰度仅次于 O，储量十分丰富，纯晶体 Si 嵌锂容量可达 4200mAh/g ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ )，这甚至要高于金属锂，但是 Si 负极也面临着许多问题，特别是在嵌锂过程中高达 300% 的体积膨胀，会导致 Si 颗粒在嵌锂的过程中在其表面形成裂纹，导致 SEI 膜被破坏，露出新鲜的电极表面与电解液发生反应，导致持续的容量衰减。Si 负极目前主要分为两类：1) 晶体 Si 材料；2)  $\text{SiO}_x$  材料。

晶体 Si 的优势是容量高，首效高，缺点是体积膨胀大，为了克服这一问题，工业上一般是将晶体 Si 制成纳米颗粒，分散在石墨之中，利用石墨吸收 Si 的体积膨胀。也可以将 Si 材料制成特殊形状，例如 Si 纳米线，蜂巢状 Si 等。浙江大学的 Hao Wu 等<sup>[4]</sup>利用镁热反应制成了蜂窝状的硅材料，如下图所示，独特的蜂窝状结构能够很好的吸收 Si 的体积膨胀，显著改善了循环性能，循环 800 次容量仍然可达 1058mAh/g，容量保持率为 91%。



将 Si 材料与石墨复合也是克服 Si 体积膨胀的重要途径，也是目前唯一上工业化运用的方法。来自中科院过程所的 Wenfeng Ren 等<sup>[5]</sup>提出了一种新型的 Si-C 树枝状复合结构，如下图所示。该方法首先在工业级多晶硅的表面分散一层铜基催化剂，然后在  $\text{CH}_3\text{Cl}$  气氛下，利用该催化剂对 Si 基体进行腐蚀，最终获得树枝状的 Si 材料，这些 Si 晶体之间的空隙能够很好的吸收体积膨胀，同时  $\text{CH}_3\text{Cl}$  分解后会在 Si 表面形成一层无定形碳对 Si 形成保护，该材料在  $50\text{mA/g}$  的电流密度下，比容量可以达到  $849\text{mAh/g}$ ，并具有良好的循环性能。

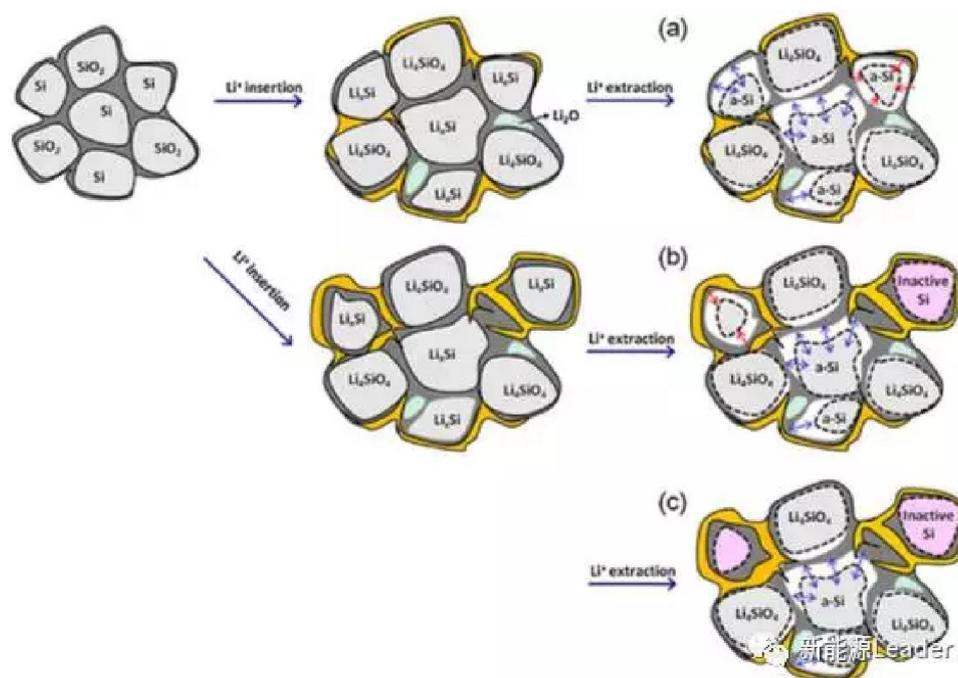


由于晶体 Si 材料体积膨胀大，循环性能差，因此目前商业应用的大多数为膨胀更小的  $\text{SiO}_x$  材料（可逆容量为  $1500\text{mAh/g}$  左右）， $\text{SiO}_x$  材料的基本结构是纳米 Si 分散在  $\text{SiO}_2$  之中， $\text{SiO}_2$  很好的缓冲了充放电过程中 Si 的体积膨胀，因此  $\text{SiO}_x$  材料具有良好的循环性能，但是  $\text{SiO}_x$  材料也存在一个致命的缺点——首次库伦效率低，仅为 70%左右。这是因为首次嵌锂的过程中 Li 会与  $\text{SiO}_2$  发生反应，产生惰性的硅酸锂，从而失去活性，导致首次不可逆容量较大，因此  $\text{SiO}_x$  材料一般需要配合补锂工艺使用。



为了克服 SiOx 材料首效低的问题，人们对其结构进行了众多的改进，例如韩国学者 Seung Jong Lee 等<sup>[6]</sup>设计了一款 Si-SiOx-C 复合材料（如下图所示），该材料的可逆容量达到 1561.9mAh/g (0.06C)，首效可达 80.2%，1C 循环 100 次，容量保持率 87.9%。

同样来自韩国的 Insoo Choi 等<sup>[7]</sup>还对 SiOx 失效机理进行了分析，实验中 Insoo Choi 发现，Si/SiOx/C 复合电极的失效模式分为两类，一类是局部失效，一类是全面失效。局部失效主要是在充放电过程中 Si/SiOx 反复膨胀，SEI 膜变厚，导致活性物质颗粒与导电网络失去连接，部分嵌锂的 Si 颗粒不再参与到充放电反应之中，导致电池容量的衰减。全局失效模式主要是因为粘结剂失效等原因，导致负极粉化掉料，引起活性物质损失。



SiOx 负极材料是目前应用技术较为成熟的高容量负极材料，相比于晶体 Si 它克服了体积膨胀大的问题，极大的提高了提升了材料的循环寿命，为了进一步克服 SiOx 材料首效低的问题，目前厂家采用结构优化的方法提升 SiOx 材料的首次库伦效率，同时补锂工艺也在逐步成熟，因此笔者相信 SiOx 材料的首效问题将得到彻底的解决。

通过对比金属锂负极与硅负极我们不难看出，目前硅负极的成熟度要更高一些，需要克服的问题也更少，因此段时间内硅负极的地位还难以被撼动，但是金属锂负极更有潜力，随着固态电解质的发展，Li-S 和 Li-O<sub>2</sub> 电池研究的深入，金属锂负极安全性问题逐步得到解决，循环寿命不断提高，笔者相信金属锂凭借着高容量、低电压和良好的导电性等优势，最终会逐步取代硅负极材料。

本文主要参考以下文献，文章仅用于对相关科学作品的介绍和评论，以及课堂教学和科学研究，不得

作为商业用途。

1. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, NATURE NANOTECHNOLOGY | VOL12 | MARCH 2017, **Dingchang Lin, Yayuan Liu and Yi Cui**
2. Nanoscale Imaging of Fundamental Li Battery Chemistry. Solid-Electrolyte Interphase Formation and Preferential Growth of Lithium Metal Nanoclusters, Nano Lett. 2015,15,2011-2018, **Robert L. Sacci, Jennifer M. Black, Nina Balke, Nancy J. Dudney, Karren L. More, and Raymond R. Unocic**
3. A reversible dendrite-free high-areal-capacity lithium metal electrode, NATURE COMMUNICATIONS | 8:15106 | DOI:10.1038/ncomms15106, **Hui Wang, Masaki Matsui, Hiroko Kuwata, Hidetoshi Sonoki, Yasuaki Matsuda, Xuefu Shang, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, Nobuyuki Imanishi**
4. Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life, Journal of Power Sources 331(2016)76-81, **Hao Wu, Ning Du, Xianxing Shi, Deren Yang**
5. Novel silicon/carbon nano-branches synthesized by reacting silicon with methyl chloride: A high performing anode material in lithium ion battery, Journal of Power Sources 332(2016) 88-95, **Wenfeng Ren, Yanhong Wang, Qiangqiang Tan, Ziyi Zhong, Fabing Su**
6. Delicate Structural Control of Si-SiO<sub>x</sub>-C Composite via High-Speed Spray Pyrolysis for Li-ion Battery Anodes, Nano Lett. 2017,17,1870-1876, **Seung Jong Lee, Hye Jin Kim, Tae Hoon Hwang, Sunghun Choi, Sung Hyeon Park, Erhan Deniz, Dae Soo Jung and Jang Wook Choi**
7. Fading mechanisms of carbon-coated and disproportionate Si/SiO<sub>x</sub> negative electrode (Si/SiO<sub>x</sub>/C) in Li-ion secondary batteries: Dynamics and component analysis by TEM, Electrochimica Acta 85(2012)369-376, **Insoo Choi, min Jeong Lee, Seung M. Oh, Jae Jeong Kim**

## 【社会视角】

# 超 5 家企业布局扩产 硅碳负极 2018 年或迎爆发

来源：高工锂电网 发布时间：2017-05-31

摘要：截止 2017 年 5 月，国内已有多家负极材料企业加大扩产硅碳材料，且也有多家跨行也的新进入者涉足布局硅碳负极材料，其新增产能将于 2017 年年底开始陆续投产，GGII 预计硅碳材料行业即将在 2018 年开始真正大面积登上锂电池负极材料大舞台，未来必是作为新型负极材料重点发展路线之一。

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，关于硅碳负极的产业化也开始提上日程。

一个必须正视的现实是，石墨碳类负极材料容量已做到 360mAh/g，已经接近 372mAh/g 的理论克容量，再想提升其空间已很难实现。

在这种背景下，克容量高达 3500mAh/g 以上的硅基负极材料应运而生，与石墨负极材料相比，硅负极材料的理论能量密度超其 10 倍以上。为了尽可能的提升电池的能量密度，现国内众多企业已开始加大对硅基负极材料的研发与应用。

进入 2017 年以来，已经有多家材料和电池企业加大了在硅碳负极材料生产和产业化应用。

今年 4 月，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。

紧随其后，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。

在电池企业的应用上，包括比亚迪、宁德时代、力神、国轩高科等主流动力电池都在进行积极的应用探索尝试。

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。

而由另一家动力电池企业国轩高科牵头承担的重点专项“高比能量动力锂离子电池的研发与集成应用”最近也发布了其最新进展，在该项目中，采用高镍正极材料匹配硅基负极材料实现单体电池能量密度达 281Wh/kg，1C 倍率充放室温循环 350 次容量保持 80%；采用富锂正极材料匹配硅基负极材料实现单体电池能量密度达 302Wh/kg，0.5C 倍充倍放室温循环 195 次容量保持 80%。

高工锂电获悉，截止 2016 年国内材料企业与电池企业已有部分实现小批量供应，预计在动力电池的高速发展的背景下，未来二年必将迎来锂电池硅基负极材料的大爆发。

据高工产研锂电研究所(GGII)统计数据显示，2016 年中国锂电池硅碳负极材料产量为 600 吨，同比增长呈现近 3 倍增长，但市场总体体量仍然相对较小，占比全年锂电负极材料总产量不到 1%，其整个锂电硅基材料行业仍处于酝酿发展时期；而影响其发展的关键因素有：

#### **硅碳材料的生产技术不成熟**

在硅碳负极的生产过程中，SiO 的合金化为最为关键的步骤。但是目前国内的生产水平有限，和日韩等企业仍存在着较大的差距，目前国内企业真正能实现硅碳负极的月出货量在百吨级别企业尚处于空白。

#### **配套材料技术有待提高**

硅碳负极材料作为新一代的高容量负极材料，其电池材料体系也作相应的升级。而目前国内与其配套的高镍三元正极材料(NCM811、NCA)、高压三元电解液、硅系粘接剂等发展水平有限，因此硅碳负极材料在国内尚未实现大批量的应用。

#### **规模化企业缺失，价格居高不下**

常规的石墨类负极材料由于发展较为成熟，价格稳定且处于缓慢下滑阶段。而新型的硅碳负极材料由于工艺难度高且规模化效应低，生产成本居高不下，也是限制其应用的主要原因之一。未来，随着工艺技术的成熟和批量化生产带来的规模化效应的提高，其使用成本将逐渐降低。

总体而言，硅碳材料在国内发展起步较晚，在材料本身技术与产品应用领域技术上相对落后，目前大部分国内电芯企业与材料企业均处于实验阶段，只有小部分企业进入小批量试产阶段，但未来随着国家政策对动力电池能量密度的激励，要求电池能量密度到 2020 年达到 300Wh/kg。

在政策性的推动下将进一步促使新能源动力电池的高速发展，硅碳材料作为高倍率、高能量型新材料是目前最具备产业化的首选材料，未来高能量密度动力电池的发展必将再进一步促进我国高能量密度电池的技术进步。

GGII 数据显示，截止 2017 年 4 月份国内上已有多家负极材料企业加大扩产硅碳材料，且也有多家跨行也的新进入者涉足布局硅碳负极材料，其新增产能将于 2017 年年底开始陆续投产，GGII 预计硅碳材料行业即将在 2018 年开始真正大面积登上锂电池负极材料大舞台，未来必是作为新型负极材料重点发展路线之一。

## 全球首款硅材料锂离子电池获得 UN、UL、CTIA/IEEE 1725 和 IEC 认证

来源：美国商业资讯 发布时间：2017-05-10

先进锂离子(Li-ion)电池技术开发企业 Enevate Corporation 宣布，该公司开发出的全球首款以硅为主要材料的锂离子电池（包括电池单元以及电池组）已获得主要的全球安全与质量认证。这些认证涵盖了智能手机等消费电子领域，包括 UN 38.3、UL 1642、UL 2054、CTIA/IEEE 1725、IEC 62133 和 IEC 61950，彰显了 Enevate 的 HD-Energy® 技术的安全性和商业就绪特性。这些由国际认证机构开展的规格认证旨在为消费者和公众提供保障，并帮助确保电池安全和质量。

Enevate 获专利的 HD-Energy 技术使用一种硅含量超过 70%的复合负极，其能量密度是传统锂离子电池负极的四倍以上。最终产品提供业界领先的不损失能量密度的超快充电能力，持续充电速率可达 4C--可在短短 15 分钟内充满 90%的电量，且不会损坏电池单元，同时在智能手机等移动终端中实现 35%-50%的额外运行时间。HD-Energy 技术提供卓越的低温运行性能，同时避免了析锂的问题，因此具有内在安全性优势（高于传统锂离子电池 40%的防过充能力）。

Enevate 营销与产品执行副总裁 Jarvis Tou 表示：“这些认证是业界首次对以硅为主要材料的锂离子电池的认证，彰显我们的技术领导力和致力于技术持续创新的承诺。此外它还证明，我们能够顺利地让我们的技术从研发过渡到产品开发再到全球认证，最后达到市场就绪状态。”

例如，UN 38.3 是一项确保锂离子电池航空运输安全的认证。UL 1642 和 UL 2054 是旨在降低锂离子电池在产品中使用时的安全风险的标准。CTIA/IEEE 1725 是美国

对于蜂窝电话或手机使用的可充电电池的安全和质量认证。同样地，IEC 62133 是一项针对便携式设备用可充电电池的全球安全标准。Enevate 以硅为主要材料的先进负极生产工艺同样获得 ISO 9001 认证，这对于支持 CTIA/IEEE 1725 等特定电池认证是必需的。

已在智能手机中采用的 HD-Energy 技术正在进一步开发中，以进行授权许可并应用于电动汽车(EV)行业。Tou 表示：“获得这些全球消费电子产品认证后，现在我们可以满怀信心地将目光投向获取电动汽车领域的质量和安全认证。”

## 废弃玻璃瓶也能做高性能电池材料

来源：全球化工设备网 发布时间：2017-05-09

**摘要：**当前智能手机的一大短板，就是电池续航不够给力。采用硅负极材料有助于提升电池性能，而加州大学河滨分校（UC Riverside）的一支团队现也证明 —— 将废旧玻璃瓶作为材料来源，对环境可以更加友好。

当前智能手机的一大短板，就是电池续航不够给力。采用硅负极材料有助于提升电池性能，而加州大学河滨分校(UC Riverside)的一支团队现也证明 —— 将废旧玻璃瓶作为材料来源，对环境可以更加友好。

从智能手机、到电动汽车，当前锂离子电池为无数产品提供着能源。通常情况下，它们用锂作为阴极、石墨作为阳极。不过随着材料触及天花板，促使研究人员们寻找硅这个老朋友来作为阳极的替代品。

与石墨相比，其储能潜力可达 10 倍、但不是很耐用。在日常使用的热胀冷缩之下，会让材料破裂并更快磨损。此前的工作已经发现，一开始就粉碎硅材料，有助于克服这个问题。

在解决了耐用性的问题之后，UCR 研究团队现在又找到了制造电池的硅材料的新来源 —— 废弃的玻璃瓶。在此之前，研究人员们还用很多稀奇古怪的阳极材料，比如沙子和蘑菇。

研究人员们将玻璃瓶从垃圾填埋场解救了出来。

首先将玻璃瓶粉碎成良好的白色粉末，然后在热镁的加持下，将二氧化硅进一步细化到纳米级别。最终，这些纳米粒子被碳所包覆，不仅性质更加稳定、储能量也有所提升。

在对采用这种阳极材料制造的纽扣电池进行的 400+次循环测试中，其储能量在 1420 mAh/g 左右，较常规石墨阳极电池(约 350mAh/g)有大幅提升。

研究首席作者 Changling Li 表示：“我们从垃圾填埋场找寻这种废弃物开始，一手将它打造成了储能量更高、充电速度更快、性状更稳定的商用纽扣电池，其在未来十年的前景非常光明”。

## 锂离子电池硅碳负极产业化难点浅析

来源：电池中国网 发布时间：2017-05-02

近日由国家工信部等三部委联合出台的《汽车产业中长期发展规划》中要求，到 2020 年动力电池单体比能量达到 300 瓦时/公斤以上，力争实现 350 瓦时/公斤。此前出台的一系列相关政策，也将动力电池单体比能量达“300 瓦时/公斤”设定为动力电池技术首先应该达成的一个“小目标”。

对于目前国内动力电池单体比能量普遍在 220 瓦时/公斤左右的现状，在未来不足 4 年的时间内，将单体比能量再提升近 4 成，无论对于研究机构还是产业界，都是一个不小的挑战。在正极材料方面，业界纷纷将目标放在了高镍材料上，而负极材料方面，业界普遍认为硅碳负极足以“担此大任”。

国外部分企业已经实现了硅碳负极材料的量产。比如松下 2013 年量产的 NCR 18650C 型号电池，即采用硅碳负极材料；日本 GS 汤浅推出的硅基负极材料锂电池，已应用于三菱汽车上；日立麦克赛尔将硅碳负极材料用于智能手机、可穿戴设备等小型锂离子电池上；特别是特斯拉将硅碳负极成功应用于即将量产的 Model3 上，实现超 300 瓦时/公斤的比能量，更让业界看到了硅碳负极在提高动力电池比能量方面的希望。

然而，国内企业在硅碳负极产业化方面动作较慢。除贝特瑞的硅碳复合负极材料已有国外批量订单外，CATL、比亚迪、国轩高科、力神、比克、杉杉股份、星城石墨等企业硅碳负极的产业化应用都在推进中。

