

DOI: 10.13208/j.electrochem.160543

Artical ID:1006-3471(2016)05-0489-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(5): 489-498

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂离子电池硅基负极材料的最新研究进展

陈丁琼, 杨 阳, 李秋丽, 赵金保*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室,
新能源汽车动力电源技术国家地方联合工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 硅基材料因具有目前最高的理论比容量、合适的嵌锂平台、大储量等优点, 引起了众多研究者的关注, 成为最具潜力的下一代锂离子电池的负极材料。但是硅在嵌锂过程中巨大的体积变化, 容易破坏电极结构的稳定性, 使电极循环性能迅速衰减, 这对硅基材料的应用造成了很大的阻碍。本文主要针对近年来在硅电极自身的结构(包括: 多孔硅基复合材料的合成、硅粘结剂的选择, 无粘结剂的纳米硅电极的制备)以及电解液添加剂的选择两大方面的最新研究进展进行总结与评述。

关键词: 锂离子电池; 负极; 多孔硅基复合材料; 粘结剂; 纳米硅电极; 电解液添加剂

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池的研究始于 20 世纪 70 年代, 因其具有能量密度大、平均输出电压高、自放电低、无记忆效应、使用寿命长等优点广泛应用于各种便携式设备^[1-3]。近年来, 电动车特别是电动汽车的兴起, 更是极大地推动了锂离子电池的开发和研究。

从锂离子电池的发展来看, 负极材料的研究对锂离子电池的发展起着决定性的作用。碳材料的出现解决了金属锂电极的安全问题, 从而推进了锂离子电池的商业化应用。然而, 作为目前商业化锂离子电池负极的石墨材料由于容量较低(石墨的理论容量仅为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且实际容量已接近理论容量), 已经无法在提高电池性能上取得突破性进展, 因此, 新型高容量的锂离子电池负极材料的开发极具迫切性^[1,4]。

合金负极材料是目前研究得较多的新型负极材料。据报道, 锂能与许多金属 $M(M = \text{Al}, \text{Si}, \text{Mg}, \text{Sn}, \text{Bi}, \text{Sb} \text{ 等})$ 在室温下形成合金^[5]。其中, 硅因具有目前最高的理论比容量 ($4300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 较大的储量和合适的嵌锂电位, 从众多材料中脱颖而出, 成为最具潜力的下一代锂离子电池的负极材料^[6]。

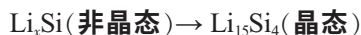
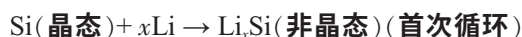
本文主要针对硅基材料目前存在的问题以及

最近的解决该问题的一些研究进展进行总结和评述。

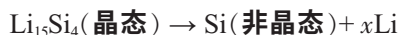
1 硅负极材料的充放电机理及目前存在的问题

硅和锂反应可以形成 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 Li_7Si_3 、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_4$ 等合金(其中, $\text{Li}_{22}\text{Si}_4$ 的理论容量为 $4300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。但是, 在室温环境下硅脱嵌锂过程中, 采用 X 射线衍射方法只检测到 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (理论容量为 $3572 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的存在, 这说明在嵌锂过程中生成的 Li_xSi 主要以非晶态存在, 只有当嵌锂深度较大时 (70 mV 以下), 非晶态的 Li_xSi 才转化为经晶态的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ^[7-8]。硅在充放电过程中主要经历以下反应:

嵌入过程:



脱出过程:



在充放电过程中, 硅的脱嵌锂过程伴随着 $\sim 300\%$ 的体积变化^[9], 锂离子的反复嵌入脱出产生的应力容易引起硅颗粒的机械粉化^[10], 导致材料本身以及电极的结构破坏, 最终因为导电网络的

收稿日期: 2016-05-13, 修订日期: 2016-09-11 * 通讯作者, Tel: (86-592)2186935, E-mail: jbzhaoh@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21321062, No. 21273185)、国家基础科学人才培养基金项目(No. J1310024)及福建省科技计划项目(No. 2013H6022)资助

崩塌引起电池的容量迅速衰减^[6, 11-12]。

除了电极结构的稳定性外, 电极表面固体电解质界面膜稳定性也是影响电池循环性能的重要条件。锂离子电池在首次充/放电过程中电解液会与电极在两相界面发生反应, 在电极表面形成一层钝化膜, 由于这层膜是锂离子导通而电子绝缘的, 因此称为“固体电解质界面膜”(SEI)。SEI 主要由几种不同的有机和无机物如 Li_2CO_3 、 LiF 以及电解液的分解产物烷基锂 (ROLi)、烷氧基锂 (RO- CO_2Li) 等组成^[13]。完整稳定的 SEI 能有效地阻拦溶剂分子, 避免电解液进一步与电极的直接接触反应引起的活性物质的消耗和电极结构的破坏, 从而提高锂离子电池的充放电效率和循环寿命。但是, 硅材料由于在循环过程中巨大的体积变化而容易裂化, 从而导致新鲜的硅表面暴露在电解液, 重新生成 SEI 膜。随着充放电的进行, SEI 膜的持续生长将消耗电池正极材料中有限的锂源、分解电解液, 导致内阻不断增加^[14-15], 因此硅电极表面不稳定且不断增长的 SEI, 也是硅负极容量衰减的原因之一。

2 提高硅负极性能的途径

针对硅在循环过程中体积膨胀和表面 SEI 不稳定的两个问题, 研究者们主要从硅电极结构的优化和合适电解液添加剂的加入两个方面着手提高硅负极的性能: 通过硅基活性材料的结构设计来减小复合材料的体积变化, 维持复合材料结构的稳定, 同时保持 SEI 的稳定, 选择合适的粘结剂来维持活性物质与集流体之间的连接, 制备结构稳定、具有良好导电性的硅基电极, 都有利于保持电极内部的良好导电网络, 稳定硅电极的结构; 此外, 选择合适的成膜电解液添加剂, 能促进形成并有利于稳定硅电极表面 SEI, 从而提高硅电极的循环性能。

