

特约专栏

锂离子电池硅基负极研究进展

别依田, 杨 军

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘 要: 硅由于具有超石墨 10 倍的高理论容量和相对适中的放电平台而备受关注, 是最具潜力的下一代锂离子电池负极材料之一。然而, 硅的本征电导率低, 且在嵌锂的过程中有着巨大的体积变化 ($>300\%$), 会导致材料粉化, 电极崩塌, 失去电接触。此外, 在电解液中硅表面的 SEI 膜重复形成也导致了极化增大, 库伦效率降低和电解液消耗等问题。为了解决上述问题, 实现硅电极的商业化应用, 改善硅基电极的途径主要有: 制备新型硅基材料抑制体积效应和提高电导率, 改进粘结剂来加强电极结构防止电极崩塌, 改进电解液以提高 SEI 膜质量和库伦效率。当前, 改进硅基负极材料性能的主要策略是纳米化、孔隙化和复合化。粘结剂的改性也可分为开发新型粘结剂和修饰已有粘结剂。主要从硅基材料和粘结剂两方面论述了近年来的发展状况, 并展望了其未来的发展方向。

关键词: 锂离子电池; 硅; 复合材料; 粘结剂

中图分类号: TM912 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962 (2016)07-0518-10

Progress on Silicon-Based Anode for Lithium-Ion Batteries

BIE Yitian, YANG Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstracts: Silicon has attracted enormous attentions because of its theoretical capacity ten times higher than that of graphite and its proper discharge potential, which makes silicon one of the most promising anode materials for lithium-ion batteries. However, silicon has poor electronic conductivity and enormous volume change ($>300\%$) during lithiation process, which lead to the pulverization of materials, crash of electrode and electrical contact loss. Moreover, continuous formation of SEI layer on the silicon surface in the electrolyte causes the problems like polarization increase, low coulombic efficiency and electrolyte consumption. Approaches to overcome these hinders and realize the commercial application of silicon based electrodes mainly include preparing advanced silicon-based materials to suppress the volume effect and rise the conductivity, improving the binder to strengthen the electrode structure and prevent its collapse, and ameliorating electrolyte to enhance the quality of SEI film and coulombic efficiency. Currently, the main strategies of improving the performance of Si materials are the structure designs towards nanoscale, porosity and composite. The improvement of binder can be divided into two aspects: developing new binders and ameliorating existing binders. This

paper summarizes the recent process from two aspects of silicon-based materials and binder, and discusses the development trends.

Keywords: lithium-ion batteries; silicon; composite; binder

收稿日期: 2015-7-11

基金项目: 科技部“973”计划项目 (2014CB932303)

第一作者: 别依田, 女, 1993 年生, 博士生

通信作者: 杨 军, 男, 1959 年生, 教授, 博士生导师, Email: yangj723@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.07.06

1 前言

锂离子电池由于环保, 工作电压高, 比容量大和循环寿命长等优点, 被广泛应用于各类电子产品当中, 是目前极具发展潜力的新型绿色化学电源^[1]。而当今世界对低碳经济和绿色能源技术的追求, 对下一代高性能的锂离子电池需求越来越迫切^[2]。负极材料是锂离子电池中一大重要组成部分, 碳材料代替金属锂的实际应用, 推动了锂离子电池的发展。然而, 碳材料具有容量低, 存在析锂的安全隐患, 与有机溶剂相容性差等缺点, 难以满足未来的高性能锂离子电池的需求。在各类替代材料中, 硅材料由于其独特的优势备受关注, 是极具潜力的负极材料。

本文将阐述近年来硅基负极的研究进展以及本课题组在此领域的一些研究工作。

2 硅基电极

2.1 硅基电极优点

硅具有超石墨 10 倍的高理论比容量 ($4\ 200\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) 和大的体积能量密度 ($9786\ \text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$, 按原始体积算), 是可合金化储锂元素中容量最高的。此外, 硅负极平均脱锂平台为 $0.4\ \text{V}$, 相对适中, 难以引起表面析锂现象因此有着良好的安全性能^[3-4]。另外, 硅还具有来源广、成本低的优点。

2.2 硅基电极缺点

硅在嵌锂过程中, 有着巨大的体积效应, 体积变化达到 300% 以上。由于体积效应产生的内部应力使得硅粉化, 丧失电接触, 导致极化增大, 容量衰减^[5]。同时, 硅颗粒嵌锂时体积膨胀相互挤压, 脱锂时收缩, 容易使电极导电网络破坏甚至崩塌, 从而导致容量衰减^[6-7]。此外, 硅作为半导体材料, 本征电导率低 ($6.7\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 需加入导电剂提高电子电导。

另一个容量衰减的原因在于硅表面难以形成稳定的表面固体电解质 (SEI) 膜。脱嵌锂时巨大的体积变化导致 SEI 膜被破坏, 而新暴露出的硅表面电解液继续分解形成新的 SEI 膜, 循环下去导致 SEI 膜越来越厚, 充放电效率降低, 电解液消耗, 进而内阻增大, 容量衰减^[8]。

3 硅基材料改性

硅基材料的改性有很多手段, 纳米化, 多孔结构和复合化等。纳米化的硅具有小的绝对体积变化程度,

还能减少锂离子扩散距离, 提高反应速率。纳米化硅可细分为零维的纳米硅粉^[9], 一维的纳米线或纳米管^[10-12], 还有二维的纳米薄膜^[13]。而多孔结构为硅的体积变化预留了空间, 缓冲了硅体积效应, 缓解了机械应力, 从而达到提高电化学性能的目的^[14]。复合化材料中, 通过将硅与其他低体积效应材料复合, 达到提高电子电导率, 缓冲硅体积变化, 保持电接触, 增强机械强度等目的。研究中通常都同时运用多种改性手段, 而从规模化生产及制造成本等方面考虑, 制备复合型硅基负极材料是发展硅基负极的主流。从复合材料的性质来看, 可分为硅-非金属复合材料和硅-金属复合材料。

