

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6月第六期

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
10 家负极企业产能逐步释放 石墨价格将持续下滑 .....	1
<b>【社会视角】</b> .....	4
硅碳负极 2018 年或迎来爆发，“杉杉速度”领先行业 .....	4
硅负极技术八仙过海 丰田决裂特斯拉 .....	5
<b>【百家讲坛】</b> .....	8
挡不住的脚步：硅负极材料 .....	8
合金类材料储锂能力衰减的更深层原因 .....	14
硅/石墨复合负极材料的制备方法研究进展 .....	16
<b>【硅基负极最新进展】</b> .....	25
球磨法制备高纯度、低成本纳米 Si .....	25
为硅/碳多孔纳米纤维穿上石墨烯外衣 .....	27
SiO 微粒上垂直的石墨烯保护伞 .....	30
<b>【硅基负极最新文献资讯】</b> .....	33
The structural and electrochemical study on the blended anode with graphite and silicon carbon nano composite in Li ion battery .....	33
High-rate and long-cycle silicon/porous nitrogen-doped carbon anode via a low-cost facile pre-template-coating approach for Li-ion batteries .....	34
Silicon anode protected by nitrogen-doped porous carbon shell for high-performance lithium-ion batteries .....	35
A bio-inspired nanofibrous silicon/carbon composite as an anode material for lithium-ion batteries .....	36
<b>【锂电行业政策】</b> .....	37
工信部公示《重点新材料首批次应用示范指导目录（2017 年版）》 .....	37

【宏观经济观察】

## 10 家负极企业产能逐步释放 石墨价格将持续下滑

来源：高工锂电网 时间：2017-06-11

**摘要：**高工产研锂电研究所（GGII）分析认为，目前排名靠前的主流负极材料企业已占据半壁江山，享有更多市场定价主导权；未来随着新建产能的逐步释放，负极材料价格整体将呈现下滑趋势。

今年以来，三元材料、碳酸锂、铜箔等多种锂电原材料上演“价格革命”，沉寂多年的石墨负极市场也欲掀起新波澜。

近期，有材料企业向高工锂电爆料称，自一季度以来，受针状焦、沥青焦等原材料价格上涨，锂电池石墨负极材料价格也相应出现涨价。高工锂电就此向多家石墨材料企业以及电池企业求证。

国内某负极材料企业高管表示，目前，天然石墨价格尚未有波动，主要是人造石墨比一季度上涨 10%-20%。但也有部分负极材料企业直接表示，原材料涨价对成本影响并不是非常大，没有传导给下游，并且大的电池客户受降成本压力，对石墨类负极材料压价很强势，价格也涨不上去。

高工锂电调研后发现，负极材料企业针对原材料涨价的不同态度，实质上暴露的是负极材料企业多年生存现状：一是石墨类负极材料工艺及技术发展比较成熟，负极市场多年处于平稳局面；二是在产品议价上，电池企业长期占据主导地位，材料企业基本没什么话语权。

业内人士表示，目前，对石墨类负极价格影响最大的变量来自电池企业的态度和新建产能投放情况。高工锂电盘点 2016 年以来 10 家负极材料投扩产情况发现，随着新建产能的逐步释放，负极材料价格整体将呈现下滑趋势，但随着规模化程度提升，盈利状况仍然可观。

### 【生存现状】遭遇电池企业“压榨”选择性涨价

目前，动力市场负极材料仍然以人造石墨为主，低端产品报价 3-4 万元/吨，主流产品价格位在 4-5 万元/吨，高端产品基本处于 8 万元/吨左右。

高工锂电求证过程中，有负极材料企业表示，天然石墨价格尚未有波动，受原材料价格上涨，人造石墨比一季度上涨 10%-20%。但也有部分材料企业透露，公司自己会消化这轮原材料涨价压力，尚未对旗下锂电石墨类产品提价。

### 为什么不同的负极材料企业对原材料涨价反应各异？

对于上述疑问，一个比较客观的说法是，具体来看，负极材料企业也会甄别客户。对于长期合作的大客户，材料企业选择自己消化这一轮压力，电池企业并未感受到石墨类负极材料的波动，价格相对趋平稳；但一些小的电池企业就没有这么幸运了，负极材料企业会分化一部分压力给这类客户，这才出现人造石墨价格上涨现象。

高工锂电从部分电池企业处获悉，当前其尚未感受到负极石墨的涨价波动。事实上，长期以来，负极材料市场都处于买方市场，电池企业掌握着议价主导权。多家负极材料企业就向高工锂电表示，自己在议价上基本没有什么话语权。

#### 究其原因，业内人士认为有三大原因：

一是石墨类负极领域工艺及技术较成熟，成本相对透明。仅从动力需求面来看，人造石墨是主流的负极材料技术选择。其关键工艺过程在于最后的热处理工序；

二是从市场格局来说，数码电池负极格局较稳定，龙头效应明显；动力电池市场负极材料的格局变化较大，如部分企业绑定 1-2 家排名靠前的动力电池客户，其在 2-3 年的市场年复合增长率将超过 50%；

三是需求端方面，电池企业长期处在主导地位，尤其在去年新能源汽车政策调整后，受 2020 年动力电池成本下降至 1 元/Wh 的压力，其对供应链企业也开启“压榨”模式。

#### 【价格预判】整体呈现下滑趋势

在工艺、技术、市场格局稳定的基础上，目前，对石墨类负极价格影响的最大变量来自电池企业的态度和新建产能投放进度。预计今年电池企业强势降价局面将一直保持；从新增产能释放角度来看，负极材料价格并不乐观，但盈利状况有望好转。

高工锂电对比 2015 年以来负极材料市场产量情况发现，其一直处于同比增长态势。随着动力电池市场强劲需求带动，国内多家负极材料企业开始扩大产能，同时一些上市公司也跨界而来。

中国负极材料产品近两年产量数据统计表

年份	产量	同比增长情况
2015 年	7.28 万吨	42.7%
2016 年	11.83 万吨	62.5%

数据来源：高工产研锂电研究所（GGII）

根据企业公开信息,高工锂电梳理 2016 年以来的部分负极材料投扩产情况,截止至 2017 年 6 月 10 日,宝泰隆、璞泰来、凯金能源、科达洁能、杉杉科技、翔丰华、易成新能 10 家企业共计超 24 万吨负极材料项目投建,部分企业已经正式投产。

国内 2016 年以来部分负极材料扩产统计表			
公司	金额	时间	产能简介
宝泰隆	6.8 亿元	2017 年 4 月 28 日	投建 5 万吨/年锂电负极材料石墨化项目以及 2 万吨/年锂电负极材料中间相炭微球前驱体项目,建设周期均为一年
璞泰来	50 亿元	2017 年 4 月	锂离子电池材料项目签约江苏中关村科技产业园,其中包括负极材料,并与中科院物理所合作量产新型硅碳复合负极材料
凯金能源	2.6 亿元	2016 年 11 月	里电池负极新型材料生产基地签约广东紫金临江产业园;2016 年 12 月 28 日,凯金能源募集 2.6 亿元加码布局负极材料
科达洁能	6.15 亿元	2016 年 9 月 21 日	建设年产 2 万吨锂电池系列负极材料生产线
杉杉科技		2016 年 9 月	年产 5 万吨动力电池负极材料基地落户福建宁德;年产 3.5 万吨负极材料项目 2017 年可投产
翔丰华	6 亿元	2016 年 8 月	年产能 1.5 万吨石墨负极材料项目生产线 2016 年底建成投产
易成新能	3.49 亿元	2016 年 6 月	年产 10000 吨锂离子电池用炭石墨负极材料,预计 2016 年下半年完工
中建材	50 亿元	2016 年 6 月	拟在湖南郴州建设石墨产业园,其中包括年产 2 万吨锂离子电池负极材料生产线项目
欣源电子	6000 万元	2016 年 4 月	年产 1 万吨锂电池负极材料,项目分两期建设,一期项目于 2016 年 6 月建成投产
楚江新材	3 亿元	2016 年 2 月 22 日	年产 1 万吨高性能锂电池负极材料生产线建设

从上表可以看出,除璞泰来、杉杉科技等主流负极材料企业外,宝泰隆、中建材等跨界上市企业也纷纷涉足,产能释放周期将集中在 2017 年。

高工产研锂电研究所(GGII)分析认为,目前排名靠前的主流负极材料企业已占据半壁江山,享有更多市场定价主导权;未来随着新建产能的逐步释放,负极材料价格整体将呈现下滑趋势。但是企业盈利能力比较可观,主要原因有:一是规模化程度提高,规模效应降低制造成本;二是很多电池企业在外地建厂,具有地价、电价等优势,成本下行;三是石墨负极企业的动力电池大客户结构已有雏形,销售费用等费用会相对减少。

【社会视角】

## 硅碳负极 2018 年或迎来爆发，“杉杉速度”领先行业

来源：石墨邦 发布时间：2017-06-07

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，多家新增产能将于 2017 年年底开始陆续投产。行业预测，硅碳材料行业在 2018 年或迎来爆发，开始真正大面积登上锂电池负极材料大舞台。

### 多家布局，硅碳负极 2018 或迎来爆发

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。据行业研究报道，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，多家新增产能将于 2017 年年底开始陆续投产。硅碳材料行业在 2018 年或迎来爆发，开始真正大面积登上锂电池负极材料大舞台。

由于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。

据高工产研锂电研究所统计数据显示，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，市场总体体量虽仍相对较小，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。但是，随着动力电池的高速发展，未来两年必将迎来锂电池硅基负极材料的大爆发。

### 规模量产，杉杉科技领跑硅碳市场

宁德基地作为杉杉科技原材料加工、生料加工、碳化到成品加工的生产基地，建成后的一期项目每年可实现产能 2 万吨成品、5000 吨碳化、5000 吨新型硅负极材料。

杉杉股份硅碳负极研发始 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，对于硅碳负极的研发和产业化速度明显领先于行业。

目前，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，也可为杉杉整体带来较大的边际改善。

总体而言，硅碳材料虽然在国内发展起步较晚，目前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，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。杉杉科技提前布局，未来或领跑这个新兴领域。

来源：上海杉杉科技 石墨邦编辑整理

## 硅负极技术八仙过海 丰田决裂特斯拉

来源：高工锂电技术与应用 发布时间：2017-06-05

**中国储能网讯：**“电池拖累电子产品发展”的说法仿佛一直就没有停歇，即使是公认已经发展到了一个顶点的智能手机，每年都还可以看到大量技术和设计上的变化，比如今年最成话题的 OLED 屏幕、大屏占比设计等，而电池技术好像真的许久未变了。

事实上，电池技术不同于一般的电子产品，它之所以发展得那么慢，很大程度上是因为几乎每一点微小的进步或改变，都需要经过大量的实验和测试，以保证安全和稳定。在电池技术停滞不前的背后，是无数科学家风雨兼程的研究和验证。

而从极速增长的新能源汽车对电池技术的需求上来看，电池全面革新已是势在必行。

硅负极作为最被看好的电池质变技术之一，是企业 and 科研人士专研的焦点：从原材料的改性，到电解液的革新再到电池结构的变化，五花八门的新技术，说是八仙过海各显神通，再恰当不过。

下面就来看看本周锂电行业都有哪些新技术和大事件：

### 1 新型导电粘结剂 修复破碎的硅负极

近日，北京大学深圳研究生院新材料学院潘锋教授课题组在锂离子电池新型导电粘结剂领域取得重要进展，开发了一种新型的锂离子电池导电粘结剂，该粘结剂可以替代传统的导电粘结剂体系（PVDF+炭黑），显著改善高容量硅负极的循环稳定性和倍率性能。

新型导电粘结剂突出的优点是当硅负极在充放电过程中 400% 体积膨胀导致颗粒破碎时，导电粘结剂能够把破碎的颗粒粘结上保持导电性，从而保持电池的长时间循环稳定性。

该导电粘结剂，在 420mA/g 的电流密度下循环 100 次，容量达到 2700mAh/g 以上。在更高的电流密度下（4200mA/g）循环 1000 次，容量也可保持在 999mAh/g 以上。

点评：当所有人想着如何抑制硅膨胀破碎的时候，从破碎后修复的角度去研究不失为另辟蹊径的闪光点，有一种“他强任他强，清风拂大岗”的武学玄妙意境。但你以为电池是什么？买一赠三的仿真耐克鞋么，脱胶后还能 520 伺候，分分钟又是一双好鞋。

## 2 芯片技术打造绝对安全 3D 锂电池

近日，位于美国加州的 Enovix 公司对锂电池做出了重要的改进：第一，使用硅晶圆光刻技术在硅晶圆上制造电池；第二，将传统锂电池的阳极材料石墨换成了多孔硅。

来自芯片行业的硅晶圆光刻技术，在 1 毫米厚的硅晶圆上制造阴极，阳极和隔膜，这显著地减少了浪费的空间。在这种电池中，75% 的电池体积用于储存能量，这比传统电池增加了约 25% 的电容量。

这种电池结构将阴极分成了成千上万个由硅分离开来的微小部分，硅的导热速度很快，这就使得因热扩散引起的起火、爆炸变得更加困难。

此外 Enovix 电池还使用多孔硅解决了硅膨胀的问题：在充放电的过程中，膨胀会使多孔硅材料的孔变得更小，而不至于使整个阳极膨胀，这就使得电池在重复充放电循环期间电池结构的完整性能得以保持。

这种控制阳极膨胀的能力是 Enovix 电池系统的关键优势之一，超越了索尼率先开发的传统锂离子电池结构。相同体积条件下，Enovix 电池容量可达传统锂电池容量的 1.5-3 倍。而这些技术都来源于芯片制造行业。

点评：无数人日夜兼程而未果的硅负极技术若是靠着芯片技术就能搞定，那我恐怕要重新学习一下世界观了。3D 锂电池听起来蛮厉害，但依在下之见，36D 还差不多。

## 3 丰田汽车彻底决裂特斯拉

新华社东京 6 月 3 日电（记者 钱铮）据日本媒体 3 日报道，日本丰田汽车公司已出售所持有的美国电动汽车公司特斯拉全部股份，解除了双方在纯电动汽车领域的合作。

丰田发言人酒井良（Ryo Sakai）称，这是对公司投资定期评估的一部分。他表示，“我们与特斯拉的合作开发关系在不久前结束。鉴于双方在这一领域一直没有新的进展，我们认为是时候出售剩余股份了。”

据报道，丰田于 2010 年出资 5000 万美元收购了特斯拉约 3% 的股份，与特斯拉共同推进纯电动汽车研发。此后，丰田推出搭载特斯拉电池的运动型多用途汽车（SUV）并在美销售。

