



2023年电化学储能青年论坛



锂离子电池微米硅负极的 结构和界面稳定策略

赵子云, 吴士超*, 杨全红*

天津大学 化工学院 Nanoyang Group

化学工程国家重点实验室

TJU-NUS福州联合学院

qhyangcn@tju.edu.cn, <http://nanoyang.tju.edu.cn>

报告提纲

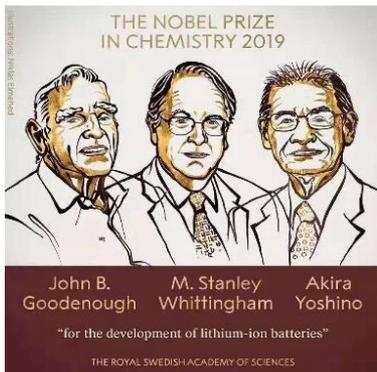
- **研究背景**
- **研究内容**
- **总结与展望**
- **致谢**

发展高能量密度锂离子电池

碳中和成为全球共识



2019诺贝尔化学奖锂离子电池技术



“能源和交通是碳排放的大户，因此，实现能源的清洁化和交通的电动化，是实现碳中和的重要保障。锂离子电池的发明和应用，让人类实现无化石能源的社会成为可能。”

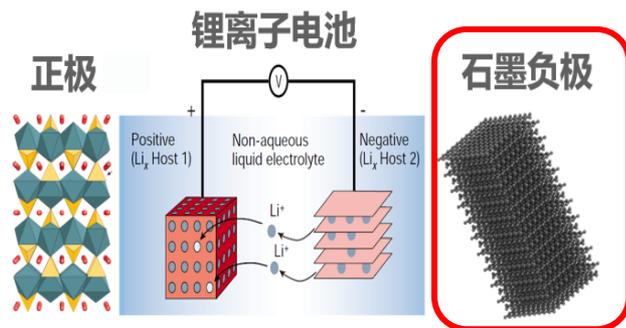
—— 诺贝尔奖颁奖词

国务院办公厅关于印发新能源汽车产业发展规划（2021—2035年）的通知

国办发〔2020〕39号

专栏1 新能源汽车核心技术攻关工程

实施电池技术突破行动。开展正负极材料、电解液、隔膜、膜电极等关键核心技术研究，加强高强度、轻量化、高安全、低成本、长寿命的动力电池和燃料电池系统短板技术攻关，加快固态动力电池技术研发及产业化。

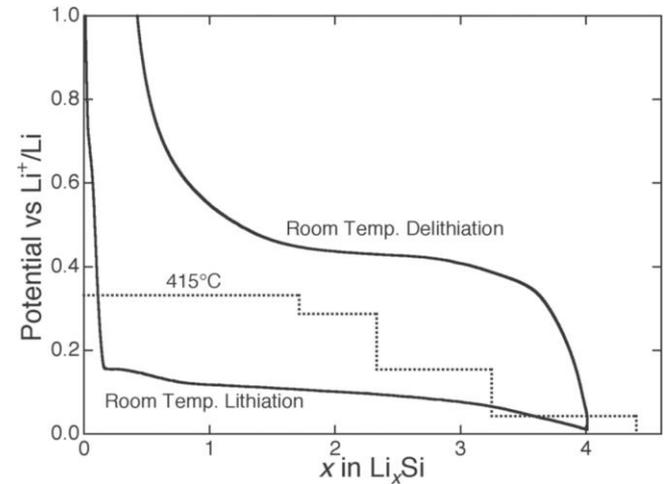
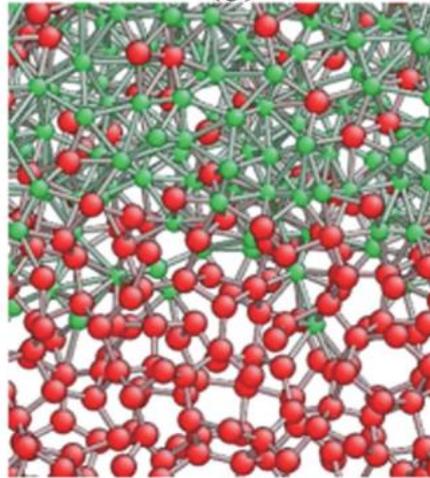
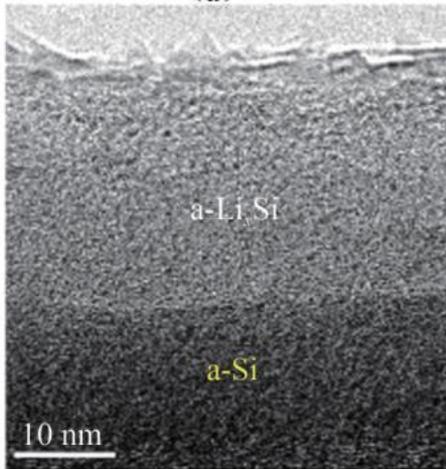


372 mAh g^{-1} $\sim 500 \text{ mAh cm}^{-3}$

政策导向+材料革新

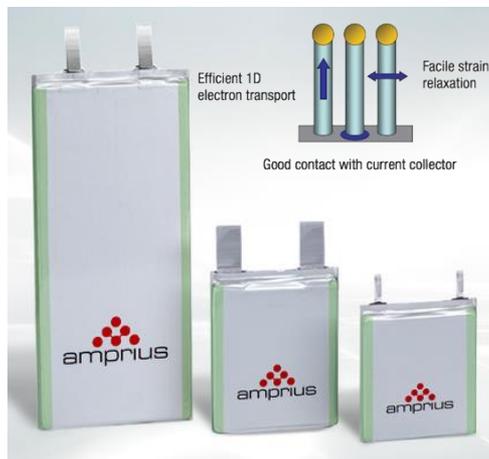
硅负极是下一代电池负极技术突破的关键点

硅负极的发展潜力



- ◆ **Low cost** (26.3% of the Earth's elemental content)
- ◆ **High C_g** ($3579 \text{ mAh g}^{-1} \sim 4200 \text{ mAh g}^{-1}$, 10X)
- ◆ **High C_v** ($>2000 \text{ mAh cm}^{-3}$, 4X)
- ◆ **Proper voltage plateau** (0.2–0.4 V vs Li/Li⁺)

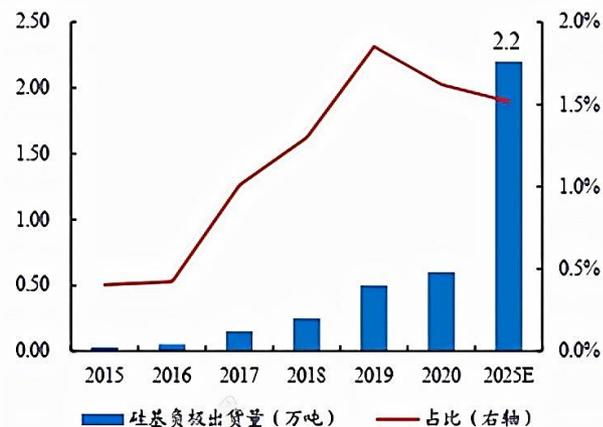
硅负极的发展潜力



崔屹, Amprion
450 Wh/kg, 1150 Wh/L
Si纳米线 (2022.8)



马斯克, Tesla
4680圆柱电池,
原始冶金硅
成本1.2美元/千瓦时
较石墨降低88%



2025年硅负极混品需求
超50万吨

目前, 硅碳负极掺硅量占10% ($400-650 \text{ mAh g}^{-1}$)

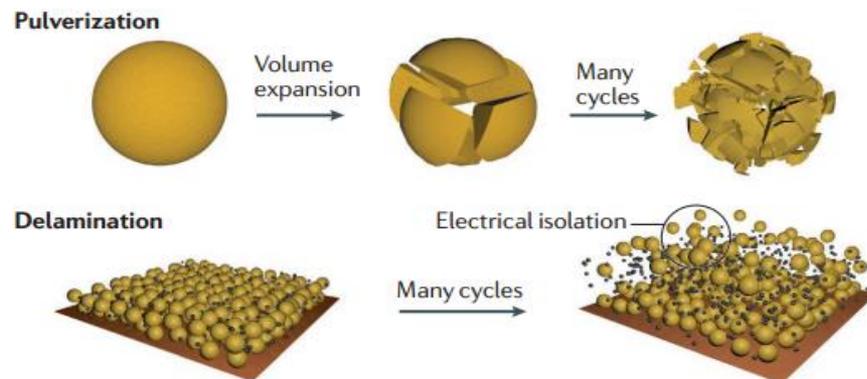
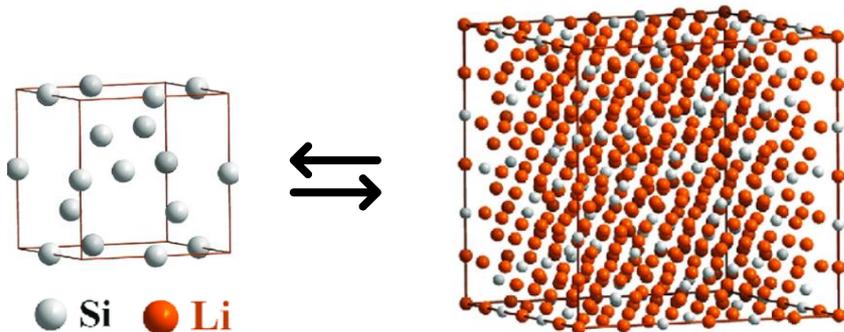
未来提升空间巨大