3.1 硅-非金属材料

在该类复合材料体系中, 硅颗粒作为活性物质提供容量, 非金属相为分散基体, 缓冲充放电中硅的体积变化, 保持电极结构稳定。根据非金属基质的不同, 又可以分为以下几类。

3.1.1 硅-碳复合材料

碳类材料质量轻、来源广、体积效应小 (石墨约为 9%), 并且一般属于锂离子和电子的混合导体, 因此将碳类材料作为分散基质可以大幅提高硅的循环稳定性和材料的导电性。根据复合材料的微观结构, 硅-碳复合材料可以分为核壳型硅/碳复合材料, 纤维型硅/碳复合材料以及多孔型硅/碳复合材料 3 大类。

核壳型硅/碳复合材料 核壳型硅/碳复合材料一般是在硅颗粒表面包覆一层碳层。当硅的体积在纳米级时, 本身的体积效应较小, 碳层又可缓冲体积变化, 增强硅颗粒之间的电子传导并且减小了硅表面和电解液的直接接触, 从而使得电极的循环稳定性得到提高。硅源的选择和碳源及其包覆方式的不同决定了复合材料中硅的尺寸, 碳的结构性质以及硅碳界面的差异, 从而影响到整个复合材料的电化学性能。

碳包覆的方式有高能球磨法 (HEMM)^[15-17], 喷雾干燥法^[18-20], 溶胶凝胶法^[21], 水热法^[22], 化学气相沉积 (CVD)^[23-24], 聚合物裂解法^[25]等。其中, CVD 法能在硅颗粒表面形成均匀的碳层, 且厚度易调控。本课题组采用动态 CVD 法^[26]在纳米硅颗粒表面包覆了一层均匀的碳, 并通过调节反应时间来调节碳层厚度。最优的碳层厚度约在 12nm 左右, 该样品循环 70 次后容量稳定在 $1600\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 并且在 $5\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下仍有 $750\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。除此之外, 还比较了以乙炔气和甲苯作为碳源时材料的电化

学性能,发现乙炔气做为碳源的材料性能优于甲苯做碳源,因为乙炔裂解的碳更加无定型化,有利于 Li^+ 的扩散,且更能适应硅的体积膨胀。

随着研究的深入,除了单纯的硅颗粒包覆碳,越来越多新型的核壳结构碳包覆材料被开发出来。

Li Wenyue 等^[27]以 NaCl 为模板,葡萄糖溶液和二氧化硅为前驱体,通过镁热还原和高温碳化制得了泡状核壳结构的片状 Si/C 复合材料(见图 1)。该材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流下循环 200 次仍然有着 93.6% 的容量保持,而同样情况下的 Si/C 纳米球材料只有 69.0% 的容量保持。该材料优异的循环性能得益于核壳结构的 Si/C 均匀分散在碳片中形成了良好的电子导电网络。

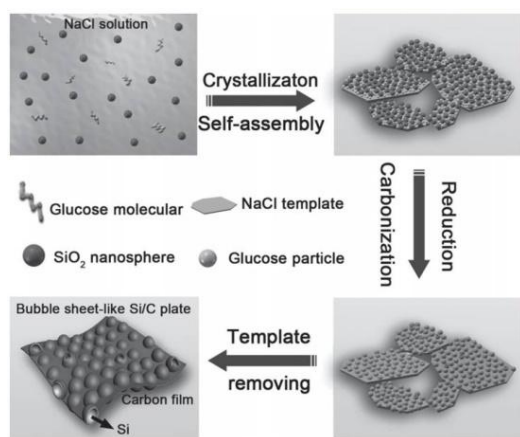


图 1 泡状核壳结构片状 Si/C 复合材料制备过程示意图

Fig. 1 Schematic of the fabrication process of bubble sheet-like carbon film supported core-shell Si/C composite

2014 年, Cui Yi^[28]课题组研发了一种石榴状的硅碳复合材料(见图 2)。在该材料中,单个的纳米硅颗粒包裹在预留了膨胀空间的碳层中,然后这些复合颗粒又组装起来并包覆一层薄的碳层形成微米级的二次颗粒。带有空隙的碳层结构使得硅在脱嵌锂的体积变化过程中碳层结构不被破坏,达到持续隔绝电解液的效果并且几乎消除了硅的体积效应。该材料能够在 1000 次循环后保持 97% 的容量,并且有着高的库伦效率(99.87%),体积容量可达 $1270 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

纤维型硅/碳复合材料 纤维型硅碳复合材料可以是硅纤维作为核心,外层包覆碳材料^[29-30],或者是以碳纤维为核心,外层包覆^[31]或者嵌入硅材料^[32-34]。相比于零维的纳米颗粒,一维的纳米纤维具有更高的强度和韧性,能在充放电时更有效的缓冲硅的体积变化。

并且纤维性材料在轴向提供锂离子的快速扩散通道,有利于提高材料的倍率性能。

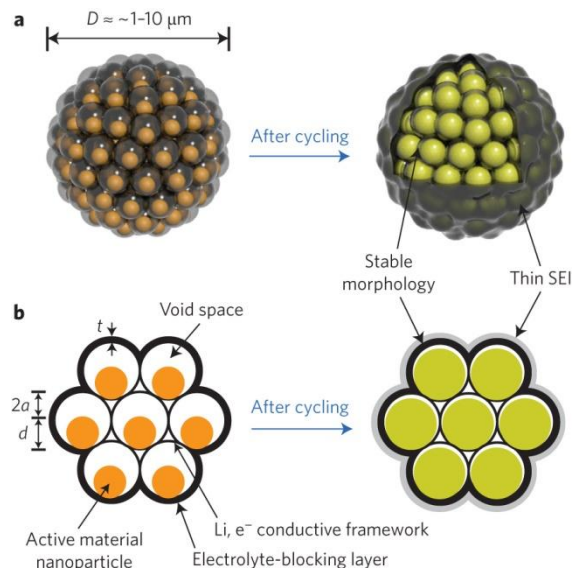


图 2 石榴启发设计的示意图

Fig.2 Schematic of the pomegranate-inspired design.