2.1 硅电极结构优化

目前常用的硅负极制备方法是先将硅基材料、导电剂、粘结剂混制得的浆料涂覆在集流体上, 真空干燥后得到硅电极。因此在整个传统涂覆制备的电极中, 各组分对电极的性能都有影响, 本文主要介绍针对硅基材料的改性和合适的粘结剂的选择来改善硅电极的整体性能。除此之外, 目前还发展出一些新型的无粘结剂电极制备方法, 将材料的改性与电极的组装一体化, 通过电极整体设计提高硅电极的循环性能。

2.1.1 硅基复合材料的合成

研究发现, 当硅颗粒尺寸小于 150 nm ^[16], 硅纳米线直径小于 200 nm ^[17]时, 硅的体积膨胀不会引起机械粉化, 同时纳米粒子还能缩短锂离子的扩散距离, 提高电化学反应速率。但是, 当颗粒尺寸降至 100 nm 以下时, 由于纳米材料具有较大的比表面积, 表面能较大, 因此在电化学循环过程中存在严重的电化学团聚问题, 从而造成容量衰减^[18]; 此外, 纳米颗粒大的比表面积, 增加了与电解液的接触, 加速了与电解液的反应从而增大了材料的不可逆容量。

因此, 将硅纳米材料引入导电性好, 体积效应小的缓冲基体, 合成硅基复合材料。对硅材进行复合, 在保持纳米硅较优的机械性的同时, 有利于通过缓冲基体缓解硅颗粒带来的体积效应, 同时增加了材料的导电性, 稳定电极材料表面的 SEI 膜。而缓冲基体的选择有很多: 碳、聚合物、金属等, 其中, 碳材料由于体积效应小、导电性高、形式多样等优点, 常作为缓冲基体的首选。

将硅与碳源^[19-22](聚乙烯醇、葡萄糖、柠檬酸等)进行简单复合再碳化得到硅/碳复合材料, 能在一定程度上提高材料的循环性能, 但是在嵌脱锂过程中, 硅体积变化的应力仍会破坏碳基体, 材料的结构难以稳定。Cui^[23]课题组通过先在硅纳米颗粒表面包覆一层二氧化硅后再包覆一层碳, 在将二氧化硅层刻蚀之后得到蛋黄蛋壳结构的硅碳复合材料, 并通过原位透射电镜研究了碳壳与硅核之间的空隙对材料稳定性及电化学性能的影响。蛋黄蛋壳的结构在硅和碳层之间预留了充足的空间, 使硅在嵌锂膨胀的时候不破坏外层的碳层, 从而稳定材料的结构并得到稳定的 SEI 膜。该复合材料在 0.1 C 充放电下可逆容量达到 $2800\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 1000 周后容量保持率为 74%。在此基础上, Cui 通过将覆碳之后的纳米颗粒进行二次造粒, 在大颗粒的表面再包覆碳膜, 最后刻蚀制备出类石榴的结构(图 1)^[24]。复合材料尺寸的增大减小了材料的比表面积, 提高了材料的稳定性, 循环 1000 周后, 材料的容量保持率为 97%。

相较于核壳结构型的硅碳复合材料, 需要考虑硅核与碳层之间的空隙比例, 多孔硅碳复合材料合成更为简便。在多孔硅碳复合结构中, 硅保持了其在纳米尺度的优势, 同时, 材料中的孔隙为硅的体积膨胀提供了一定的空间, 从而维持了复合

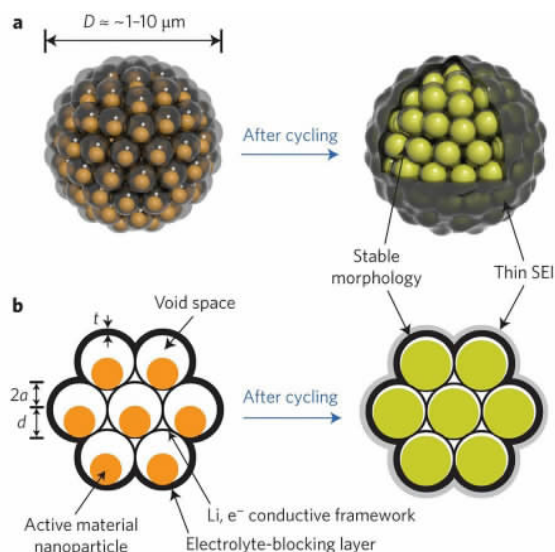
图 1 石榴启发设计的示意图^[24]

Fig. 1 Schematic illustration of the pomegranate-inspired design^[24]

材料的稳定性,提高了材料的循环性能。

Yang 等^[25]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,并通过 CVD 在其表面沉积了一层碳。合成的多孔硅碳复合材料可逆容量约 $1500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1 C 条件下可稳定循环 100 周。Yu 等^[26]基于镁热还原的方法,以芦苇叶为主要原料,发展了一种合成多孔硅碳复合材料的方法。其中,芦苇叶同时作为硅源和模板,该方法环境友好、经济、简便。合成的多孔硅碳复合材料用于锂离子电池负极时,在 10 C 充放电速率下,经过 4000 个循环后,可逆容量仍然高达 $420 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (高于传统商用石墨负极的理论容量 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

多孔硅碳复合材料的孔隙来源主要有两种:多孔硅骨架以及多孔碳骨架。相较于多孔硅由还原硅化合物制备得到而言,多孔碳骨架制备更容易,形貌也方便调控,因此以碳为骨架的多孔硅碳复合材料成为现在的研究热点^[27-30]。

Zhao 等^[31]通过制备硅/碳纳米管/聚乙烯醇凝胶,得到硅/碳纳米管/碳复合材料。其中,碳纳米管作为多孔骨架,不仅为硅的体积膨胀提供一定的空隙,还有利于提高整体材料的导电性;而聚乙烯醇凝胶有利于在碳化过程中固定碳纳米管和硅颗粒的位置,避免普通碳源在高温下熔融而造成硅碳分布不均的问题,此外,碳化后得到的碳层也