硅负极的发展挑战

硅基材料在充放电过程中存在严重的体积变化，容易引致硅颗粒破裂、材料粉化、极片脱落等问题，导致循环性能及库伦效率较差，大规模商业化仍存掣肘

体积膨胀率300%

颗粒膨胀、粉化



电极结构坍塌

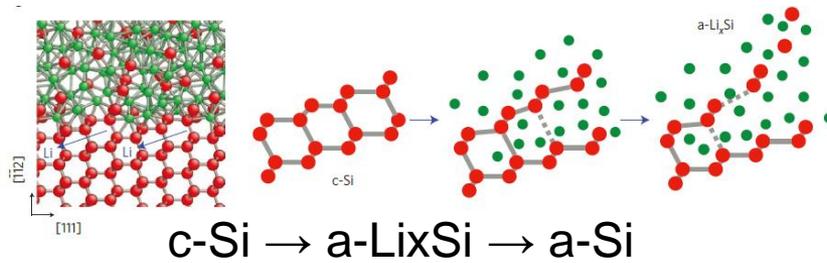
关键科学问题：

由硅晶格失稳（机械电化学）导致的电学问题

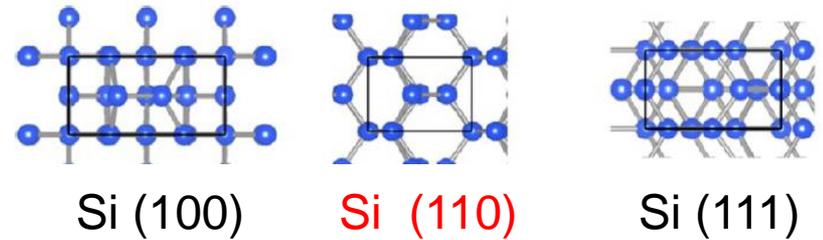
问题根源——晶体硅负极锂化特性

共价晶体

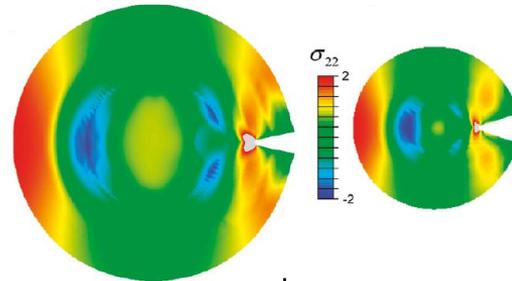
首圈两相转化



各向异性锂化



硅电导率低，锂浓度在两相界面处发生突变，相界面内外应力不相容

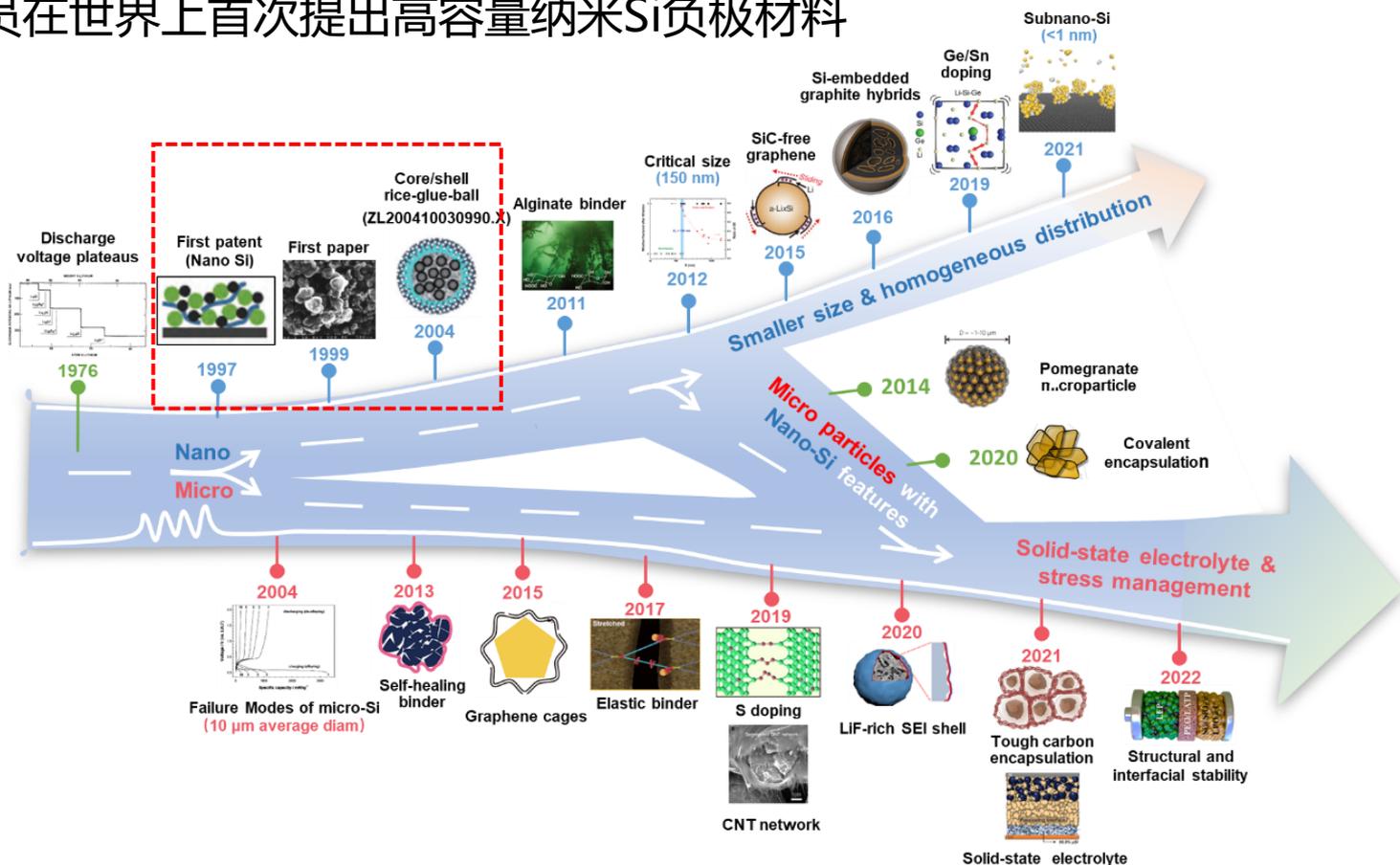


锂传输具晶格取向依赖性，各向异性膨胀，变形不相容

硅的尺寸效应显著

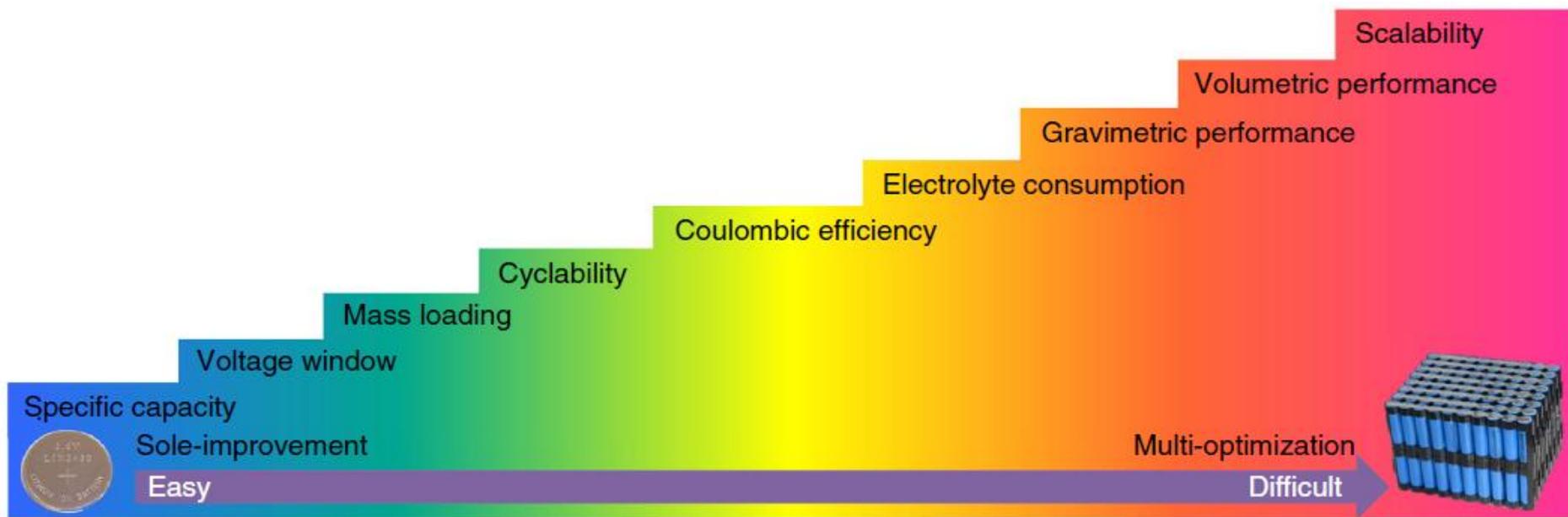
微米硅 or 纳米硅——硅负极发展路线

李泓研究员在世界上首次提出高容量纳米Si负极材料



结构稳定的**纳米硅**开启了产业化（高能量密度）之路，并逐步提升长循环性能
微米硅作为后起之秀，逐渐被业界选择，被认为可与固态电解质完美结合

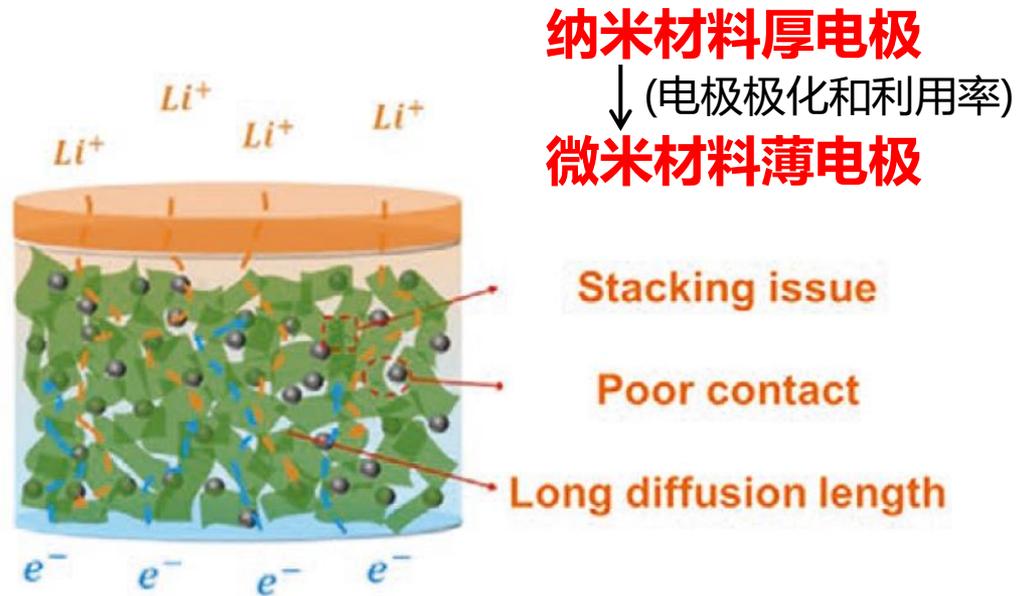
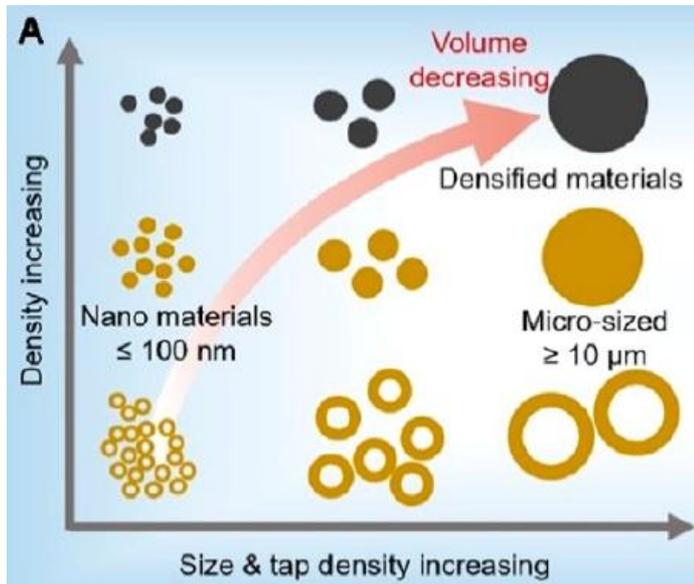
电池产业的选择——微米颗粒



Mass loading & Volumetric capacity,
Coulombic efficiency & electrolyte decomposition,