不过，特斯拉在 2014 年停止向丰田供应电池，同年 10 月丰田抛售特斯拉部分股份。

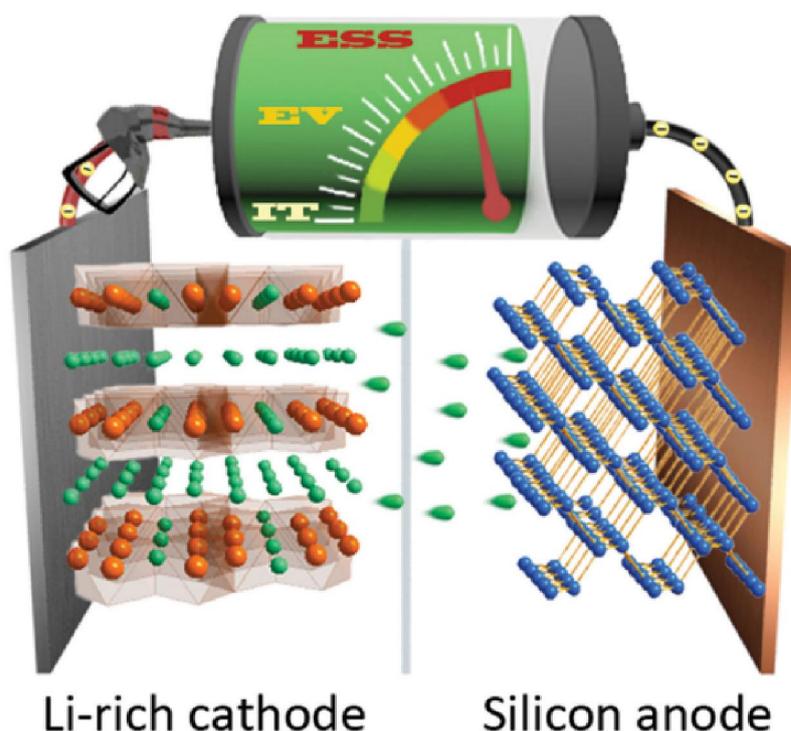
丰田的环保型汽车战略曾以混合动力车和燃料电池车为核心。2016年11月，丰田首次披露纯电动汽车生产具体计划，目标是到2020年建立并完善纯电动汽车批量生产体系。

## 【百家讲坛】

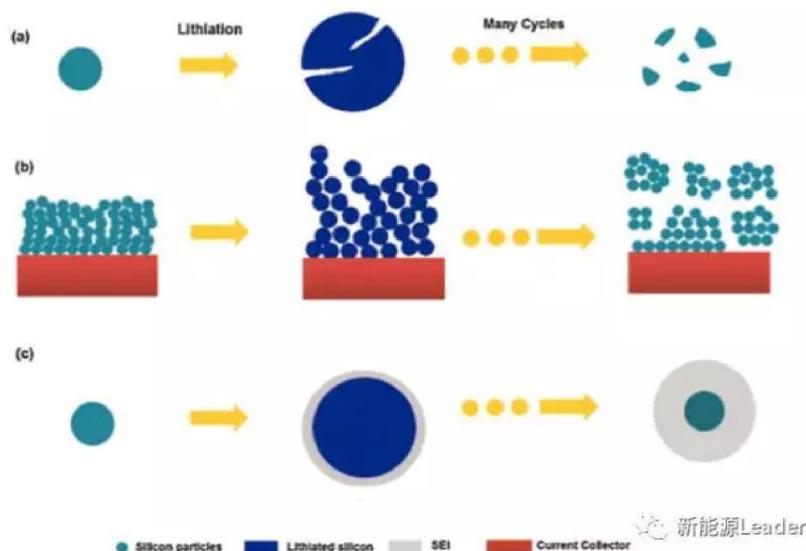
## 挡不住的脚步：硅负极材料

来源：新能源 Leader 发布时间：2017-06-18

随着锂离子电池技术的不断发展，高比能锂离子电池的发展已经成为了一股无法阻挡的潮流。为了提高锂离子电池的比能量，需要从锂离子电池结构设计和新材料开发两个方面进行着手，电池结构设计上主要是减轻结构件、铜箔、铝箔等非活性物质的重量，进而增加活性物质的比重，提高锂离子电池的比能量。新材料开发方面主要是开发容量更高的正负极材料，以及电压更高的正极材料，提高电池的容量和电压达到提高电池能量密度的目的。



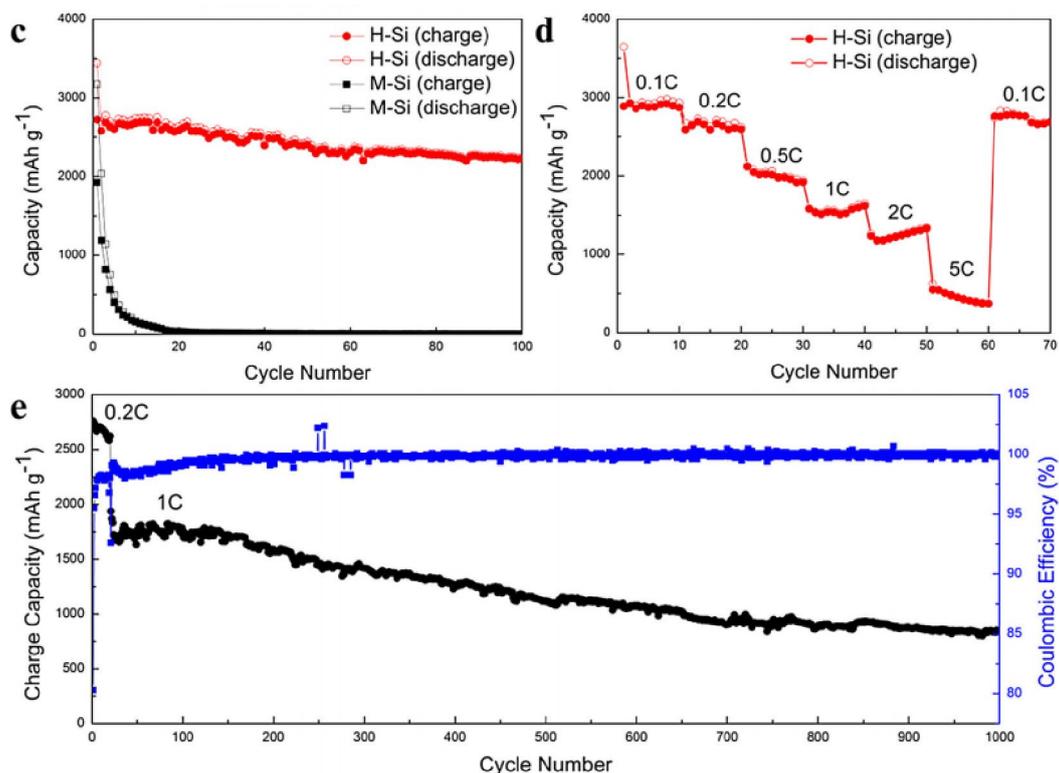
目前负极材料开发方向主要是提高材料的容量发挥，例如现在技术比较成熟的 Si 基材料，处于研发阶段的氮掺杂石墨类材料和以及金属硫化物等材料容量发挥都可达到 1000 mAh/g 以上，远高于石墨类材料。值得注意的是近年来，金属锂（比容量达到 3860mAh/g）负极材料由于安全性问题和循环寿命问题逐步得到解决，也开始逐渐引起人们的注意。在目前众多的高容量负极材料中，Si 基负极材料凭借着丰富的资源储量，低廉的价格获得了广泛的关注和研究，是目前生产和应用技术最为成熟，商业化程度最高的高容量负极材料，也是下一代高比能锂离子电池负极材料的强有力竞争者。



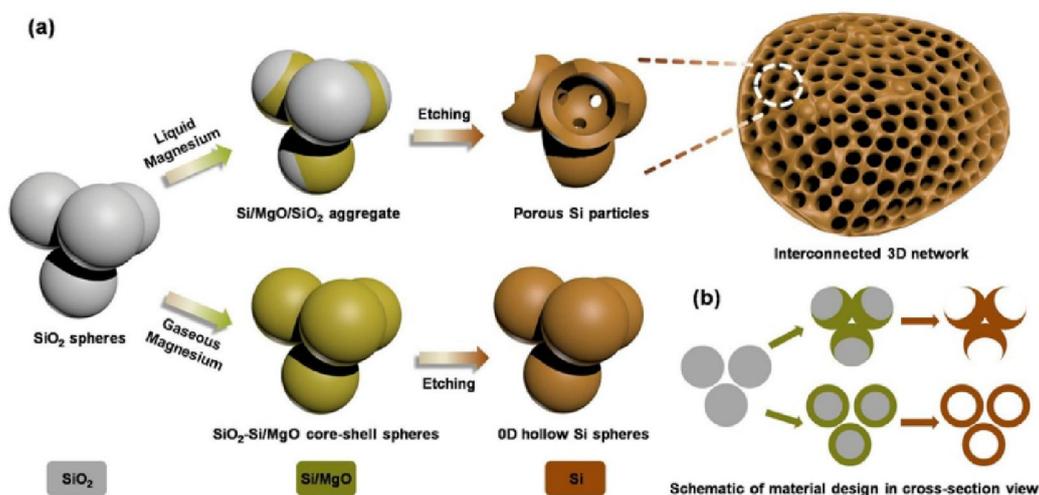
## 1. 晶体硅

硅基负极材料主要分为两大类：1) 晶体硅材料；2) 氧化亚硅材料。晶体硅材料最大的优势是容量高，在完全嵌锂状态下晶体硅材料的比容量可达 4200mAh/g ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ )，达到石墨材料的 10 倍以上，甚至要比金属锂负极的容量 (3860mAh/g) 还要高，但是硅负极材料也存在严重的体积膨胀问题，在完全嵌锂状态下，Si 负极的体积膨胀可达 300%，这不仅仅会导致 Si 负极的颗粒破碎，还会破坏电极的导电网络和粘接剂网络，导致活性物质损失，从而严重影响硅负极材料的循环性能，这也成为了阻碍 Si 负极材料应用最主要的障碍。解决 Si 材料体积膨胀大的问题的思路主要有三个：1) 纳米化，通过制备纳米硅颗粒、纳米硅薄膜等手段，抑制 Si 在充放电过程中的体积变化；2) 制备特殊形状的 Si 晶体材料，例如蜂窝状材料，树枝状的 Si 材料，利用 Si 材料自身的形变吸收充放电过程中的体积变化，改善 Si 材料的循环性能；3) Si/C 复合材料，通过 Si 与石墨材料复合，利用石墨材料缓冲 Si 材料在循环过程中的体积变化，以改善 Si 材料的循环性能。

在克服体积膨胀问题上，纳米化是一种非常有效的方法，纳米颗粒可以很好的减少体积膨胀对材料颗粒和电极造成的破坏，因此针对 Si 负极的研究很多都集中在纳米 Si 材料的制备上。传统的纳米化手段一般都工艺复杂，且成本高昂，而中南大学的 Xiangyang Zhou 等<sup>[1]</sup>利用天然高岭土作为原料，通过选择性酸腐蚀和镁热还原的方法成功制备了纳米 Si 材料。该材料由直径为 20-50nm 的颗粒相互连接而成，这种纳米颗粒组成的多孔结构使得该材料具有非常优良的电化学性能，在 0.2C 倍率下循环 100 次，可以获得高达 2200mAh/g 的稳定容量，1C 循环 1000 次，可逆容量达到 800mAh/g 以上。但该材料的首次充放电库伦效率较低，仅为 79.2%，这也是纳米材料比表面积大造成的弊病。

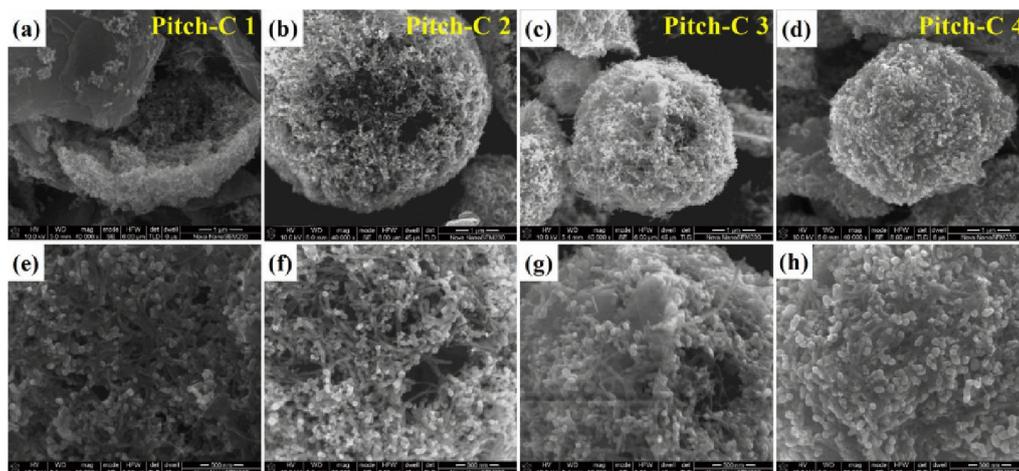


海绵材料由于其多孔结构，因此具有非常好的弹性，这也为克服 Si 负极材料膨胀提供了一条思路——制备多孔结构的 Si 负极材料，利用材料内的微孔，吸收材料的体积膨胀。浙江大学的 Hao Wu 等<sup>[2]</sup>利用镁热还原法制备了具有多孔结构的硅负极材料，其多孔结构很好的吸收了硅材料在嵌入和脱出的过程中体积膨胀，因此该材料表现出了非常优异的循环性能，800 次循环后，仍然发挥 1058mAh/g 的容量，容量保持率达到 91%。



为了解决硅负极材料膨胀大、导电性差的问题，可以将纳米颗粒的晶体硅材料分散在石墨材料之中，利用石墨材料吸收硅负极材料在充放电过程中的体积变化。中南大学的 Yong Yang 等<sup>[3]</sup>利用喷雾干燥法制备了硅、石墨、碳纳米管和沥青的复合 Si 负极材料，研究发现

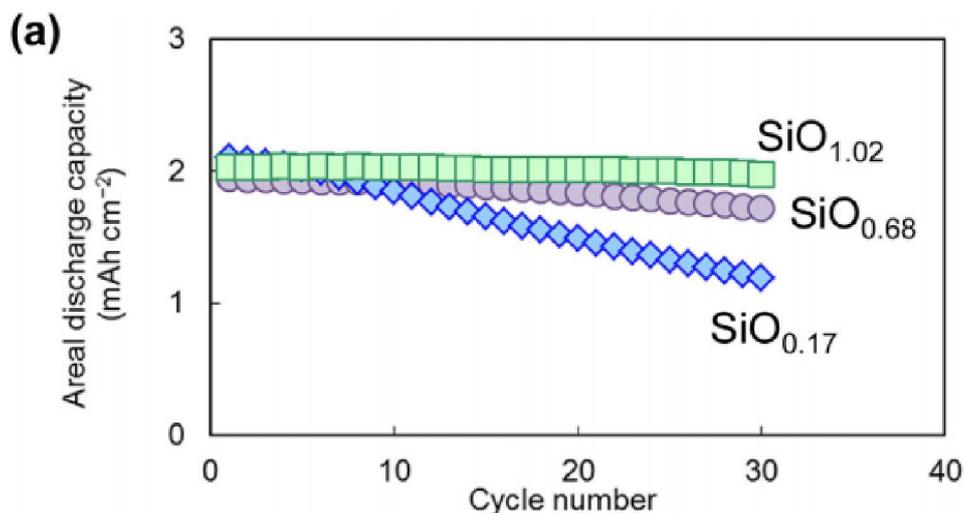
通过向材料中添加 11.5%含量的沥青显著改善了材料的电化学性能，在 100mA/g 的电流密度下可逆容量达到 863.2mAh/g，循环 100 次容量保持率可达 81.3%，并表现出了良好的循环性能。