Wang Bin 等^[35]研发了一种由石墨包覆的硅纤维和碳纳米管组成的复合材料。如图 3,在混合结构中,碳纳米管和硅纤维相连,作为缓冲基质来适应硅的体积变化,包覆的石墨层又有效地防止了电解液和硅表面的直接接触。此外,纤维状的材料一起组成了三维的网状结构有利于锂离子和电子的传导。该材料在 $4.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流下,容量为 $1120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,即使电流提高到 $12.6 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,仍能保持 $630 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。

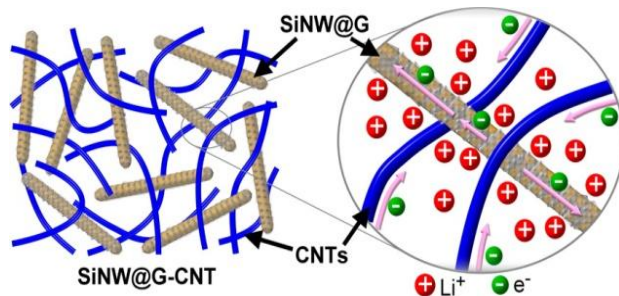


图 3 SiNW@G 和 CNT 三维缠绕网状结构示意图

Fig.3 Schematic of the 3D intertwined network of SiNW@Gnanocables and CNTs

Kong Junhua 等^[33]利用静电纺丝技术制得 PAN-Si 纤维后,使用多巴胺原位聚合在其表面又包覆了一层聚合物,碳化后制得了新型的硅碳纤维材料,其性能

优于没有用多巴胺包覆的传统的硅碳纤维。多巴胺包覆碳层提高了导电性, 而纤维状的材料结构和其中硅的纳米尺寸使得锂离子能够顺畅的传导, 合金化程度更完全, 也缓冲了硅的体积变化, 稳定了材料结构。

多孔型硅/碳复合材料 在多孔型硅/碳复合材料中, 预留的孔隙可以缓解硅的体积膨胀, 从而减小体积效应。多孔结构一般由多孔硅或多级纳微结构实现^[36]。

多孔硅常用模板法制备^[37-39], 多孔硅的孔隙率、孔的结构、分布以及孔径大小都对材料性能有着较大的影响^[40]。Xing An 等^[41]以氧化亚硅作为原料, 在 500℃下镁热还原制得了介孔硅材料, 该材料在 1 A·g⁻¹下循环 160 次之后仍有超过 900 mAh·g⁻¹ 的容量。本课题组^[42]使用 SBA-15 作为前驱体, 通过镁热还原的方法制备了莲藕状多孔硅, 并用 CVD 法包了一层碳。得到的多孔硅碳复合材料有着约 1500 mAh·g⁻¹ 的可逆容量, 并可在 1C 下稳定循环 100 圈。

在多级纳微结构中制造多孔结构可以通过模板法和溶剂蒸发等。Feng Xuejiao 等^[43]采用喷雾干燥和镁热还原技术成功制得了多孔硅, 然后通过 CVD 法在其表面包覆了一层 4 nm 的碳层(图 4)。与纳米二氧化硅直接镁热反应所得的硅相比, 多孔硅的首次充电比容量从 1829.9 mAh·g⁻¹ 提高到了 2871.3 mAh·g⁻¹, 且循环性能得到了改善。碳包覆之后, 多孔硅/碳复合材料首次充放电容量稍有降低但循环性能得到了进一步提高。添加了 CNT 的复合材料在 1 A·g⁻¹ 循环 100 圈后, 有 95.5% 的容量保持率。Daw Soo Jung 等^[44]用含有二氧化硅和硅颗粒的葡萄糖溶液作为前驱体, 喷雾干燥后高温碳化, 再用 HF 将二氧化硅刻蚀掉制得了有多孔结构的复合材料。该材料在 4 A·g⁻¹ 的电流密度下, 循环 150 次后容量保持率为 91%。

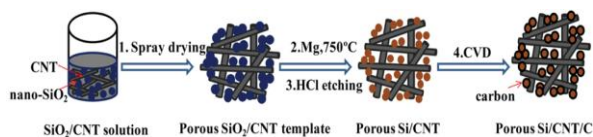


图 4 多孔纳微结构 pSi/CNT/C 复合材料的合成路线图

Fig.4 Schematic for the synthesis routes of the nano/micro-structured pSi/CNT/C composite

3.1.2 硅-聚合物复合材料

硅-聚合物复合材料主要是在硅表面包覆一层导电高分子增加材料电导率, 并且弹性的的高分子层可以缓冲硅体积变化, 保持颗粒完整。可用来包覆的高

分子主要有聚吡咯^[45], 聚苯胺^[46], 聚丙烯腈^[47]等等。Yao Yan^[48]等在硅纳米线外通过电化学聚合包覆了一层导电高分子, 相比于没有包覆的硅纳米线, 包覆后的材料在循环 100 圈后容量保持率由 30% 提高到了 80%。

Du Feihu 等^[49]利用 TEOS 作为硅源合成了介孔二氧化硅纳米空隙球, 再经过镁热反应还原成硅, 最后在其表面原位聚合包覆了一层聚吡咯合成路线如图 5 所示。该材料首次放电容量达到 3 445 mAh·g⁻¹, 在 1 A·g⁻¹ 下循环 250 圈后容量保持率为 88% (见图 6)。优异的电化学性能得益于多孔中空结构和聚吡咯包覆层的协同作用。多孔的中空结构可以缓冲硅的体积变化, 加速锂离子和电解液的扩散。而聚吡咯包覆可以明显提高硅表面的电子传导并且稳定整个材料结构。

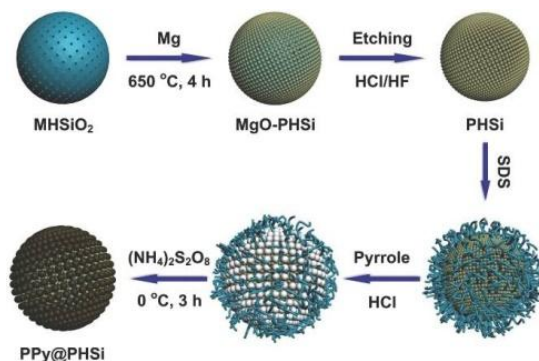


图 5 PPy@PHSi 纳米复合材料的合成路线图

Fig.5 Schematic of the preparation of PPy@PHSi nanocomposite.