should be comprehensively assessed.

电池产业的选择——微米颗粒

Mass loading & Volumetric energy density (体积容量=质量容量*电极密度)



材料：尺寸和密度呈负相关性。增加活性材料尺寸

(石墨负极：1.3-1.6 g cm⁻³，纳米硅 0.1-0.2 g cm⁻³，0.8-1 g cm⁻³)

电极：不损失活性材料活性的同时尽量降低非活性材料含量

(粘结剂<3 wt.%, 实现~ 1500 mAh g⁻¹、~ 1250 mAh cm⁻³)

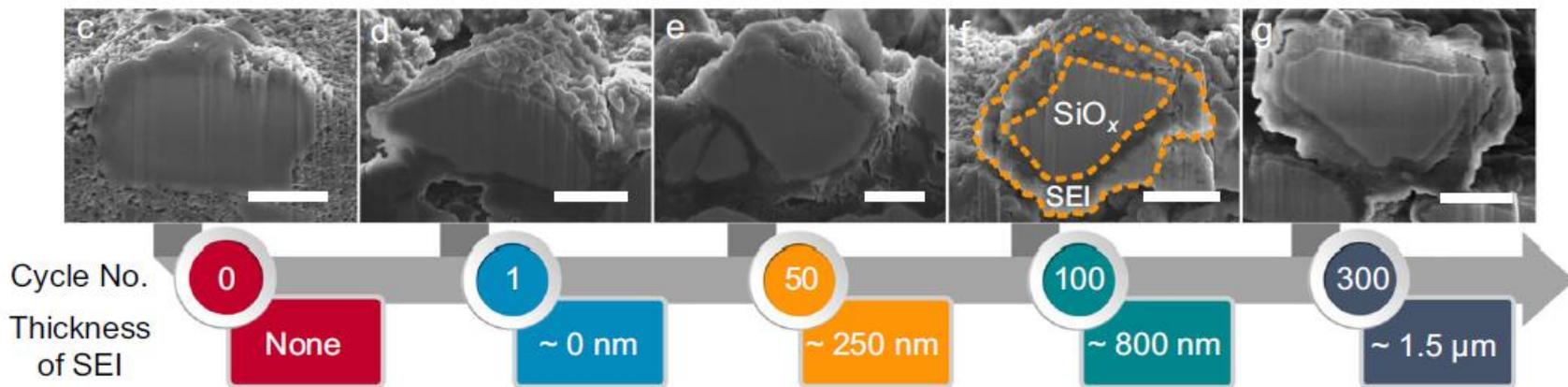
电池产业的选择——微米颗粒

Coulombic efficiency & Electrolyte decomposition

通常情况下，80%的容量保持率是电动汽车行业电池寿命的标准。

Table 1 Influence of Coulombic efficiency (CE) on capacity retention in a theoretical full cell

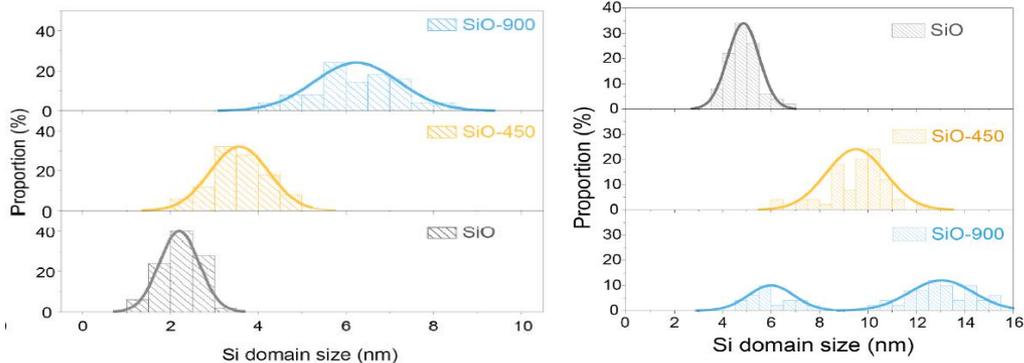
CE cycle	99%	99.8%	99.9%	99.96%	99.98%
20	$0.99^{20} = 81.79\%$	96.08%	98.02%	99.20%	99.60%
100	36.60%	81.86%	90.48%	96.08%	98.02%
200	13.40%	67.01%	81.86%	92.31%	96.08%
500	0.66%	36.75%	60.64%	81.87%	90.48%
1000	0.00%	13.51%	36.77%	67.02%	81.87%



