

# 化学气相沉积法制备硅碳复合负极材料的研究进展

付祥南<sup>1</sup>, 徐远健<sup>1</sup>, 柴敬超<sup>1</sup>, 张玉敏<sup>1</sup>, 汪海平<sup>1</sup>, 郑 云<sup>1</sup>,  
解 明<sup>1</sup>, 刘志宏<sup>1</sup>, 言 搏<sup>2</sup>, 言伟雄<sup>\*2</sup>

(1. 江汉大学 光电材料与器件学院, 光电化学材料与器件教育部重点实验室, 湖北 武汉 430056;  
2. 株洲弗拉德科技有限公司, 湖南 株洲 412000)

**摘 要:** 目前, 利用硅材料的高比容量和碳材料的稳定性制备硅碳复合负极材料是最有效的途径之一。在众多硅碳复合负极材料制备工艺中, 因化学气相沉积法(CVD)制备的硅碳复合负极具有充放电效率高、循环稳定性好、对设备要求较低、适合工业化生产等优势, 受到了广泛关注。综述了CVD法制备硅碳复合负极材料的研究进展, 从硅碳复合材料结构角度, 如核壳结构、蛋黄壳结构、多孔结构和嵌入式结构, 对不同结构类型的硅碳复合负极材料结构设计及电池性能等方面进行介绍, 同时阐述了各自优势以及存在的问题。最后介绍了CVD法制备硅碳复合负极材料应用进展, 并对硅碳复合负极材料产业化进行了展望。

**关键词:** 化学气相沉积; 硅碳复合负极; 锂离子电池

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1673-0143(2023)04-0005-12

DOI: 10.16389/j.cnki.cn42-1737/n.2023.04.001

## Research Progress on Silicon-Carbon Composite Anode Materials Prepared by Chemical Vapor Deposition

FU Xiangnan<sup>1</sup>, XU Yuanjian<sup>1</sup>, CHAI Jingchao<sup>1</sup>, ZHANG Yumin<sup>1</sup>, WANG Haiping<sup>1</sup>,  
ZHENG Yun<sup>1</sup>, XIE Ming<sup>1</sup>, LIU Zhihong<sup>1</sup>, YAN Bo<sup>2</sup>, YAN Weixiong<sup>\*2</sup>

(1. School of Optoelectronic Materials & Technology, Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China; 2. Zhuzhou Fullad Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, Hunan, China)

**Abstract:** At present, it is one of the most effective ways to prepare silicon-carbon composite

收稿日期: 2022-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51872127, 22139001); 湖北省重点研发计划项目(2020BAA030); 江汉大学研究生科研创新基金项目

作者简介: 付祥南(1997—), 男, 硕士生, 研究方向: 锂离子电池失效分析。

\*通信作者: 言伟雄(1962—), 男, 工程师, 研究方向: 高温石墨化和PECVD硅碳材料。E-mail: 13907330744@139.com

anode materials by compositing the silicon materials with high specific capacity and the carbon materials with stability. Among the many preparation processes of silicon-carbon composite anode materials, the silicon-carbon composite anode prepared by chemical vapor deposition (CVD) has the advantages of high charging/discharging efficiency, good cycle stability, facile process, and is suitable for mass production. This paper summarized the research progress of preparing silicon-carbon composite anode materials by chemical vapor deposition. From the perspective of silicon-carbon composites structure, such as core-shell structure, yolk-shell structure, porous structure, and embedded structure, the structural design and battery performance of different types of silicon-carbon composite anode materials were introduced, and their advantages and existing the problem were discussed. Finally, the application of silicon-carbon composite anode materials prepared by CVD was summarized, and we prospected the future of industrialization of silicon-carbon composite anode materials.