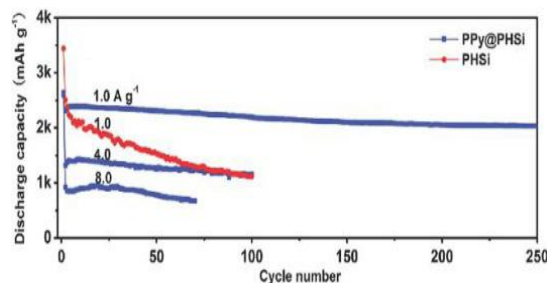


图 6 PPy@PHSi 和 PHSi 纳米复合材料的循环性能

Fig.6 The cycle performance for PPy@PHSi and PHSi nanocomposite

3.2 硅-金属材料

硅-金属材料是指缓冲介质中含有金属, 金属具有导电率高, 机械强度高优点, 很多都可与硅形成合金相, 可以有效地缓冲硅在脱嵌锂过程中的体积变化。根据金属或者相应合金是否有活性, 可分为硅-惰性金

属复合材料和硅-活性金属复合材料。

3.2.1 硅-惰性金属复合材料

用没有嵌锂活性的金属（如 $\text{Fe}^{[50-51]}$, $\text{Cu}^{[52-54]}$, $\text{Ni}^{[55-56]}$, $\text{Ti}^{[57-58]}$, $\text{Co}^{[59]}$ 等）作为硅的分散基质，可以提高复合材料的电子电导率，缓冲体积变化，增强材料机械强度。不同的合金相和晶粒尺寸都影响了复合材料的电化学性能。

Yu ByeongChul 等^[60]通过电弧熔炼和快速淬火的方法将硅嵌入 Cu-Al-Fe 基体中，制备了 Si/Cu-Al-Fe 复合材料。惰性金属基体可以承受硅的体积膨胀并且提供电子传导通道。该材料有着良好的循环性能，容量为 $836 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。LiuHao 等^[61]在镍纳米线表面用电沉积的方法包覆了一层硅，该材料在 0.05C 下有 $\sim 1900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量，并且在 0.5C 下循环 100 圈后仍保留 88% 的容量 ($\sim 1300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。

3.2.2 硅-活性金属复合材料

由于惰性相的引入会降低复合材料的比容量，所以为了改善循环性能的同时提高容量，很多人将具有嵌锂活性的金属（如 $\text{Mg}^{[62]}$, $\text{Ag}^{[63-64]}$, Sn 等）和硅进行复合。

如图 7，Du Feihu 等^[65]将介孔二氧化硅 MCM-41 镁热还原后用纳米银颗粒进行表面修饰，并与纳米石墨片(GNS)复合，制得了 Ag-pSi/GNS 复合材料。材料自身的多孔结构可以缓解充放电时的体积效应，而纳米银的表面修饰和石墨片一起极大的提高了材料的电导率。该材料在 $0.1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下容量高达 $3531\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，并且当电流密度升高到 $32 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的情况下仍能保持 $1241\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。

4 粘结剂的改进

除了活性材料之外，电极的组成一般还有导电剂和粘结剂。粘结剂的作用在于将活性物质和导电剂混合均匀，粘附于集流体上。粘结剂的合理选择，可以极大的改善电极的循环稳定性^[66]。虽然传统的粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 有着机械强度高，电化学窗口宽等优点。但是其在电解液中会发生较厉害的溶胀，尤其是在硅基电极材料中，由于弱的作用力导致电极容易粉化和崩塌^[67]。此外，对该粘结剂使用的溶剂大多有毒。目前关于硅基电极粘结剂的研究可以分为两个方面：直接开发新型的粘结剂和已有的粘结剂基础上做改性处理。

4.1 新型粘结剂

近年来，绿色无污染的水系粘结剂羧甲基纤维素

钠 (CMC) 替代 PVDF，有着十分广泛的应用^[68-69]。除了 CMC 粘结剂之外，很多新型的粘结剂也都有所报道。从粘结剂的来源上看，可以大致分为天然粘结剂和合成粘结剂。

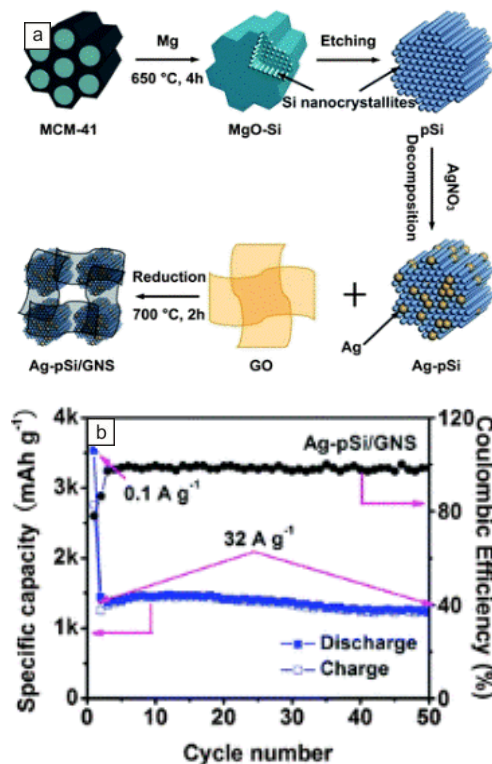


图 7 Ag-pSi/GNS 负极材料的合成路线图 (a) 及其循环性能 (b)

Fig.7 Schematic of the preparation process for the Ag-pSi/GNS anode material (a) and the corresponding cycle performance (b)

4.1.1 天然粘结剂

最近几年，很多来源于天然产物的粘结剂在硅基负极上取得了很好的效果，如海藻酸盐^[66, 70-71]，壳聚糖^[72]，瓜尔豆胶^[73]， β -环糊精聚合物^[74]，结冷胶^[75]等。