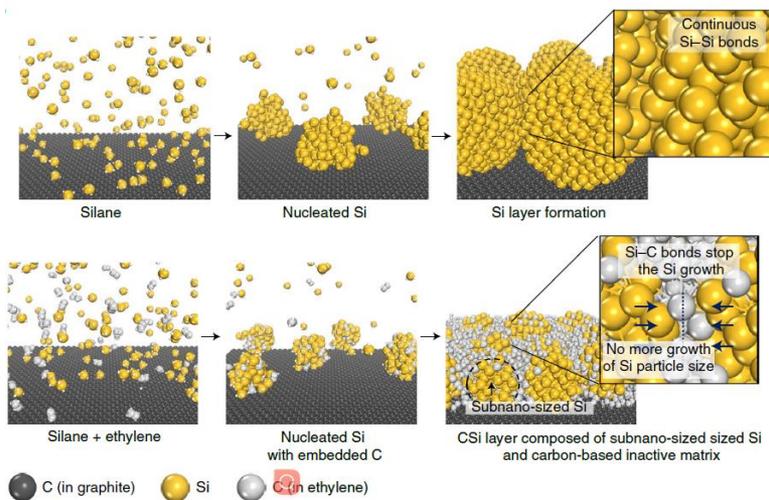
电池中有限的锂源、补锂技术限制了纳米材料的长循环寿命

电池产业的选择——微米颗粒

Cost & Scalability



- SiO, SiO-450: 4.8 nm~9.1 nm
- SiO-900: 6.0~13.2 伴有破碎现象
- ✓ 初始硅畴应小于**4-6 nm**

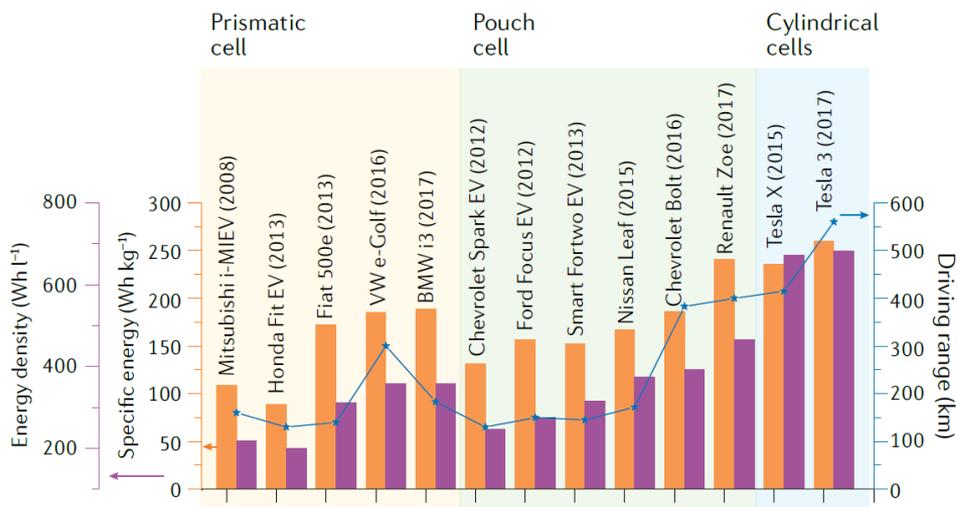


- 为了提高电极密度，同时避免纳米硅颗粒团聚，气相沉积亚纳米硅颗粒 (<1 nm)

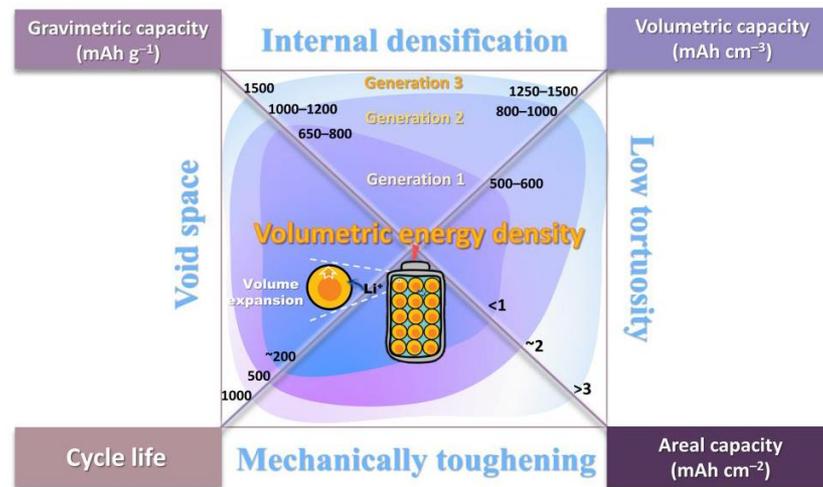
纳米硅材料制备、表面稳定性处理成本高

电池产业的选择——微米颗粒

目前水平



未来目标



纳米硅目前商业化成本高，市场渗透率不高，发展缓慢

迫切需求

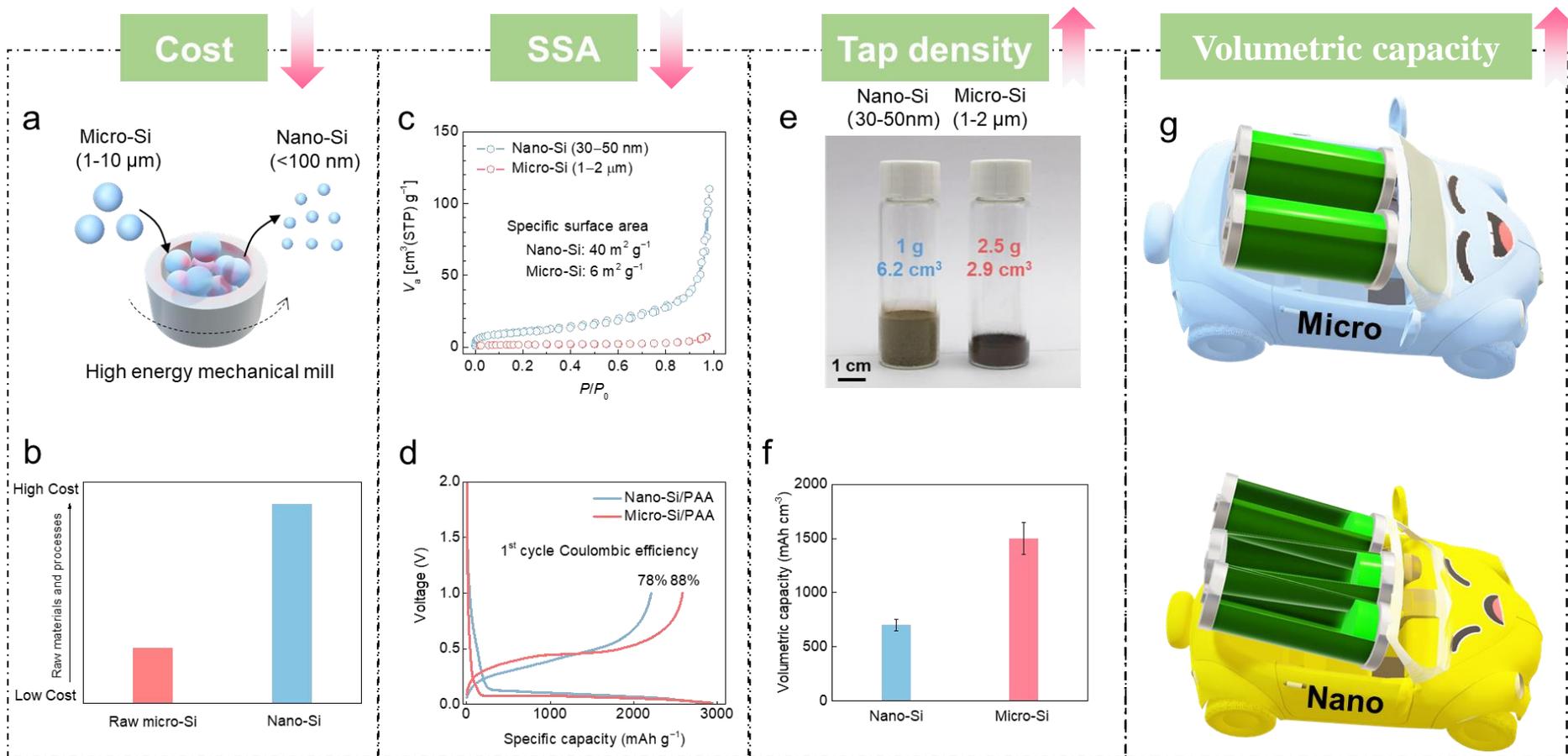
继续提升体积能量密度

继续降低成本

发挥安全快充潜力

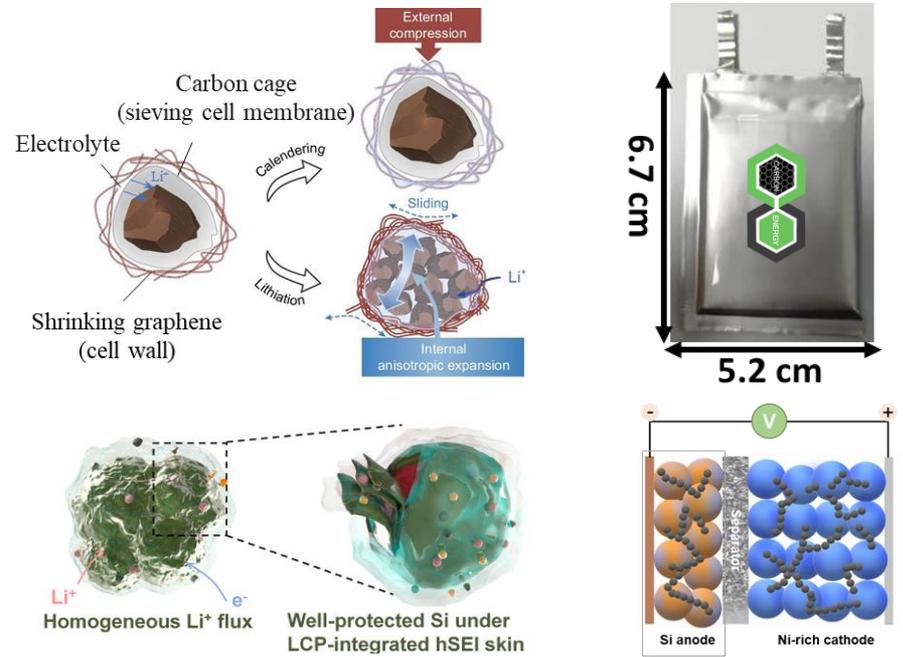
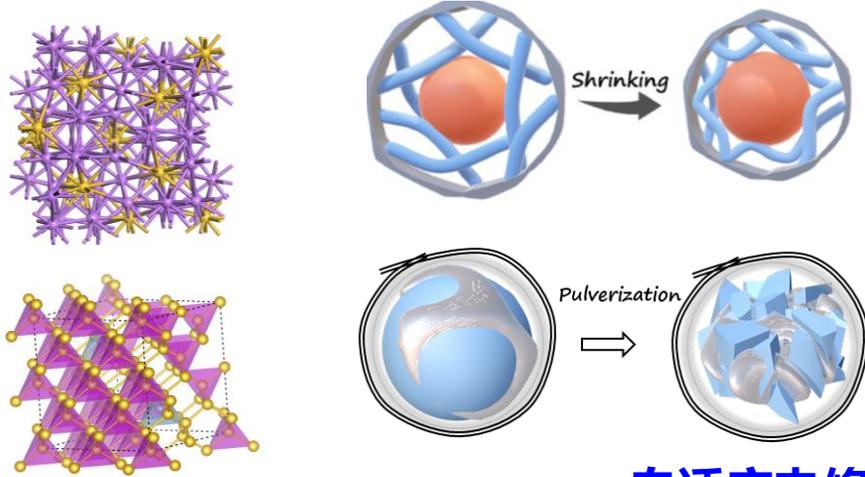
下一代硅负极的发展方向

降本增效: 微米硅势在必行!



