

引用格式:张晓磊,宋信信,张恩凤,等. 锂离子电池微米硅负极材料研究进展[J]. 有色设备,2024,38(2):1-5.

ZHANG Xiaolei, SONG Xinxin, ZHANG Enfeng, et al. Research overview of micron silicon anode materials for lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(2): 1-5.

锂离子电池微米硅负极材料研究进展

张晓磊¹, 宋信信², 张恩凤¹, 王振², 叶翠翠², 闫允涛², 马强², 刘聪²,
杜宁², 张雁南¹, 张英杰¹, 周忠仁¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 浙江碳一新能源有限责任公司, 浙江 衢州 324100)

摘要 高性能负极材料的发展是锂离子电池新材料领域的一大主题。相比于商业化的石墨负极,硅具有储锂容量高的天然优势,无疑是下一代高容量负极材料的发展方向。纳米硅负极材料虽然具备很高的理论比容量,但低的振实密度和面积载量严重削弱了体积比容量和质量比容量。因此,设计高振实密度微米硅基负极可以赋予更好的综合性能。本文首先阐明了微米硅应用存在的问题,然后综述了微米硅结构设计、碳复合和黏结剂设计等改性方法,为微米硅的研究提供了借鉴。

关键词 负极材料;微米硅;硅碳;黏结剂;锂离子电池;理论比容量;体积膨胀效应

中图分类号 TB34 **文献标志码** A **文章编号** 1003-8884(2024)02-0001-05

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.02.001

0 引言

先进储能技术逐渐成为推动能源供给侧结构性改革的重要指标。电化学储能作为最主要的储能手段,被广泛应用于国民经济生活的各个领域。其中,锂离子电池得益于高达4200 mAh/g的理论储锂比容量、循环寿命长、质量轻、无记忆效应等优势,成为现阶段应用最广泛的电化学储能技术之一^[1]。近年来,新能源汽车对提升续航里程的需求日益提高,促使锂离子电池向更高的能量密度和更长的循环寿命发展^[2]。在作为锂离子电池的关键组成的负极材料中,商业化的石墨类碳材料已经接近容量天花板(理论容量372 mAh/g),具有更高能量密度的硅

氧、硅碳复合材料是下一代锂离子电池负极的首选。基于纳米硅的硅碳复合材料经过近20年的努力取得了里程碑式的进展^[3],为应对硅在储锂过程中面临的电导率低、体积膨胀效应严重等问题提供了有效的解决方案:将硅的尺寸降至低于临界值的纳米级别可以防止裂纹扩散,以提高稳定性和循环寿命;将纳米硅与碳复合后避免硅核和电解液的直接接触,减少首次锂化反应引起的锂损失,显著提升硅的循环稳定性并提升材料的体积能量密度。然而,纳米硅在优化商业化锂离子电池的质量比/体积比能量密度、库伦效率、电极面密度、电极厚度等参数时,仍然面临着成本极高、副反应不可避免和体积能量密度不高等问题^[4],由此,针对微米硅的研究重新进入研究视野。首先,直接以微米硅($<10\ \mu\text{m}$)作为负极使用时,不仅在成本上具有显著优势,还可以有效提高电极面密度,简化了合成纳米硅所需的复杂合成环节;其次,微米硅具有相对较小的比表面积,可以减少界面副反应,这对于硅负极在高能量密度锂离子电池中的实际应用至关重要。基于上述分析,本文综述了近年来基于微米硅的硅基负极材料研究进展,并对未来趋势进行了展望。

[收稿日期] 2024-03-12

[第一作者] 张晓磊(1988—),男,山东潍坊人,工程师,博士研究生,主要研究方向为压缩空气储能、新能源技术。

[通信作者] 周忠仁(1989—),男,山东滕州人,副教授,主要研究方向为冶金电化学、锂离子电池。

[基金项目] 国家自然科学基金项目“熔盐电化学合成Ti-Si₂/Si复合材料及其储锂性能的研究”(51804148);云南省重大科技项目“基于云南镍铁资源的储能电池全生命周期关键技术开发”(202102AG050005)。