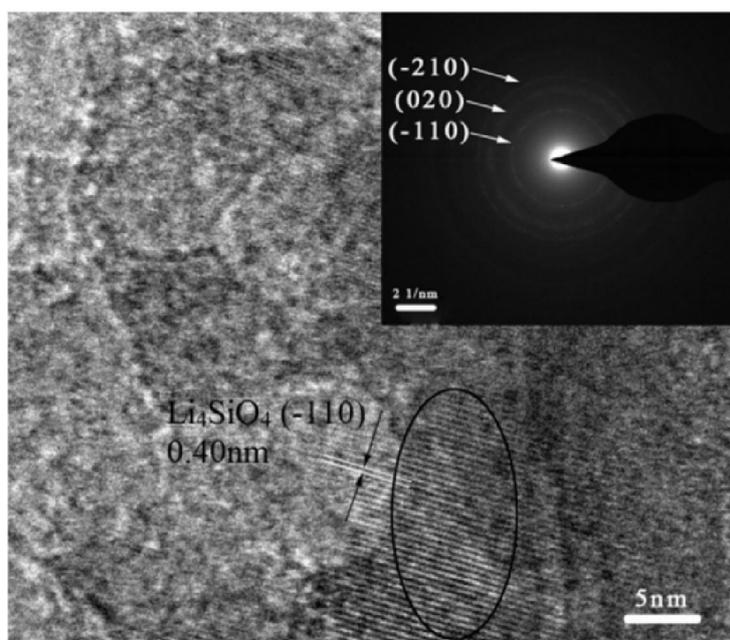
## 2.氧化亚硅

为了解决晶体硅材料在充放电过程中的体积膨胀大的问题，折中的解决办法就是制备氧化亚硅  $\text{SiO}_x$  材料。相比于晶体硅材料，氧化亚硅材料在嵌锂过程中的体积膨胀大大减小，因此循环性能也得到了极大的提升，但是氧化亚硅也存在着致命的问题——首次效率低，由于氧化亚硅材料在嵌锂的过程中会生成  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  非活性产物，从而导致部分 Li 失去活性，因此  $\text{SiO}_x$  材料的首次效率一般仅为 70%左右。 $\text{SiO}_x$  材料的可逆容量为 1500mAh/g 左右，要远高于石墨类材料，因此在目前晶体硅材料制备技术和材料性能没有大的突破的背景下，各大材料厂家纷纷转而开始研究循环性能更好的  $\text{SiO}_x$  材料，目前市场上的硅负极材料也大部分都是氧化亚硅材料。

$\text{SiO}_x$  材料体积膨胀要远小于晶体硅材料，但是其膨胀水平仍然要远高于石墨类材料，因此  $\text{SiO}_x$  材料的研制工作仍然要着重考虑体积膨胀问题，减少在循环过程中材料的颗粒破碎和粉化，提高材料的循环寿命。因此纳米化也是  $\text{SiO}_x$  材料常用的方法，日本松下公司的 Hideharu Takezawa 等<sup>[4]</sup>利用反应蒸发工艺在铜箔的表面制备了一层薄膜  $\text{SiO}_x$  材料，并通过控制反应条件调整  $\text{SiO}_x$  中 x 的值 (0.17, 0.68 和 1.02)，发现  $\text{SiO}_x$  材料中的 O 的含量与其循环性能有着重要的影响。O 含量高会导致在反应中产生较多的非活性物质，但也会显著的提高材料的循环性能，例如  $\text{SiO}_{1.02}$  材料循环 30 次容量保持率可达 98%，而 O 含量低的材料，虽然循环过程中产生的非活性物质比较少，但是由于体积膨胀比较大，导致循环性能很差。同时研究还发现材料的首次效率也随着 O 含量的增加而迅速降低 ( $\text{SiO}_{0.17}$  为 94%，而  $\text{SiO}_{1.02}$  的首次效率仅为 53.7%)，该材料通过牺牲部分性能获取了更好的循环性能。



在提升 SiOx 循环性能的道路上，中国科学院半导体研究所的 Junying Zhang 等<sup>[5]</sup>提出了更为简单朴素的办法，Junying Zhang 等利用高能球磨法对 SiOx 材料进行了处理，减小了 SiOx 材料的粒径，从而提升了材料的循环和倍率性能。在 0.3A/g 的电流密度下，该材料的可逆容量达到 1416.8mAh/g，库伦效率为 99.8%，循环 100 次容量保持率可达 83.6%。但是在首次嵌锂的过程中，由于 Li 与 Si 和 O 反应生成 Li<sub>2</sub>O 和 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 非活性相，使得该材料的首次效率仅为 63%。



SiOx 材料的首次效率过低的问题是在其应用过程中绕不开的问题，在首次嵌锂过程中生成的 Li<sub>2</sub>O 和 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 非活性相虽然能够很好的缓冲材料的体积膨胀，但是也消耗了大量的 Li，因此导致该材料的不可逆容量很高，严重影响了该材料的实际应用。目前较为实际的解决办法主要是通过向正极或者负极添加少量的 Li 源，在充电的过程中利用这部分额外的 Li

补充首次充电过程中不可逆的 Li 消耗，以达到提升锂离子电池首次效率的目的。为了从本质上提高 SiO<sub>x</sub> 材料的首次效率，韩国科学技术院 KAIST 的 Seung Jong Lee 等<sup>[6]</sup>开发了一种 Si-SiO<sub>x</sub>-C 复合结构的硅负极材料，该材料的制备过程和材料结构如下图所示，纳米 Si 颗粒分散在 SiO<sub>x</sub> 颗粒中，颗粒表面覆盖了一层多孔碳材料。电化学测试表明该材料具有优良的电化学性能，在 0.06C 下可逆容量达到 1561.9mAh/g，首次效率达到 80.2%，1C 循环 100 次，容量保持率可达 87.9%。



随着人们对锂离子电池比能量要求等不断提高，硅负极材料的应用已经成为了不可阻挡的趋势，目前由于晶体 Si 材料的体积膨胀较大，因此各大材料厂家的研究热点主要集中在 SiO<sub>x</sub> 材料上，在这方面日韩材料厂家走在了我国的前面，已经推出了多种技术较为成熟的 SiO<sub>x</sub> 产品，并且针对硅负极材料体积膨胀大的特性开发了多款粘接剂，用以减少在循环过程中由于体积膨胀造成的粉化掉料等现象，国内厂家近年来也开始尝试将 Si 负极材料推向市场，但是相比于日韩厂家仍然有一定的差距，但是从各大厂家的评估结果来看，总体上国内厂家硅负极材料技术与日韩厂家的差距正在不断缩小，甚至在某些指标上还具有一定的优势，因此我们有理由相信随着科研工作者的不断努力，我国在材料技术与日韩之间的差距将不断缩小，甚至实现超越。

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价，以及课堂教学和科学研究，不得作为商业用途。

1. Synthesis of nano-sized silicon from natural halloysite clay and its high performance as anode for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 324(2016) 33-40, Xiangyang Zhou, Lili Wu, Juan Yang, Jingling Tang, Lihua Xi, Biao Wang

2. 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
3. Synthesis of Si/graphite/carbon nanotubes@C composites as a practical high-capacity anode for lithium-ion batteries, Materials Letters 199(2017) 84-87, Yong Yang, Zhixing Wang, Yu Zhou, Huajun Guo, Xinhai Li
4. Structural stabilization on SiOx film anode with large areal capacity for enhanced cyclability in lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 324(2016) 45-51, Hideharu Takezawa, Shuji Ito, Hiroshi Yoshizawa, Takeshi Abe
5. High-performance ball-milled SiOx anodes for lithium ion batteries, Journal of Power Sources 339(2017) 86-92, Junying Zhang, Chunqian Zhang, Zhi Liu, Jun Zheng, Yuhua Zuo, Chunlai Xue, Chuanbo Li, Buwen Cheng
6. Delicate Structural Control of Si-SiOx-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. Considering Critical Factors of Li-rich Cathode and Si anode Material for Practical Li-ion Cell Applications, small 2015, 11, NO.33, 4058-4073, Minseong Ko, Pilgun Oh, Sujong Chae, Woongrae Cho, and Jaephil Cho

## 合金类材料储锂能力衰减的更深层原因

来源：能源学人      发布时间：2017-06-08

**导读：**之前对于合金化储锂材料（硅基、锡基）容量降低、循环性变差的解释一般都是：材料嵌锂后体积膨胀巨大，如此往复，活性涂层从集流体表面脱落。另外，还有一部分锂合金化后已经难以脱出，被宿主长期俘获。这些说明，有些锂确实被完全“绑架”了，但更深层次的原因或者机理是什么？

之前对于合金化储锂材料（硅基、锡基）容量降低、循环性变差的解释一般都是：材料嵌锂后体积膨胀巨大，如此往复，活性涂层从集流体表面脱落。也正是如此，电极表面SEI膜不断进行修复，消耗电解质。另外，还有一部分锂合金化后已经难以脱出，被宿主长期俘获。这些说明，有些锂确实被完全“绑架”了，但更深层次的原因或者机理是什么？为此，瑞典乌普萨拉大学 David Rehnlund 等人进行了深入探究，该工作发表在国际顶尖环境能源类杂志 Energy Environ. Sci.上。

从活性物质本身出发：研究者们基于对纳米锡棒和硅电性能的分析，提出了双向扩散俘获模型。

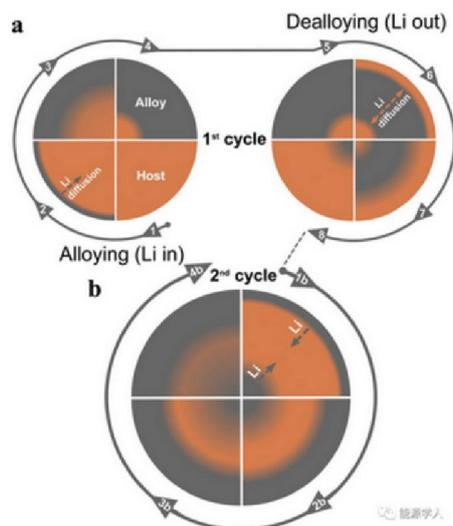


图 1. 锂被活性物质俘获的机理图

1. 在第 1 次合金化过程中， $\text{Li}^+$ 首先进入活性物质颗粒表面，产生浓度差。然后以进一步向颗粒内部扩散，形成  $\text{Li}^+$ 浓度梯度分布。但是，颗粒内部仍有  $\text{Li}^+$ 难以到达的区域；

2. 在第 1 次去合金化过程中，Li 向颗粒表面和内部双向扩散，因此往颗粒内部扩散的 Li 就留在了颗粒内部；

3. 在第 2 次合金化过程中，之前被俘获的 Li 和颗粒表面的 Li 同时向颗粒中间部分迁移。这也就造成了颗粒内部存在两种 Li 浓度梯度分布，阻碍了从表面扩散进来的  $\text{Li}^+$ 被还原后进一步向颗粒内部迁移。也就是说能够嵌入到材料内部的  $\text{Li}^+$ 比第 1 次变少了；

4. 在第 2 次去合金化过程中，Li 同样是向颗粒表面和内部双向扩散，也就是说原先被俘获的一些 Li 在浓度梯度的影响下再也不可能脱离出活性物质。

如此往复，恶性循环，导致每次的嵌锂量逐渐降低。导致颗粒从核心向表层逐渐被锂化，形成了“死锂”（如图 2 所示）。

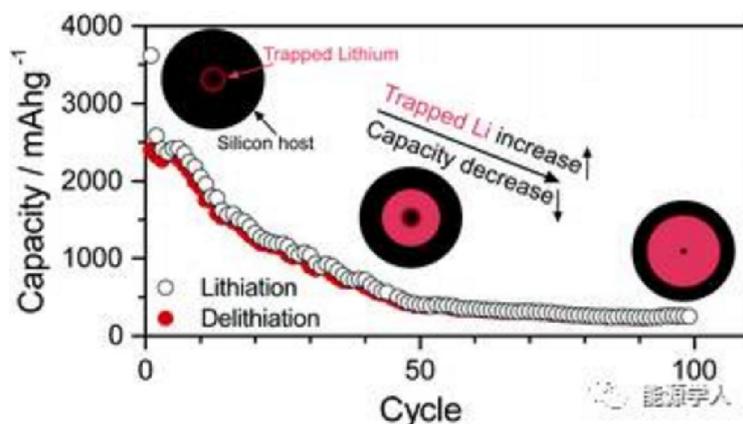


图 2. “死锂”的形成过程示意图

不仅活性物质本身存在俘获锂的能力，集流体也存在同样的情况。为了研究这一情况，作者将镍、铜、钛、硼掺杂金刚石四种物质分别与金属锂直接接触，在 50℃ 条件下密封保存 1 周后发现，镍、铜和钛重量变化都非常大（通过实验前后，样品的质量变化进行判断），说明金属锂可以直接向这三种物质中进行扩散。只有硼掺杂金刚石的重量未发生变化，通过 HAXPES 和 TOF-SIMS 检测也未发现 Li 的信号，因此硼掺杂金刚石最为适合作为负极集流体。

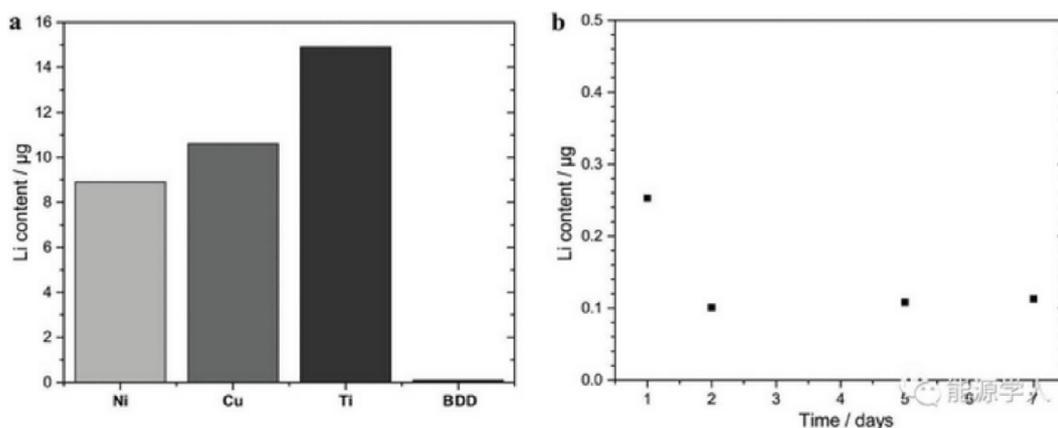


图 3. (a)镍、铜、钛、硼掺杂金刚石四种物质和金属锂作用后的质量变化柱形图，

(b)硼掺杂金刚石中锂的时间-质量变化曲线。

## 硅/石墨复合负极材料的制备方法研究进展

来源：石墨邦 发布时间：2017-06-07

目前，锂离子电池被广泛地应用于移动电子设备、电动汽车以及混合动力汽车，因此，对高比容量以及长循环寿命的需求也愈加迫切。将纳米 Si 与石墨复合制备 Si/石墨复合材料，可充分利用纳米 Si 和石墨的优点，有望成为新一代高能量密度和长循环寿命锂离子电池负极材料。本综述对现有文献报道的 Si/石墨复合材料制备方法以及所面临的主要问题进行了简要总结概括。