为何国外企业特别是日企在硅碳负极产业化方面，走的比国内企业要远得多？这还要从硅碳负极的特性说起。石墨的理论比容量是 372mAh/g，而硅负极的理论比容量高达 4200mAh/g。石墨作为成熟的负极材料，其能量密度已经基本被充分发挥，要想在能量密度上有所提升，与硅结合是一种较好的方式。但在真正的使用过程中，硅碳负极存在很多先天的“不足”。

主要是体积膨胀问题。在充放电过程中，硅的体积会膨胀 100%-300%，不断的收缩膨胀会造成硅碳负极材料的粉末化，严重影响电池寿命；其次，硅的不断膨胀，在电池内部产生很大的应力，这种应力对极片造成挤压，循环多次后可能出现极片断裂的情况；再次，也是由于电池内部应力的原因，很有可能造成电池内部孔隙率的降低，减少锂离子移动通道，造成锂金属的析出，影响电池安全性。此外，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，从而降低其首次库伦效率。正因如此，硅碳负极在研发和应用方面的面临着较高的技术壁垒。

对于硅膨胀问题，有业内人士建议，可以多从力学的角度研究电池内部的应力问题，通过控制碳材料中硅的含量、减小硅的体积到纳米级，或者通过改变石墨质地、形态等，实现碳和硅的最佳匹配，还可以通过采用其他物质对硅材料进行包覆，促进膨胀后的复原，或采用更适宜的电极材料等一系列方法，来减少硅膨胀带来的诸多问题。此外，通过采用稳定的电解液，形成稳定的 SEI 膜，也可以减少电解液的消耗，提高循环效率。

同时，由于电池能量密度的提升，硅碳负极很容易出现由于瞬间电流偏大造成的安全问题，包括上述硅膨胀带来的析锂问题，都造成硅碳负极不如石墨负极安全。曾有实验表明，对于采用较高容量硅碳负极的锂离子电池，其针刺实验的效果比采用石墨负极的锂离子电池要差很多，这也说明高安全性和高能量密度始终是矛盾的。在安全性方面，部分学者建议深入研究电解液或阻燃剂对电池安全及能量密度、循环寿命等方面的影响，以求在这一领域有所突破。

在硅系负极方面，研究界认为氧化亚硅-碳复合材料的实际应用效果可能好于纯硅-碳复合材料，特别是在电池循环性和稳定性方面，这同时也是业界在高能量负极材料方面的另一个研究重点，但也有专家表示，由于日韩企业在氧化亚硅负极复合材料方面起步较早，很多专利技术都在日韩企业手中，因此国内要在这方面进行产业化突破，就必须考虑相应的知识产权问题。

而且无论采取哪种硅材料，要想取得较为理想的电化学性能，复合材料中的硅颗粒粒径都需要控制在 200-300 纳米之间，这对企业实际生产设备也有很高的要求，因此，硅碳负极的实际产业化应用还受到设备精细度和投入成本的制约。

看似简单的硅碳负极，要想实现产业化并不简单。不少企业也明确表示，如果单纯实现“2020 年，电池单体比能量达 300 瓦时/公斤”的目标并不难，但是要想在确保电池的安全性的同时提高比能量，确实存在一定难度。对此很多电池企业呼吁，

提高比能量是一个系统工程，希望系统、整车企业与电池企业一起努力，解决电池的安全问题，也希望能够与材料企业共同研发，找到更多更好的电池材料，推动整个动力电池产业的发展。

## 【百家讲坛】

# 锂离子电池硅基负极材料

来源：革新纳米 发布时间：2017-05-11

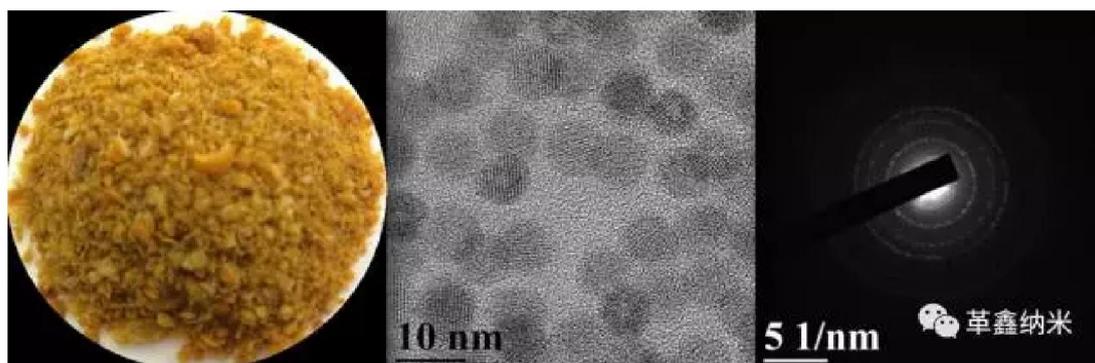
### 一. 2017 锂电池 5 大趋势前瞻

- ① 政策扶持及监管趋稳，行业准入门槛抬升;
- ② 动力电池产业淘汰加速，新格局将在 2017 年开始重塑;
- ③ 电池企业与整车厂合作将不断升级;
- ④ 资本驱动力愈显，兼并购及 IPO 大潮延续;
- ⑤ 四大材料价格趋稳，新材料产业化应用加速;

### 二. 硅材料在锂电池的应用

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

#### (一) 纳米硅：锂电负极材料的重要成员



纳米硅，指的是直径小于 5 纳米的晶体硅颗粒，是一种重要的非金属无定形材料。纳米硅粉具有纯度高、粒径小、分布均匀、比表面积大、高表面活性、松装密度低等特点，且无毒、无味。

纳米硅的应用领域广泛：

- ①与石墨材料组成硅碳复合材料，作为锂离子电池的负极材料，大幅提高锂离子电池的容量;
- ②用于制造耐高温涂层和耐火材料;

- ③与金刚石高压下混合形成碳化硅-金刚石复合材料，用做切削刀具；
- ④可与有机物反应，作为有机硅高分子材料的原料；
- ⑤金属硅通过提纯制取多晶硅；
- ⑥半导体微电子封装材料；
- ⑦金属表面处理。

## (二) 有机硅：锂电电解液的功能添加剂



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

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

### 硅负极材料的缺点：

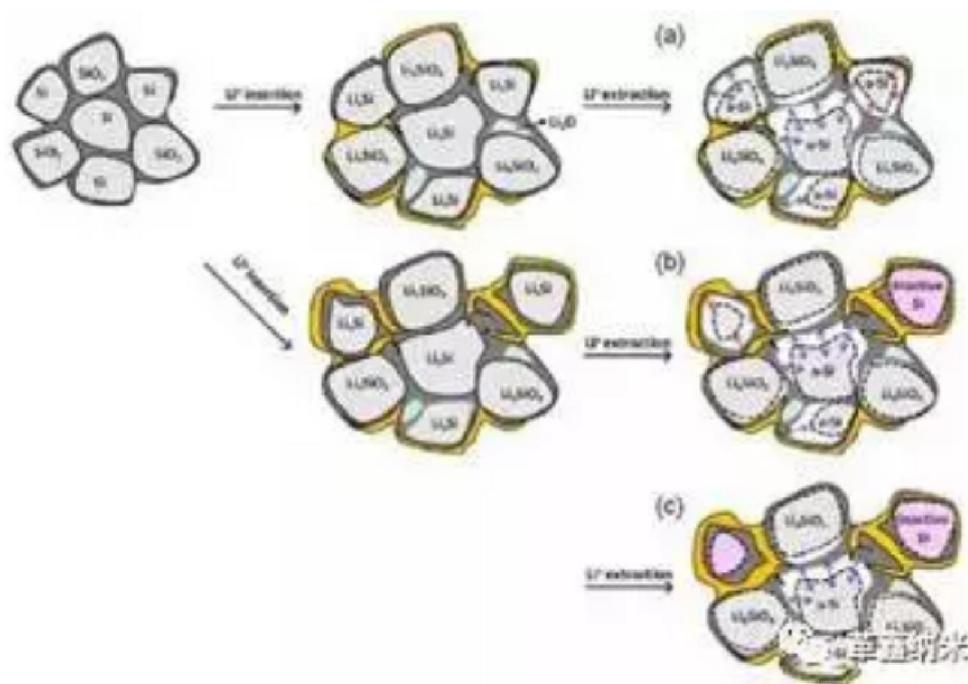
硅负极材料的缺点也相当明显，主要有**两大缺点**：

①硅在锂离子嵌入脱嵌过程中，会引起 Si 体积膨胀 100%~300%，在材料内部产生较大的内应力，对材料结构造成破坏，电极材料在铜箔上脱落，同时硅表面的 SEI 膜不断重复形成-破裂-形成，共同降低了电极的导电性和循环稳定性；

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

### 三. 硅在锂电池应用中的失效

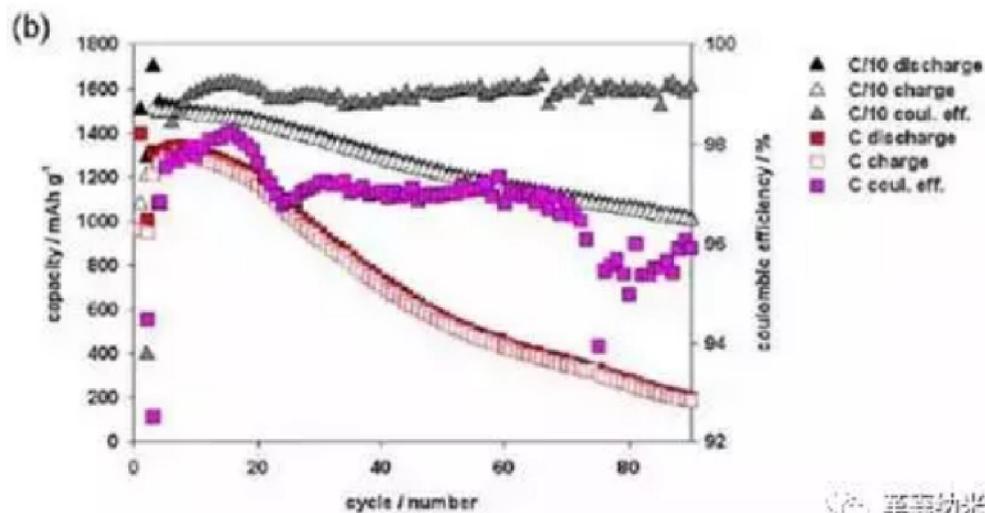
当 Si 与 Li 形成  $\text{Li}_{14}\text{Si}$  结构时，理论比容量可以达到  $4200\text{mAh/g}$ ，当然如此高的容量自然是要付出代价的，充电状态的 Si 负极体积膨胀可以达到  $300\%$ ，这成为了阻拦在 Si 负极应用路上最大的障碍。为了克服这一困难人们也做了很多努力，Si 纳米颗粒，石墨复合，薄膜电极， $\text{SiO}_x$  材料等，这些材料在体积膨胀方面都得到了一定的改善。



硅负极的失效很大程度上是由于在硅嵌锂和脱锂的过程中巨大的体积膨胀造成 Si 颗粒产生裂纹和破裂造成的。为了降低硅负极的体积膨胀，人们开发了  $\text{SiO}_x$  材料，相比于纯 Si 材料，其体积膨胀明显降低，其与 C 复合材料是一种性能较好的硅负极材料，也是目前实际应用较多的一种硅材料，但是该材料在实际使用中仍然存在硅负极失效的问题，研究发现失效与  $\text{Li}^+$  嵌入速度和电解液种类，更为关键的是与 Si 负极的微观结构有密切的关系。

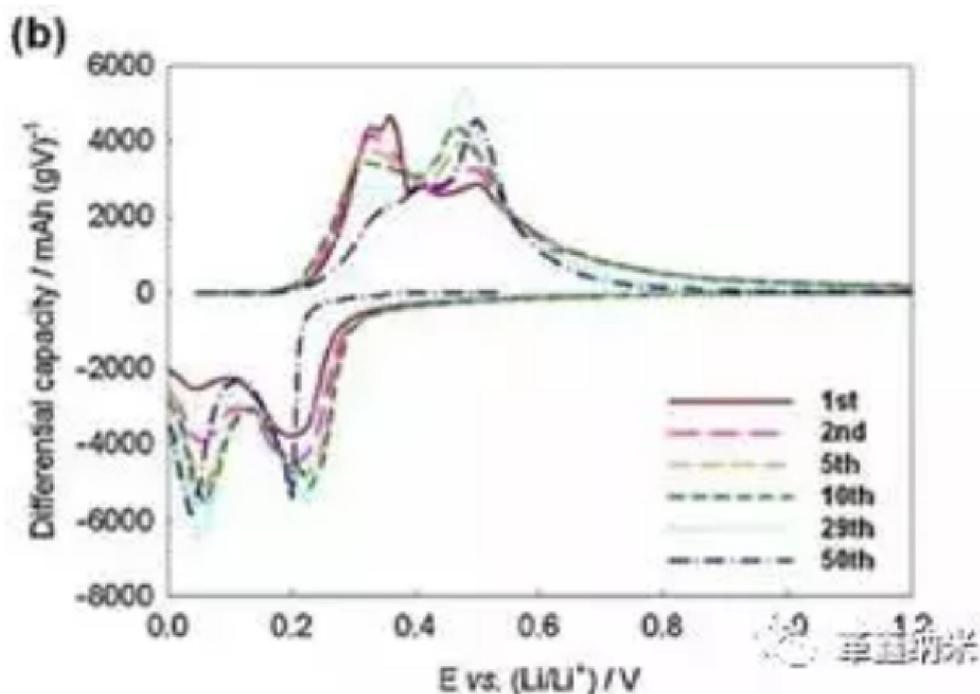
实际是我们所说的  $\text{SiO}$  并不是纯的  $\text{SiO}$  而是 Si 和 Si 的多种氧化物的复合物。生产中  $\text{SiO}$  是利用 Si 和  $\text{SiO}_2$  在真空中高温反应而成，但是  $\text{SiO}$  在热力学上是不稳定的，在  $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$  下会发生歧化反应，生成 Si 和  $\text{Si}_2\text{O}_3$ ，STEM 观察也发现无定形  $\text{SiO}_x$  中非均匀的分布着一些无定形纳米 Si。

此外由于高温的作用，在  $\text{SiO}_x$  中还存在着一些结晶  $\text{Si}$ ，因此我们实际使用的  $\text{Si}$  具有多种  $\text{Si}$  的形态。理论研究发现， $\text{SiO}_x$  嵌锂动力学特征与  $\text{Si}$  材料并不相同， $\text{Li}$  嵌入到  $\text{SiO}_x$  中，会形成多种化合物，例如  $\text{Li}_2\text{O}$ ， $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ， $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  等，而且这一过程是不可逆的，这些锂硅化合物会成为  $\text{Si}$  负极体积膨胀的缓冲带，抑制硅负极的体积膨胀，但是这种缓冲作用是有限的，不能完全保证  $\text{SiO}_x$  材料的循环性能。



$\text{SiO}_x$  负极在循环过程中除了容量的衰降外，还观察到了库伦效率曲线存在有趣的驼峰现象——库伦效率总是先升高然后下降，然后再次升高。一般认为这个现象主要是由于电极结构变化引起的，STEM 研究发现，开始的时候， $\text{Si}/\text{SiO}_x$  颗粒与石墨之间接触很好，因此能保证  $\text{Li}^+$  与  $\text{Si}$  负极充分反应，脱锂的时候也能充分脱出，但是随着充放电的进行，由于  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  体积反复膨胀变化，SEI 膜逐渐变厚，使得体相和表面之间逐渐分离，活性  $\text{Si}$  材料被隔离成为一个一个的“孤岛”，使得其与石墨颗粒之间接触不良，特别是脱锂的时候颗粒体积收缩，从而使得嵌入其中的  $\text{Li}^+$  无法脱出，从而降低了材料的库伦效率，这种失效模式称为局部失效。

与此相对的另一失效方式称作全面失效，主要特征为负极材料从极片上脱落导致失效。从库伦效率曲线上可以注意到前 30 次时，比容量和库伦效率在同时下降，这表明在前期“局部失效”和“全面失效”同时存在，而在 30 次以后库伦效率开始回升，而比容量仍然在继续下降，这意味着在 30 次以后只有“全面失效”一种模式。循环伏安测试也发现循环初期的电极极化较小，而当循环到 50 次以后，电极的极化明显增大，表明电极内部结构的变化导致了电极阻抗的增加。实验中发现，硅负极的失效与极片所受的压力有着密切的关系，一般来讲高倍率下极片的压力较大，而低倍率下极片的压力则较小，从电池的循环曲线上可以注意到，大倍率下电池的衰降更快，而小倍率充放电时容量衰减则要慢的多。



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

#### 四. 失效的解决

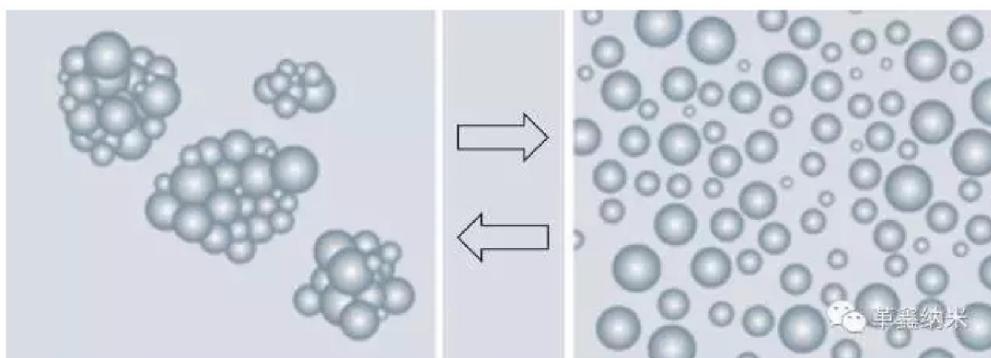
从长期的基础研究来看①通过硅粉纳米化；②纳米分散混合；③硅碳包覆；等技术手段让 Si 的体积膨胀由石墨和无定形包覆层共同承担，避免负极材料在嵌脱锂过程因巨大的体积变化和应力而粉化从而可以有效解决硅在锂电池负极应用中遇到的问题。

- (1) 约束和缓冲活性中心的体积膨胀
- (2) 阻止纳米活性粒子的团聚
- (3) 阻止电解液向中心渗透，保持稳定的界面和 SEI
- (4) 硅材料贡献高比容量，碳材料贡献高导电性

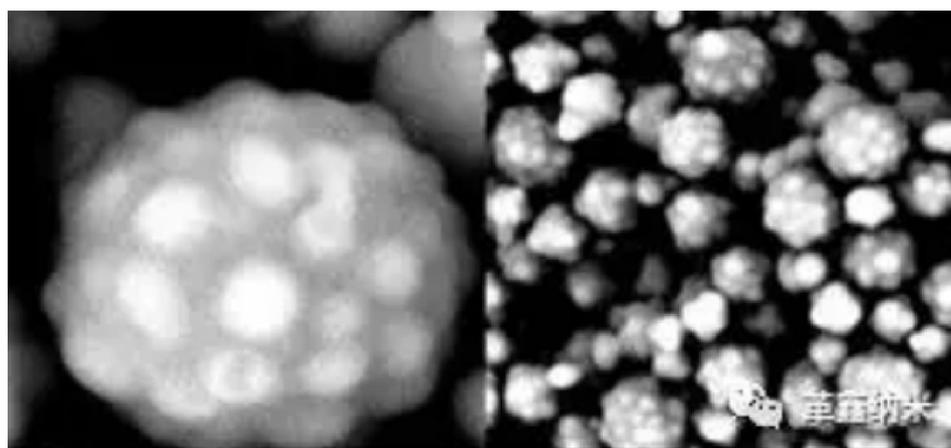
硅纳米化（硅力求做到以下几点）

- (1) 硅粒径：<20nm（理论上越小越好）
- (2) 均匀度：标准偏差小于 5nm
- (3) 纯度：>99.95%
- (4) 形貌：100%球形率

分散混合（力求整体均匀混合）



硅碳包覆（力求包覆完整）



## 五. 几大中国硅基负极企业

### 国轩高科

在其发布的年产 5000 吨硅基负极材料项目可行性报告中称，掌握了硅基负极材料表面改性及材料预锂化等关键技术，有效缓冲了硅材料体积膨胀对结构稳定性的影响，提高了硅基负极材料的首次库伦效率及循环性能。其内部人士透露，预计这款材料产业化在 2018 年。