有利于稳定充放电过程中复合材料的结构。该复合材料的首周放电容量 $\sim 800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 0.1 C 的充放条件下经过 100 周循环,容量的保持率为 97%。此外,Zhao 等^[32]还利用壳聚糖在酸性溶液中发生质子化而带上正电荷的特质,将其作为“荷电桥”来实现与 Zeta 电位为负的硅和氧化石墨烯之间的静电自组装,来制备硅/碳/石墨烯复合材料(图 2)。还原氧化石墨烯穿梭、裹覆在复合材料之间,形成微米级复合结构。作为锂离子电池负极时,该复合材料表现出相对优异的电化学性能,即在 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 100 周后容量保持在 $935.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相应的容量保持率为 71.9%。

Yang 等^[33]将二氧化硅与聚乙烯醇(碳纳米管)混合溶液通过喷雾干燥后镁热还原的方法成功制得了多孔硅碳复合材料,最后通过 CVD 在其表面包覆了一层 4 nm 的碳层(图 3)。与二氧化硅还原得到的多孔硅相比,多孔硅/碳复合材料的的首次充电比容量从 $1830 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到了 $2871 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且循环性能得到了明显改善。覆碳处理之后,则进一步提高了材料的循环性能。而多孔硅/碳纳米管/碳复合材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 100 周后,容量保持率能达到 95.5%。

2.1.2 合适粘结剂的选择

Dahn 等^[34]提出了一种“绳栓”模型,认为粘结剂就类似于连接活性物质、导电剂和集流体之间的绳栓,尤其是对于循环过程中体积变化较大的合金负极(硅)而言,粘结剂必须具有足够高的粘结强度及黏弹性,这样才能够承受循环过程中反复的体积变化,维持较好的电子网络,提高电子的传输和 Li^+ 的扩散速率。因此,选择合适的粘结剂,对硅材料的应用有着关键性的作用^[35]。

聚偏氟乙烯(PVDF)因其具有高的机械强度及宽的电化学稳定窗口,是目前最常用的锂离子电池粘结剂。但其柔韧性较差,并不适用于硅负极。羧甲基纤维素钠(CMC)因其电子和离子导电性好,且结构中的羧基能与硅颗粒表面的氧化层形成氢键,常与丁苯橡胶(SBR)联用作为 PVDF 的替代品用于电极涂覆的粘结剂,制备的电极在容量、循环稳定性等方面较使用 PVDF 时有所提升^[36-37]。但是 CMC/SBR 体系的粘附性能与 PVDF 相比较差,仍无法满足电池长期循环的要求^[38]。聚丙烯酸(PAA)是除了 CMC 之外的另一种被广泛关注的粘结剂。

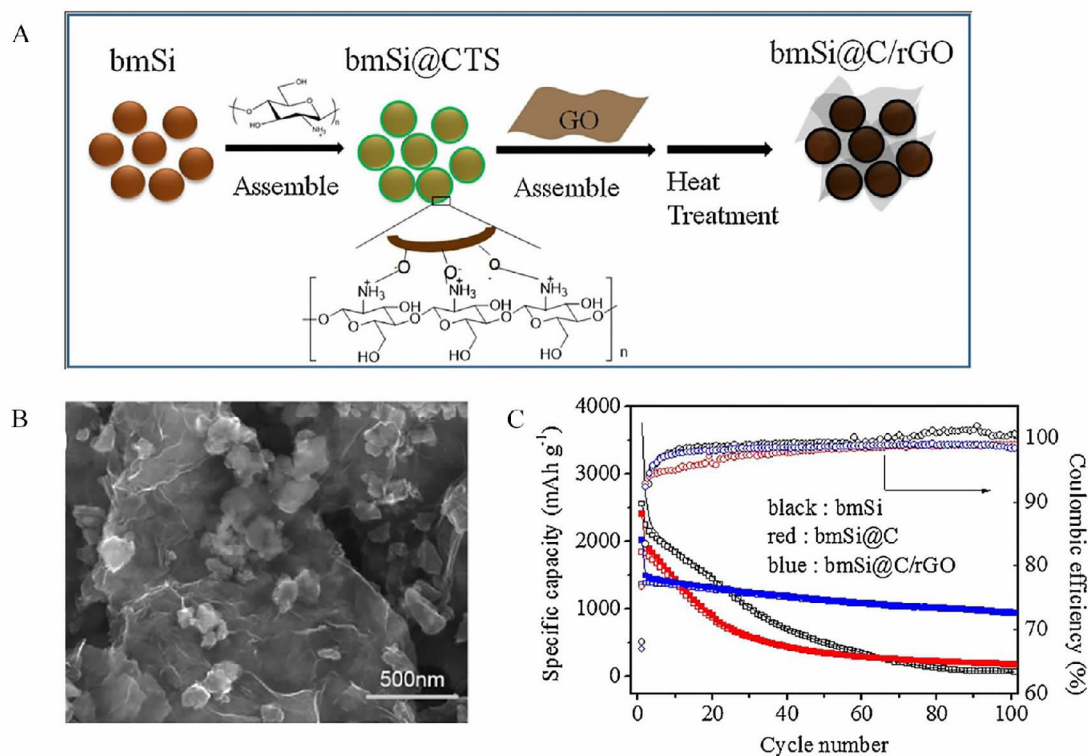


图 2 (A)通过静电作用制备硅/碳/石墨烯复合材料的示意图;(B)硅/碳/石墨烯复合材料的扫描电镜图;(C)硅原料、硅碳复合材料以及硅/碳/石墨烯复合材料在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下充放的循环性能比较^[32]

Fig. 2 (A) The scheme for the preparation of bmSi@C/rGO composite by electrostatic self-assembly; (B) SEM image of bmSi@C/rGO; (C) Cycling performance of bmSi, bmSi@C and bmSi@C/rGO electrode at $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[32]

