

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8月第八期

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
一文看懂锂电池中的负极材料.....	1
国内锂电材料将破 500 亿大关，《2017 年中国锂电材料市场研究报告》全面解析行业格局.....	6
【社会视角】	12
方大炭素拟增锂电负极材料业务 延伸产业链布局.....	12
“非智能不产品”派勒智能如何推进锂电研磨设备升级?	12
揭特斯拉电池的秘密---如何增加电量.....	15
负极材料进入涨价周期 行业竞争格局稳定.....	17
【百家讲坛】	19
硅基负极材料的最新研究进展.....	19
导电剂形貌对硅碳负极电化学性能的影响.....	25
二氧化硅空心微球.....	34
【硅基负极最新进展】	38
蚕茧状高性能硅基复合材料.....	38
电化学阳极氧化多孔硅：有望应用于锂电池的高性价比负极材料.....	41
新型纳米网状硅负极材料，高性能锂离子电池负极材料.....	42
胶体模板法制备锂离子电池负极硅@碳复合材料.....	47
【硅碳材料研究报告】	51
2017 全球硅碳负极材料研究报告.....	51

【宏观经济观察】

一文看懂锂电池中的负极材料

来源：石墨盟 发布时间：2017-08-28

一、负极材料类型

锂离子电池的负极是由负极活性物质碳材料或非碳材料、粘合剂和添加剂混合制成糊状胶合剂均匀涂抹在铜箔两侧，经干燥、滚压而成。负极材料是锂离子电池储存锂的主体，使锂离子在充放电过程中嵌入与脱出。锂电池充电时，正极中锂原子电离成锂离子和电子，并且锂离子向负极运动与电子合成锂原子。放电时，锂原子从石墨晶体内负极表面电离成锂离子和电子，并在正极处合成锂原子。

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 5~15%左右。负极材料种类上，包括碳系负极、非碳性负极。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。

二、负极材料的技术类型

负极材料主要分为以下三类：碳材料（石墨类）、金属氧化物材料以及合金材料，具体的各子类情况如下图所示。好的负极材料应该满足如下要求：比能量高、相对锂电极的电极电势低；充放电反应可逆性好；与电解液和粘结剂的兼容性好；比表面积小（ $<10\text{m}^2/\text{g}$ ）；振实密度高（ $>2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ）；嵌锂过程中尺寸和机械稳定性好；资源丰富、价格低廉；在空气中稳定、无毒副作用等。



当前主要使用的负极材料是天然石墨和人造石墨，其中天然石墨主要使用在 3C 领域，而人造石墨主要使用在动力领域。传统石墨材料的能量密度上限在 372mAh/g，较当前正极材料的能量密度还有相当的裕量。受未来能量密度以及动力电池高倍率放电的要求，尽管价格昂贵或技术尚不成熟，中间相碳微球（MCMB）、钛酸锂以及硅基负极材料等高端负极材料逐渐进入到了对性能要求较全面且较高的电池负极材料应用中去。具体这几种高端负极与天然石墨及人造石墨材料的特性以及优缺点比较如下表所示。

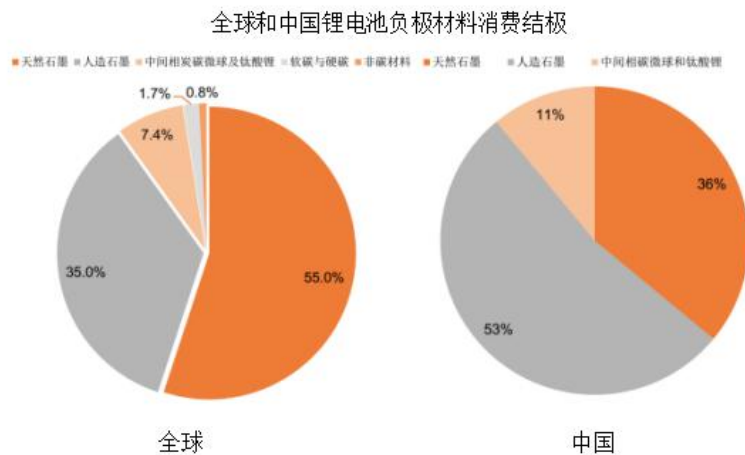
各类负极材料比较

性能指标	天然石墨/人造石墨	中间相碳微球	钛酸锂	硅碳等复合材料
比容量 mAh/g	310-360	300-340	170 左右	800 (理论)
价格	2-6 万/t	10 万/t 以上	13-15 万/t	未量产
优点	高容量、价格低廉、稳定性较好	倍率性能、循环性及大电流性能好	优异的循环性、倍率性以及高低温性能好	能量密度高
缺点	循环性、倍率性能低	成本高、制备复杂	能量密度低 成本高	安全性及倍率性能差、成本很高
适合领域	小型电池、动力电池	动力电池	快充	动力电池

三、市场状况

（一）产品结构

现阶段，石墨材料是负极材料的主流，未来石墨烯、钛酸锂、硅碳复合材料未来其良好发展前景。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、中间相碳微球及钛酸锂、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、中间相碳微球和钛酸锂占比分别为 36%、53%、11%。



（二）负极材料年产量

高工产研锂电研究所(GGII)调研显示, 2016年中国负极材料产量12.25万吨, 同比增长68.27%。当前的增速主要由于: 1)国内动力电池产量同比增长超过200%, 带动负极材料的需求; 2)中国数码市场增速虽放缓, 但仍小幅增长; 3)以贝特瑞为代表的企业保持一定比例的出口, 虽整体出口占比下降, 但总量增加。



四、发展趋势

（一）总体呈现高端化趋势

受动力电池带动, 2016年国内负极材料的需求增长最快的是人造石墨, 因为天然石墨主要运用数码产品及笔记本电脑上, 人造石墨主要用在动力领域, 再而人造石墨的均价高于天然石墨。此外, 由于动力锂电对于高倍率放电下的稳定性要求很高, 负极材料家族中又涌现出中间相碳微球(MCMB)、钛酸锂以及锡基硅基等材料, 这些材料的造价远高于天然石墨和人造石墨。因此随着动力锂电未来的放量, 锂电负极材料未来将呈现出一个高端化的趋势。锂离子电池负极将向着高能量密度、高倍率性能、高循环性能等方向发展, 传统的天然石墨或是人造石墨将无法满足不同需求, 这一切与针对各类材料的改性研究分不开。

对于石墨类负极, 主要致力于解决石墨材料表面包覆性, 增加与电解液的相容性, 减少不可逆容量、增加倍率性能等; 对于氧化物负极钛酸锂, 主要研究如何对其进行掺杂, 提高电子、离子的传导性; 对于硅基锡基氧化物负极, 循环的稳定性一直是材料改性研究的重点。

（二）高能量密度趋势

作为锂电池四大关键材料之一，负极材料决定了锂电池的性能，如充放电效率、循环寿命等等。常规石墨负极材料的倍率性能已经难以满足锂电池下游产品的需求。在动力电池方面，碳酸锂可能是新的发展方向;在消费类电子产品方面，需要提高电池的能量密度，以硅-碳（Si-C）复合材料为代表的新型高容量负极材料是未来发展趋势。

负极材料能量密度与功率密度分布



五、竞争格局

主要公司

各在锂电池负极材料主要厂商

国内厂商	产品结构	产能(万吨)	客户
贝特瑞	人造石墨、天然石墨、硅碳，钛酸锂等	5	三星、LG、松下、索尼、ATL、力神、比克、比亚迪、国轩高科等
上海杉杉	人造石墨、天然石墨、中间相、硅碳等	1.5	LG、索尼、ATL、力神、比克、比亚迪、光宇等
江西紫宸	人造石墨、硅碳等	1	ATL
江西正拓	人造石墨、硅碳	1	比克、维科等
湖南星城	人造石墨、天然石墨	0.8	福斯特、比亚迪、苏州星恒、ATL
深圳斯诺	人造石墨、钛酸锂	0.8	福斯特、迪凯特
天津锦美	人造石墨	0.7	LG、比克等
摩根海容	人造石墨、天然石墨	0.6	比亚迪
创业动力	人造石墨、中间相	0.5	光宇、比克
宏光锂业	人造石墨、天然石墨	0.4	比亚迪、比克

1、深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

企业简介：贝特瑞为中国宝安全资子公司，旗下拥有鸡西贝特瑞、鸡西长源矿业、山西贝特瑞、天津贝特瑞、惠州贝特瑞等子公司。主要客户涵盖三星、LG、日本松下、索尼、

ATL、力神、比克、比亚迪、国轩等。负极材料产能 30000 吨/年。2015 年上半年产量 12000 吨，实现销售收入 6.8 亿元，同比增长 10.62%。

2、上海杉杉科技有限公司

企业简介：上海杉杉是杉杉股份的全资子公司，拥有产品系列包括中间相、天然石墨、人造石墨、复合石墨、合金及硬炭等五大系列。石墨负极材料现有产能 15000 吨/年，在建产能 3.5 万吨。主要客户有 LG、SONY、ATL、力神、比克、比亚迪、光宇等。2015 年上半年，实现销售量 7197 吨，同比增长 30.90%；实现主营业务收入 4.13 亿元，同比上升 11.52%。

3、江西紫宸科技有限公司

公司简介：紫宸科技成立于 2012 年 12 月，是由上海璞泰来新材料技术有限公司、芜湖佳辉投资管理有限公司、上海符禺山投资管理有限公司、上海阔甬投资管理有限公司等共同出资，其中上海璞泰来新材料技术有限公司占主要 51% 股份。目前公司负极材料产能 10000 吨，其中容量型锂离子电池负极材料 7240 吨/年、综合型锂离子电池负极材料 2620 吨/年；倍率型锂离子电池负极材料 140 吨/年，未来规划总产能 40000 吨/年，主要客户是 ATL。2015 年上半年实现销售收入约 1 亿元。

4、江西正拓新能源科技股份有限公司

公司简介：公司成立于 2008 年，注册资本 5000 万元，产品以石墨为主，目前各类石墨材料年产能达 3000 吨左右，产品涵盖 3C 电池、动力电池、储能电池等，拥有先进的自动化生产设备，30 余名专业人员研发团队，国家专利 24 项。目前，正拓新能源负极材料年产能 7000 吨左右，主要客户有深圳华粤宝、中山天贸、宁波维科、深圳比克等。2015 年公司负极材料出货量约 1500 吨左右，实现销售收入约 3706 万元。

5、湖南星城石墨科技股份有限公司

企业简介：湖南星城石墨是当升科技、深圳市创新投资集团、原始创业者股东等注资兴建的现代化企业。2015 年 8 月星城石墨正式在新三板股转系统做市。目前公司负极材料产能 8000 吨，到 2015 年 10 月产能将达到 10000 吨，主要客户有福斯特、比亚迪、苏州星恒、CATL 等。2015 年上半年公司收入 3279.25 万元，同比增长 30%，净利润 424.50 万元，同比增长 52%。

6、深圳市斯诺实业发展有限公司

公司简介：公司成立于 2002 年，注册资本 3100 万元，旗下有深圳市斯诺实业发展有限公司石墨材料分公司，深圳市斯诺实业发展有限公司宝安分公司等两家公司，目前主要从事

锂离子电池负极材料（MAG）、改性石墨材料等的研发和生产，产能达到 8000 吨，主要客户有福斯特、迪凯特等。2015 年销售收入约 8000 万元。

7、天津锦美碳材科技发展有限公司

公司简介：公司成立于 2007 年，注册资本 1110.00 万元，产品主要是人造石墨负极材料。目前锦美碳材负极材料产能 5000 吨，主要客户有 LG 化学、凯丰电子、BAK、神鹿能源、捷威动力等。2015 年上半年公司负极材料出货量约 700 吨左右，实现营业收入约 3500 万元。

8、湖南摩根海容新材料有限责任公司

公司简介：湖南摩根海容新材料有限责任公司成立于 2004 年，注册资本 1600 万元，2011 年由英国碳素陶瓷材料生产商摩根坭坩公共有限公司控股，公司目前供应 SKG、MGM、P-RC、CAP、EG、CMS 等系列负极材料产品，目前负极材料产能 3000 吨左右，主要客户万向等。2015 年上半年负极材料营业收入约 3000 万元。

9、湖州创亚动力电池材料有限公司

公司简介：公司成立于 2009 年，注册资本 1500 万元，主营锂电池负极材料和电解液材料。负极材料包括改性人造石墨、改性天然石墨、复合类石墨、中间相碳微球等四大类产品。目前公司的负极材料产能 5000 吨左右，在建产能 5000 吨/年，未来总产能达 10000 吨/年，主要客户有光宇、比克等。2015 年上半年负极材料营业收入 4431 万元，利润 138.38 万元。

10、大连宏光锂业股份有限公司

公司简介：公司成立于 2013 年 11 月，是由大连丽昌新材料有限公司与辽宁弘光科技(集团)有限公司重组合并而成，主要产品包括天然石墨类、人造石墨类、复合石墨类、中间相类、动力材料类等，拥有大连和丹东两个生产基地，年产能 3500 吨（大连 1500 吨，丹东 2000 吨），主要客户比亚迪和比克等。2015 年上半年销售收入达 3500 万元。

国内锂电材料将破 500 亿大关，《2017 年中国锂电材料市场研究报告》全面解析行业格局

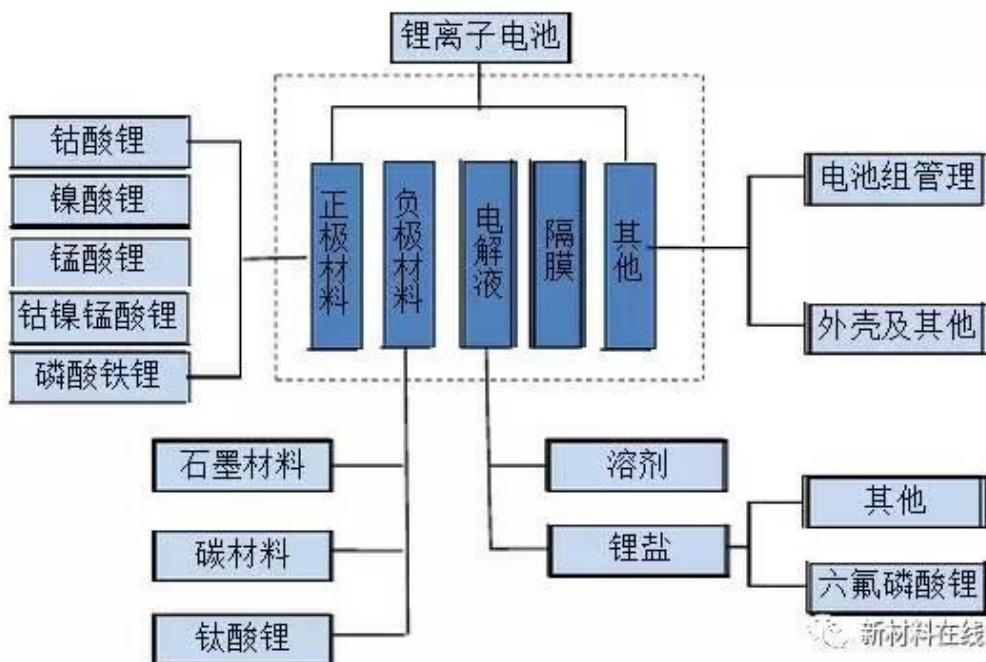
来源：新材料在线 时间：2017-08-27

一、锂电池材料概述

锂离子电池：是一种二次电池（充电电池），它主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。在充放电过程中， Li^+ 在两个电极之间往返嵌入和脱嵌：充电时， Li^+ 从正极脱嵌，经过电解质嵌入负极，负极处于富锂状态；放电时则相反。电池一般采用含有锂元素的材料作为电极，是现代高性能电池的代表。

锂电池材料主要由正极材料、负极材料、隔膜和电解液四大材料组成，此外还有电池外壳。

图表：锂电池材料构成



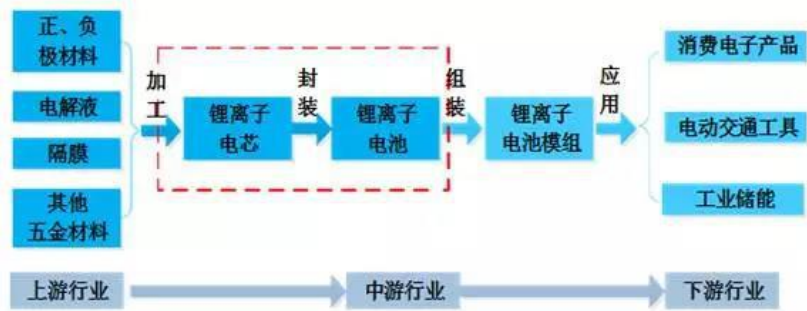
锂电池产业链经过二十年的发展已经形成了一个专业化程度高、分工明晰的产业链体系。

正负极材料、电解液和隔膜等材料厂商为锂离子电池产业链的上游企业，为锂离子电芯厂商提供原材料。

电芯厂商使用上游电芯材料厂商提供的正负极材料、电解液和隔膜生产出不同规格、不同容量的锂离子电芯产品；模组厂商根据下游客户产品的不同性能、使用要求选择不同的锂离子电芯、不同的电源管理系统方案、不同的精密结构件、不同的制造工艺等进行锂离子电池模组的设计与生产。

锂离子电池产业链的下游应用包括消费电子产品、电动交通工具和工业储能等，产业链结构图如下：

图表：锂电池产业链结构图



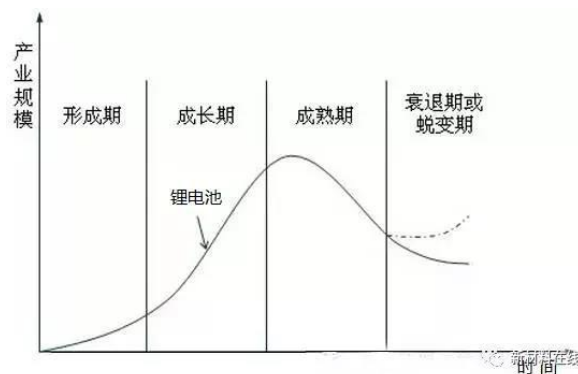
二、锂电池行业生命周期

锂电池的容量比高，重量轻，循环次数多，材料环保，被广泛应用在消费电子、动力和储能市场。近年来，随着智能手机的普及以及新能源汽车的兴起，锂电池市场需求快速增长，从业企业、电池产能产量持续增加，从行业生命周期的阶段来看，锂电池行业目前正处于快速成长期。

锂电池行业成长期阶段主要呈现以下几个特点：

- 1、需求持续快速提升；
- 2、应用领域不断扩大；
- 3、各项标准、各项工艺尚不统一；
- 4、从业企业不断增加；
- 5、产品价格持续下降；
- 6、规模优势企业逐步体现。

图表：锂电池行业生命周期



三、锂电池材料行业市场现状

1、正极材料

2012-2014年，锂电池正极材料增长主要由手机、平板、移动电源等带动，但历年增速呈下滑态势，由此说明数码市场增速开始趋于饱和。2015年，受新能源汽车动力电池爆发