### 上海杉杉

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

### 湖州创亚

湖州创亚有关实验人员表示其硅负极能量密度可以做到 1300-1400mAh/g，硅碳负极材料可达 600mAh/g，2017 年将进入中试量产。

### 斯诺

据斯诺实验部相关人员成，其推出的高容量硅负极材料采用具有多孔结构的硅粉，并结合碳材料的稳定性而制备的高容量硅基锂电池负极材料，具有高容量、长循环的特点，首次库伦效率可达 95%，500 周循环材料克容量保持率为 1000mAh/g 以上。

### 革鑫纳米

革鑫纳米早些年专注于硅纳米材料及其他四六族常见纳米材料，近几年针对科研单位设计公斤级别锂电池负极材料，具有定制化强，容量高，多循环的特点，是业内黑马。

### 中国宝安

2016 年 8 月 15 日，中国宝安在互动平台上表示，公司下属贝特瑞公司生产的硅基负极材料已有国外客户批量使用，未来将有较大增长。

## 为什么说硅碳材料是具有潜力的锂电池负极

来源：革鑫纳米 高工锂电 发布时间：2017-05-01

### 摘要

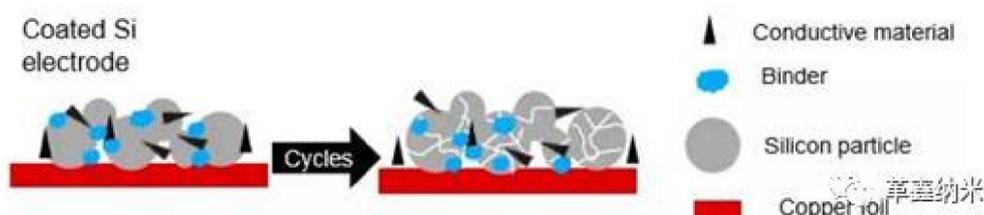
新能源汽车领域的日趋火爆，吸引着国内外大量企业前赴后继奔赴“战场”，并不新鲜的锰酸锂技术却似乎又开始绽放出引人注目的色彩。技术创新固然可喜，但寻找性价比更高、储藏量更大、具有更多定价话语权的新原材料，才是提升行业终端降本增效能力的治本之法。

硅是目前人类至今为止发现的比容量(4200mAh/g)最高的锂离子电池负极材料,是一种最有潜力的负极材料,但硅作为锂电池负极应用也有一些瓶颈,第一个问题是硅在反应中会出现体积膨胀的问题。通过理论计算和实验可以证明嵌锂和脱锂都会引起体积变化,这个体积变化是 320%。

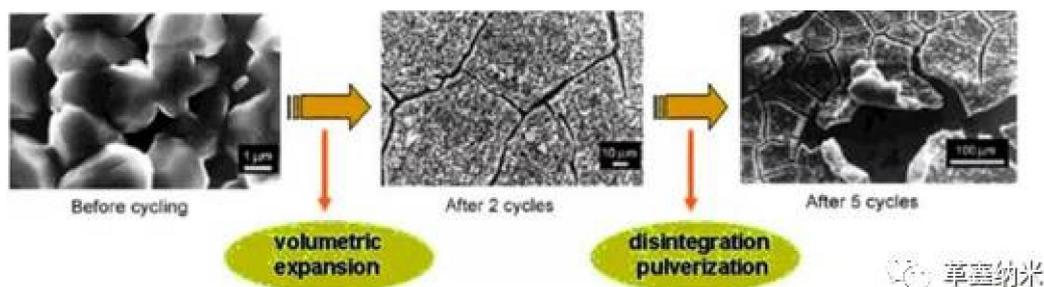
所以不论做成什么样的材料,微观上,在硅的原子尺度或者纳米尺度,它的膨胀是 300%。在材料设计时必需要考虑大的体积变化问题。高体积分量的材料在局部会产生力学上的问题,通过一系列的基础研究证明,它会裂开,形成严重的脱落。

### 硅体积膨胀会导致一系列结果

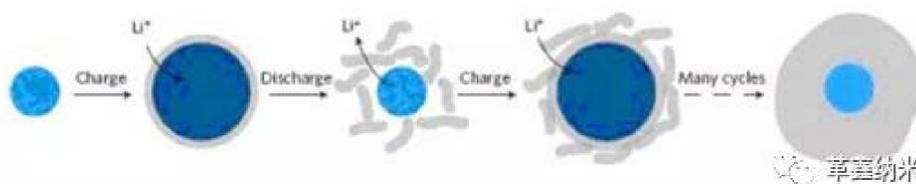
#### 1.颗粒粉化，循环性能差



## 2. 活性物质与导电剂粘结剂接触差

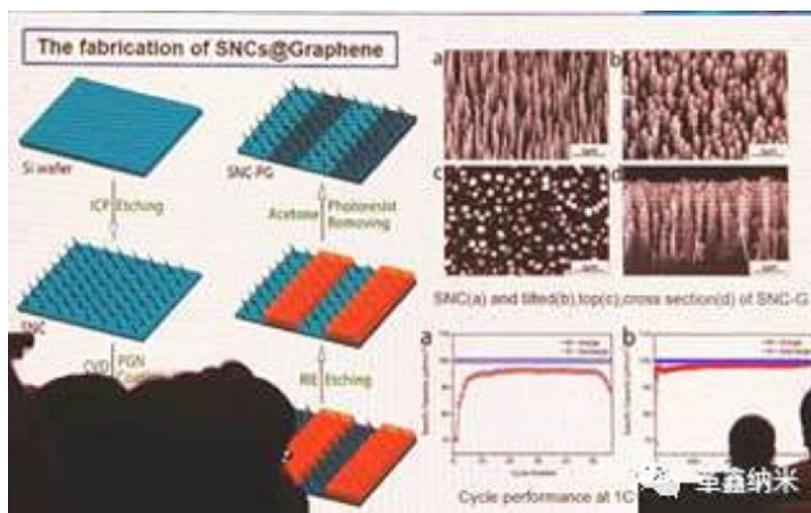


第二个问题就是在硅表面的 SEI 膜是比较厚且不均匀的，受温度和添加剂的影响很大，会影响锂离子电池中整个比能量的发挥。



石墨表面因为导电性特别好，相对来说 SEI 膜比较均匀，它的组成跟硅负极不一样。为了研究这个问题，中科院相关科学家做了模型材料，通过微加工做成硅纳米柱。观察这种材料在充放电过程中 SEI 膜的生长，我们发现随着循环次数的增加，SEI 膜逐渐把硅柱中间的空隙填满，覆盖完后还会继续生长大概  $4.5\mu\text{m}$ ，在硅表面如果不加任何处理，SEI 膜可以长得很厚。

这说明它是多孔的，溶剂始终能够接触到浸到硅的表面，这样在全电池设计时是不行的。怎么样解决这个问题，中科院相关学家做了一些尝试在硅上做了碳包覆，为了做对比，我们在硅上只做了部分的石墨烯包覆，其他地方空出来。最终看到包覆和不包覆 SEI 膜的生长情况不一样，碳包覆的 SEI 膜就明显减少，没有包覆的 SEI 膜就有很多。

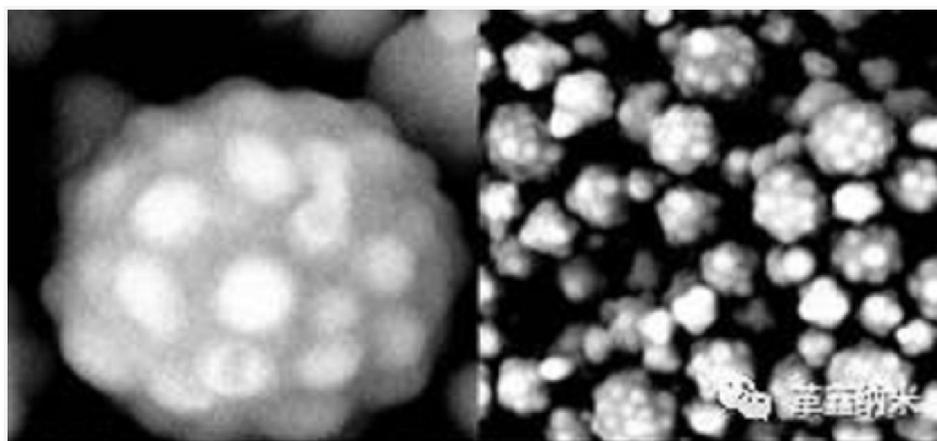


从长期的基础研究来看，①通过硅粉纳米化；②硅碳包覆等技术手段可以有效解决硅在锂电池负极应用中遇到的问题。无论是纳米硅碳还是氧化亚硅碳，硅力求做到以下几点：

1. 硅粒径：<20nm（理论上越小越好）
2. 均匀度：标准偏差小于 5nm
3. 纯度：>99.95%
4. 形貌：100%球形率



另外，完整的表面包覆非常重要，防止硅和电解液接触，产生厚的 SEI 膜的消耗。微观结构的设计也很重要，要来维持在循环过程中电子的接触，离子的通道，体积的膨胀。



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

- (1) 约束和缓冲活性中心的体积膨胀
- (2) 阻止纳米活性粒子的团聚
- (3) 阻止电解液向中心渗透，保持稳定的界面和 SEI
- (4) 硅材料贡献高比容量，碳材料贡献高导电性

#### 硅碳负极具有非常广阔的市场空间

负极材料技术相对比较成熟，且其集中度较高，产能由日本向中国转移比较明显。目前负极材料以碳素材料为主，占锂电池成本较低，在国内基本全面实现产业化。从区域看，中国和日本是全球主要的产销国，动力电池企业采购负极主要来自于日本企业。

2012-2016年中国负极材料产量情况（万吨）



2015年，全球负极材料总体出货量为11.08万吨，同比增长29.59%。其中中国负极材料的出货量达到7.28万吨，同比增长41.1%，占比高达66%。近几年，随着中国生产技术的不断提高，中国又是负极材料原料的主要产地，锂电负极产业不断向中国转移，市场占有率不断提高。

硅碳负极材料是未来锂电池负极材料最具应用潜力的，可见硅碳负极材料的市场容量有多大，这也解释了目前为何有众多企业和研究单位布局硅碳负极材料。



## 【硅基负极最新进展】

## 离子液体电解液改善 Ge 和 Si 纳米线负极的循环性能

来源：能源学人 发布时间：2017-05-31

可充电锂电池由于其高重量和体积能量密度而成为许多技术的首选储能系统。然而，诸如汽车、可再生能源电力存储、智能电网和消费电子产品对锂离子电池（LIB）充电容量和能量密度的要求日益提高。硅具有 3579mAh/g 的最高比容量，锗可以提供 1384mAh/g 的比容量，而成为替代石墨的最有前景候选材料。商业化的硅基和锗基负极在锂化/脱锂期间因反复的膨胀/收缩造成活性材料的粉碎，与集流体的分离和生成不稳定的固体电解质界面膜（SEI 膜），导致电解液的不不断消耗，低的库伦效率和差的循环性能。

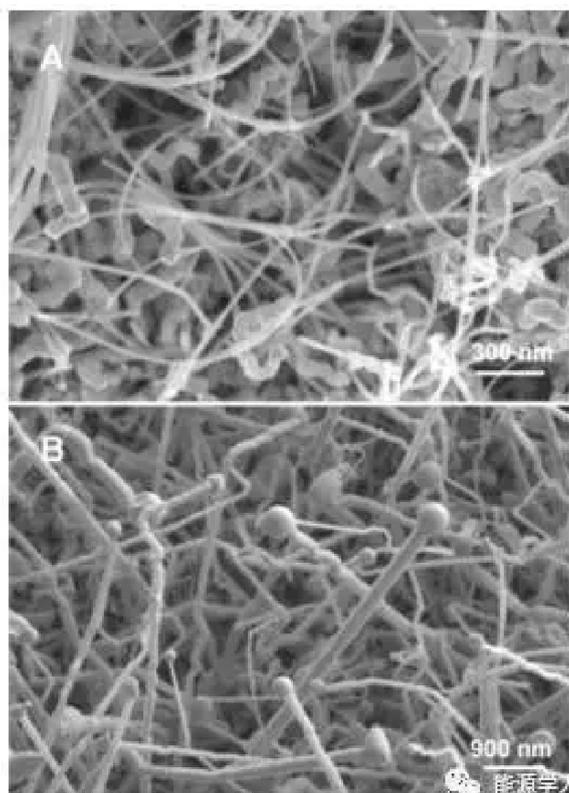


图 1. 纳米线-Cu<sub>3</sub>Ge 晶种锗纳米线(A)和 Sn-晶种 Si 纳米线(B)的 SEM 图

离子液体（ILs）是由有机阳离子和无机/有机阴离子组成的在室温下为熔融态的盐。而且可以通过精细调整 ILs 的物理化学性质（通过 IL 结构的简单修饰和/或引入官能团）来匹配特定的操作条件。此外，适当组合的 IL 混合物表现出改善的性能。在过去的几年中，ILs 作为安全的电解质组分被广泛的研究而替代商业锂离子电池中通常使用的挥发性和有害的

烷基碳酸酯。特别地，基于 N-烷基-N-甲基吡咯烷鎓阳离子 (PYR<sub>1A</sub>) + 双(三氟甲磺酰基)亚胺(TFSI)-和双(氟代磺酰基)酰亚胺 (FSI)- 阴离子的离子液体显示出有利的性质。

意大利国家新技术、能源与环境署的 Giovanni B. Appetecchi 通过将 PYR<sub>13</sub>TFSI 和 PYR<sub>13</sub>FSI IL 与 LiTFSI 锂盐适当组合形成离子液体电解质，测试无粘合剂的 Si 和 Ge 纳米线 (NW) 负极的电化学性能。Si 和 Ge 纳米线负极在该离子液体电解液中表现出优异的循环性能。

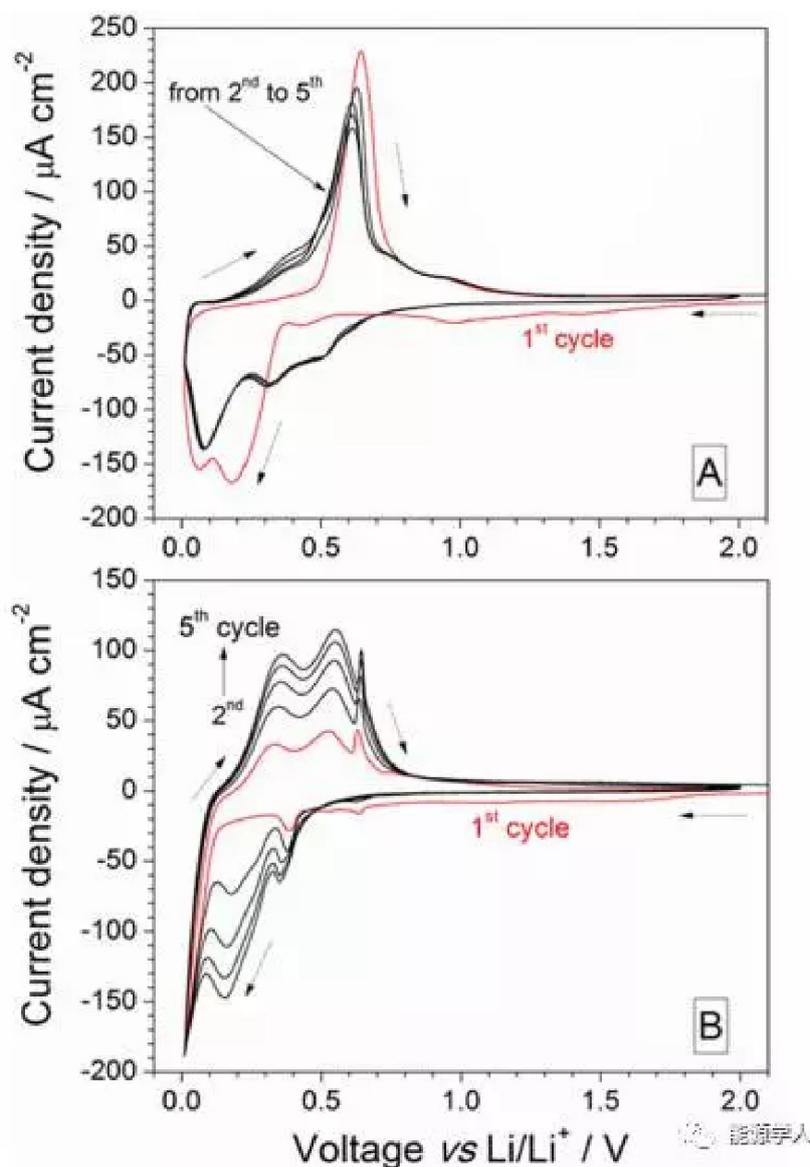


图 2. 在 0.1LiTFSI-0.3PYR<sub>13</sub>TFSI-0.6PYR<sub>13</sub>FSI +5wt%EC 电解液中

Li/Ge(A)和 Li/Si(B)半电池的 CV 图，扫速：0.1mv/s。

Si 和 Ge 纳米线负极在该离子液体电解液中表现出优异的循环性能。在 0.1C 倍率下，Ge 和 Si 电极分别表现出 1400 和 2200mAh/g 的高可逆容量。这些值非常接近先前报道的 Ge

NW 和 Si NW 负极在添加 3wt% VC 的 1M LiPF<sub>6</sub> 的 EC/DEC(1:1 V/V)标准电解液中的性能。Ge 和 Si 电极具有相对较低的首次库伦效率分别为 65%和 61%。然而，必须指出的是，常规

