

# 硅基锂离子电池负极材料研究进展

吴宝珍<sup>1</sup>, 吴复忠<sup>1,2</sup>, 金会心<sup>1,2</sup>, 卢江腾<sup>1</sup>, 陈敬波<sup>1,2</sup>

(1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550025)

(2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 作为锂离子电池负极材料, 硅基材料具有较高的理论比容量、适中的嵌/脱锂电位、与电解液反应活性低等特点, 成为最有前景的锂离子电池负极材料之一。然而由于其巨大的体积效应和较低的导电性导致其商业化应用具有相当的挑战性。

本文综述了近年来为改善硅基材料的缺点而做的一些研究, 展望了硅基材料作为锂离子电池负极材料的发展趋势。

**关键词:** 锂离子电池; 硅基材料; 体积变化; 纳米化; 复合化

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2600-07

锂离子电池具有能量密度高、充放电效率高、循环性能优越、使用寿命长、绿色环保等优点, 在便携式电子设备中得到广泛应用。但是, 随着电子设备和电动汽车等的快速发展, 人们对锂离子电池的比容量和能量密度提出了越来越高的要求。目前, 在商业化的锂离子电池体系中, 一般采用石墨类材料作为负极材料。但是石墨的理论比容量仅  $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 且与电解液的相容性较差<sup>[1,2]</sup>。因此, 开发新型的满足实际需求的高功率、高容量的锂离子负极材料成为研究热点<sup>[3,4]</sup>。硅基合金中  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  具有最大的储锂量, 理论比容量高达  $4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[5]</sup>。与石墨相比, 硅具有适中的嵌/脱锂电位 (约  $0.4 \text{ V}$ )、较好的安全性, 是一种非常有前景的锂离子电池负极材料<sup>[6-8]</sup>, 但是硅材料的体积效应易破坏材料结构<sup>[9,10]</sup>, 导致其可逆性较差, 同时硅的电导率不高也限制了其发展。因此克服硅材料的体积效应和增强其电导率成为本领域的研究热点, 目前为止, 主要通过将硅纳米化或复合化来削弱硅的体积膨胀<sup>[11]</sup>。本文主要从硅纳米线、硅纳米管、硅纳米球、硅薄膜、硅金属复合材料、硅碳复合材料等方面阐述了锂离子电池硅基负极材料的制备方法、发展方向及其他的性能改善方案。

## 1 硅的纳米化

从维度上看, 纳米硅可以分为零维 (硅纳米颗粒<sup>[12-15]</sup>)、一维 (硅纳米线或硅纳米管<sup>[16-18]</sup>)、二维纳米硅 (硅纳米薄膜<sup>[19-24]</sup>)。

### 1.1 硅纳米颗粒

硅纳米颗粒比表面积大, 能够在一定程度上缓冲循

环过程中硅材料的体积变化<sup>[25]</sup>, 但在嵌/脱锂后容易造成大量的死“锂”, 引起首次不可逆比容量的增加和库伦效率的降低。此外, 硅纳米颗粒的尺寸小容易导致颗粒间的团聚, 因此锂离子电池负极材料很少采用单独的硅纳米颗粒材料。Yue 等<sup>[26]</sup>采用简单的真空过滤装置合成  $25 \mu\text{m}$  厚的蜂窝状还原氧化石墨烯薄膜/硅纳米颗粒 ((RGO)/Si NPs), 硅纳米颗粒被包裹在面密度  $0.65 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  的还原氧化石墨烯薄膜中 (图 1)。在电流密度  $4200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下经历 500 次循环后, 该材料容量仍在  $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  以上。

Kong 等<sup>[27]</sup>通过热解柠檬酸和苯基丙氨酸合成功能化苯基丙氨酸石墨烯量子点 (PF-GQD), 将 PF-GQD 包覆在硅纳米颗粒表面, 然后在  $\text{Ar}/\text{H}_2$  气氛中进行热处理得到 PF-GQD@SiNP 复合材料 (图 2)。PF-GQD 包覆层不仅提高了材料的导电性, 也有效阻止了硅表面与电解质溶液的直接接触。在电流密度  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下循环 100 次后容量仍然保持在  $3068 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