**Key words:** chemical vapor deposition; silicon-carbon composite anode; lithium-ion battery

目前,商业化锂离子电池负极材料主要是石墨,理论比容量为 372 mAh/g,能量密度提升有限<sup>[1-2]</sup>。硅基材料理论比容量为 4 200 mAh/g,远远高于石墨<sup>[3]</sup>,而且具有环境友好、地球元素丰度高、易加工等明显优势,成为最有前途的负极材料候选之一,已经引起了广泛关注。但因它在充放电过程中产生的膨胀/收缩应力,导致硅负极材料的严重开裂,从而导致不可逆的快速容量损失和低初始库仑效率<sup>[4-6]</sup>,硅负极的实际应用受到较多阻碍。抑制纯硅负极材料的膨胀最常见的方法是利用碳材料的高稳定性来包覆硅材料或将硅材料嵌入碳材料中制备硅碳复合负极材料<sup>[7-10]</sup>。随着国家政策的倾斜和新能源企业对硅碳复合负极材料的大力投资,硅碳复合负极材料的商业化应用将是必然趋势,如 2021 年以来,特斯拉、宁德时代等企业相继开始小规模量产使用硅碳负极的动力电池产品。硅碳复合负极材料的制备方法有化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法、机械球磨法、喷雾法、镁热还原法、溶胶-凝胶法以及热解法等<sup>[11-16]</sup>。不同制备方法的优缺点如表 1 所示,相比较而言,工艺简单和成本较低的 CVD 法和机械球磨法更适合工业化生产应用。但机械球磨法得到的硅碳复合材料易发生团聚,导致电池性能差;而 CVD 法制备硅碳复合材料设备要求较低,并且容易通过优化工艺对材料进行结构设计,从而有效解决存在的问题。此外,该技术制备的硅碳复合负极通常首次充放电效率高、循环稳定性好。

化学气相沉积原理是利用气态或蒸汽态的物质在气相或气固界面上发生反应生成固态沉积物的过程,该过程分为 3 个重要阶段:反应气体向沉积区域扩散、反应气体吸附于沉积区域、在沉积区域上发生化学反应形成固态沉积物及产生的气相副产物,气相副产物脱离沉积区域,该工艺广泛用于沉积或制备各种形式的材料,如纳米材料<sup>[17]</sup>、薄膜材料<sup>[18]</sup>、光伏材料<sup>[19]</sup>以及提纯或掺杂无机材料<sup>[20]</sup>等。Wilson 等<sup>[21]</sup>首先利用 CVD 法获得了硅碳复合材料,材料中 SiC 纳米线具有优良的物理和电化学性能,在光电器件、光催化降解、能量存储和结构陶瓷等方面有广泛应用前景<sup>[22-23]</sup>,使 CVD 法制备硅碳复合材料得到快速发展;随着技术工艺的成熟和锂电池负极的能量密度需求,CVD 法开始通过碳包覆<sup>[24-25]</sup>或硅嵌入<sup>[26]</sup>的方式大规模制备硅碳复合负极材料应用于高性能锂电池负极材料。目前,CVD 法也成为制备硅碳复合负极材料的最常用的方法之一。工业化生产方面,一种化学气相沉积装置结构如图 1 所示,CVD 流化沉积装置使用时,通过碳基材料输送装置向反应腔中输送碳基材料,通过载气输送口向反应腔输入载气,使其反应腔中的碳

基材料产生流态化,通过气相材料输送口向反应腔中输送硅源气体和还原气体,硅源气体与流态化的碳基材料在反应腔中进行CVD流化沉积,最终实现硅在碳基材料表面沉积,实现硅材料嵌入碳基材料中<sup>[27]</sup>。

表1 常见硅碳复合负极材料制备方法比较

Tab. 1 Preparation methods comparison of common silicon-carbon composite anode materials

制备方法	优点	缺点
化学气相沉积法	首次充放电效率高,循环稳定性好,设备要求较低,适合工业化生产	比容量相对较低
机械球磨法	颗粒尺寸小,粉末活性高,颗粒分布均匀,成本低,工艺简单高效	团聚现象严重,结构不稳定
喷雾法	分散性好,粒度均匀可控,可制备多组分,减轻团聚现象	能耗高,受温度影响较大,仪器要求高
镁热还原法	成本较低,环境友好,循环稳定性和倍率性能好	热量积累导致多孔结构坍塌,放电比容量较低
溶胶-凝胶法	分散性能好,合成方法简单、温和且易于放大,较高的可逆容量	原料价格比较昂贵,生产时间长,稳定性差,首效较低
热解法	空隙结构大,有效缓解体积变化	分散性能差,团聚现象严重