You KyeongJeong 等^[76]受到千足虫结构的启发，将具有类似结构的黄原胶用在硅负极中作为粘结剂，见图 8。该粘结剂制作的电极在 1C ($3500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 下循环 200 圈后，容量保持率为 72.2% ($2150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)，明显优于保持率仅为 49.7% 和 50.3% 的 CMC 电极和海藻酸钠电极。黄原胶的带支链的双螺旋结构和离子偶极作用有利于更好的发挥粘结作用。

Ling Min 等^[77]将具有双重功能的天然胶-阿拉伯胶用在了硅负极中。阿拉伯胶由多糖和糖蛋白组成，多糖中的羟基与硅表面形成氢键增加了粘结剂和硅

的作用力,糖蛋白则提供机械性能承受硅在脱嵌锂中的体积变化。用阿拉伯胶做为粘结剂的硅电极在 2 C ($1\text{ C}=4\,200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 下有着 $1\,000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右的容量,并且稳定循环 500 圈。在 0.01~1V 下,将嵌锂容量限定为 $1\,000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,用 1 C 的电流密度具有 1 000 次的循环寿命。

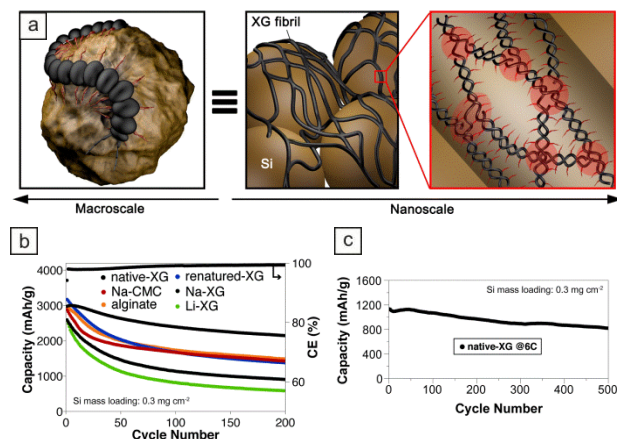


图 8 从宏观千足虫结构到微观黄原胶结构的概念转移 (a) 以及不同粘结剂硅电极的电化学性能 (b) ~ (c)

Fig.8 Concept transfer from macroscopic to nanoscopic world and structural analogy of millipede to that of native-XG towards strong adhesion (a) and the cycle performance of silicon anodes with different binders (b)~(c)

4.1.2 合成粘结剂

除了天然产物用作粘结剂之外,还有很多合成产物也取得了不错的效果,如聚丙烯酸 (PAA)^[78],聚丙二醇 (PVA)^[79]等。PAA 可以溶于水和很多有机溶剂,并且有大量的羧基,可以与硅表面的羟基形成氢键。此外很多合成粘结剂都是功能性粘结剂,如导电粘结剂聚酰亚胺 (PI)^[80-81]。

如图 9, Liu Gao 课题组^[82]根据导电性、弹性、粘合力、韧性和电解液吸液率等特性设计了一种多功能性的粘结剂。在该粘结剂中,3 种功能性基团被引入聚芳型 (P) 导电高分子分别改善导电性,机械性能和电解液吸液率。相比于没有只引入部分官能团的粘结剂,该多功能粘结剂有着更好的电化学性能。Kwon Tae Woo 等^[83]也根据不同的官能团的作用,设计了具有多种功能的粘结剂:机械性能、自愈性、交联、可和硅形成共价键等。并且通过调节官能团的比例,研究了这些特性对硅电极的影响,发现由于离子偶极作用而

产生的自愈性对硅电极非常重要。

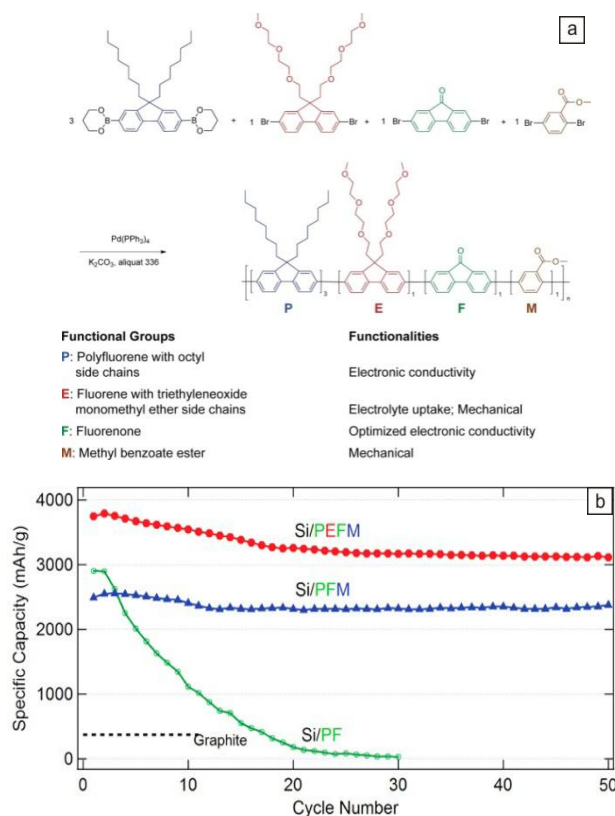


图 9 功能性粘结剂的结构设计示意图 (a) 和相应循环性能 (b)

Fig.9 Synthetic scheme and the design purpose of the functional groups incorporate in the polymer binder (a) and the cycle performance for the corresponding electrodes (b)

4.2 粘结剂改性

除过合成粘结剂外,有很多研究在已有的粘结剂基础上进行了改性。粘结剂的改性方法主要有交联^[84-86]、接枝^[87]等方法。

Koo Bonjae 等^[88]首次将 CMC 和 PAA 同时用在硅负极中,并在真空下加热至 150°C 使其交联,交联之后的粘结剂制得的电极电化学性能尤其是循环性能有着明显的改善 (见图 10)。RyouMyungHyun 等^[89]收到贻贝的启发,将多巴胺接枝在海藻酸钠和 PAA 上,用以增强粘结剂的黏性。相比于改性前的粘结剂,新型粘结剂制得的电极有着更好的电化学性能。LiuJie 等^[90]在海藻酸钠中加入钙离子使其交联,增强了粘结剂的机械性能,制得的电极在 $420\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下循环 120 圈之后,容量保持由原先的 32.5% 提高到了 82.3%。