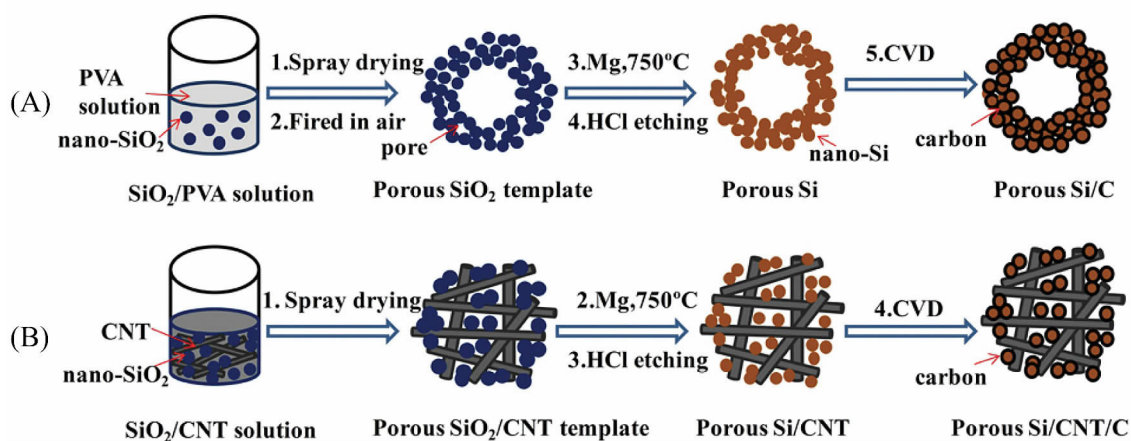


图 3 多孔硅/碳复合材料(A)和多孔硅/碳纳米管/碳复合材料(B)的合成路线图^[33]

Fig. 3 Schematic representations for the synthesis routes of (A) pSi/C and (B) pSi/CNT/C composite^[33]

PAA 由于侧链中含有很多的羧基官能团, 数量与 CMC 相比更多, 因此, 与硅表面的氧化层的氢键作用比 CMC 更强, 提供较好的粘附性能, 同时还有助于减小电极的极化阻抗, 因此将其作为硅基材料的粘结剂, 有利于改善电池的性能, 提高电池的

循环寿命^[38-39]. 然而, 在 PAA 的研究中发现, 羧基末端基团(H、Li、Na)对 PAA 粘结剂的性能有较大的影响^[40-43]. 研究表明, PAA 中的羧基($-\text{COOH}$)不容易和硅表面氧化层形成氢键, 也容易与 PAA 自带的羟基($-\text{OH}$)之间形成氢键而团聚, 当用 Li 或

者 Na 取代 H 后, PAALi 和 PAANa 由于 $-\text{COO}-$ 基团之间的静电排斥作用更容易分布均匀, 有利于构建均一稳定的导电网络, 并在一定程度上阻隔电解液, 抑制了电解液的分解。因此, 使用 PAALi 和 PAANa 的电极的性能优于使用 PAA 的电极。

Science 于 2011 年报道了一种新型 Si 基材料的粘结剂——海藻酸钠^[44]。同 CMC 结构类似, 海藻酸钠结构中含有羧基且排列更有规律, 纯硅纳米颗粒使用海藻酸钠作为粘结剂涂覆的电极, 在 $4200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下首周放电容量接近 $2000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次后容量仍保持在 $1700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与使用 PVDF 及 CMC/SBR 涂覆的电极相比, 循环性能得到明显改善。

Sun 课题组^[45]研究发现: 瓜尔豆胶中含有大量的羟基, 可与硅活性材料表面形成大量的氢键, 增强与硅基材料间的粘结力; 同时, 瓜尔豆胶能够像聚氧化乙烯(PEO)固态电解质一样有效地提高锂

离子传导, 因此, 他们将瓜尔豆胶作为硅负极粘结剂涂覆得到的纯硅电极表现出了优异的循环性能, 在 $2100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流下充放电循环 100 周后电极的容量能稳定在 $2222 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 比使用海藻酸钠粘结剂时提高了 $845 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在控制容量为 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环时, 以瓜尔豆胶为粘结剂的纳米硅负极能够稳定循环 900 周以上, 比以海藻酸钠为粘结剂时增加了 500 周(图 4)。

2.1.3 无粘结剂硅电极的设计及制备

维持电极结构的稳定是提高电池循环性能的基础, 相较于传统涂覆制备硅负极的性能受制于硅基复合材料本身以及硅粘结剂, 通过磁控溅射、化学气相沉积、电泳沉积等方法可制备无粘结剂的硅电极, 这些硅电极的循环稳定性则需要通过选择合适的基底及在基底上生长的硅材料的结构决定。