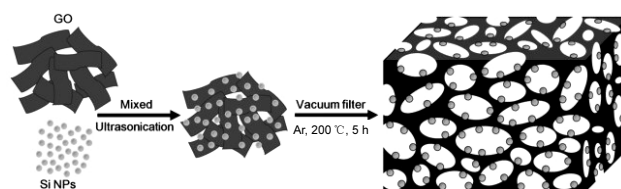


图 1 RGO/Si 复合材料合成过程

Fig.1 Schematic illustration of the process for synthesizing RGO/Si composite<sup>[26]</sup>

收稿日期: 2017-08-25

基金项目: 贵州省优秀青年科技人才培养计划 (黔科合人字 (2015) 16 号); 贵州大学引进人才科研项目 (贵大人基合字 (2014) 46 号)

作者简介: 吴宝珍, 女, 1991 年生, 硕士生, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, E-mail: wbz42954@foxmail.com

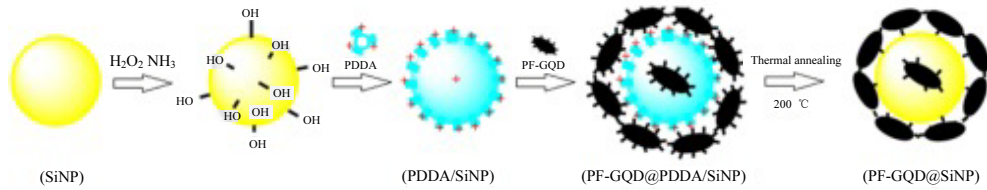


图 2 PF-GQD@SiNP 合成过程

Fig.2 Procedure for synthesis of PF-GQD@SiNP<sup>[27]</sup>

1.2 硅纳米线

相对于硅纳米颗粒，电荷在硅纳米线中的传输受到界面层阻力较少，具有较好的电化学性能。嵌/脱锂过程中，硅纳米线和集电极之间有更好的接触，有助于改善电化学循环稳定性。Wang 等<sup>[28]</sup>在管式炉中热解 SiO 得到硅纳米线 (SiNW) 阵列，再将硅纳米线阵列与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 进行复合，得到 SiNW 阵列/PDMS 负极材料，其中硅纳米阵列用疏松的 SiO<sub>2</sub> 包裹(图 3)。该材料首次可逆比容量为 887.2 mAh·g<sup>-1</sup>，在 0.5 C 的充放电下，经过 350 次循环后容量保持率为 83.4%。此外，采用金属催化剂诱导化学蚀刻法制备硅纳米线负极电化学性能也不错<sup>[29]</sup>。

Baek 等<sup>[30]</sup>采用了化学蚀刻法和氧化还原法合成了银包覆的硅纳米线 (SiNWs) (图 4)。结果显示相比单纯的硅纳米线，用银包覆的纳米线负极材料的倍率性能和循环性能有了很大改善，电导率也有很大的提升。

1.3 硅纳米管

相对于硅纳米线，硅纳米管内部的空隙能够有效削

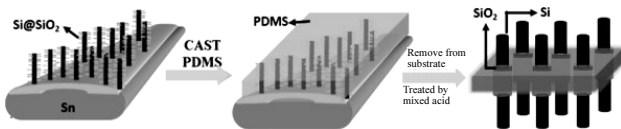


图 3 在聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 上制备硅纳米线阵列  
Fig.3 Schematic illustration for preparation of SiNW array in PDMS structure<sup>[28]</sup>

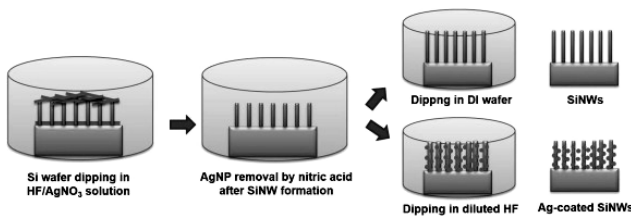


图 4 硅纳米线阵列制备过程

Fig.4 Schematic illustrations for fabrication of pristine SiNW and Ag-coated SiNW arrays in Si substrates<sup>[30]</sup>