带动，正极材料市场增长强劲，2015年，中国正极材料产量达11.3万吨，同比增长49%，磷酸铁锂和三元材料需求增长较为明显。2016年，中国锂电正极材料持续了2015年的快速发展，全年正极材料产量达16.3万吨，同比增长44.4%。预计2017年中国锂电正极材料仍将保持快速增长态势，全年产量将达23万吨。

图表：2012-2017年中国正极材料产量情况

(单位：万吨，%)



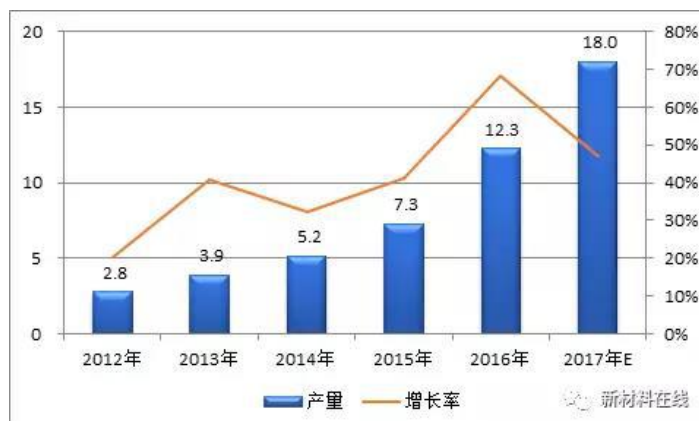
2、负极材料

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。

2016年，全球负极材料总体出货量为17万吨，同比增长53%。其中中国负极材料产量达到12.3万吨，同比增长68.3%，占比高达72%。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。

图表：2012-2017年中国负极材料需求量产量情况

(单位：万吨，%)



3、隔膜材料

隔膜是锂电池四大材料中国国产化率最低、技术壁垒最高的锂电材料，目前隔膜在成本构成上仅次于正极材料，占比达 20-30%，隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等，直接影响电池的容量、循环以及安全性能。

从全球锂离子电池隔膜市场来看，目前世界上只有美国、日本、韩国等少数几个国家拥有行业领先的生产技术和相应的规模化产业。2015 年，全球隔膜出货量为 15.5 亿平米，同比增长 42.67%，其中湿法隔膜为 9.06 亿平，占比 58.53%；中国隔膜出货量 6.28 亿平米，同比增长 49.5%，其中，湿法隔膜产量仅为 2.38 亿平米，同比增长 90.5%。中国国产隔膜仍以干法为主，但是湿法出货量增速正在加快。**2016 年，中国国产隔膜产量进一步增长至 9.3 亿平米，同比增长 47.9%。**

图表：2012-2017 年中国锂电隔膜材料产量情况

（单位：亿平米，%）



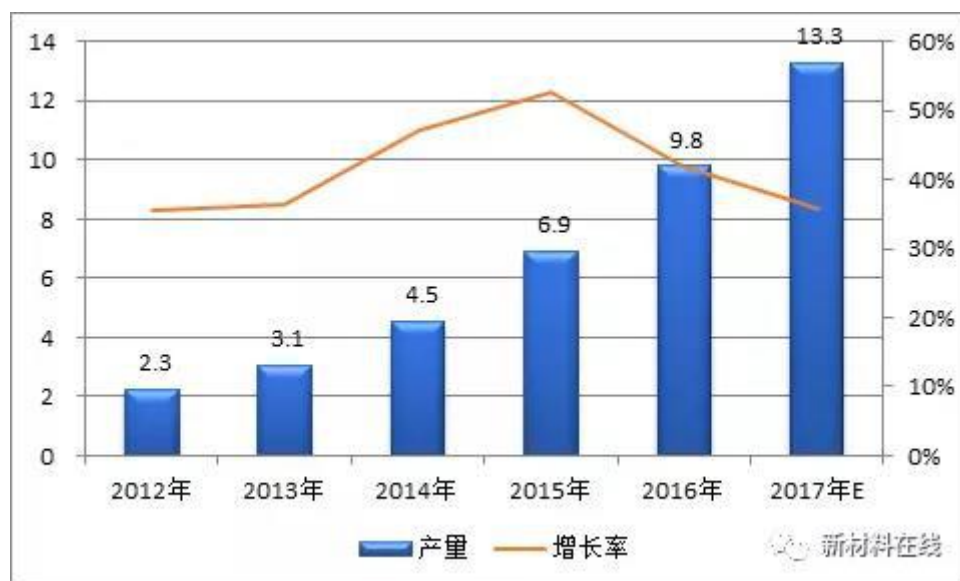
4、电解液

电解液作为带动锂离子流动的载体，对电池的比容量、工作温度范围、循环效率和安全性等至关重要，是锂离子电池获得高电压、高比能的保证，对锂电池的运行和安全性具有举足轻重的作用。电解液成本中电解质比重最大，也是电解液中技术壁垒最高的环节。六氟磷酸锂以其独特的性能优势成为目前最广泛的电解质。

2016 年，全球电解液整体产量约 15 万吨，同比增长 29%；中国电解液产量为 9.8 万吨，同比增长 41.9%；从增长速度来看，中国电解液产量的增长速度明显高于全球。

图表 34：2012-2017 年中国锂电电解液产量情况

(单位：万吨，%)



【社会视角】

方大炭素拟增锂电负极材料业务 延伸产业链布局

来源：高工锂电网 发布时间：2017-08-18

摘要：方大炭素公告称，公司董事会通过议案，拟新增锂离子电池负极材料的研制，公司经营产业链将进一步向下游延伸。

方大炭素(600516)8月18日公告称，公司董事会通过议案，拟新增锂离子电池负极材料的研制，公司经营产业链将进一步向下游延伸。

公告显示，方大炭素第六届董事会第三十五次临时会议审议通过议案，同意公司增加公司经营范围，经营范围变更后为：石墨及炭素新材料的研制、科技研发、技术推广、生产加工、批发零售；碳纤维、特种炭制品、高纯石墨制品、炭炭复合材料、锂离子电池负极材料的研制、科技研发、技术推广、生产加工、批发零售等等。公司定于9月4日召开临时股东大会对此议案进行审议。

作为锂电池的四大关键材料之一，负极材料相比其他3款材料在公众视野中的曝光度并不高。这种低调自新能源汽车政策调整后，硅碳负极新材料的研发才逐渐开始改变。高工锂电了解到，这背后其实与负极材料多年发展工艺、技术、成本管理等内部发展体系较为成熟密不可分。

技术路线方面，负极材料在锂电池应用上已经非常明晰。在数码电池领域，锂电池负极材料主要以天然石墨为主；在动力电池领域，人造石墨一直是电池企业的首选，接下来向硅碳负极升级路线也为业内一致认可。

工艺方面，仅从动力需求面来看，人造石墨关键工艺过程在于最后的热处理工序；成本管理方面，基于上述两大体系的稳定，成本相对透明，负极材料先行者更具先发优势。

据悉，2017年以来锂离子电池负极材料的核心原材料针状焦价格上涨了近5倍，导致下游相关生产企业纷纷加紧备货抢购原材料，而方大炭素拥有针状焦年产能6万吨，如若发展锂电池负极材料业务，拥有一定的原料优势。

“非智能不产品” 派勒智能如何推进锂电研磨设备升级？

来源：高工锂电网 发布时间：2017-08-14

摘要：通过设备自动化、智能化，实现制造成本大幅降低与产品一致性严格把控已然成为行业内的共识。但现阶段电池企业的应用设备普遍存在设备老化，人工操作环节较多，智能化程度不够，生产效率低下等问题。

动力电池行业正迈向成熟转折期，对设备供应商也提出了更高的要求。作为锂电材料研磨设备企业中的佼佼者，派勒智能董事长雷立猛的回答只有六个字：非智能不产品。

事实上，通过设备自动化、智能化，实现制造成本大幅降低与产品一致性严格把控已然成为行业内的共识。但现阶段电池企业的应用设备普遍存在设备老化，人工操作环节较多，智能化程度不够，生产效率低下等问题。

面对设备更新换代在即的电池企业，一体化--自动化--智能化，派勒纳米研磨装备-----集成一体化解决方案，助力动力电池行业，为电池企业的升级换代和新建项目提供整体定制方案，提供的不仅仅是设备，还有先进的生产工艺流程，实现三低一高：低污染、低劳动投入、低能耗、高效率。

据高工锂电了解，广东派勒智能纳米科技股份有限公司成立于 2007 年，集分散及湿法超细纳米研磨领域的研发、组装、销售、管理、技术和服务于一体。

对于派勒智能在 2017 年上半年的发展，雷立猛比较满意。仅磷酸铁锂、碳纳米管以及石墨烯等电池材料等领域的项目就已敲定好几个大单合同。这主要得益于，公司智能纳米研磨技术和干法研磨技术的突破。

打造专一专用的高端研磨设备

传统的研磨设备以盘片式为主，线速度不高，效率相对低下。派勒智能以棒销式纳米研磨机切入市场，将物料研磨到亚微米及纳米范围，并使物料具有更好的颗粒粒径分布，在效果和效率上远超同行。

棒销式纳米研磨机也曾受到线速度太大会把碳纳米管打断的“质疑”，但其实并不会。派勒智能通过调控转速，以及能量的调节等措施找到了一个最佳的线速度高配比关系。而随着正负极材料对研磨机的性能要求愈发苛刻，纳米化成为趋势。棒销式纳米研磨机已经是目前市场应用上的设备主流体系。

而派勒并不满足于现有的成就，每年都投入大量资金在研发上，实现产品的更新换代，致力于打造专一专用的高端研磨设备。以硅碳负极为例，粒径越小有利于锂离子的脱离和嵌入，现在市场上的产业化细度在 50 纳米，相应的对于砂磨的锆珠要求使用粒径为 0.1mm 以下。

派勒针对硅碳负极材料本身的性质，进行设备的探索和提升，通过纳米级空心转子的和自主研发的 OCS 敞开式动态分离系统的设计，已经能使用 0.05mm 的锆珠，实现材料超细纳米研磨，生产粒径更小的硅碳负极材料。

目前动力电池更新换代在即，从铁锂到高能三元，从 18650 到 21700，以及固态电池、硅负极、硅碳负极等都走在产业化的路上。雷立猛表示，这种“变化”本身虽不会直接冲击到设备领域，但必然带来更高的性能要求。这对设备厂家的技术创新能力是一种挑战。

而派勒智能本来就是研磨技术领域的佼佼者，优胜劣汰、强者恒强恰恰是派勒乐意看到的局面。除了专注于产品本身的性能，智能制造也是派勒主攻的一个方向。

坚持非智能不产品的定位

目前电池企业面临着产能提升而效率低下；自动化程度不高导致产品一致性难以管控；数据不能集成以至生产状态无法及时反馈等问题。

在这样的背景下，派勒开始致力于为电池企业的升级换代和新建项目提供整体定制方案，并将产品重新定位于：非智能不产品。

在智能化方面，派勒首创行业内云大数据服务系统，支持包括 Windows/Android/iOS 在内的多个主流平台数据访问，真正实现一次开发，全平台适用，用户可以通过智能手机、平板电脑、普通 PC、手提电脑等地实时访问监控，方便数据掌控，100%实现 IT 管理。

此外，派勒的 PHN 智能易磨自动化控制系统，获得了计算机软件著作权，通过对生产流程和工艺配方的自动化控制，可以实现产能统计、质量统计、及设备的基本诊断和追溯，并具有高度的精确性和可复制性。

但目前工业数据集成化面临一个瓶颈，各段工艺数据是实现智能制造的基础，以砂磨机为例：包括产能统计，进出料速度，进出料温度，质量统计，电流统计，能耗统计(瞬时能耗与累计能耗)，另外还有 PH 值在线检测与在线粒度检测等。

而工艺数据涉及到一个企业的技术核心，并不是每个上下游企业都愿意提供。目前只能放宽数据要求，根据工艺重要指标来实现工业数据初步集成化。但随着电池技术渐渐成熟，产品实现标准化，工艺数据也终将浮出水面。

在这个过程中，派勒智能将进一步重视技术创新和产品的品质、验收以及服务，向以消费者为中心的 C2B 定制化模式转化，推动中国制造业进入工业 4.0 大数据时代。

揭特斯拉电池的秘密---如何增加电量

来源：电池视界 发布时间：2017-08-12

导语：Elon Musk 曾经说过，特斯拉的续航（电量）要以每年 5% 的速度增加。从当前电池组的迭代情况来看，这个目标基本实现。除作为入门级配置的 60kWh 外，70kWh、85kWh 均已分别升级为 75kWh 和 90kWh。

特斯拉的 100kWh 车型，已经通过了欧盟认证机构 RDW 的评估。这意味，Model S/X 100D 车型即将问世！其续航里程理论值将达到 613km（基于 NEDC 标准）。

按照欧盟规定，在欧盟成员国上市销售的车型，都必须经过其授权机构的认证方可。RDW 是特斯拉委托的一家荷兰的公司，经其认证后即可获得在欧盟销售的许可。本文，我们来探究下，这个 100kWh 是如何做到的？ 00

Elon Musk 曾经说过，特斯拉的续航（电量）要以每年 5% 的速度增加。从当前电池组的迭代情况来看，这个目标基本实现。除作为入门级配置的 60kWh 外，70kWh、85kWh 均已分别升级为 75kWh 和 90kWh。

不久之后，100kWh 和 120kWh 的电池组也将进入选配清单。目前，60kWh 仍然作为一个乞丐版配置存在，以促进特斯拉的销量。真正有故事的，是 70kWh 和 85kWh，是如何各增加 5kWh 电量的。

有一点可以肯定，那就是电池组电量增加过程中，其电池组的结构是没有改变的。内部电池包（Battery Module）的数量也并未发生改变。我们先来简单了解下特斯拉电池组的内部构造。

60kWh 内部有 14 个电池包，每个电池包内含 384 个电芯，共计有 5376 个电芯组成；85kWh 由 16 各电池包组成，每个电池包内含 444 个电芯，共计 7102 个电芯组成。

后来加入的 70kWh，实际上是一个 75kWh 电池组，经过软件限制而来的。多余的 5kWh，最初被当做一个价值 3000 美元的选装包提供给车主。只要通过 OTA 软件更新，70D 就可以变为 75D。

那么问题来了，75kWh 电池组是怎么来的？关于这个问题，特斯拉官方并没有做出技术解释。根据作者的判断，75kWh 其实是 85kWh 电池组，减少 2 个电池包而来的。在 85kWh 电池中，每个电池包的容量是 5.3kWh，14 个这样的电池包就是 74.2kWh。

这就是 70kWh、75kWh，以及 85kWh 之间的关系。至于 60kWh，这只是一个为了降低准入门槛而设置的配置而已。那么，90kWh 又是怎么来的呢？

从 85kWh 到 90kWh, 多了 5kWh。是多加了一个电池包吗? 在 85kWh 的电池组结构中, 已经无法再叠加电池包。唯一的可能性就是更换了新的电芯。当然, 其采用的依然是 18650 型号的电芯, 只不过化学材料有所调整, 增加了能量密度。

在这道工序中, 特斯拉将电芯的石墨阳极中, 添加了少量的硅, 从而提升了电芯的能量密度。

在阳极中加入硅, 已是电池领域公认可以提升能量密度的办法。为避免不断叠加电池包, 而造成的电池组质量过大, 特斯拉接下来只能把重点放在研发高能量密度的电芯上。然而, 对于三元锂离子电池来说, 要想通过硅来增加能量密度, 远没有那么简单。

其基本原理是: 在石墨阳极中加入硅后, 由于硅原子的结构相比石墨能够容纳更多的锂离子, 导致阳极对锂离子的吸纳能力增强。单次充放电循环中, 阳极锂离子越多, 能量密度也就越大。

然而, 硅在充分吸纳锂离子后, 其体积会膨胀 300%, 比石墨吸纳锂离子后的膨胀率 7% 要大很多。这种反复的体积变化, 会造成固态电极变得“松软”, 容易崩离。以此, 电池的循环寿命就会降低。

另外一层因素, 是硅阳极由于充放电时的膨胀/伸缩特性, 会破坏锂电池电解质 SEI 膜的形成。这个膜是在锂电池初次循环时所形成的, 对于阳极材料有保护作用, 可以防止材料结构崩塌。

基于上述原因, 采用硅材料做阳极, 虽然能量密度可以显著提升, 但也伴随着副作用, 最终会导致电池寿命缩短。所以, 特斯拉采取的方案是, 逐步在石墨阳极中添加少量的硅, 在能量密度和循环寿命中寻找平衡点。

众所周知, 特斯拉采用的 18650 电池是由松下生产的。随着双方合作加深, 特斯拉也在研发新的圆柱形电池。在 Model 3 正式投产后, 新型 21700 电池将取代 18650, 成为新的电芯。

21700 电池依然是三元锂电池, 阴极材料是镍钴铝酸锂 (NCA)。这种圆柱形三元电池, 是目前能量密度最高的动力电池解决方案。相比方块形电池, 此类电池虽然能量密度高, 但稳定性较差, 需要有较为出色的 BMS (电池管理系统) 支持。

特斯拉最早的 Roadster 采用的是松下的 NCR18650A 型电池, 额定电压 3.6V, 容量 3.1Ah。之前的 85kWh 电池组采用的是 NCR18650B 型电池, 额定电压 3.6V, 容量 3.1Ah。

90kWh 的电池型号不得而知, 但应该不是直接由松下提供成品, 而是特斯拉与松下共同研发, 专供特斯拉车型的定制化电芯。目前, 松下生产的 18650 电池中, NCR18650G 型

是容量最高的型号，达到了 3.6Ah。如果按照这个计算的话，85kWh 电池组中的 7102 颗电芯，替换为 G 型电池，正好是 90kWh。

所以，有一种可能性就是 90kWh 电池组中，电芯是 NCR18650G 型；而 85kWh 电池组中，电芯是 NCR18650B 型。总之，在电芯数量不变（电池组结构不变）的情况下，只有把单个电芯的容量提升至 3.6Ah，才能确保 90kWh 的电量。

而要实现 100kWh，有 2 个方案：一是再叠加 2 个电池包，按照每个电池包 5.3kWh 的容量，正好可以得到 100kWh；二是替换能量密度更高的电芯。作者认为，后者是最佳，也是最有可能的一个方案。

因为 90kWh 是基于 85kWh 的电池组结构而来的。这个结构在 18650 电池规格下，已经定型，更改其设计结构的成本是很高的。事实上，电池组中已经没有空间再叠加更多的电池包了。如果增加电池包，不但电池组质量会增加，电池组的冷却循环系统都要改动。所以，提升电芯容量，才是最经济可行的方案。

试想，在 100kWh 的电池组中，不改动电池组结构的情况下，单个电芯的容量要提升至 3.9Ah，才有可能实现 100kWh 的容量。所以，可以猜想特斯拉已经与松下研发出了 3.9Ah 的 18650 电芯。这一功劳只能归功于阳极中的硅。

（来源：新浪汽车）

负极材料进入涨价周期 行业竞争格局稳定

来源：腾讯财经 发布时间：2017-08-10

摘要：今年年初至今，由于环保政策、钢铁行业的供给侧改革等因素的影响，石墨负极材料的原材料针状焦、煤焦油（针状焦原材料）、石油焦和煤沥青的涨价幅度分别约为 400%、50%、20%和 130%。