研究发现, 基底的表面形貌对电极性能影响

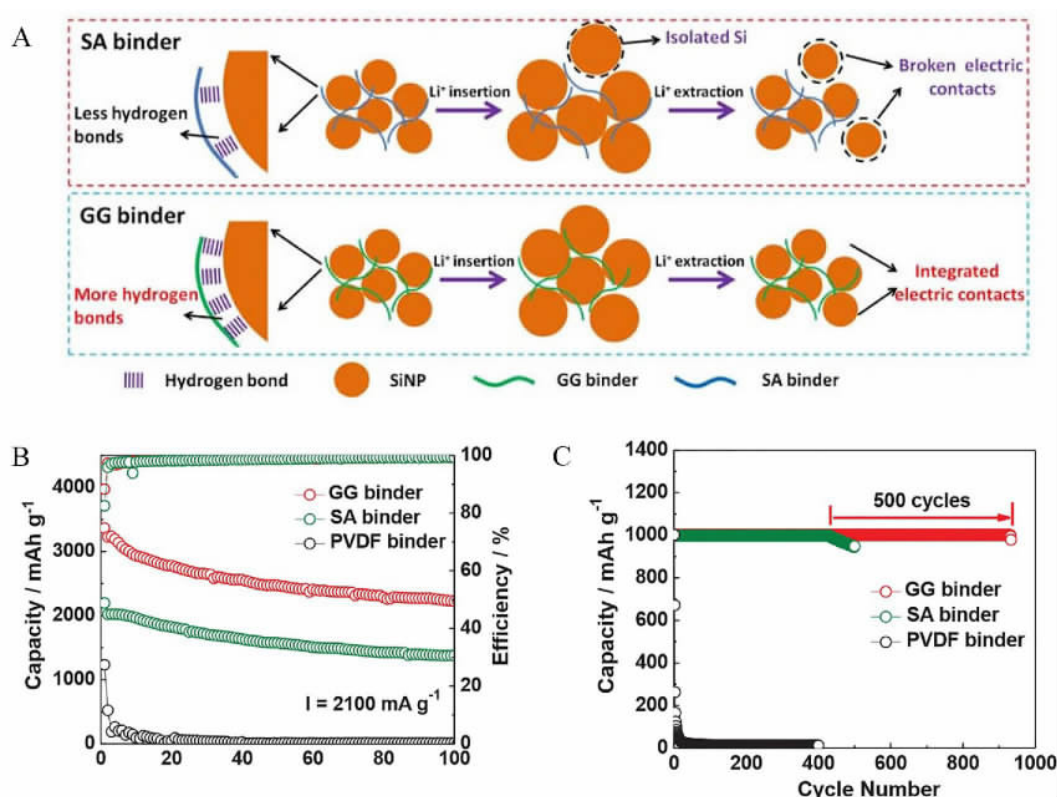


图 4 (A) 海藻酸钠与瓜尔豆胶构建的导电网络在充放电过程中变化的示意图; (B) 不同粘结剂在 $0.01 \sim 1.2 \text{ V}$, $2100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下充放的循环性能比较; (C) 不同粘结剂在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下限制 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 容量充放的循环性能比较^[45]

Fig. 4 (A) Schematic showing the approach to hold integrated conductive network during cycling by SA binder and guar gum binder. (B) Electrochemical performance of SiNP anodes with different binders cycled at $2100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ between 0.01 and 1.2 V; (C) Electrochemical performance of SiNP anodes with different binders cycled with the limited discharge capacity of $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[45]

显著,粗糙表面和平整表面相比更有利于硅的附着^[46],因此,增加基底的附着力,可以提高硅薄膜的循环性能。Lee 等^[47]采用具有三维多孔结构的泡沫铜作为基底溅射制备无定形硅薄膜,并考察基底温度对循环性能的影响。在基底温度为 300 °C 下得到的薄膜循环 20 周 (0.2 C) 后可逆容量为 2900 mAh·g⁻¹,硅的负载量以及极片的循环性能与普通铜箔基底相比都有了一定的提升。

Kumta 等^[48]采用液相注射化学气相沉积法制备纵向有序的碳纳米管阵列,并在碳纳米管表面沉积纳米硅颗粒,得到了硅/碳纳米管复合电极。该电极首周放电容量 ~ 2500 mAh·g⁻¹,循环 100 周后容量稳定在 1000 mAh·g⁻¹,与直接在基底上生长的纯的硅纳米线电极^[49]相比,硅/碳纳米管复合电极的循环性能有了较大的改善,这是由于在此复合材料中,CNT 阵列不仅起到了缓冲机械应力的作用,而且为硅活性颗粒提供了快速导电通道。

Zhao 等^[50]用电泳沉积的方法制备出无粘结剂三维多孔的纳米硅电极(图 5)。无粘结剂加入可以有效提高电极整体的能量密度,多孔形貌可以缓解硅充放电过程中体积膨胀带来的应力变化,有利于保持电极的整体结构完整性,从而具有比传统涂覆方法制备的纳米硅电极更好的循环性能。在此基础上 Zhao 等^[51]对之前的方法进行了改进,使用电泳沉积方法制备出硅/碳/石墨烯(Si@C/rGO) 纳米复合电极。纳米硅颗粒表面的碳包覆层可以有效提高硅的电子电导率,并为稳定的 SEI 生长提供位点。石墨烯将纳米硅颗粒包裹成一个导电整体,而且由于石墨烯具有较好的柔韧性,可以

为硅在充放电过程中提供一定的缓冲空间。在 0.1 A·g⁻¹ 电流密度下循环 100 周可以保持 1165 mAh·g⁻¹ 的容量,整个 Si@C/rGO 纳米复合电极在充放电过程中保持了良好的结构完整性,具有较好的电化学性能。

Tomovic 课题组^[52]设计了一种无粘结剂三维泡沫碳/硅复合材料的制备方式(图 6)。这种方法以三聚氰胺树脂泡沫为原料,经过碳化得到尺寸收缩的三维泡沫碳材料,将其浸泡于一定浓度的含聚丙烯腈的纳米硅分散液中,低温烘干,最后碳化得到泡沫碳/硅复合材料。复合材料表现出良好的循环性能,放电容量达到 2100 mAh·g⁻¹,循环 30 周后容量保持率 92%。该制备方式操作简单快速,有利于材料的低成本商业化的实现。

2.2 电解液添加剂对硅电极循环性能的影响

研究发现,在电解液中加入成膜添加剂有利于形成稳定的 SEI 膜,从而改善材料的电化学性能。

含有亚乙烯基的有机不饱和化合物是锂离子电池有机电解液理想的成膜添加剂,其中碳酸亚乙烯酯(VC)在商品化锂离子电池电解液中已经得到了广泛的应用^[53-55]。但是 VC 由于不稳定,易发生聚合反应,在保存方面仍存在问题。此外,卤代有机成膜添加剂由于卤素原子的吸电子效应能够提高中心原子的电子能力,使添加剂在较高的电位条件下在负极界面还原并有效钝化电极表面,也备受关注。氟代碳酸乙烯酯(FEC)因其优异的性能从众多卤代有机成膜添加剂中脱颖而出^[15,56-57]。