弱锂离子嵌入硅中所导致的体积膨胀，减小锂离子嵌入引起的应力。图 5 显示外径相同的纳米管和硅纳米线在完全嵌锂后的应力分布。由图可知，外径大于 40 nm 时，硅纳米管承受的应力小于硅纳米线的应力，应力的减小有利于保持材料的完整性<sup>[31]</sup>。此外，硅纳米管的比表面积更大，同电解液的接触面更广，更有利于锂离子的快速扩散<sup>[32]</sup>。而且一维纳米管结构可能有利于应力的释放来保持循环过程中颗粒的完整性<sup>[33]</sup>。

Wang 等<sup>[34]</sup>使用 ZnO 纳米线作牺牲模板制备硅纳米管，再在碳布基底上用碳包覆硅纳米管阵列(图 6)。该电极材料展示了很高的比容量，有很好的循环稳定性，在 0.5 C 倍率下循环 100 次后，放电比容量仍保持在 3654 mAh·g<sup>-1</sup>。

1.4 硅薄膜

硅薄膜相对硅纳米颗粒含有较少的界面，有利于电荷传导，具有更高的库伦效率，与集流体之间的结合力较强，此外非晶态的硅基薄膜可降低硅的体积效应，缓冲硅的体积膨胀。其主要的制备方法有磁控溅射<sup>[35]</sup>、电子束蒸镀<sup>[36]</sup>、真空沉积法<sup>[37]</sup>等。Cui 等<sup>[38]</sup>将导电的碳纳米管 (CNT)和硅进行复合，制备了 CNT-Si 薄膜负极材料(图 7)。在 CNT-Si 薄膜负极材料中，该材料具有很低的表面电阻 (~30 Ω/□)、很高的充电比容量 (2000 mAh·g<sup>-1</sup>)、

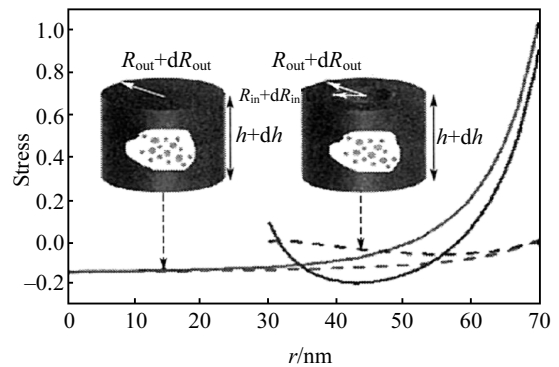


图 5 嵌锂后的硅纳米线和硅纳米管的应力比较

Fig.5 Stress comparison of the silicon nanowires and the silicon nanotubes after the insertion of lithium<sup>[31]</sup>

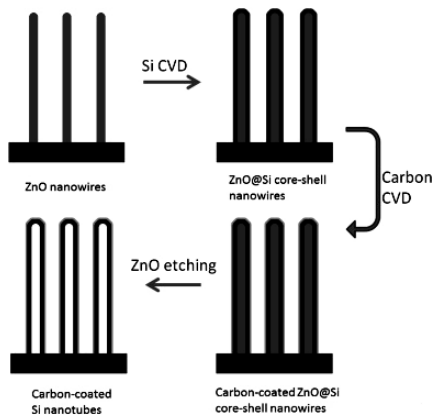


图 6 碳布基底上碳包覆硅纳米管阵列

Fig.6 Schematic illustration of the fabrication process of carbon-coated silicon nanotube arrays on carbon cloth (CC)<sup>[34]</sup>

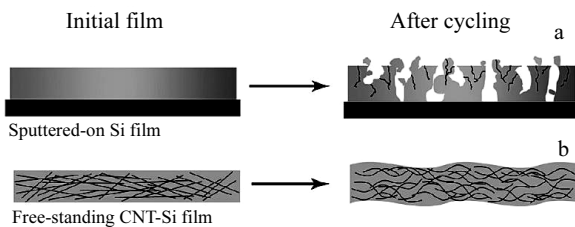


图 7 充放电循环后，溅射硅膜易粉碎；充放电循环过程中，CNT-Si 薄膜释放应力

Fig.7 Sputtered-on Si film tends to pulverize after cycling (a) and CNT-Si films can “ripple up” to relax large strain during cycling (b)<sup>[38]</sup>