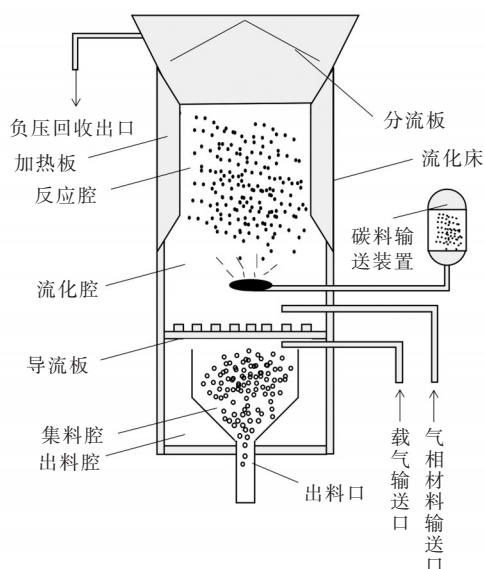


图1 化学气相沉积装备结构示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of the chemical vapor deposition equipment structure<sup>[27]</sup>

本文综述了近年来采用CVD法制备硅碳复合负极材料的研究现状,重点介绍CVD法制备硅碳复合负极材料结构类型的制备设计,通过核壳结构、蛋黄壳结构、多孔结构和嵌入式结构4种不同的结构设计,比较电池性能来阐述不同结构设计类型的优势以及存在的一些问题,最后简要介绍了CVD法制备硅碳复合负极材料工业应用情况,并对硅碳复合负极材料前景进行了展望。

## 1 化学气相沉积法制备硅碳复合负极材料的结构类型

硅碳复合负极材料实际应用关键在于有效抑制硅的体积变化以及提高硅碳复合负极材料的循环寿命和能量密度,这取决于硅碳复合负极材料良好的结构设计,而CVD法制备硅碳复合负极材料结构类型主要可分为核壳结构、蛋黄壳结构、多孔结构以及嵌入式结构(见图2)。

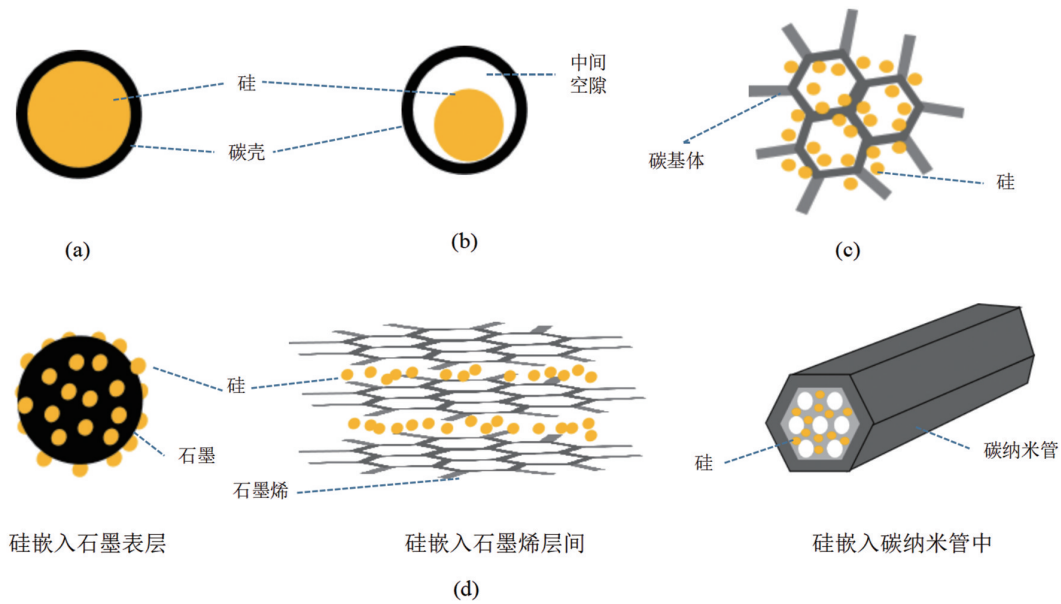


图 2 (a)核壳结构示意图;(b)蛋黄壳结构示意图;(c)多孔结构示意图;(d)嵌入式结构示意图

Fig. 2 (a) Schematic diagram of core-shell structure; (b) Schematic diagram of yolk-shell structure; (c) Schematic diagram of porous structure; (d) Schematic diagram of embedded structure