近年来，负极材料价格也呈现逐年缓慢下滑态势，然而由于此前原材料价格也保持逐年走低态势，负极材料毛利率变化不明显，总体维持 25%以上。

而今年年初至今，由于环保政策、钢铁行业的供给侧改革等因素的影响，石墨负极材料的原材料针状焦、煤焦油(针状焦原材料)、石油焦和煤沥青的涨价幅度分别约为 400%、50%、20%和 130%。

其中焦类占人造石墨负极材料成本 20%左右，煤沥青在人造石墨负极和天然石墨负极中成本占比分别约为 5%和 12%。此次原材料价格上涨，对人造石墨负极制造成本冲击较大。

部分负极材料龙头公司前期库存较多，原材料涨价前期影响较小。但随着库存消耗，部分人造石墨负极材料最高已提价 20%~30%;而成本受影响较小的天然石墨负极价格暂未有波动。

负极材料行业竞争格局稳定

从竞争格局来看，负极材料技术与市场目前均较为成熟，人造石墨整体出货量受动力电池需求影响，人造石墨负极出货量远高于天然石墨负极。整体竞争格局稳定，龙头集中度高，龙头融资能力、扩产能力和技术实力也较高。

2016 年，贝特瑞、上海杉杉、江西紫宸仍占据行业前三位置，三者产量占比超过 55%。且由于负极材料验证替换周期较长，需 2-4 年左右，短时间内龙头企业难以被替代。

此次负极材料涨价，足够覆盖成本上涨，具有原材料议价能力的负极材料企业龙头优势进一步凸显。若负极材料价格持续上涨，龙头企业盈利能力将继续提升，且业绩弹性更大。以人造石墨负极产品为主的企业受益更显著。

国内负极龙头有望成长为未来全球巨头

伴随国内新能源汽车的推广，国内动力电池行业需求加速上升，同时也带动国内负极材料企业的成长。目前中国负极材料企业技术进步飞速，产能扩张迅速，已替代日本成为全球负极材料出货量第一大国。未来中国是全球动力电池的生产基地，同理，国内现有负极龙头也将制霸全球负极材料行业。

其中杉杉股份(600884)负极材料产品以人造石墨负极为主，受益于负极价格上涨，该公司去年负极整体出货量 2.26 万吨，全球排名第二，且该公司的硅碳负极也已开始批量出货。

【百家讲坛】

硅基负极材料的最新研究进展

来源：石墨邦 发布时间：2017-08-21

高容量锂离子电池是目前新能源电池的研究重点之一。由于硅的理论容量是石墨电极材料容量的十倍以上，因而成为锂离子电池负极材料的研究热点。然而，在充放电过程中，由于硅电极体积变化较大，可造成活性物质的破坏和失效，导致其循环性能变差。此外，硅的电导率较低，并且与传统电解质的相容性较差。这些缺点严重影响了硅的电化学性能，限制了其在锂离子电池领域的广泛应用。本文综述了锂离子电池硅基负极材料的研究进展，探讨了高性能硅基复合电极材料的制备方法。

锂离子电池具有较高的能量密度和高工作电压（3.0~3.8V）等优点，从而被广泛应用到移动电源设备、储能设备等产品中。为了适用电动汽车等大容量动力电池要求，科学家们一直在不断寻找具有更高能量密度的新型电极材料。硅（Si）被认为是一种很有前途的锂离子电池负极材料，它在锂离子嵌入过程中会形成 Li_7Si_3 、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 等锂含量很高的硅锂合金，其中 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 的容量达到 4200mAh/g，是目前已知的具有最高理论容量的负极材料。同时，Si 的电压平台高于碳材料，可以避免在充电过程中材料表面出现析锂现象，提高了电池的安全性能。

另外，Si 在地壳中储量丰富、价格低廉等优点，从而受到人们的广泛关注。但是，硅作为电极材料仍然存在一些缺点，首先在充放电过程中，Si 原子结合 Li 原子的同时会产生巨大的体积膨胀（300%），使活性材料从集流体上逐渐脱落，使活性材料与集流体接触变差，初期循环后电极容量大大衰减。其次，电解液的分解物会腐蚀硅，在 Si 表面不断生成 SEI 膜，也会使电极容量加剧衰减，充放电效率急剧降低。

并且，Si 自身也会逐渐粉化从而失去与集流体之间的电接触致使容量骤减，循环性能迅速下降。再者，Si 本身是半导体材料，作为负极材料，必须提高其导电性能。针对上述问题，人们从各种途径进行探索来改善 Si 负极材料的性能，例如设计低维化与复合化的 Si 负极材料来弥补其性能上的不足，作者在此详细叙述了硅基电极材料的改性研究与最新进展，为人们深入研究提供参考与借鉴。

1 硅材料的低维化改进

1.1 零维化纳米硅颗粒

低维化也称之为纳米化，目前低维化主要有零维化、一维化及二维化。零维化即制备纳米级的 Si 颗粒。块状的硅在首次循环中库仑效率较低，只有约 35%，且容量衰减很快。这是因为硅在首次嵌锂过程中硅与硅之间的键受到了破坏，致使硅形成了一系列的锂硅合金原子团或硅原子团，如： $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ，呈现不同程度的体积膨胀，使活性材料与集流体之间的接触变差，循环性能大大降低。

在嵌入锂离子的过程中，硅材料的电阻也随之发生了规律性的变化，锂硅合金的电阻在首次嵌锂过程中减小，达到硅的放电末状态时，锂硅合金的电导率与金属几乎相当，而锂硅合金的电阻在充电过程中又开始增大。相比于块体 Si 材料，纳米化的 Si 颗粒可以减小体积变化的幅度并且还可以提高电化学反应速率。

例如：Liang 等以硅溶胶为原料，采用水热法在高压釜中制备出纳米多孔硅微球作为锂离子电池负极材料，电化学测试结果显示，当电流密度为 36mA/g ，其充放电容量可达 2650mAh/g ，经过 500 次循环后，放电容量为 950mAh/g ，并且其充放电速率快，循环性能较好。

Hong 等将介孔分子筛 SBA-15 和镁粉混合在管式炉中高温烧结得到硅粉末，采用碳的蔗糖分解法，得到碳 / 硅复合结构，所获得的介孔硅 / 碳复合电极具有较高的比容量和良好的电化学性能，在电流密度为 360mA/g 时，其首次放电容量约为 1500mAh/g ，高分辨的透射电镜显示，在还原反应中，硅的框架被转移，通过成核和生长，形成纳米晶硅颗粒。

1.2 一维化纳米硅线

Si 材料一维化即制备 Si 纳米线和 Si 纳米管，Si 一维纳米材料可以降低充放电过程中的体积效应，并径向提供锂离子的快速传输通道，提高循环稳定性。

Wen 等利用还原反应制备出硅纳米管，即先制备出二氧化硅纳米管，然后通过镁热还原法得到硅纳米管，电化学测试表明，在经过 9 次循环后，硅纳米管只有 40.1% 的容量损失，其放电容量为 1158mAh/g ，当电流密度为 3600mA/g 时，硅纳米管的放电容量仍可保持 1000mAh/g ，这表明硅纳米管具有良好的循环稳定性。

分析认为，硅纳米管的纳米管结构起到关键性作用，该纳米管结构可以减轻在充放电过程中硅原子的体积变化。

Xiao 等以硅烷气体为前驱体，氢气作为载气和保护气，铜为催化剂，采用化学气相沉积法在不锈钢衬底上制备出了硅纳米线。电化学测试结果表明，在首次循环中，硅纳米线的库仑效率较高，为 89%，并且经过几十次循环后，其放电容量仍可达 2000mAh/g ，循环性能较好。

分析认为，硅纳米线具有适度的应力松弛，容易释放体积膨胀带来的机械应力，且不会破坏纳米线的结构，还能提供高效的电子传递途径，缩短锂离子的传输距离。

1.3 二维化纳米硅膜

二维化即制备薄膜 Si 以及片状 Si 材料。众所周知，二维材料具有很大的比表面积，便于锂离子的快速扩散，能够很好的缓解硅原子体积膨胀带来的机械应力，因而提高硅负极材料的循环稳定性。

Hua 等利用电化学腐蚀方法制备出纳米结构新型多孔硅薄膜，由此得到的薄膜具有纳米分支连接孔，为高度多孔结构，且孔隙率沿薄膜厚度方向呈周期性变化，电化学测试发现，其充放电容量可超过 2500mAh/g，经过 60 个循环后，其容量保持率在 83%，大大提高了硅电极的循环稳定性。

分析认为，这种新型多孔硅薄膜的特殊的纳米形貌具有高表面积、互连的孔隙和结构的周期性，有助于有效地容纳硅原子体积的膨胀和收缩，且方便电解液的渗透。

Qin 等通过电感耦合等离子体增强化学气相沉积法和随后的电子束辐照，在铜箔上沉积了一种嵌入在非晶硅基体中的硅薄膜，电化学测试结果显示，只采用化学气相沉积法得到的硅薄膜其首次放电容量为 4573mAh/g，但在经过 30 次循环后，放电容量只有 739mAh/g。而经过电子束辐照的薄膜，其初始放电容量为 3841mAh/g，在经过 30 次循环后，其放电容量仍可达到 1819mAh/g，相比于没有经过辐照的薄膜，循环性能得到明显改善。

2 硅 / 碳复合材料改性

为了抑制 Si 在充放电循环中的体积膨胀，改善集流体与活性材料之间的脱落导致的接触差、容量迅速衰减、循环性能差等问题，研究者尝试着寻找复合化的载体以缓冲在脱嵌锂过程中的体积变化。研究表明，Si 与金属或者非金属复合材料均能有效的降低循环过程中的体积膨胀给材料循环性能带来的影响。

2.1 Si/C（无定型碳）复合材料

有机聚合物一般会在高温下裂解产生无定型碳，此类碳材料一般具有很高的理论容量。一般通过喷雾干燥法、气相沉积法或者球磨法来包覆硅，从而形成一种核壳的结构，外壳为无定型碳层，起到遏制内核硅颗粒的体积变化的作用。

Wang 等选择淀粉作为碳源，通过高温分解制备得到硅/碳复合材料，并研究了不同碳质量分数对硅/碳复合材料性能的影响，其中，淀粉作为嵌有硅颗粒的前驱体，无定型碳作为淀粉热解产物均匀的包覆在硅颗粒表面，为锂离子的快速迁移提供了通道，有效缓解锂离子

在嵌入和脱嵌过程中硅原子的体积变化。实验表明，当硅/碳复合材料 $w(\text{碳})=48\%$ 时表现出最佳的循环稳定性和电化学性质。

2.2 Si/MCMB（中间相碳微球）复合材料

中间相碳微球已经是被运用于商业化的锂离子电池的负极材料，它是一种微米级别的石墨化碳材料，由沥青类的有机化合物通过液相热缩聚反应得到。

例如：Xie 等使用硅烷作为前体气体，通过化学气相沉积法，在高温下，使硅烷分解的硅沉积到中间相碳微球颗粒表面，得到 MCMB/Si 复合物。研究发现，处理温度对该材料的微观结构和电化学性能有重要影响，当处理温度为 500°C 时，MCMB/Si 复合物的充放电容量和循环稳定性得到明显改善和提高。

分析认为，当处理温度为 500°C 时，硅粒子和 MCMB 之间粘结强度更好，中间相碳微球具有良好的机械结构，使硅在电化学反应过程中的体积变化得到抑制，循环稳定性得到提高，同时硅颗粒也提供了较大的容量。

2.3 Si/CNTs（碳纳米管）复合材料

碳纳米管是一种管状的碳结构，它由几层到几十层的管状结构构成。碳纳米管的管长有限，所以锂离子进入或进出所经过的路程较短，由于具有较大的管面积，能够容纳足够多的锂离子。

Wang 等采用射频等离子体增强化学气相沉积法制备出 CNT/Si 薄膜，电化学测试表明，该复合材料的首次放电容量为 2978mAh/g ，且在经过 200 次循环后，仍具有较高的容量保持率，大大提高了硅电极的循环稳定性。分析认为，薄膜孔隙大小的分级结构有效降低了界面脱层问题，碳纳米管能承受由厚的硅薄膜产生的大变形和应力，保证了碳纳米管 / 硅膜的结构完整性。

2.4 Si/GN（石墨烯）复合材料

石墨烯是由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构，是目前最理想的一种新型二维纳米材料，石墨烯具有很好的弹性，与硅原子复合后可以缓冲硅在充放电过程中的体积膨胀，其稳定的晶格结构使碳原子具有优秀的导电性，因此，石墨烯与硅纳米粒子复合得到的电极材料具有更高的容量和更高的电导率。

Luo 等制备了一种新型的独立的无粘结剂的硅 / 石墨烯复合电极材料，硅纳米颗粒可以通过结合凝胶涂层和还原反应均匀地插入到石墨烯片之间的孔隙中，避免了硅纳米颗粒与电解质直接接触，使硅纳米颗粒在循环过程中保持结构和界面稳定，并且均匀的多孔网络使石墨烯膜在充放电过程中，可保持复合膜的机械稳定性，即不变形的电极结构。

电化学测试结果表明,在经过 1300 次循环后放电容量为 668mAh/g,显示出优越的循环性能,相比之下,纯纳米硅电极表现出更快的容量衰减。

Sun 等将纳米硅粉与石墨粉在不锈钢瓶中混合,采用等离子体辅助加工的方法,将混合物置于振动式球磨机中,将纳米硅颗粒均匀地嵌入在石墨烯片层间,得到复合材料。电化学测试可知,在电流密度为 50mA/g,其可逆容量为 976mAh/g,分析认为,这种复合结构能抑制纳米硅的团聚,提高电极的电子导电率及循环稳定性。

Zhou 等合成出一种无需粘结剂的 Si/GN 薄膜,石墨烯在电极上可以作为一个高效的电子导体。电化学测试结果显示,在电流密度为 1000mA/g 时,经过 200 次循环后,其放电容量仍可达到 1611mAh/g。分析认为,石墨烯增强了硅纳米颗粒间的电子导电率,方便锂离子扩散。另一方面,柔性石墨烯和空隙可以有效地缓冲硅纳米颗粒的体积膨胀。

2.5 石墨烯/Si/C 三元复合材料改性

除了碳/硅复合体系外,还可以加入第三组分构成三元复合材料体系。彭等以微米硅粉、葡萄糖、人造石墨为原料,在球磨机中混合获得所需前驱体,并将前驱体在管式炉中高温裂解最终得到碳/硅复合材料,并研究了 w (石墨)对复合材料的性能影响。

结果表明,当 w (石墨) = 60% 时,制备的碳/硅复合材料具有较好的电化学性能,电化学测试结果表明,当电流密度为 100mA/g 时,放电容量为 943.9mAh/g,首次充放电效率为 74%,循环 40 次后容量为 671mAh/g;当电流密度分别为 200mA/g 和 400mA/g 时,放电容量分别可达 649mAh/g 和 514mAh/g。

通过扫描电镜发现,当 w (石墨) = 60% 时,硅颗粒在石墨的表面分布状态最好,石墨的加入不仅有利于发挥硅的高容量,也可以缓冲硅的体积膨胀,更有利于锂离子的脱嵌。

Yi 等制备出一种新型的微米尺寸的石墨烯/硅/碳复合材料,其中硅/碳微球粒子被包裹在石墨烯片上,二维的石墨烯片作为粒子之间的导电网络,降低了整个电极的接触电阻,使硅/碳都显示了较高的材料利用率。

3 硅/金属复合材料改性

Si 除了与非金属复合之外,还可以与金属直接进行复合。硅/金属复合材料体系中,金属可以直接提供容量也可以作为惰性基体缓冲硅原子的体积膨胀,另一方面金属是良导体,可作为导电剂增强 Si 的导电性。

下面选取了几种典型的硅/金属型复合材料进行简单介绍。

3.1 Si/Fe 复合材料

Si/Fe 复合材料大多是采用机械球磨法制备得到，杨娟等将 Fe 粉与 Si 粉混合为原料，经机械球磨、热处理后，得到 Si/Fe 复合电极材料，实验结果表明，混合粉原料经过高能机械球磨生成 Si-Fe 合金相，能够有效地缓解硅的体积膨胀，降低电极的不可逆容量，提高首次库仑效率，改善 Si 作为锂离子电池负极材料的循环性能，并且合金化程度越高，电化学性能越好。因而热处理在一定程度上可以改善 Si-Fe 合金材料的脱嵌锂性能。

3.2 Si/Cu 复合材料

硅作为电极材料，其缺点之一就是材料的导电性能差，影响材料的充放电容量。为了解决此问题，将硅与铜复合，可以提高材料的导电性能。Polat 等使用斜角电子束蒸发法制备出纳米管状复合硅/铜薄膜，根据蒸发时间的不同来控制薄膜厚度，并研究了薄膜厚度对材料电化学性能的影响。

测试结果表明，较薄的薄膜其首次放电容量达 2933.7mAh/g，经过 100 次循环后，仍具有高的容量保持率；相比之下，厚的薄膜首次放电容量为 1307.5mAh/g，经循环后容量逐渐下降到 98.4mAh/g，分析认为，较薄的薄膜纳米颗粒和孔隙分布均匀，促进了 Li⁺向电极内的扩散，此外，额外的铜增加了薄膜的延展性及电极材料的导电性；而较厚的薄膜由于纳米颗粒的形态和大小分布不均匀，导致电极性能不稳定，循环寿命降低。

3.3 Si/Ni 复合材料

Ni 能与 Si 形成 NiSi₂、NiSi、Ni₂Si 等不同相化合物，虽然这些相均为非活性相，但这些基体的电导率都比较高。Ni/Si 复合物的合成方法很多，包括球磨法、电弧熔化法、等离子体反应法等。Polat 等制备出整齐有序的 Si/Ni 纳米柱，首先让镍和硅原子共同蒸发形成复合薄膜，然后通过离子辅助斜角沉积法在铜基板上沉积得到复合纳米柱。

结果表明，该复合材料的高表面积和孔隙率，以及掺杂剂 Ni 的存在，有助于提高硅电极的导电性和电化学性能，且使硅电极具有较好的结构稳定性。电化学测试结果表明，有序排列的纳米柱状多孔 NiSi 薄膜的可逆容量为 1100mAh/g，并且经过 100 次循环后，容量几乎没有衰减。

Loka 等将硅和镍钛合金混合粉末置于球磨机中，通过高能机械球磨得到纳米硅/镍钛合金，电化学测试表明，在经过 50 多个循环后，其放电容量保持在 553mAh/g，分析认为，纳米复合硅突出的电化学性能是由于纳米复合材料中的纳米硅和非晶镍钛相的缓冲。

4 结束语

总之，硅基电极材料由于其具有较大的理论容量，引起了越来越多的科研人员的关注，但其电导率较低及在充放电过程中体积变化较大等缺点一直是锂/硅电池商品化的瓶颈，随着人们研究的不断深入，硅电极材料的商品化将越来越近。

来源：化工科技 作者：潘璇 王存国 朱孟康 刘艺涵 路乃群

（青岛科技大学）

导电剂形貌对硅碳负极电化学性能的影响

来源：石墨邦 发布时间：2017-08-14

随着锂离子电池在电动汽车、航天航空及武器装备方面应用研究的深入，对其能量密度和安全性能的要求不断提高，而高比容量、安全性能良好的负极材料的研发与应用成为关键，硅负极材料以其高的比容量，略高于石墨的电压平台，成为一种很有前途的负极材料。