很长的循环寿命，性能优于同样厚度的纯硅薄膜材料。与常用的石墨/铜电极极片相比，该材料比容量提高了 10 倍。

Huang 等<sup>[39]</sup>用化学沉积法、氢还原和磁控溅射技术制备出硅薄膜，再用相互连通的钴纳米阵列支撑硅薄膜(图 8)，结果显示溅射时间为 1500 s 的硅基薄膜材料有比容量。

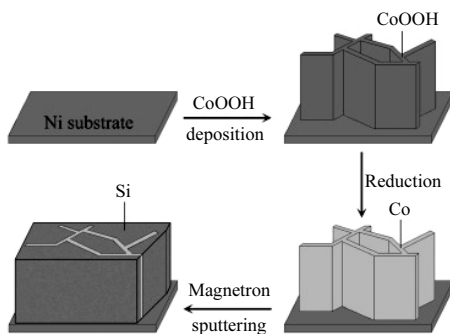


图 8 钴纳米阵列的制备过程示意图

Fig.8 Schematic diagram of the preparation process of cobalt nanosheet arrays supported silicon film<sup>[39]</sup>

## 2 硅的复合化

硅基材料的复合化是指将硅和体积效应小、电导率高的基体材料进行复合，利用基体材料的力学性质限制硅的体积膨胀从而改善材料的循环性能，以及利用基体材料良好的电导性提高导电性能。

### 2.1 硅金属复合材料

金属材料具有良好的延展性，可以在一定程度上缓解硅的体积膨胀。与硅相比较（单质硅的本征电导率仅为  $6.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ），金属材料具有优异的导电性，加入金属材料可以显著提高硅基复合材料导电性。合成硅金属复合材料的一般方法有粉末冶金法<sup>[40]</sup>、机械球磨<sup>[41]</sup>等。Kim 等<sup>[42]</sup>用镁热还原法合成多孔硅材料，再将  $\text{TiSi}_2$  包覆在其表面上， $\text{TiSi}_2$  涂层具有很好的导电性和力学强度，缓冲了硅材料在充放电过程中产生的体积变化。在电流密度  $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下，首次可逆容量达到  $1780 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。50 次循环后容量为  $1180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该负极材料(P-Si@ $\text{TiSi}_2$  纳米球)合成简单、快速，在生产第 2 代锂离子电池高容量负极材料方面显示了巨大潜力。为进一步提升硅材料电化学性能，有研究者通过加入石墨<sup>[43]</sup>等材料来改善。

### 2.2 硅非金属复合物材料

#### 2.2.1 硅碳复合负极材料

碳材料作为锂离子电池负极材料具有很多优势，如良好的柔韧性、导电性和较小的体积变化率等，是与高容量的硅进行复合的理想材料之一。传统的碳材料有石墨<sup>[44]</sup>、碳黑等，新型碳材料主要有碳纳米管<sup>[45-48]</sup>、碳纳米线<sup>[49]</sup>和石墨烯<sup>[50]</sup>等。将这些碳材料与硅复合<sup>[51]</sup>，实现优势互补，具有重大意义。Sun 等<sup>[52]</sup>采用了一种新方法，将硅纳米颗粒和柔性石墨混合在蔗糖溶液中，再进行高能湿法球磨，然后热解得到  $\text{Si}@\text{C}/\text{G}$  复合材料(图 9)。结果显示不同成分的  $\text{Si}@\text{C}/\text{G}$  复合材料、 $\text{Si}@\text{C}$  和  $\text{Si}/\text{G}$  在各方面性能都要优于纯硅材料，其中  $\text{Si}_{30}@\text{C}_{40}/\text{G}_{30}$  电极在经历 100 和 300 次循环后，容量保持率分别达到了 99.2%和 82.1%，表明了  $\text{Si}_{30}@\text{C}_{40}/\text{G}_{30}$  电极可逆循环性能优异。

