

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1月第一期

动力锂电池  
工程实验室

Advanced Li-ion Battery  
Engineering Lab

编著者：裴晓英，夏永高，刘兆平



# 目录

【宏观经济观察】 .....	1
2016 年中国锂电池负极材料市场现状分析及发展趋势预测 .....	1
2017 年最热门八大锂电新材料.....	9
【社会视角】 .....	13
从董明珠入股银隆谈起：负极材料行业马太效应凸显硅碳负极冲击石墨主流地位 .....	13
凯金新能源募资 2.6 亿深耕锂电池负极材料领域.....	15
中国宝安拟 52 亿元投建高性能锂离子电池项目 .....	16
中国硅基负极材料上演竞逐战产业化进展如何？ .....	17
分析  浅谈硅碳复合负极材料.....	18
【硅基负极生产厂商】 .....	20
欧美硅基负极厂商.....	21
日本硅基负极厂商.....	21
中国硅基负极厂商.....	22
【硅基负极最新进展】 .....	23
西安交大研发出高库伦效率的硅负极锂电池.....	23
稳定的锂金属负极：通过纳米孔道限制锂离子均匀分布 .....	24
浙江大学研发新型高性能 3D 多孔硅负极材料 .....	27
【硅基负极最新文献资讯】 .....	31
A well-defined silicon nanocone-carbon structure for demonstrating exclusive influences of carbon coating on silicon anode of lithium-ion batteries.....	31
Sub-micron silicon/pyrolyzed carbon@natural graphite self-assembly composite anode material for lithium-ion batteries .....	32
High-performance ball-milled SiO <sub>x</sub> anodes for lithium ion batteries.....	33
5L-scale magnesio-milling reduction of nanostructured SiO <sub>2</sub> for high capacity silicon anodes in lithium-ion batteries.....	34
【锂电行业政策】 .....	35

2016 年绿色制造系统集成锂电相关项目介绍.....	35
工信部公示第一批符合《锂离子电池行业规范条件》企业名单 .....	35
国务院发布关于印发《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》的通知 .....	36

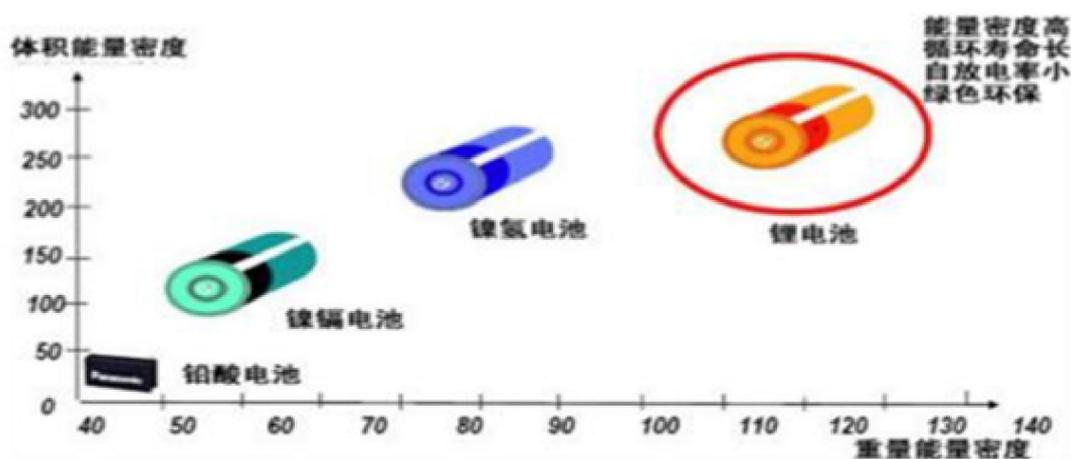
## 【宏观经济观察】

## 2016 年中国锂电池负极材料市场现状分析及发展趋势预测

来源：中国产业信息 发布时间：2016 年 10 月 14 日

电池按工作性质可以分为一次电池和二次电池。一次电池是不可循环使用的电池，如碱锰电池、锌锰电池等；二次电池则可以多次充放电、循环使用，如先后实现商业化应用的铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池和锂电池。与其他电池相比，锂电池具有高能量密度、高电压、寿命长、无记忆效应等优点。正是由于锂电池具有较高的能量密度，同时对环境具有较低的污染性，使用于新能源汽车，能使产品兼具其续航能力与环境友好性，因此相对其他种类电池，锂电池是较为理想的新能源电池。

### 锂电池的优越性

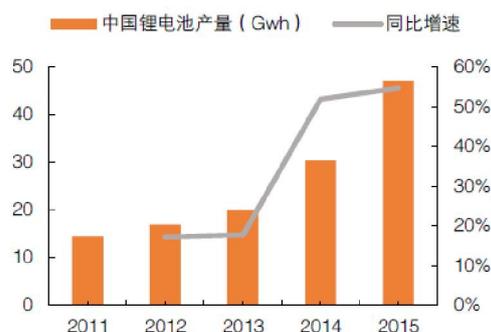


自 1991 年全球第一只商业化锂离子电池由日本索尼推向市场以来，锂离子电池产业发展已走到第 25 个年头。经过 20 多年的发展，锂离子电池市场规模从无到有，先后超越镍镉电池、镍氢电池等其他二次电池而发展成为仅次于铅酸电池的第二大二次电池产品。根据数据统计，从 2011 年至 2015 年间，全球锂离子电池市场规模从 46.63Gwh 快速发展到 100.75Gwh，年均复合增长率高达 21.24%；从 2011 年至 2015 年间，国内锂电池市场规模从 14.51Gwh 快速发展到 47.13Gwh，年均复合增长率高达 34.25%。

2011~2015 年全球锂电池产量快速增长



2011~2015 年中国锂电池产量快速增长



近年来由于新能源汽车的快速发展，对动力锂电池需求飞速提升，全球动力电池在锂电池产量中的占比由 2014 年的 14%快速提升到 2015 年的 28%；而中国动力电池在锂电池产量中的占比也由 2014 年的 19%快速提升到 2015 年的 36%。

全球锂电池动力电池占比快速提高

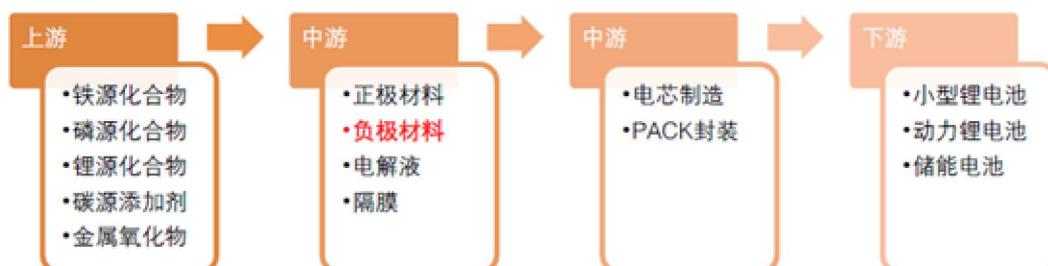


中国锂电池动力电池占比快速提高



锂离子电池产业可以分为上游的矿产资源、中游的原材料、产品制造与组装、下游的应用三大范畴。在产业链的环节中，锂电池隔膜制造环节的毛利率是最高的。负极材料技术是最成熟的，其中石墨系负极材料仍是主流。

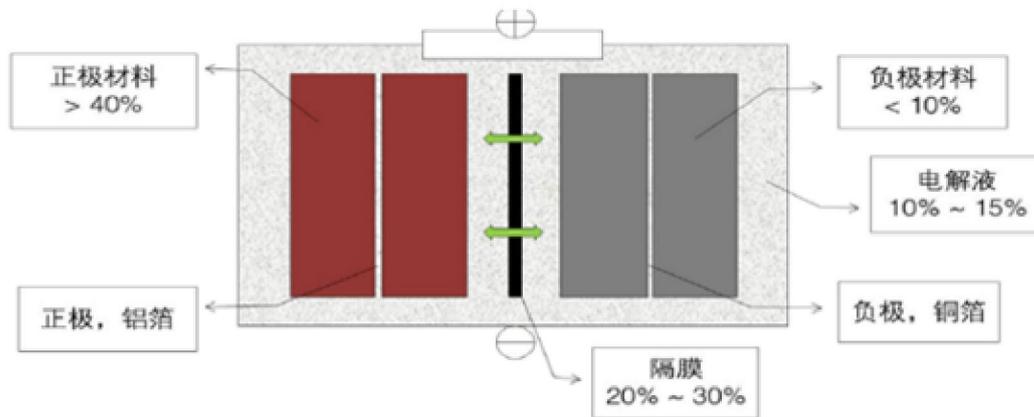
### 锂电池产业链图示



锂离子电池主要有正极材料、负极材料、电解液和电池隔膜 4 部分组成。负极材料主要

影响锂电池的首次效率、循环性能等，负极材料的性能也直接影响锂电池的性能，负极材料占锂电池总成本为 5~15%左右。负极材料种类上，包括碳系负极、非碳性负极。

### 锂电池的成本极成



从技术角度来看，未来锂离子电池负极材料将会呈现出多样性的特点。随着技术的进步，目前的锂离子电池负极材料已经从单一的人造石墨发展到了天然石墨、中间相碳微球、人造石墨为主，软碳/硬碳、无定形碳、钛酸锂、硅碳合金等多种负极材料共存的局面。

### 负极材料包括碳系与非碳系负极材料



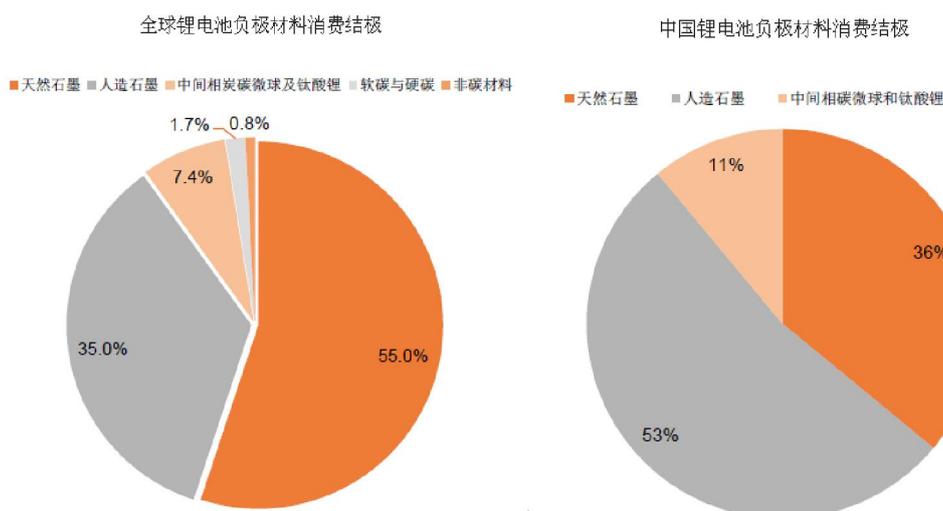
天然石墨负极材料技术有了较大的进步，其可逆容量已达 360mAh/g 以上，并在消费型锂离子电池中获得了广泛的应用。预计在未来的小型电池中，高容量电池仍将以天然石墨为主。人造石墨负极材料当前的应用非常广泛，其优点是长寿命，较低的极片反弹，而缺点是容量相对较低。目前在人造石墨方面的技术改进使得人造石墨也可以发挥 350mAh/g 的可逆