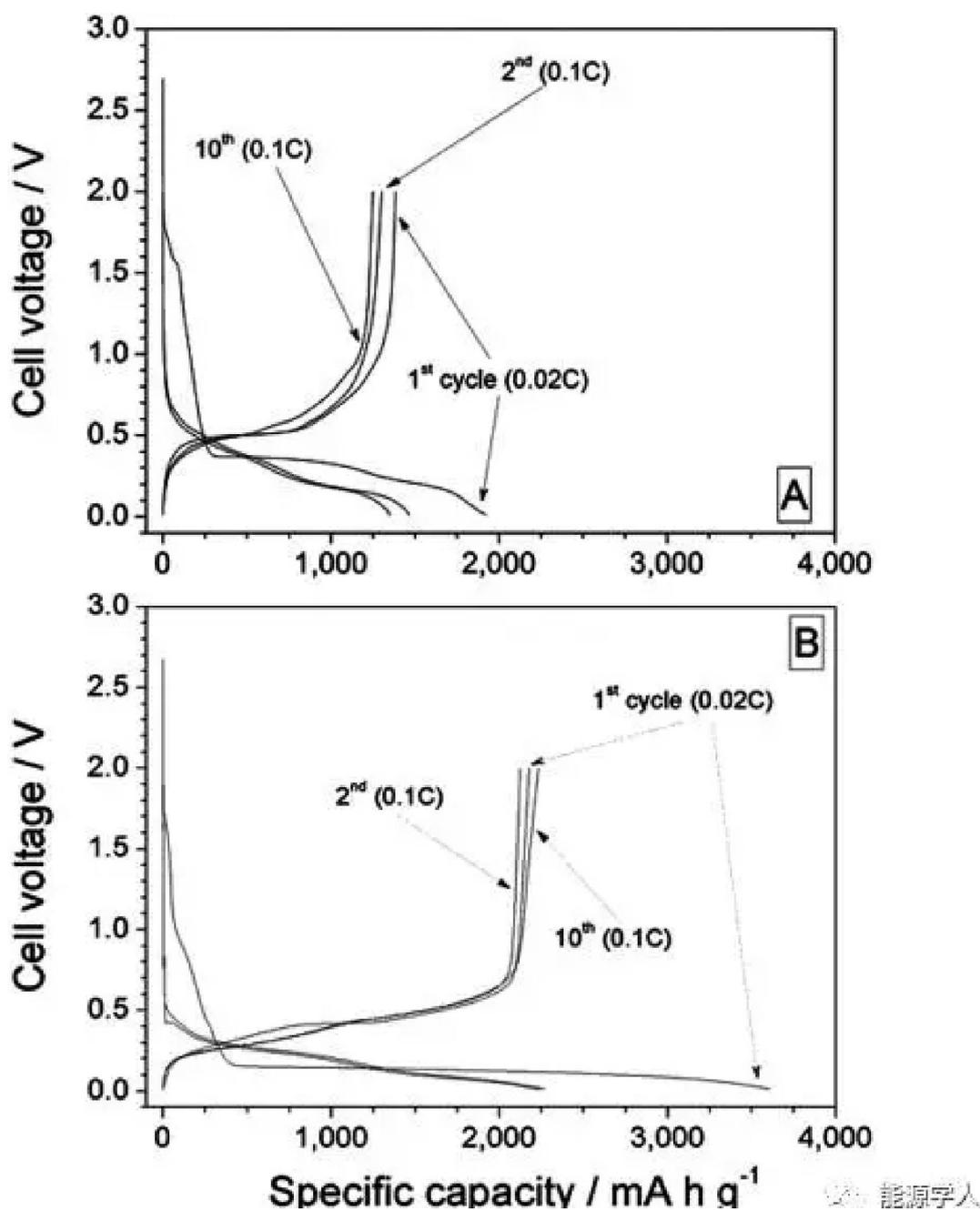


图 3.在 0.1LiTFSI-0.3PYR<sub>13</sub>TFSI-0.6PYR<sub>13</sub>FSI+5wt%EC 电解液中 Li/Ge(A)和 Li/Si(B)

半电池的电压容量曲线。循环在测试在 0.1C 和 20℃下进行，而第一次循环在 0.02C 下进行。

商业电解质液中无粘结剂 Si 或 Ge NW 负极的首次库伦效率所报道的最好值在 60-80%之间，这主要是由于这种纳米级电极的高比表面积以及电解质和活性材料之间固有的大界面接触面积，这有利于大量 SEI 膜的形成。在几个循环后，库伦效率接近或超过 99%。这表明初

始循环中在四元电解质中形成了稳定的 SEI 膜,使得活性表面对电解液的进一步分解是惰性的。当电流密度达 1C 时, Ge 和 Si 电极仍保留在 0.1C 下容量值的 69%和 54%。与常规电解质相比,在 0.1 到 0.5C 之间,在 IL 中观察到 Si 的容量更高。在高于 1C 时,IL 的性能开始滞后于商用电解液。这可能归因于与碳酸酯类溶剂相比,较粘稠的 IL 具有较慢的离子扩散。值得注意的是,只有在相对高的电流密度下 ( $\geq 1C$ ), IL 中更有限的扩散速率变得明显。

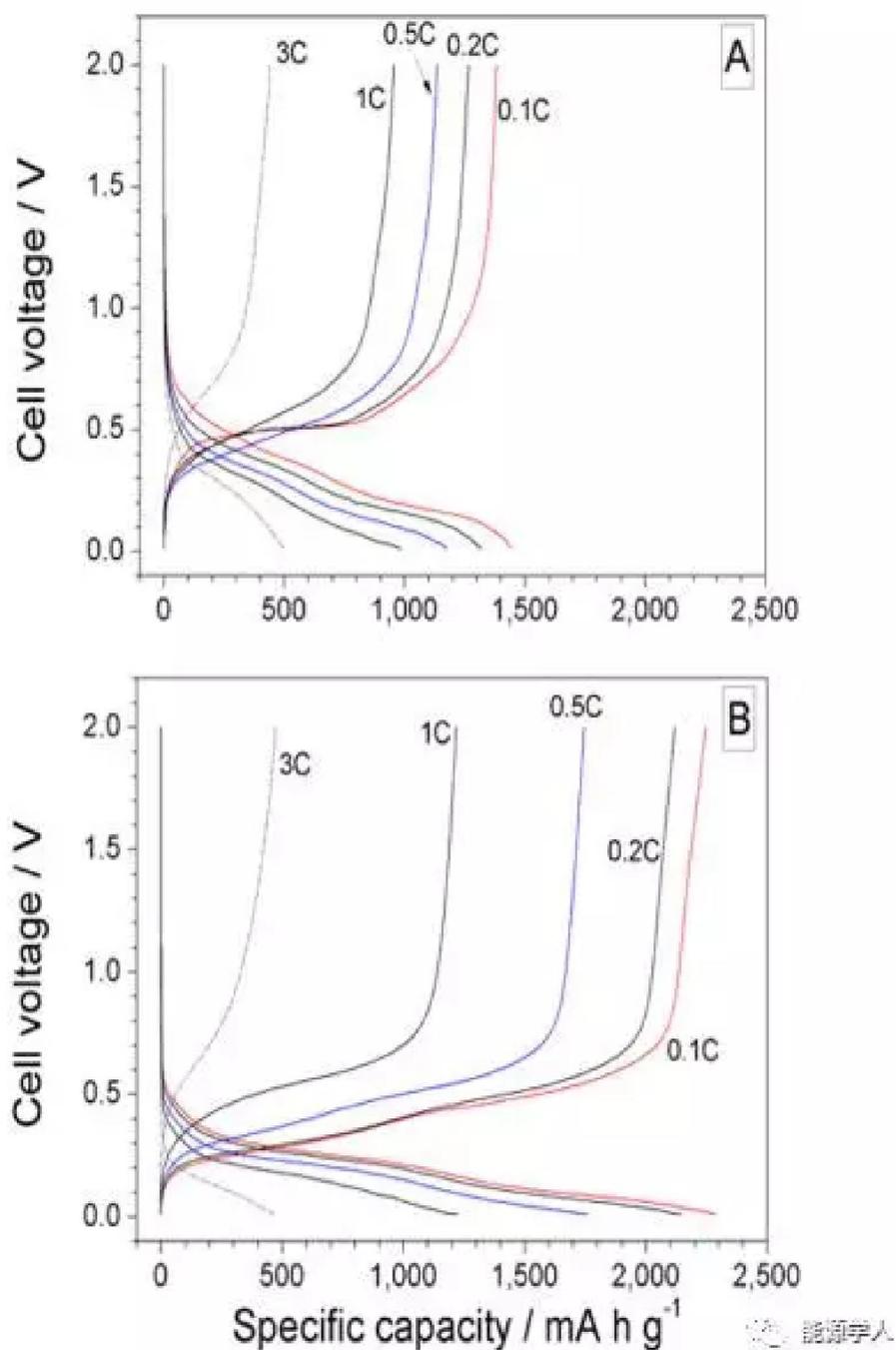


图 4. 在 0.1LiTFSI-0.3PYR<sub>13</sub>TFSI-0.6PYR<sub>13</sub>FSI+5wt%EC 电解质中 Li/Ge(A)和 Li/Si(B)

半电池在不同电流密度下的电压容量曲线。

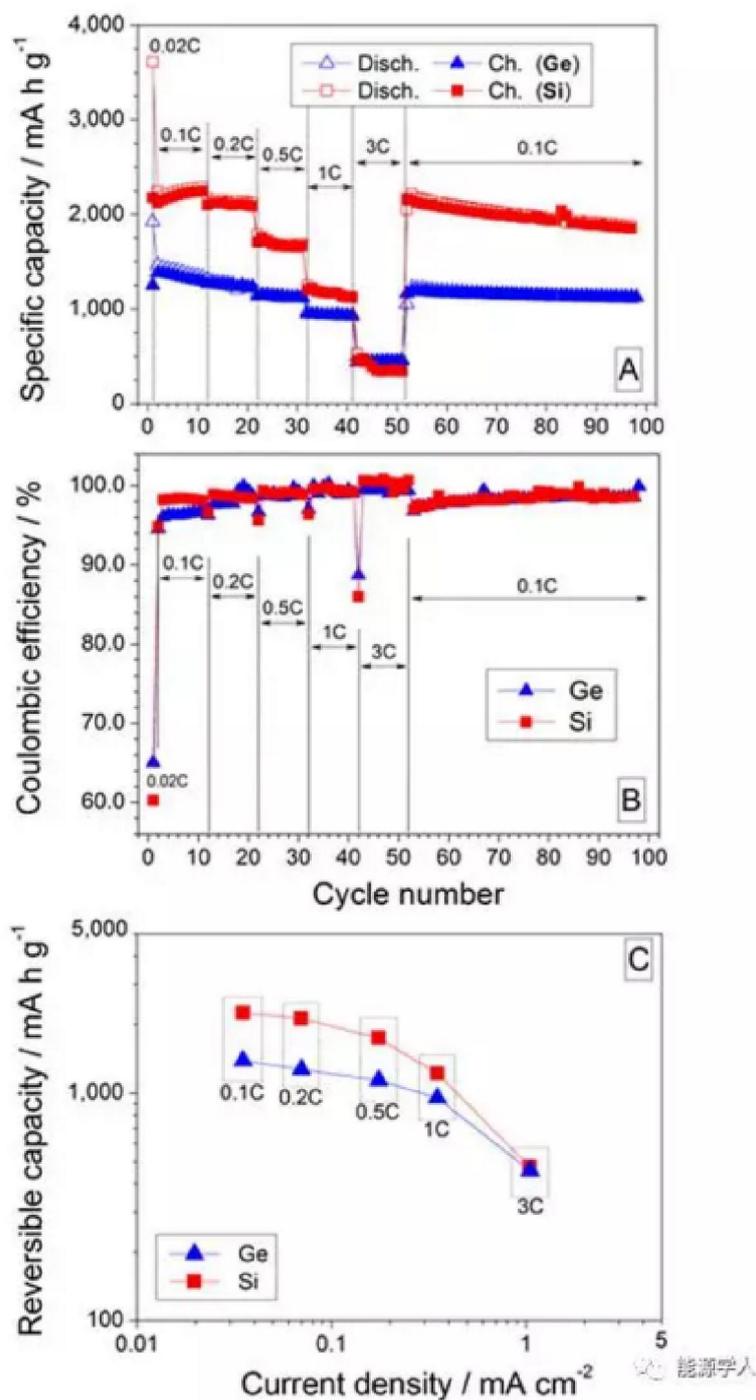


图 5. Li/Ge 和 Li/Si 半电池在 0.1LiTFSI-0.3PYR<sub>13</sub>TFSI-0.6PYR<sub>13</sub>FSI + 5wt%EC 电解液中在

不同电流密度下的充/放电容量(A), 库伦效率(B)和可逆容量与电流密度的关系(C)。

Ge 和 Si NW 电极在 0.5C 电流密度下连续循环 300 圈后 (100%的放电深度) 仍保留超过 1000mAh/g 的可逆容量, 容量保留率达 86% (Ge) 和 57% (Si), 这是先前报道的在 IL 电解质中测试的任何 Si 基负极所不能达到的。这种长期循环稳定性是由于电解质配方促进 Ge 或 Si 纳米线转变为多孔网络结构, 这可以承受锂化/脱锂相关的极端体积变化。

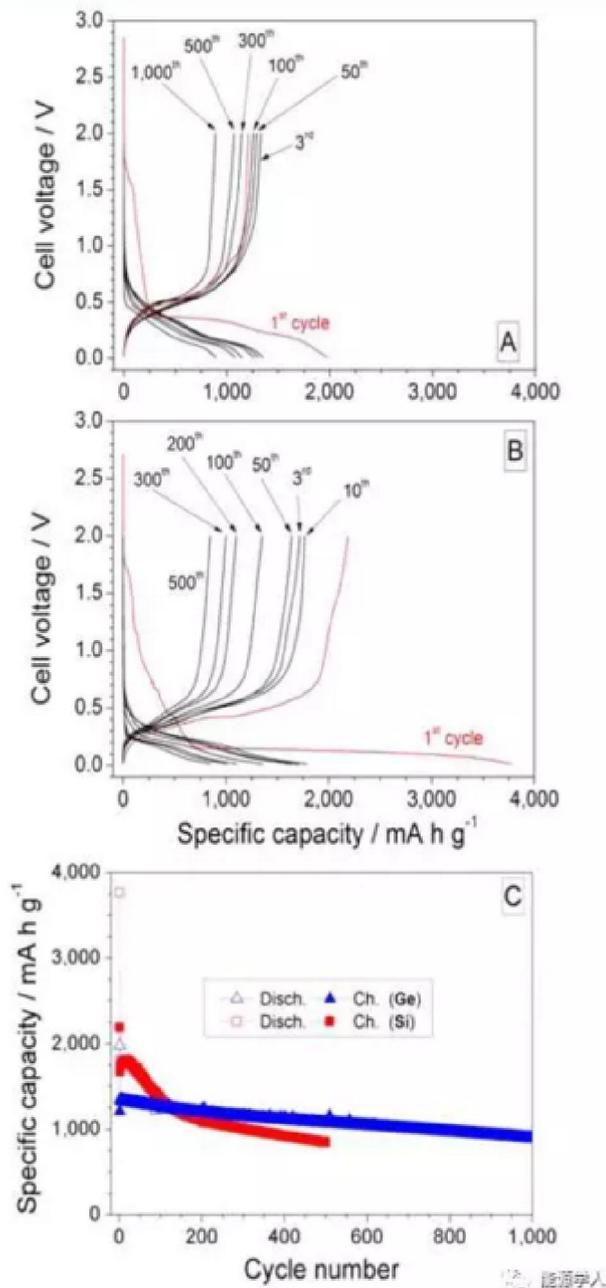


图 6. 在 0.1LiTFSI-0.3PYR<sub>13</sub>TFSI-0.6PYR<sub>13</sub>FSI+5wt%EC 电解液中 Li/Ge(A)和 Li/Si(B)

半电池在 0.5C 和 20℃ 下的电压容量曲线, (c)Li/Ge 和 Li/Si 的循环性能。

为了验证 Ge 和 Si NWs 在实际器件中的可行性, 锗和硅电极与商业 LCO 正极极组成全电池, 并在 IL 电解质进行了初步测试。锗和硅负极和 LCO 正极预先在 Li/Ge, Li/Si 和 Li/LCO 半电池中在 20℃ 下以 0.1C 倍率循环 (使用 0.1LiTFSI-0.3PYR<sub>13</sub>TFSI-0.6PYR<sub>13</sub>FSI+5wt%EC 电解液)。预氧化后, 将半电池拆解, 并将 Ge, Si 和 LCO 电极组合成全电池。对于 Ge/LCO 和 Si/LCO 全电池, 在 3.5-4.0 V 范围内观察到明确的可重复平台, 且具有超过 1300 (vs Ge) 和 1700 (vs Si) mAh/g 的相对稳定且高度可逆的容量。即使在最初的 20 个循环期间观察到

容量的衰减，但循环 100 圈后仍保留 1100 (Ge/LCO) 和 1200 (Si/LCO) mAh/g 的高容量，证明了 Ge 和 Si NW 线在全电池中的可行性。

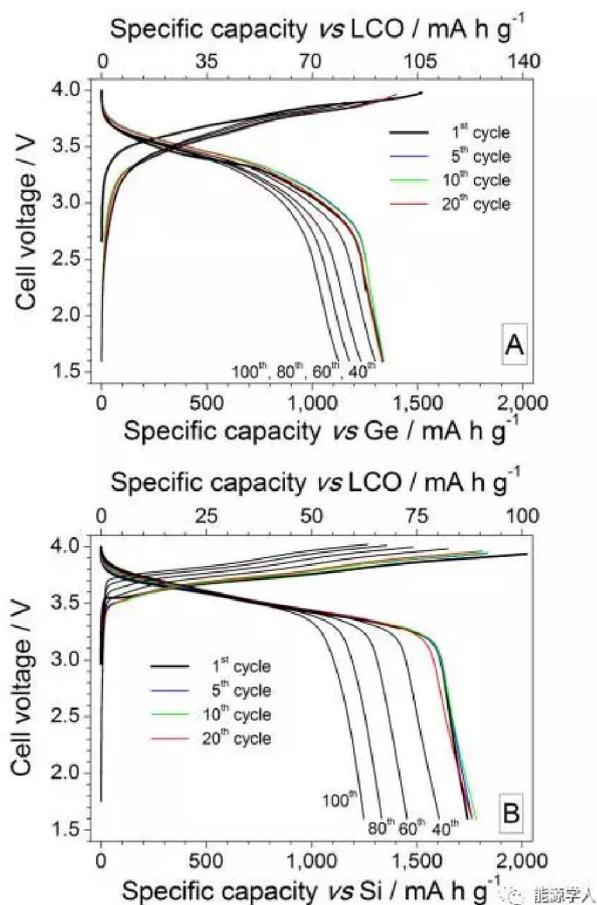


图 7. 在 0.1LiTFSI-0.3PYR<sub>13</sub>TFSI-0.6PYR<sub>13</sub>FSI+5wt%EC 电解液中 Ge/LCO 和 Si/LCO

全电池在 20°C 下电压容量曲线，电流密度：0.5C。

### 电解液和材料的制备:

0.1LiTFSI-0.3PYR<sub>13</sub>TFSI-0.6PYR<sub>13</sub>FSI+5wt%EC 电解液（其中 0.1,0.3 和 0.6 是三种盐的摩尔分数）：将 LiTFSI（在 120°C 下真空干燥过夜）溶解在 PYR<sub>13</sub>TFSI-PYR<sub>13</sub>FSI 混合物中。最后，添加适量的 EC 使其快速溶解。将离子液体电解质储存在干燥室内的密封玻璃小瓶中。

**Ge NW 的制备:** 将 1nm 厚的 Cu 层热蒸发到不锈钢箔上，然后将其放置在干燥 Ar 填充的手套箱内的 Stuart CD 162 数字热板上。将圆柱形不锈钢“边界”管压在箔上，封闭要生长 NW 的区域，并将加热板设定为 425°C。在达到该温度后，将适当体积的反应前驱体二苯基锗烷（每平方厘米目标生长面积 12μL）滴加到边界管内的箔上。反应继续，直到 DPG 蒸气从边界管中逸出为止。冷却后，将 Ge NW 覆盖的基材用甲苯冲洗几次以除去任何有机残余物。

**Si NW 的制备:** 将 20nm 厚的 Sn 层热蒸发到不锈钢箔上, 然后将其与 7mL 的高沸点溶剂角鲨烷一起插入长颈耐热圆底烧瓶中。将烧瓶置于立式炉中, 并通过水冷凝器连接到 Ar 管。炉温升至 460°C, 通过隔板帽将 0.75mL 的苯基硅烷注入体系中。使反应进行 1 小时。冷却后, 用甲苯冲洗 Si NW 覆盖的基材。

参考文献:

Guk-Tae Kim, Tadhg Kennedy, Michael Brandon, Hugh Geaney, Kevin M. Ryan, Stefano Passerini, and Giovanni B. Appetecchi\*, Behavior of Germanium and Silicon Nanowire Anodes with Ionic Liquid Electrolytes, ACS nano, DOI: 10.1021/acsnano.7b01705.