Luo 等<sup>[53]</sup>制备了硅/石墨烯薄膜负极材料(图 10)，该材料 1300 次循环后约有  $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量，每次循环容量衰减约 0.06%，平均库伦效率约 99.8%。另有研究者利用氮掺杂碳包覆多孔硅也成功地抑制了硅基材料的粉化<sup>[54]</sup>。

#### 2.2.2 硅氧、硅氧碳复合负极材料

相比 Si， $\text{SiO}_x$  具有较小的体积膨胀效应，在嵌锂过程中生成的  $\text{Li}_2\text{O}$  可以缓解体积膨胀，因此也被应用于锂离子电池负极材料。测试不同组成的  $\text{SiO}_x$  ( $x=0.8, 1.0, 1.1$ ) 材料的嵌锂行为<sup>[55]</sup>，结果显示  $x$  值(三者中)越高，

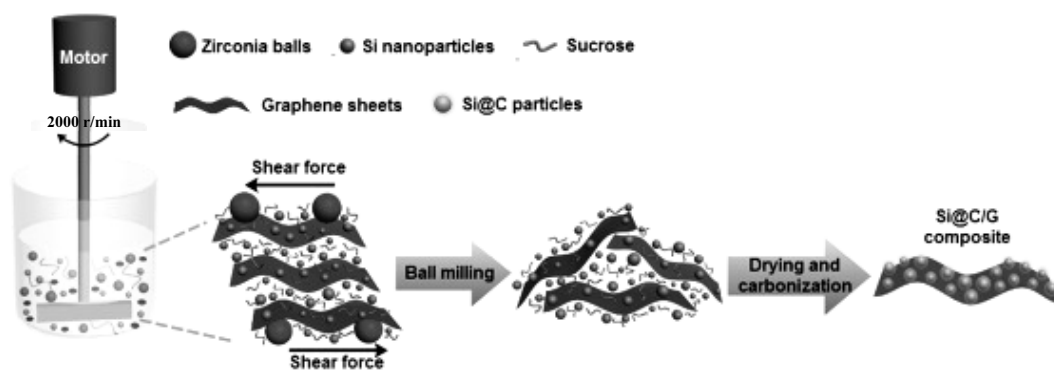


图 9 高能湿法球磨和热解合成 Si@C/G 化合物

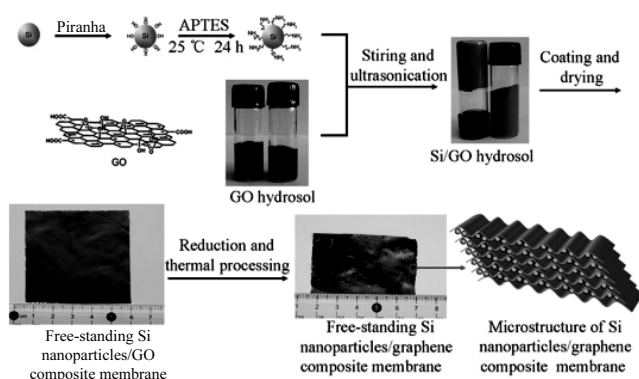
Fig.9 Schematics illustration of the synthesis of the Si@C/G composites through combining high-energy wet ball milling and pyrolysis treatment<sup>[52]</sup>

图 10 纳米硅/石墨烯复合膜的制备过程

Fig.10 Schematic sketch of the preparation process of free-standing Si nanoparticles/graphene composite membrane<sup>[53]</sup>

材料循环性能越好,但初始容量较低。此外,  $\text{SiO}_x$  的导电性也较差,其库伦效率不高。为了克服导电性差的缺点,常引入导电性好的材料,如用石墨包覆<sup>[56]</sup>或石墨同  $\text{SiO}_x$  形成复合材料<sup>[57,58]</sup>。硅-氧-碳化物 (Si-O-C) 也能在一定程度上限制硅的体积膨胀,该负极材料一般通过高温裂解含硅聚合物制备得到<sup>[59-62]</sup>。