硅是一种半导体材料，导电性能较差，本征电导率仅 $6.7 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，而导电性能优异的碳材料正好弥补了该缺陷。硅碳复合材料兼具高储锂容量和良好的循环性能，是被业内看好的一种动力电池用高容量负极材料。

硅碳复合材料根据其结构可分为碳负载硅结构、碳包覆硅结构、多孔结构以及核-壳结构。碳包覆是一种常用的材料表面处理方法，采用热解法、化学气相沉积法、水热法等对硅纳米颗粒表面包覆无定形碳层。

Ng 等采用喷雾热解法对纳米硅颗粒进行碳包覆，并通过调节合成温度控制碳层厚度，该材料具有较好的容量保持率。碳包覆层提高了材料的导电性能，且避免硅颗粒与电解液直接接触，但多次循环后硅颗粒的体积效应易导致碳层破裂和电极结构破坏。构建多孔碳骨架是制备多孔 Si/C 的关键。

Woo 等碳化粘性沥青制得纳米多孔碳基体，再通过气-液-固法，在 Au 催化下使一维硅纳米材料在碳基体的中空通道中选择性生长。该多孔网状结构便于离子和电子的运输，使得材料的容量高达 $1600 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，并具有较好的容量保持能力。近几年，学者们尝试制备核-壳结构 Si/C，该材料的活性硅和碳包覆层之间存在一定的空间，便于缓解硅材料的体积效应，有效地提高硅碳复合材料的循环性能和倍率性能。但是多孔 Si/C 和核-壳式 Si/C 均存在制备工艺复杂、制造费用高昂的问题，不便于商业化。

可作为碳负载硅 Si/C 的常用碳基体有石墨、石墨烯、碳纳米管和碳纳米纤维等，具有良好导电性能的碳基体对硅的体积膨胀有一定的缓冲作用。

Fan 等采用等离子体增强化学气相沉积法合成垂直对齐的碳纳米管，再通过射频磁控溅射法在碳纳米管上沉积硅。CNTs-Si 材料具有独特的垂直开孔结构，既有效缓解硅的体积效应，又便于 Li^+ 的迁移，具有较好的循环性能，0.2C 下 100 次循环后容量保持率仍为 90%。石墨烯、碳纳米管及碳纳米纤维价格不菲，且它们与纳米硅复合的制备工艺也较复杂。石墨廉价易得，石墨/纳米硅复合的加工性能良好，便于商业化。因此，石墨是较为理想的碳基体。

众所周知，作为锂离子电池用活性材料不仅自身的导电性能会影响其在电池中性能发挥外，活性材料在电极中与其他非活性组分的有效电接触也是影响电极活性材料性能发挥的关键因素。因此，为了提高电极中活性材料的利用率，需加入导电剂来提高电极的电子电导，而导电剂的添加量、形貌都是影响电极导电性的重要因素。

其中，导电剂的形貌不仅会影响电极的导电性能，而且会影响电极的吸液率等其他性能。为了形成有效的导电网络，需要不同粒径、不同形貌特征的导电剂配合使用，发挥各自的优势，形成协同效应。然而，由于活性材料自身粒径、形貌特征的特殊性，不同粒径、形貌的导电剂对其电化学性能影响亦有所不同。

Hong 等的研究表明，与活性物质粒径相近的导电剂 KS-6，易被很好地分散在活性物质中，与其紧密接触。将其与导电炭黑配合使用，小颗粒 Super-p 可以嵌入到 KS-6 和活性物质的间隙，使颗粒间的接触更加紧密。大颗粒中间相炭微球作为骨架支撑电极的结构，与纳米颗粒 Super-p 结合，既可以保证电极的导电性能，又可以防止电极压实密度过大而导致离子扩散速率下降。

Frysz 等认为，纤维状导电剂因其大的长径比，不仅易形成导电网络，而且能提高活性材料间及其与集流体之间的黏结性。他还指出：因纤维状导电剂比表面积较大，对电解液的吸附能力强，更有利于活性材料容量的发挥。

邓龙征等研究了 CNT、Super-p 和 KS-6 复合导电剂对磷酸铁锂软包电池性能的影响，结果显示复合导电剂有效地降低了电芯的内阻并提高正极材料比容量的发挥和电芯的首次充放电效率。纤维状 VGCF 和小颗粒 Super-p 组成的复合导电剂不仅有效地提高了 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的容量，而且降低了其极化电位，实验结果表明：纤维状 VGCF 有利于改善 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 颗粒之间及其与集流体的电接触。

文中活性材料是一维硅纳米线和二维石墨组成的碳负载硅结构的硅/石墨复合材料，硅纳米线可以有效地缓解硅材料的体积效应，而片状石墨不仅是硅纳米线的生长基体还起到“集流体”的作用。该硅/石墨复合材料是通过复杂的电化学反应一次生成的，材料物理/化学

稳定性远高于其他硅碳材料。而且，它的制备方法成熟、易于工业化，为其批量生产奠定了基础。

高容量硅碳复合材料是最有前途的高比能锂离子动力电池负极材料之一，目前研究热点大多集中在材料自身改性，而其应用研究鲜见报道。本文根据硅/石墨复合材料的形貌、结构特点，考察不同粒径、不同形貌特征的导电剂体系对硅/石墨电极电化学性能的影响。以期通过改变导电剂的种类和含量来改善硅/石墨电极的电化学性能。

1 实验

1.1 材料

Si/C 复合材料(本实验室制备)，主要导电剂 为导电炭黑 Super-p，导电添加剂为石墨导电剂 KS-6、中间相炭微球 TB17 和纳米碳纤维 VGCF 。

1.2 材料和电极片的结构和形貌表征

材料的物相组成分析采用荷兰 PANalytical/X'Pert PRO X 射线衍射仪。采用 JEOL JEM-2010F 场发射透射电子显微镜和 HitachiS-4800 场发射扫描电镜对粉体材料和电极片表面、截面的微观形貌进行表征。

1.3 电化学性能测试

电极制备：将粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂、活性材料依次添加到容器中，并加以手工搅拌，再添加适量的 N-甲基吡咯烷酮，采用弗鲁克搅拌成粘度合适的膏状物，使用涂布机涂覆于铜箔上，将干燥后的电极冲切为直径 $\Phi 14\text{mm}$ 的圆形极片，并碾压到合适的压实密度。分别采用活性物质：(导电剂+导电添加剂)：粘结剂为 80：(10+0)：10，80：(8+2)：0，80：(6+4)：10 的电极配比。

将电极片作为正极，Li 片作负极，采用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂基电解液，溶剂分别为碳酸乙烯酯，碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯，其中三者的体积比为 EC：DMC：EMC=1：1：1，电解液和 Celgard2400 隔膜，在充满氩气的手套箱中组装 CR2032 型扣式电池。将电池置于蓝电 LAND BT 充放电测试仪进行充放电测试，采用恒流放电静置 2min-CC-静置 2 min 的充放电制度进行测试，电流密度分别为 0.15， $0.75\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 粉体材料的结构和形貌分析

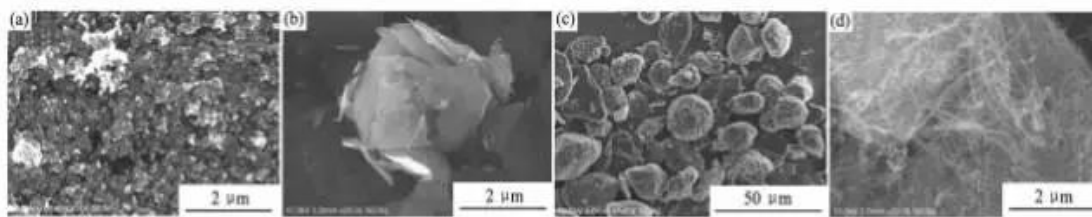


图1 各种导电剂的SEM图

Fig. 1 SEM images of conductive agents
(a) S-p; (b) KS-6; (c) TB17; (d) VGCF

图1是4种导电剂的SEM图，其中图1(a) S-p 是一种近球形炭黑小颗粒导电剂，具有粒径小，比表面积适中的特点；图1(b)人造石墨KS-6呈片状，片的直径远大于其厚度，激光粒度测试结果D50为 $3.39\mu\text{m}$ ，比表面积 $20\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；图1(c) TB17颗粒的形状不规则，以类球形为主，粒径较大，比表面积较小；图1(d) VGCF具有线状的形貌特征，长径比大，良好的一维轴向导电能力。

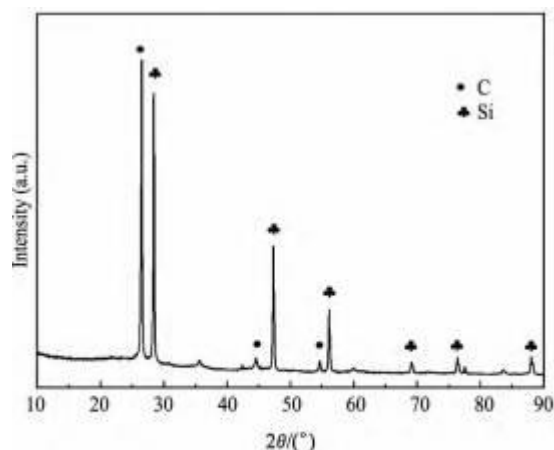


图2 Si/C复合材料XRD谱图

Fig. 2 XRD pattern of Si/C composite

图2是Si/C复合材料的XRD图。图2中存在石墨相和硅相的衍射峰，在 2θ 为 26.5° ， 44.5° 和 54.6° 处有3个石墨特征峰，分别对应石墨的(002)，(101)和(004)晶面；同时， 2θ 为 28.5° ， 47.3° ， 56.1° ， 69.1° ， 76.4° 和 88.0° 处出现了晶体硅衍射峰，分别对应硅晶体的(111)，(220)，(311)，(400)，(331)和(422)晶面。

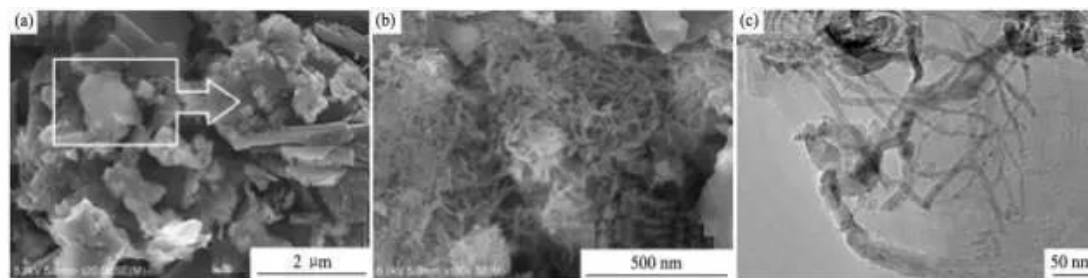


图3 Si/C复合材料的SEM和TEM图

Fig. 3 SEM (a, b) and TEM images (c) of Si/C composite ((b) being partial view of (a))

KS-6 是本文所用 Si/C 复合材料的主要原料之一，其形貌和粒径如上所述。图 3 是 Si/C 复合材料的 SEM 和 TEM 图。图 3 显示，产物是一种由片状 KS-6 和 Si 纳米线组成的石墨负载硅纳米线复合结构材料，硅纳米线附着在石墨片的表面、间隙。石墨因其良好的电子导电性和离子导电性，可抑制硅在充放电过程中的体积效应，改善硅基材料的循环性能和倍率性能，常被用作负载纳米硅材料的碳基体。硅纳米线的直径分布在 10~30nm；片状石墨的形状不规则，具有微米尺度的直径和纳米尺度的厚度。激光粒度测试结果给出，产物的 D5 为 4.86 μm 。上述测试结果均显示：硅/石墨复合材料的形貌和粒径均与 KS-6 相近。

2.2 电极片的形貌分析

复合导电剂的种类及添加比例对浆料的加工性能和电极均匀性的影响较大，进而影响电极的电化学性能。碳纳米纤维的特殊结构使其在浆料中较难分散，因此它在电极体系中的分散均匀性对复合电极的电化学性能的影响更为突出。

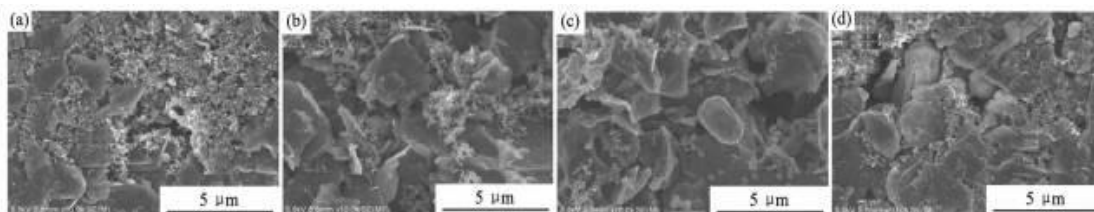
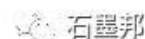


图 4 含有不同导电剂电极表面的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of electrode surface containing different conductive agents
(a) S-p; (b) S-p & KS-6; (c) S-p & TB17; (d) S-p & VGCF



采用不同导电剂 S-p, S-p & KS-6, S-p & TB17 和 S-p & VGCF 制备的电极表面如图 4 所示，颗粒状 S-p 均匀地分布在活性材料表面和间隙中(图 4(a)); 图 4(b)中片状物明显增多，但整体形貌与图 4(a)相近；在图 4(c) 显示的电极表面仅能看到个别的不规则大颗粒，这和 TB17 本身密度大有关；如图 4(d)，大量线状物分布在添加了 VGCF 的电极表面，区别于硅纳米线的是，VGCF 均匀地分散在活性材料及其与 S-p 的表面、间隙，且 VGCF 线形笔直、表面光滑。

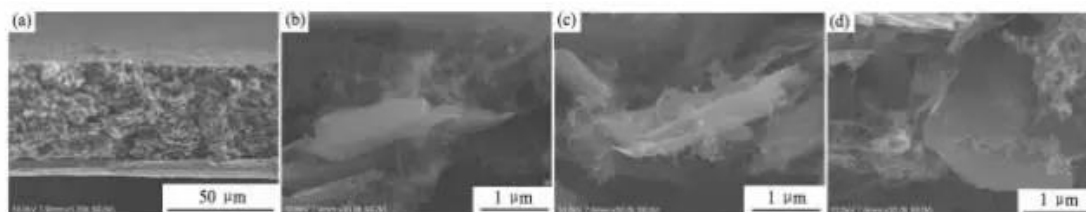
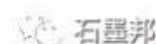


图 5 S-p & VGCF 电极截面的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of electrode section with S-p & VGCF
(a) Cross section; (b) Upper; (c) Middle; (d) Lower



添加复合导电剂 S-p&VGCF 电极的截面图(图 5)显示,电极截面线状物的直径既有不足 30nm 的又有大于 100nm 的,且线与颗粒在电极的纵向分布亦很均匀,说明复合导电剂 S-p & VGCF 组成的导电网络具有三维立体结构。

复合导电剂 S-p&VGCF 电极采用分步添加物料的分散程序、液力剪切和湍流的分散方式, S-p&VGCF 电极表面、截面图显示上述调浆工艺可以解决 VGCF 难以分散的问题。

2.3 导电添加剂对电化学性能的影响

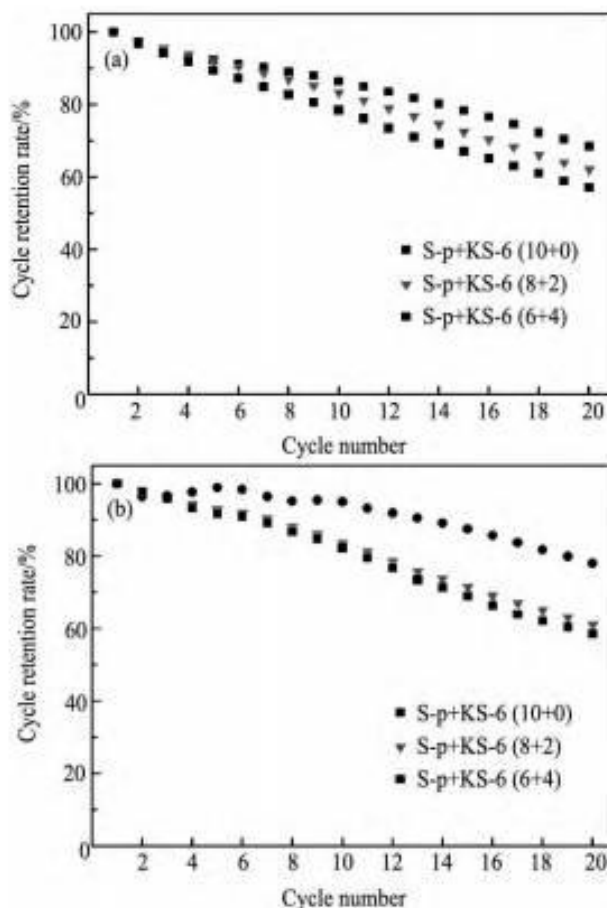


图 6 S-p & KS-6 电极的容量保持率

Fig. 6 Capacity retention rate of S-p & KS-6 electrodes with current density of 0.15 (a) and 0.75 (b) mA/cm²

图 6 为复合导电剂 S-p&KS-6 电极的容量保持率图,电流密度分别为 0.15 和 0.75 mA·cm⁻²,复合导电剂中 KS-6 的添加量分别为 0%, 2%和 4%。不同电流密度下,KS-6 的添加均会加快复合电极容量衰减速度,且随着添加量的增加而加剧。

因为 KS-6 与硅碳复合材料的形貌粒径基本一致,添加后不能改进材料和电极的结构,无法形成有利的导电网络,从而无法实现提升电化学性能的目的。因此,导电添加剂的形貌和颗粒大小应该与活性材料有较大差异才能改善电极导电性,提升循环性能。

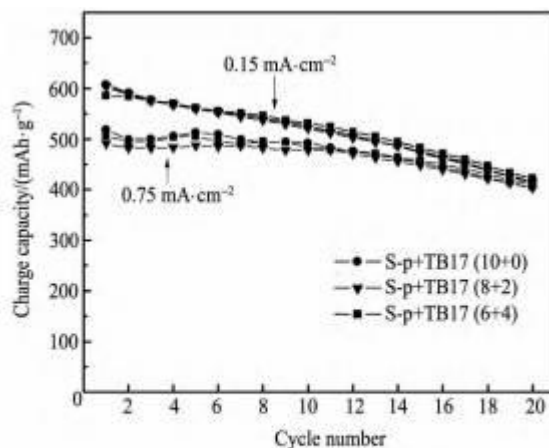


图7 S-p & TB17 电极的循环性能

Fig. 7 Cyclic performances of S-p & TB17 electrodes with current density of 0.15 and 0.75 mA·cm⁻²

复合导电剂 S-p & TB17 电极的循环性能图 (图 7), 电流密度分别为 0.15 和 0.75 mA·cm⁻², 复合导电剂中 TB17 的添加量分别为 0%、2% 和 4%。相同电流密度下, 不同添加量的循环性能曲线几乎重合。小颗粒 S-p 和大颗粒 TB17 组成的复合导电剂, 与一元导电剂 S-p 的电化学行为相似, 且不受 TB17 添加量的影响。