## MOF 为模板制备介孔硅中空纳米管

来源: 能源学人 发布时间: 2017-05-28

控制纳米结构硅的形态对于提高锂离子电池的结构稳定性和电化学性能至关重要。使用牺牲模板法是合成中空材料有效而简单的途径。通过将金属离子与有机连接体桥接以形成三维 (3D) 晶体网络构建的金属-有机骨架 (MOF) 是合成具有复杂构型的 3D 中空形态的关键。近期, 韩国蔚山国家科学技术研究所提出了一种介孔硅中空纳米管 (记为 m-Si HC), 这种纳米管源自金属有机骨架 (MOF), 作为锂离子电池负极材料具有出色的电化学性能。该成果于 2017 年发表在 ACS NANO(13.334)上。

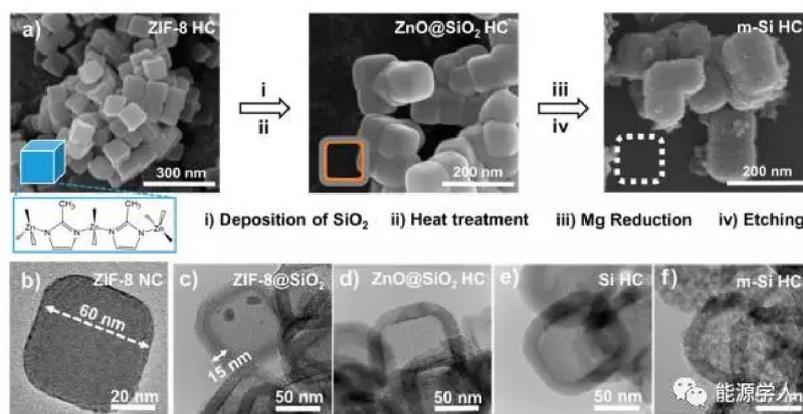


图 1. (a) 表示 m-Si HC 合成路线的 SEM 图像: (iv) 用 1M 盐酸刻蚀。(b) ZIF-8 纳米管 (ZIF-8 NC), (c) ZIF-8@SiO<sub>2</sub>, (d) ZnO@SiO<sub>2</sub> 中空纳米管 (ZnO@SiO<sub>2</sub> HC), (e) 镁还原后的 Si 中空纳米管 (样品与镁的重量比为 Mg = 1: 0.4), (f) 镁还原后的介孔 Si 中空纳米管 (m-Si HC) (样品与 Mg 的重量比= 1: 0.8)

注: 沸石咪唑酸酯骨架(ZIF-8)

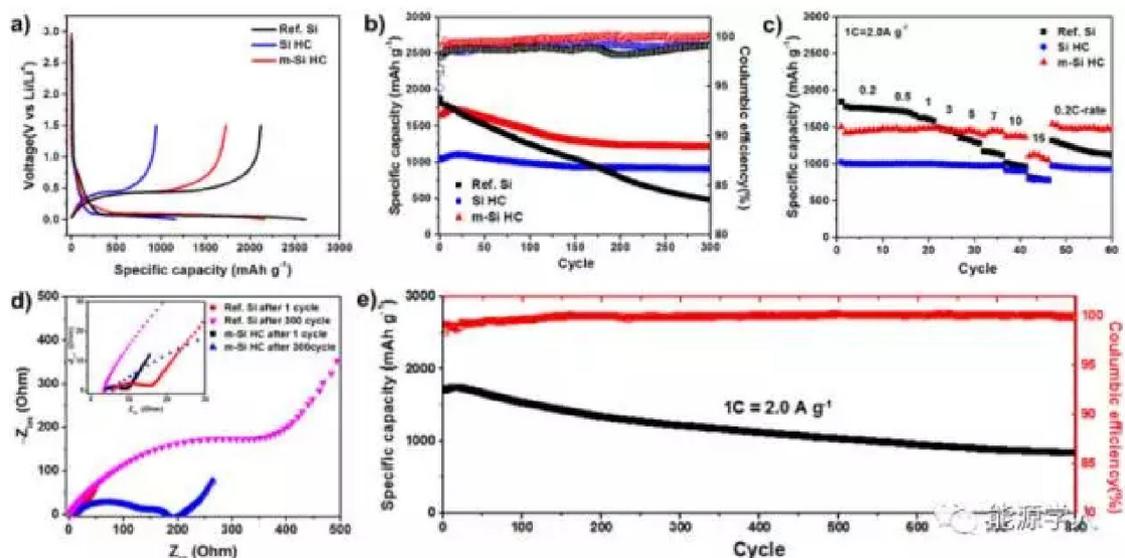


图 2. m-Si HC, Si HC 和参考 Si 负极的电化学性能。(a) 以 0.05C 倍率的首次充放电曲线, (b) 0.2C 倍率下的寿命曲线。(c) 倍率性能 (d) 1 和 300 个循环后参考 Si 和 m-Si HC 的电化学阻抗图, (e) m-Si HC 在 1C 倍率下的寿命曲线

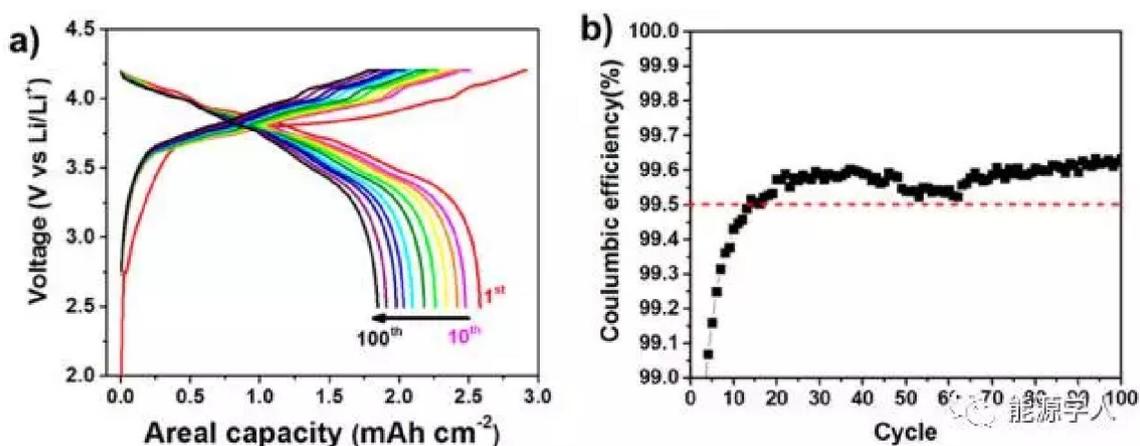


图 3. (a) 具有 LCO 正极和 m-Si HC 石墨负极的全电池的充放电曲线。

(b) 从 (a) 确定的全电池的库仑效率。

作者合成的这种 m-Si HC 结构具有介孔外壳 ( $\sim 15\text{nm}$ ) 和内部空隙 ( $\sim 60\text{nm}$ ), 可以有效地适应体积变化并缓解反复充放电期间产生的扩散诱导应力。此外, 该立方体结构由于暴露的活性位点可以提供高的电解质接触面积, 因此促进了 Li 离子的输送。m-Si HC 作为锂离子半电池负极在第一个循环后的可逆容量为  $1728\text{mAh/g}$ , 初始库仑效率为 80.1%, 甚至在 15 C 倍率下也具有  $1050\text{mAh/g}$  的良好倍率性能。m-Si HC 负极在 1C 倍率下循环 800 次

后的容量仍高达 850mAh/g。此外，由 m-Si HC-石墨负极和 LiCoO<sub>2</sub> 正极的全电池在 0.2C 倍率下 100 次循环后仍有 72% 容量保持率。

以 MOF 用作牺牲模板制备的材料具有如此好的电化学性能，作者也给出了解释：

- 具有介孔外壳和内部空隙（~60nm）的结构可有效地适应大体积膨胀
- 薄 Si 壳（厚度~15nm）可显著减少电子和离子的扩散途径
- Si 壳高的孔隙率可以促进电化学测试期间电解质的渗透
- 立方体结构增强了 m-Si HC/电解质接触面积，这增强了扩散效率。

#### 参考文献

Taesung Yoon, Taesoo Bok, Chulhyun Kim, Younghoon Na, Soojin Park, Kwang S. Kim; Mesoporous Silicon Hollow Nanocubes Derived from Metal-Organic Framework Template for Advanced Lithium-Ion Battery Anode; ACS NANO(2017); DOI: 10.1021/acsnano.7b01185

## 高体积容量中空 SnO<sub>2</sub>@Si

来源：能源学人 发布时间：2017-05-27

### 引言

随着便携式电子产品的迅猛发展，对锂离子电池（LIB）的体积能量密度和质量能量密度提出了更高的要求。在 LIB 的开发中，主要挑战之一是寻找取代商业化石墨负极的更高容量电极材料。硅基材料，由于理论比容量高（3572mAh/g）是最有希望的候选者之一。然而，硅基 LIB 仍然存在许多问题，由于锂脱嵌反应，导致硅颗粒粉碎、电极不稳定和固体电解质界面（SEI）增厚等。

众所周知，空心结构的硅可以有效地适应大体积膨胀，这在 Li 半电池中表现出优异的循环性能。尽管如此，大的空隙将严重降低负极的体积比容量。研究发现，SnO<sub>2</sub> 材料具有较高的体积密度（6.5g/cm<sup>3</sup>），并且它可以提供 790mAh/g 的理论容量。然而，Sn 纳米颗粒（SnO<sub>2</sub> 在第一次放电过程中被还原成 Sn）容易聚集成大颗粒，造成循环期间脱落与电极失去接触。

### 成果简介

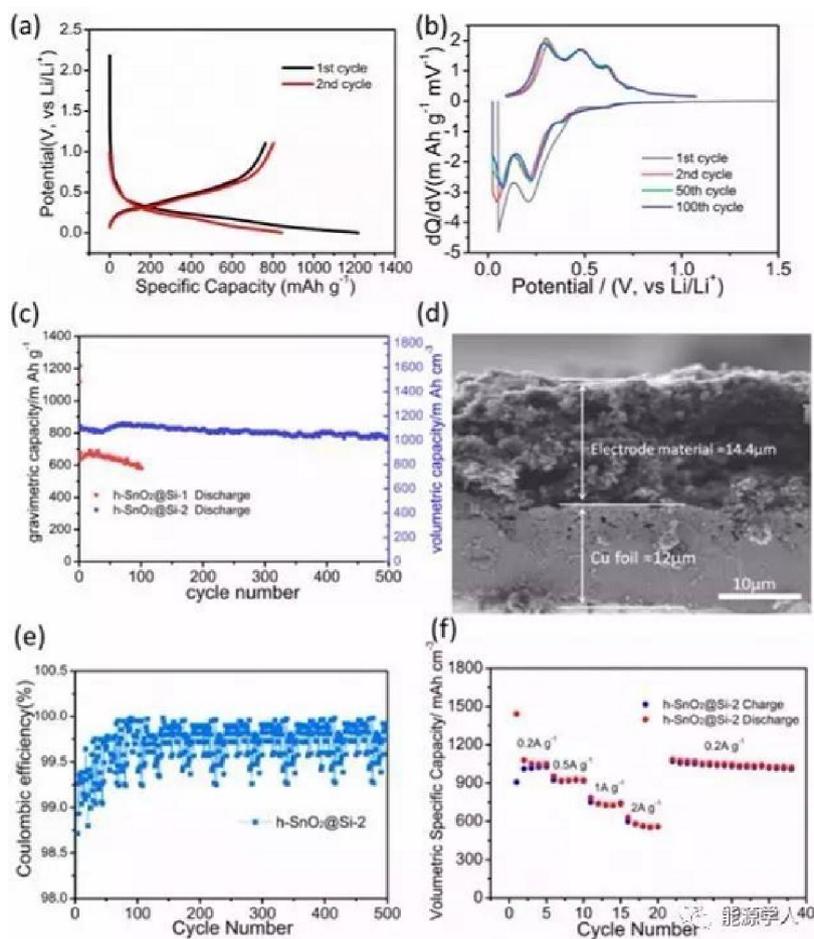


图 1. h-SnO<sub>2</sub>@Si 样品电化学性能。(a) h-SnO<sub>2</sub>@Si-2 在 100mA/g 下的首次和第二次冲放电曲线，(b) 在不同循环次数下 h-SnO<sub>2</sub>@Si-2 的不同容量，(c) h-SnO<sub>2</sub>@Si-1 和 h-SnO<sub>2</sub>@Si-2 的恒电流比容量；h-SnO<sub>2</sub>@Si-2 的体积比容量在右侧坐标轴，(d) right coordinate axis. 电极的 SEM 图像，(e) h-SnO<sub>2</sub>@Si-2 的库伦效率，(f) h-SnO<sub>2</sub>@Si-2 在不同倍率下的体积比容量。



图 2. 中空 SnO<sub>2</sub>@Si 纳米球的 u 合成示意图

鉴于此，清华大学邱新平教授课题组通过简单的化学气相沉积（CVD）方法提出了具有高体积容量的硅涂层中空  $\text{SnO}_2$  纳米球（ $\text{h-SnO}_2\text{@Si}$ ）的新型结构。其中硅不仅作为高容量 Li 储存材料，而且作为防止纳米 Sn 颗粒通过 Sn 原子扩散阻挡而聚集的保护层。

得益于材料的中孔结构，有效地解决了体积膨胀和 SEI 膜增长问题。电化学测试表明：在  $300\text{mA/g}$  下，制备的  $\text{h-SnO}_2\text{@Si}$  不仅表现出高的可逆体积比容量（ $1615\text{mAh/cm}^3$ ），而且在循环 500 次后依然可以输出  $1030\text{mAh/cm}^3$  的容量，比商业化石墨负极高出两倍，循环性能优异。

#### 参考文献

Tianyi Ma, Xiangnan Yu, Huiyu Li, Wenguang Zhang, Xiaolu Cheng, Wentao Zhu, and Xinping Qiu, High Volumetric Capacity of Hollow Structured  $\text{SnO}_2\text{@Si}$  Nanospheres for Lithium-Ion Batteries, Nano Letts, DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01674

## 通过可逆化学键 锂电池可实现自我修复

来源：高工锂电网 发布时间：2017-05-22

摘要：伊利诺伊大学的研究人员制作了一种电池，该电池负极采用了硅纳米颗粒复合材料，并且将复合材料保持高度的稳定性，而稳定性正是硅负极电池所面临的困境。

伊利诺伊大学的研究人员已经发现了一种将自愈技术应用于锂离子电池的方法，可以大大增加电池的可靠性，并且拥有更长的循环寿命。

研究小组制作了一种电池，该电池负极采用了硅纳米颗粒复合材料，并且将复合材料保持高度的稳定性，而稳定性正是硅负极电池所面临的困境。

该研究由材料科学和工程教授 Nancy Sottos 和航空航天工程教授 Scott White 一起发表在 *Advanced Energy Materials* 杂志上。Scott White 表示：“这项工作对于自我修复材料研究尤其新颖，因为它适用于储存能量的材料。这是超越以往思维的，因为不仅仅是恢复结构性能，而是使材料自我愈合其存储的能量。”

电动汽车和便携式装置的锂离子电池负极通常由石墨颗粒复合材料制成。即使这些电池工作良好，他们需要很长时间充电，而且随着时间的推移，电池的续航时间会不断减少，因为电池已经不再是新的了。

Sottos 表示，硅具有十倍于石墨的理论能量密度，可以让电池储存更多的能源，但是硅的膨胀收缩会导致它的粉化，这是硅负极最为致命的缺陷。以前的研究发现，由纳米尺寸的

硅颗粒开发的电池阳极不太可能发生分解，但会遭遇其他问题。比如，经过多次的充放电循环，最终电池将丧失性能，因为硅颗粒开始脱离粘合剂。

该小组通过进一步细化硅负极，并赋予硅纳米颗粒在运行中自行固定的能力来解决这个问题。这种自我修复是通过在聚合物粘合剂和硅纳米颗粒之间界面处的可逆化学键实现的。这种动态重新结合的过程基本上将硅颗粒和聚合物粘合剂牢牢保持在一起，显著提高了硅负极电池的使用寿命。

研究人员还表示，他们接下来将研究这种自愈技术如何在固态电池中起作用，以期研发更加安全的电池。

目前，这项研究已经得到了能源前沿研究中心的支持，该研究中心由美国能源部科学与技术基金会资助。

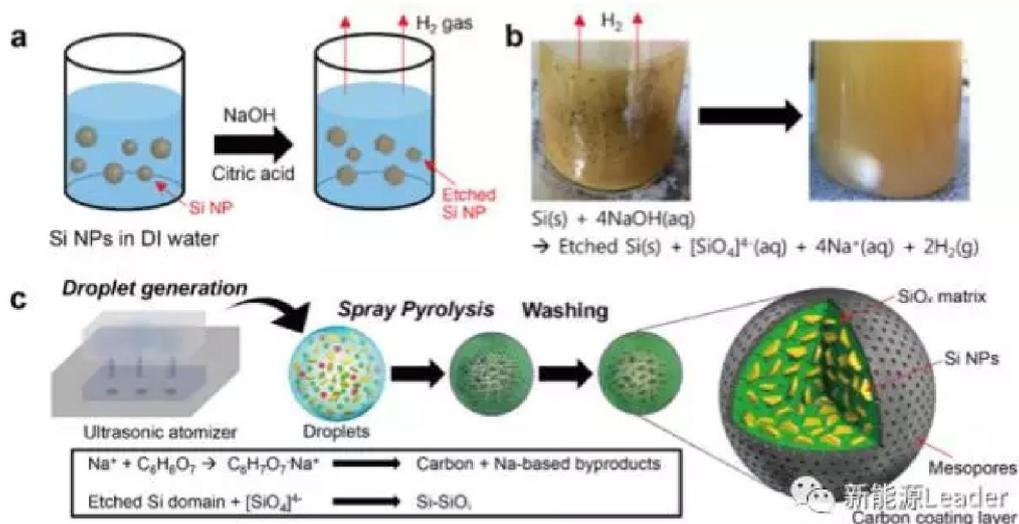
## 新型高首效 Si-SiO<sub>x</sub>-C 复合结构材料

来源：新能源 Leader 发布时间：2017-05-21

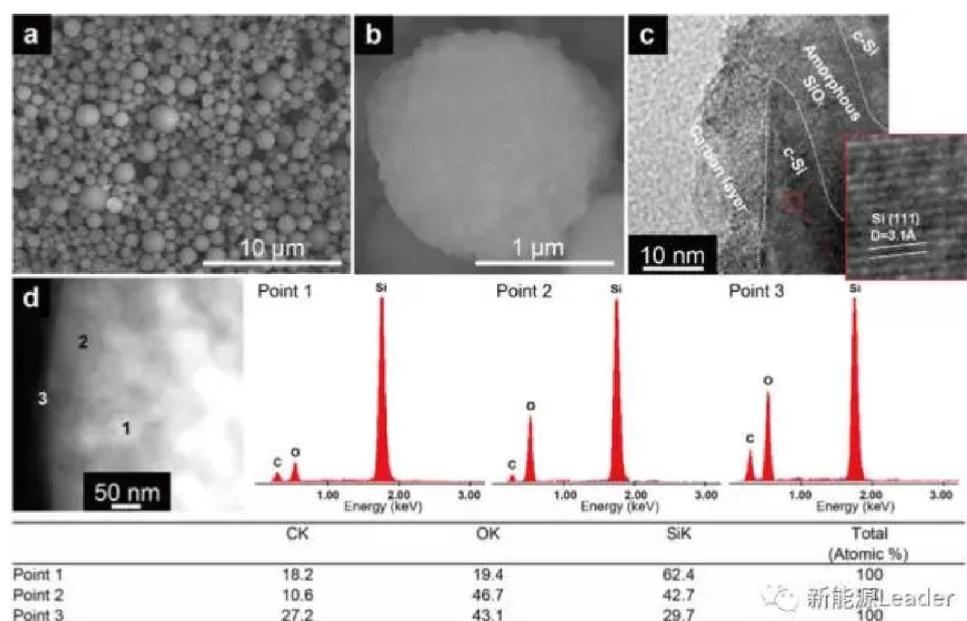
硅负极材料容量高（4200mAh/g），电压低（低于 1V vs Li/Li<sup>+</sup>），地壳中储量丰富，是一种理想的锂离子电池负极材料，但是和其他高容量负极材料一样，硅负极在嵌锂过程中面临着巨大的体积膨胀（300%，Li<sub>4.4</sub>Si），这使得硅颗粒在反复的嵌锂和脱锂过程中很容易产生裂痕，导致脆弱的 SEI 膜损坏，露出新鲜的负极表面，引起电解液还原分解，导致电池的容量衰减。