Nanoyang Group在微米硅负极的持续研究

多尺度机械电化学耦合
打通微米硅产业化壁垒



Unpublished data

Adv. Energy Mater. 2022, 2103565
Energy Storage Mater. 2022, 50, 554

Natl. Sci. Rev. 2021, 8, nwab012
Adv. Mater. 2022, 34, 2203617
Adv. Energy Mater. 2023, under review

至微新能(常州)科技有限公司
ZL202010052236.5
ZL201810098979.5
CN2022110108924



报告提纲

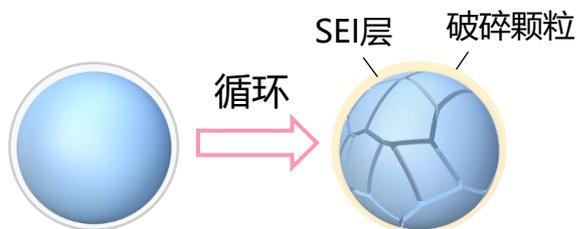
- 研究背景
- 研究内容
- 总结与展望
- 致谢

研究思路

硅@碳：导电性、界面稳定性、缓冲膨胀

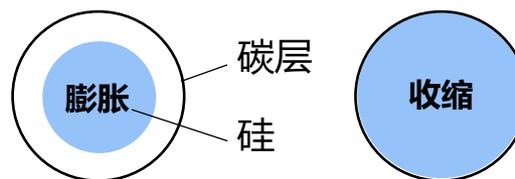
□颗粒本身电失连

应力、变形不相容，颗粒开裂



□碳包覆结构电失连

动态膨胀/收缩硅与静态包覆碳之间界面接触不匹配



微米硅材料

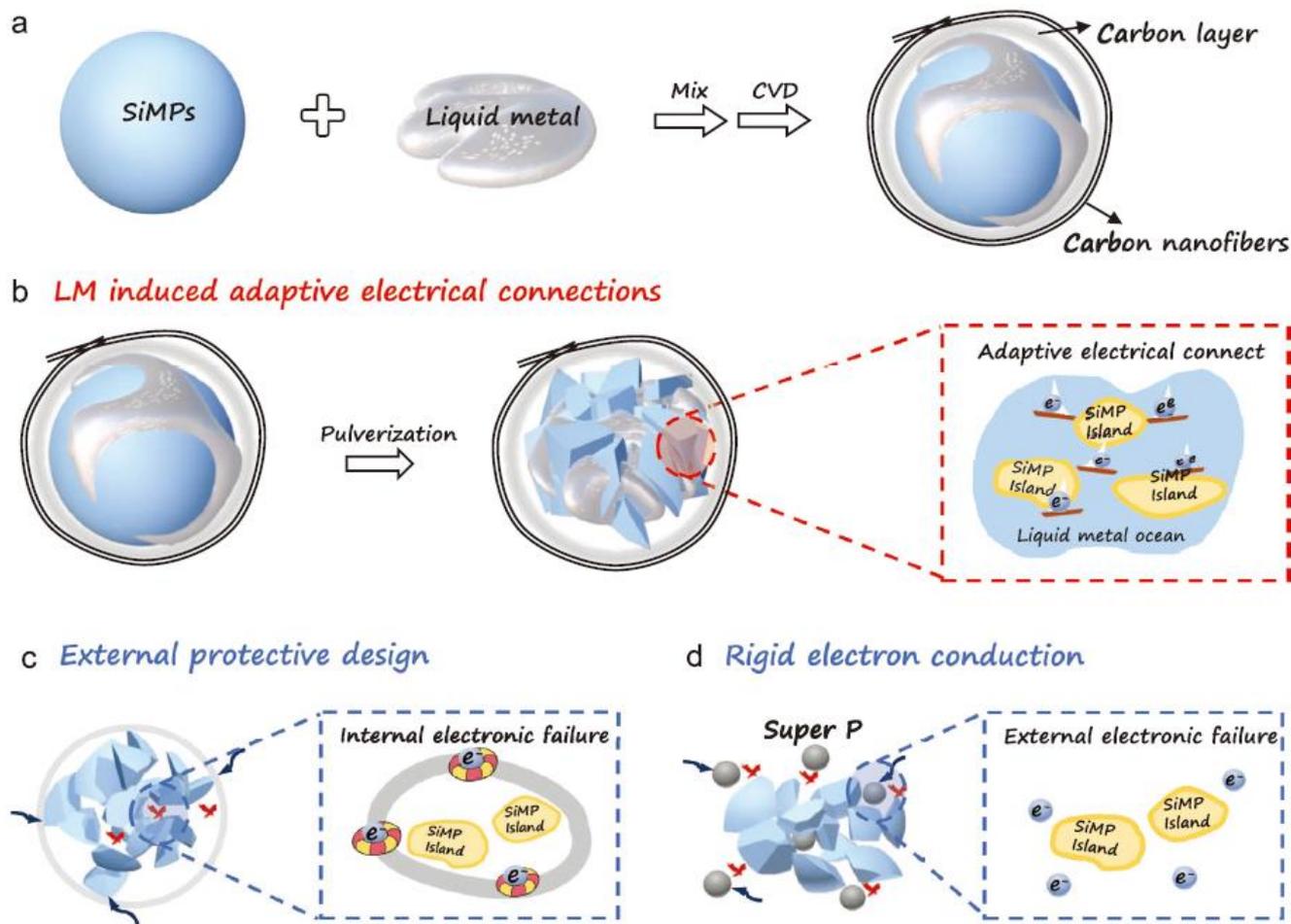
向内…… **结构稳定性**：[Advanced Energy Materials, 2021, 2103565](#)

液态金属自适应电连接硅碎片

向外…… **界面稳定性**：[Advanced Energy Materials, 2023, 2300874](#)