容量。将人造石墨与天然石墨复合作为锂离子电池负极材料也已被许多电池厂家所认可。软/硬碳、无定形碳、钛酸锂、金属合金、硅碳合金等新型负极材料目前已经处于试用阶段，可能在未来几年里会逐步产业化。新型的负极材料虽然有其特殊的优势，但其技术仍然不成熟。

### 几种锂电池负极材料性能对比

负极材料	负极材料细分	比容量 (mAh/g)	首次效率	循环寿命/次	安全性	快充特征
碳系负极	天然石墨	340~370	90%	1000	一般	一般
	人造石墨	310~360	93%	1000	一般	一般
	中间相炭微球	300~340	94%	1000	一般	一般
钛酸锂	石墨烯	400~600	30%	10	一般	差
	钛酸锂	165~170	99%	30000	最高	最好
合金系负极	硅	800	60%	200	差	差
	锡	600	60%	200	差	差

现阶段，石墨材料是负极材料的主流，未来石墨烯、钛酸锂、硅碳复合材料具有良好发展前景。从 2015 年全球锂电池负极材料消费结构来看，天然石墨、人造石墨、中间相炭微球及钛酸锂、软碳与硬碳、非碳材料占比分别为 55.0%、35.0%、7.4%、1.7%、0.8%，中国锂电池负极材料消费结构来看，天然石墨、人造石墨、中间相炭微球和钛酸锂占比分别为 36%、53%、11%。



锂离子电池的下游应用市场分为 3C 电池市场、电动交通工具、工业&储能这三大块（注：将手机、平板电脑、笔记本电脑、数码相机、MP3/4 等以及为此充电的便携式移动电源归类为 3C 电池市场，将电动汽车、低速电动汽车、电动三轮车、电动自行车、电动轮椅、电动滑板车、电动独轮车等归类为电动交通工具市场，将移动通信基站电源、电动铲车/叉车、家庭储能、电网储能以及其他 UPS 电源市场归类为工业&储能市场）。

我国 3C 消费品领域中，手机与微型计算机占据了绝大部分市场，因此在此我们主要讨论近年来手机与微型计算机的市场情况。从下面的图表可见，在经历了 2009~2010 年智能手机的爆发式增长后，国内手机产量基本保持在 10% 以上的年均增速平稳增长；且由于 2009 年智能手机带动平板电脑等便携设备的发展，微型计算机产量也在经历 2010 年前后的爆发后回落。不过总体来说 3C 电子市场近几年保持了相对平稳的增长，并可以预期其未来继续保持低增速的发展态势。

2011~2015 年全球 3C 电池需求相对锂电池总需求，以较低的增速增长，可以预见 2016~2020 年可以保持低速增长的趋势。3C 电池需求量虽然增速逐年降低，但是可见其绝对量仍然逐年增加，所以可以断定，3C 电池市场在未来可以以低增速稳定增长。理由如下：第一，相比功能机时代，如今智能手机更新换代加快；第二，如无人机、智能手环等新型的 3C 消费品不断增加；第三，随着智能手机等 3C 消费品的功能日趋繁复，屏幕尺寸日趋增大，对电池的续航能力的要求也相应提高。

国内主要 3C 产品产量及增速（万部）

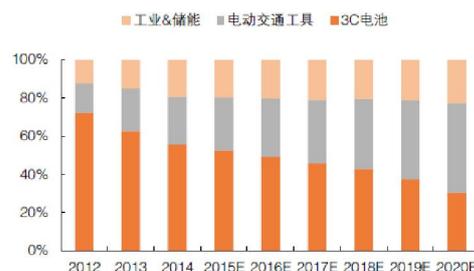


全球消费类电子产品市场对锂离子电池的需求占比从 2011 年至 2015 年呈现出明显的下滑势头——由 2011 年的 80% 以上快速降低到 2014 年的 55.7%，预计到 2020 年会降低至 30.5%。与此同时，电动交通工具和工业&储能的动力电池市场占比却在快速上升，其中电动交通工具市场主要以电动汽车和电动自行车为代表，工业&储能市场主要以移动通信基站电源市场为代表。锂离子电池的需求重心正处于由 3C 电池市场的小电池市场向电动交通工具和工业&储能的动力电池市场转移的发展阶段。

近年全球锂电池市场需求及预测(万kWh)



近年全球锂电池市场需求份额变化及预测

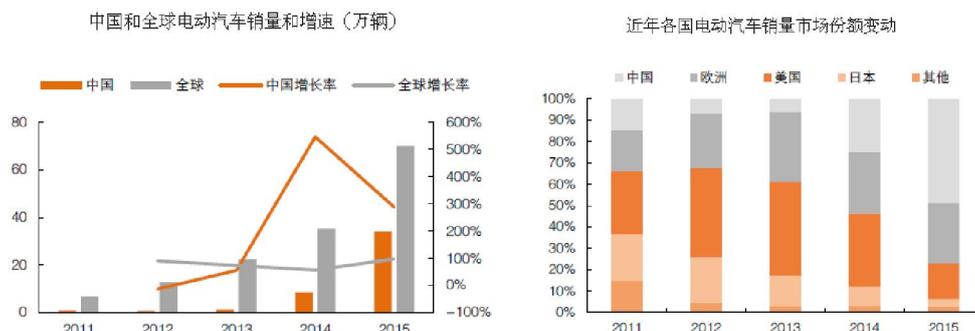


我国微型计算机增速（笔记本+平板电脑）在 2015 年产量已经出现负增长，不过总体需求依然平稳，我们假设未来几年微型计算机保持 2%的增速平稳增长。我国手机总产量近两年保持 10%以上增速，我们保守估计未来几年智能手机产量以 5%增速平稳增长，而功能手机产量以 10%的速度减产。

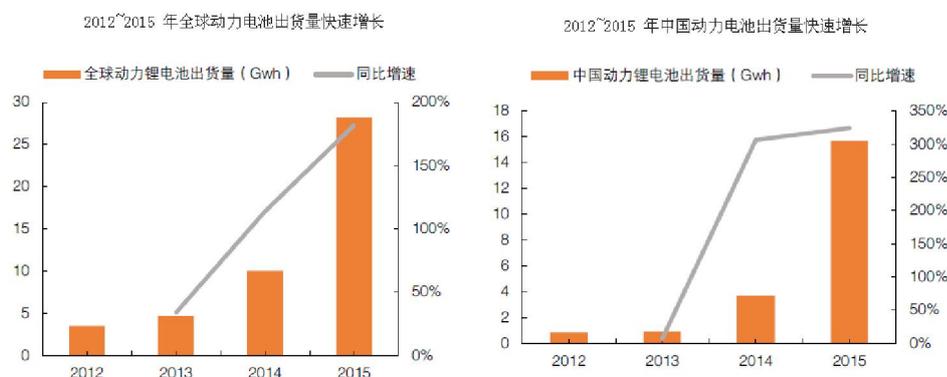
### 中国3C 领域锂电池需求量预测

		2013A	2014A	2015A	2016E	2017E	2018E	2019E	2020E
电脑(亿台)	笔记本	2.73	2.27	2.07	2.11	2.15	2.19	2.24	2.28
	平板电脑	0.98	1.15	1.04	1.06	1.09	1.11	1.13	1.15
手机(亿部)	智能手机	9.56	11.39	13.99	14.69	15.42	16.20	17.00	17.86
	功能手机	5.00	4.88	4.20	3.78	3.40	3.06	2.76	2.48
单位电池平均容量(Wh)	笔记本	50	50	50	50	50	50	50	50
	平板电脑	40	40	40	40	40	40	40	40
	智能手机	10	10	11	12	13	14	15	16
	功能手机	5	5	5	5	6	6	6	6
电池容量共计(万kWh)	笔记本	1363.9	1136.4	1033.1	1053.8	1074.9	1096.4	1118.3	1140.7
	平板电脑	393.4	459.4	417.6	426.0	434.5	443.2	452.1	461.1
	手机	1206.0	1383.0	1748.9	1951.7	2209.2	2451.0	2716.1	3005.6
	合计	2963.3	2978.8	3199.7	3431.5	3718.6	3990.6	4286.4	4607.4

为了应对化石能源危机以及环境保护等共性问题的客观需求，近年来，国务院、发改委、工信部、财政部、科技部等多部委先后出台了 20 余项专门针对新能源汽车的产业扶持政策，激励并引导新能源汽车产业发展，政策内容涉及生产准入、示范推广、财政补贴、税收减免、技术创新、政府采购与征收燃油税等多个方面。在国内政府各项政策的激励下，2014 年中国开启了电动汽车的发展大潮，2014 年中国电动汽车销量增速达到 545.59%，2015 年增速达 288%。虽然近年来世界电动汽车总销量已经保持 90%以上的增速上涨，但是中国电动汽车销量在全球范围内的市场份额却依然大幅度上升，其全球市场份额从 2011 年的 14.7%迅速增长至 2015 年的 48.7%。并且 2015 年全球电动车销量增加的 34.6 万辆汽车中，73.1%来自中国。



近年来，随着新能源汽车市场的快速增长，动力锂电池市场也获得了飞速发展。2015年，全球新能源汽车在美国、中国、日本和欧盟等国家产销量的带动下超过了69万辆，仅中国新能源汽车产量在2015年达到了37.9万辆，同比增长近3.5倍。在此背景下，给整车企业配套的动力电池生产企业出货量大幅度增长。据统计，全球动力锂电池出货量从2012年的3.5Gwh增长至2015年的28.21Gwh，年均复合增长率101.9%；中国2015年动力锂电池出货量15.7Gwh，较2014年增速高达324%。



根据《中国新能源汽车产业发展报告（2016）》蓝皮书，到2020年我国新能源汽车市场规模将达到145万辆，其中私人用新能源汽车（纯电+插电，主要为乘用车）将达到80万辆，公交车、专用车、公务车等合计将达到60万辆。但是由于2015年骗补事件的影响，进入2016年以来，国内新能源汽车的发展就迎来一系列调整，清查骗补、推荐目录瘦身、电池发展路线争议等因素，都让新能源汽车的产销产生了波动。

依据2016年上半年各类新能源车占比以及中国电池网对未来新能源汽车数量的预测，我们在考虑骗补影响的影响后，调整估算出2016~2020年各类新能源汽车数据。我们判断新能源汽车各细分领域产量2016~2018年将保持较高速率增长，2019~2020年增速将趋缓。

## 2016~2020 年中国新能源汽车产量预测 (辆)

	2015A	2016E	2017E	2018E	2019E	2020E
纯电动乘用车	150,528	302,130	515,130	733,028	981,082	1,080,681
纯电动专用车	47,778	52,556	54,132	54,620	54,915	55,004
插电式乘用车	63,755	95,633	129,104	156,216	182,460	191,656
纯电动客车	88,248	79,423	75,452	73,566	72,646	72,192
插电式客车	24,048	21,643	20,561	20,150	19,948	19,849