### 01 引言

二次锂离子电池具有开路电压高、能量密度大、寿命长、无污染及自放电小等优点，被认为是最理想的能量储存和转换的工具。

目前，锂离子电池已被广泛应用于便携式电子设备、电动汽车/混合动力汽车以及储能系统等领域，随着相应产品智能化和多功能化的需求，提升锂离子电池的能量密度成为研究热点。

在锂离子电池体系中，正负极材料对其能量密度起着决定性作用。

目前, 各种正负极材料以及相应的电解质都被开发应用于锂离子电池。商品电池中广泛使用的负极材料是石墨, 主要包括中间相碳微球(MCMB)、人造石墨以及天然石墨。

采用石墨材料的锂离子电池主要应用领域为便携式电子产品, 改性石墨已在动力电池与储能电池中应用。

市场上高端石墨产品比容量已经接近理论值达到  $360\text{mAh g}^{-1}$ , 且具有优异的循环性能, 难以有进一步提升。

模拟计算表明, 在当前商用正极材料基础上, 在  $1200\text{mAh g}^{-1}$  以内提升负极材料的比容量对提高整个电池的能量密度仍然有较大贡献, 如图 1 所示。故而, 为提升锂离子电池能量密度, 除提升正极材料的比容量和工作电压以外, 开发高比容量负极材料成为关键。

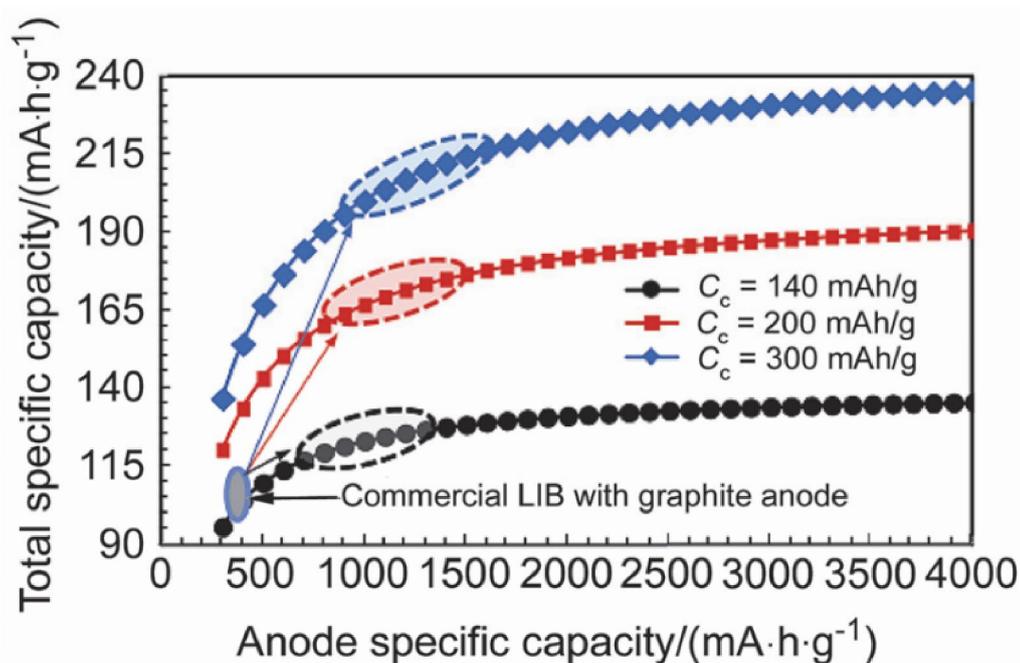


图 1 正负极比容量与全电池的比容量的关系图

Si 基负极材料理论比容量高达  $3600\text{mAh g}^{-1}$ , 而且工作电压较低( $<0.5\text{ V}$ ), 是极具潜力的新一代负极材料。

1995 年, Dahn 等首次将 Si 作为负极材料应用于二次锂离子电池。但是, 在充放电过程中大量的锂离子与 Si 发生合金/去合金化反应, 将引起材料物相和结构的转变、较大的体积膨胀( $>300\%$ )以及界面的显著变化, 从而导致电极材料破碎、脱离集电器等一系列问题使得电池容量迅速衰减。

面对以上问题, 将 Si 负极材料纳米化被证明是一种有效途径, 纳米结构可以有效地释放体积膨胀引起的机械应力而保持结构的完整性, 并提供更多的电化学活性位点。

1999年, Li等将纳米Si材料首次应用于锂离子电池, 相对于块体Si在循环过程中保持了较高的可逆比容量, 充放电循环10次之后可逆比容量为 $1700\text{mAh g}^{-1}$ 。

Nix等研究表明Si纳米线的直径在300nm以内可以防止其结构坍塌;

Huang等认为150 nm是Si纳米颗粒破碎的极限值;

Cui等认为非晶Si粉化的极限值是870nm;

Cheng等认为薄膜Si电极的厚度在100~200nm以内可以防止结构的坍塌。但是, 纳米材料具有较大的比表面和高比表面能会引起诸多副反应, 不可逆地消耗大量的锂离子, 从而降低库仑效率和材料的循环寿命。将纳米Si与石墨进行复合, 既可以兼顾二者的优势, 又可以克服二者相应的缺点, 成为开发高比容量负极材料的研究热点。

其中, 纳米Si成分可以有效地提升可逆比容量; 石墨具有优异的机械柔韧性和导电性能, 可以容纳Si体积膨胀避免结构粉碎, 增加导电性。

此外, Si/石墨复合材料与现有石墨负极材料的各项物化指标相接近, 和二次锂离子电池体系具有较好的兼容性, 比如浆料的制备和涂布工艺, 电解液的选用, 正极材料的匹配等, 降低实际使用的壁垒。

从而, 可以兼顾高比容、循环稳定性以及生产工艺等要素。Dash等构造理论模型, 研究了Si/碳复合负极在保持充放电体积不变的情况下, Si的最大含量为11.68%(质量分数), 此时最大体积比容量约为 $935\text{Ah L}^{-1}$ , 比容量约为 $712\text{mAh g}^{-1}$ 。与NCA正极搭配时, 可以使全电池容量增加14%(体积比容量)和21%(比容量)。

目前, 产业界和学术界已经对Si/石墨复合材料的制备进行了广泛的研究, 中、日、韩三国的各大电池及电极材料公司比如松下、三星SDI、LG化学、贝特瑞、杉杉等企业都有产品报道出来, 但具体生产工艺以及使用情况无从得知。

我们在此仅对文献报道相关Si/石墨的复合方法进行分类总结, 简要的介绍其研究现状。

## 02 Si/石墨复合材料的制备方法

目前, Si/石墨复合材料的制备主要问题是如何保证纳米Si和石墨均匀、稳定地复合, 进而使复合材料兼顾高比容量和循环稳定性。通常, 以纳米Si和石墨为原料制备出Si/石墨复合材料需要结合多种技术手段来完成。

本文中, 我们仅以Si和石墨结合的这一步技术手段进行分类, 主要有固相混合法、液相过程以及气相沉积过程。

### 2.1 固相混合法

早期, 研究者主要通过简单的机械混合制备Si/石墨复合材料, 即固相混合法。

固相复合方法虽然简单,但是 Si 和石墨结合不紧密,而且有大量的 Si 暴露在电解液中,对电化学性能有不利的影响。比如, Cheng 等利用高能机械球磨机在不锈钢球磨罐中球磨微米级 Si 粉、石墨粉以及多壁碳纳米管获得纳米 Si/石墨/多壁碳纳米管混合物,其中 Si 含量为 33wt%。电化学测试表明,在  $35\text{mA g}^{-1}$  的电流密度下循环,首次可逆比容量为  $2000\text{mAh g}^{-1}$  左右,循环 20 次之后可逆比容量保持为  $584\text{mAh g}^{-1}$ 。

Xu 等利用金属催化刻蚀法制备了直径约为 100nm 的 Si 纳米线,然后将 15wt% 的 Si 纳米线与微米级石墨粉直接球磨制备了 Si 纳米线/石墨负极材料,在  $0.1\text{mA cm}^{-2}$  的电流密度下测试,首次库仑效率为 74%,循环 15 次后可逆比容量为  $514\text{mAh g}^{-1}$ 。

Yin 等通过机械球磨微米 Si 粉、Mn 粉以及石墨获得 Si/Mn/石墨微米级复合材料,其中 Si 含量为 20wt%。以  $0.15\text{mA cm}^{-2}$  的电流密度测试,首次库仑效率为 70%,循环 20 次后可逆比容量为  $463\text{mAh g}^{-1}$ 。

Whittingham 等利用机械球磨 Si 粉、铝粉以及石墨获得 Si-Al-石墨复合材料, Si 含量为 7.9%。在  $0.5\text{mA cm}^{-2}$  电流密度下,首次可逆比容量为  $800\text{mAh g}^{-1}$ ,库仑效率为 80%,循环 10 次后,可逆比容量保持约为  $700\text{mAh g}^{-1}$ 。

Kim 等通过球磨微米 Si 粉制备纳米 Si 粉,随后将其与沥青和石墨片复合,经过机械造粒、高温煅烧后获得纳米 Si/非晶碳/石墨球状复合材料,其中 Si 含量约为 20%,产物的结构如图 2 所示。

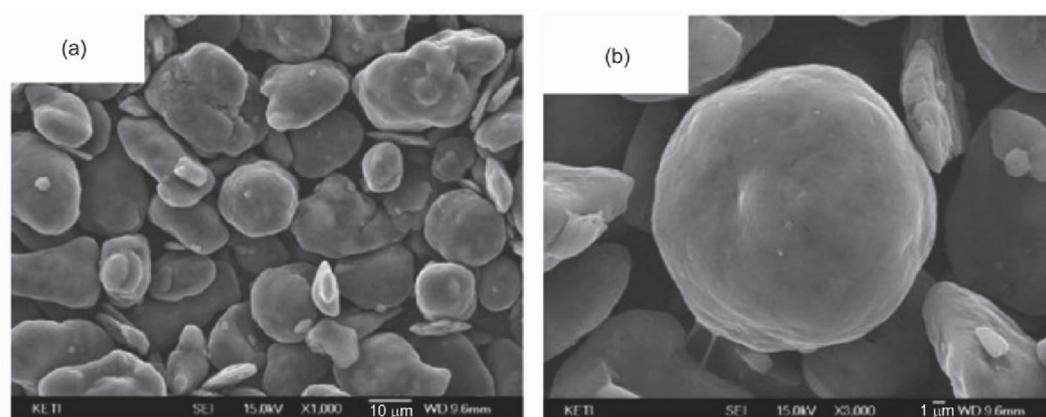


图 2 石墨片/非晶碳/纳米 Si 复合微球在不同放大倍率下的扫描图片 (a,b)

电化学测试表明,在  $140\text{mA g}^{-1}$  的电流密度下首次可逆比容量为  $560\text{mAh g}^{-1}$ ,首次库仑效率为 86%,循环 30 次后可逆比容量保持为 80%。

第三相物质 M(M=金属、石墨烯或非晶碳)的引入可以促进 Si 和石墨紧密地结合,同时有利于增加材料的导电性,为制备 Si/石墨复合材料提供了新的设计思路。

## 2.2 液相复合法

液相复合过程能够使原料在温和的环境中更加均匀地分散，通常会引入第三相物质 M(非晶碳、石墨烯、金属、金属硅化物等)促进 Si 和石墨的结合，是目前 Si/石墨复合材料制备的主要方向。

Guo 等在乙醇溶液中将纳米 Si、柠檬酸以及片状石墨充分分散，干燥后 500℃ 煅烧处理获得纳米 Si/非晶碳/石墨复合材料，其中非晶碳将纳米 Si 紧密的“粘结”在石墨表面，Si 的质量分数约为 7.2%。电化学测试表明，在  $0.1\text{A g}^{-1}$  的电流密度下循环，首次库仑效率约为 80%，可逆比容量为  $476\text{mAh g}^{-1}$ ，循环 100 次以后比容量保持为 86%。

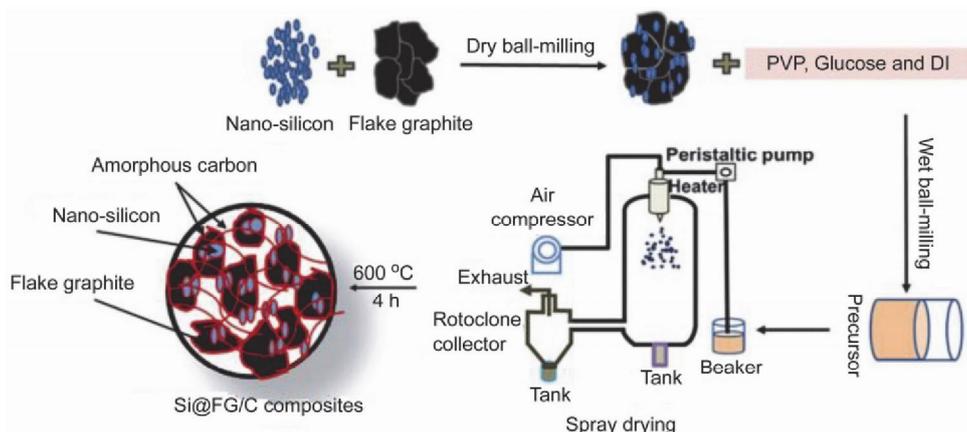


图 3 以微米 Si 粉和石墨片为前驱制备 Si/石墨/碳复合材料的流程图

Cao 等利用商品纳米 Si 粉和石墨片为原料，结合机械球磨、喷雾干燥技术以及高温煅烧处理获得纳米 Si/非晶碳/石墨复合材料，其中 Si 含量约为 10%。图 3 展示了制备过程的流程图。所得的最终样品为石墨片、Si 纳米颗粒以及非晶碳组成的微米级颗粒，如图 4 所示。在  $0.2\text{A g}^{-1}$  的电流密度下，首圈库仑效率为 74%，可逆比容量为  $587\text{mAhg}^{-1}$ ；在  $0.5\text{A g}^{-1}$  的电流密度下循环 300 次可逆比容量保持为  $420\text{mAh g}^{-1}$ 。