1 微米硅存在的问题

1.1 锂离子扩散路径增大

当硅颗粒由纳米级尺寸增加至微米级别时,对硅负极储锂过程中的电化学稳定性提出了特殊的挑战。首先,硅颗粒粒径的增大使得锂离子在与硅合金化过程的传质距离由纳米尺度(纳米硅的嵌/脱锂)提升至微米级别(微米硅的嵌/脱锂),急剧增大的扩散路径使得锂离子的传输变得更加困难。其次,电子在硅颗粒内部的传输距离同样随着硅颗粒粒径的增大而变长,尤其是考虑到硅的半导体属性,使得电子在微米硅中的传输速率降低,导致硅负极的电极阻抗显著增大。此外,缓慢的动力学行为也无法保证硅负极在大电流密度下的正常充放电,尤其是难以满足电池的快速充放电,引起较差的倍率性能^[5]。

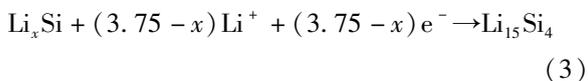
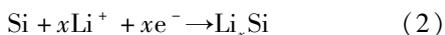
1.2 体积膨胀效应加剧

室温下晶态 Si 电化学合金化反应嵌锂容量最高值为 3.75(物质的量比例),即在室温下电化学嵌锂可形成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3.75}\text{Si}$),相应理论储锂容量高达 3 579 mAh/g,接近石墨负极材料的 10 倍,充放电反应式见式(1)~(4)。锂硅合金后粉体材料的体积膨胀高达 300% 左右^[6]。巨大的体积膨胀将导致硅颗粒电化学界面稳定性变差,硅颗粒表面的固体电解质膜随着硅颗粒体积膨胀/收缩将反复再生和破坏,增大了固体电解质膜的积累,导致电池内阻增大,电解液分解情况加剧,使得电池的容量衰减严重并倍率性能恶化,严重削弱了微米硅颗粒比表面积低、振实密度高的优势。

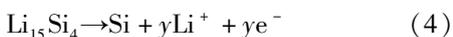
充放电总反应:



充电过程:



放电过程:



1.3 颗粒应力变化导致颗粒粉化严重

硅的体积膨胀效应将引起硅颗粒的应力变化,在微米尺寸下应力增大的趋势将更加显著,而持续增大的应力将直接导致巨大的电极膨胀,使得整个电极出现裂纹,甚至在多次循环后出现颗粒的粉化

现象,电极的结构完整性遭到巨大破坏,进而导致活性材料和黏结剂、导电剂之间的接触变差,使得活性物质微米硅从电极片脱落,直至电池失效^[7]。

2 微米硅改性策略

2.1 结构设计

目前微米多孔硅负极材料的结构主要从以下 2 个方面进行改性。

通过界面修饰改性由纳米硅粒子组成的多孔微米结构二次颗粒,具有包括三维多孔、自组装和嵌入式等结构。由纳米硅组建的多孔微米结构二次颗粒兼具纳米和微米的优势,从微观角度看具有纳米尺寸效应,可以有效抑制体积膨胀所导致的颗粒粉化,从宏观角度看微米大颗粒增加了振实密度,使得能量密度得到提升。An 等^[8]制备了类蚂蚁巢的微尺度多孔硅,具有连续的孔隙和相互连接的硅带,在 100 次循环后显示 1 712 mAh/cm³ 的体积比容量,即使在 5.1 mAh/cm² 的高面容量下,电极厚度的膨胀也小于 20%。这种独特的多孔结构设计在高密度和足够的孔隙空间之间实现了良好的平衡。Jia 等^[9]通过金属 Mg 直接还原由纳米二氧化硅颗粒自组装的微米 SiO_2 球,制得由纳米硅颗粒堆垛的多孔微米硅颗粒,材料的振实密度高达 0.56 g/cm³。经过碳包覆后的硅碳复合物在 2.6 A/g 电流密度下容量为 1 467 mAh/g,370 次循环后容量保持率为 83%。

构筑三维相连硅纳米骨架构建的多孔微米颗粒提升原有微米硅颗粒的电化学性能。Bang 等^[10]以平均粒径 10 μm 的硅颗粒为原料,经金属辅助化学刻蚀制备了具有大量纳米孔径的三维多孔微米硅颗粒,比表面积达 14 m²/g,进一步采用化学气相沉积制备硅碳复合物,厚度约 40 nm 的碳层包覆在孔壁上且未破坏硅的多孔结构。该复合材料表现出优异的电化学性能,在 400 mA/g 的电流密度下,其可逆容量达 2 050 mAh/g,库伦效率达到 94.4%。