我们预测随着国内动力电池技术的发展，三元正极材料由目前主流的 NCM111、NCM523 型向能量密度更高的 NCM622、811 型发展，整个新能源汽车的续航里程仍将会有大幅提升，相对应的是平均单车搭载电量将会迅速提升。我们预测到 2020 年纯电动乘用车平均单车容量将达到 58KWh（目前最高可达 85KWh），插电混动乘用车平均单车容量达到 16.9KWh；纯电动专用车平均单车容量提升至 96KWh。且同新能源汽车产量发展情况一样，我们判断单车搭载电量在 2016~2018 年将保持较高速增长，2019~2020 年增速将趋缓。

## 2016~2020 年新能源汽车平均搭载电量预测 (Kwh)

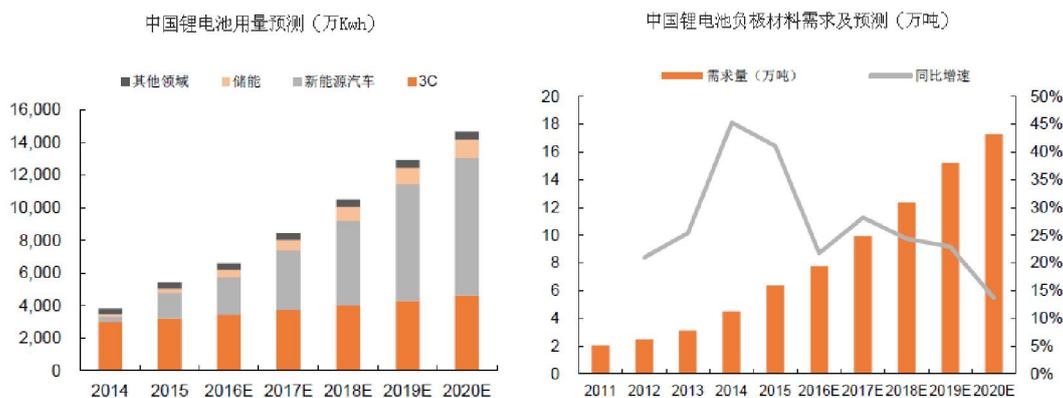
	2015A	2016E	2017E	2018E	2019E	2020E
纯电动乘用车	23.01	33.60	42.88	49.98	54.95	58.23
纯电动专用车	39.63	56.93	71.84	83.13	90.97	96.12
插电式乘用车	14.17	15.26	15.96	16.41	16.68	16.85
纯电动客车	103.68	101.11	103.68	105.26	106.22	106.81
插电式客车	20.47	25.38	29.03	31.54	33.17	34.20

根据每一年新能源汽车子领域的预测产量和子领域对应的平均搭载电量，可以求出本年新能源汽车行业对锂电池的需求量：新能源汽车产量 \* 平均单车搭载电量=新能源汽车对锂电池总需求。预计到 2020 年新能源汽车领域锂电池需求量为 8447 万 Kwh。

## 2016~2020 年新能源汽车锂电池用量预测

	2015A	2016E	2017E	2018E	2019E	2020E
新能源汽车用电量 (万 Kwh)	1590	2318	3646	5212	7146	8447

据预测,2020 年中国锂电池用量将达到 14652.2 万 Kwh, 锂电池材料中负极材料用量为 1.18 千吨/Kwh, 则对应 2020 年锂电池负极材料需求量为 17.29 万吨, 中国 2015~2020 年锂电池负极材料需求年均增速为 22.08%。

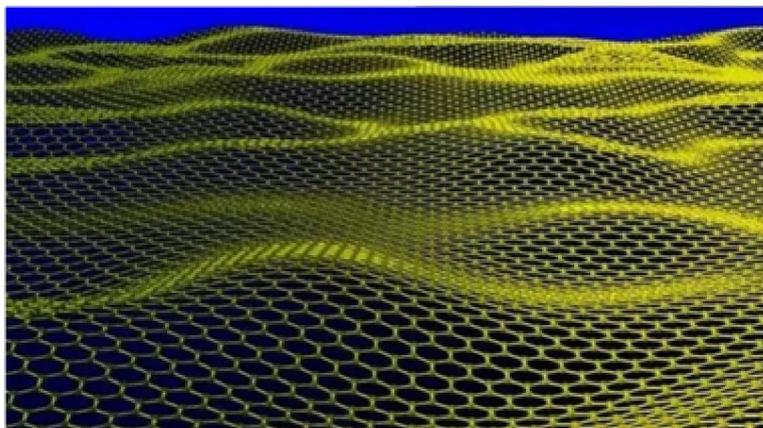


## 2017 年最热门八大锂电新材料

来源：锂电大数据发布 时间：2017-1-11

2017 年锂电产业将持续升温,而最热门的锂电材料又有哪些呢?本文专门为大家盘点了 2017 年最热门锂电新材料,具体如下:

### 1、石墨烯



最近两年,石墨烯相关“产业”在国内也是如火如荼。石墨烯在锂电行业的应用更是备受关注。什么是石墨烯?石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以  $sp^2$  杂化轨道?成六角型呈蜂巢

晶格的平面薄膜,只有一个碳原子厚度的二维材料。石墨烯目前是世上最薄却也是最坚硬的纳米材料,它几乎完全透明只吸收 2.3%的光;导热系数高达  $5300W/m\cdot K$ ,高于碳纳米管和金刚石,常温下其电子迁移率超过  $15000cm^2/V\cdot s$ ,又比纳米碳管或硅晶体高,而电阻率只约  $10-8\Omega\cdot m$ ,比铜或银更低,为世上电阻率最小的材料。

石墨烯主要有如下几种生产方法:机械剥离法、化学气相沉积法(CVD)、氧化-还原法、溶剂剥离法、溶剂热法、高温还原、光照还原、外延晶体生长法、微波法、电弧法、电化学法等。

当前“石墨烯电池”这一名词很火热。目前，几乎所有的商品锂离子电池都采用石墨类负极材料。此前，华为宣布在锂离子电池领域实现重大研究突破，推出业界首个高温长寿命石墨基锂离子电池。实验结果显示，以石墨烯为基础的新型耐高温技术可以将锂离子电池上限使用温度提高 10℃，使用寿命是普通锂离子电池的 2 倍。可以预见，2017 年石墨烯仍将是锂电产业热门材料。

## 2、硅负极

随着电子技术的快速发展，以及电动汽车的迅速普及，市场对高比能锂离子电池的需求越来越强烈，而传统的石墨材料理论比容量仅为 372mAh/g，远远不能满足高比能锂离子电池的需求，在巨大的市场需求的刺激下，各种新型的负极材料纷纷开始出现，例如硅基负极材料、锡基负极材料、氮掺杂多孔石墨材料和过渡金属硫化物负极(例如  $\text{MoS}_2$ )等，在这众多的新型负极材料中，目前技术较为成熟的为硅基负极材料，目前已经实现小规模的商业化应用。

事实上，高电压、聚合物、硅负极这三种都属于锂电池，硅负极只是是一种新技术，目前大多数的锂电池都是以碳基材料作为负极的，但是由于这种碳基材料的负极的可逆容量只有 372mAh/g，严重限制了未来锂离子电池的发展，所以需要研发下一代锂离子电池负极材料。在研究的过程中，研究员们发现一种硅元素( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ )的容量达到了 4200mAh/g，是开发具有高容量电池极佳的材料。并且使用这种负极材料做成的电池在使用的过程中几乎没有容量衰减，更有利于提高电池的使用寿命。再加上硅在地球上储量丰富，成本较低，因而是一种非常有发展前途的锂离子电池负极材料。

## 3、铝箔涂炭

涂炭铝箔是新型电池阴极基片，相比传统的铝箔，涂炭铝箔拥有导电性良好和内阻率小、机械性能强和韧性好等优点，可避免毛刺造成短路，改善电极材料的粘附，增大电池的放电能力和延长锂离子电池使用寿命。

中科院深圳先进技术研究院的 Xuefeng Tong 等人研发了一种基于涂炭铝箔负极的双离子电池，其中铝箔不仅作为集流体，更是用作负极材料。相比于石墨材料，Al 具有更高的理论比容量，当形成  $\text{LiAl}$  结构时，比容量可以达到 993mAh/g，形成  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  材料时，比容量达到 2235mAh/g，电压平台仅为 0.19-0.45V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ，相比于硅材料其具有更小的体积膨胀，形成  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  时，体积膨胀仅为 97%，并且 Al 材料还具有良好的导电性、易加工和低成本等优势，但是 Al 负极目前仍然需要提高其循环寿命。

碳涂布多孔铝负极制备工艺较为简单，首先将铝箔采用电解的方法进行腐蚀处理，然后在其表面包覆一层 PAN 材料，经过低温固化和高温碳化后，即可在铝箔的表明形成一层碳层，可以多次重复 PAN 处理过程提高碳的含量，研究发现，一次碳包覆碳含量约为 1.5%，两次碳包覆碳含量约为 2.8%，三次碳包覆碳含量约为 4%。

#### 4、陶瓷混胶隔膜

由于锂电池的材料是影响其安全性能的重要因素，为保证锂电池的安全性，选用安全性更高的隔膜成为很多企业考虑的方向之一。

陶瓷隔膜，就是将纳米级陶瓷颗粒涂覆在隔膜上。其作用主要是提高隔膜耐热收缩性，防止隔膜收缩造成大面积短路。另外，陶瓷热传导率低，防止电池中的某些热失控点扩大形成整体热失控。一般可耐高温在 200℃左右。陶瓷涂覆的市场主要为高电压的电池和动力电池。其发展方向有两种：一是涂氧化铝，以 LG 为代表，采用浸涂；二是表面做一层芳纶，以日本帝人为代表。

未来陶瓷隔膜将会有广泛的应用，它是解决锂电池安全性问题的一个重要手段，也是未来锂电池隔膜发展的一个方向。

#### 5、芳纶涂覆隔膜

随着锂电池在储能、新能源汽车、电动自行车的推广，隔膜市场快速增长，其中三元材料的渗透对陶瓷涂覆隔膜的需求加大。对隔膜来说，不管是 PI、TPX、芳纶等耐高温树脂制备基体隔膜，还是无纺布和纸隔膜在一些特殊领域的研发，在未来静电纺丝技术必定会取代现有隔膜工艺技术。芳纶涂覆隔膜吸液、保液性能强，能提升容量，更轻薄，在不影响安全的前提下，制造出更轻薄能满足小巧、微型高容量电池。离子电导率更强的新材料隔膜。此外，芳纶涂覆隔膜解决了高温下不变形，避免了短路的发生，低自放电，可以降低微短路带来的容量损失，高倍率性能、电解液浸润性能、提升了循环性能。