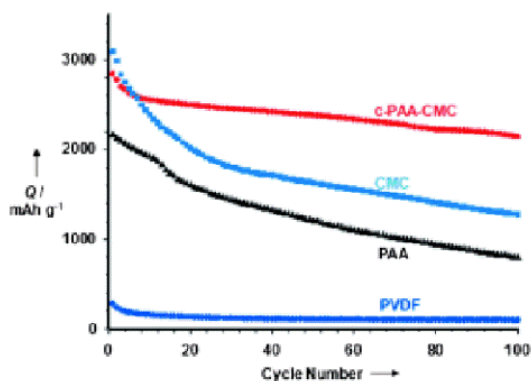


图 10 硅电极在 $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下循环的脱锂容量

Fig.10 Li extraction capacity versus cycle number for the silicon composite electrodes at a current density of $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

5 其它改进方法

提高硅基电极电化学性能的途径,除了研发新型电极材料和改进粘结剂之外,还有很多其他方法,如改进电解液,改进集流体和改进电极结构等。

硅表面稳定的 SEI 膜的形成有利于提高硅基电极的库伦效率,减小极化。而 SEI 膜的形成和成分决定于电解液的成分。因此可以通过改进电解液达到改进硅基电极电化学性能的目的。碳酸亚乙烯酯(VC)^[91-93]和氟代碳酸亚乙烯酯(FEC)^[94-99]作为电解液添加剂,有利于稳定 SEI 膜的形成,可以有效地提高硅基电极的电化学性能。

此外,还有一些无集流体无粘结剂的硅基电极被开发出来^[100-102]。Xia Fan 等^[103]利用模板法制造了一种三维的硅薄膜,该薄膜有着良好的机械性能并且三维的结构可以承受硅在脱嵌锂时的巨大体积变化(见图 11)。该电极在 0.1C 下循环 100 圈后有着 82.3% 的容量保持 ($2412 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

6 结 语

硅由于其高容量和安全性备受瞩目,是极具潜力的下一代锂离子负极材料。然而硅材料有着严重的体积效应导致了很多问题,加上其本征电导率的不足,都限制了硅的商业化应用。为了解决这些问题,研究人员进行了很多探索,研究方向包括制备纳米化复合化材料,改进粘结剂,改进电解液和电极结构等。从大规模产业化应用的角度考虑,制备复合材料和改进粘结剂最具有发展潜力。在硅基复合材料的研究设计中,有以下几个方面的因素值得注意:

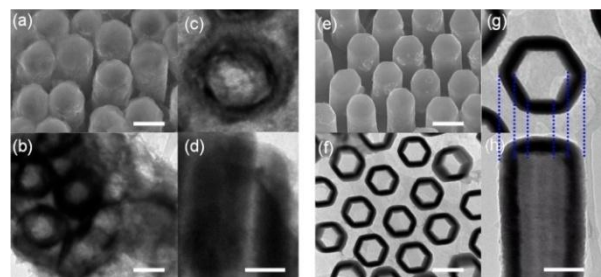


图 11 硅薄膜的在嵌锂 (a) ~ (d) 和脱锂 (e) ~ (h) 状态下结构演变的 SEM 和 TEM 照片

Fig.11 Structural evolution of Si membrane electrode following lithiation(a)~(d) and delithiation (e)~(h) reaction

高容量和长寿命的兼顾 目前正极材料的质量比容量较低 ($<200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),考虑到正负极的容量匹配,无需片面追求硅基复合材料的高容量。而商业化石墨的比容量约在 $350 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,若硅基复合材料的比容量能在 $700 \sim 800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 并稳定循环 500 次以上,那么即使在正极容量不变的条件下,仍可有效提高现有锂离子电池的能量密度。因此,在制备硅基复合材料时,应更加着重于提高硅负极的循环寿命。所以,在复合材料中应该控制硅的含量,以达到容量和寿命兼顾的效果。

质量能量密度和体积能量密度的兼顾 为了缓冲硅巨大的体积效应,人们制备各种多孔材料和纳米材料,并取得了很好的效果。但这些类型的复合材料仍存在的问题。多孔结构和纳米尺度导致比表面高,电解液副反应也随之增多,从而导致库伦效率低,不可逆容量高。此外,此类材料本身或者制得的电极,为硅膨胀预留了很多空间,从而使体积能量密度降低,不适于便携式高性能二次电池发展的需要。因此,在设计制备硅基复合材料的过程中,不应单一追求过多孔隙结构和超小尺度,应当同时兼顾质量能量密度和体积能量密度的需求。

循环性能、库伦效率与倍率性能的兼顾 由于硅的本征电导率较低,导致其倍率性能差。对硅基材料进行碳包覆是提高其倍率性能并提高循环性能的有效方法,然而不同碳源和不同的包覆方式产生的碳的结构和导电性各不同,其比表面积直接影响到材料的首次库伦效率,而碳层的电导率也关系到复合材料的倍率性能。此外,若负极材料的库伦效率较低,电解液受限,不利于电池的长期稳定循环。在材料设计制备过程中对硅进行表面包覆处理是提高其库伦效率和

循环性能的重要途径。另外, 如果硅基负极仅仅是首次循环的库仑效率低, 而随后的库仑效率很快能达到近 100%, 则可在电极材料或电池工艺上通过预先添加锂源等对首次不可逆性进行补偿。

在开发或改性粘结剂的方面, 也应当考虑如下几个方面:

良好的机械性能 硅有着巨大的体积效应, 使得电极容易粉化, 硅颗粒丧失电接触。粘结剂应当具有一定的机械强度, 可以承受材料膨胀, 保持电极完整。此外, 由于在脱嵌锂的过程中, 硅在不断的膨胀和收缩, 所以粘结剂具有一定的弹性也利于保持导电网络的完好, 使得电极在循环过程中保持完整, 提高循环性能。