2.2 硅碳复合

将硅与碳复合是最易实现硅商业化的实用路线。碳材料所具有的高弹性、高导电性优点,既可以促进锂离子和电子的传输,又可以在一定程度上保护硅核、避免与电解液接触,进而改善硅的电化学性能。前期已有大量研究表明^[11],通过引入碳层构筑核壳或蛋黄壳结构的硅碳复合材料可以显著提升纳

米硅的电化学性能。而对于微米尺寸下的硅来说,在引入碳层封装策略的同时还需确保微米硅周期性体积膨胀/收缩过程中碳层的完整性以防止电解液渗入新暴露的硅表面,以及确保即使大颗粒的微米硅粉化成细粉仍然被碳层保护。Chae 等^[12]用沥青浸渍多孔微米硅保留了微米硅内部的纳米多孔腔体结构,将材料组装成 $\text{Si} \parallel \text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 全电池,经 450 圈循环后其容量保持率高于 80%,表现了很好的循环稳定性。Magasinski 等^[13]以树枝状三维碳结构为基体,将 Si 纳米颗粒嵌入在三维网络上,形成三维硅碳复合大颗粒材料,经 100 次充放电后其体积能量密度达 $1\,270\text{ mAh/cm}^3$,容量保持率为 94%,高于商业石墨的 620 mAh/cm^3 。该材料同样展现了优异的大电流充放性能,在 8C 电流密度下仍具有 870 mAh/g 高可逆容量。Liu 等^[14]采用预先碳包覆并经强酸处理后制备得到蛋黄壳结构硅碳复合材料,其具有 $2\,800\text{ mAh/g}$ 的初始放点比容量,库伦效率高达 99.8%,循环 1 000 周后容量保持率达 74%。Agyeman 等^[15]在 Si 颗粒表面聚合多巴胺并与石墨烯复合形成多碳源分级的三明治结构硅碳复合材料,经 400 次循环后容量保持率达 93%,表现了良好的循环稳定性。在多巴胺的强共价键和石墨烯上的氢键双重作用下,活性物质硅牢牢固定在石墨烯层与碳层之间,这种结构可以有效阻止颗粒团聚与粉化,碳包裹和石墨烯支撑的三明治结构带来的协同效应保证了硅电化学性能的发挥。

2.3 黏结剂设计

在硅颗粒基体中添加聚合物黏结剂缓解微米硅体积膨胀效应,保持电极的完整性,从而延长电池的长循环性能。黏结剂可以加强活性物质硅和集流体、非活性物质如导电剂等之间的连接,同时具有与硅能够形成氢键、共价键等强键合能力,能够抑制活性硅在体积反复变化时面临的颗粒粉化问题;其次,黏结剂具有很高的强度和延展性,有助于在硅核表面建立稳定的固体电解质膜。聚偏氟乙烯(PVDF)是目前锂离子电池工业中最常用的非极性链状高分子油性黏结剂,具有抗氧化还原能力强、热稳定性好、易于分散等特点。但 PVDF 合成成本高、环境友好性差、与活性物质间的作用力弱,并不适用于硅等体积效应较大的负极材料;此外,在电解液中也会发生溶胀,只能溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)毒性大的有机溶剂才能使用^[16]。近年来,适用于硅基材