#### 6、CNT

CNT 的英文全称是 Carbon Nanotube。中文名称是碳纳米管，与金刚石、石墨、富勒烯一样，是碳的一种同素异形体。它是一种管状的碳分子，管上每个碳原子采取  $sp^2$  杂化，相互之间以碳-碳  $\sigma$  键结合起来，形成由六边形组成的蜂窝状结构作为碳纳米管的骨架。

碳纳米管是在 1991 年 1 月由日本筑波 NEC 实验室的物理学家饭岛澄男使用高分辨透射电子显微镜从电弧法生产的碳纤维中发现的。它是一种管状的碳分子，管上每个碳原子采取  $sp^2$  杂化，相互之间以碳-碳  $\sigma$  键结合起来，形成由六边形组成的蜂窝状结构作为碳纳米管的骨架。每个碳原子上未参与杂化的一对 p 电子相互之间形成跨越整个碳纳米管的共轭  $\pi$

电子云。按照管子的层数不同,分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。管子的半径方向非常细,只有纳米尺度,几万根碳纳米管并起来也只是一根头发丝宽,碳纳米管的名称也因此而来。而在轴向则可长达数十到数百微米。

作为一种高品质的纳米材料,由于碳纳米管的结构与石墨的片层结构相同,所以具有很好的电学性能。碳纳米管具有超常的强度、热导率、磁阻,且性质会随结构的变化而变化,可由绝缘体转变为半导体、由半导体变为金属;具有金属导电性的碳纳米管通过的磁通量是量子化的,表现出阿哈诺夫-波姆效应(A-B 效应)。

## 7、高电压正极

锂电正极材料的研发一直是锂电研究的最重要的领域之一,锂电正极材料到底如何发展,也是大家非常关心的话题。提高能量密度,无非有两个主要途径,提高电极材料容量或者提高电池工作电压。如果能够将高电压和高容量两者结合起来那将是再好不过了,事实上这正是目前锂电池正极材料发展的主流,如高电压高压实钴酸锂、高电压三元材料等。

## 8、NCA

三元材料是镍钴锰酸锂  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ,三元复合正极材料前驱体产品,是以镍盐、钴盐、锰盐为原料,里面镍钴锰的比例可以根据实际需要调整,三元材料做正极的电池相对于钴酸锂电池安全性高。

目前越来越多的电动物流车采用了三元材料电池,这主要是由于三元系正极材料 NCA 具有能量密度高、循环寿命长、成本低、利于整车轻量化等优点,能够有效解决城市物流“最后一公里”的问题,而且由此引发了电动物流车从磷酸铁锂向三元技术转变的趋势。

## 【社会视角】

## 从董明珠入股银隆谈起：负极材料行业马太效应凸显 硅碳负极冲击石墨主流地位

来源：新材料在线 发布时间：2017-01-08

近期，董明珠出资 10 亿，押上全部身家入股珠海银隆的执著再次震惊国人。她强调，“投资银隆，不是因为格力收购不成功，而是因为我看好了银隆的钛酸锂技术。”

令董明珠如此倾心的钛酸锂电池技术尽管拥有充电快、寿命长、安全性较高和工作温度范围宽等优势，但业界依旧认为其不适合造车。

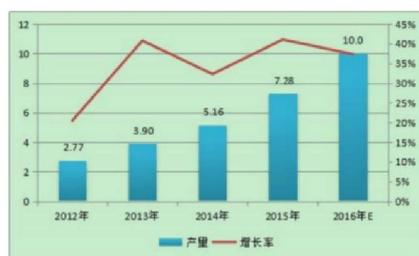
北京大学新能源材料与技术实验室主任、国家“十一五”863 电动汽车动力锂电池项目负责人其鲁在接受媒体采访时表示：“钛酸锂电池并不是先进技术，能量密度低，不适合作动力能源。”

资料显示，在新能源客车中，钛酸锂电池的市场份额占比约为 5%，远低于磷酸铁锂电池 75% 的市场份额；而在乘用车领域，钛酸锂电池则和其他少数派技术一起，分享着 3% 的市场空间。

钛酸锂作为负极材料，市场份额十分小众。但随着动力电池市场需求的急速增加，行业对电池材料的性能也提出了更高的要求，主流的石墨负极材料在能量密度及续航里程等方面同样难以达到电动乘用车发展的需求，亟需新型负极材料的创新。

### 负极材料行业“马太效应”进一步凸显

“十三五”规划深化了新能源汽车的战略地位，行业利好政策频出，新能源汽车增长明显，动力电池成为新增长点。负极材料作为锂电池四大组成材料之一，处于锂电池产业中游的核心环节，在提高电池的容量以及循环性能方面起到了重要作用。在新能源汽车产业大背景下，国内锂电池负极材料生产增长迅猛，市场占有率不断提高。



资料来源：赛瑞研究

据赛瑞研究调研报告显示，2015 年，全球负极材料总出货量为 11.08 万吨，同比增长 29.59%；其中国内负极材料产量 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。

业内专家表示，负极材料较为成熟、国产化率高，生产企业主要集中在日本和中国。而国内负极材料市场被龙头把持，形成了寡头格局，强者恒强的“马太效应”愈发明显。

据了解，2015年贝特瑞和杉杉股份两大巨头“霸占”了国内约60%的市场份额，人造石墨前五家企业的市场占有率高达70%。为了进一步巩固行业地位，负极材料龙头企业贝特瑞还在不断扩充产能。

贝特瑞近期公告，拟与金坛华罗庚科技产业园管理委员会签署合作协议，计划固定资产投资52亿元，包括高性能负极材料项目，以满足公司未来高性能锂离子电池材料的产能需求。

锂电大数据高级分析师王前进表示，2017年，负极材料产业的集中度还会进一步增加，中小企业生存压力会更大。对于目前负极材料的竞争压力，他进一步分析称：“2016年，负极材料企业的应收账款增长较快，资金压力较重，这也是整个新能源产业链的共同面临的问题；另外，负极材料毛利率持续走低，利润空间越来越小。大的企业试图扩充产能，加强规模化优势，中小企业则需要寻找差异化突破的机会。”

业内人士认为，在电动汽车续航里程提升和差异化竞争策略的双重要求之下，积极研发生产新型负极材料和技术创新成为了负极材料企业参与未来竞争的必然选择。

### 硅碳复合负极材料崭露头角

在负极材料领域，自上世纪90年代，石墨就牢牢占据统治地位，目前的市场份额约为80%。一位不愿具名的国内负极材料企业技术负责人在接受新材料在线记者采访时表示，石墨类负极的价格优势较为明显，与正极材料、电解液及其他锂电池材料的配套基础较完善。但目前的石墨容量已逐渐趋近于理论值，不能满足下游电池日益增长的性能要求。

据了解，石墨类负极材料的理论比容量为372mAh/g，市面上性能较好的石墨负极材料已经能达到360mAh/g，性能已经快触到天花板。

负极材料比容量的提升，可以提升动力电池的能量密度。无论是动力电池“十三五”纲要，还是科技部新能源重大项目规划中，高能量密度都是国家支持的动力电池发展方向。

该技术负责人称：“受国家政策和市场的影响，负极材料重点将朝着高比容量、高充电效率、高循环性能和较低成本的方向发展。其中硅碳复合负极成为学术界和产业界的关注重点，是业界公认的锂电负极材料发展方向之一。”

据了解，硅来源广泛，原材料价格便宜，硅基负极材料的比容量可以达到 4200mAh/g，远高于石墨负极理论比容量的 372mAh/g，因此成为石墨负极的有力替代者。特斯拉发布的 Model 3 就采用了硅碳负极作为动力电池新材料。通过在人造石墨中加入 10%的硅基材料，特斯拉让电池容量达到了 550mAh/g 以上，电池能量密度可达 300wh/kg。

硅碳负极材料产业化进展如何呢？目前，杉杉股份、国轩高科、斯诺、星城石墨、湖州创亚等负极材料厂商都在布局硅碳复合负极，加速新型负极材料的产业化。湖州创亚动力电池材料有限公司总经理胡博表示：“现在各负极材料企业都在上演着一场硅基负极材料的竞逐战。”

2016 年 11 月，国轩高科发布公告称，拟使用募集资金 5 亿元投建年产 10000 吨高镍三元正极材料和 5000 吨硅基负极材料产业化项目，扩大高比能动力锂电池产能；斯诺同样在硅负极材料上取得了较大突破，其“高容量硅基锂电池负极材料”，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；杉杉股份的硅碳负极材料则已经试产，未来会逐步向市场推广。

不过，目前大部分硅碳复合负极材料目前还处于研发阶段，想要实现大规模产业化应用还需克服诸多困难。业内人士指出，未来 3-5 年内人造石墨负极材料市场主流的地位依然难以撼动。

“现阶段，硅碳复合负极材料的应用还局限在高端领域，性能不够稳定，还存在体积膨胀较大、固体电解质膜(SEI)不稳定等技术难题。”该技术负责人强调：“随着技术进一步提升，硅碳复合负极材料的产业化前景还是值得期待的，未来会对石墨类传统材料造成一定的冲击。”

负极材料市场看似稳定，实则“激流暗涌”。在政策持续加码助力锂电池行业发展的机遇前，各大企业都在拼实力、比速度，积极研发新型负极材料。

## 凯金新能源募资 2.6 亿深耕锂电池负极材料领域

来源：中国新材料网 发布时间：2016-12-28

凯金能源 12 月 28 日发布公告称，公司成功发行以 31.5413 元/股，发行 824.32 万股，募集 2.6 亿元。

根据公司 9 月 30 日的发行方案，公司拟以不超过 36 元/股发行不超过 1000 万股募集不

超过 3.6 亿。其中，2.6 亿用于购置土地和负极材料配套、5000 万用于新型负极材料研发、5000 万用于补充运营资金。

公司表示，购置土地和负极材料配套和新型负极材料研发项目所需投入不足部分由公司自行解决。

根据此前的发行方案，公司现有两处租赁取得的生产经营厂房，分别位于东莞市寮步镇挺丰科技园以及东莞市寮步镇华南工业园，为增强公司生产经营自主权，公司拟购置国有土地使用权，并建设负极材料配套项目。

同时，公司是锂电池负极材料领域内具有自主创新和研发能力的高新技术企业，已培养出一支综合素质优良、富有创新能力的技术研发队伍。为提升公司竞争力，公司拟在 2017 年-2018 年度之间投入募集资金 5000 元，持续研发新型负极材料。

资料显示，凯金能源是一家从事碳材料及石墨负极材料研发、生产及销售的公司。2016 年上半年公司营业收入为 9223.86 万元，同比增长 99.80%；净利润为 1859.81 万元，同比增长 299.19%。

## 中国宝安拟 52 亿元投建高性能锂离子电池项目

来源：中国财经 发布时间：2016-12-21

中国宝安昨日晚间发布公告，称控股子公司贝特瑞拟与金坛华罗庚科技产业园管理委员会签署合作协议，就贝特瑞在常州市金坛华罗庚科技产业园内投资建设“贝特瑞高性能锂离子电池材料项目”进行合作。

公告显示，上述项目计划固定资产投资人民币 52 亿元，规划用地 575 亩左右（以实际出让的土地面积为准），建设“贝特瑞（江苏）科技园”，该项目分为高性能负极材料项目和高性能正极材料项目。