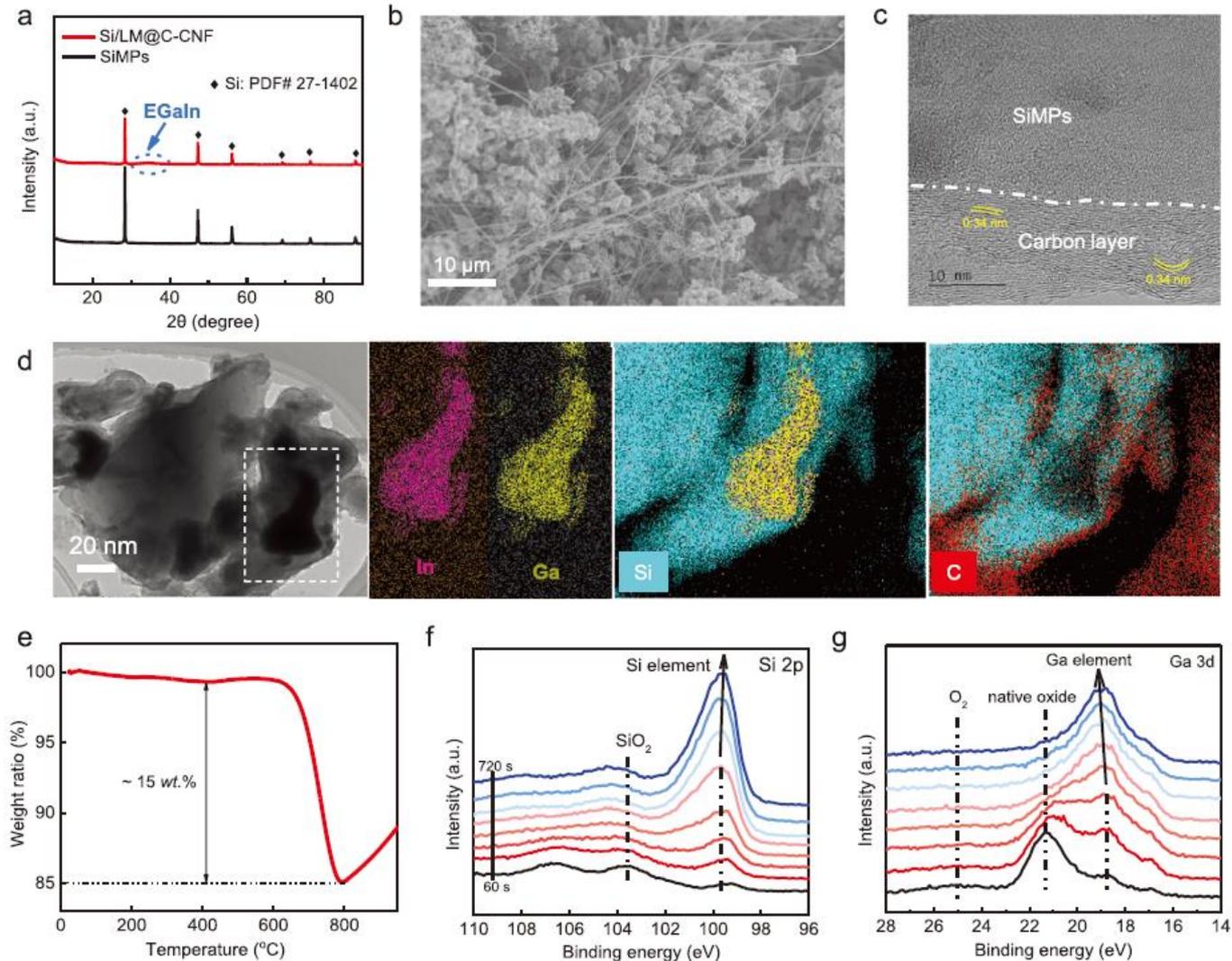
共价包覆碳层动态界面电连接

(一) 颗粒电失连: 自适应电修复破碎微米硅颗粒



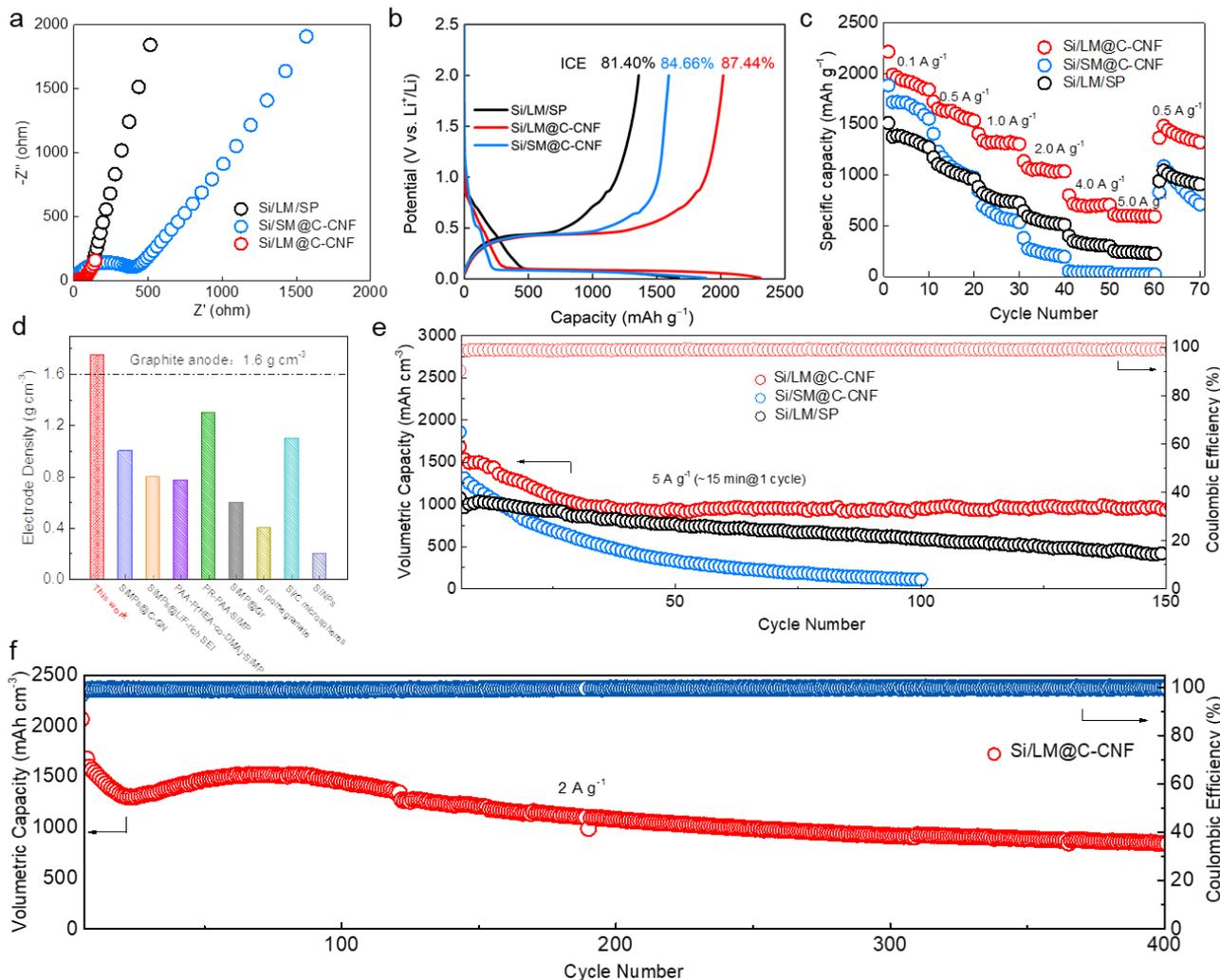
- 静态导电介质无法渗透到破碎的硅颗粒之间，无法避免“dead Si”
- 提出“自适应电连接”策略，引入可流动、导电性好的液态金属（LM）修复破碎颗粒
- CVD过程中生长的CNF构建了电极层面的导电通路

液态金属与微米硅颗粒的亲合性



微米硅与导电介质由“点对点”接触变为“面对面”无缝连接

微米硅高活性原位纳米化



LM局部动力学强化
+ CNF长程导电通路

□ 材料密度: 4.15 mg cm^{-3} , 极片密度 1.75 g cm^{-3}
 □ 5 A g^{-1} 下, 循环150圈, 936 mAh cm^{-3}

自适应电修复破碎的微米硅策略

作用机理：液态金属液—固—液相变

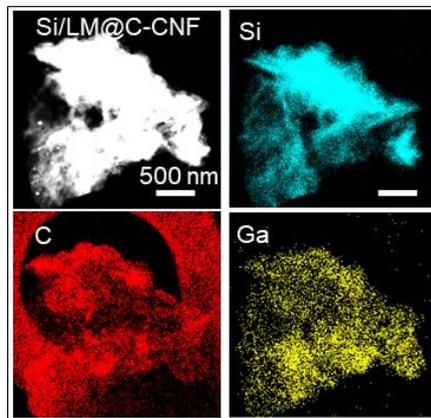
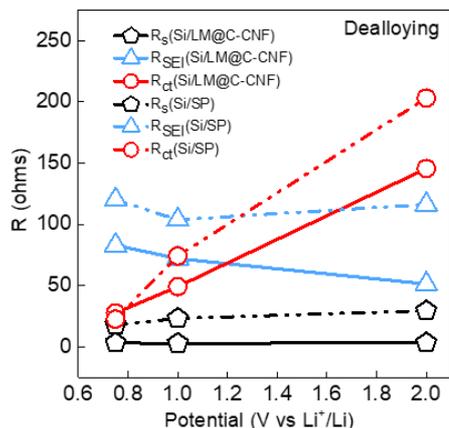
锂化
↓
液—固相变



□ 液态金属与硅颗粒紧密“焊接”