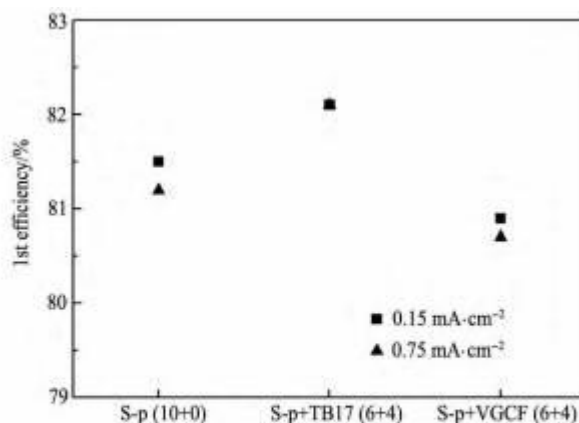


图8 不同导电剂电极的首次库仑效率

Fig. 8 First Coulomb efficiency of electrodes with different conductive agents

与其他导电剂相比(图 8), 该复合导电剂电极的首次库仑效率是最高的。由于 TB17 本身的库仑效率远高于硅碳复合材料, 因而添加 TB17 后电极的首次库仑效率相应提高。可以看出, 通过在负极电极中添加 TB17 能够提高其库仑效率, 但由于 TB17 本身导电性相对较差, 无法对提高电极的导电性做出更大的贡献。

碳纳米纤维不仅可以作为碳基体制备硅碳复合材料, 还被广泛用作电极导电剂。碳纳米纤维能够提供电子传导路径和应力/应变的缓冲, 无论它作为导电剂还是碳基体均有利于电

极/材料的容量和容量保持率的提高。两组电流密度下 S-p & VGCF 电极的循环性能图都显示 (图 9), 复合导电剂电极的容量衰减速度明显低于一元导电剂电极。

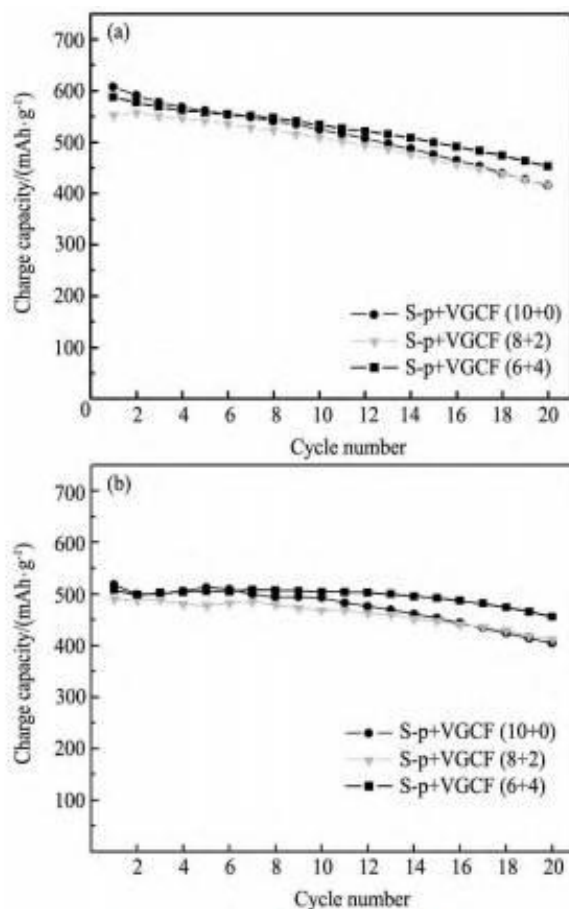


图 9 S-p & VGCF 电极的循环性能

Fig. 9 Cyclic performances of S-p & VGCF electrodes with current density of 0.15 (a) and 0.75 (b)

表 1 S-p & VGCF 电极第 20 周的循环保持率

Table 1 20th cycle capacity retention rate of S-p & VGCF electrodes(%)

Current density / (mA·cm ⁻²)	S-p : VGCF / 10:0	S-p : VGCF / 8:2	S-p : VGCF / 6:4
0.15	69	75	77
0.75	78	84	90

如图 9 和表 1 所示, 随着循环的进行, 复合导电剂电极的循环稳定性优势逐渐明显, 当循环到第 20 周时, 0.15mA·cm⁻² 下, 容量保持率的最大差值约 8%; 0.75mA·cm⁻² 时, 该最大差值增至约 12%。同时, Si/C 电极的容量保持率随 VGCF 的添加量的增加而提高, 且大电流下 Si/C 电极的容量保持率更高。当添加量为 4% 时, 0.75mA·cm⁻² 下 Si/C 电极循环 20 周的容量保持率约为 90%。

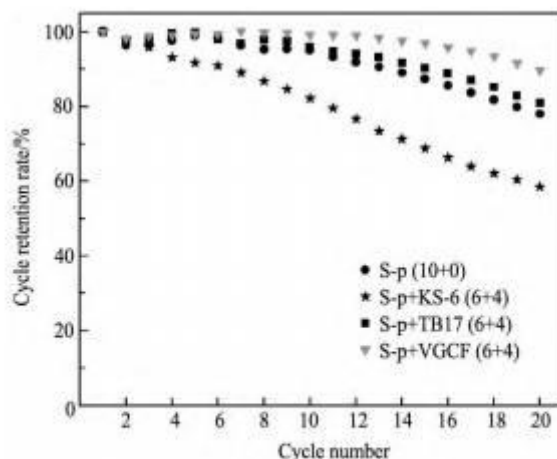


图 10 不同导电剂电极的容量保持率

Fig. 10 Capacity retention rate of electrodes with different conductive agents and current density of $0.75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

不同导电剂电极的容量保持率对比图(图 10)显示, S-p&VGCF 复合导电剂电极的循环稳定性明显优于一元导电剂和其他复合导电剂, 而 S-p&TB17 复合导电剂对电极的循环稳定性略有改善, 但是 S-p&KS-6 复合导电剂使电极的稳定性明显变差。

Frysz 等指出, 纤维状导电剂能提高活性材料间及其与集流体之间的黏结性, 有利于提高电极的循环性能。上述实验结果也表明, S-p&VGCF 复合导电剂对片状 Si/C 复合材料电极循环性能的改善作用明显。纤维长度约 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 的 VGCF 和粒径约 40 nm 的 S-p, 构建了微米级纤维架桥、纳米级颗粒填充的三维立体导电网络, 形成协同效应, 大大提高了电极内部离子和电子的传输能力。同时 VGCF 的“架桥连接”有效地防止了活性材料自身胀缩引起的电化学失活, 保证离子电子传输不间断。

3 结论

本文是关于片状石墨上负载硅纳米线的硅/石墨复合材料的应用研究, 研究了不同形貌导电添加剂与颗粒状 S-p 组成的复合导电剂对该材料的电化学性能的影响。

研究表明: 片状的 KS-6 与活性材料具有相同的形貌特征, 对硅/石墨电极电化学性能提升无作用; 大颗粒 TB17 因其小的比表面积, 有利于提高硅/石墨电极的库仑效率, 由于其导电性相对较差, 对电极循环性能的改善作用不明显; 线状 VGCF 与 S-p 构建了微米级纤维架桥、纳米级颗粒填充的三维立体导电网络, 形成协同效应, 大大提高了电极内部离子和电子的传输能力, 有效地改善了硅/石墨电极的循环性能, 对其电化学性能的改善作用随着 VGCF 的添加量的增加而递增, 电流密度为 $0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时 20 周的容量保持率由 69% 增加到 77%, 当电流密度上升到 $0.75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时 20 周的容量保持率由 78% 上升至 90%, 而且较大电流密度下改善作用越明显。

导电添加剂的形貌、粒径和导电性均会对硅 碳复合材料的性能产生影响。具有良好导电性、并且形貌和粒径与硅碳复合材料相差较大的导电剂中的两种或多种配合使用，更有利于活性材料电化学性能的发挥。

来源：稀有金属 作者：闫坤 杨娟玉 于冰 余章龙 史碧梦

（国联汽车动力电池研究院有限责任公司）

石墨邦编辑整理，转载请注明。

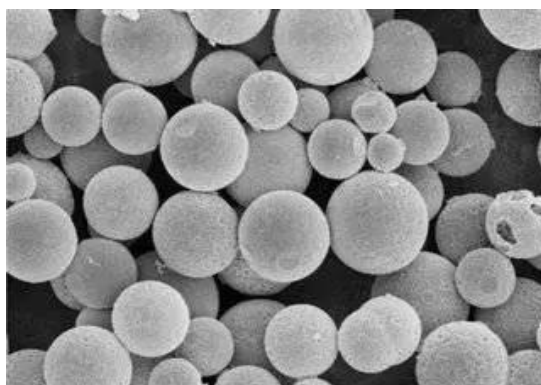
二氧化硅空心微球

来源：材料+ 发布时间：2017-08-10

材料科技与生物、物理、化学等多学科多领域的交叉融合，拓展了材料的先进性和功能性。自然界中的许多物质如细胞、植物纤维、病毒等，由于具有中空腔体等多尺度多层次纳米结构和组成，因而具有独特的性能。类似结构的人造体系，如纳米管、空心微球等已经成为材料科学中的重要研究方向。

空心微球是由纳米颗粒组成的、尺寸在纳米到微米范围、具有中空腔体的多尺度多层次纳米结构。与相应块状材料相比，它具有较大的比表面积、较小的密度以及特殊的力学、光、电等物理性质及应用价值，因而引起了科研工作者极大的兴趣。例如，**空心微球用作包覆材料**，有望在生物、医药领域作为纳米材料、生物大分子及药物缓释的载体；空心微球材料特殊的力学、热学性质和良好的流动性，**可用作轻质的隔热、保温、阻燃材料**；空心微球也可作为**微反应器**，使化学反应在限定的微小区域内进行；通过引入活性组分，空心微球可**作为具有特定选择性的催化剂**。由于空心微球材料的优异性能及其广阔的应用前景，其制备与研究引起了人们的广泛关注。

目前人们已采用模板法、超声波法、自组装法及水热法等多种方法制备了 ZrO_2 ， ZnS ， SiO_2 ， $ZnSe$ ， Cu_2O 等多种无机空心微球。并且通过这些方法制备的空心微球结构材料已应用于不同的领域。



空心微球的制备方法

模板法

模板法是制备无机空心微球的典型而有效的方法，也是工业化生产使用的最广泛的方法。首先控制前驱体在模板表面进行沉积或反应，进行表面包覆，形成核-壳结构；然后通过加热、锻烧或溶剂溶解去除模板，即得到无机空心球结构。常用的模板如聚苯乙烯球与二氧化硅粒子及它们的晶体阵列、液滴、树脂球、囊泡、微乳液滴等。模板的选择是制备空心球的关键，如何得到形状、粒度可控、易于去除的模板是研究人员最为关注的问题。根据模板自身的特点和限域能力的不同可分为软模板和硬模板两种。

喷雾干燥法

喷雾干燥法是将目标前驱体配成溶液，然后在喷雾装置中使溶液雾化；经过喷嘴雾化形成的微细液滴进入反应器中，液滴表面的溶剂迅速蒸发；同时溶质发生热分解或燃烧等化学反应，形成空心球结构。

原位水解法

原位水解法是通过硅酸钠在药物酸性溶液的条件下会发生水解反应这一性质，可将之原药形成复合粒子，干燥后就得到产物。

凝胶法

凝胶法是指利用正硅酸乙酯的水解反应，即正硅酸乙酯在醇和水的混合溶液中搅拌，形成凝胶，后经陈化、焙烧后得到空心微球。该种方法的制备过程易于控制且生成粒子的粒径均一。

微乳液法

微乳液法该方法将表面活性剂和助表面活性剂按一定比例混合加入至有机溶剂(环己烷)中，在超声的作用下，逐滴加入水溶液，并观察溶液的浊度的变化，后通过灼烧可得到空心微球。

超重力法

超重力法该方法较为经典，是利用超重力场，将硅源和酸溶液投入反应器进行反应，该方法所得到的二氧化硅空心微球，尺寸均匀，生产成本低。

二氧化硅空心微球

二氧化硅空心微球是空心微球发展的重点，其主要优势二氧化硅空心微球作为一种新型无机材料，其粒度分布范围窄、分散性好、稳定性好、熔点高、比表面积大等特点具有较为广阔的发展前景，如生物化工、医药、光学、催化、复合材料等方向。它的主要功能有：微

存储器，如将各种药物负载在空心球里面，作为药物的载体，使药物得到充分的利用；**微反应器**，使反应局限在球体中，如光催化反应，每个空心球都是一个反应器，增加了光的路径，从而使反应效率大幅度提高；**微分离器**，吸附各种有害物质，从而达到进化的目的，如经过改性后的空心球二氧化硅，高效吸附各种有毒有机物，从而达到分离提纯的目的；**微结构单元**，作为各种材料的添加剂，提高了材料的性能。

1、 在医药领域

由于其原材料丰富、无毒，且药物释放量可控等特点，加之二氧化硅空心微球的制备技术不断地发展，使得其在药物载具方面而逐渐展示出自己的独特优势。近 10 年来，随着医疗及纳米技术的不断革新，二氧化硅空心微球作为一种无毒、具有缓释效用的新型药物载具，引起了国内外的广泛关注，利用模板法和原位水解法，**将布洛芬和环丙沙星包埋于二氧化硅空心微球中，制作药物载具**。目前国内也有将其作为抗肿瘤药物载具的研究报道网，与此同时，国内外还有很多专家也在紧锣密鼓地对其生物顺应性进行相关的实验研究。此外，**二氧化硅空心微球还可以作为一种新的超声成像造影剂**，由于其独特稳定的空腔结构，且其表面易于修饰官能团，在超声成像领域已经显示出巨大的发展潜力。此外中空二氧化硅微球内部空腔可装载各种客体分子，如化疗制剂；也可进一步结合荧光、磁共振诊断、热疗、化疗以及成像引导的高强度超声治疗，实现多功能化。

2、 在光电领域

将空心微球堆积成具有三维周期的品格结构，从该结构中得到的光子以及光电子带隙在其中不会向任何方向传播，**可以达到改变光的流向的效果，从而抑制光的自发传播**。将二氧化硅空心微球粒子层层自组装到聚甲基丙烯酸甲酯和玻璃基底上可以得到抗反射涂层，而且可以在 300-650nm 之间优化抗反射性能得到单一性的抗反射涂层，且在目标波长附近的可有效的将反射率从 7%降到 0%，而透射率则从 92%提高到 97%。

3、 在储能领域

利用空心材料具有降低表观密度和空气对流换热，增加热辐射的效果，将其设计为**保温材料**可有效降低导热系数，从而大大降低了工业生产过程和建筑热损失。另一方面，空心球材料对声音有阻挡的作用，可以被开发作为**吸声材料**。因此，空心球材料在建筑、涂料、装潢等领域中有着很大的应用前景。

4、 在轻工业领域

利用空心二氧化硅无毒，热稳定性好，比表面积大等优点，可将其应用于香精负载，以达到延长采用香精释放时间的效果。如介孔二氧化硅包覆亲水性香精，其负载率较高，有效

降低了香精中易挥发物质的挥发性，增强了香精的稳定性。而采用空心二氧化硅将薰衣草，桉树，百里香，香脂，迷迭香，鼠尾草，薄荷，罗勒，马郁兰，紫苏子油，月见草和生姜等含不饱和脂肪酸的芳香化合物进行包覆，可以有效地防止在存储过程中不饱和脂肪酸与空气中的氧进行反应。有效提高芳香物质的缓释效果。

5、在污水处理领域

空心二氧化硅具有较大的比表面积、形态可控等特点，已经被广泛应用于污水处理，目前常见报道的多为基于介孔二氧化硅的材料，如 MCM-41，SBA-15，SBA-16 等，该类材料具有吸附性能良好并可以重复利用的优点而备受关注。而将空心结构与介孔结构相结合，制备出具有空腔结构及介孔壳层的二氧化硅空心微球将大大提高其应用性能。对污水中重金属离子及染料分子都有较高的去除能力。

6、在结构材料或涂层中作为填料

在用于 TPS 的轻质烧蚀材料中，二氧化硅空心微球是很重要的填料。二氧化硅空心微球的加入不仅增强了树脂基体的力学和机械性能，还能明显的降低结构材料的密度，从而减小结构材料的重量，为航空航天领域的发展应用起到决定性的作用。此外，在应用于摩擦设备（比如钻头，轴承）的涂层中，加入二氧化硅空心微球，能够起到润滑的作用，延长其使用寿命。

二氧化硅性能的稳定，含量的丰富，促使着其在各个领域广泛的应用，加之中空结构的优异的结构性能，更加扩展了二氧化硅的应用领域。但是目前由于合成方法的问题，实际应用于工业生产的是模板法。但是这种方法制备的二氧化硅由于制备工艺问题，会严重限制二氧化硅空心微球的应用，因此，加大对制备工艺的工业化推广，拓展二氧化硅的应用领域，也是二氧化硅空心微球未来发展的方向。

【硅基负极最新进展】

蚕茧状高性能硅基复合材料

来源：能源学人 发布时间：2017-08-26

硅被认为是最具希望替代商业石墨的材料，但是嵌锂过程中巨大的体积效应(300%)导致电极表面不能生成稳定的 SEI 膜和活性材料从集流体上剥落，从而造成容量的快速衰减，严重限制了其实际应用。核壳式纳米结构被认为是一种可以有效缓解体积膨胀的方法，然而之前的研究大多是以 SiO_2 为模板，利用 HF 蚀刻得到核壳结构，但是 HF 具有很高的腐蚀性，会导致复合材料中硅含量的减少。为了解决这些问题，近日，新加坡科技设计大学 Yang

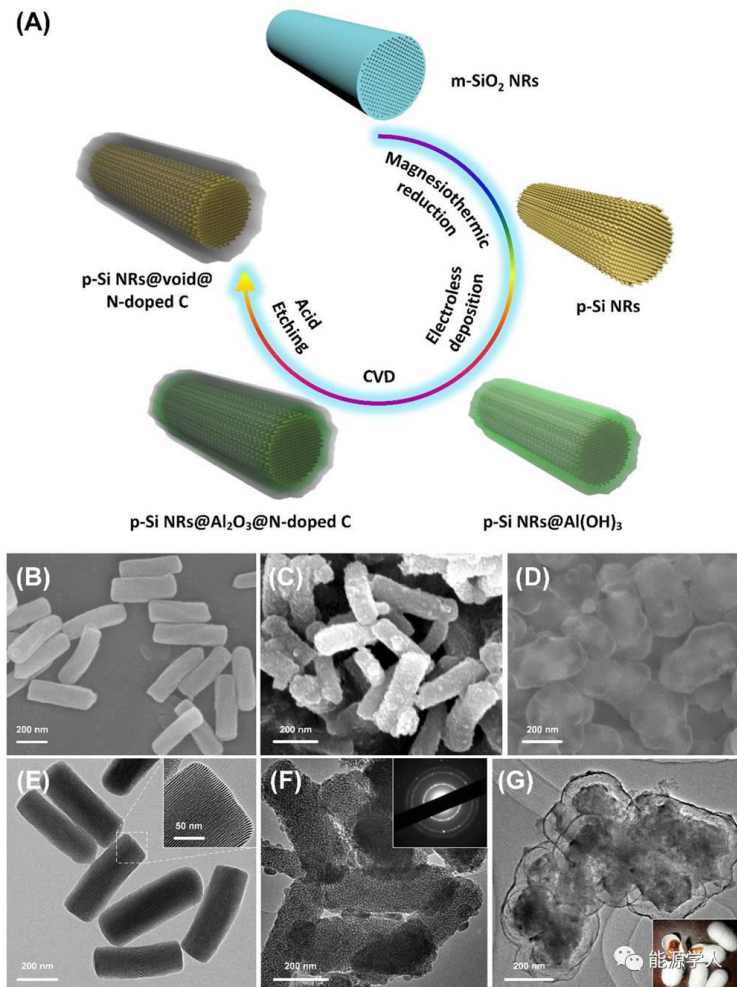


图 1. A) p-Si NRs@void@NC 复合材料合成示意图； B)m-SiO₂ NRs 的 FESEM 图；

C) p-Si NRs 的 FESEM 图； D) p-Si NRs@void@NC 的 FESEM 图；

E) m-SiO₂NRs 的 TEM 图； F) p-Si NRs 的 TEM 图； G) p-Si NRs@void@NC 的 TEM 图

Huiying 教授提出以 Al_2O_3 为牺牲模板，利用稀盐酸代替氢氟酸进行蚀刻的绿色方法制备蚕茧状复合材料，其用于锂离子电池负极，具有极高初始放电容量，出色的循环性能和倍率性能，最后作者还通过原位 TEM 和有限元模拟进一步探究了核壳结构在嵌锂过程中的反应机理。