中国宝安表示，贝特瑞本次与金坛华罗庚科技产业园管理委员会签署合作协议投资建设高性能锂离子电池材料项目，旨在把握新能源汽车产业快速发展为锂电材料行业带来的巨大市场机遇，充分利用项目所在地的周边新能源新材料产业聚集的区位优势以及金坛华罗庚科技产业园管理委员会提供的各种优惠政策，满足贝特瑞公司未来高性能锂离子电池材料的产能需求，进一步巩固贝特瑞行业领先的市场地位。根据协议约定，项目于 2017 年开工建设，因此对公司本年度经营业绩无影响。

## 中国硅基负极材料上演竞逐战产业化进展如何？

来源：高工锂电网 发布时间：2016-11-28

近期国轩高科公告，拟募资不超过 36 亿元用于动力电池相关项目建设，其中包括 5000 吨硅基负极材料项目。

国轩高科此次高调布局硅基材料的背景是，国家已颁布动力电池能量密度硬性指标。根据《节能与新能源汽车技术路线图》，2020 年纯电动汽车动力电池的能量密度目标为 350Wh/kg。

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

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

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

### 硅基材料产业化进程如何？

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

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

那么，对国内的其他负极材料企业来说，硅基材料亮相市场还有多久呢？

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

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

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

### 硅基材料成本如何？

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

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

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

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

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

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

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

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

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

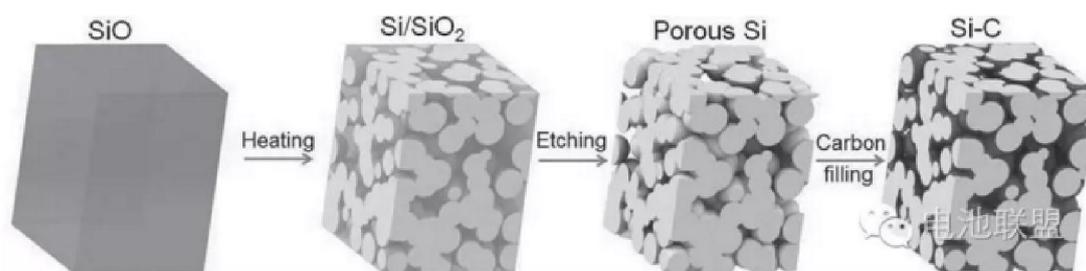
## 分析 | 浅谈硅碳复合负极材料

来源：电池联盟 发布时间：2016-10-31

在如今新能源汽车产业如火如荼发展的局势下，电池材料的研究与发展也成为必不可少的一部分，传统的动力电池负极材料都是以石墨类为主，而特斯拉发布的 Model 3 对锂电界而言其最大的突破是采用了硅碳负极作为动力电池新材料。由此而言硅碳负极材料电池技术

也是一个重要的技术突破，那么就有望促进国内锂电行业在硅碳材料应用上的探索和突破。

据悉，特斯拉 Model 3 材料用的是松下 20700 电池，负极材料是人造石墨中加入 10% 的硅基材料，其容量在 550mAh/g 以上，电池能量密度可达 300wh/kg。石墨的理论能量密度是 372 mAh/g，而硅负极的理论能量密度超其 10 倍，高达 4200mAh/g，通过在石墨材料加入硅来提升电池能量密度已是业界公认的方向之一，日韩等大电芯厂商都在做硅碳负极电池的商业化，包括比亚迪、力神、比克、万向等国内电池厂商也在跟踪，但是至目前为止还没有看到量产的产品。



早在特斯拉 Model 3 发布之前，国内就有中国电池联盟专家委员会成员刘锴博士在第四届中国动力储能电池技术及材料大会上就《硅碳复合负极材料与锂离子动力电池》在会上做了报告解析。对于其研发出的硅碳负极材料有增加电池容量、黏着力强、不着火等很好的性能，而且截止目前为止，已经为多家公司送去样品测试，评价都非常不错。

众所周知，硅碳负极的重点不是能把容量做多高，而是控制硅的膨胀，从而延长电池的循环寿命，而这就是特斯拉的硅碳负极电池产业化的核心技术。那么我们可以大胆的预测，在不久的将来，硅碳负极就能够得到量产。

## 【硅基负极生产厂商】

硅基负极生产厂商	主要产品	有无量产	备注
美国 XG Sciences 公司	石墨烯硅负极		容量 600-2000mAh/g 首效 85-90%
安普瑞斯	硅纳米线负极	投入中试生产	800-1000Wh/L 320-400Wh/Kg
特斯拉	硅/人造石墨	应用于发布的 Model 3	> 550mAh/g 电池能量密度可达 300Wh/Kg
日本 GS 汤浅公司	硅基负极	成功应用在了三菱汽 车上	
日本麦克赛尔	硅负极		
国轩高科		将在 2018 年产业化	
上海杉杉	纳米硅和氧化亚硅	已送样至三星、LG、 松下等公司	
湖州创亚	硅负极和硅碳负极	2017 年上半年将进入 中试量产	1300-1400mAh/g 600mAh/g
斯诺	多孔结构硅碳		首效可达 95% 500cycle 克容量保持 在 1000mAh/g 以上
贝特瑞	硅基负极	已有国外客户批量使 用	

## 欧美硅基负极厂商

### 安普瑞斯

安普瑞斯在 2012 年设计和演示了用于锂离子电池的高容量硅纳米线负极以及制造技术。现在，安普瑞斯完成了硅纳米线负极生产线的制备并投入中试生产。这是世界上第一条，也是唯一的一条双面连贯印刷式，高精度，3 维纳米线生产线。这条生产线的建成初步实现了高容量硅纳米线负极的规模生产。安普瑞斯的硅纳米线负极是目前业界最理想和具有最高容量的锂离子电池负极。硅纳米线负极的生产采用了革命性的多层次，高速化学蒸镀法。安普瑞斯纳米线电极的生产技术也简化了生产工艺，除去了传统电极生产中的匀浆，涂布，烘烤，碾压工序。目前，安普瑞斯含硅纳米线负极的电池可以达到 800-1000Wh/L 和 320-400Wh/Kg（取决于电池的容量和体积）。公司的硅纳米线负极电池已经在无人机，穿戴设备，电动汽车和军用装备上试用和使用。

### 美国 XG Sciences 公司



美国 XG Sciences 公司目前生产的 AN-S-100 石墨烯硅负极材料容量可以做到 600 - 2000 mAh/g，首次循环效率可以达到：85-90%。

### 特斯拉

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

## 日本硅基负极厂商

### 日本 GS 汤浅公司

日本 GS 汤浅公司已推出采用硅基负极材料的锂电池，并成功应用在了三菱汽车上

## 日立麦克赛尔

日立麦克赛尔则宣布已开发出可实现高电流容量硅负极锂电池

此外,日本三井金属也雄心勃勃地要将硅负极锂电池推向消费电子和电动汽车两大领域。

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

## 中国硅基负极厂商

### 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

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

### 斯诺

斯诺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。

### 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。

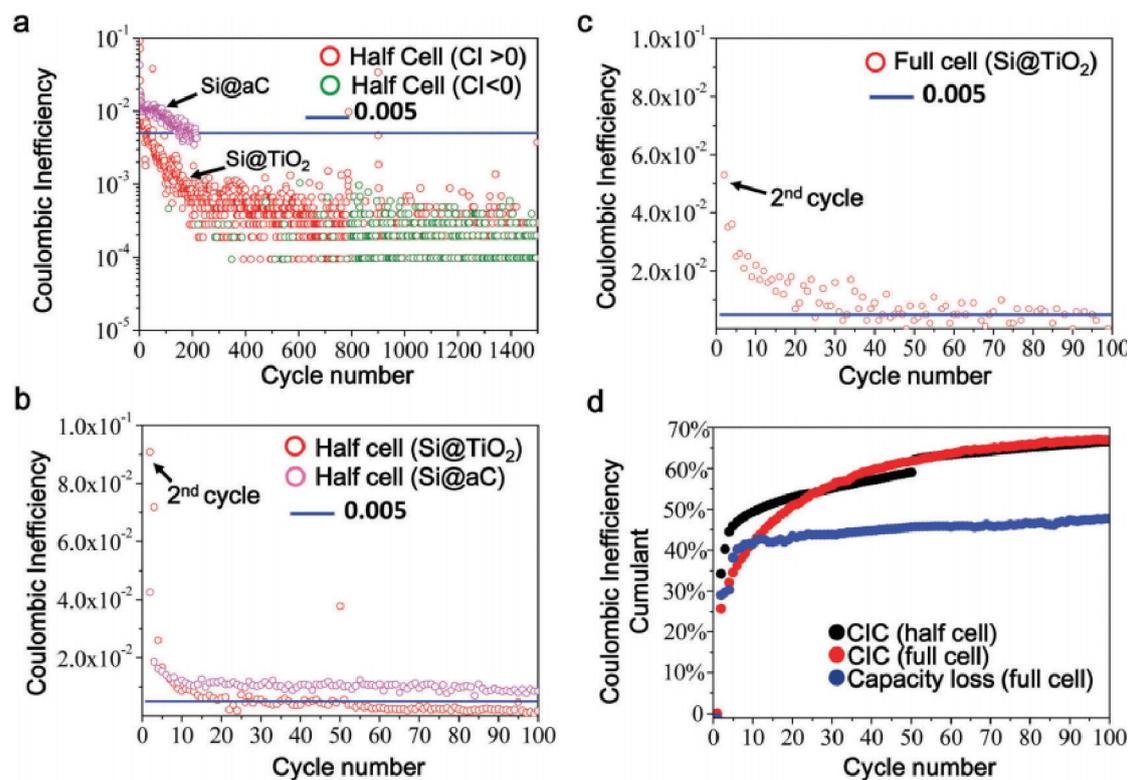
## 【硅基负极最新进展】

## 西安交大研发出高库伦效率的硅负极锂电池

来源：交大新闻网 发布时间：2017-01-11

**导读：**近日，西安交大电气学院电力设备与电气绝缘国家重点实验室郑晓泉教授课题组与美国斯坦福大学材料学院崔屹教授和麻省理工学院核工系李巨教授课题组共同合作，制备出具有高压实密度的 Si@TiO<sub>2</sub> 结构硅负极全电池。

锂离子电池已广泛应用于便携式电子设备，电动汽车以及储能领域，但受制于正负极活性物质的比容量，目前商业化的锂离子电池只用于低阶电源需求。硅被认为有望成为下一代锂离子电池大容量负极材料，其理论比容量达 4200 mAh/g，是传统石墨负极的十倍以上（340 mAh/g）。然而，硅负极在充放电过程中，体积变化超过 300%，导致活性物质脱离集流体失去活性，以及不稳定固体电解质界面（Solid electrolyte interface）SEI 的产生，使得硅负极库伦效率低，影响其在全电池中的使用。