为了克服 Si 材料体积膨胀大的问题，人们提出了多种解决方案，目前较为成熟的解决办法是制备容量相对较低的 SiO<sub>x</sub> 材料（可逆容量在 1500mAh/g 左右），SiO<sub>x</sub> 材料中的 SiO<sub>2</sub> 能够很好缓冲材料在充电过程中的体积膨胀，提高材料的循环寿命，但是 SiO<sub>2</sub> 的存在也导致了另一个棘手的问题——首次库伦效率低（70%左右），这主要是因为首次充电的过程中 Li 会与 SiO<sub>2</sub> 发生反应生成惰性产物，导致较大的不可逆容量。首次效率问题也成为了阻挡 SiO<sub>x</sub> 材料商业应用最大的障碍，如何克服 SiO<sub>x</sub> 材料首效低的问题也成为各家材料厂商的研究重点。

近日，韩国科学技术院（KAIST）的 Seung Jong Lee 等利用喷雾热解法合成了一种 Si-SiO<sub>x</sub>-C 复合结构的硅负极材料，该材料在 0.06C 下比容量达到 1561.9mAh/g，首次效率达到 80.2%，1C 循环 100 次容量保持率达到 87.9%。

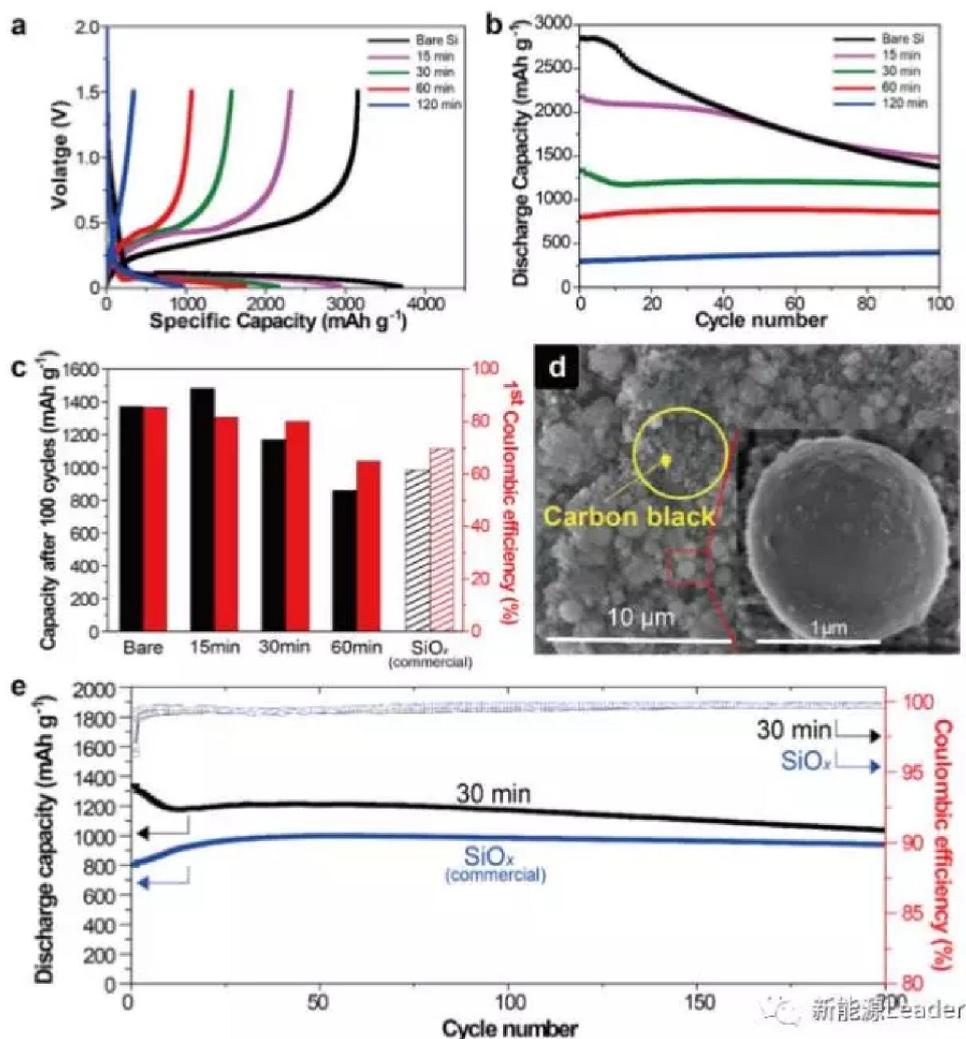


Seung Jong Lee 将纳米 Si 颗粒加入到 0.25mM 的 NaOH 溶液中，利用 NaOH 对 Si 颗粒进行腐蚀，然后加入柠檬酸，柠檬酸一方面能够为碳包覆提供碳源，另一方面也能够消耗过量的 NaOH，终止对 Si 腐蚀。然后该溶液搅拌 24h，获得稳定的分散溶液，然后利用喷雾热解的方法对前面制备的前驱体进行处理，加热温度为 700℃，处理时间为 3.5s。



在这个过程中 NaOH 扮演了两个角色，一个是对 Si 颗粒进行腐蚀，减小 Si 颗粒的尺寸，另外一方面是作为催化剂，催化柠檬酸分解，在 NaOH 的催化下，虽然热处理的时间很短，但是颗粒的表面已经形成了一层碳包覆层。对最终的产物进行 ICP 分析，Si-O 比例为 1.5，热解过程中产生的 SiOx 材料能够很好的吸收 Si 的体积膨胀，此外热解的副产物例如 NaHCO<sub>3</sub>，Na<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，通过水洗去除后，会在颗粒上产生许多微孔，也能够缓冲 Si 材料的体积膨胀。

经过不同时间的 NaOH 腐蚀后材料的电化学性能如下图所示，从数据上看随着 NaOH 腐蚀时间的延长，材料的容量也在不断的下降，在 100mAh/g 的电流密度下，经过 0min, 15min, 30min, 60min 和 120min 处理后，材料的可逆容量分别为 3153.8mAh/g, 2315.4mAh/g, 1561.9mAh/g, 1070.6mAh/g 和 342.2mAh/g，首次效率则分别为 85.4%，81.7%，80.2%，64.9% 和 35.9%，从这份数据上看没有经过任何处理的 Si 材料的性能最好。但是循环性能上看，随着处理时间的延长材料的循环性能变好，以 1C 倍率循环 100 次后，没有经过任何处理的 Si 材料的容量保持率仅为 48.2%，而经过 15min, 30min, 60min 和 120min 腐蚀处理后的材料的容量保持率分别为 68.3%，87.9%，107%和 132.7%。综合考虑材料的克容量、首次效率和循环性能，NaOH 腐蚀 30min 是最优选择。SEM 也显示，经过 30min 处理的材料在循环 100 次后，颗粒的形貌基本上没有发生改变，表明材料能够很好的控制充放电过程中的体积膨胀。下图 e 是经过 30min 处理的材料与商业 SiO<sub>x</sub> 材料循环性能对比，该材料的循环性能要优于商业 SiO<sub>x</sub> 材料。



Seung Jong Lee 提出的这种利用喷雾热解合成 Si-SiO<sub>x</sub>-C 复合材料的方法，工艺简单，十分适合大规模的工业化生产。同时利用该方法制备的 Si-SiO<sub>x</sub>-C 复合材料不仅很好的克服了 SiO<sub>x</sub> 材料首次效率低的问题，还保持了优异的循环性能，具有非常好的应用前景。

本文主要参考以下文献，文章仅用于对相关科学作品的介绍和评论，以及课堂教学和科学研究，不得作为商业用途。

*Delicate Structural Control of Si-SiO<sub>x</sub>-C Composite via High-Speed Spray pyrolysis for Li-Ion Battery Anodes*, Nano Lett. 2017,17,1870-1876,Seung Jong Lee, Hye Jin Kim, Tae Hoon Hwang, Sunghun Choi, Sung Hyeon Park, Erhan Deniz, Dae Soo Jung, and Jang Wook Choi.

## 迈向高能量硅基薄膜锂离子电池的重要一步

来源：能源学人 发布时间：2017-05-21

用于诸如电动汽车等新能源器件中具有高能量密度的下一代锂离子电池（LIB），需要有先进的电极活性材料和高的体积比容量。在这方面，作为负极材料的硅由于其比容量极高而引起很大的关注。但是充放电过程中硅巨大的体积变化和差的导电性等这些固有的缺点阻碍了其商业化使用。在过去的十几年中，有很多的改性方法，例如硅颗粒纳米化，表面包覆层或制成中空多孔状等等。除了这些，制备 Si 基薄膜层（通常为 50-500nm）也是一种克服上述缺点的方法。近期，德国明斯特大学 MEET 电池研究中心通过磁控溅射制备出一种 Si 基薄膜电极，提出了非晶碳层的复杂表面设计和电极结构改性，以增加电极的机械完整性，从而大大提高了电化学性能。该成果于 2017 年发表在 ACS NANO（IF=13.334）上。

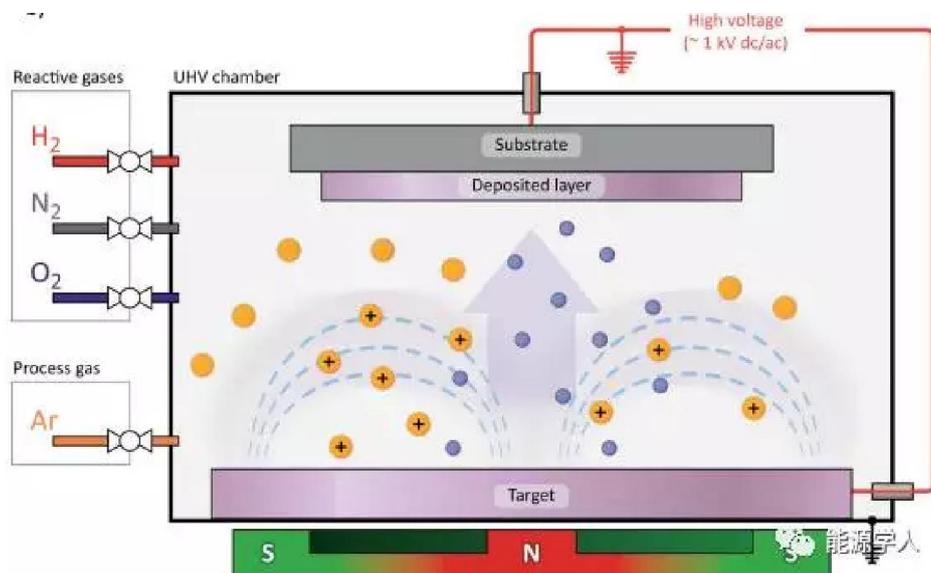


图 1. 磁控溅射工艺示意图

在溅射过程中，目标被高能离子轰击，导致目标原子被去除而作为薄膜层沉积在基底上。Si 薄膜阳极不含无活性材料（如导电剂和粘结剂），从而提供更高的比容量。在本文中，作者对沉积在顶部 (C/Si) 上或结合在非晶 Si 薄膜层 (Si/C/Si) 之间的无定形碳薄膜层对电化学性能、库伦效率和循环稳定性的影响进行了系统研究。

**Table 4. Overview of the Coulombic Efficiency and Capacity Retention in Selected Cycles of Different Si/C/Si Thin Film Electrodes**

thin film electrode	carbon content/wt %	first cycle CE/%	second cycle CE/%	capacity retention in 50th cycle/%	capacity retention in 150th cycle/%
Si		44 ± 5	73 ± 3	88 ± 8	74 ± 7
Si/C/Si (70/5/70 nm)	3.5	50 ± 4	87 ± 6	98 ± 1	87 ± 1
Si/C/Si (70/10/70 nm)	6.7	54 ± 4	88 ± 6	96 ± 1	82 ± 2
Si/C/Si (70/50/70 nm)	26.3	61 ± 1	88 ± 2	96 ± 2	83 ± 6

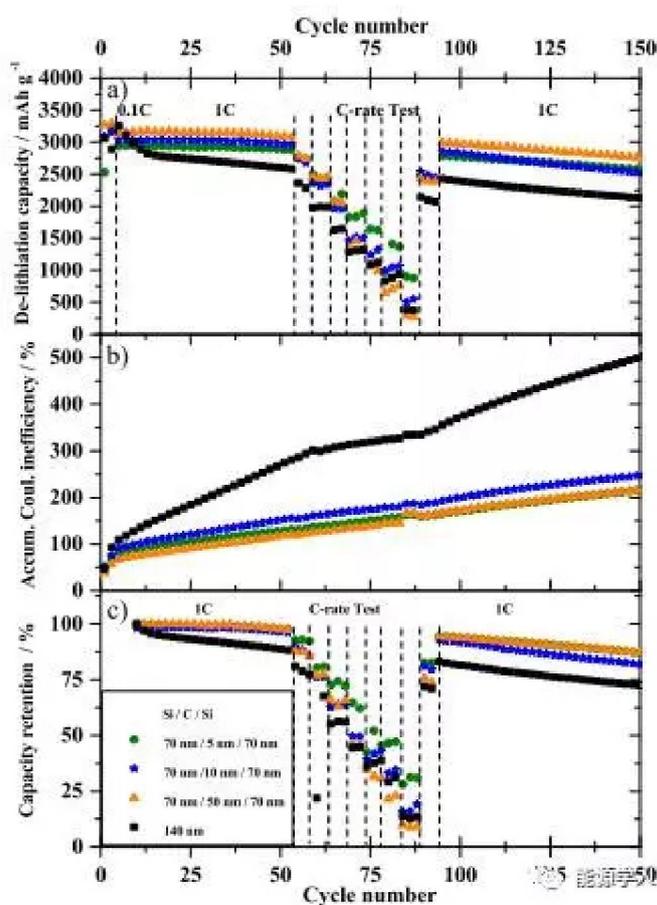


图 2. Si 和 Si/C/Si 电极的循环性能 (a)，累积库仑效率 (b) 和容量保持率 (c)。容量保持率 (c) 的计算基于第 10 次循环放电容量。C 倍率研究：从 0.5C 到 1C，2C，5C，10C，20C，50C 再回到 1C（每个倍率下 5 个循环；没有恒定的电位步骤）。

另外，作者也研究了碳层的厚度（5nm、10nm 和 50nm）对电池电化学性能的影响。碳层 50nm 厚的电极在 1C 倍率下显示出最高的比容量。然而，随着倍率的增加，Si/C/Si (70/50/70 nm) 电极显示出最低的比容量，作者解释这有可能是因为 50nm 碳层的锂离子扩散系数较小的缘故。具有 5nm 和 10nm 厚碳层的电极在 1C 下显示出相同的比容量。然而，具有 5nm 的电极显示出最佳的倍率性能，尤其是在高于 5C 的倍率下。

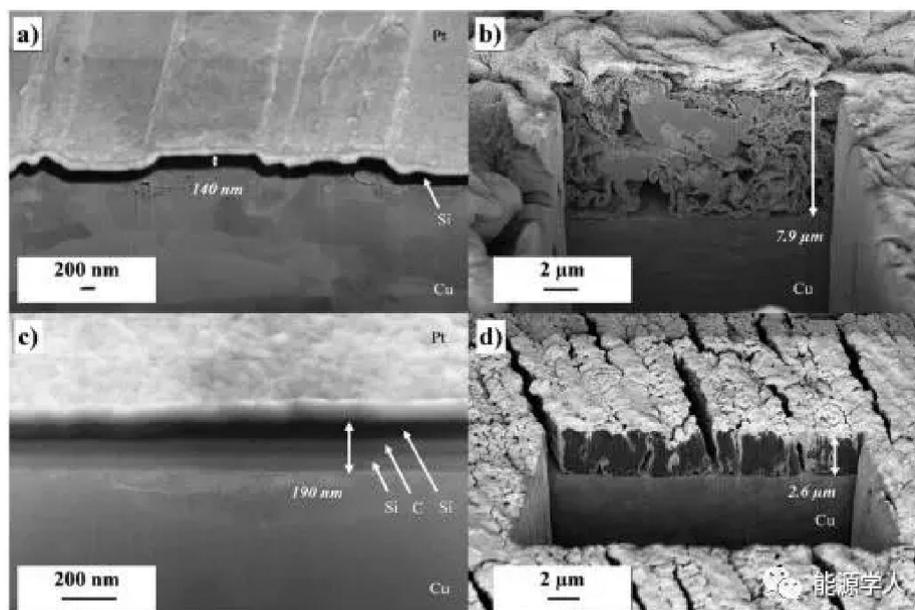


图 3. Si 电极和多层电极在循环前后的横截面 SEM 显微照片：（a）原始 Si（140nm）电极，150 次循环后的（b）Si（140nm）电极，（c）原始多层 Si/C/Si（70nm/50nm/70nm）电极，以及（d）150 次循环后的多层 Si/C/Si（70nm/50nm/70nm）电极。

作者也研究了纯 Si 和多层 Si/C/Si（70nm/50nm/70nm）电极循环后的膨胀现象。可以看出，Si 薄膜的膨胀约为 5600%，多层的约为 1800% 电极，明显大于硅的理论体积膨胀（约 300%）。作者解释这种大的差异是由于电极结构的分解，电极内形成大的孔以及 SEI 连续形成所导致。对比得知，与纯 Si 膜电极相比，碳的附加中间层成功地增加了硅电极的完整性。这种积极的影响最有可能归因于碳薄膜层额外的机械缓冲效应，因为它排列很紧凑，并且体积膨胀极小。

作者通过磁控溅射制备出一种具有碳夹层的 Si 基薄膜电极，促进了高能量密度全固态（微）电池的开发。在未来的研究中，Si 层和 C 层的厚度及数量的改善也许可以进一步降低电极的机械应力。

Antonia Reyes Jimenez, Richard Klöpsch, Ralf Wagner, Uta C. Rodehorst, Martin Kolek, Roman Nölle, Martin Winter, and Tobias Placke; A Step toward High-Energy Silicon-Based Thin Film Lithium Ion Batteries; ACS NANO(2017) DOI: 10.1021/acsnano.7b00922

## 喷墨印刷制备硅负极

来源：能源学人 发布时间：2017-05-14

随着无线设备的小型化，对电池的要求也越来越严格。在提高电池能量密度的同时，还要尽可能的减小电池尺寸。薄膜电池具有比能量高、功率密度高、离子扩散距离短以及固有柔性的特点，所以集众多优点于一身的薄膜电池也许是较好的选择。薄膜电池可由薄膜生长技术如物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（CVD）或喷墨印刷制成。其中，喷墨印刷最具应用前景。通过喷在顶部的层数进行调节，可精确地控制薄膜厚度。另外，**喷墨印刷具有优于其他薄膜制造技术的许多优点，包括易用性、成本效益低、节省材料、可扩展性以及容易沉积图案等。**加拿大西安大略大学孙学良教授课题组利用**喷墨印刷技术，研究了不同粘结剂对硅纳米颗粒（SiNP）负极电化学性能的影响。**该成果于2017年发表在 Nano Energy 上（IF=11.553）。