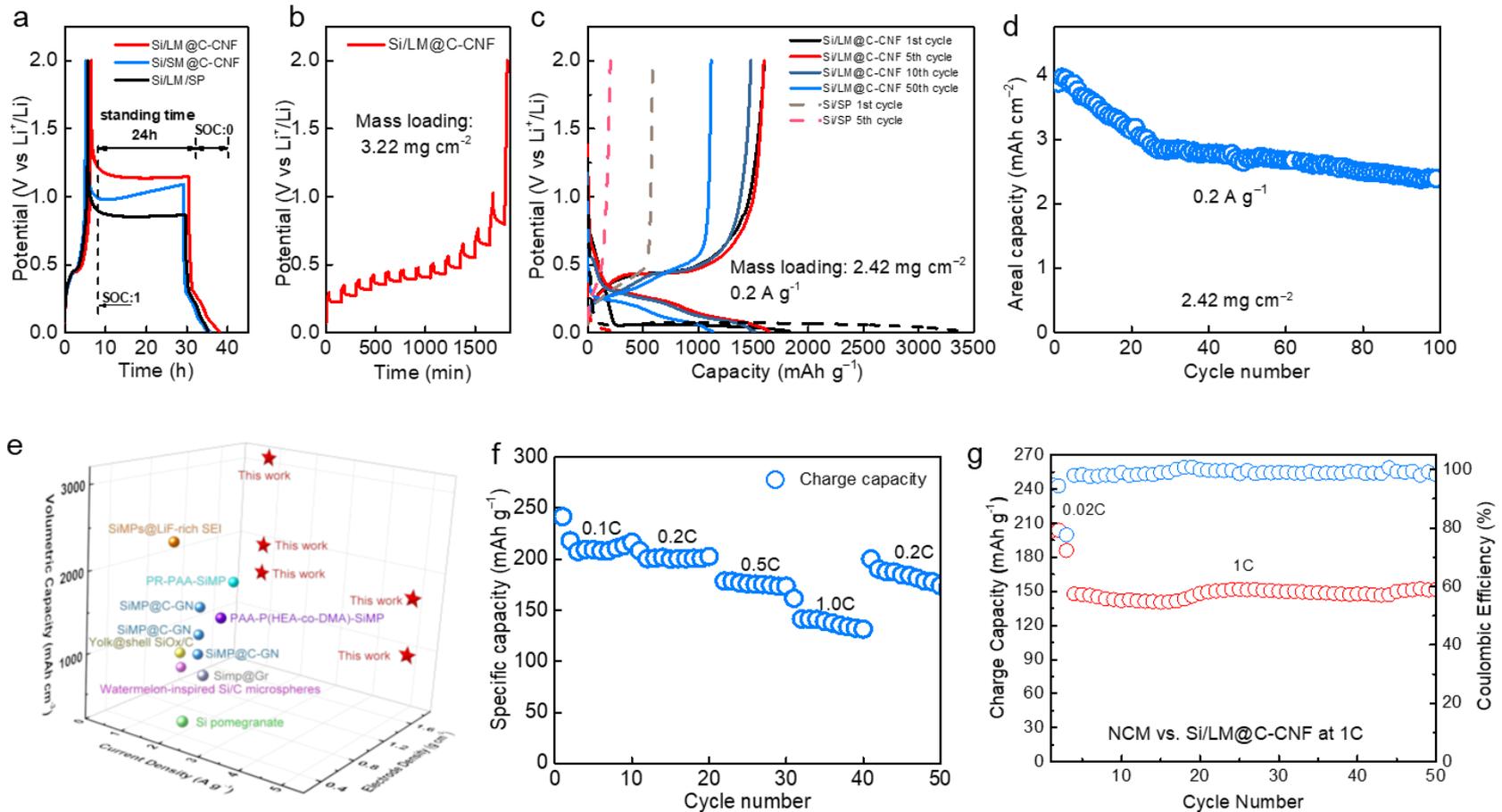
$R_{ct} \downarrow$
反应动力学 \uparrow

脱锂
↓
固—液相变



□ 液态金属自适应弥散在破碎硅颗粒之间，形成连续导电介质

实用性分析



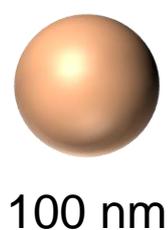
- 厚电极电极极化小，2.5 mAh cm⁻²下，循环100圈容量保持率70%
- 在1c下循环时，全电池具有~150 mAh g⁻¹的可逆容量