近日，西安交大电气学院电力设备与电气绝缘国家重点实验室郑晓泉教授课题组与美国斯坦福大学材料学院崔屹教授和麻省理工学院核工系李巨教授课题组共同合作，制备出具有

高压实密度的 Si@TiO<sub>2</sub> 结构硅负极全电池，实现了较传统石墨负极 2 倍的体积比容量（1100 mAh/cm<sup>3</sup>）和 2 倍的质量比容量（762 mAh/g）。课题组博士生金阳采用一种特殊方法在纳米硅负极外表面包覆一层人工的二氧化钛纳米层，合成出高机械强度的 Si@TiO<sub>2</sub>yolk-shell 结构负极。原位 TEM 力学测试显示，其二氧化钛外壳的机械强度是无定形碳的 5 倍。经过实验测试，该 Si@TiO<sub>2</sub> 电极片可以承受高强度的辊压力以提高电极片压实密度，并且通过 SEI 的自修复，使 Si 的外表面形成一层致密的人工 SEI+自然 SEI，可以使稳定的库伦效率达到 99.9% 以上，满足工业化的应用标准，将有效的推动硅主体负极在电池工业中的商业应用。

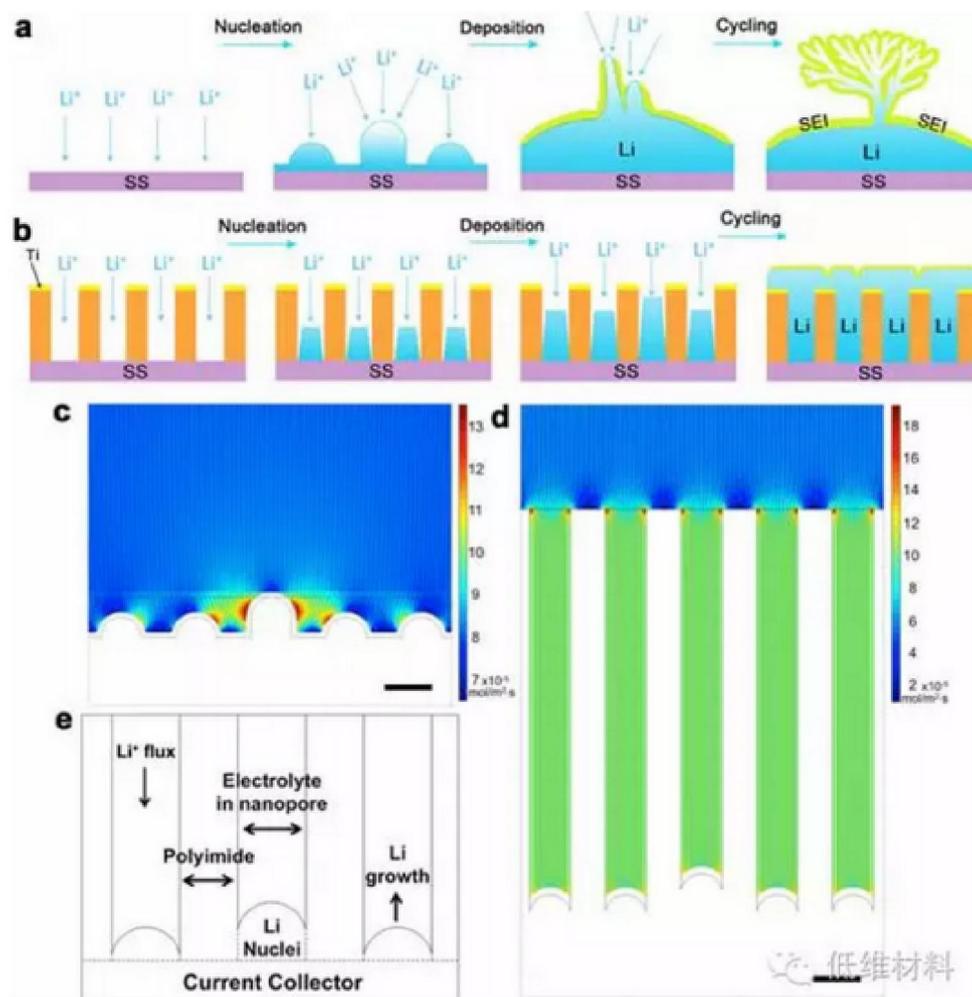
该研究成果以论文形式于 2017 年 1 月 6 日发表在英国皇家化学会能源类著名期刊 Energy & Environmental Science（影响因子 25.427）上，论文题目为“Self-healing SEI enables full-cell cycling of a silicon-majority anode with a coulombic efficiency exceeding 99.9%”其中金阳为论文第一作者，西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室为论文第一单位。参与该课题的主要研究人员还有同济大学材料学院的李洒博士和麻省理工学院核工系的 Akihiro Kushima 博士。

## 稳定的锂金属负极：通过纳米孔道限制锂离子均匀分布

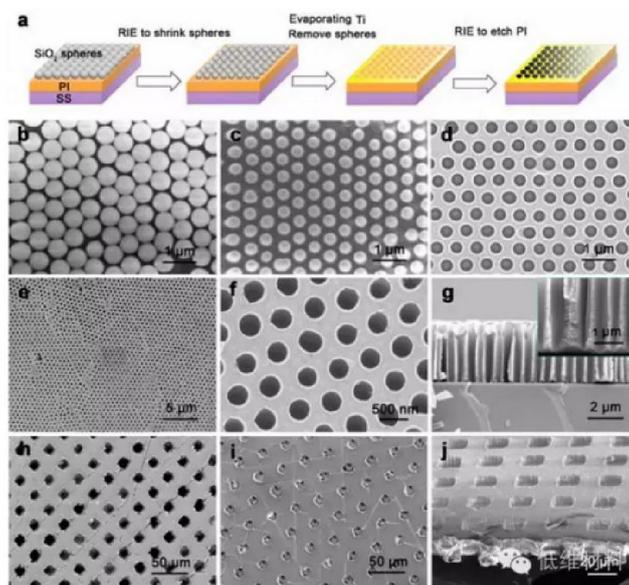
来源：低维材料 发布时间：2017-01-03

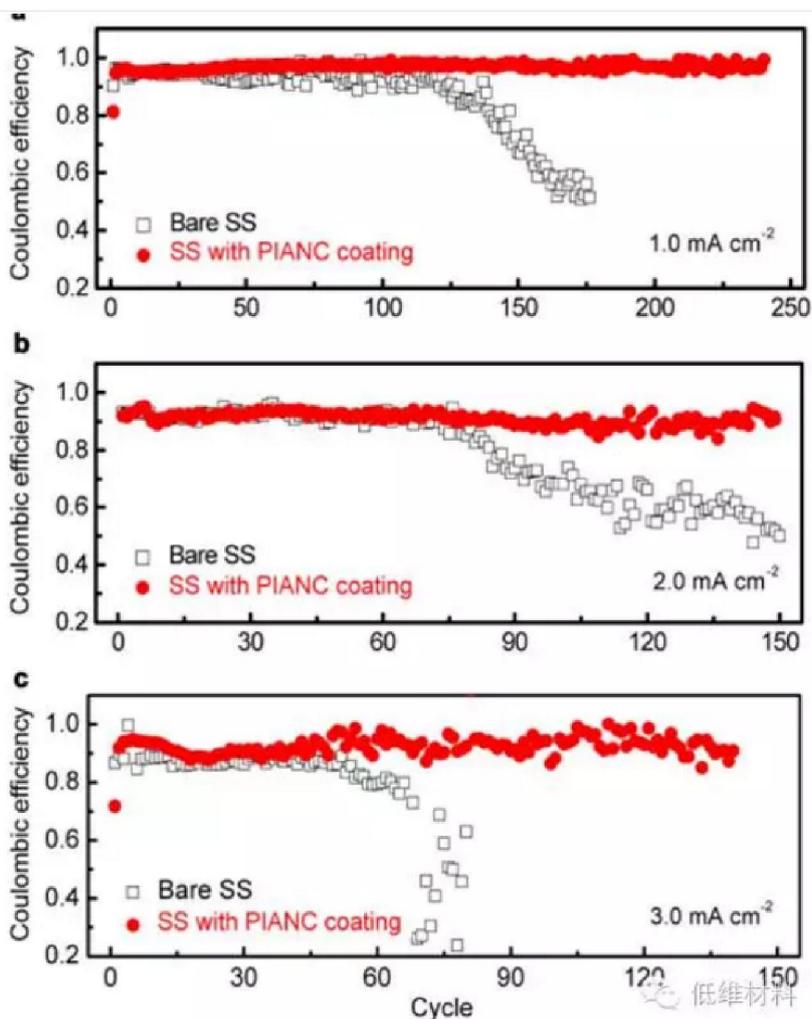
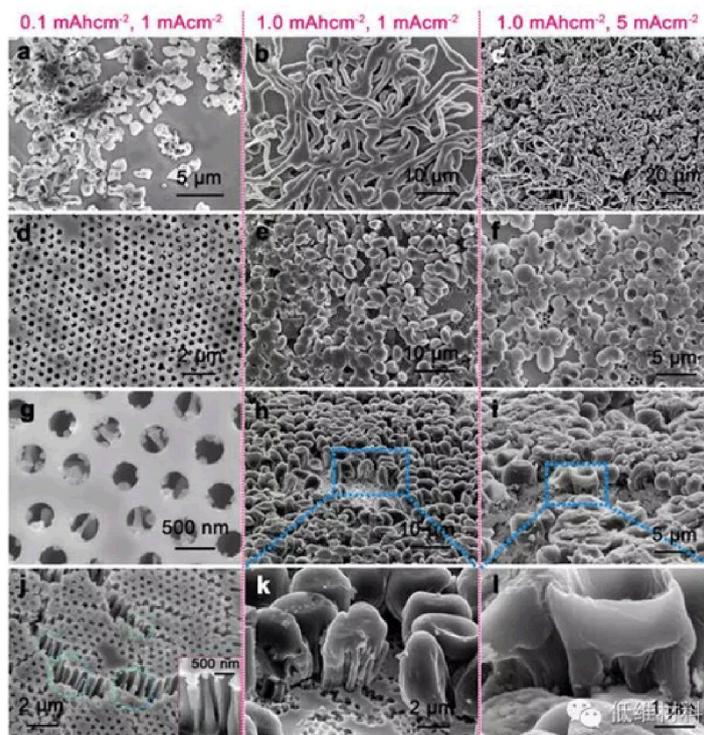
为了满足可充电电池的能量密度要求，大量研究集中于高比容量电池体系，例如：硅、锡、锂金属、锂硫电池等。锂金属由于其高的理论容量、低电化学电位是非常有前景的负极材料。然而，由于其安全性和效率的原因，其很难应用于商业化的锂电池中。在锂金属反复地沉积和溶解过程中，负极的表面不可避免地会发生锂枝晶的生长，从而刺穿隔膜引起电池的内短路。锂枝晶和电解液界面高的比表面积会促进 SEI 膜的不断形成，导致内阻增加引起库伦效率的快速降低。