Xie 等^[58]研究了 VC 对硅薄膜电极的影响,发

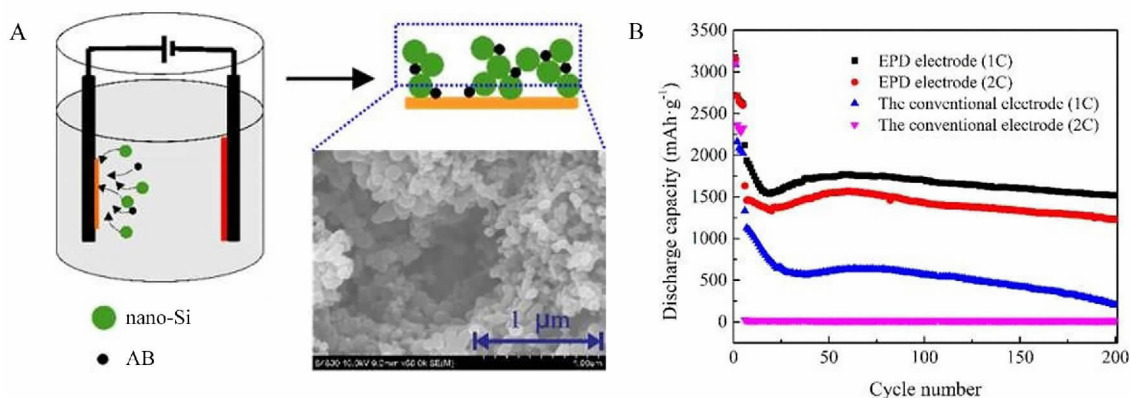
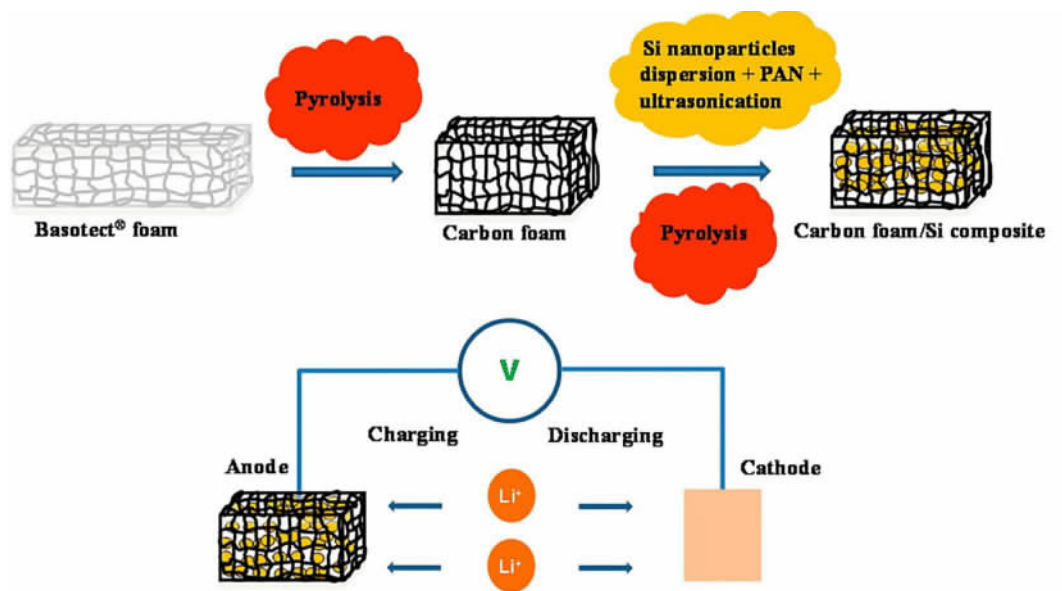
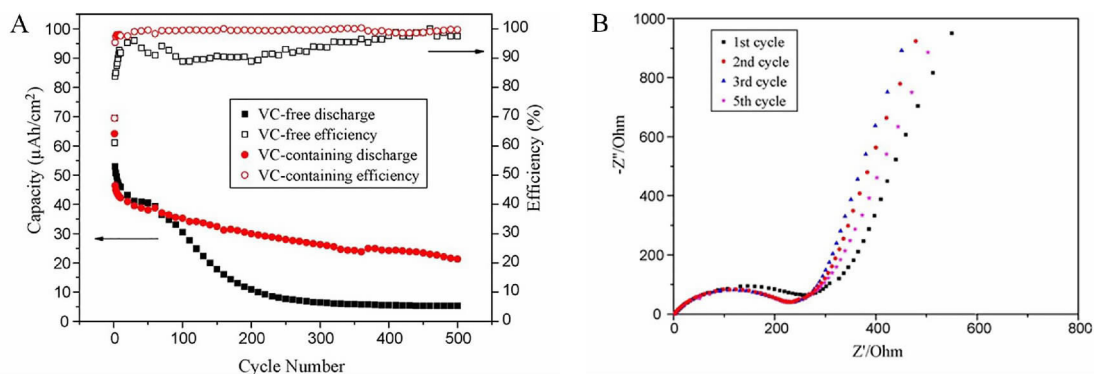


图 5 (A) 电泳沉积的方法制备出无粘结剂三维多孔的纳米硅电极的主要示意图; (B) 高倍率下电泳沉积制备的电极与传统电极循环性能的比较^[50]

Fig. 5 (A) Schematic set-up of EPD process for fabrication of Si nanoparticle electrode with 3D porous structure; (B) Long-term rate performance of EPD electrode and the conventional electrode at high current densities^[50]

图 6 制备泡沫碳/硅复合电极的主要示意图^[52]Fig. 6 Schematic illustration for the fabrication process of 3D Si/C porous structure^[52]图 7 (A) VC 添加剂对硅薄膜电极循环性能的影响; (B) 加入 VC 添加剂的硅薄膜电极的阻抗分析^[58]Fig. 7 (A) Comparison of cycle performance and efficiency of Si film anode in VC-containing and VC-free electrolytes; (B) Nyquist plots of Si film anode upon cycling in VC-containing electrolytes^[58]

现加入 VC 的电极表面形成的 SEI 更均一且光滑, 并且 SEI 中由于含有 LiF 和 VC 的还原产物, 表现更为稳定, 电极循环过程中阻值基本不变, 循环性能与未加添加剂的电极相比有明显的改善(图 7)。

Kim 等^[59]通过研究薄膜电极在加入添加剂 FEC 前后电极的组成、形貌以及电化学性能后发现, 加入 FEC 的薄膜电极由于在电极表面形成的 SEI 中含有较稳定的组分 LiF 和 -Si-F, 因此在循环后, 电极表面较平整, 孔洞较少。加入 FEC 后, 薄膜电极的首周库伦效率由 87.8% 提高到 88.7%, 80 周后的容量保持率由 67.9% 提高到 88.5%, 不加添加剂的薄膜电极的库伦效率在 40 周后开始衰减, 但是加