(二) 碳包覆结构电失连: 共价碳层包覆

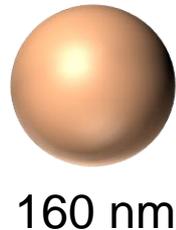
硅@碳: 导电性、界面稳定性、缓冲膨胀

✓ 纳米硅差强人意

✗ 微米硅不尽人意



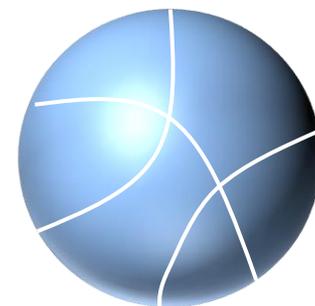
嵌锂膨胀
↔
脱锂收缩



VS



嵌锂膨胀
↔
脱锂收缩



绝对变化量

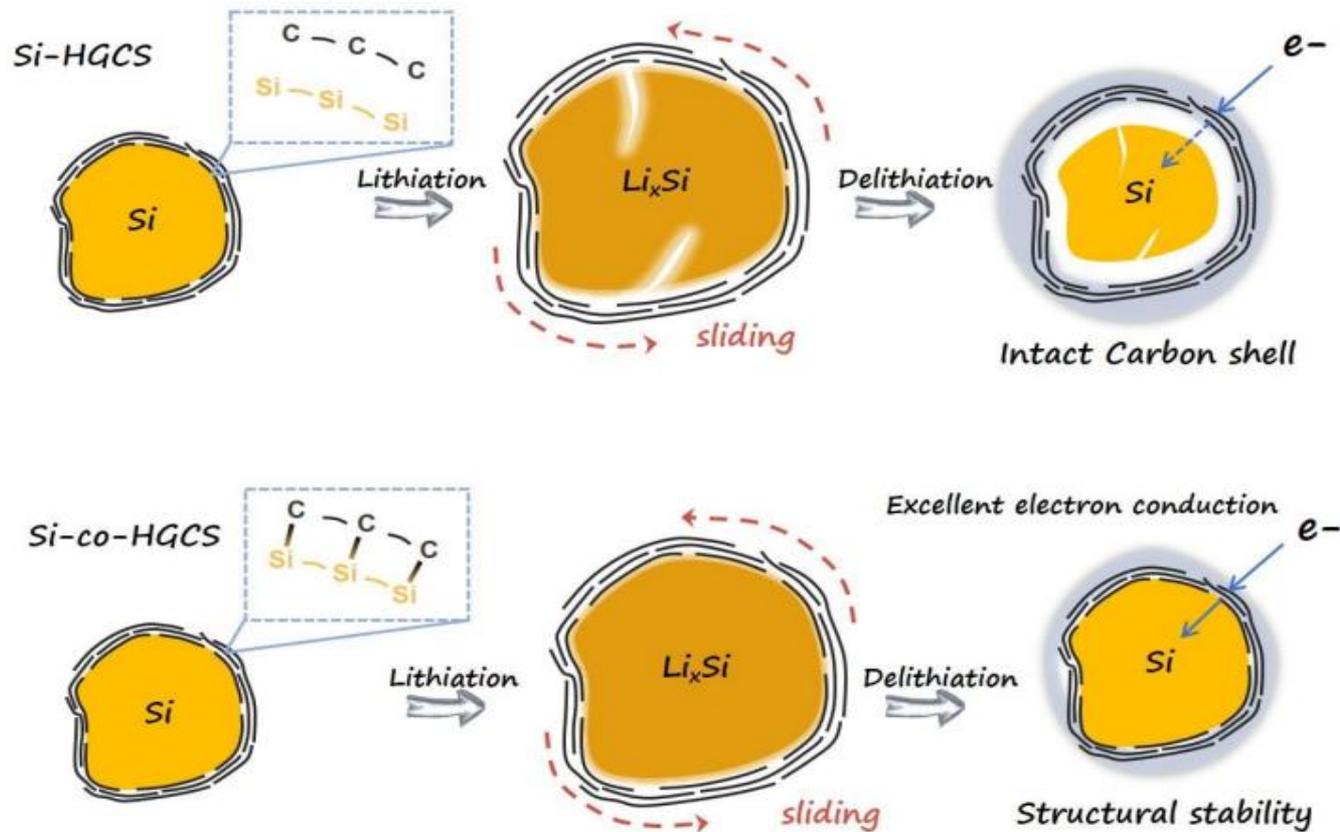
60 nm

10倍

600 nm

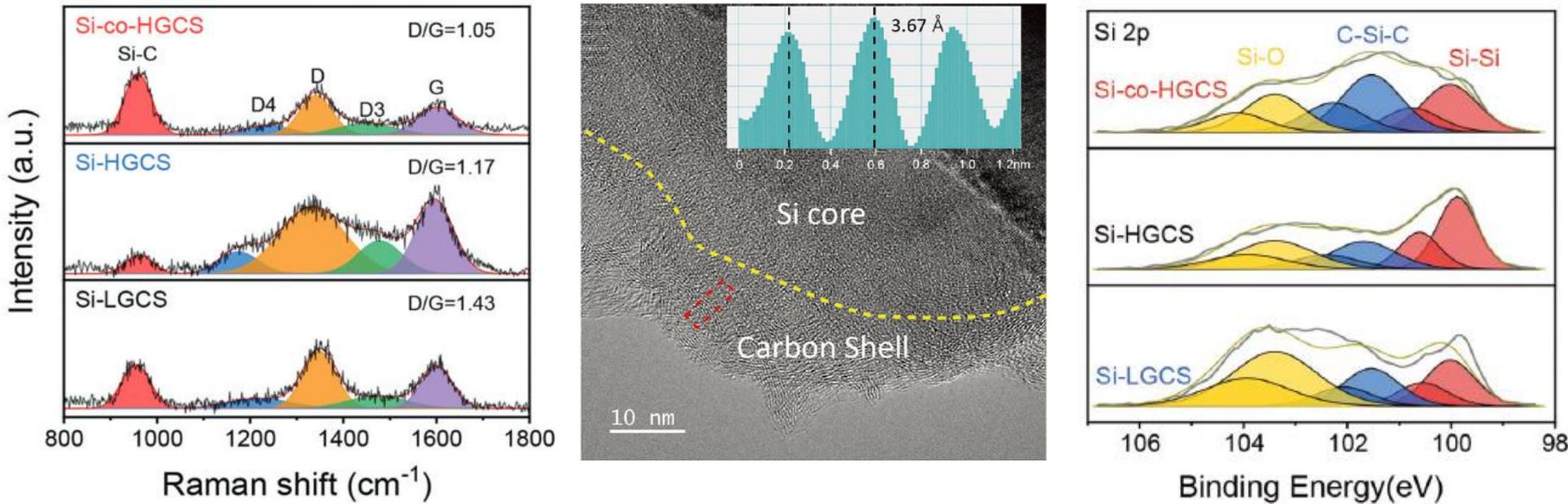
微米硅尺寸变化大, 对结构、表界面设计要求更高

共价碳层包覆策略



Cu催化碳层有序度、界面Si-C共价键
增强界面连接，维持结构循环过程中的完整性

高有序度碳层+强键合界面

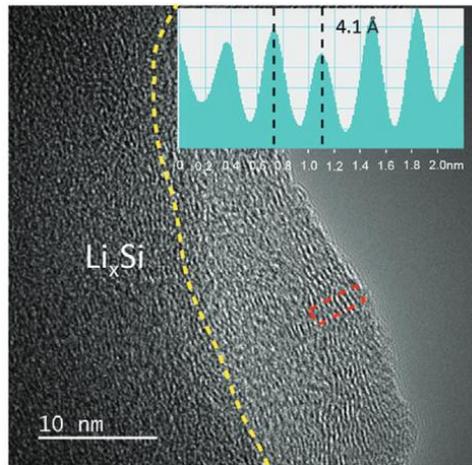


高有序度碳层——缓冲硅体积膨胀

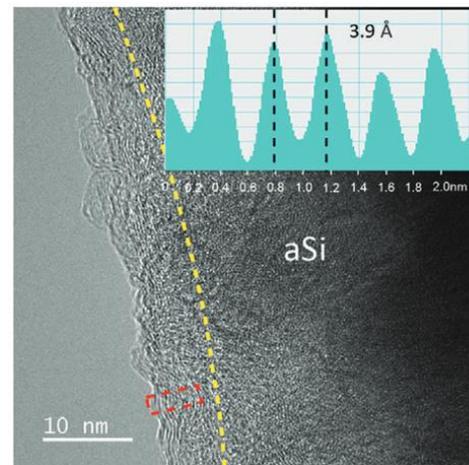
强键合界面——硅体积收缩时保持界面电接触

共价包覆结构的动态可逆性

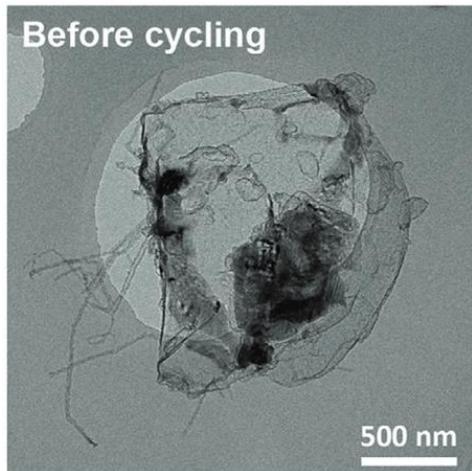
嵌
锂
态



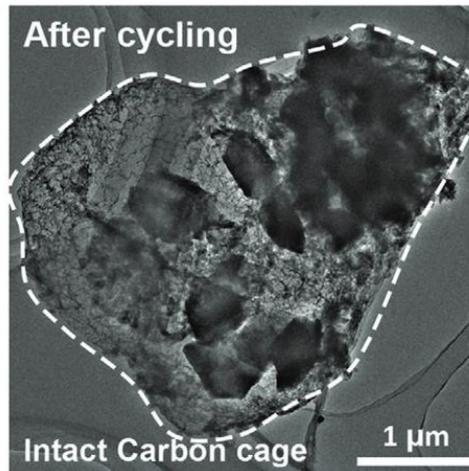
脱
锂
态



循
环
前

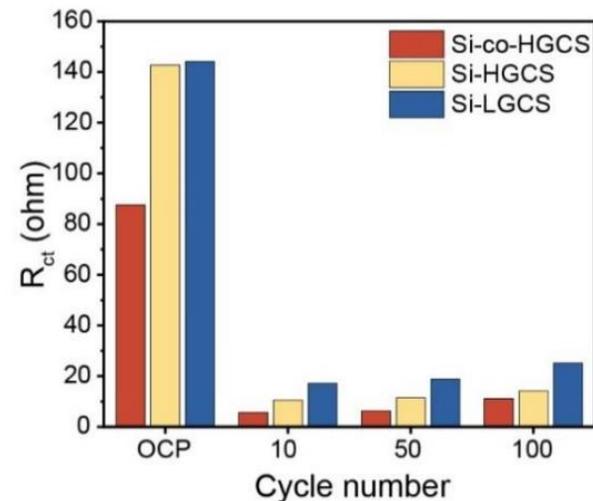
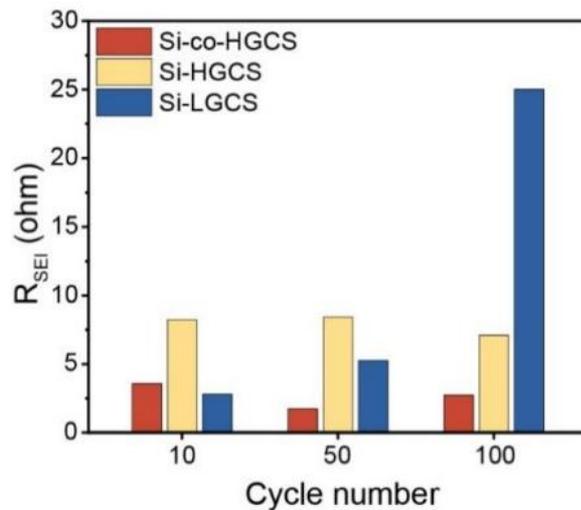
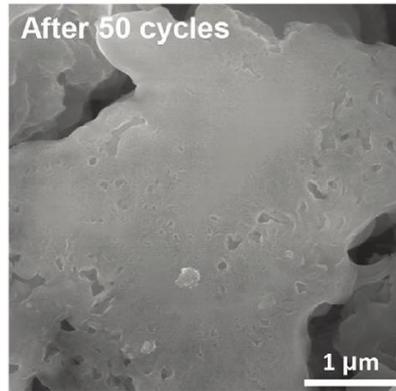


循
环
后



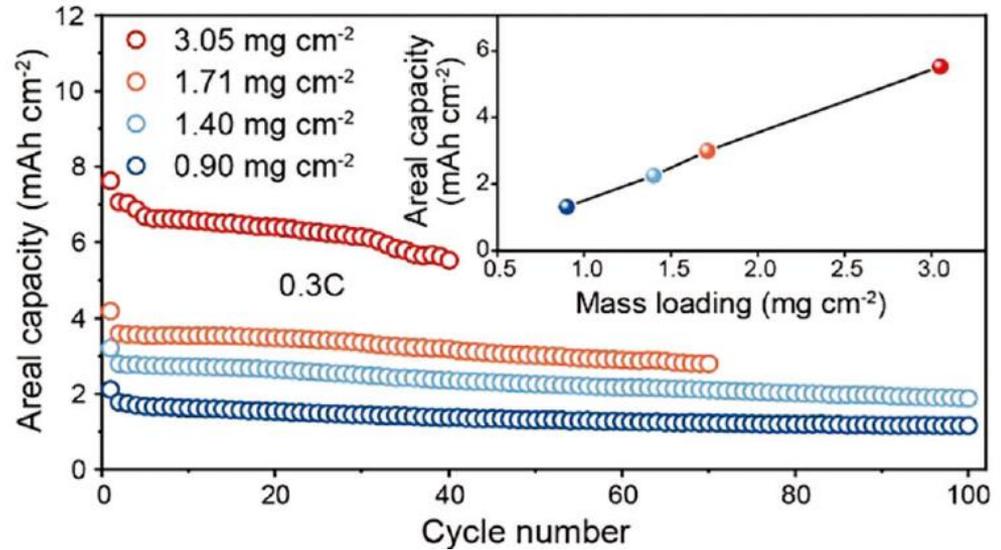
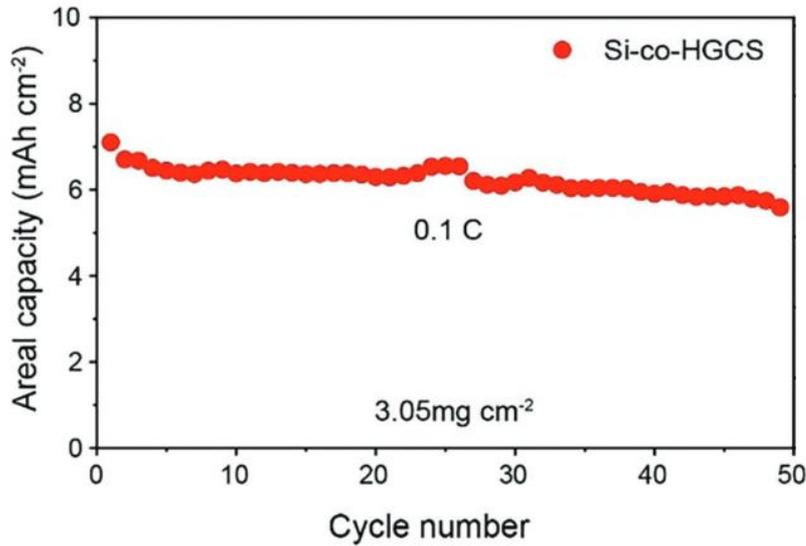
硅核体积膨胀/收缩过程中，界面接触良好，碳层结构完整

共价包覆结构的动态可逆性



高有序度碳层缓冲应力，缓解硅核破裂程度，减小界面电阻

高面容量稳定循环



□面载量为3.05 mg cm⁻²时，50圈后，面容量为5.6 mAh cm⁻²

□面载量与面容量几乎成正比，表明材料极强的电荷传输能力

报告提纲

- 研究背景
- 研究内容
- **总结与展望**
- 致谢

总结与展望

□ 技术、产业趋向——微米硅负极

提出了自适应电接触组合策略实现内部电荷快速传导和外部界面高度稳定，促进微米硅材料的商业化应用。

□ 关键科学问题被放大，需狠抓发展痛点，开创新局面！