近日，CuiYi 课题组开发一种新颖利用纳米限域作用来控制锂枝晶的方法，其可以控制锂离子均匀地沉积、成核和生长。如图所示，通过包覆一层具有垂直阵列的纳米孔道聚合物，可以控制锂均匀地沉积。这种高纵横比的纳米通道可以把负极分割成小的区域，锂离子可以沿着其垂直方向而非水平方向生长。这样可以控制锂离子在每个通道上相对均匀地沉积、成核及生长，不会引起个别超长的枝晶生长。



同时由于其固定的孔结构，可以有效地控制锂沉积时所引起的体积膨胀。此外，多孔的聚合物膜可以和集流体紧密地接触，避免沉积的锂金属的脱落。





除此之外，研究者提出还需要更多的研究致力于高电流密度和商业化的面容量下锂金属负极的稳定循环，例如锂空气电池、锂硫电池等下一代动力电池。这种纳米尺寸垂直孔道的包覆方式可以较易地放大生产，为进一步的商业化应用奠定了基础。

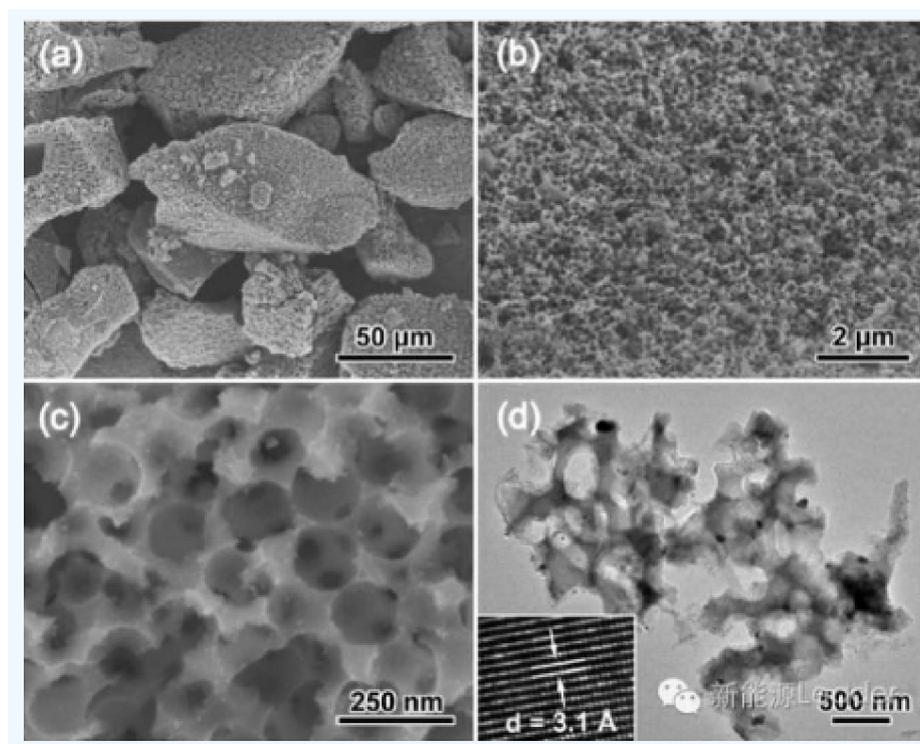
该成果最近刊登在知名刊物 J. Am. Chem. Soc. 上(DOI: 10.1021/jacs.6b08730)。

## 浙江大学研发新型高性能 3D 多孔硅负极材料

来源：新能源 Leader 发布时间：2016-12-09

**摘要：**近日，浙江大学的 Hao Wu 利用镁热反应的方法合成了具有 3D 结构的大孔硅负极材料，在电池充放电过程中，这种相互连接的孔结构能够很好的吸收 Si 负极的膨胀，从而大幅提高了 Si 负极的循环性能，在循环 800 次后仍然具有 1058mAh / g 的容量，容量保持率为 91%，循环过程中的库伦效率达到 99.4%。

石墨替代金属锂作为负极，使得在锂离子电池的内部 Li 元素不再以金属锂的形式存在，这在很大的程度上避免了充电过程中 Li 枝晶的出现，极大的提高了锂离子电池的安全性，可以说石墨负极的出现真正让锂离子电池实现商业化的应用。



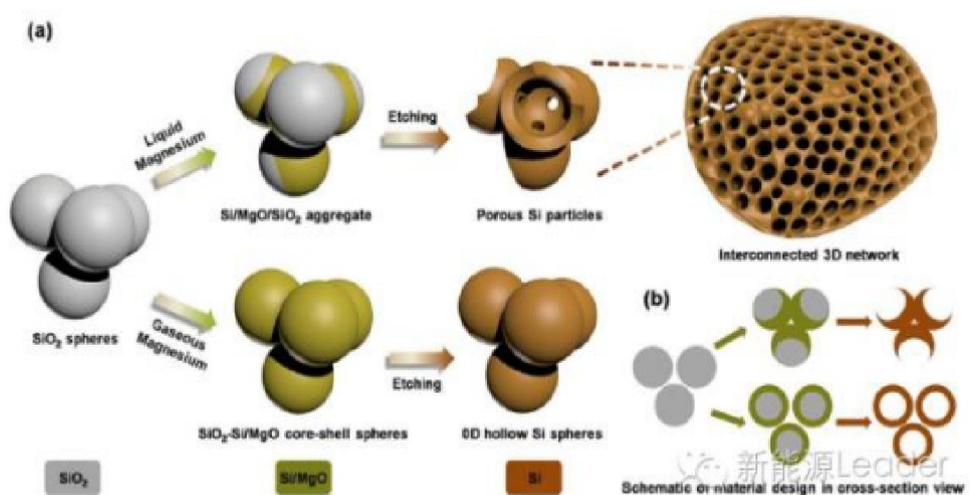
但是随着电子技术的快速发展，以及电动汽车的迅速普及，市场对高比能锂离子电池的需求越来越强烈，而传统的石墨材料理论比容量仅为 372mAh/g，远远不能满足高比能锂离子

子电池的需求，在巨大的市场需求的刺激下，各种新型的负极材料纷纷开始出现，例如硅基负极材料、锡基负极材料、氮掺杂多孔石墨材料和过渡金属硫化物负极(例如  $\text{MoS}_2$ )等，在这众多的新型负极材料中，目前技术较为成熟的为硅基负极材料，目前已经实现小规模商业化应用。

相比于石墨材料，Si 基负极材料的理论比容量可达  $4200\text{mAh/g}$ ，嵌锂后电势 $<1\text{V}$ ，十分适合作为锂离子电池的负极材料，但是硅负极也存在着致命缺陷——膨胀。体积膨胀是任何锂离子电极材料在脱锂和嵌锂过程中都要面对的问题，但是对于 Si 负极这一问题尤为严重，在完全嵌锂的状态下，Si 负极的膨胀可达  $300\%$ ，这不仅会造成 Si 负极颗粒破碎，更会破坏负极极片的结构，引起负极粉化脱落，造成电池容量的不可逆损失。

为了解决上述问题，人们通过 Si 负极纳米化和 Si/碳复合的方式进行改善 Si 负极的膨胀问题，纳米化的颗粒可以减小体积膨胀，而通过与碳复合，可以利用碳吸收 Si 负极的体积膨胀，从而改善 Si 负极的循环性能。

石墨复合会影响 Si 在电极中所占的比例，从而影响比容量，因此人们尝试制造各种具有独特构型的 Si 电极材料，例如具有蜂巢状结构、薄膜结构的硅负极，在充电过程中，这些结构的特点能够很好的吸收 Si 负极所产生的膨胀。

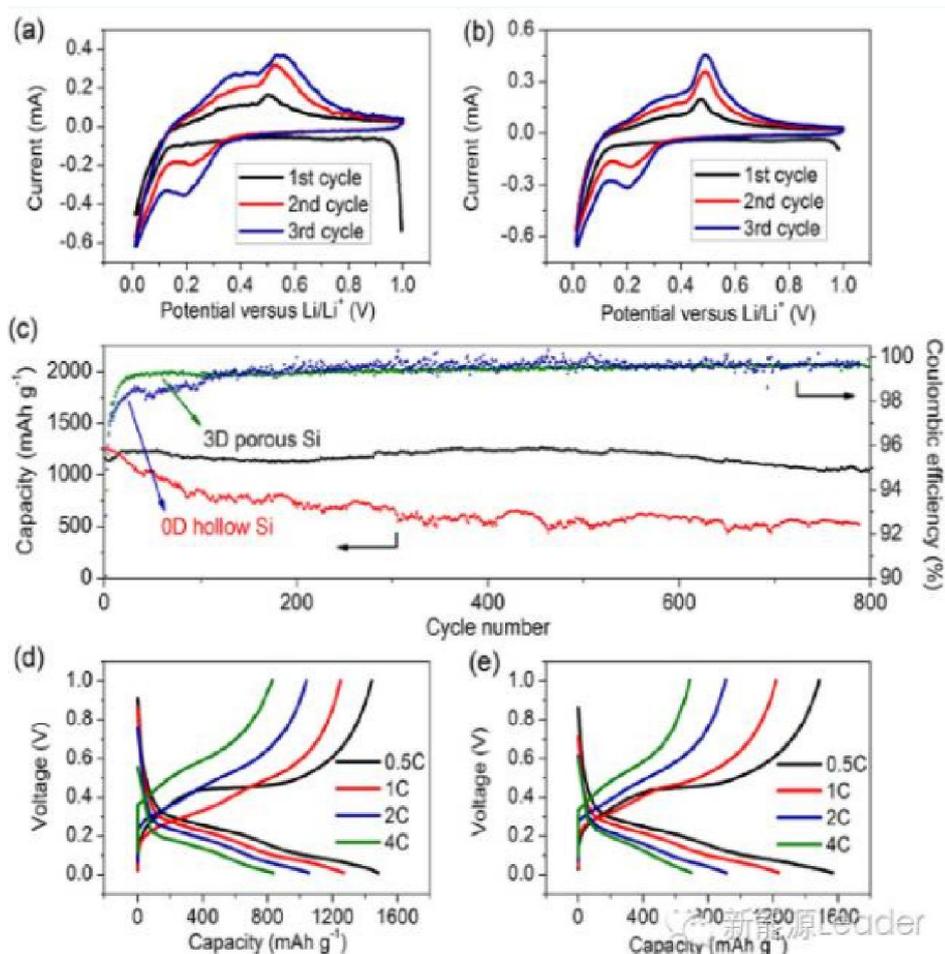


近日，浙江大学的 Hao Wu 利用镁热反应的方法合成了具有 3D 结构的大孔硅负极材料，在电池充放电过程中，这种相互连接的孔结构能够很好的吸收 Si 负极的膨胀，从而大幅提高了 Si 负极的循环性能，在循环 800 次后仍然具有  $1058\text{mAh/g}$  的容量，容量保持率为  $91\%$ ，循环过程中的库伦效率达到  $99.4\%$ 。Hao Wu 还通过控制反应条件，用同样的前驱体和同样的方法合成 0D 的中空 Si 纳米球。