与硅表面以及导电剂表面有着适当的相互作用 对于纳米硅颗粒而言, 硅表面有一层 1~2nm 厚的氧化层^[26], 导致硅表面带有羟基。粘结剂中带有羧基或者羟基可以与硅表面的羟基形成氢键甚至化学键, 而相比于和硅表面只有范德华力的 PVDF, 这些粘结剂往往有着更好的性能, 如 CMC、SA、PAA。但研究表明^[104], 由于硅的体积处于不断变化之中, 过强的相互作用力也会使得整个电极加速崩塌, 不利于硅电极的循环。因此, 粘结剂和其他电极成分之间适当的相互作用也是应该考虑的因素。

绿色环保 水系粘结剂和天然产物用作粘结剂都是研究的热点, 其绿色环保的价值也是很重要的。锂离子电池作为一种绿色能源, 其制备过程也应当追求对环境无毒无害。因此, 在研发合成粘结剂和对粘结剂进行改性时, 应当考虑到制备过程中的毒害物质的使用和废液的产生等等。

综上所述, 对于硅基负极的商业化应用而言, 需要制备高性能复合材料并改进粘结剂功能和电极结构。针对材料设计与制备, 不仅要使材料的电化学性能达到使用要求, 还要考虑其低成本和规模化生产的可行性。而在粘结剂的研究中, 无论是否具有导电性或者其他功能性, 都应当关注其机械性能和电极成分间合适的作用力, 确保整体结构的稳定性。

参考文献 References

[1] Scrosati B, Garche J. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(9): 2419-2430.
[2] Armand M, Tarascon J M. *Nature*[J], 2008, 451(7179): 652-657.
[3] Cervera R B, Suzuki N, Ohnishi T, et al. *Energy &*

Environmental Science[J], 2014, 7(2): 662-666.
[4] Liu X L, Gao Y F, Jin R H, et al. *Nano Energy*[J], 2014, 4: 31-38.
[5] Sun F, Huang K, Qi X, et al. *Nanoscale*[J], 2013, 5(18): 8586-8592.
[6] Liu X H, Zheng H, Zhong L, et al. *Nano Letters*[J], 2011, 11(8): 3312-3318.
[7] Lee S W, McDowell M T, Choi J W, et al. *Nano Letters*[J], 2011, 11(7): 3034-3039.
[8] Lux S F, Lucas I T, Pollak E, et al. *Electrochemistry Communications*[J], 2012, 14(1): 47-50.
[9] Kim H, Seo M, Park M H, et al. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2010, 49(12): 2146-2149.
[10] Wen Z S, Cheng M K, Sun J C, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 56(1): 372-375.
[11] Chan C K, Patel R N, O'Connell M J, et al. *Acs Nano*[J], 2010, 4(3): 1443-1450.
[12] Chen H X, Xiao Y, Wang L, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(16): 6657-6662.
[13] Uehara M, Suzuki J, Tamura K, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2005, 146(1-2): 441-444.
[14] Cho J. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(20): 4009-4014.
[15] Tian H J, Tan X J, Xin F X, et al. *Nano Energy*[J], 2015, 11: 490-499.
[16] Lee H Y, Lee S M. *Electrochemistry Communications*[J], 2004, 6(5): 465-469.
[17] Yoon Y S, Jee S H, Lee S H, et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 206(2-3): 553-558.
[18] Chen L B, Xie X H, Wang B F, et al. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*[J], 2006, 131(1-3): 186-190.
[19] Li M, Hou X H, Sha Y J, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 248: 721-728.
[20] Gan L, Guo H J, Wang Z X, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2013, 104: 117-123.
[21] Yamada I, Mukai S R. *Electrochemistry*[J], 2010, 78(5): 393-396.
[22] Cakan R D, Titirici M M, Antonietti M, et al. *Chemical Communications*[J], 2008, (32): 3759-3761.
[23] Gulbinska M, Galasso F S, Suib S L, et al. *Solid State Ionics-2002*[J], 2003, 756: 289-294.

- [24] Fu K, Xue L G, Yildiz O, *et al.* *Nano Energy*[J], 2013, 2(5): 976-986.
- [25] Gao P F, Fu J W, Yang J, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2009, 11(47): 11101-11105.
- [26] Yu J L, Yang J, Feng X J, *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2014, 53(32): 12697-12704.
- [27] Li W Y, Tang Y B, Kang W P, *et al.* *Small*[J], 2015, 11(11): 1345-1351.
- [28] Liu N, Lu Z D, Zhao J, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2014, 9(3): 187-192.
- [29] Zang J L, Zhao Y P. *Composites Part B-Engineering*[J], 2012, 43(1): 76-82.
- [30] Xu W L, Flake J C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2010, 157(1): A41-A45.
- [31] Cui L F, Yang Y, Hsu C M, *et al.* *Nano Letters*[J], 2009, 9(9): 3370-3374.
- [32] Lee B S, Son S B, Park K M, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 206: 267-273.
- [33] Kong J H, Yee W A, Wei Y F, *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(7): 2967-2973.
- [34] Hieu N T, Suk J, Kim D W, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(36): 15094-15101.
- [35] Wang B, Li X L, Luo B, *et al.* *Acs Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(14): 6467-6472.
- [36] Li Z Z, Wang W, Li Z H, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 286: 534-539.
- [37] Liang J W, Li X N, Zhu Y C, *et al.* *Nano Research*[J], 2015, 8(5): 1497-1504.
- [38] Dai F, Zai J T, Yi R, *et al.* *Nature Communications*[J], 2014, 5: article No. 3605.
- [39] Wang M S, Fan L Z, Huang M A, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 219: 29-35.
- [40] Ge M, Fang X, Rong J, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2013, 24(42): article No. 422001.
- [41] Xing A, Zhang J, Bao Z H, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2013, 49(60): 6743-6745.
- [42] Jia H P, Gao P F, Yang J, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2011, 1(6): 1036-1039.
- [43] Feng X, Yang J, Bie Y, *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6(21): 12532-12539.
- [44] Jung D S, Hwang T H, Park S B, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(5): 2092-2097.
- [45] La H S, Jeun J P, Choi J H, *et al.* *Nanocomposites and Nanoporous Materials*[J], 2007, 119: 295-298.
- [46] Cai J J, Zuo P J, Cheng X Q, *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2010, 12(11): 1572-1575.
- [47] Piper D M, Yersak T A, Son S B, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2013, 3(6): 697-702.
- [48] Yao Y, Liu N, McDowell M T, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(7): 7927-7930.
- [49] Du F H, Li B, Fu W, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(35): 6145.
- [50] Gao M X, Wang D S, Zhang X Q, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(20): 10767-10776.
- [51] Byeon J H, Kim Y W. *Advanced Materials Interfaces*[J], 2014, 1(5): Article No. 1300134.
- [52] Lee J, Hasegawa K, Momma T, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 286: 540-550.
- [53] Wen Z S, Tian F. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2013, 8(8): 10129-10137.
- [54] Qu J, Li H Q, Henry J J, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 198: 312-317.
- [55] Wang X H, Sun L M, Hu X N, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 280: 393-396.
- [56] Lee D H, Shim H W, Kim D W. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 146: 60-67.
- [57] Seo H, Kim K, Yi C W. *Electrochimica Acta*[J], 2015, 165: 247-254.
- [58] Guo S, Li H X, Bai H M, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 248: 1141-1148.
- [59] Tang Y Y, Xia X H, Yu Y X, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 88: 664-670.
- [60] Yu B C, Kim H Y, Park C H, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 130: 583-586.
- [61] Liu H, Hu L B, Meng Y S, *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(21): 10376-10383.
- [62] Kohandehghan A, Kalisvaart P, Kupsta M, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(5): 1600-1612.
- [63] Hao Q, Zhao D Y, Duan H M, *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(12): 5320-5327.
- [64] Zhao W J, Du N, Xiao C M, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(34): 13949-13954.
- [65] Du F H, Wang K X, Fu W, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(43): 13648-13654.