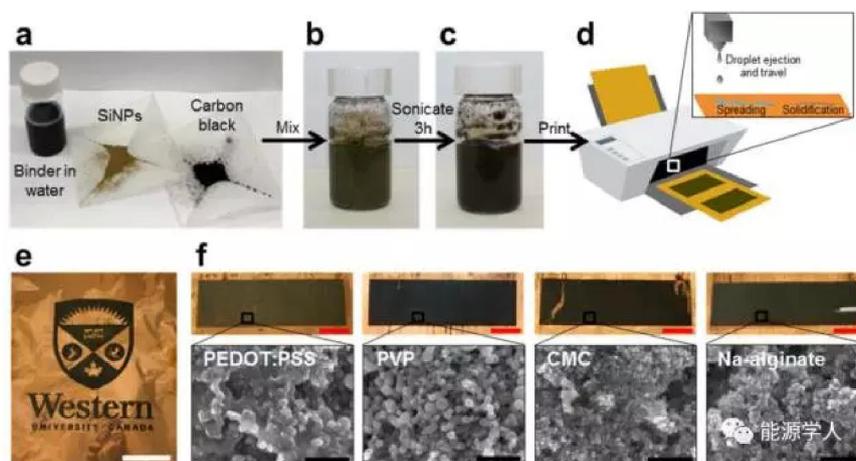


图 1. (a, b) 通过将 SiNP, 炭黑和聚合物粘结剂混合在水中来制备油墨。(c) 超声处理 3 小时后，将溶液充分混合，(d) 注入喷墨打印机墨盒并打印。(e) 印有 SiNP 墨水的西安大略大学标志图片。(f) 铜箔上喷墨印刷的 SiNP 负极薄膜的光学照片和 SEM 图像。

红色，白色和黑色的比例尺分别为 3cm，5cm 和 500nm

作者用四种市售聚合物粘合剂（即聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)--聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 羧甲基纤维素(CMC)和海藻酸钠)制备喷墨印刷的 SiNP 负极，并研究了对 LIBs 电化学性能的影响。从 SEM 图像看到，PEDOT: PSS 均匀地涂覆在 SiNP 表面，即作为导电层，加速电子的传输，又同时将电极粘结在一起。作者使用 SEM、傅立叶变换红外（FTIR）光谱和拉曼光谱等技术，观察到 PEDOT: PSS 粘结剂在电池放电期间拉伸，以有效地适应 SiNP 的体积膨胀并在充电期间收缩以保持连续的导电网络。因此，喷

墨印刷的 SiNP 电极作为锂离子电池负极表现出极好的电化学性能，即使循环 100 次后也可表现出高于 1700mAh/g 的比容量。

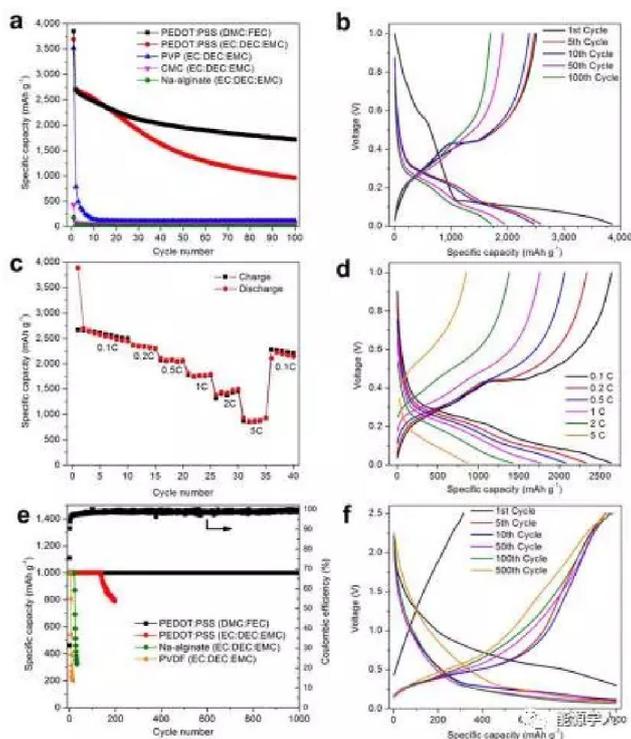


图 2. (a) 在 0.1C 下通过喷墨印刷技术用四种不同聚合物粘结剂制备硅负极的循环性能。(b) 来自 (a) 的 PEDOT: PSS (DMC: FEC) 的充放电曲线。(c, d) 具有 PEDOT: PSS (DMC: FEC) 的 Si 负极的倍率性能。(e) 对 1000mAh/g 的容量限制进行有限的放电深度测试。具有 PEDOT: PSS 粘结剂的 Si 电极通过喷墨印刷制造。通过传统的刮刀法制备了具有藻酸钠和 PVDF 粘结剂的 Si 电极，以进行比较。所示的库仑效率用于具有 PEDOT: PSS (DMC: FEC) 的 Si 负极。(f) 如 (e) 中具有 PEDOT: PSS (DMC: FEC) 的 Si 负极的充放电曲线。

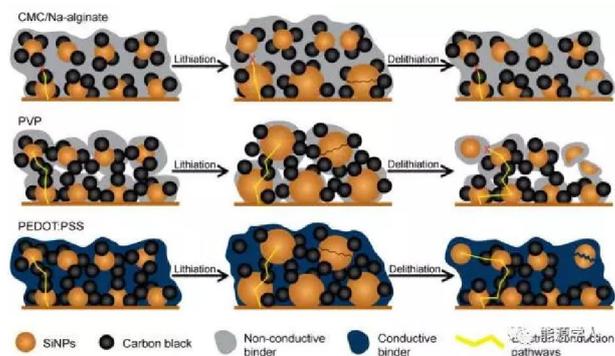


图 3. 图示不同粘结剂制备的负极的电化学性能。使用非导电粘结剂 (CMC, 藻酸钠和 PVP) 导致 SiNP 的电隔离。在 CMC 和藻酸钠的情况下，从一开始就发生电绝缘，导致初始容量差，而在 PVP 的情况下，导电炭黑网络在大容量变化期间被破坏。使用 PEDOT: PSS, SiNP 在充电/放电期间保持电连接，因此能够保持稳定的循环能力

作者对这种极好的电化学性能也给出了解释：

- 所用的 PEDOT: PSS 配方是专为喷墨打印机设计，具有理想喷射条件下的最佳粘度、表面张力和密度
- PEDOT: PSS 具有离子和电子导电性
- PEDOT: PSS 能够在循环过程中可逆地变形，可与 SiNP 同时拉伸和收缩，并适应较大的体积变化
- SiNP 和 PEDOT: PSS 之间可能存在化学相互作用，在充电/放电期间稳定电极结构。

作者证明了喷墨印刷是大容量薄膜 SiNP 电极可行的制造方法，并且聚合物粘结剂在印刷电极的电化学行为中起重要作用。当与喷墨印刷电解质组合时，该技术可以扩展到用于制造全喷墨印刷电池的其它电极材料。

#### 参考文献

Stephen Lawes, Qian Sun, Andrew Lushington, Biwei Xiao, Yulong Liu, Xueliang Sun; Inkjet-printed silicon as high performance anodes for Li-ion batteries; Nano Energy (2017); DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.041

## 新型导电粘结剂改善硅基负极的循环寿命

来源：能源学人 发布时间：2017-05-10

锂离子电池（LIBs）虽在便携式电子产品中得到广泛应用，但其低的能量密度限制了其在电动汽车和固定式储能系统中的大规模应用。而硅负极具有高的理论比容量（约 4200mAh/g），但是 Si 在与锂合金化过程中有剧烈的体积变化（>300%），使电极材料在反复的充放电过程中因反复的膨胀和收缩造成电极材料粉化并脱离集流体，导致电极材料的容量迅速衰减，阻碍其商业化的应用。人们通过制备纳米结构 Si，控制电压和使用新型粘结剂去解决上述问题。对于纳米级 Si 负极，主要问题是在循环过程中因为导电添加剂与活性材料之间没有机械结合力而使其容易失去电子连接。开发新型的粘结剂去提高硅负极的循环稳定性是一个有效的方法。

北京大学的潘锋设计开发了一种新型聚合物（PF-COONa）用于锂离子电池中高容量硅负极的导电粘结剂，聚合物链中丰富的羧基可以有效增强对 Si 纳米粒子（NPs）的结合力，聚合物的 n 型聚芴（二苯并五环）骨架在负极还原环境下显著促进电子的传导，其双重特征可以在锂化/脱锂循环期间保持电子的完整性。值得注意的是，聚合物可以与 Si NPs 表面的极性基团反应形成强烈的化学键，从而在反复进行充/放电之后真正保持电极的机械完整性

和良好的电子导电性。该新型聚合物粘结剂解决了循环期间由剧烈的体积变化导致的硅负极容量快速衰减和差的循环寿命等问题。

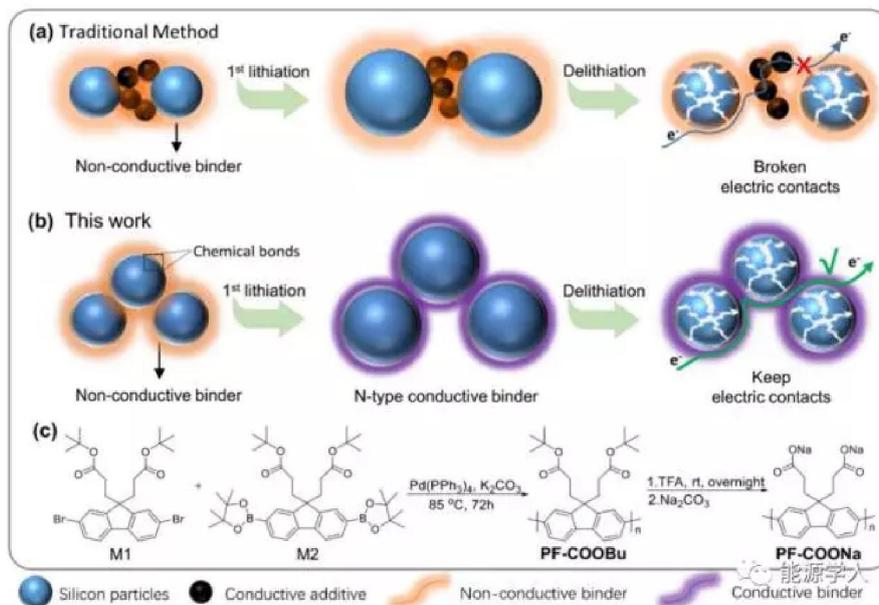


图 1.解决电池材料容量变化问题的方法原理图。(a)使用乙炔黑（AB）作为导电剂和非导电聚合物作为机械粘合剂的传统方法。(b)替代导电添加剂和非导电粘合剂，导电粘合剂可以在重复的充电/放电循环期间保持电极的电学性能和机械完整性。(c)新型导电聚合物

聚（3,3-（9H 芴-9,9-二基）二丙酸钠）的合成路线，缩写为 PF-COONa。

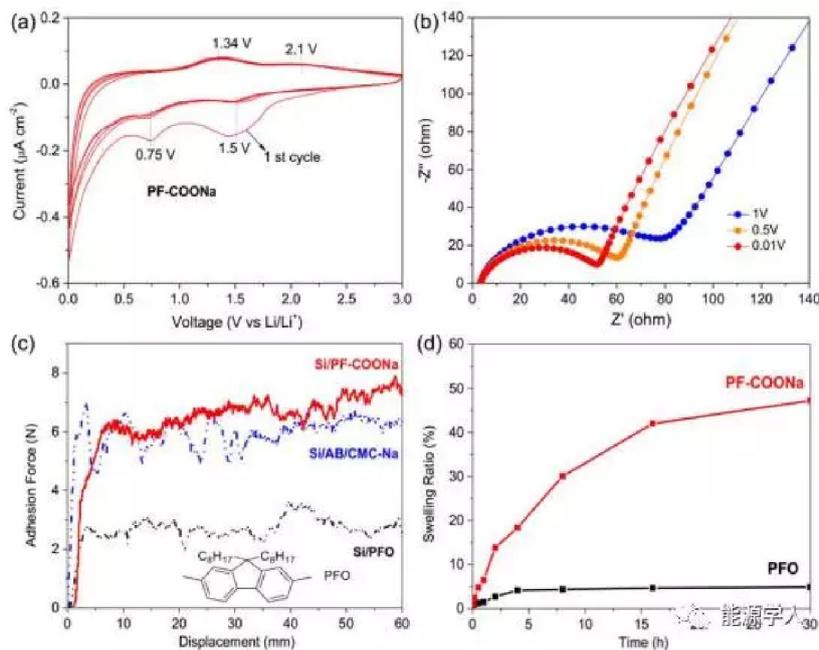


图 2.(a)室温下，0.2mV/s 的扫描速率，PF-COONa 电极在 0.01 至 3.0V (vs Li/Li<sup>+</sup>) 之间的循环伏安图。

(b)在不同电位纯 PF-COONa 聚合物增强导电性。(c)Si/PF-COONa，Si/AB/CMCNa 和 Si/PFO 电极的

附着力（插图是聚合物 PFO 的结构）。(d)电解液中 PF-COONa 和 PFO 聚合物膜的膨胀试验。

所合成的新型聚合物粘结剂用于 Si 负极表现出优异的循环稳定性。当 Si 的负载量为  $0.19\text{mg}/\text{cm}^2$  时, Si/PF-COONa 电极在  $0.1\text{C}$  的倍率下其首次可逆比容量高达  $3291\text{mAh}/\text{g}$ , 接近 Si 的理论比容量。循环 100 圈后的可逆比容量为  $2806\text{mAh}/\text{g}$ , 相应的容量保持率为  $85.2\%$ 。并且前两个循环后, 库伦效率迅速增加并且在随后的循环中保持高度稳定, 表明出优异的可逆循环性能。当 Si/PF-COONa 电极中 Si 的负载量增加到  $0.61\text{mg}/\text{cm}^2$  时, 在  $0.1\text{C}$  下循环 100 圈后电极仍然表现出  $2521\text{mAh}/\text{g}$  的可逆比容量, 容量保持率达  $84\%$ 。通过比较 Si/碳纳米管 (CNT)/PF-COONa 电极的电化学性能从而进一步评估 PF-COONa 新型粘合剂。添加 CNT 的电极在循环 100 次后表现出  $2824\text{mAh}/\text{g}$  的可逆比容量, 相应的容量保留率高达  $95.1\%$ , 通过向电极中添加 CNT 可以进一步提高 Si 电极的循环稳定性。

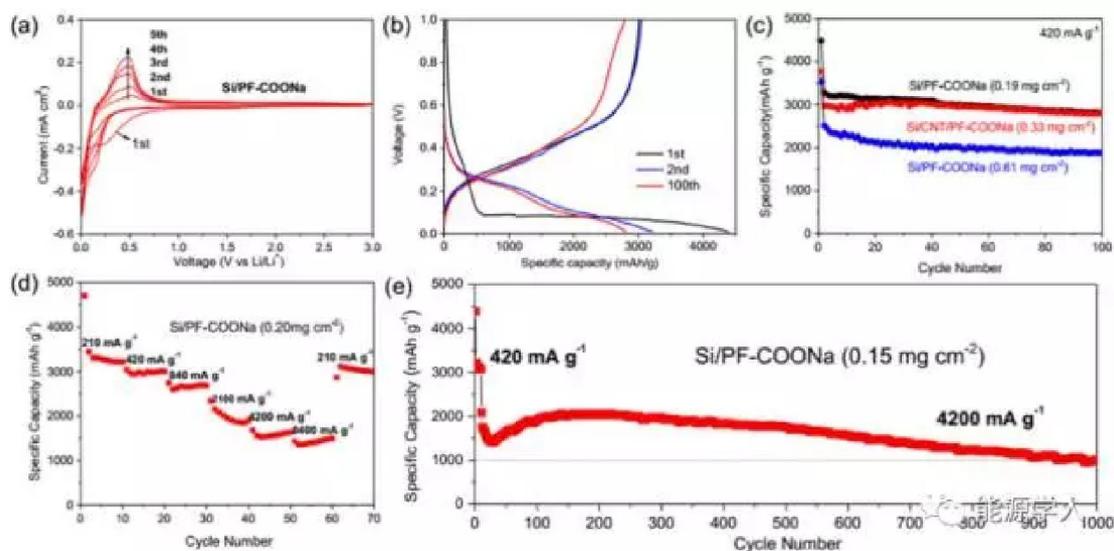


图 3.Si 基电极的电化学性能。(a)在  $0.01$  和  $3.0\text{V}$  (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 之间的 Si/PF-COONa 电极的典型 CV 曲线, 扫描速率为  $0.2\text{mV}/\text{s}$ 。(b) 电流密度为  $420\text{mA}/\text{g}$  的 Si/PF-COONa 电极的第 1 次, 第 2 次和第 100 次循环曲线。(c)在  $420\text{mA}/\text{g}$  的电流密度下, 在  $0.01$  和  $1\text{V}$  的电压之间 Si/PF-COONa 电极, Si/CNT/PF-COONa 电极和高负载 Si/PFCOONa 电极的循环性能。(d)Si/PF-COONa 电极在电流密度  $210, 420, 840, 2100, 4200, 8400\text{mA}/\text{g}$  时的倍率性能。(e)在  $4200\text{mA}/\text{g}$  的高电流密度下, Si/PF-COONa 电极的循环性能。

Si/PF-COONa 电极也表现出优异的倍率性能, 表明其具有优良的导电性。在  $0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1$  和  $2\text{C}$  的倍率下 Si/PF-COONa 电极的可逆比容量分别为  $3433, 3043, 2742, 2344, 1678$  和  $1424\text{mAh}/\text{g}$ , 并且当电流密度返回到  $0.05\text{C}$  时, Si/PF-COONa 电极的可逆比容量恢复到  $3113\text{mAh}/\text{g}$ 。对于长期循环性能, Si/PF-COONa 电极在  $1\text{C}$  的电流密度下循环 1000 圈后仍保持  $999\text{mAh}/\text{g}$  的比容量, 对于无任何导电添加剂的纯 Si 基电极而言, 该比容量是相当高的, 表明了电极良好的电子导电性和机械完整性。

### 导电粘结剂的制备:

**聚(2,7-9,9-二辛基芴) (PFO) 的合成:** 将含有 0.548g (1mmol) 的 2,7-二溴-9,9-二辛基芴, 0.558g (1mmol) 的 9,9-二辛基芴-2,7-二硼酸双(1,3-丙二醇)酯和几滴 Aliquat 336 (三辛基甲基氯化铵) 的混合物加入在含有 13mL THF 和 5mL 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的 Schlenk 烧瓶中。通过三次冷冻-解冻循环将烧瓶脱气, 然后快速加入 0.057g 的 [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 并在氮气气氛下剧烈搅拌回流 72 小时。混合物冷却后, 将聚合物从甲醇中沉淀三次, 过滤并真空干燥, 得到最终聚合物, 产率为 79%。

**聚[9,9-双(3-叔丁基丙酸酯)氟]的合成:** 将 0.582g 的 2,7-二溴-9,9-二(3-叔丁基丙酸酯)氟 (1mmol), 0.680g 的 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)-9,9-双(3-叔丁基丙酸酯)氟 (1mmol) 和几滴 Aliquat336 的混合物加在含有 13mL THF 溶液和 5mL 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的 Schlenk 烧瓶中。通过三次冷冻-解冻循环将烧瓶脱气, 然后快速加入 [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0.057g), 在氮气气氛下剧烈搅拌回流 72 小时。混合物冷却后, 将聚合物从甲醇中沉淀 3 次, 过滤并真空干燥, 得到最终聚合物, 产率为 85%。

**聚[9,9-双(3-丙酸酯)氟] (PFCOONa) 钠的合成:** 将 500mg PF-COOBu 溶于 300mL 二氯甲烷中。随后, 向溶液中加入 30mL 三氟乙酸。在室温下将混合物搅拌过夜。反应停止后, 减压过滤以除去溶剂, 得到黄绿色沉淀。沉淀用 100mL 0.05M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液处理, 用水透析纯化 3 天。将纯化的溶液冷冻干燥, 得到 PF-COONa, 产率为 67%。

### 参考文献:

DongLiu, Yan Zhao, Rui Tan, Lei-Lei Tian, Yidong Liu, Haibiao Chen, Feng Pan, Novelconductive binder for high-performance silicon anodes in lithium ion batteries, Nano Energy, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.043>.