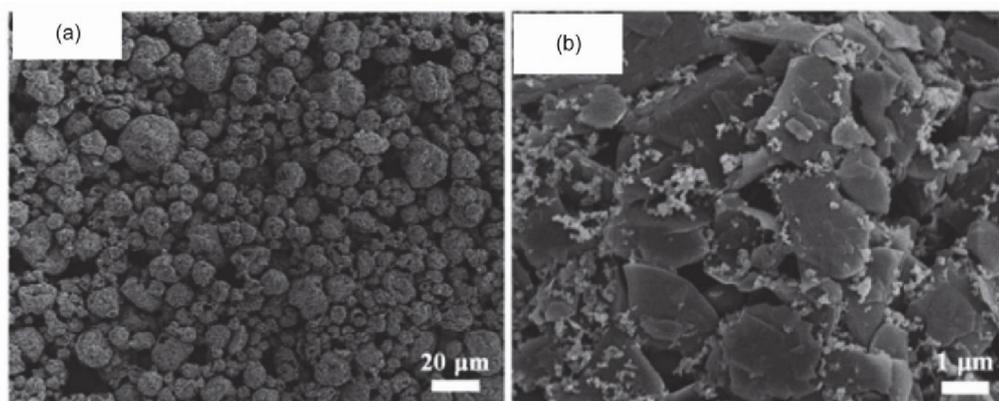


图 4 石墨片/非晶碳/纳米 Si 复合材料不同放大倍率下的扫描图片(a,b)

Su 等利用机械球磨法微米尺寸 Si 粉制备纳米 Si 粉(100 nm), 在水溶液中将所得纳米 Si、葡萄糖、石墨化的碳纳米球均匀分散后, 经过喷雾干燥可造粒成微米球前驱, 在惰性气体中 900°C 煅烧处理后获得 Si/非晶碳/石墨的复合材料, 其中 Si 含量为 5wt%。

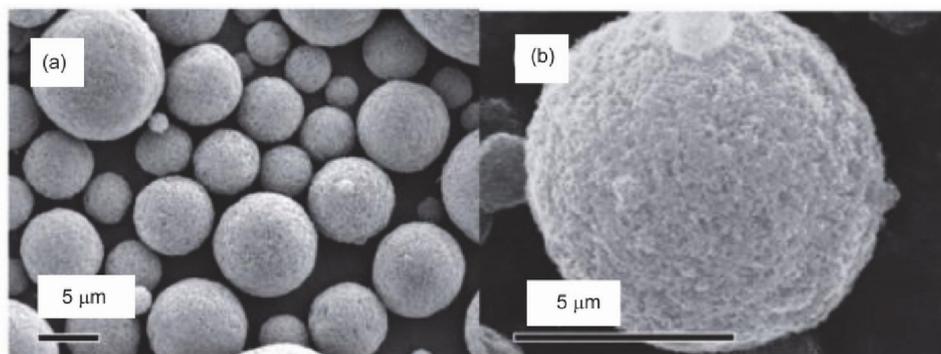


图 5 (a) 和 (b) 石墨化碳球/非晶碳/纳米 Si 复合材料不同倍率下的扫描图片

所得产物为具有多级结构的微米球, 如图 5 所示。电化学测试表明, 在 500 和 1000mA $g^{-1}$  的电流密度下其可逆比容量分别为 435 和 380mAh  $g^{-1}$ ; 在 50mA  $g^{-1}$  循环 100 次之后可逆比容量为 483mAh  $g^{-1}$ , 但首次库仑效率仅为 51%, 主要是因为纳米尺寸的颗粒具有较大的比表面, 形成大量的 SEL 膜。

Kim 等首先将煤沥青溶解在四氢呋喃里面, 然后加入纳米 Si 粉和石墨微球; 超声分散均匀后, 蒸发出四氢呋喃获得前驱混合物, 其中 Si 和石墨的比例可以通过添加原料来控制。在 Ar 气氛中煅烧 1000°C 后, 沥青热解出的非晶碳将纳米 Si 紧密地“粘”在石墨微球的表面, 如图 6 所示, 所得最终产物为“土豆状”颗粒, 纳米 Si 均匀地复合在石墨球外层。

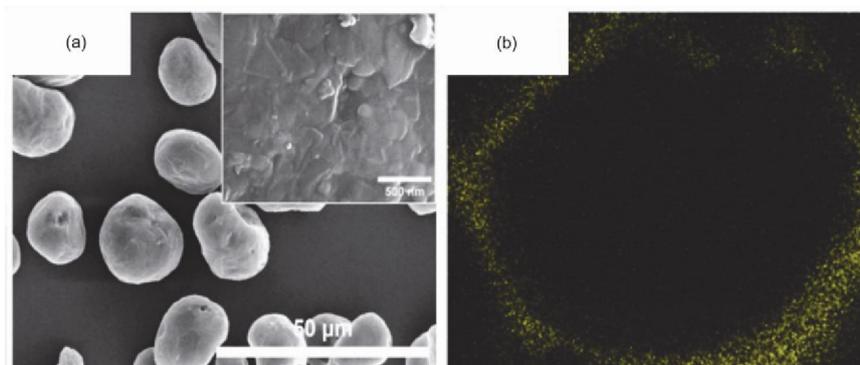


图 6 (a) 纳米 Si/非晶碳/石墨微球的扫描电镜图片和 (b) 元素 Si 在复合材料中的 EDS mapping 图片

其中, Si 质量分数为 15% 的复合材料在电流密度为 0.15A  $g^{-1}$  时测试的首次可逆比容量为 712mAh  $g^{-1}$ , 首次库仑效率为 85%; 循环 100 次之后可逆比容量保持为 80%。

随着 Si 含量的增加, 该类复合材料的比容量虽然有提高, 但是循环稳定性一般, 主要是由于 Si 的体积膨胀引起。

### 2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法，主要是以石墨为基底，通过高温裂解硅烷在石墨表面沉积 Si 获得复合材料。气相沉积的最大优势是可以保证纳米 Si 均匀地分布在石墨的表面。

Holzapfel 等利用化学气相沉积法直接在石墨片表面生长一层纳米 Si 颗粒(Si 粒径为 10~20nm, 质量分数为 7.1%)。电化学测试表明在  $10\text{mA g}^{-1}$  的电流密度下, 首次可逆比容量为  $520\text{mAh g}^{-1}$ , 库仑效率为 75%, 以  $50\text{mA g}^{-1}$  循环 100 次可逆比容量为  $470\text{mAh g}^{-1}$ 。

Cho 等利用金属镍催化作用刻蚀石墨微球获得多孔的石墨, 随后利用金属金催化裂解硅烷在多孔石墨上生长 Si 纳米线, 获得 Si 纳米线/石墨复合材料, Si 的质量分数为 20%, 图 7 展示了制备过程的模拟图。

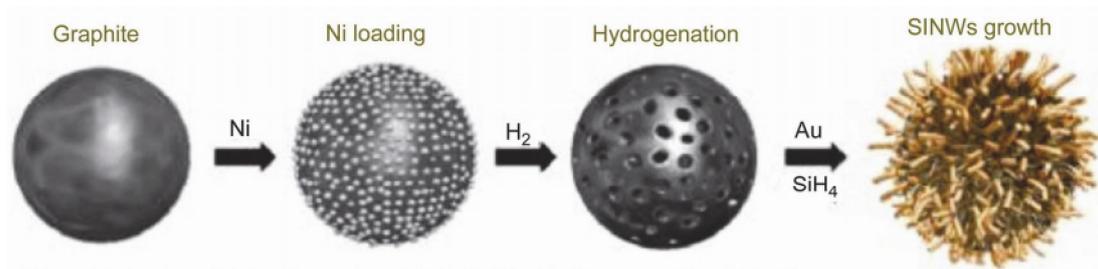


图 7 在石墨表面刻蚀孔洞以及气相沉积生长 Si 纳米线的模拟图

电化学测试表明, 电流密度为  $0.05\text{C}$  ( $1\text{C} = 1050\text{mAh cm}^{-2}$ ) 时, 首次循环可逆比容量和库仑效率分别为  $1230\text{mAh cm}^{-2}$  和 91%; 以  $0.2\text{C}$  循环 100 次可逆比容量为  $1014\text{mAh cm}^{-2}$ , 无明显的衰减。

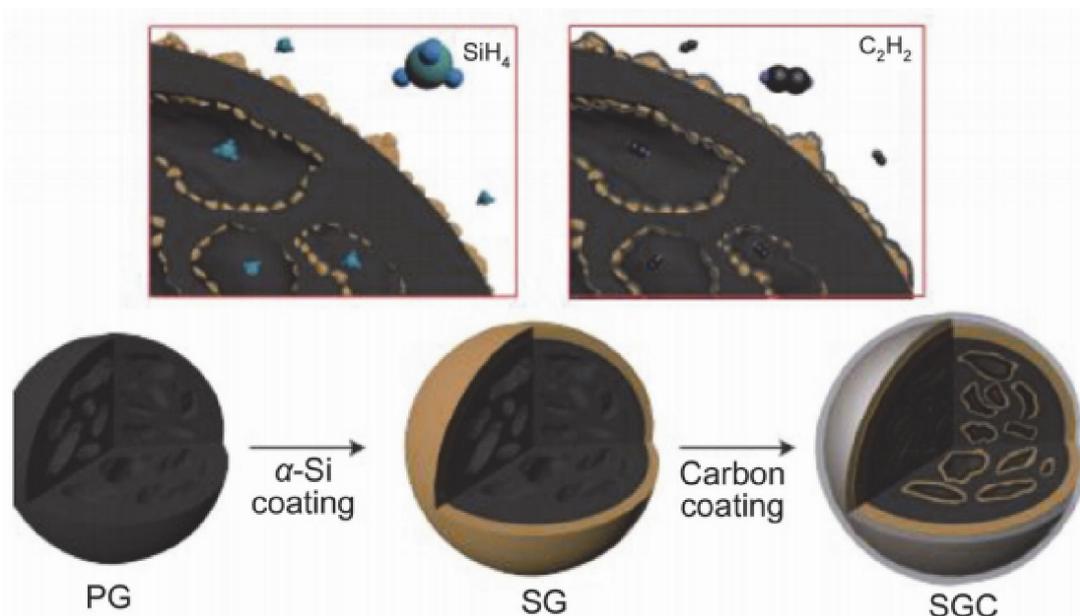


图 8 裂解 SiH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在石墨球表面沉积 Si 和非晶碳的模拟图

崔屹等利用气相沉积法分步在石墨微球内孔上沉积纳米 Si(5~20nm)以及碳层获得石墨/Si/非晶碳复合材料,其中 Si 含量为 6%,如图 8 所示。石墨孔洞可以有效地容纳 Si 的体积膨胀,表层的碳可以阻止 Si 和电解液的接触,促进形成稳定的 SEI 膜。

电化学测试表明,首次循环库仑效率为 92%,可逆比容量为 518mAh g<sup>-1</sup>,循环 100 次后可逆比容量保持 96%。

将 Si/石墨负极材料与 LiCoO<sub>2</sub>(4.35V)正极材料匹配可得到体积比容量为 1043Wh L<sup>-1</sup>的全电池。

### 03 总结与展望

综上所述,纳米 Si 和石墨的复合过程主要包括固相法、液相法以及气相沉积法,同时结合喷雾干燥、机械造粒、高温烧结等各种技术手段。

通常情况下,引入第三相物质(非晶碳、石墨烯、金属、金属硅化物)可以进一步促进 Si 和石墨的均匀复合,使二者紧密地“粘结”在一起,同时能够形成三维导电网络并避免纳米 Si 与电解液的直接接触。

就复合方法本身来说,以上三类复合亦各有长短。

气相沉积法的主要优势是能够保证纳米 Si 非常均匀地分布在石墨表面;但是,该方法所使用的硅烷气体易燃易爆,对实验设备和环境有较高的要求。

固相混合过程操作最为简单方便,易于放大生产。但是,该方法难以保证纳米 Si 和石墨均匀分散,引起纳米颗粒团聚在一起,容易失活。而且,机械混合会破坏石墨和 Si 原来的结构,不利于性能的提升。

液相复合技术能够结合以上两种方法的优势,在液相环境中可以保证活性物质的有效分散,同时能够保持原料固有的形貌。而且,液相环境有利于在制备 Si/石墨复合材料的过程中添加其它功能性成分,比如导电性良好的金属、炭黑、石墨烯、碳纳米管等。

我们需要强调的是,在实际生产实验中,我们不应该局限于一种方法,应该把多种技术手段结合起来,各取所长以获得最优的产品。应对市场上对高能量密度的强烈需求,以纳米 Si 修饰石墨主体制备高比容量 Si/石墨复合材料已成为主流。我们在提高比容量的同时,也要注重提升复合材料的首次及后续库仑效率、循环性能、倍率性能等电化学性能, Si/石墨复合材料在充放电过程中的结构、相态的变化亦需要深入地认知理解。

在商品化生产过程中,复合材料的振实密度、比表面、压实密度等理化性能也需要严格地控制。

在组装电池过程中，Si/石墨复合材料与电解液、粘结剂、导电剂、正极材料的匹配性也需要严格的验证；电池制备工艺、电芯的设计都要考虑 Si 所引起的体积膨胀效应以保证安全性能。

总之，高比容量 Si/石墨复合负极材料的实际应用仍处在黎明前的黑暗中。

来源：化学学报 作者：杜进 李宁 钱逸泰（中国科学技术大学化学系）

## 【硅基负极最新进展】

## 球磨法制备高纯度、低成本纳米 Si

来源：能源学人 发布时间：2017-06-18

为了解决硅在充放电过程中不稳定的问题，人们一直在寻找更加有效的方法以缓解这种现象。镁热还原是一种常用的还原方法。通过镁热还原法可以由二氧化硅制备纳米硅，实现了使用地球上丰富的反应物制备纳米 Si 的可能性。已经有研究用该方法制备出纳米硅材料，电化学性能得到改善，但是该方法有一个缺点，就是反应温度高，导致产生  $Mg_2Si$  等副产物。虽然后来也有在熔融的  $AlCl_3$  中进行，以降低反应温度，但在该方法中需要大量的无水熔融盐，这对于随后的分离是沉重的负担。最近，北京大学的 researchers 提出了一种“活性球磨”法，解决了以往制备硅时出现的操作复杂，杂质含量高的问题，所得材料表现出极具优势的电化学性能。该成果于 2017 年发表在 ACS NANO(IF=13.942)上。