### 3 其他方案

目前,除了研究硅基材料新的制备方法和工艺外,还有研究人员通过改善锂离子电池其他部分,如粘结剂、电解液、集流体等来改善电池的电化学性能并将其应用于工业生产中<sup>[63]</sup>。

#### 3.1 粘结剂的改进

传统锂离子电池电极材料的粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 延展性差,具有热塑性,对硅负极材料的粘结性较差。有研究者探索了新型的粘结剂,如丁苯橡胶

(SBR) 与羧甲基纤维素钠 (CMC) 混合粘结剂,该粘结剂具有较大的粘附力,在一定程度上可改善硅的循环性能<sup>[64]</sup>。此外,有机凝胶粘结剂 (PAA/PVA-CN) 在循环稳定性和倍率性能方面也优于一般的粘结剂 (PAA/CMC)<sup>[65]</sup>。在保证电极完整的情况下,需要尽量减少粘结剂的使用量,因为粘结剂是非电化学活性的,为了获得更高的能量密度需要增加活性物质的量,电绝缘聚合物类粘结剂会阻碍电子的迁移,此外,密集的粘结剂可能阻碍活性物质的锂离子传输<sup>[66]</sup>。

#### 3.2 电解液的改进

在低电位下,电解液中存在的锂盐和溶剂会发生电化学还原,在电极表面形成一层固体电解质 (SEI) 膜,这层膜对电极嵌脱锂的动力学和循环稳定性具有重要影响。锂离子电池电解液的溶剂通常由温度范围较宽的烷基碳酸酯混合物组成<sup>[67-69]</sup>,尽管使用了一些低冰点电解液溶剂以改善低温性能,但效果不是很明显<sup>[70-72]</sup>。在溶剂中加入电解液添加剂是克服这些缺点的有效手段,其中效果较好的有无机纳米粒子如气相二氧化硅、氧化铝和它们的衍生物<sup>[73,74]</sup>。在  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  温度下,使用低温下合成的锂改性的硅纳米盐作添加剂的钴酸锂/石墨电池的倍率性能和循环性能明显改善<sup>[75]</sup>。

#### 3.3 集流体或电极结构的改进

硅基材料在循环过程中发生体积变化,使集流体表面的颗粒变得容易脱落,导致硅基材料循环稳定性普遍较差。此外,电极材料的循环稳定性与集流体的表面粗糙度有关,粗糙度越大,活性物质与集流体的接触面积越大,粘附强度越大,从而循环稳定性越好<sup>[76]</sup>。Kim 等<sup>[77]</sup>用浆体涂覆在不同表面形貌的铜箔上,铜箔表面粗糙度较大时,电极材料的容量保留率较高,激光加工制备表面具有盲孔的铜集流体 (CCBH) 性能比表面光滑的铜集流体好<sup>[78]</sup>。此外,三维铜微锥阵列 (CMAs) 做集流体电

极材料也表现了优异的电化学性能<sup>[79]</sup>。

## 4 结 语

硅基材料作为锂离子电池负极材料在提高负极材料充放电容量、库伦效率等方面具有很好的发展前景,但是由于其在充放电过程中巨大的体积变化和导电性差等限制了其在商业上的应用。针对此类问题,将硅材料纳米化、薄膜化,与金属或碳材料进行复合等都被应用于硅基负极材料的研究。但仍需加强以下几个方面的研究:

(1) 硅与金属或碳材料具有不同的复合机理、微观结构及嵌脱锂机理,需要深入研究不同结构或机理对电化学性能的影响;(2) 将硅纳米材料与其他材料进行复合是硅基负极材料的发展方向,但目前的制备工艺复杂、产量低、成本高等限制了其商业化应用,需要研究出新的高效、低成本的制备方法;(3) 目前硅基负极材料的研究多采用半电池,不能全面有效地了解硅基负极材料应用到全电池后的性能和效果,因此需要综合研究应用到全电池上的电化学性能。

综上所述,在探索负极材料制备方法的基础上,深入探讨影响硅基负极材料电化学性能的各种因素,选择合适的粘结剂、电解液和集流体,低成本、大规模制备出能应用于工业化的、具有更高容量和优良循环性能的硅基负极材料,将是今后的研究重点。