制备过程如下，首先将直径在 200nm 左右的  $\text{SiO}_2$  颗粒与 Mg 粉进行混合，然后放入管式炉中，在 Ar 气的保护下，700℃ 焙烧 5h，获得产物在盐酸中搅拌 6 小时，清除没有反应的 MgO。剩余的粉末在 HF 溶液中反应 12h，清除掉没有反应的  $\text{SiO}_2$ ，就获得了具有 3D 大孔的硅负极材料，只要对上述的焙烧条件稍作改变就可以获得 0D 的中空 Si 纳米球。上述获得材料利用 CVD 方法在其表面包覆了一层石墨。SEM 显示，经过上述反应过程，Si 已经转变成为了一个具有多孔结构的大框架。

为了测试新型硅负极的电化学性能，在 1C 的倍率下(2A/g)对电池进行了循环测试，测试发现 3D 大孔 Si 负极材料，在循环 800 次后，仍然具有 1058mAh/g 的容量，容量保持率达到 91%，而 0D 纳米 Si 中空球循环 800 次后容量保持率仅为 50%。

3D 大孔 Si 负极的首效为 70%，但是在循环 20 次后库伦效率就达到了 99%，而 0D 中空纳米 Si 球，首效为 64%，需要循环 100 多次后，库伦效率才达到 99%，这表明 3D 大孔 Si 负极的 SEI 膜稳定性要明显好于 0D 纳米中空 Si 球。



3D 大孔 Si 负极材料其多孔结构能够很好的吸收硅负极在循环过程中的体积膨胀，显著的提高 Si 负极的循环性能，并且合成过程中所采用的镁热还原法，是一种低成本、适合大规模的生产的方法，因此 3D 大孔 Si 负极材料是一种十分具有潜力的新型 Si 负极材料。

## 【硅基负极最新文献资讯】

## A well-defined silicon nanocone-carbon structure for demonstrating exclusive influences of carbon coating on silicon anode of lithium-ion batteries

英文题目	A well-defined silicon nanocone-carbon structure for demonstrating exclusive influences of carbon coating on silicon anode of lithium-ion batteries
发表期刊	ACS Appl. Mater. Interfaces, Just Accepted Manuscript
发表单位	1. 中国科学院物理研究所 北京国家凝聚态物理国家实验室 2. 清华大学化学系
亮点	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 提出了硅纳米锥碳结构</li> <li>➤ 解释了碳包覆层对于提高材料电化学性能的原因</li> </ul>
摘要	<p>Nanotechnology and carbon coating have been applied to silicon anode to achieve excellent lithium-ion batteries, but the exclusive influence of carbon coating on solid-electrolyte interphase (SEI) formation is difficult to exhibit distinctly because of the impurity and morphological irregularity of most nanostructured anodes. Here, we design a silicon nanocone-carbon (SNC-C) composite structure as a model anode to demonstrate the significant influences of carbon coating on SEI formation and electrochemical performance, unaffectedly as a result of pure electrode component and distinctly due to regular nanocone morphology. As demonstrated by morphological and elemental analysis, comparing to SNC electrode, the SNC-C electrode maintains a thinner SEI layer (~10nm) and more stable structure during cycling as well as longer cycle life (&gt;725 cycles), higher Coulombic efficiency (&gt;99%) and lower electrode polarization.</p> <p>This well-defined structure clearly shows the interface stability attributed to carbon coating and is promising in fundamental research of silicon anode.</p>

## Sub-micron silicon/pyrolyzedcarbon@natural graphite self-assembly composite anode material for lithium-ion batteries

英文题目	Sub-micron silicon/pyrolyzedcarbon@natural graphite self-assembly composite anode material for lithium-ion batteries
发表期刊	Chemical Engineering Journal 313 (2017) 187–196
发表单位	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 南京工业大学，国家高级材料协同创新中心，柔性电子重点实验室与先进材料研究所</li> <li>2. 北京航空材料研究院，减振降噪材料及应用技术航空科技重点实验室</li> <li>3. 南京信息工程大学，物理与光电子工程学院，材料物理系</li> </ol>
亮点	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 前期对硅颗粒进行疏水处理</li> <li>➤ 通过单体聚合反应合成 SAN / Si 复合微球</li> </ul>
摘要	<p>Si/C@NGs composite containing flake-shaped sub-micron sized silicon (Si) wrapped by pyrolyzed carbon and natural graphite (NG) was successfully prepared by spray-drying-assisted self-assembly method and was systematically studied as an anode material for lithium-ion batteries. The as-prepared Si/C@NGs composite material has a loading amount of sub-micron sized silicon as low as 6.7 wt%. The Si/C@NGs composite has a hierarchical structure with Si/C embedded into natural graphite which further assembles into larger secondary particles of ~ 20-50 <math>\mu</math> m. Compared with pure silicon, the as-synthesized Si/C@NGs composite has multi-layer carbon coating as well as voids to alleviate the structural changes of Si during charging/discharging, exhibits an initial efficiency of 82.8% and a capacity retention of 428.1 mAh/g (1524.0 mAh/g vs. Si) after 100 cycles at 0.1 A/g. The remarkable cycling performances, high initial cycle efficiency together with low-cost manufacturing process make Si/C@NGs composite appealing for commercial applications.</p>

## High-performance ball-milled SiO<sub>x</sub> anodes for lithium ion batteries

英文题目	High-performance ball-milled SiO <sub>x</sub> anodes for lithium ion batteries
发表期刊	Journal of Power Sources 339 (2017) 86-92
发表单位	1. 中国科学院半导体研究所, 集成光电子学国家重点实验室
亮点	➤ 导电剂选用多种导电材料的混合物
摘要	<p>High-performance SiO<sub>x</sub> was scalable synthesized by means of simple high-energy ball-milling method, and used as anode materials for lithium ion batteries. The electrochemical performance of SiO<sub>x</sub> electrode after high-energy ball-milling is improved effectively compared to raw SiO<sub>x</sub>. That is benefit for the reduced size of SiO<sub>x</sub> powder. By changing the species of conductive agents, improved cyclic performance and excellent rate capability were achieved. Under galvanostatic mode with current density of 0.3 A/g, SiO<sub>x</sub> electrode after high-energy ball-milling with optimized conductive agents delivers a reversible capacity of 1416.8 mAh/g with coulombic efficiency as high as 99.8% and capacity retention of 83.6%(1184.8 mAh/g) even after 100 cycles. The approach is simple and can be adopted for large scale production of high performance SiO<sub>x</sub> anode materials.</p>

## 5L-scale magnesio-milling reduction of nanostructured SiO<sub>2</sub> for high capacity silicon anodes in lithium-ion batteries

英文题目	5L-Scale Magnesio-Milling Reduction of Nanostructured SiO <sub>2</sub> for High Capacity Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries
发表期刊	Nano Letters. 2016, 16, 7261 – 7269
发表单位	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Korea Institute of Energy Research (KIER)</li> <li>2. Department of Advanced Energy and Technology, Korea University of Science and Technology</li> <li>3. Graduate School of Energy, Environment, Water, and Sustainability (EEWS) and KAIST Institute NanoCentury, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)</li> </ol>
亮点	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 选用从稻壳中提取的多孔 SiO<sub>2</sub> 为原料</li> <li>➤ 通过球磨法进行 SiO<sub>2</sub> 的镁热还原</li> <li>➤ 可实现百升级生产</li> </ul>
摘要	<p>Nanostructured silicon (Si) is useful in many applications and has typically been synthesized by bottom-up colloid-based solution processes or top-down gas phase reactions at high temperatures. These methods, however, suffer from toxic precursors, low yields, and impractical processing conditions (i.e., high pressure). The magnesiothermic reduction of silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) has also been introduced as an alternative method. Here, we demonstrate the reduction of SiO<sub>2</sub> by a simple milling process using a lab-scale planetary-ball mill and industry-scale attrition-mill. Moreover, an ignition point where the reduction begins was consistently observed for the milling processes, which could be used to accurately monitor and control the reaction. The complete conversion of rice husk SiO<sub>2</sub> to high purity Si was demonstrated, taking advantage of the rice husk's uniform nanoporosity and global availability, using a 5L-scale attrition-mill. The resulting porous Si showed excellent performance as a Li-ion battery anode, retaining 82.8% of the initial capacity of 1466 mAh/g after 200 cycles.</p>

## 【锂电行业政策】

**2016 年绿色制造系统集成锂电相关项目介绍**

2016 年 12 月 15 日，工信部根据《财政部、工业和信息化部关于组织开展绿色制造系统集成工作的通知》（财建〔2016〕797 号）和《工业和信息化部办公厅财政部办公厅关于开展 2016 年绿色制造系统集成工作的通知》（工信厅联节函〔2016〕755 号），将拟入选 2016 年绿色制造系统集成项目进行公示。

据统计，共有 83 个项目入选 2016 年绿色制造系统集成项目，其中，与锂电相关的如下：

	项目名称	项目牵头单位名称
1	1.05 亿平方米湿法锂离子电池隔膜绿色改造项目	沧州明珠锂电隔膜有限公司
2	高性能锂电池全生态产业链绿色制造综合提升项目	江苏中天科技股份有限公司
3	锂离子电池材料全生命周期绿色制造项目	衢州华友钴新材料有限公司
4	年产 1 万吨锂离子电池三元正极材料前驱体绿色改造项目	贵州中伟正源新材料有限公司
5	锂离子电池高性能高镍多元正极材料绿色制造技术	杉杉能源（宁夏）有限公司

**工信部公示第一批符合《锂离子电池行业规范条件》企业名单**

2016 年 11 月 25 日，根据《锂离子电池行业规范条件》及《锂离子电池行业规范公告管理暂行办法》，工信部公示第一批符合《锂离子电池行业规范条件》企业名单。

序号	企业（产品类型）	所在省市
1	天津力神电池股份有限公司（消费型电池、动力能量型电池）	天津市高新区
2	天津巴莫科技股份有限公司（正极材料）	天津市高新区

3	江苏必康制药股份有限公司（电解液）	江苏省南通市
4	江苏海四达电源股份有限公司（动力能量型电池）	江苏省南通市
5	杭州南都动力科技有限公司（消费型电池、动力能量型电池）	浙江省杭州市
6	宁德新能源科技有限公司（消费型电池）	福建省宁德市
7	宁德时代新能源科技股份有限公司（动力功率型电池、储能型电池）	福建省宁德市
8	九江天赐高新材料有限公司（电解液）	江西省九江市
9	东莞新能源科技有限公司（消费型电池）	广东省东莞市

## 国务院发布关于印发《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》的通知

2016年12月19日，国务院发布关于印发《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》的通知。《通知》分为10个部分，21个专栏和69个重点工作。

其中，专栏14“新能源汽车动力电池提升工程”指出，完善动力电池研发体系，加快动力电池创新中心建设，突破高安全性、长寿命、高能量密度锂离子电池等技术瓶颈。在关键电池材料、关键生产设备等领域构建若干技术创新中心，突破高容量正负极材料、高安全性隔膜和功能性电解液技术。加大生产、控制和检测设备创新，推进全产业链工程技术能力建设。开展燃料电池、全固态锂离子电池、金属空气电池、锂硫电池等领域新技术研究开发。



**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