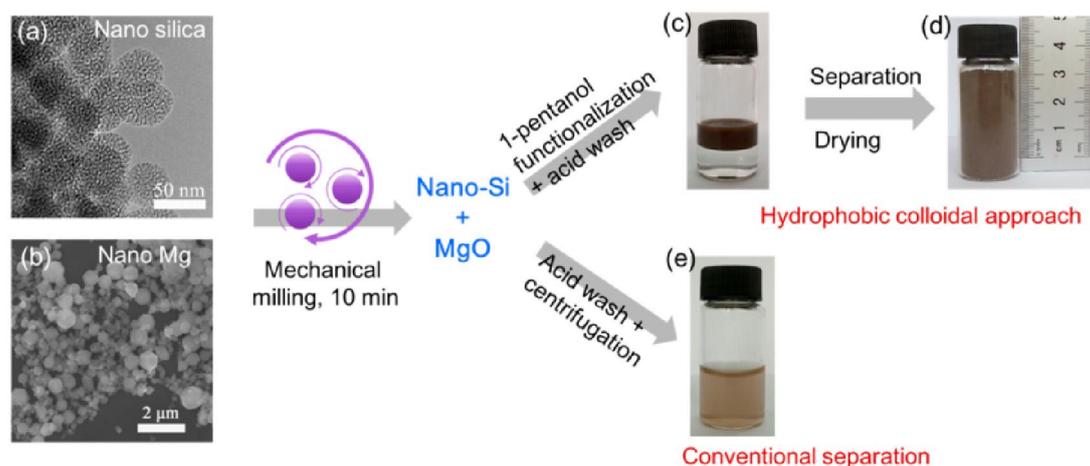


图 1. 球磨纳米二氧化硅制备疏水性胶体纳米硅的示意图；（a） $SiO_2$  的 TEM 图像；（b）纳米 Mg 的 SEM 图；（c）疏水性纳米 Si 上层与含有  $MgCl_2$  的透明水溶液清楚分离；在一批（d）中可以以 ~5g 的规模获得纳米 Si 的干粉。（e）为了比较，常规的酸洗和离心形成的高度混浊液。

作者通过对这种经典反应的改善，更有效地制备出了纳米 Si。使用 Mg 纳米颗粒作为还原剂，以机械研磨代替高温条件。此外，通过表面官能化将纳米 Si 以疏水性胶体的形式分离，使纳米 Si 颗粒的损失最小化。作者用乙氧基官能化纳米 Si，做成优异分散体，通过这样就可以使硅很好的分散在溶剂中，轻松地实现了表面碳涂层前驱体包覆。碳涂层包覆纳

米 Si 表现出优异的锂储存性能,与现有技术的 Si 基负极材料相当。当电流密度为 2.1A/g 时, 500 次循环后的可逆容量仍高达 1756mAh/g。

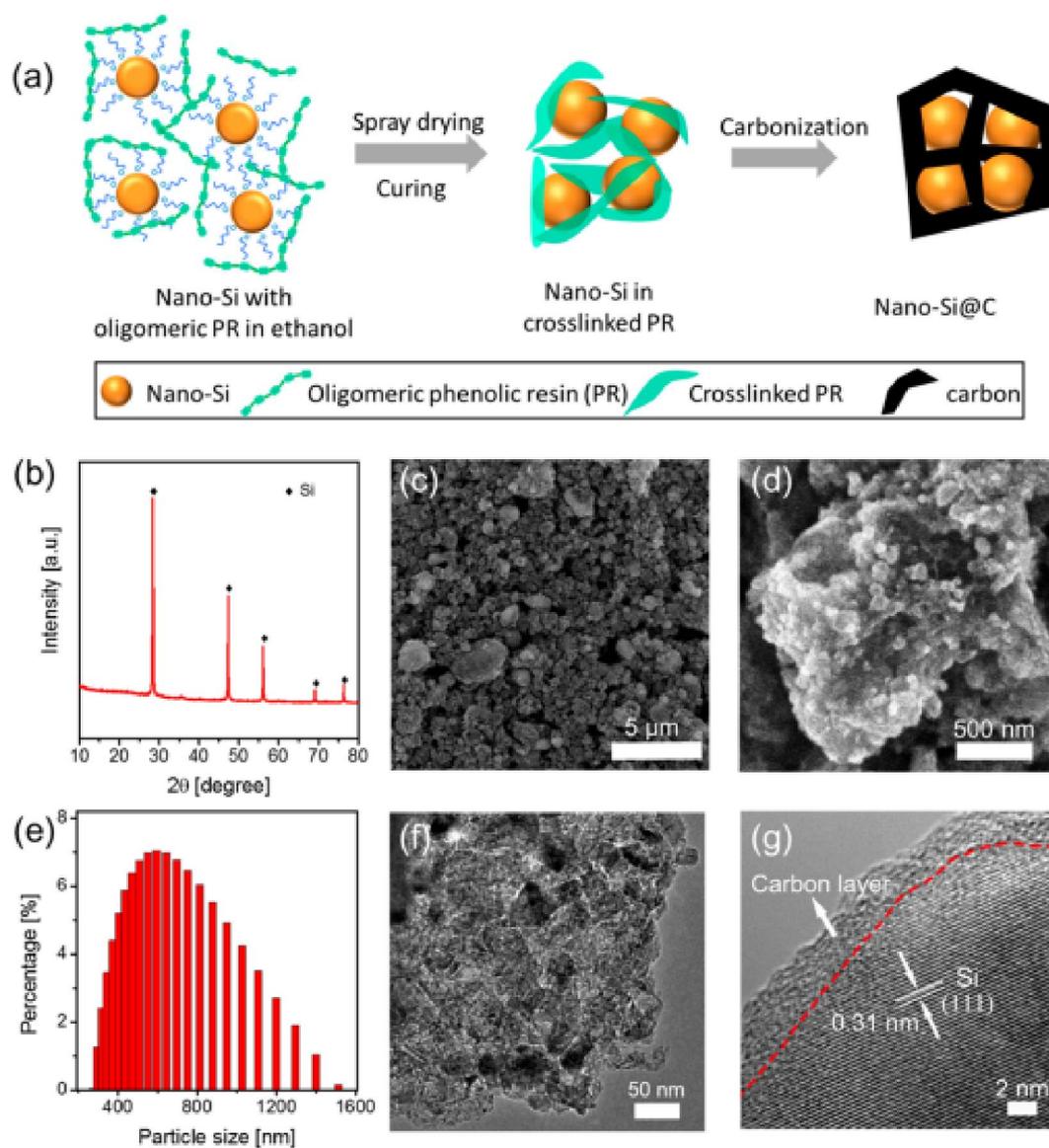


图 2. (a) 纳米硅碳化示意图。(b-g) 碳含量为 21 wt% 的纳米 Si@C 样品结构表征:

(b) XRD 图, (c, d) SEM 图像, (e) 粒度分布, (f, g) TEM 和 HRTEM 图像。

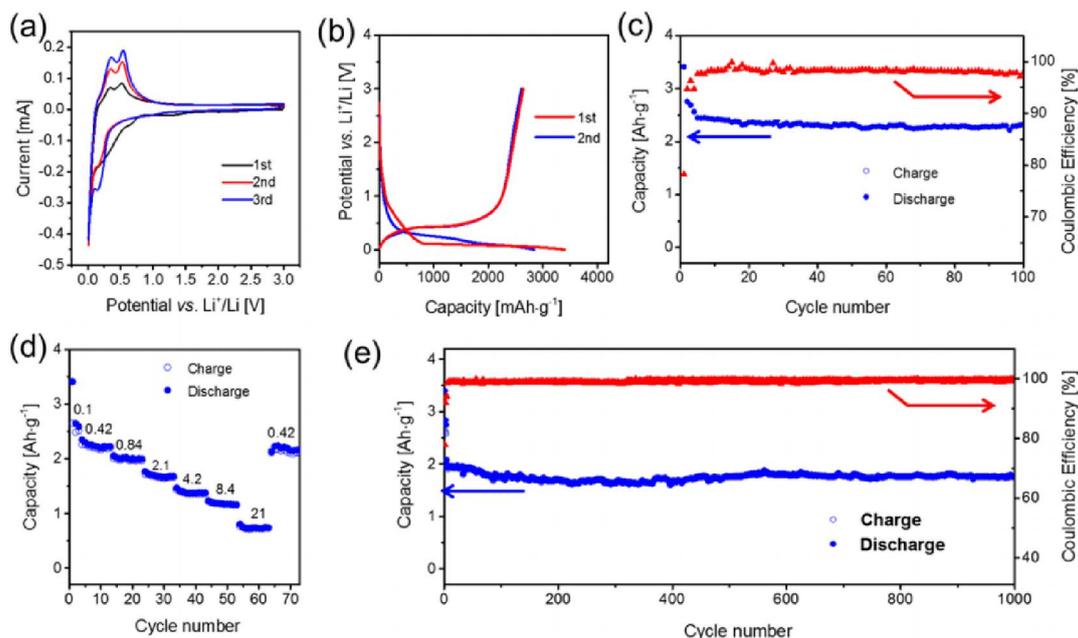


图 3. 纳米 Si@C 样品的电化学性能。(a) 前三个周期的 CV 曲线；(b) 电流密度为 0.1A/g 时的充放电曲线；(c) 电流密度为 0.1A/g 时的循环性能。(d) 电极倍率性能；(e) 电流密度为 2.1A/g 时的循环性能。在 (c-e) 中，前三个循环以 0.1A/g 进行测试。

总的来说，作者对该方法提出了两点改进：

- 通过球磨法代替高温反应条件，减少副反应
- 纳米 Si 与 1-戊醇反应以疏水胶体的形式分离，减少 Si 颗粒的损失。

这些结果表明，具有良好锂储存性能的纳米 Si 可以大量制备，并且原料丰富、操作简单。这为下一代高性能、低成本锂离子电池硅基负极的开发提供了新的借鉴。

#### 参考文献

Zhiliang Liu, Xinghua Chang, Teng Wang, Wei Li, Haidong Ju, Xinyao Zheng, Xiuqi Wu, Cong Wang, Jie Zheng, Xingguo Li; *Silica-Derived Hydrophobic Colloidal Nano-Si for Lithium-Ion Batteries*; ACS NANO (2017); DOI: 10.1021/acsnano.7b02021

## 为硅/碳多孔纳米纤维穿上石墨烯外衣

来源：石墨邦 发布时间：2017-06-12

硅基材料因其较高理论储锂容量而备受重视，是目前新一代锂离子电池负极材料研发的重点，但由于硅基材料在嵌/脱锂过程中会产生较大的体积膨胀，易造成电极粉化，活性材料损失等问题，导致容量快速衰减，循环稳定性较差。

近日，厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院郭航教授领导的 MEMS 与微能源课题组在石墨烯基锂离子电池负极材料的研究取得最新进展。相关成果以《Reduced graphene oxide as a dual-functional enhancer wrapped over silicon/porous carbon nanofibers for high-performance lithium-ion battery anodes》为题于 2017 年 3 月 27 日发表在 Journal of Materials Science 国际高水平杂志上 (J. MATER.SCI, 2017, DOI: 10.1007/s10853-017-1001-1)。

硅基材料因其较高理论储锂容量而备受重视，是目前新一代锂离子电池负极材料研发的重点，但由于硅基材料在嵌/脱锂过程中会产生较大的体积膨胀，易造成电极粉化，活性材料损失等问题，导致容量快速衰减，循环稳定性较差。

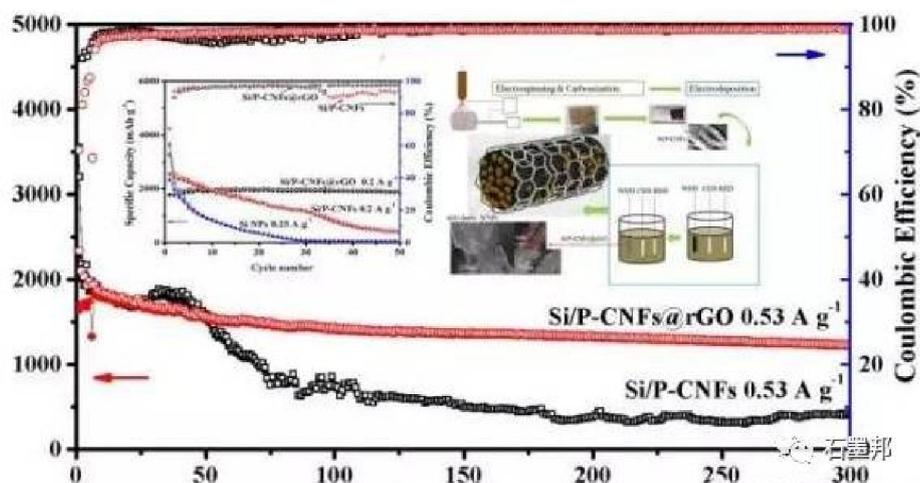
国内外对于硅负极材料的研究主要体现在解决硅的体积膨胀问题，包括对硅进行纳米化、使用无定型硅以及采用硅与导电性能良好的材料复合。二维平面结构的石墨烯具备比表面积大、导电性能和机械性能优异，以及包覆能力强等优点，可应用于锂离子电池电极材料中。

石墨烯材料直接做负极存在有一些问题，包括：石墨烯材料直接作为电池负极仍然存在一些缺点，包括：

1)因其比表面积大和具有丰富的官能团，在首次充放电过程中因形成 SEI 膜所消耗的电解液相对较多，副反应较多；

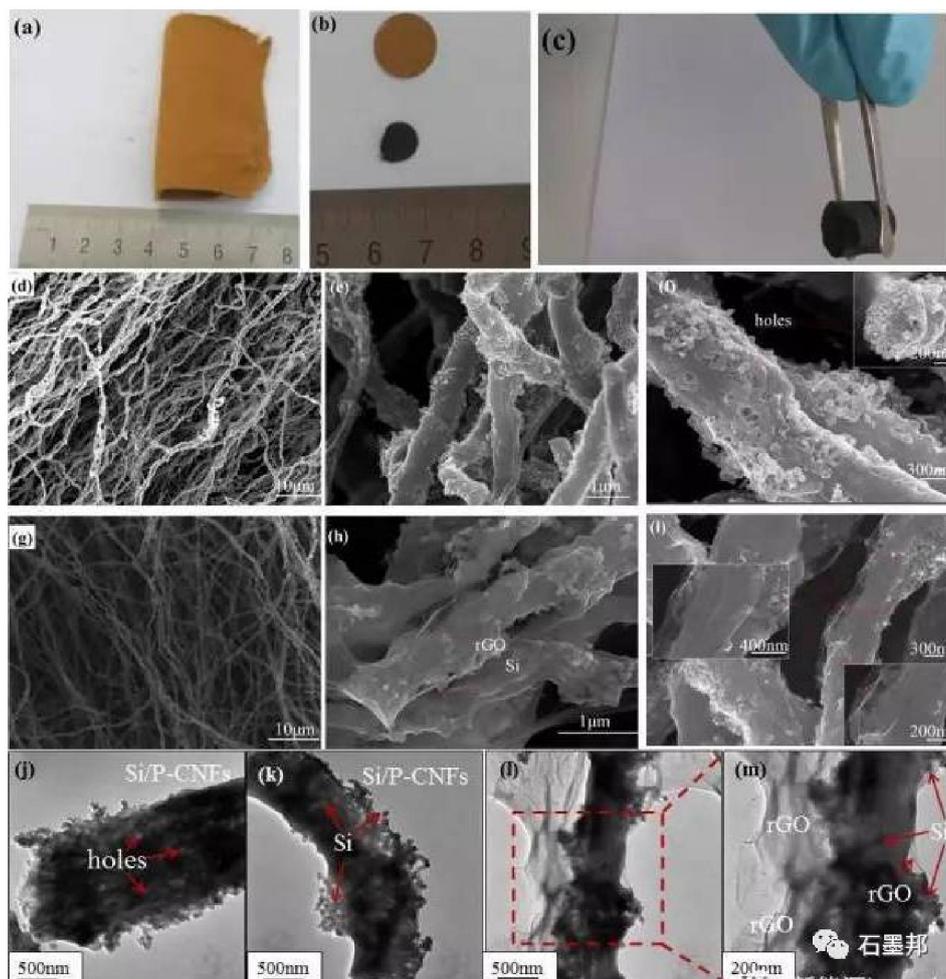
2)石墨烯表面大量的含氧基团在充放电过程中分解或与  $\text{Li}^+$  发生不可逆副反应，造成电池容量的衰减等问题。