## 实现硅碳循环稳定性的又一前沿技术---电化学刻蚀

来源: 能源学人 发布时间: 2017-05-01

近日, 美国太平洋国家实验室张继光等人采用电化学刻蚀的办法设计出了一种多孔硅碳-石墨 (Si/C-graphite) 复合电极并提出了高稳定性硅基负极的设计原理, 从电极厚度膨胀变化的角度说明了这种设计可有效缓解电极充放电过程中产生的体积膨胀问题。

作者首先将碳通过化学气相沉积的办法沉积在预先刻蚀过的 Si 表面。然后掺入一定量的石墨, 制备了 Si/C-graphite 复合材料。该材料和石墨相比具有相似的活性物质负载量(1.5-2

mAh/cm<sup>2</sup>)。作者设计的两种石墨掺杂量的 Si/C-graphite (质量比分别为 1:2 和 1:3) 电化学性能均非常优异: Si/C-graphite (1:2) 在 0.4mA/cm<sup>2</sup> (大约为 C/5) 电流密度下, 容量约为 1.89 mAh/cm<sup>2</sup>; Si/C-graphite(1:3) 在 0.3mA/cm<sup>2</sup> (大约为 C/5) 电流密度下, 容量约为 1.62mAh/cm<sup>2</sup>。相应的, 换算为 mAh/g 单位后分别是~670mAh/g 和 600mAh/g。

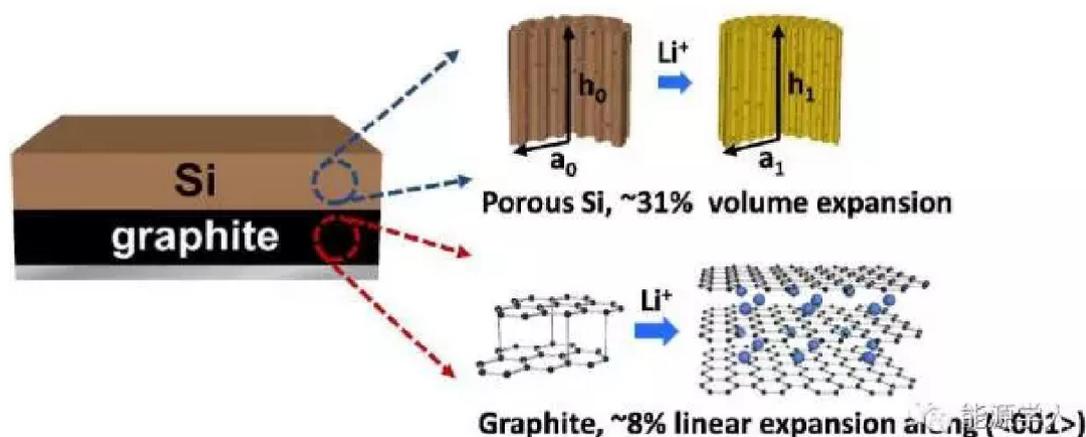


图 1. Si/C-graphite 复合材料的示意图

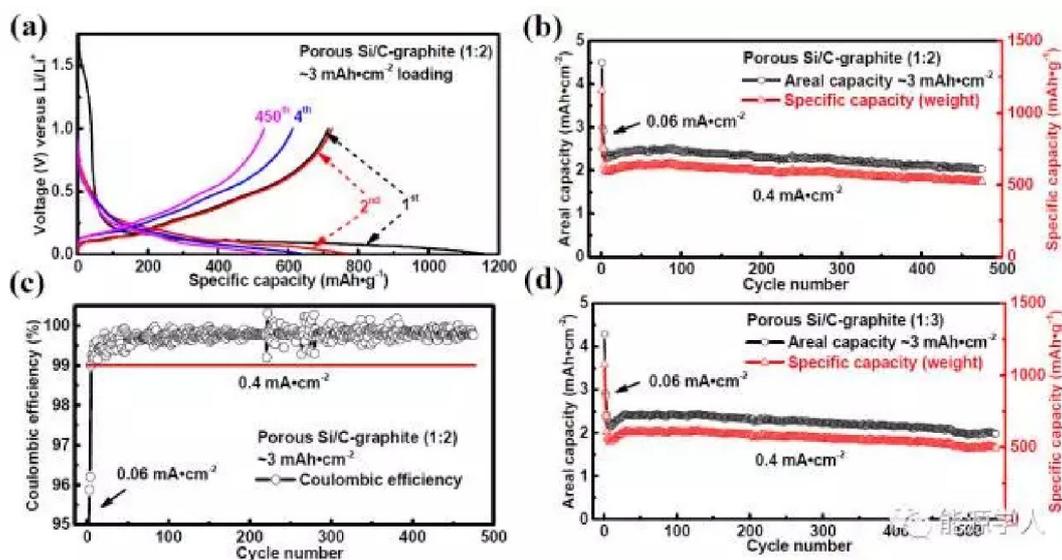


图 2.(a) Si/C-graphite (1:2) 电极的电压-容量曲线, Si/C-graphite (1:2) 电极在 0.4mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的循环性能曲线(b)和库伦效率曲线(c), (d) Si/C-graphite (1:3) 电极在 0.3mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的循环性能曲线

当容量衰减到初始容量的 80%时, Si/C-graphite (1:2) 电极可循环 500 圈, Si/C-graphite (1:3) 可循环 700 圈。Si/C-graphite (1:2) 电极嵌满锂时, 体积仅膨胀了~20%, 脱锂后, 体积收缩了~7%。当组装成全电池时(对电极活性物质  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ , 简称 NMC), 和 NMC-Li 半电池一样, NMC 正极同样可以发挥出~146mAh/g 的比容量(充电电流 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, 放电电流 0.75mA/cm<sup>2</sup>)。300 次循环后, 容量保持率高达 84%。

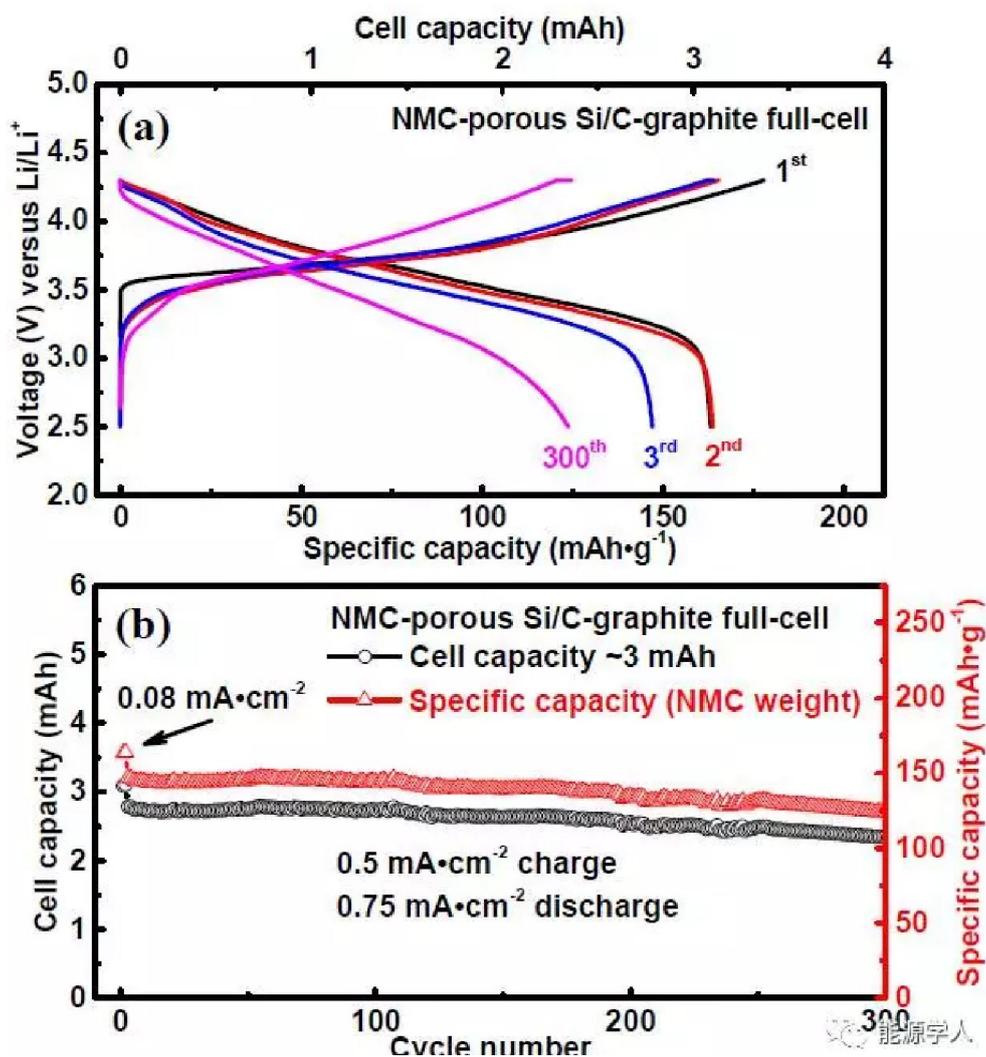


图 3.  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2\text{-Si/C-graphite}$  (1:2) 全电池的电压-容量曲线(a)和循环性能曲线(b)

同样的，这种设计思路也适用于  $\text{SiO}_2$  等其他硅基材料。本篇文章采用的简单电化学刻蚀办法来稳定硅碳材料的循环性能无疑又极大地推动了硅碳材料大规模商业化。

#### 参考文献:

X. Li, P. Yan, X. Xiao, J. H. Woo, C. Wang, J. Liu and J. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, 2017, DOI: 10.1039/C7EE00838D.

## 【硅基负极最新文献资讯】

## Biomass-derived carbon/silicon three-dimensional hierarchical nanostructure as anode material for lithium ion batteries

英文题目	Biomass-derived carbon/silicon three-dimensional hierarchical nanostructure as anode material for lithium ion batteries.
发表期刊	Accepted Manuscript, Materials Research Bulletin
发表单位	1. 浙江大学, 材料科学与工程学院, 浙江省电池新材料与应用技术研究重点实验室, 硅材料国家重点实验室
亮点	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 3D 导电框架由生物质炭制成</li> <li>➤ 材料性能的提高归功于具有 3D 骨架碳的原位包覆</li> </ul>
摘要	<p>Three-dimensional hierarchical silicon/carbon nanostructure (3D AC-Si) is applied as the anode material for lithium-ion batteries (LIBs), where encapsulated Si NPs are uniformly bonded over interconnected carbon framework. The unique structure benefits from the binary functions of the naturally conductive network of biomass carbon and the in-suit carbon coating of dopamine. This 3D AC-Si composite behaves high specific capacity and good cycling stability (3353mAh g<sup>-1</sup> at a current density of 0.2A g<sup>-1</sup>), as well as enhanced rate capability. Our findings exhibit a new strategy for preparing low-cost and environment friendly silicon/carbon composite and has potential to be extended to other anode materials for high-performance LIBs.</p>

## Enhanced cycle stability of silicon nanoparticles coated with nitrogen-doped carbon layer for lithium-ion battery anode

英文题目	Enhanced cycle stability of silicon nanoparticles coated with nitrogen-doped carbon layer for lithium-ion battery anode.
发表期刊	Current Applied Physics 17 (2017) 1087-1093
发表单位	1.Department of Nano Fusion Technology, College of Nanoscience and Nanotechnology, Pusan National University 2.Department of Nanoenergy Engineering, Pusan National University 3 Division of High-Tech Materials Research, Busan Center, Korea Basic Science Institute
亮点	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 使用激光光热解技术制备了直径约 50nm 的单晶硅纳米颗粒</li> <li>➤ 使用吡咯和 FeCl<sub>3</sub> 在其表面包覆了一层氮掺杂的碳层</li> </ul>
摘要	<p>We prepared single-crystal Si nanoparticles (Si NPs) ~50 nm in diameter using a laser photo-pyrolysis technique and formed a nitrogen-doped carbon layer on them using pyrrole and FeCl<sub>3</sub> to increase the cycle stability of the Si anodes during volume expansion and contraction. The surface chemical bonding states of the nitrogen-doped carbon-coated Si NPs were investigated. The specific capacity and capacity retention of the sample with 1 g of FeCl<sub>3</sub> were the highest at approximately 967.1mAh g<sup>-1</sup> and 87.3% after 300 cycles at 1 C, respectively. The diffusion coefficient of Li ions after 1000 test cycle s was <math>9.64 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}</math>. The higher cycling stability of the Si@NC NPs could be attributed to the nitrogen-doped carbon layers, which provided an efficient transport pathway for the electrons.</p>

## Mesoporous silicon anodes by using polybenzimidazole derived pyrrolic N-enriched carbon towards high-energy Li-ion batteries

英文题目	Mesoporous silicon anodes by using polybenzimidazole derived pyrrolic N-enriched carbon towards high-energy Li-ion batteries.
发表期刊	ACS Energy Lett. 2017, 2, 1279 – 1287
发表单位	1.南京航空航天大学, 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 材料科学与工程系 2.天津大学, 化工学院
亮点	➤ 聚苯并咪唑被用作介孔硅微球的新碳源
摘要	The silicon anode holds great potential for next-generation lithium-ion batteries in view of its high gravimetric capacity and natural abundance. The main challenges associated with silicon are the structural degradation and instability caused by huge volume change upon cycling. We report herein polybenzimidazole (PBI) derived pyrrolic N-enriched carbon as an ideal encapsulation onto microsized silicon spheres, which is achieved by an aerosol-assisted assembly combined with a simple physisorption process. The new polymer derived carbon endows silicon with the structural and compositional characteristics of intrinsic high electronic conductivity, abundant pyrrolic nitrogen, and structure robustness. The resulting mesoporous Si-PBI carbon composite exhibits excellent lithium storage performance in terms of high reversible specific capacity of 2172mAh g <sup>-1</sup> , superior rate capability (1186mAh g <sup>-1</sup> at 5A g <sup>-1</sup> ), and prolonged cycling life. As a result, a fabricated Si/LiCoO <sub>2</sub> full battery demonstrates high energy density of 367Wh kg <sup>-1</sup> as well as good cycling stability for 100 cycles.

## Morphology, composition and electrochemistry of a nano-porous silicon versus bulk silicon anode for lithium-ion batteries

英文题目	Morphology, composition and electrochemistry of a nano-porous silicon versus bulk silicon anode for lithium-ion batteries.
发表期刊	Journal of Materials Science, April 2017, Volume 52, Issue 7, pp 3670–3677
发表单位	1. Institute for Materials Research and Department of Chemistry, State University of New York at Binghamton, Binghamton,
亮点	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 研究了三种不同的硅材料：一种是用 HCl 刻蚀 Al-Si 合金，得到的 leached silicon；一种是通过球磨得到的 nano-Si；一种是 standard silicon from Umicore Company</li> <li>➤ 形态和组成的合理控制在提高 Si 作为负极材料的锂离子电池的电化学性能方面起关键作用</li> </ul>
摘要	The volumetric energy density of today's lithium-ion batteries is limited mostly by the graphitic carbon anode. Silicon is a promising replacement but its excessive volume expansion on lithiation limits its long-term cyclability performance. A nano-sized aluminium containing silicon, leached in acid, with a porous structure is shown to maintain its capacity higher than pure bulk silicon or nano-sized silicon by over 700mAh/g. The capacity of leached silicon is maintained at 1400 mAh/g for more than 60 cycles. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy have been used to correlate the electrochemical performance with the materials' morphology and composition.

【行业政策】

## 新能源汽车动力电池相关政策一览

来源：中国汽车报网 发布时间：2017-05-10

动力电池一直被誉为新能源汽车的心脏，国家相关部门也对动力电池的发展十分重视，尤其是自 2016 年以来，每一项关于动力电池的重要政策都会引起行业高度关注，这些政策涵盖了新能源汽车的推广应用、动力电池行业规范、动力电池产业发展、动力电池标准等多个层面。

- 2016 年 11 月 22 日，工信部装备工业司发布《汽车动力电池行业规范条件(2017 年)（征求意见稿）》。其中重点提到，锂离子动力电池单体企业年产能力不低于 80 亿 Wh，金属氢化物镍动力电池单体企业年产能力不低于 1 亿 Wh，超级电容器单体企业年产能力不低于 1 千万 Wh。系统企业年产能力不低于 8 万套或 40 亿 Wh。由于动力电池单体年产能较 2015 年的要求提高了 40 倍之多，该征求意见稿在发布之初引起行业强烈反应，但 2017 年以来国内动力电池企业纷纷按照要求扩充产能。

- 2016 年 12 月，国务院印发《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》。规划中关于动力电池领域的主要内容有：建设具有全球竞争力的动力电池产业链。大力推进动力电池技术研发，着力突破电池成组和系统集成技术，超前布局研发下一代动力电池和新体系动力电池，实现电池材料技术突破性发展。加快推进高性能、高可靠性动力电池生产、控制和检测设备创新，提升动力电池工程化和产业化能力。培育发展一批具有持续创新能力的动力电池企业和关键材料龙头企业。推进动力电池梯次利用，建立上下游企业联动的动力电池回收利用体系。到 2020 年，动力电池技术水平与国际水平同步，产能规模保持全球领先。

- 2016 年 12 月 29 日，财政部、科技部、工信部、发改委联合发布《关于调整新能源汽车推广应用财政补贴政策的通知》，补贴新政将补贴标准与动力电池相挂钩，并对各类车型所使用的动力电池能量密度提出了详细要求，这将促使动力电池产品的能量密度逐步提升。

- 2017 年 1 月 5 日，中机车辆技术服务中心发布关于调整《新能源汽车推广应用推荐车型目录》申报工作的通知。该通知以调整后的补贴新政为依据，对 2017 年

度新能源汽车推荐目录申报工作进行调整。其中规定了动力电池能量密度（PED）测试方法、动力电池（含超级电容器）最大充电倍率（CR）测试方法等。此后，相关新能源汽车企业展开申报工作，至此，工信部累计发布 3 批推荐车型目录，共有 105 家企业的 1020 个车型通过申报。

- 2017 年 2 月 20 日，工信部、发改委、科技部、财政部联合印发《促进汽车动力电池产业发展行动方案》，其中提到：动力电池产业未来主要目标是，到 2020 年，新型锂离子动力电池单体比能量超过 300Wh/kg；系统比能量力争达到 260Wh/kg、成本降至 1 元/Wh 以下，使用环境达 -30℃ 到 55℃，可具备 3C 充电能力。到 2025 年，新体系动力电池技术取得突破性进展，单体比能量达 500Wh/kg。到 2020 年，动力电池行业总产能超过 1000 亿 Wh，形成产销规模在 400 亿 Wh 以上、具有国际竞争力的龙头企业。



**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