作者首先通过镁热反应和化学气相沉积制得 $\text{p-Si NRs@Al}_2\text{O}_3@\text{NC}$ ， Al_2O_3 层的厚度决定了材料缓冲空间的大小，随后利用稀盐酸代替氢氟酸进行蚀刻除去 Al_2O_3 ，得到以 p-Si NRs 为核、含氮碳为壳的蚕茧状 p-Si NRs@void@NC 复合材料。该复合材料在氢氧化钠作用下除去 Si 核之后，空心 NC 壳仍可以保持稳定；经过进一步分析表明 NC 壳表现出极高的电导率，并且复合材料的比表面积远大于 p-Si NRs ，表明 NC 壳的修饰对材料的性能有着巨大的改善。

进一步的电化学性能测试表明，在 0.1mV/s 的扫速下，随着循环次数的增加，氧化还原峰的强度逐渐增加，这对应于复合材料的活化过程。在 0.5 和 2A/g 电流密度下，首周放电容量分别达到 3161 和 2708mAh/g ，但其首次库伦效率仅有 60.7% 和 58.8% ，首次容量的快速衰减因为合金化过程中的不可逆反应和电解质的分解。在 $0.5, 2$ 和 16A/g 电流密度下循环 300 次后，其容量分别为 $1941, 1539$ 和 978mAh/g （相对于第二周容量的保持率为 $93.6\%, 84.9\%$ 和 100% ），且在 2 和 16A/g 电流密度下，刚开始的几周循环中容量有轻微的增长，这与前面的 CV 相吻合，是电极的活化过程。在 $0.5, 2, 8, 16$ 和 32A/g 不同电流密度下，放电容量分别为 $3170, 1867, 1565, 1404$ 和 1093mAh/g ；当电流密度回到 0.5A/g 后，放电容量回到 1640mA h/g ，且在 5 圈之后不同倍率下的库伦效率始终维持在 97% 以上。EIS 测试中，循环前后 p-Si NRs@void@NC 电极的内阻没有明显增加，这可以认为随着循环次数的增加，SEI 膜没有继续生长。循环前后的电极截面 FESEM 对比，可以看到 NC 壳之间的缓冲空间有效的缓解了电极膨胀（极片厚度仅仅改变了 24% ），电极结构保持稳定，没有看到明显的裂痕，进一步表明材料优异的电化学性能。

为了进一步证明核壳式纳米结构的优势，作者利用原位 TEM 来直接观察锂化过程中硅体积膨胀和粒子断裂，结果发现随着嵌锂程度的加深，几乎所有的缓冲空间都被锂化后的 p-Si NR 所占据，直到完全锂化后 NC 壳的上也没出现裂痕；而 p-Si NRs@NC 由于没有缓冲空间，NC 壳被膨胀的 p-Si NR 撑破，最终导致整个结构被摧毁。随后作者通过有限元模拟进一步论证了拥有内部空间的核壳式纳米结构可以有效地阻止电极结构的改变，延长循环寿命。

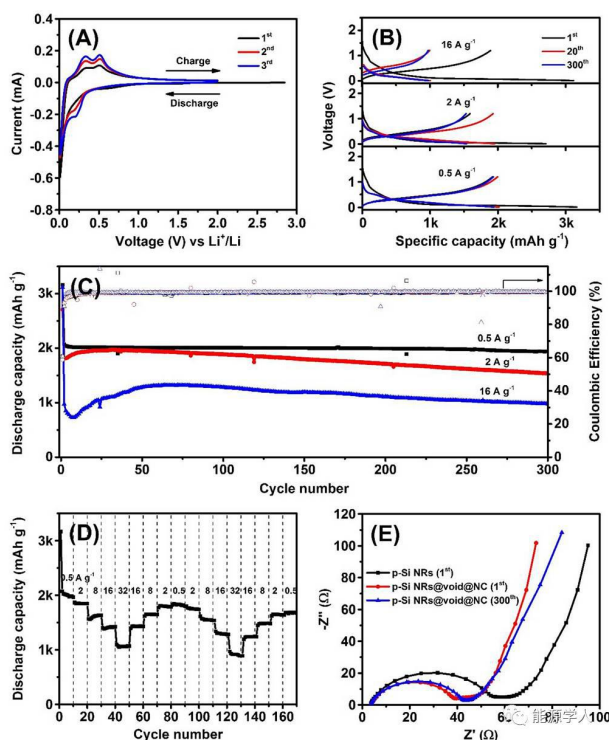


图 2. p-Si NRs@void@NC 复合材料电极的电化学性能。A) 扫速为 0.1mV/s 的 CV 曲线；
B) 电流密度分别为 0.5, 2, 16A/g 时，不同循环充放电曲线；C) 电流密度分别为 0.5, 2, 16A/g
时经过 300 次循环的循环性能和库伦效率；D) 不同电流密度下的倍率性能；E) 电化学阻抗图

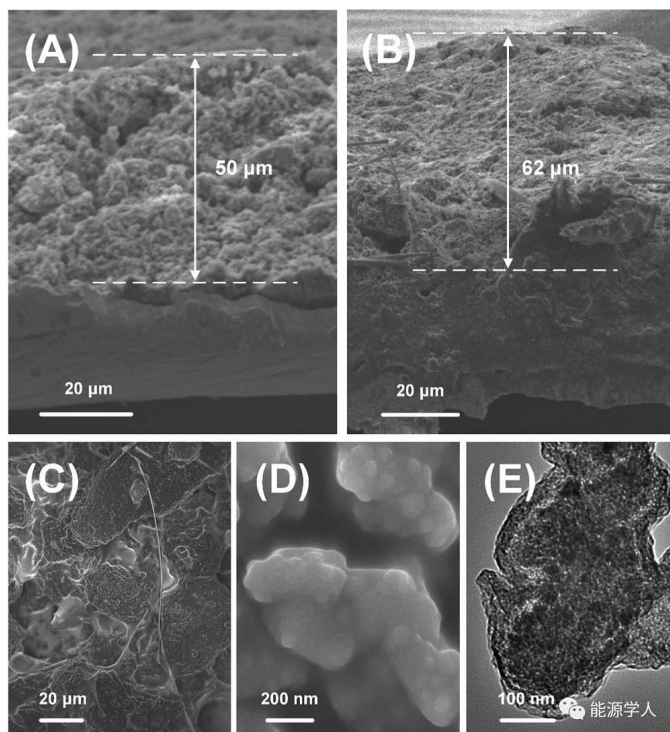


图 3. A) p-Si NRs@void@NC 复合电极循环前的 FESEM 截面图；B) 经过 300 次循环后的截面图；
C, D) 经过 300 次循环后的 p-Si NRs@void@NC 复合材料电极的 FESEM 俯视图；
E) 0.5A/g 下经过 300 次循环后的 p-Si NRs@void@NC 复合材料电极的 TEM 图

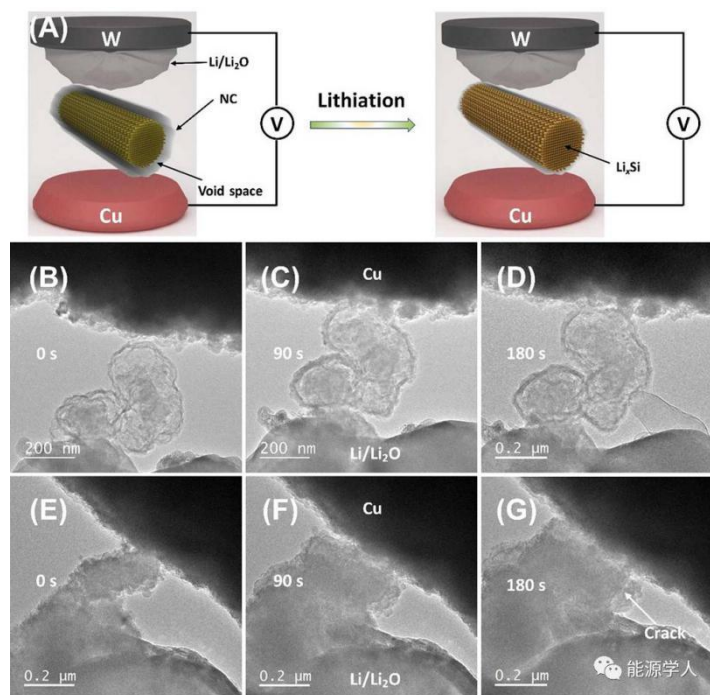


图 4. A) 纳米尺度的电池在锂化过程中的原位 TEM 图；B-D) p-Si NRs@void@NC

复合材料的嵌锂图像；E-G) p-Si NRs@NC 复合材料的嵌锂图像

蚕茧状 p-Si NRs@void@NC 复合材料作为锂离子电池负极，表现出极其优异的性能主要有以下几个原因：

- 使用稀盐酸代替氢氟酸不会减小复合材料中硅含量，并方法更加绿色环保；
- 多孔结构的纳米硅粒子不仅可以释放一部分机械应力，缓解体积膨胀，还可以缩短离子迁移和电解液渗透的路径；
- 核壳之间的空间提供了缓冲区域，NC 壳进一步限制了硅的体积变化，减少了电解液与 p-Si NRs 表面的直接接触，提高了电极的整体电导率。

参考文献

Fei-Hu Du, Yizhou Ni, Ye Wang, Dong Wang, Qi Ge, Shuo Chen, **Hui Ying Yang**, *Green Fabrication of Silkworm Cocoon-like Silicon-Based Composite for High-Performance Li-Ion Batteries*, *ACS Nano*, 2017, DOI:10.1021/acsnano.7b03830

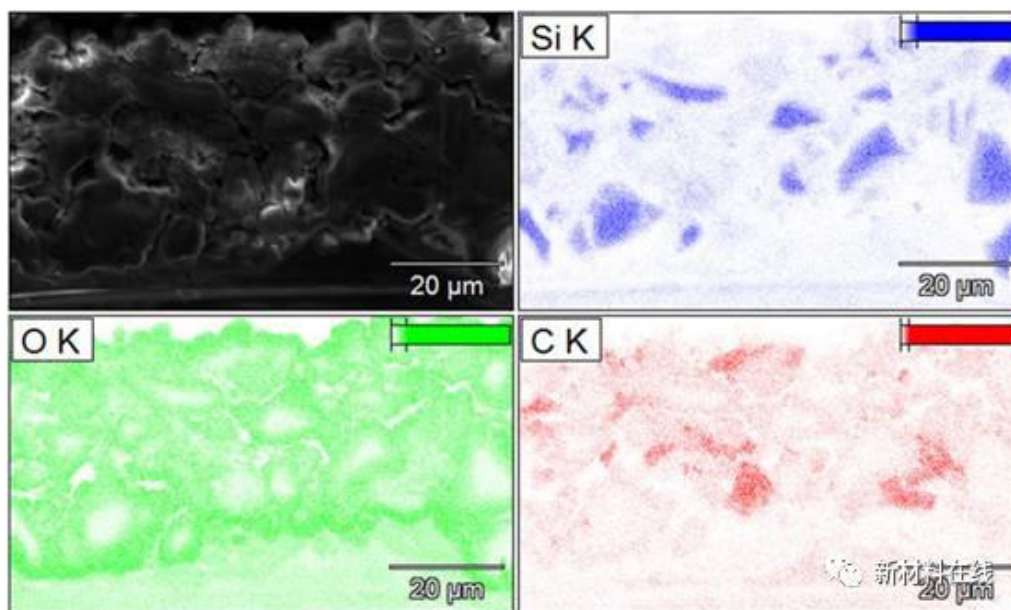
电化学阳极氧化多孔硅：有望应用于锂电池的高性价比负极材料

来源：新材料在线 发布时间：2017-08-15

(Electrochemically anodized porous silicon: Towards simple and affordable anode material for Li-ion batteries)

作为锂离子电池的下一代负极材料,由于与广泛使用的石墨相比,硅的重量比其高十倍,因此硅被越来越多地研究。虽然纳米颗粒和其他纳米结构硅材料通常表现出良好的循环性,但它们的体积容量往往比石墨更差或相似,此外,制造这些材料通常既复杂又昂贵。电化学阳极氧化法是生产纳米结构硅的简易方法之一。然而,没有系统研究各种材料性质如何影响其在 LIB 中的性能。在本研究中,对相对较低孔隙率为 50%的介孔硅,评价了粒径,表面钝化和硼掺杂度的影响。该孔隙度值被估计为在充电/放电循环期间仍能适应大量体积变化的硅材料的最低值。最佳粒度在 10-20 μm 之间,碳化物层通过提高锂化动力学提高了速率能力,较高含量的硼掺杂有利于以较低的速率获得较高的比容量。原始和循环电极的比较显示电接触和电解质衰减的损失是容量衰减的主要原因。

(Nature DOI: 1038/s41598-017-08285-3)

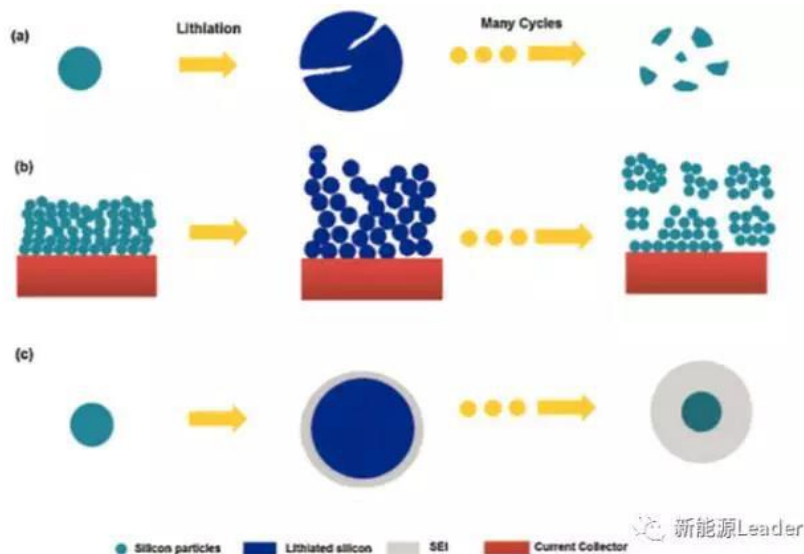


新型纳米网状硅负极材料，高性能锂离子电池负极材料

来源：新能源 Leader 发布时间：2017-08-11

随着近年来锂离子电池能量密度的不断提升,高容量的正负极材料的应用势在必行。其中硅负极作为目前技术最为成熟的高容量负极材料,吸引了广泛的关注,纯硅负极材料比容量可达 4200mAh/g,这甚至要高于金属锂负极,是一种非常理想的锂离子电池负极材料,但是硅负极的应用还面临着体积膨胀大的问题。巨大的体积膨胀不仅会造成颗粒粉化和电极掉

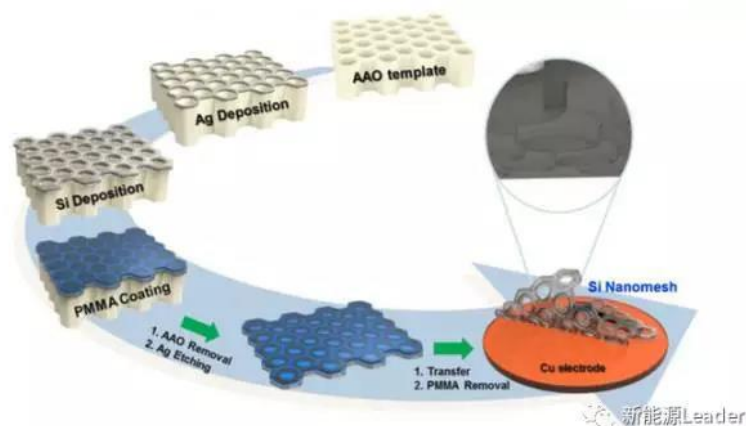
料等问题，还会破坏电极表面的 SEI 膜，造成 SEI 膜的持续生长，消耗有限的 Li，因此提升硅负极材料循环性能的根本在于减少硅材料的体积膨胀。



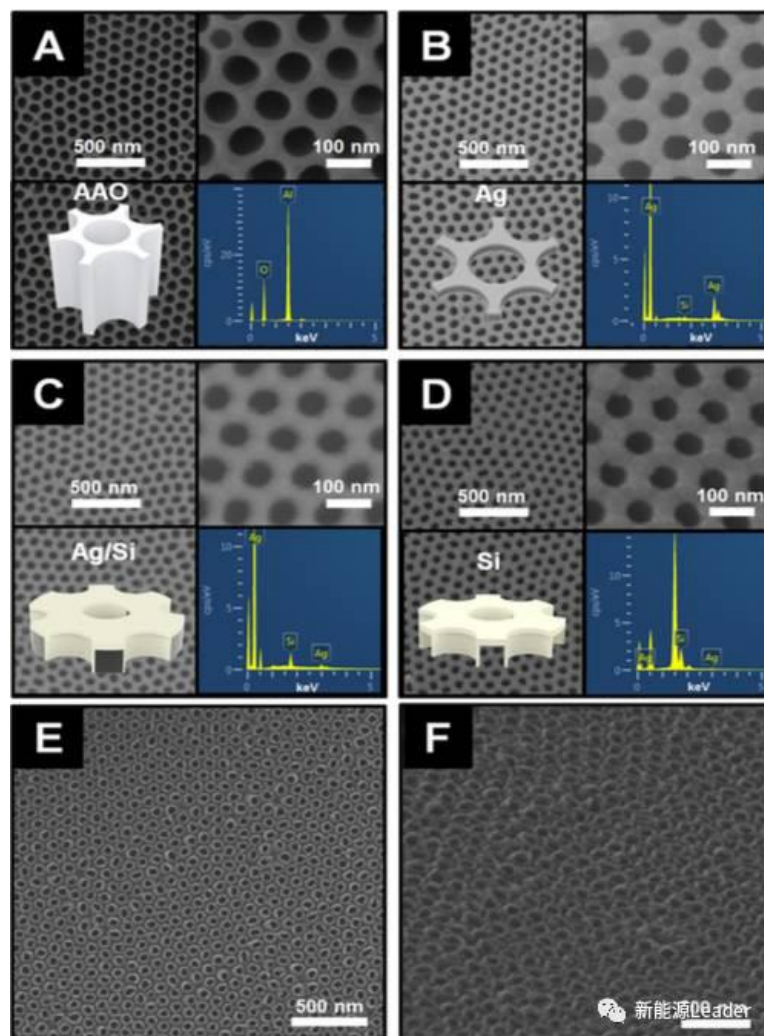
目前解决硅负极的体积膨胀问题的主要思路有三个：1) 纳米化，通过纳米颗粒和纳米薄膜等手段，抑制 Si 材料在充电过程中的体积变化；2) 制备特殊结构的 Si 材料，例如蜂窝状结构^[1]和树枝状结构的 Si 材料^[2]等，利用材料内部的空隙吸收充电过程中的体积膨胀。3) 复合材料，利用石墨等材料对纳米 Si 颗粒进行包覆，利用石墨材料吸收 Si 材料的体积膨胀。