因此，课题组通过将石墨烯与纳米硅材料结合以构建石墨烯包覆结构，制备同时具有高容量和高循环稳定性的负极材料。



课题组硕士生吴长青从包覆石墨烯的角度出发，通过静电纺丝随后退火形成制备硅/碳多孔复合纳米纤维，接着进行一步简单易行的电沉积方法对其包覆均匀的石墨烯 (rGO) 薄膜，制备出高性能石墨烯包覆硅/多孔碳纤维负极材料。

多孔结构有助于缓解充放电过程中硅的体积膨胀，包覆的 rGO 膜可作为电子导通层以及作为纤维表面处硅体积膨胀的缓冲及保护层。目前循环性能已接近 500 次，远超过目前发表的大多数学术论文中给出的几十到一、两百次的水平，向实际工程应用跨进了一大步。



光学图片、SEM 图像及 TEM 图像

Si/P-CNFs@rGO 电极材料具有优异的电化学性能：在  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下，循环 50 次可逆容量可达  $1851.3 \text{ mAh g}^{-1}$ ，库伦效率为 97.5%。在  $0.53 \text{ A g}^{-1}$  的高倍率下，循环 300 次，可逆容量可达  $1217.8 \text{ mAh g}^{-1}$ ，库伦效率可达 99%。更为重要的是在高达  $4 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下，放电容量仍然可以达到  $421.5 \text{ mAh g}^{-1}$ 。

此外，郭航教授领导的 MEMS 与微能源课题组近十年来坚持常规能源与微能源研究相结合，从高性能薄膜锂离子电池极性材料、全电池体系设计、微纳加工技术与封装等方面着手，解决难题。

在全固态微型薄膜锂离子电池的研究取得一系列最新进展，其中，采用  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  作为负极薄膜材料的全固态微型薄膜锂离子电池的论文发表在 ACS Applied Materials and Interfaces (DOI: 10.1021/acsami.6b10730)，硅衬底薄膜与固态电解质 LIPON 薄膜的界面研

究发表在 *Journal of Power Sources* (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.012), 采用 CVD 石墨烯的全固态微型薄膜锂离子电池的论文发表在 *Sensors and Actuators A: Physical* (DOI: 10.1016/j.sna.2016.10.029) 等国际高水平杂志上, 受到了有关部门与业界的高度重视与关注。

在锂硫电池方向也取得最新突破, 石墨烯包覆的充硫多孔纳米纤维纸作为高性能正极材料的论文已被 *Nanoscale* 接收 (DOI:10.1039/C7NR02423A)。目前全组正协作努力, 积极创新, 力争在新型锂离子电池材料与新型全电池的研究与应用方面都能取得更大进步与突破。

来源: 新能源 Leander 石墨邦编辑整理

## SiO 微粒上垂直的石墨烯保护伞

来源: 能源学人 发布时间: 2017-06-04

众所周知, 硅基负极容量快速衰减的主要原因是充放电过程中颗粒粉碎而导致的活性材料失去电接触, 还有由于体积变化大而在循环时颗粒之间的相互隔离。最近有研究提出石墨烯由于其优异的电子导电性和机械灵活性从而可以显著提高 Si 基材料的电化学性能。近期, 北京大学等多个研究单位共同提出, 在 SiO 微粒上垂直生长石墨烯, 以此作为理想的稳定剂。这种垂直封装的石墨烯不仅可以增强 SiO 颗粒间的导电性, 而且还能保证重复循环之后颗粒之间相互连接, 表现出了极好的电化学性能。该成果于 2017 年发表在 *NANO LETTERS* (IF=13.779) 上。

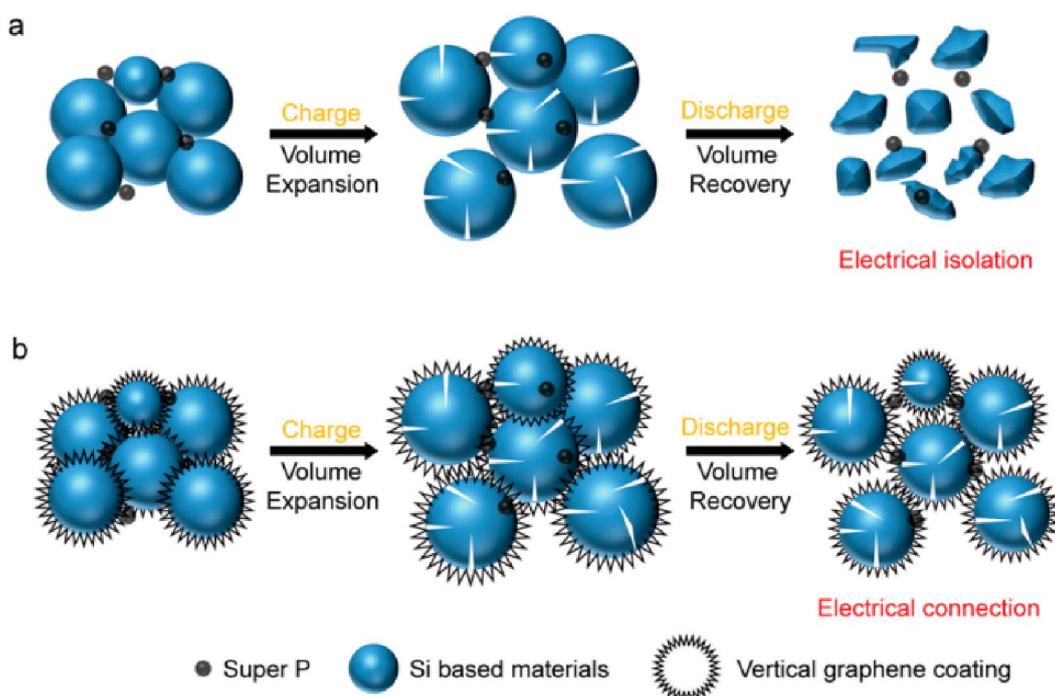


图 1. (a) 在电池循环期间, 由于体积的膨胀和收缩, 在硅基电极中形成电隔离。

(b) 垂直石墨烯封装可以在电池循环期间通过互连的垂直石墨烯纳米片提供 SiO 颗粒之间稳定的电连接。

作者通过 CVD 法在商业 SiO 微粒上直接长出垂直的石墨烯纳米片，在锂化期间通过互连的垂直石墨烯封装提供稳定的导电网络，从而显着提高负载 SiO 负极的循环稳定性。垂直石墨烯封装的 SiO(d-SiO@vG)负极极片负载面密度为  $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$  (活性物质) 时，表现出  $1600\text{mAh}/\text{g}$  的高容量，并且 100 次循环后的容量保持率高达 93%。此外，作者将 5wt% 的 d-SiO@vG 作为添加剂加入到石墨负极中，把传统石墨/NCA18650 电池的能量密度提高了约 15%。

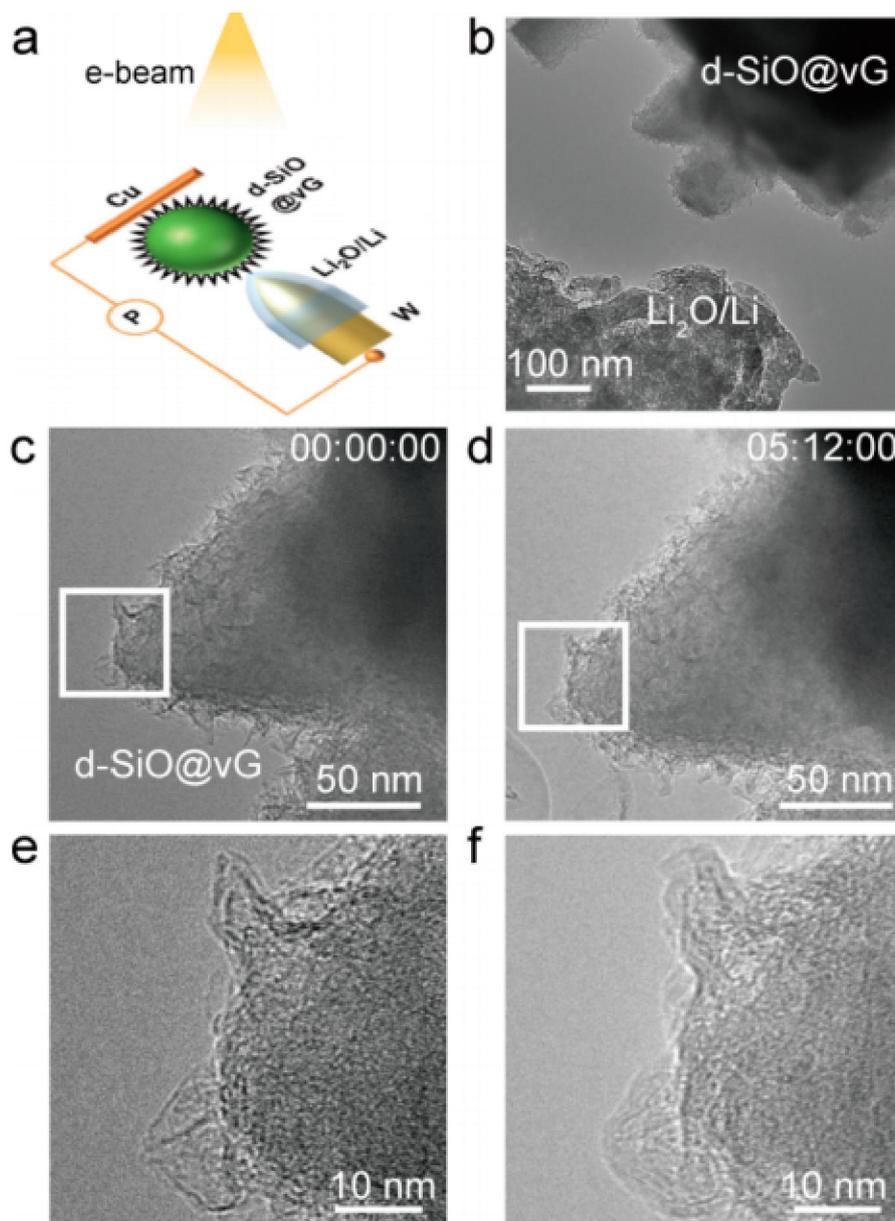


图 2. 锂离子电池中 d-SiO@vG 颗粒的原位 TEM 观察。(a, b) 用于原位锂化的纳米级电化学电池的示意图和 TEM 图像。(c, d) 锂化前 (c) 后 (d) 的 d-SiO@vG 颗粒。(e, f) c 和 d 中标记区域的表面石墨烯涂层的形貌。

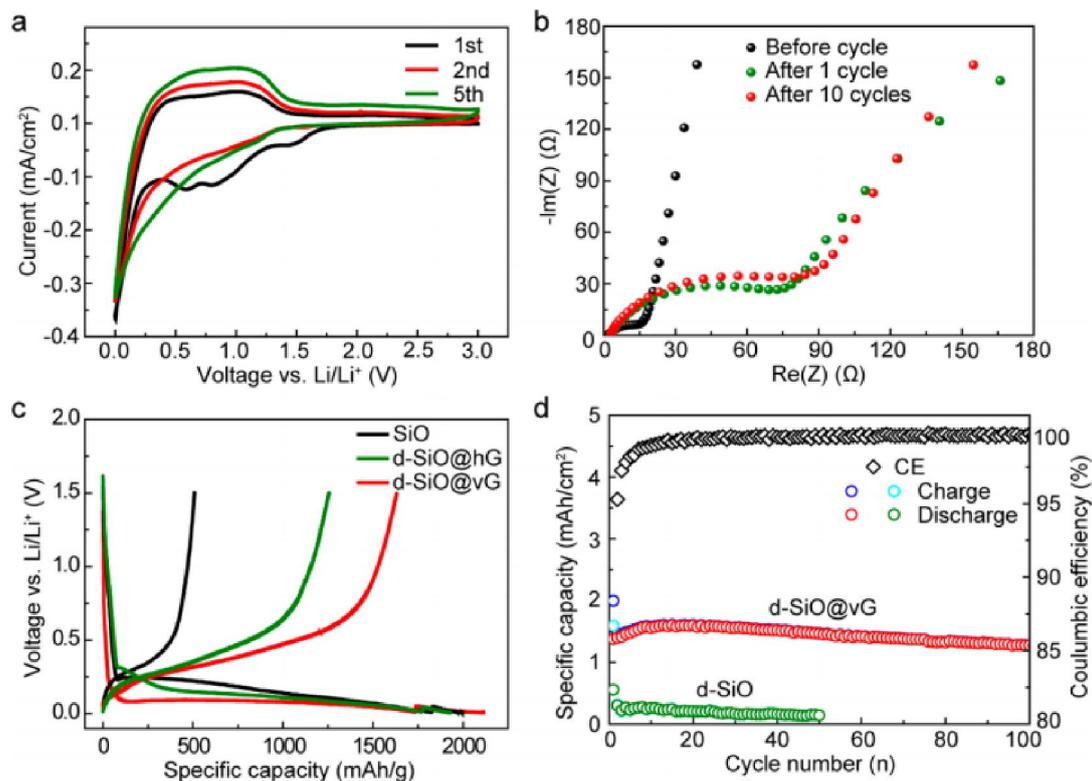


图 3. (a) 第一、二和五周期的 d-SiO@vG 电极的代表性 CV 曲线。扫描速率：0.05 mV/s。

(b) 循环前后的 d-SiO@vG 电极的 EIS 曲线。(c) 电流密度为 160mA/g 的充放电曲线。

(d) d-Si 和 d-SiO@vG 电极的比容量和循环效率，电流密度为 320mA/g。

作者使用简便的 CVD 方法实现了商业 SiO 微粒上的垂直石墨烯封装，表现出了极好的电化学性能，主要是因为：

- 在活性材料和周围导电材料之间构建稳定的电接触
- 使锂离子易于流入活性物质
- 缓冲硅基材料体积变化带来的影响，从而形成稳定的硅基负极。

作者通过引入 5wt% 的 d-SiO@vG 作为负极添加剂，提高了石墨/NCA18650 电池的能量密度。这不仅从材料配置工程的角度提出了解决锂离子电池容量衰退的新解决方案，而且也为硅基负极商业化迈出了重要的一步。