### 1.1 核壳结构

核壳结构的硅碳复合材料就是通过碳壳完全包覆封装硅核,结构如图 2(a)所示。该结构中保护性碳壳起到缓冲作用,减轻了硅的体积膨胀,从而避免了硅的开裂和破碎;其次,可以有效防止硅核与电解质接触,减少副反应,有助于形成稳定的固态电解质界面(solid electrolyte interface, SEI),并促进了锂离子的传输。Jin 等<sup>[28]</sup>报道了通过 CVD 法制备一种新型核壳结构的硅碳复合负极材料。制备过程首先将多孔硅(pSi)在 He 流条件下预热至 600 °C,然后将 He/H<sub>2</sub> (He:H<sub>2</sub> = 9:1, vol:vol)混合物引入反应管中还原催化剂 5 h,最后将混合物 CO/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (CO:H<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 3:1:1, vol:vol:vol)输送到管中反应 0.5 h;反应产物在 He 流条件下冷却至室温后,获得由碳纳米管(CNF)均匀包覆在 pSi 表面的 pSi-CNF 复合材料。pSi-CNF 复合负极材料电池性能如图 3 所示,在 0.2 A/g 的电流密度下,循环 100 次后容量保持率为 74%,可逆容量达到 1 411 mAh/g。核壳为 CNF 的结构有效地提高了硅碳复合材料的导电性,同时也抑制了硅的体积膨胀以保持核壳结构的完整性。但是目前单层核壳结构缓冲作用有限,长循环后碳壳不可避免地破碎,硅核与电解液直接接触,副反应加剧,导致 SEI 层的不断生长,最终导致电极的坍塌<sup>[29-30]</sup>。鉴于此,考虑其他工艺制备的核壳结构<sup>[31-33]</sup>,结合 CVD 法设计双层核壳结构,于是 Yan 等<sup>[34]</sup>设计出通过 CVD 法将 Si 均匀沉积在金属有机框架(MOF)上,然后用碳壳封装,合成了一种巧妙的双层核壳结构(表示为 CoMOF-D@Si@C),进一步加强对硅核的保护。CoMOF-D@Si@C 也表现出优异的倍率性能和循环性能,在 10 A/g 下具有约 957 mAh/g 的高倍率性能,400 次循环后的可逆容量为 1 493 mAh/g。

设计这种结构时,需要考虑很多因素:① 硅颗粒尺寸、含量以及硅颗粒均匀地分散在内部空间中,这是决定负极电化学性能的关键因素;② 碳壳的厚度对于平衡电化学性能和阳极的整体设计也很重要;③ 碳源的选择、碳壳的结构以及粘结剂对复合材料的性能也有重要影响。目前核壳结构的纳米硅-石墨负极已被证明是比较可靠的结构设计,具有优异的电化学性能,充分利用了高理化性能的石墨和高储锂能力的纳米硅,并通过减小粒径部分缓解了体积变化<sup>[35]</sup>。

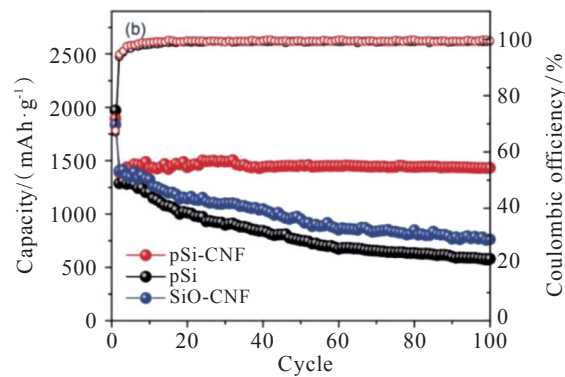


图3 SiO-CNF、pSi和pSi-CNF在0.2 A/g下的循环性能曲线<sup>[28]</sup>

Fig. 3 Cycle performance curves of SiO-CNF, pSi, and pSi-CNF at the current density of 0.2 A/g<sup>[28]</sup>