韩国成均馆大学的 Sanghyun Cho 等人了解决硅负极材料的体积膨胀，设计了一种网状结构的 Si 负极材料，利用网状结构中的孔洞，吸收嵌锂过程中的体积膨胀，获得了优异的电化学性能^[3]。

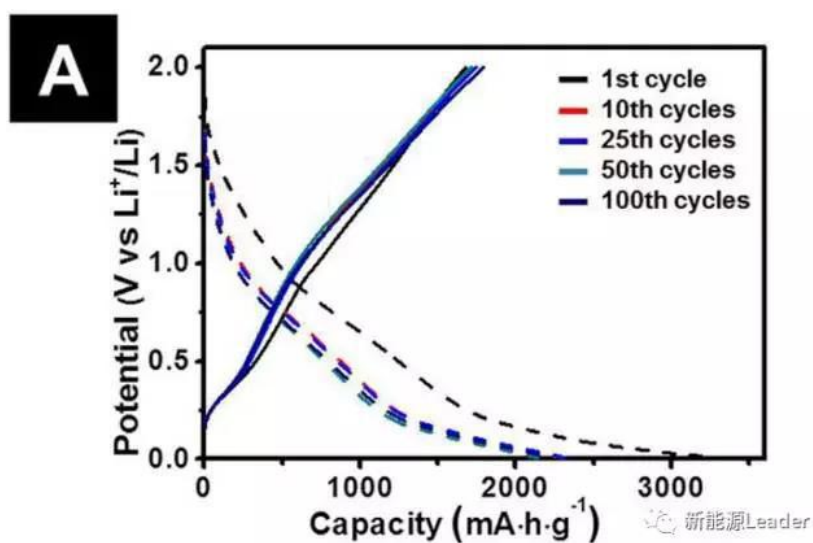
为了制备网状结构的 Si 材料，Sanghyun Cho 使用了多孔阳极氧化铝作为模版，并在该模版上沉积了一层金属银作为缓冲层（金属银会沉积在氧化铝膜版的表面，但是不会沉积到膜版的微孔之中），随后采用射频溅射的方法在金属银缓冲层的表面沉积一层 Si，为了将 Si 转移下来，Sanghyun Cho 还利用旋涂工艺在 Si 的表面制备了一层 PMMA 层，随后氧化铝膜版利用酸溶液完全腐蚀掉，然后利用王水将金属 Ag 腐蚀掉，并利用去离子水对剩余的 Si/PMMA 层进行冲洗，以去除残余的金属离子，将上述工艺制备的网状硅材料转移到光亮铜箔的表面，最后利用丙酮除去 PMMA 层，并在 Ar 环境中加热到 900℃，完成网状多孔 Si 材料的制备。



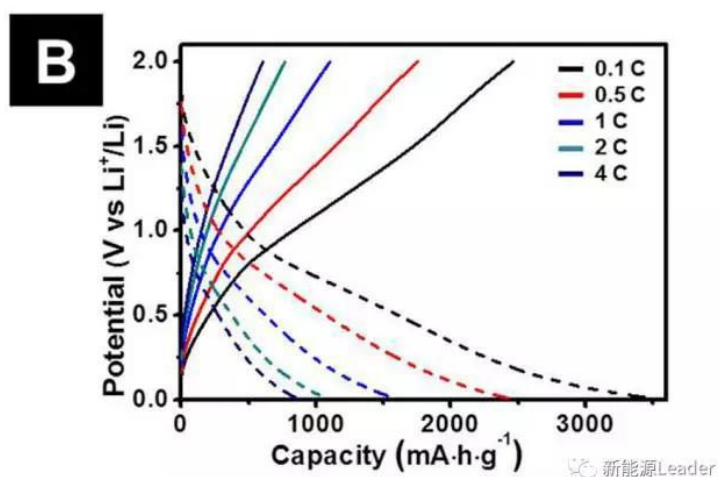
该网状结构的 Si 材料主要具有以下优势：1) Li^+ 扩散速度快，网状结构比表面积大，有利于加速 Li^+ 的扩散；2) 电荷交换速度快，由于多孔结构将 Si 材料直接暴露在电解液之中，加速了电荷交换；3) 可承受较大的体积变化，网状结构较多的空隙和较薄的厚度，使其能够承受较大的体积变化和应力。上述的优势也使我们能够获得更好的电化学性能、更长的循环寿命。



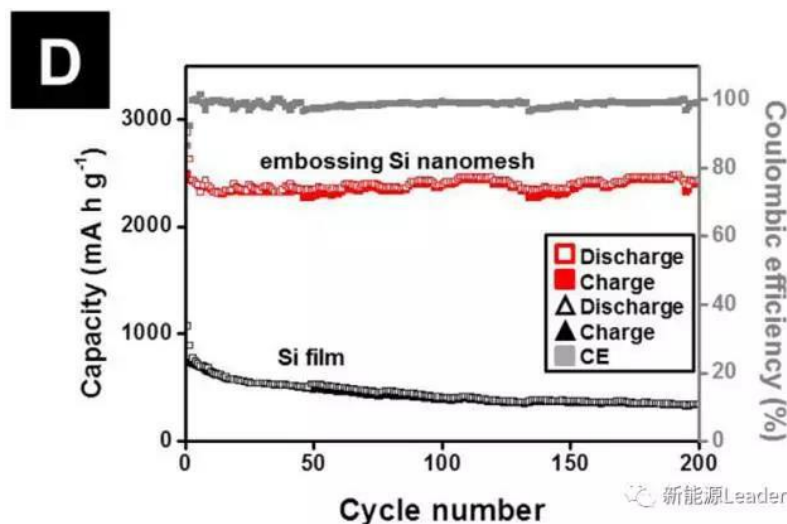
为了测试上述的网状 Si 材料的电化学性能，Sanghyun Cho 制备了扣式电池用于电化学测试，测试结果入下图所示。从图上可以看到，该网状 Si 材料具有非常好的循环稳定性，第十次循环和第 100 次循环的充放电曲线几乎重合，表明材料的容量几乎没有发生衰减。但是我们也注意到在首次充放电过程中放点容量为 3396mAh/g 但是充电容量仅为 1778mAh/g，首次库伦效率仅为 52.3%左右，小编认为这主要是这种网状纳米结构巨大的比表面积使的在首次嵌锂（放电）时，用于 SEI 生成的 Li^+ 较多，因此导致其不可逆容量较大，这也是目前众多 Si 纳米材料所面临的问题，因此必须要通过一定的包覆处理或者与补锂工艺结合，减少首次嵌锂所消耗的 Li，提高首次效率。



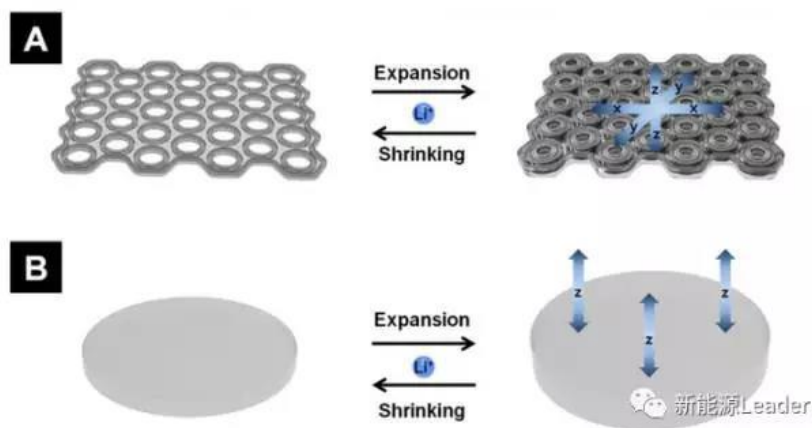
由于该材料的比表面积较大，因此有利于提升 Li^+ 的扩散速度和电荷在电极表面的交换速度，理论上该材料也会具有很好的倍率性能。下图为不同倍率下的充放电曲线，从图上可以看到当放电倍率分别为 0.1C, 0.5C, 1C 和 2C 时，材料的放电容量分别为 3531mAh/g、2444mAh/g、1595mAh/g 和 1089mAh/g，都要远远高于石墨材料的容量。



下图为网状结构 Si 负极材料的循环性能对比，可以看到网状结构的 Si 材料在 0.5C 倍率下，循环 200 次，容量仍然可达 2426mAh/g，容量保持率达 97.6%，这要远远高于没有微孔结构的 Si 薄膜材料，表面网状结构的 Si 材料中微孔很好的吸收了 Si 材料在嵌锂过程中的体积膨胀，提高了 Si 材料的循环寿命。



网状结构的 Si 材料之所以具有如此优异的电化学性能，主要是因为材料内众多的微孔很好的吸收了嵌锂和脱锂过程中材料的体积膨胀和产生的应力，从而保证了材料在充放电循环的过程中不会产生破裂等问题，使的材料具有良好的循环稳定性，下图展示了该作用的机理。



网状结构的 Si 材料利用其内部丰富的微孔，很好的吸收了嵌锂过程中 Si 材料由于嵌锂而造成的体积膨胀，减少了材料内的应力，进而减少了 Si 材料的粉化问题，保证了 Si 材料良好的循环性能，同时由于比表面积较大因此也保证了快速的 Li⁺扩散和电荷交换，因此使的材料在大电流下也能发挥出较高的容量。该材料目前主要面临的问题有两个，一个是较大比表面积所带来的负面影响，由于 SEI 膜生长消耗了大量的 Li 从而使得该材料的首次库伦效率仅为 52.3%左右，这需要结合表面处理和补锂工艺等手段提升首次效率。其次主要是考

考虑制备工艺的可行性，目前 Sanghyun Cho 所采用的模板法工艺过于复杂，生产效率低，成本高，难以在实际生产中应用，因此对制备工艺进行进一步的研究。

总的来说，为了提升硅材料的容量和循环性能，制备特殊形貌的 Si 材料是一条必须走的路，值得我们投入更多的精力和资金进行深入的研究。

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. 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, Xiangxing Shi, Deren Yang

2. 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

3. Synthesis of embossing Si nanomesh and its application as an anode for lithium ion batteries, Journal of Power Sources 362(2017)270-277, sanghyun Cho, Ho Young Jang, Insub Jung, Lichun Liu, Sungho Park

胶体模板法制备锂离子电池负极硅@碳复合材料

来源：材料人 发布时间：2017-08-09

【引言】

硅基材料由于其具有较高的容量和低放电电位的优点，是作为高能量密度锂离子电池最有前景的候选材料。然而，硅在嵌锂之后会产生巨大的体积膨胀（~300%），从而导致其结构破坏，形成连续不稳定的固体电解质界面（SEI），这极大地阻碍了硅基负极材料在实际电池中的应用。为了解决这些缺点，研究者对具有新型结构的硅基材料进行了大量的研究，包括纳米结构的硅和硅/碳复合材料。然而，减小硅颗粒尺寸对性能的改善程度有限，硅表面暴露于电解液中仍会造成较低的库伦效率和容量衰减。目前，碳包覆纳米硅被认为是提高硅基负极电化学性能的最有效策略之一。一方面，碳壳提供了体积变化的空间；另一方面，碳壳表面形成稳定的 SEI 膜，有利于库伦效率的提高和容量的保持。

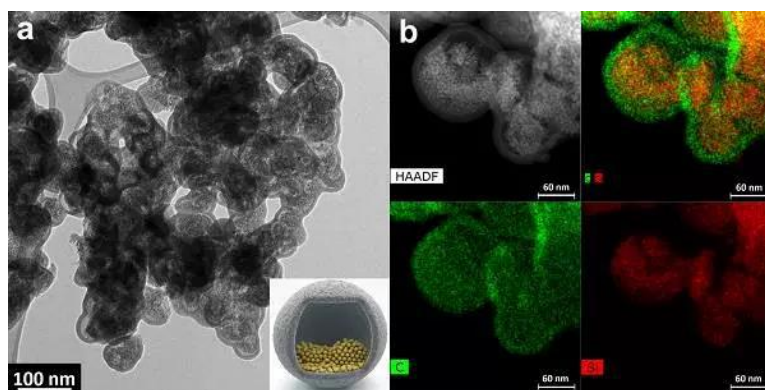
【成果简介】

近日，华东理工大学龙东辉教授和美国加州大学河滨分校郭居晨教授(共同通讯)以“Colloidal Synthesis of Silicon@Carbon Composite Materials for Lithium-Ion Batteries”为题在 Angew. Chem. Int. Ed 上发表文章报道了一种新型碳/硅复合材料。两种不同的方法（硬模板

法 SiNPs@CPS 和软模板法 SiNPs@CHD) 得到的材料, 由于纳米硅颗粒在炭载体中的分散形式不同, 将其作为锂离子电池负极材料, 也表现出不同的性能。结果表明纳米硅颗粒在炭壳层中更均匀的分散, 其循环稳定性和倍率性能也更优异。基于实际应用的考虑, 将其作为添加剂与天然石墨混合, 所制备的 Si/C 负极可逆容量可达 600mAh g^{-1} (3.1 mg cm^{-2}) 和 450mAh g^{-1} (4.5 mg cm^{-2})。

【图文简介】

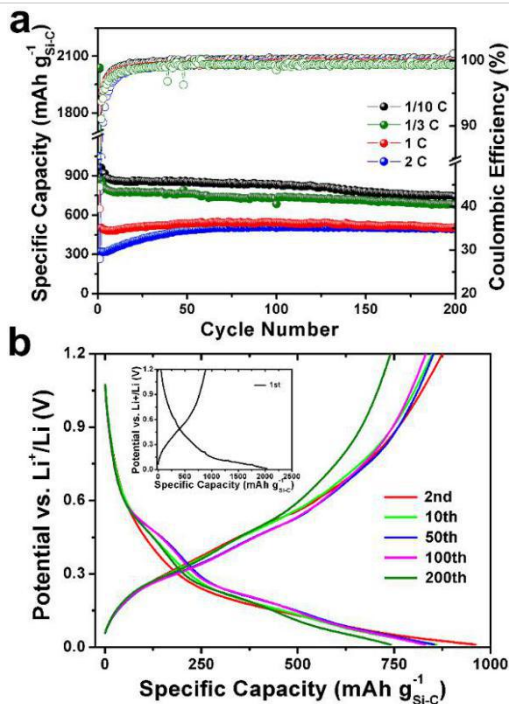
图一: 硬模板法制备的硅/碳复合材料 SiNPs@CPS 的形貌表征



(a) SiNPs@CPS 的 TEM 图像;

(b) SiNPs@CPS 的暗场 TEM 图像和 EDX 元素谱图。

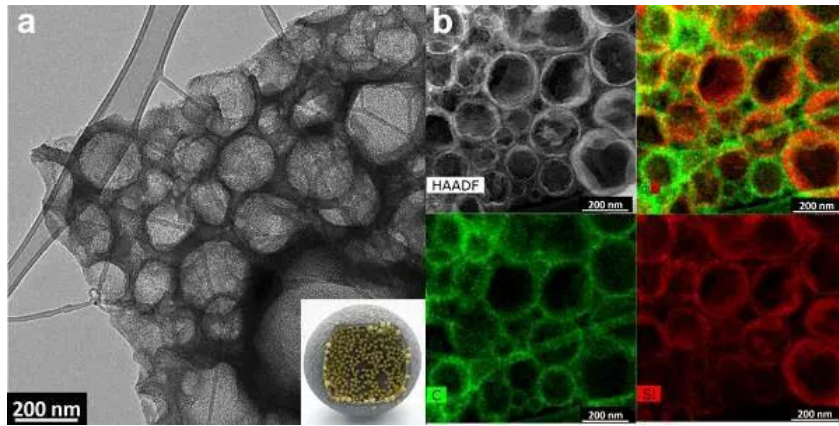
图二: SiNPs@CPS 的电化学性能研究



(a) SiNPs@CPS 在不同电流密度下的循环曲线和库伦效率曲线

(b) SiNPs@CPS 在 0.1C 电流密度下的充放电曲线。

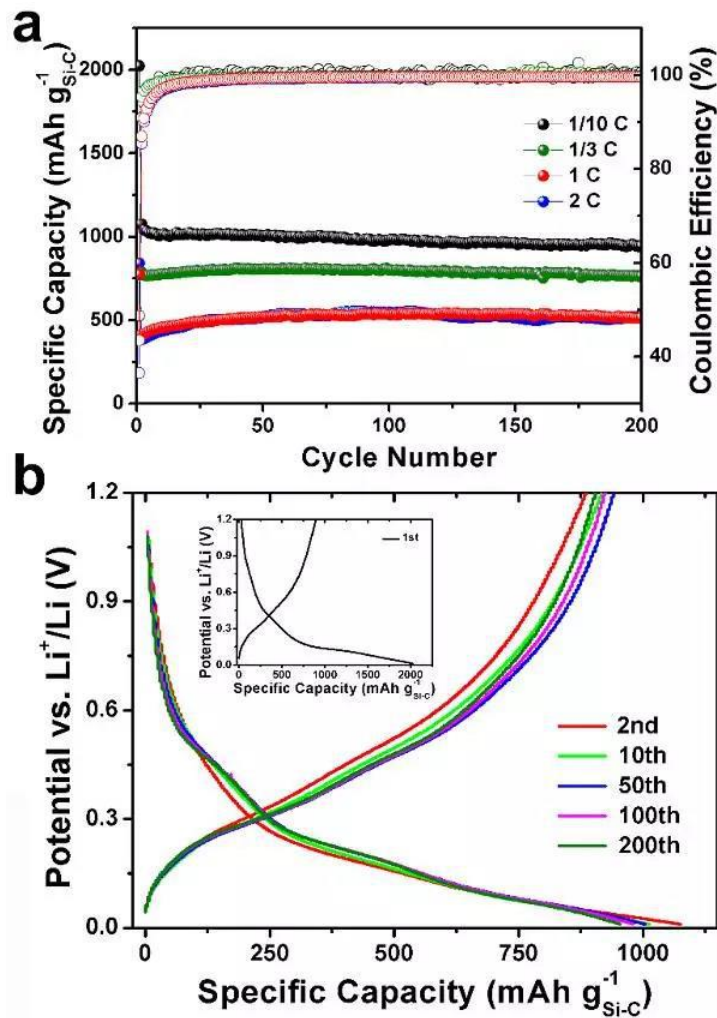
图三：软模板法制备的硅/碳复合材料 SiNPs@CHD 的形貌表征



(a) SiNPs@CHD 的 TEM 图像;