入 FEC 后, 电极的库伦效率在循环 80 周后仍保持在 99% 以上(图 8)。Jaumann 等^[15]研究了粘结剂和电解液添加剂 FEC 对硅电极表面 SEI 的影响。实验发现不同的粘结剂 CMC/SBR 和 PAA 对纳米硅表面 SEI 的成分没有影响, 而电解液添加剂 FEC 能明显提升硅的循环稳定性, 所形成的 SEI 中 Si 和 F 元素含量增加。其中 Si 主要来源于纳米硅表面的氧化硅, 而 F 是因为在前几周充放电过程中, FEC 在硅表面分解形成了更多的 LiF。此外, 在首周放电过程中, Li_4SiO_4 在硅表面形成, 添加 FEC 使得硅表面 Li_4SiO_4 层更完整。

3 结论与展望

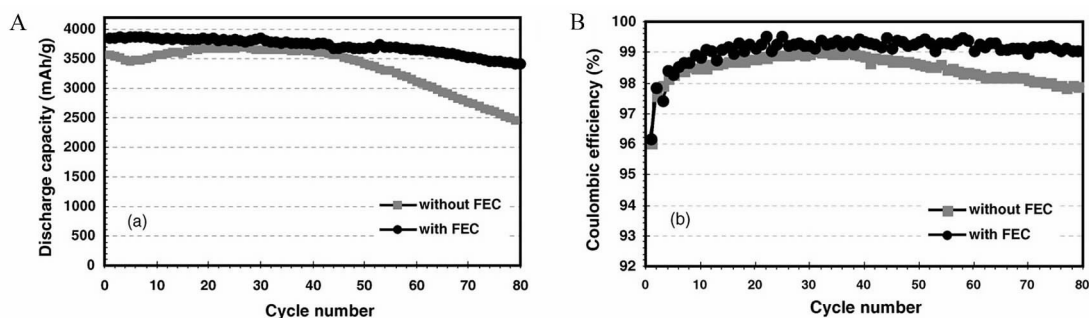


图 8 FEC 添加剂对硅薄膜电极循环性能的影响^[59]

Fig. 8 Discharge capacity retention and Coulombic efficiency of Si thin anode in FEC-containing and FEC-free electrolytes^[59]

电动汽车产业的发展对锂离子电池的能量密度、循环寿命等提出了更高的要求,开发高比容量的电极材料迫在眉睫.其中,硅由于其较高的理论比容量备受瞩目,成为最有潜力的下一代锂电池负极材料之一.

但是,硅在嵌脱锂过程中伴随着巨大的体积变化,由此容易引起电极结构的破坏而极大地阻碍了硅基负极材料的应用.制备多孔硅基复合材料有利于在充放电过程中维持复合材料结构的稳定;选择合适的粘结剂,增加粘结剂与活性物质以及集流体之间的作用有利于维持充放电过程中电极导电网络的稳定;制备无粘结剂、结构稳定、具有良好导电性的硅极片则直接从电极整体出发提高极片的循环稳定性.除了电极结构之外,电解液也是影响硅负极材料循环稳定性的重要因素,选择合适的电解液添加剂有利于稳定硅表面的 SEI 膜,提高材料的库伦效率,从而极大的促进硅负极的实用化.

参考文献 (References):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [3] Brandt K. Historical development of secondary lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69(3-4): 173-183.
- [4] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [5] Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(1-2): 31-50.
- [6] Kasavajjula U, Wang C, Appleby A J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 1003-1039.
- [7] Li J, Dahn J R. An *in situ* X-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(3): A156-A161.
- [8] Hatchard T D, Dahn J R. *In situ* XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 (6): A838-A842.
- [9] Obrovac M N, Christensen L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, 7(5): A93-A96.
- [10] Sethuraman V A, Chon M J, Shimshak M, et al. *In situ* measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 5062-5066.
- [11] Beaulieu L Y, Eberman K W, Turner R L, et al. Colossal reversible volume changes in lithium alloys[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2001, 4(9): A137-A140.
- [12] Graetz J, Ahn C C, Yazami R, et al. Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2003, 6(9): A194-A197.
- [13] Huang K L(黄可龙), Wang Z X(王兆翔), Liu S Q(刘素琴). 锂离子电池原理与关键技术[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007: 232-240.
- [14] Luo F, Chu G, Xia X X, et al. Thick solid electrolyte interphases grown on silicon nanocone anodes during slow cycling and their negative effects on the performance of Li-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(17): 7651-7658.
- [15] Jaumann T, Balach J, Klose M, et al. SEI-component formation on sub 5 nm sized silicon nanoparticles in Li-ion batteries: The role of electrode preparation, FEC addition and binders[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(38): 24956-24967.
- [16] Liu X H, Zhong L, Huang S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. *ACS Nano*,