- [66] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, *et al.* *Science*[J], 2011, 334(6052): 75-79.
- [67] Chockla A M, Bogart T D, Hessel C M, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(34): 18079-18086.
- [68] Buqa H, Holzapfel M, Krumeich F, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 161(1): 617-622.
- [69] Hochgatterer N S, Schweiger M R, Koller S, *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2008, 11(5): A76.
- [70] Liu J, Zhang Q, Wu Z Y, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2014, 50(48): 6386.
- [71] Feng X, Yang J, Yu X, *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2013, 17(9): 2461-2469.
- [72] Chai L L, Qu Q T, Zhang L F, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 105: 378-383.
- [73] Liu J, Zhang Q, Zhang T, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(23): 3599-3605.
- [74] Jeong Y K, Kwon T W, Lee I, *et al.* *Nano Letters*[J], 2014, 14(2): 864-870.
- [75] Klamor S, Schroder M, Brunklaus G, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(8): 5632-5641.
- [76] Jeong Y K, Kwon T W, Lee I, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(4): 1224-1230.
- [77] Ling M, Xu Y N, Zhao H, *et al.* *Nano Energy*[J], 2015, 12: 178-185.
- [78] Magasinski A, Zdyrko B, Kovalenko I, *et al.* *Acs Applied Materials & Interfaces*[J], 2010, 2(11): 3004-3010.
- [79] Park H K, Kong B S, Oh E S. *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13(10): 1051-1053.
- [80] Kim J S, Choi W, Cho K Y, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 244: 521-526.
- [81] Uchida S, Mihashi M, Yamagata M, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 273: 118-122.
- [82] Wu M Y, Xiao X C, Vukmirovic N, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(32): 12048-12056.
- [83] Kwon T W, Jeong Y K, Lee I, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(47): 7979-7985.
- [84] Han Z J, Yabuuchi N, Hashimoto S, *et al.* *Ecs Electrochemistry Letters*[J], 2013, 2(2): A17-A20.
- [85] Park Y, Lee S, Kim S H, *et al.* *Rsc Advances*[J], 2013, 3(31): 12625-12630.
- [86] Song J X, Zhou M J, Yi R, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(37): 5904-5910.
- [87] Yim T, Choi S J, Jo Y N, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 136: 112-120.
- [88] Koo B, Kim H, Cho Y, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(35): 8762-8767.
- [89] Ryou M H, Kim J, Lee I, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(11): 1571-1576.
- [90] Liu J, Zhang Q, Wu Z Y, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2014, 50(48): 6386-6389.
- [91] Chen L B, Wang K, Xie X H, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2007, 174(2): 538-543.
- [92] Li M Q, Qu M Z, He X Y, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(19): 4506-4513.
- [93] Dalavi S, Guduru P, Lucht B L. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 159(5): A642-A646.
- [94] Choi N S, Yew K H, Lee K Y, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 161(2): 1254-1259.
- [95] Etacheri V, Haik O, Goffer Y, *et al.* *Langmuir*[J], 2012, 28(1): 965-976.
- [96] Smart M C, Krause F C, Hwang C, *et al.* *Lithium-Ion Batteries and Non-Aqueous Electrolytes for Lithium Batteries - Prime 2012*[J], 2013, 50(26): 365-374.
- [97] Fridman K, Sharabi R, Elazari R, *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2013, 33: 31-34.
- [98] Nguyen B P N, Chazelle S, Cerbelaud M, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 262: 112-122.
- [99] Markevich E, Salitra G, Fridman K, *et al.* *Langmuir*[J], 2014, 30(25): 7414-7424.
- [100] Hieu N S, Lim J C, Lee J K. *Microelectronic Engineering*[J], 2012, 89: 138-140.
- [101] Yue L, Zhong H X, Zhang L Z. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 76: 326-332.
- [102] Wang M S, Song W L, Wang J, *et al.* *Carbon*[J], 2015, 82: 337-345.
- [103] Xia F, Kim S B, Cheng H Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(7): 3340-3346.
- [104] Bridel J S, Azais T, Morcrette M, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(3): 1229-1241.