## 参考文献 References

- [1] Wagner R, Brox S, Kasnatscheew J *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2014, 40: 80
- [2] Yun J J, Zhang L, Qu Q T *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 167: 151
- [3] Liang B, Liu Y P, Xu Y H. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 267: 469
- [4] Szczech J R, Jin S. *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(1): 56
- [5] Hu Renzong, Yang Lichun, Zhu Min. *Chinese Science Bulletin*[J], 2013, 58(31): 3140
- [6] Jeong M G, Islam M, Du H L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 209: 299
- [7] Zhang C C, Cheng H M, Liu X. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2016, 177: 479
- [8] Ozaam F, Rosso M. *Materials Science and Engineering B*[J], 2016, 213: 2
- [9] Lee J G, Kim J, Lee J B *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(1): A6103
- [10] Yoshida S, Masuo Y, Shibata D *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(1): A6084
- [11] Maroni F, Raccichini R, Birrozzi A *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 269: 873
- [12] Murugesan S, Harris J T, Korgel B A *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2012, 24(7): 1306
- [13] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A *et al.* *Science*[J], 2011, 334(6052): 75
- [14] Kim H, Seo M, Park M H *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2010, 49(12): 2146
- [15] Yao Y, McDowell M T, Ryu I *et al.* *Nano Letters*[J], 2011, 11(7): 2949
- [16] Zhang J G, Liu J, Wang D H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(6): 1691
- [17] Li Y G, Tan B, Wu Y Y. *Nano Letters*[J], 2008, 8(1): 265
- [18] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C *et al.* *Science*[J], 2000, 287(5457): 1471
- [19] He Y, Yu X Q, Wang Y H *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23(42): 4938
- [20] Yu C J, Li X, Ma T *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2012, 2(1): 68
- [21] Zhang S C, Du Z J, Lin R X *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 22(47): 5378
- [22] Abel P R, Lin Y M, Celio H *et al.* *ACS Nano*[J], 2012, 6(3): 2506
- [23] Li H X, Bai H M, Tao Z L *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 217: 102
- [24] Tritsarlis G A, Zhao K J, Okeke O U *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(42): 22 212
- [25] Zhou X Y, Wu L L, Yang J *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 324: 33
- [26] Yue H W, Wang S Y, Yang Z B *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 174: 688
- [27] Kong L J, Yang Y Q, Li R Y *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 198: 144
- [28] Wang J T, Wang H, Zhang B C *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 176: 321
- [29] Li Jianwen(李剑文), Zhou Aijun(周爱军), Liu Xingquan(刘兴泉) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2013, 28(11): 1207
- [30] Baek S H, Park J S, Jeong Y M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 660: 387
- [31] Xie Kai(谢 凯), Zheng Chunman(郑春满), Hong Xiaobin(洪晓斌) *et al.* *A New Generation of Lithium Battery Technology*(新一代锂二次电池技术)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2013: 87
- [32] Song T, Xia J L, Lee J H *et al.* *Nano Letters*[J], 2010, 10(5): 1710
- [33] Ha J, Paik U. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 244: 463