- 2012, 6(2): 1522-1531.
- [17] Ryu I, Choi J W, Cui Y, et al. Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2011, 59(9): 1717-1730.
- [18] Li H, Huang X J, Chen L Q, et al. The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1-4): 181-191.
- [19] Ng S H, Wang J, Wexler D, et al. Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(41): 6896-6899.
- [20] Yue L, Zhang W H, Yang J F, et al. Designing Si/porous-C composite with buffering voids as high capacity anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 125: 206-217.
- [21] Hu Y S, Demir-Cakan R, Titirici M M, et al. Superior storage performance of a Si@SiO₂/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(9): 1645-1649.
- [22] Chen S, Gordin M L, Yi R, et al. Silicon core-hollow carbon shell nanocomposites with tunable buffer voids for high capacity anodes of lithium-ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(37): 12741-12745.
- [23] Liu N, Wu H, McDowell M T, et al. A Yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3315-3321.
- [24] Liu N, Lu Z, Zhao J, et al. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(3): 187-192.
- [25] Jia H P, Gao P F, Yang J, et al. Novel three-dimensional mesoporous silicon for high power lithium-ion battery anode material[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(6): 1036-1039.
- [26] Liu J, Kopold P, van Aken P A, et al. Energy storage materials from nature through nanotechnology: A sustainable route from reed plants to a silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(33): 9632-9636.
- [27] Shao D, Tang D P, Yang J W, et al. Nano-structured composite of Si/(S-doped-carbon nanowire network) as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 297: 344-350.
- [28] He Y S, Gao P F, Chen J, et al. A novel bath lily-like graphene sheet-wrapped nano-Si composite as a high performance anode material for Li-ion batteries[J]. *Rsc Advances*, 2011, 1(6): 958-960.
- [29] Wu J X, Qin X Y, Zhang H R, et al. Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode[J]. *Carbon*, 2015, 84: 434-443.
- [30] Li H, Lu C, Zhang B. A straightforward approach towards Si@C/graphene nanocomposite and its superior lithium storage performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 120: 96-101.
- [31] Chen D Q, Liao W J, Yang Y, et al. Polyvinyl alcohol gelation: A structural locking-up agent and carbon source for Si/CNT/C composites as high energy lithium ion battery anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 315: 236-241.
- [32] Li Q L, Chen D Q, Li K, et al. Electrostatic self-assembly of Si@C/rGO composite as anode material for lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 202: 140-146.
- [33] Feng X J, Yang J, Bie Y T, et al. Nano/micro-structured Si/CNT/C composite from nano-SiO₂ for high power lithium ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 12532-12539.
- [34] Chen Z H, Christensen L, Dahn J R. Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(11): 919-923.
- [35] Zheng H H, Yang R Z, Liu G, et al. Cooperation between active material, polymeric binder and conductive carbon additive in lithium ion battery cathode[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(7): 4875-4882.
- [36] Lux S F, Schappacher F, Balducci A, et al. Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(3): A320-A325.
- [37] Liu W R, Yang M H, Wu H C, et al. Enhanced cycle life of Si anode for Li-ion batteries by using modified elastomeric binder[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, 8(2): A100-A103.
- [38] Lee J H, Paik U, Hackley V A, et al. Effect of poly(acrylic acid) on adhesion strength and electrochemical performance of natural graphite negative electrode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 612-616.
- [39] Magasinski A, Zdyrko B, Kovalenko I, et al. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: Polyacrylic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3004-3010.
- [40] Chong J, Xun S D, Zheng H H, et al. A comparative study of polyacrylic acid and poly(vinylidene difluoride) binders for spherical natural graphite/LiFePO₄ electrodes and cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7707-7714.
- [41] Komaba S, Ozeki T, Okushi K. Functional interface of polymer modified graphite anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 197-203.
- [42] Komaba S, Ozeki T, Yabuuchi N, et al. Polyacrylate as functional binder for silicon and graphite composite electrode in lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry*, 2011,

- 79(1): 6-9.
- [43] Komaba S, Yabuuchi N, Ozeki T, et al. Comparative study of sodium polyacrylate and poly (vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(1): 1380-1389.
- [44] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, et al. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries[J]. *Science*, 2011, 334(6052): 75-79.
- [45] Liu J, Zhang Q, Zhang T, et al. A robust ion-conductive biopolymer as a binder for Si anodes of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(23): 3599-3605.
- [46] Maranchi J P, Hepp A F, Evans A G, et al. Interfacial properties of the a-Si/Cu : Active-inactive thin-film anode system for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(6): A1246-A1253.
- [47] Li H X, Cheng F Y, Zhu Z Q, et al. Preparation and electrochemical performance of copper foam-supported amorphous silicon thin films for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(6): 2919-2923.
- [48] Wang W, Kumta P N. Nanostructured hybrid silicon/carbon nanotube heterostructures: Reversible high-capacity lithium-ion Anodes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2233-2241.
- [49] Chan C K, Peng H L, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(1): 31-35.
- [50] Yang Y, Chen D Q, Liu B, et al. Binder-free Si nanoparticle electrode with 3D porous structure prepared by electrophoretic deposition for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(14): 7497-7504.
- [51] Yang Y, Li J Q, Chen D Q, et al. Binder-free carbon-coated silicon-reduced graphene oxide nanocomposite electrode prepared by electrophoretic deposition as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Chem-ElectroChem*, 2016, 3(5): 757-763.
- [52] Roy A K, Zhong M J, Schwab M G, et al. Preparation of a binder-free three-dimensional carbon foam/silicon composite as potential material for lithium ion battery anodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 7343-7348.
- [53] Lee J T, Lin Y W, Jan Y S. Allyl ethyl carbonate as an additive for lithium-ion battery electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1-2): 244-248.
- [54] Aurbach D, Zinigrad E, Cohen Y, et al. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3-4): 405-416.
- [55] Ding N, Xu J, Yao Y X, et al. Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 644-651.
- [56] Nakai H, Kubota T, Kita A, et al. Investigation of the solid electrolyte interphase formed by fluoroethylene carbonate on Si electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(7): A798-A801.
- [57] Etacheri V, Haik O, Goffer Y, et al. Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(1): 965-976.
- [58] Chen L B, Wang K, Xie X H, et al. Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 538-543.
- [59] Choi N S, Yew K H, Lee K Y, et al. Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(2): 1254-1259.

Research Progresses in Si-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

CHEN Ding-qiong, YANG Yang, LI Qiu-li, ZHAO Jin-bao*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, State-Province Joint Engineering Laboratory of Power Source Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Owing to its high theoretical specific capacity ($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), silicon is a promising candidate to replace graphite as the anode in lithium ion batteries (LIBs). However, low intrinsic electric conductivity and dramatic volume change ($\sim 300\%$) during the process of lithiation and delithiation result in electrode pulverization and capacity loss with cycling, accordingly, the application of silicon as an anode in LIBs has been severely hindered. We will discuss the structure of silicon electrode including synthesis of Si-based composites, the selection of binder for silicon and the fabrication of binder-free Si-based electrode, as well as the electrolyte additive to improve the cycle performance of the battery.

Key words: lithium ion batteries, anode, porous Si-based composites, binder, binder-free Si-based electrode, electrolyte additive