Liurong Shi, Chunlei Pang, Shulin Chen, Mingzhan Wang, Kexin Wang, Zhenjun Tan, Peng Gao, Jianguo Ren, Youyuan Huang, Hailin Peng, and Zhongfan Liu; Vertical Graphene Growth on SiO Microparticles for Stable Lithium Ion Battery Anodes; NANO LETTERS (2017); DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00906

## 【硅基负极最新文献资讯】

## The structural and electrochemical study on the blended anode with graphite and silicon carbon nano composite in Li ion battery

英文题目	The structural and electrochemical study on the blended anode with graphite and silicon carbon nano composite in Li ion battery.
发表期刊	Accepted Manuscript, Electrochimica Acta
发表单位	1. Materials R&D Center, Samsung SDI Co. Ltd. 2. Automotive & ESS Business, Samsung SDI Co. Ltd.
亮点	➤ 通过原位 XRD 和非原位固态 NMR 分析了解 Li <sup>+</sup> 的转移特性
摘要	The in-situ XRD and ex-situ solid state NMR analysis are performed as well as electrochemical measurements to understand transfer properties of Li ion. Capacities of blended anode increased with increasing silicon carbon nano composite content and voltage profiles are differentiated with each other. In-situ XRD experiments reveal that structural changes of graphite are retarded as silicon carbon nano composite contents increased. <sup>7</sup> Li NMR spectra are measured for blended anodes with different state of discharging and as a result, silicon is discharged prior to graphite at the initial stage of discharging. Moreover, asymmetric behaviors of structural changes between discharging and charging process are explained by comparison with <sup>7</sup> Li NMR spectra of anodes at 20% of state of discharge during discharging and charging. Capacity fade of blended anode is investigated with NMR measurement on the different state of health and it is found that portions of graphite and silicon's faded capacities are differently evolved during calendar life and degraded.

## High-rate and long-cycle silicon/porous nitrogen-doped carbon anode via a low-cost facile pre-template-coating approach for Li-ion batteries

英文题目	High-rate and long-cycle silicon/porous nitrogen-doped carbon anode via a low-cost facile pre-template-coating approach for Li-ion batteries.
发表期刊	Electrochimica Acta 245 (2017) 14-24
发表单位	1.中南大学, 粉末冶金国家重点实验室      2.中南大学, 化学化工学院 3.中南大学, 粉末冶金研究院                4. 俄勒冈州立大学, 化学系 5. 西北大学, 材料科学与工程系,
亮点	➤ 通过预模板涂覆和化学酸刻蚀的方法合成了具有独特芯-多孔壳结构的硅/多孔氮掺杂碳复合材料
摘要	Exploring low-cost, facile, and scalable fabrication procedure for silicon/carbon composite with excellent electrochemical performance is urgently required to promote the practical application of high-capacity silicon material for Li-ion battery anodes. Using commercial cost-effective AlSi alloy nanopowder as the silicon source, here we present a facile approach via pre-template-coating and chemical acid etching methods for synthesizing silicon/porous nitrogen-doped carbon composite with a unique core-porous shell structure. At the pre-template-coating stage, the AlSi alloy nanopowder is initially coated by carbon via the solution deposition and carbonization of PVP. The Al template is subsequently removed by acid etching, affording silicon nanoparticles wrapped by the highly conductive nitrogen-doped carbon. The escape of hydrogen gas during acid etching leads to the nitrogen-doped carbon shell with a microporous structure. The silicon/porous nitrogen-doped carbon composite with 88% Si delivers a high reversible capacity of 1730mAh g <sup>-1</sup> (based on the total mass of the composite) after 100 cycles at a current density of 1000mA g <sup>-1</sup> with a coulombic efficiency of approximately 100%. Moreover, the rate capability is significantly improved. With the increase in the current density from 200 to 500, 1000, 2000 and 3000mA g <sup>-1</sup> , high capacity retention values of 99.7, 97.5, 93.7 and 91.5%, respectively, are obtained. A long cycle life at a high rate is also achieved, with a notable capacity of 665mAh g <sup>-1</sup> after 600 cycles at a high current density of 5000mA g <sup>-1</sup> . The low-cost, facile, and scalable synthesis of the approach silicon/ porous nitrogen-doped carbon composite with exceptional electrochemical performance from a commercial AlSi alloy powder makes it extremely promising as a practical anode material for high-energy Li-ion batteries.

## Silicon anode protected by nitrogen-doped porous carbon shell for high-performance lithium-ion batteries

英文题目	Silicon anode protected by nitrogen-doped porous carbon shell for high-performance lithium-ion batteries.
发表期刊	Accepted Manuscript, Nanoscale, 2017, DOI: 10.1039/C7NR01545C
发表单位	1.上海交通大学, 化学化工学院, 电化学与能源技术研究所 2.上海交通大学, 化学化工学院, “电气绝缘与热老化”上海市重点实验室 3.德累斯顿工业大学, 电子技术推动研究中心(cfaed) &化学与食品化学系
亮点	➤ 通过原位三聚制备了核壳结构的 Si/氮掺杂多孔碳 (Si@NPC) 球
摘要	<p>Silicon (Si) anodes, which are among the most promising candidates for high-energy lithium-ion batteries (LIBs), have attracted considerable attention from both academic and industrial communities. However, Si anodes usually suffer from inherently low conductivity and extremely large volume change during the lithiation and delithiation processes, and consequently exhibit an inferior rate capability and poor cycle life. In this paper, we report new porous polymer-derived carbon coated Si nanoparticles (NPs) as the next generation of anodes for LIBs to overcome these serious problems. Specifically, a porous covalent triazine framework (CTF) polymer shell was synthesized through in situ trimerization of p-benzenedinitrile in molten ZnCl<sub>2</sub>. Then, core-shell structured Si/nitrogen-doped porous carbon (Si@NPC) spheres were easily produced after high-temperature annealing. As an anode for LIBs, Si@NPC delivers a high capacity of 1390 mAh g<sup>-1</sup> at 0.5A g<sup>-1</sup>, stable cycle performance (107% capacity retention at 1A g<sup>-1</sup> for 200 cycles), and excellent rate capability of up to approximately 420mAh g<sup>-1</sup> at 16A g<sup>-1</sup>. Such exciting performance can be attributed to the ultra- stable, highly conductive, N-doped, and porous carbon shell. This work not only offers a new solution to the large volume change of Si-based anodes, but enables the synthesis of porous polymer-based core-shell structures for energy storage and conversion.</p>

## A bio-inspired nanofibrous silicon/carbon composite as an anode material for lithium-ion batteries

英文题目	A bio-inspired nanofibrous silicon/carbon composite as an anode material for lithium-ion batteries.
发表期刊	Accepted Manuscript, New J. Chem., 2017, 00, 1-14
发表单位	1.浙江大学，化学系
亮点	➤ 使用天然纤维素物质（例如普通实验室滤纸）作为支架和碳源，制备了纳米纤维 Si/C 复合材料
摘要	A bio-inspired nanofibrous silicon/carbon composite composed of thin silicon layer consisting of fine silicon nanocrystallites conformally coated on carbon nanofibers was prepared by employing natural cellulose substance (e.g. ordinary laboratory filter paper) as both scaffold and carbon source. The current synthetic method results in much more uniform and complete silicon coating on the carbon nanofibers. And the thickness of the silicon layer in the composite can be facilely controlled. When used as an anode material for lithium-ion batteries, the composite showed improved electrochemical performances due to the three-dimensional porous network structure of the carbon fiber scaffold and the thin silicon layer. For such a silicon/carbon composite with 25.7 wt% of silicon content and silicon layer with the thickness of ca. 40 nm, it exhibited a good cycling stability with a specific capacity of 750.6mAh g <sup>-1</sup> after 150 charge/discharge cycles at a current density of 100mA g <sup>-1</sup> . Further coating of an additional carbon layer or depositing silver nanoparticles onto the surfaces of the silicon/carbon nanofibers resulted in much more improved electrochemical performances, and specific capacities of 775.3 and 1018.7mAh g <sup>-1</sup> were delivered by the corresponding composites resulted after 150cycles at 100mA g <sup>-1</sup> , respectively.

## 【锂电行业政策】

## 工信部公示《重点新材料首批次应用示范指导目录（2017年版）》

为贯彻落实《新材料产业发展指南》，工业和信息化部、财政部和保监会拟建立重点新材料首批次应用保险补偿机制并开展试点工作。为此，组织编制了《重点新材料首批次应用示范指导目录（2017年版）》。

此次公告中的新材料涉及到了新能源汽车、燃料电池、正负极材料、石墨烯等（主要集中在最后）。涉及到的材料如下：

序号	材料名称	性能要求	应用领域
1	高性能锂电池隔膜	厚度 5~20 $\mu\text{m}$ ；孔径 0.03~0.2 $\mu\text{m}$ ；孔隙率 30~50%；透气率（Gurley 值）100~400s/100ml。	新能源
2	氮化铝陶瓷粉体及基板	粉体：碳含量 $\leq$ 300ppm，氧含量 $\leq$ 0.75%，粒度分布 D10 $\leq$ 0.65 $\mu\text{m}$ ，D50 $\leq$ 1.30 $\mu\text{m}$ ，D90 $\leq$ 3.20 $\mu\text{m}$ ；比面积 $\geq$ 2.8m <sup>2</sup> /g。基板：密度 $\geq$ 3.30g/cm <sup>3</sup> 、热导率（20 $^{\circ}\text{C}$ ） $\geq$ 180W/m $\cdot$ K、抗折强度 $\geq$ 380MPa、线膨胀系数（RT~500 $^{\circ}\text{C}$ ）4.6~4.8 $\times$ 10 <sup>-6</sup> / $^{\circ}\text{C}$ 、表面粗糙度 $\leq$ 0.3 $\mu\text{m}$ 。	高铁、新型显示、新能源汽车、光通讯和智能电网
3	高纯石墨	固定碳含量 C $\geq$ 99.999%。	航空航天、新能源汽车
4	高性能钕铁硼永磁体	晶界扩散 Dy/Tb 等系列、52SH 档产品，综合重稀土含量（1Tb=2Dy） $<$ 1wt%；45UH 档产品，综合重稀土含量 $<$ 4wt%；44EH 档产品，综合重稀土含量 $<$ 8.5wt%；BH+Hcj $>$ 75，产品性能达到国际先进水平；高性能辐射和多极磁环磁性能：剩磁 Br $\geq$ 13.7kGs，内禀矫顽力 Hcj $\geq$ 12kOe，最大磁能积（BH）max $\geq$ 45MGOe，高矫顽力辐射和多极磁环磁性能：剩磁 Br $\geq$ 12kGs，内禀矫顽力 Hcj $\geq$ 25kOe，最大磁能积（BH）max $\geq$ 35MGOe；多极各向异性磁环：内径外径比：0.1~0.9，峰值 $>$ 6000Gs；高低温退磁：-20 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 小时然后升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 小时，10 次循环，产品磁性能不可逆损失 $<$ 5%；磁环最大高度 $>$ 50mm；极点磁密不均匀度 $\leq$ 3%；耐蚀性：HAST 实验，在温度 130 $^{\circ}\text{C}$ ，压力 0.26MPa，湿度 95%，240h 失重 $<$ 1mg/cm <sup>2</sup> 。	新能源汽车、高铁、机器人、消费电子
5	AB 型稀土储氢合金	AB <sub>5</sub> 型稀土储氢合金常温下可逆容量 $>$ 1.5wt%；Mg 基含稀土合金最大储氢量 $>$ 6wt%，寿命 $>$ 2500 次；A <sub>2</sub> B <sub>7</sub> 型储氢合金初始容量 $>$ 390mAh/g、循环 100 次容量保持率为 90%以上、温区宽度-20~50 $^{\circ}\text{C}$ 。	新能源
6	稀土化合物	高纯稀土化合物：绝对纯度 $>$ 99.995%，相对纯度 $>$ 99.999%；超高纯稀土氧化物：稀土纯度 $>$ 99.9995%，CaO $<$ 2ppm，Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $<$ 1ppm，SiO <sub>2</sub> $<$ 2ppm；超高纯稀土卤化物纯度 $\geq$ 99.99%，水、氧含量 $<$ 50ppm；高纯稀土氟化物镀膜材料：绝对纯度 $>$ 99.99%，相对纯度 $>$ 99.995%，	功能晶体、集成电路、红外探测、燃料电池、

## 【锂电行业政策】

		氧含量<100ppm；高纯氧化钽：绝对纯度>99.99%，粒度 D50=0.6~1.4 $\mu$ m；超细粉体稀土氧化物：相对纯度>99.99%，粒径 D50=30-100nm，分散度（D90-D10）/（2D50）=0.5~1。	陶瓷电容器
7	镍钴锰酸锂三元材料	比容量>20170mAh/g（0.5C）；循环寿命>1000 圈（80%）。	新能源
8	负极材料（硅碳负极材料）	低比容量（<600mAh/g）：压实密度>1.5，循环寿命>300 圈（80%，1C）；高比容量（>600mAh/g）：压实密度>1.3，循环寿命>100 圈（80%，0.5C）。	新能源
9	燃料电池膜电极	膜电极铂用量 $\leq$ 0.125g/kW；功率密度 $\geq$ 1.4W/cm <sup>2</sup> ；耐久性 $\geq$ 10000h。	汽车、潜艇
10	燃料电池用金属双极板	接触电阻（@1.5MPa）<3m $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> ；电导率>100s/cm；腐蚀电流<0.3 $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ；厚度公差 $\pm$ 15 $\mu$ m。	汽车
11	高纯晶体六氟磷酸锂材料	纯度 $\geq$ 99.9%，酸含量 $\leq$ 20ppm，水份 $\leq$ 10ppm，DMC 不溶物 $\leq$ 200ppm，硫酸盐（以 SO <sub>4</sub> 计） $\leq$ 5ppm，氯化物（以 Cl 计） $\leq$ 2ppm，Fe、K、Na、Ca、Mg、Ni、Pb、Cr、Cu 离子 $\leq$ 1ppm。	新能源
12	石墨烯薄膜	可见光区平均透过率优于 85%，面电阻值<10 欧姆，面电阻稳定且分布均匀；具有弯曲性能，在 ITO 膜失效的情况下，可以承受超过 10000 次的循环弯曲实验。	微电子、新能源



**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