料的黏结剂相继被开发出来,新型黏结剂如羧甲基纤维素(CMC)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)和聚苯丙胺(PANi)等有机大分子及其衍生物被用作硅电极的水性黏结剂^[17],通过硅颗粒氧化硅表面层上的羟基与这些黏结剂的羧基或羟基之间形成的氢键,能够在硅锂化/去锂化过程中保持结构稳定及完整性和良好的电接触,有效缓冲材料体积应变;此外,采用水性黏结剂避免了挥发性有机溶剂的使用,进一步降低了电池的制造成本^[18]。Wu 等^[19]采用导电溶胶(PANi)直接聚合在硅表面形成三维的导电网络,将纳米硅粒子连接形成三维多孔的硅/导电溶胶微米大颗粒,其表现出优异的储锂性能,在 1 A/g 电流密度下循环 1 000 圈后,仍保持 $1\,600\text{ mAh/g}$ 的高可逆容量。Li 等^[20]将天然聚合物进行部分碳化制得新型导电聚合物黏结剂,在硅含量 90% 的负极材料体系下循环 1 300 次后,其比容量达 774 mAh/g 。Zhao 等^[21]制备了一种基于二氧乙烯(EDOT)和环氧树脂(EP)的新型共轭聚合物黏结剂,此类聚合物黏结剂对硅的黏附力强,经 50 个循环后放电容量为 670 mAh/g ,性能高于 PCDF 黏结剂性能。Song 等^[22]采用原位热交联法使水溶性聚丙烯酸(PAA)和聚乙烯醇(PVA)进行反应得到网状水溶性聚合物黏结剂,在 400 mA/g 的电流密度下初始比容量可达 $3\,616\text{ mAh/g}$,经过 100 次循环后,可逆比容量为 $2\,283\text{ mAh/g}$,展现优异的性能。Lee 等^[23]将导电聚合物聚苯胺(PANI)与聚丙烯酸(PAA)结合,制备复合黏结剂 PAA-PANI,改善了颗粒的机械性能,提高了材料的导电能力,从而提升电池容量。Koo 等^[24]利用聚丙烯酸(PAA)中的羧基和羧甲基纤维素(CMC)中的羟基进行缩合反应生成酯基,通过羧酸二聚作用在聚丙烯酸(PAA)链上生成酸酐,制备出了三维交联黏结剂,该黏结剂显著提升了硅的循环稳定性和首次库伦效率^[25-28]。

3 总结与展望

综上所述,尽管硅材料具有极高的理论比容量,但是仍面临严重的体积膨胀效应导致不利于长周期循环的一系列不利影响,而保持电极完整性是提高锂离子电池电化学性能的重要手段。纳米硅存在的振实密度低等问题严重削弱了体积比容量和质量比容量,因此,设计高振实密度的微米硅可赋予更好的综合性能。本文从微米硅结构优化、碳包覆和黏结

剂改性等方面总结了提高微米硅储锂容量的研究策略。

1) 具有纳米结构单元的微米硅大颗粒是未来研究热点, 而实现具有精细纳-微分级结构的多孔硅材料的大规模、可控制备是未来重点攻关方向。

2) 微米多孔硅前驱体往往需要碳材料复合, 深入研究微米多孔硅与碳的复合形式等问题, 有助于进一步提高硅碳的电化学储锂性能。

3) 增强黏结剂与微米硅颗粒、电池集流体以及导电添加剂之间的连接和机械稳定性, 保持电极的完整性不被破坏是未来发展的重要方向。

[参考文献]

- [1] Daxian Co, Tongtai Ji, Avtar Singh, et al. Unveiling the mechanical and electrochemical evolution of nanosilicon composite anodes in sulfide-based all-solid-state batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13 (14): 2203969.
- [2] Ziyun Zhao, Fanqi Chen, Junwei Han, et al. Revival of microparticulate silicon for superior lithium storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13: 2300367.
- [3] Hong Li, Xuejie Huang, Liqun Chen, et al. A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries [J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 1999, 2(11): 547-549.
- [4] D. Rehnlund, F. Lindgren, S. Böhme, et al. Lithium trapping in alloy forming electrodes and current collectors for lithium based batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10, 1350.
- [5] Sujiong Chae, Yaobin Xu, Ran Yi, et al. A Micrometer-sized silicon/carbon composite anode synthesized by impregnation of petroleum pitch in nanoporous silicon [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2103095.
- [6] 安威力. 多孔微米硅基负极材料的设计、合成及储锂性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- [7] Y. Lee, T. Lee, J. Hong, et al. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30, 200484.
- [8] W. An, B. Gao, S. Mei, et al. Huo. Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes [J]. *Nature Communications*, 2019, 10, 1447.
- [9] Jia H, Zheng J, Song J, et al. A novel approach to synthesize micrometer-sized porous silicon as a high performance anode for lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 589-597.
- [10] Byoung Man Bang, Jun-In Lee, Hyunjung Kim, et al. High-performance macroporous bulk silicon anodes synthesized by template-free chemical etching [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 878-883.
- [11] Kim H, Cho J. Superior lithium electro-active mesoporous Si@ carbon core-shell nanowires for lithium battery anode material [J]. *Nano Letters*, 2008, 8 (11): 3688-3691.
- [12] Sujong Chae, Seong-Hyeon Choi, Namhyung Kim, et al. Integration of graphite and silicon anodes for the commercialization of high-energy lithium-ion batteries [J]. *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 2020, 59(1): 110-135.
- [13] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(4): 353-358.
- [14] Nian Liu, Hui Wu, Matthew T. McDowell, et al. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3315-3321.
- [15] Daniel Adjei Agyeman, Kyeongse Song, Gi-Hyeok Lee, et al. Carbon-coated Si nanoparticles anchored between reduced graphene oxides as an extremely reversible anode material for high energy-density Li-ion battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(20): 1600904.
- [16] 赵桃林, 申建钢, 徐凯, 等. 锂离子电池硅基负极用粘结剂的设计改性进展 [J]. *复合材料学报*, 38(6): 1678-1690.
- [17] 郭密, 王珍珍, 孙世敏, 等. 粘结剂对硅基负极圆柱 18650 电池性能影响研究 [J]. *应用化工*, 2021, 50 (S2): 217-222.
- [18] 李廷良, 夏清华, 张杰. 水性粘结剂在硅基负极中的应用研究进展 [J]. *广东化工*, 2019, 46(13): 106-107.
- [19] Hui Wu, Guihua Yu, Lijia Pan, et al. Stable Li-ion battery anodes by *in-situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1943.
- [20] Zeheng Li, Jiapeng Ji, Qiang Wu, et al. A new battery process technology inspired by partially carbonized polymer binders [J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104234.
- [21] Yuming Zhao, Fengshu Yue, Shicheng Li, et al. Advances of polymer binders for silicon-based anodes in high energy density lithium-ion batteries [J]. *Infomat*, 2021, 3(5): 460-501.
- [22] Jiangxuan Song, Mingjiong Zhou, Ran Yi, et al. Interpenetrated gelpolymer binder for high-performance silicon