(b) SiNPs@CHD 的暗场 TEM 图像和 EDX 元素谱图

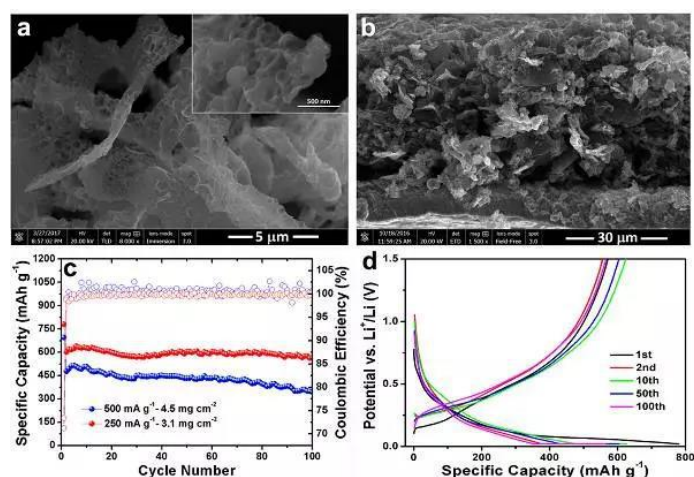
图四：SiNPs@CHD 的电化学性能研究



(a) SiNPs@CHD 在不同电流密度下的循环曲线和库伦效率曲线;

(b) SiNPs@CHD 在 0.1C 电流密度下的充放电曲线。

图五: SiNPs@CHD 作为石墨负极添加剂的电化学性能研究



- (a) SiNPs@CHD 在 CVD 处理之后的 SEM 图像;
- (b) graphite-SiNPs@CHD 电极的横截面 SEM 图片;
- (c) graphite-SiNPs@CHD 在 250 mA g^{-1} 和 500 mA g^{-1} 电流密度下的循环性能和库伦效率曲线;
- (d) graphite-SiNPs@CHD 在 250 mA g^{-1} 电流密度下的充放电曲线。

【小结】

该研究利用简单的模板法成功的制备了具有核壳结构的碳/硅复合材料。经表面修饰过的纳米硅颗粒均匀分散于模板剂中,有利于其在碳壳层中很好的分散。当用为锂离子电池负极材料时, SiNPs@CHD 由于具有特殊的结构表现出良好的循环稳定性和倍率性能。当用作石墨负极添加剂材料时,也大大提高了电极放电容量。这一工作表明该方法所制备硅基负极材料,在用作实际电池负极材料中表现出极大的实用前景。

【参考文献】

Colloidal Synthesis of Silicon@ Carbon Composite Materials for Lithium-Ion Batteries (Angewandte Chemie, 2017, DOI: 10.1002/ange.201705200)

【硅碳材料研究报告】

2017 全球硅碳负极材料研究报告

来源：新材料在线 发布时间：2017-08-18

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。

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。本文主要呈现的是 2017 全球硅碳负极材料研究报告。



2017年

2017年全球硅/碳负极材料研究报告

简版

Copyright © xincailliao.com

1 硅负极

硅负极

解决方案：
缓冲骨架

- ◆ **优势**：硅在常温下可与锂合金化，生成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相，理论比容量高达3572 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ，远高于商业化石墨理论比容量(372 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)，在地壳元素中储量丰富(26.4%，第2位)，**成本低、环境友好**，因而硅负极材料一直备受科研人员关注，是最具潜力的下一代锂离子电池负极材料之一。
- ◆ **劣势**：但硅在充放电时会发生巨大的体积变化，**体积膨胀高达270%**，硅的粉化致使电极结构失稳而失效，导致电极结构的崩塌和活性材料剥落而使电极失去电接触，**电极的容量随之大幅度下降甚至完全失效**。特别是普通纯硅，**循环稳定性很差**，循环5次后容量就从3000 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 以上几乎降为零。



缓冲骨架：理论上，只要2种材料的电极电位不完全相同，电化学活性相就能嵌入到相对非电化学活性的骨架中，非活性材料起到分散和缓冲的作用。利用复合材料各组份间的协同效应，可达到优势互补的目的，此方法已经广泛用于锂离子电池负极材料的改性研究中。

资料来源：材料学报，图片来源：Ofweek锂电网

Copyright © xincailiao.com

新材料在线

2 碳质负极

碳质负极

- ◆ 碳质负极材料在充放电过程中**体积变化相对较小**(如石墨的体积膨胀率为10.6%)，具有**较好的循环稳定性能**，而且**导电性好**，另外硅与碳的**化学性质相近**，二者能紧密结合，通常被选作分散硅颗粒的基体材料(即分散载体)。
- ◆ 硅颗粒若能在碳材料中呈纳米分散，碳材料本身所具有的结构和呈纳米分散的硅颗粒间的空隙均可为锂离子提供大量的通道，增加锂离子的嵌入位置。同时Si的嵌锂电位与碳类材料如石墨、中间相碳微球等较接近，因此Si和C复合，可以达到**改善Si体积效应，提高其电化学稳定性的目的**。



如果你是锂电相关人士或对锂电感兴趣的朋友，可以添加小编微信：**13662598051** 加入到400+行业交流群进行交流，添加时备注：**公司+姓名+主营**



Source: ACS Publications (ACS), 中国知网, 百度图片

Copyright © xincailiao.com

3 硅/碳负极材料分类



- ◆ **硅/碳负极材料概念**：利用不同形态的碳材料来复合硅进行改性处理，使其构成均匀的导电网络结构，形成导电性好、附着性好、化学稳定性高的负极材料体系。
- ◆ **硅/碳负极材料分类**：硅碳负极材料体系一般可分为**硅/无定形碳复合材料**、**硅/石墨烯复合材料**、**硅/碳纤维或者硅/碳纳米管复合材料**三大类。

(一) 硅-碳二元复合

硅-传统碳材料

- 硅-石墨
- 硅-热解无定型碳
- 硅-中间相碳微球(MCMB)

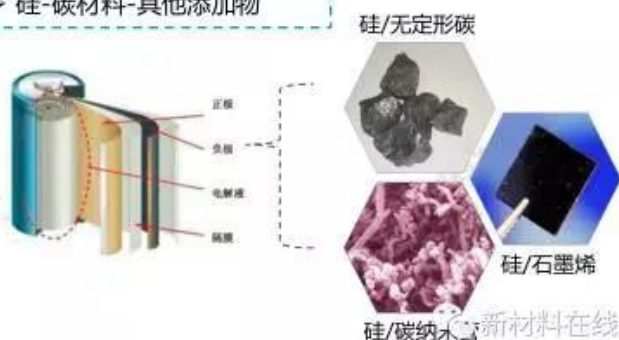
硅-纳米碳材料

- 硅-碳复合纳米线
- 硅-碳纳米管(CNTs)
- 硅-碳凝胶

Source:ACS Publications(IACS), 中国知网, 百度图片

(二) 硅-碳多元复合材料

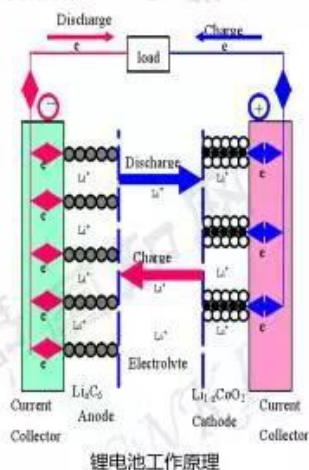
- 硅-无定型碳-石墨(Si-C-G)
- 硅-碳材料-其他添加物



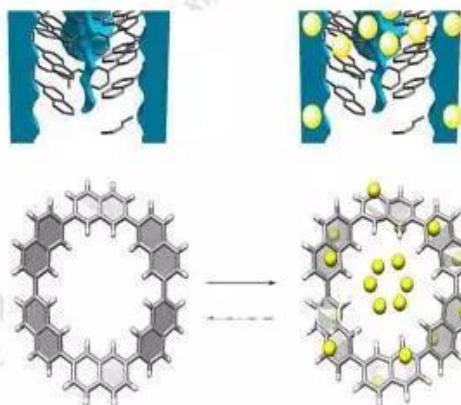
4 硅/碳负极材料特性



- ◆ **Si/C 复合体系**中，Si颗粒作为活性物质，提供储锂容量；C既能缓冲充放电过程中硅负极的体积变化，又能改善Si质材料的导电性，还能避免Si颗粒在充放电循环中发生团聚。因此Si/C复合材料综合了二者的优点，表现出高比容量和长循环寿命，有望成为新一代锂离子电池负极材料。



Source:ACS Publications(IACS), 百度图片



Copyright © xincailiao.com

5 硅/碳负极材料近几年研究进展

新材料
xincailiao.com

2017年，**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。

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

2012年，**日本松下**发布的最新NCR18650C型号电池，容量高达4000mah。

2015年，**日立集团**Maxell 公司已开发出一种以“SiO-C”材料为负极的新式锂电池，并成功地应用到诸如智能手机等商业化产品中。

2009年，Park 等人在硅纳米管外包覆了纳米碳，将其作为负极，钴酸锂作为正极的全电池在5C的高倍率下循环，得到的初始容量高3000mAh/g。在1C的大电流下运行了200个周期，其容量保持率高达89%。

1996年开始，陆续有文章关注微米或纳米结构的硅颗粒与碳相结合，并将其应用于负极材料。

1990年，日本 Nagoura 等人研制成功了以石油焦为负极的锂离子二次电池。同年，Moli 和 Sony 两大公司推出了以碳为负极的锂离子电池。



松下生产的型号为NCR18650型号电池



特斯拉 model 3

Source:ACS Publications(IACS), 中国知网, 新材料在线

Copyright © xincailiao.com

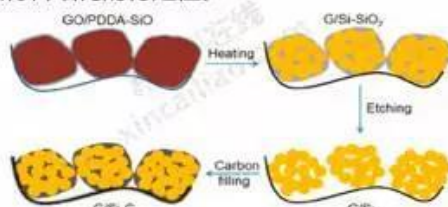
6 硅/碳负极材料结构设计

新材料
xincailiao.com

- ◆ **包覆结构**：包覆结构是在活性物质硅表面包覆碳层，缓解硅的体积效应，增强其导电性。根据包覆结构和硅颗粒形貌，包覆结构可分为**核壳型**、**蛋黄-壳型**以及**多孔型**。



- ◆ **嵌入结构**：嵌入型硅碳复合材料是指将硅颗粒通过物理或者化学手段分散到碳载体中，硅颗粒与碳基体结合紧密，形成稳定均匀的两相或多相体系，依靠碳载体为电子和离子提供传输通道和支撑骨架，提供材料结构的稳定性。



Copyright © xincailiao.com

Source:ACS Publications(IACS), 中国知网

7 硅/碳负极材料工艺方法



- ◆ 硅碳负极材料的工艺方法一般有四种，高温热解法、溶胶凝胶法、机械球磨法、化学沉积法。

工艺方法	简介	特点
高温热解法	含碳量高的高聚物或有机物为原料，通过高温裂解得到碳颗粒并使之与硅复合成负极材料	具有高容量
溶胶凝胶法	硅盐为前驱体，在液相中水解缩合，并加入碳源，之后干燥烧结固化制备硅/碳负极材料	结晶度高，颗粒分布均匀
机械球磨法	机械研磨形成微纳级颗粒，使硅碳混合均匀	工艺简单
化学沉积法	在一定温度和压力下，通过气相反应，在硅衬底上沉积碳膜	成本高、不利于工业化生产

Source: ACS Publications (ACS), 中国知网

Copyright © xincailiao.com

新材料在线

8 硅/碳负极材料研究单位



高校

企业



产、学、研

高校名录

清华大学
复旦大学
哈尔滨工业大学
北京化工大学
天津大学
吉林大学
上海交通大学

企业名录

日本松下
日本汤浅
国轩高科
上海杉杉
贝瑞特
天津力神
湖州创

Source: 中国知网, 百度图片, 各公司官网

Copyright © xincailiao.com

新材料在线

9 硅/碳负极材料处于锂电产业链中游

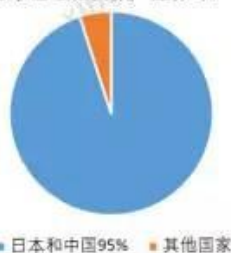


10 全球锂电负极材料市场分析

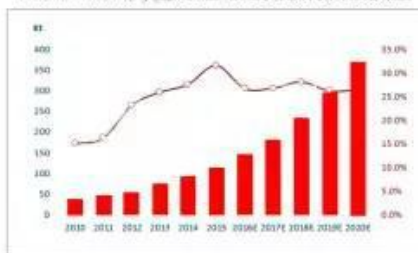


- 全球锂电池负极材料产业主要集中于中国和日本，两国占全球负极材料销量的95%以上。日本在技术水平方面处于领先地位，而中国由于石墨矿产资源丰富，具有生产成本优势。

全球锂电池负极产业分布



2010-2020年全球锂电池负极材料出货量



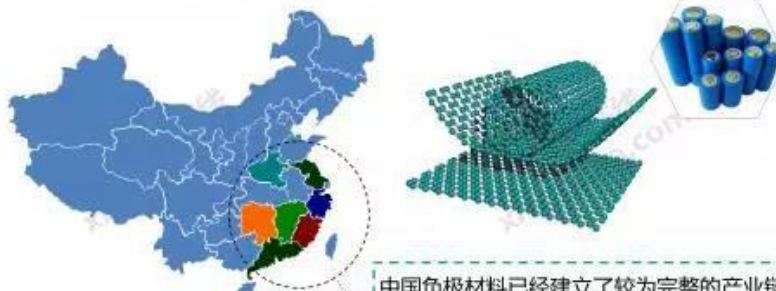
- 2016年全年国内负极材料产量12.25万吨，同比增长68.3%。预计到2020年中国负极材料产量将达29.5万吨，未来几年复合增长率达30-35%，保持快速增长。2016年负极材料产值为66.39亿元，同比增长64%。

Source: 中国新闻网, 搜电网, BCC research, 高工锂电

Copyright © xincailiao.com

11 全球锂电负极材料市场分析

新材料在线
xincailiao.com



中国负极材料已经建立了较为完整的产业链，形成了珠三角、长三角、华中地区（湖南和河南）三大区域。区域集中度非常高，三大区域负极材料生产企业占全国负极材料生产企业总数的80%以上。

负极材料产量快速增长的主要原因有：

- 国内动力电池产量同比增长超过50%，带动负极材料的需求增长，尤其是人造石墨负极材料；
- 中国数码锂电池市场增速虽放缓，但仍小幅增长；
- 以贝特瑞、上海杉杉、江西紫宸为代表的企业出口保持增加，尤其是紫宸，随着其产能的释放，对日韩企业的出口量大幅增加。2016年中国负极材料出口量占全国产量比例接近30%；
- 2016年第三季度，国内动力电池企业对下半年市场预期乐观，部分电池企业对负极材料做了部分备货。

Source: 中国产业信息网, 搜电网, BCC research, 高工锂电 Copyright © xincailiao.com

12 全球锂电负极材料市场分析

新材料在线
xincailiao.com

- 由于硅碳负极材料的应用开发尚处于初期阶段，所以全球只有少数的电池生产企业将硅碳负极应用于商业化产品，目前硅碳负极在整个锂电负极材料市场中，占比尚处于非常低的水平。

2015年全球锂电池负极材料消费结构



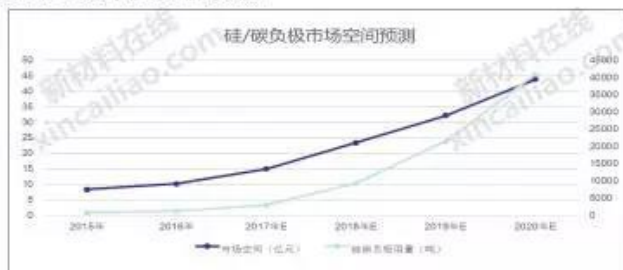
Source: 搜电网, 招商证券

Copyright © xincailiao.com

13 硅/碳负极材料市场分析



- 硅碳负极可拥有的市场空间大约为50亿左右。但需要强调的是，**该市场有较高的技术门槛，所以行业集中度将非常高。**



硅/碳负极材料市场空间预测

项目	2015年	2016年	2017年E	2018年E	2019年E	2020年E
负极材料用量 (万吨)	11.0	12.7	15.0	18.7	22.6	29.3
硅碳负极市场渗透率 (%)	0.76	1.00	2.00	5.00	9.50	15.00
硅碳负极用量 (吨)	836.0	1272.3	3001.3	9346.3	21480.0	40915.0
市场空间 (亿元)	8.4	10.2	15.0	23.4	32.2	43.9

Source: 搜电网, BCC research, 高工锂电, 中研国际, 网上公开信息, 电子发烧友 Copyright © xincailiao.com

14 硅/碳负极材料量产情况



公司名称	与硅/碳负极量产情况
日本松下	2012年发布的NCR18650C型号电池，容量高达4000mah，并于2013年实现量产。
杉杉股份	控股子公司上海杉杉已实现硅/碳负极月出货量吨级水平，2017年底有望完成4000吨/年的硅/碳负极生产规模。
中科电气	国内领先的负极材料生产企业，就硅/碳负极已进行数年研发。
国轩高科	处于研发阶段，公司募投了5000吨/年的硅/碳负极材料项目，预计2018年投产。
长信科技	子公司比克电池已经有数年硅/碳负极材料探索。
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上半年进入中试量产。

- 另外，江西紫宸等企业硅碳负极的研发和生产在国内处于领先地位；电池方面，ATL/CATL、天津力神、万向A123、微宏动力等也已经就硅碳负极进行了数年研发。

- 2016年，全球负极材料市场份额（按销量）排名前六的企业分别为贝特瑞、日立化成、杉杉股份、三菱化学、日本碳素和日本JFE，市场份额之和为71.1%。

Source: 搜电网, 高工锂电, 公司官网, 中研国际

Copyright © xincailiao.com

15 未来硅碳材料研究方向将着重于以下几个方面：



- ◆ 提高硅纳米颗粒的分散度，与碳材料形成有效的复合结构；
- ◆ 对硅碳两种材料的复合机理及不同微观结构嵌脱锂的机理进行研究，探讨不同微观结构对电化学性能的影响，如比表面积对 SEI 膜形成的影响、不同复合体系中碳含量和结构对不可逆容量的影响；
- ◆ 简化优化材料制备工艺，采用性价比高、周期短的原料和制备方法；
- ◆ 探寻与硅碳材料性能更匹配的粘结剂和电解液；
- ◆ 在保持循环稳定性的条件下提高硅碳材料大电流充放电性能，这对于功率型和动力型电池很有意义；
- ◆ 材料选择和工艺必须要考虑安全和环保，向着绿色、环保、可循环利用的方向发展。



Source: ACS Publications (ACS), 中国知网

Copyright © xincailiao.com

新材料在线



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