- [34] Wang W, Gu L, Qian H L *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 307: 410
- [35] Hou X H, Hu S J, Ru Q *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2010, 39(12): 2079
- [36] Tatsuhiro M, Chen C J, Hung T F *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 165: 166
- [37] Zhang T, Fu L J, Takeuchi H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2006, 159(1): 349
- [38] Cui L F, Hu L, Choi J W *et al. ACS Nano*[J], 2010, 4(7): 3671
- [39] Huang X H, Wu J B, Cao Y Q *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 203: 213
- [40] Edfouf Z, Cuevas F, Latroche M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(10): 4762
- [41] Park J B, Ham J S, Shin M S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 299: 537
- [42] Kim Y M, Ahn J, Yu S H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 151: 256
- [43] Wang X Y, Wen Z Y, Liu Y *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(20): 4662
- [44] Zhao Mingjian(赵明坚), Cao Gaoshao(曹高劼), Xie Jian(谢 健) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(12): 1857
- [45] Wang P C, Zhou Y C, Hu M *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 392: 562
- [46] Lee S H, Kang D, Oh I K. *Carbon*[J], 2017, 111: 248
- [47] Kang J, Atashin S, Jayaram S H *et al. Carbon*[J], 2017, 111: 338
- [48] Li X D, Wu G X, Chen J W *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 392: 297
- [49] Klett M, Gilbert J A, Puppek K Z *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(1): A6095
- [50] Zhao P Q, Cui H H, Luan J *et al. Materials Letters*[J], 2017, 186: 62
- [51] Wang J, Liu D H, Wang Y Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 307: 738
- [52] Sun W, Hu R Z, Zhang M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 318: 113
- [53] Luo Z P, Xiao Q Z, Lei G T *et al. Carbon*[J], 2016, 98: 373
- [54] Jeong M G, Islam M, Du H L *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 209: 299
- [55] Yang J, Takeda Y, Imanishi N *et al. Solid State Ionics*[J], 2002, 152-153: 125
- [56] Xu T H, Ma Q S, Chen Z H. *Materials Letters*[J], 2011, 65(3): 433
- [57] Wang J, Zhao H L, He J C *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(10): 4811
- [58] Ahn D, Raj R. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(12): 3900
- [59] Jeong G, Kim Y U, Krachkovskiy S A *et al. Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(19): 5570
- [60] Graczyk-Zajac M, Fasel C, Riedel R. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(15): 6412
- [61] Fukui H, Ohsuka H, Hino T *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2010, 2(4): 998
- [62] Shen J, Ahn D, Raj R. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(5): 2875
- [63] Li Zhihu(李志虎), Ju Lan(鞠 兰), Xu Yanhui(徐艳辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 508
- [64] Buqa H, Holzapfel M, Krumeich F *et al. J. Journal of Power Sources*[J], 2006, 161(1): 617
- [65] Hwang C, Cho Y G, Kang N R *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 298: 8
- [66] Choi N S, Chen Z, Freunberger S A *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(40): 9994
- [67] Schmitz R W, Murmann P, Schmitz R *et al. Progress in Solid State Chemistry*[J], 2014, 42(4): 65
- [68] Lu W, Xie K, Chen Z X *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 274: 676
- [69] Lu W, Xie K, Pan Y *et al. Journal of Fluorine Chemistry*[J], 2013, 156: 136
- [70] Li B, Xu M Q, Li T T *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2012, 17: 92
- [71] Li B, Xu M Q, Li B Z *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 105: 1
- [72] Moreno J S, Deguchi Y, Panero S *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 191: 624
- [73] Li Y X, Fedkiw P S. *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52(7): 2471
- [74] Jeong H S, Hong S C, Lee S Y. *Journal of Membrane Science*[J], 2010, 364(1-2): 177
- [75] Hamenu L, Lee H S, Latifatu M *et al. Current Applied Physics*[J], 2016, 16(6): 611
- [76] Lee J, Hasegawa K, Momma T *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 286: 540
- [77] Kim Y L, Sun Y K, Lee S M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2008, 53: 4500
- [78] Tang X X, Liu W, Ye B Y *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(6): 1723
- [79] Wu C Y, Chang C C, Duh J G *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 325: 64

## Review on Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Battery

Wu Baozhen<sup>1</sup>, Wu Fuzhong<sup>1,2</sup>, Jin Huixin<sup>1,2</sup>, Lu Jiangteng<sup>1</sup>, Chen Jingbo<sup>1,2</sup>

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Silicon, one of the most promising high-capacity anode materials of lithium ion batteries, has high theoretical specific capacity, moderate insertion/removal potential for lithium and low reactivity with electrolyte. However, it suffers from the huge volume effect, which leads to its poor electrochemical performance. In the present paper, some investigations and the preparation methods about overcoming the shortcomings of silicon based materials in recent years are reviewed, including silicon nanoparticles, silicon composites, and other related materials for lithium ion battery. The development trend and the prospect of silicon based anode materials for lithium ion batteries are also analyzed.

**Key words:** lithium ion battery; silicon based materials; volume change; nanometer; composite

---

Corresponding author: Chen Jingbo, Ph. D., College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, E-mail: jbchen@gzu.edu.cn