- anodes in lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(37): 5904 – 5910.
- [23] Kukjoo Lee, Sanghyun Lim, Artur Tron, et al. Polymeric binder based on PAA and conductive PANI for high performance silicon-based anodes [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(103): 101622 – 101625.
- [24] Bonjae Koo, Hyunjung Kim, Younghyun Cho, et al. A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(35): 8762 – 8767.
- [25] Zhijing Yu, Wei Wang, Yong Zhu, Wei-Li Song, Zheng Huang, Zhe Wang, Shugiang Jiao. Construction of double reaction zones for long-life quasi-solid aluminum-ion batteries by realizing maximum electron transfer [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 5596.
- [26] Huize Yang, Wei Wang, Zheng Huang, Zhe Wang, Liwen Hu, Mingyong Wang, Shufeng Yang, Shuqiang Jiao. Weak electrostatic force on K^+ in gel polymer electrolyte realizes high ion transference number for quasi solid-state potassium ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 2401008.
- [27] Wei Guan, Wei Wang, Zheng Huang, Jiguo Tu, Haiping Lei, Mingyong Wang, Shuqiang Jiao. The reverse of electrostatic interaction force for ultrahigh-energy Al-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(12): e202317203.
- [28] Hanjiao Huang, Xiaowei Wu, Yanjun Gao, Zongyou Li, Wei Wang, Wenshuai Dong, Qingyi Song, Songjie Gan, Jianguo Zhang, Qiyao Yu. Polyanionic Cathode Materials: A comparison between Na-ion and K-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(14): 2304251.

Research overview of micron silicon anode materials for lithium-ion batteries

ZHANG Xiaolei¹, SONG Xinxin², ZHANG Enfeng¹, WANG Zhen², YE Cuicui², YAN Yuntao², MA Qiang², LIU Cong², DU Ning², ZHANG Yannan¹, ZHANG Yingjie¹, ZHOU Zhongren¹

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Carbon One New Energy Group Limited Liability Company, Quzhou 324100, China)

Abstract: The development of high-performance anode materials is a long running theme in the field of advanced materials used for lithium-ion batteries. Compared with commercial graphite anode, silicon is undoubtedly the development direction of the next generation of high-capacity anode materials with the natural advantage of high lithium storage capacity. Although nano-sized silicon has high theoretical specific capacity, low-tap-density and area-load seriously weaken the specific volume capacity and mass capacity. Therefore, designing micron silicon with high tap-density can reveal better comprehensive performance. In this overview, the problems existing in the application of micron silicon are first explained, and then the modification methods of micron silicon structure design, carbon composite and binder design are reviewed, which provides reference for the research of micron silicon.

Key words: anode material; micron silicon; silicon carbon composite; binder; lithium-ion batteries; theoretical specific capacity; volume expansion effect