## 1.2 蛋黄壳结构

由于核壳结构中硅与碳层紧密接触,硅体积膨胀导致碳层会出现裂纹甚至从硅表面脱落,从而影响了性能发挥。因此基于核壳结构,研究者构造出了一种蛋黄壳结构(见图2(b))。该结构中硅核与碳壳中间存在一定空隙,并允许硅核自由膨胀和收缩而不会粉化。这种巧妙的设计不仅促进了锂离子和电子的转移,而且更有利于形成稳定的SEI层并保持电极的完整性<sup>[36-37]</sup>。Zhang等<sup>[38]</sup>通过共沉淀法制备CaCO<sub>3</sub>@Si复合材料,然后以乙炔为碳前驱体,将碳基材料通过化学沉积封装CaCO<sub>3</sub>@Si复合材料,最后用稀盐酸刻蚀掉CaCO<sub>3</sub>层来形成具有中间空隙的蛋黄壳结构,表示为Carbon@Void@Silicon(CVS)。结果表明,具有30%硅含量的CVS负极材料在250 mA/g的电流密度下,200次循环后可逆比容量达到1 100 mAh/g;此外,该硅碳复合材料在电流密度分别为1 000和2 000 mA/g时比容量分别达到830和700 mAh/g。Ma等<sup>[39]</sup>以氧化镁作为中间层和催化剂,通过CVD法在其表面沉积一层碳层,最后用盐酸将碳酸镁层刻蚀掉,得到了蛋黄壳结构的Si/C负极材料(SiVC),制备过程见图4。由于缓冲空隙可以承受硅体积变化并提高材料结构完整性,在1.0 A/g下循环100次后,SiVC负极材料比容量为796 mAh/g,比容量保持率为88.3%;此外,在5.0 A/g的电流密度下比容量为350 mAh/g,表现出良好的倍率性能。

与核壳结构类似,碳壳的设计和厚度以及空隙空间是制造优异的蛋黄壳结构Si/C复合负极材料的关键因素。此外,制备过程中酸碱蚀刻引起的环境问题以及空隙空间和比表面积大导致振实密度和体积容量低等问题也是值得进一步研究的问题<sup>[39-40]</sup>。

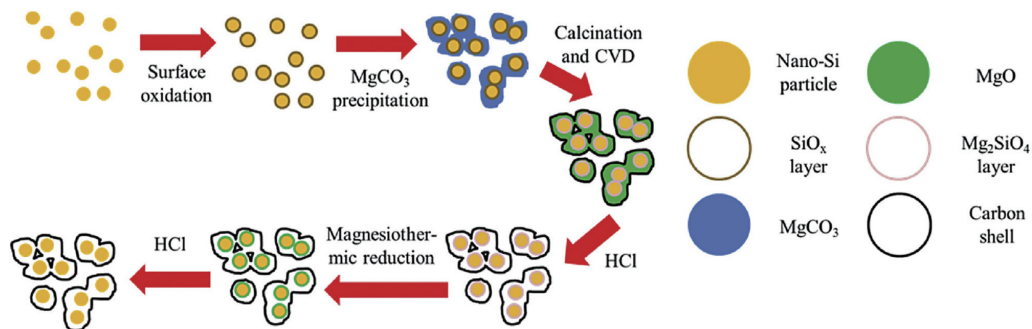


图4 蛋黄壳结构硅/碳纳米复合材料的合成示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of the synthesis of yolk-shell structured Si/C nanocomposite<sup>[39]</sup>

## 1.3 多孔结构

多孔结构设计提高Si/C复合负极材料性能的原理与蛋黄壳结构相似,如图2(c)所示,即在Li-Si合金化过程中引入的空隙空间为Si的体积膨胀提供了足够的空间,相应地最大限度地减少颗粒接触并减轻应力<sup>[40-41]</sup>。多孔Si/C结构可分为3种类型<sup>[42-44]</sup>:①碳层包覆多孔硅基体;

② Si NPs 分散在多孔碳基体中;③ 多孔碳层包覆的多孔硅基体。多孔 Si/C 复合材料的电极在循环过程中具有非常稳定的结构,并在锂离子电池中具有显著的快速充电潜力。Huang 等<sup>[45]</sup>设计并提出了硅-石墨烯-碳复合负极材料(SGC)作为锂离子电池负极材料的制备方法,制备过程如图 5 所示,将纳米硅材料和作为碳骨架的酚醛树脂通过表面电荷自组装工艺与氧化石墨烯均匀结合,最后通过 CVD 工艺在材料表面包覆碳层。SGC 负极材料电池性能结果表明,以 SGC 为负极的半电池在 0.25 C 的电流密度下循环 100 次后的放电比容量仍为 1 465 mAh/g,容量保持率为 81.3%;此外,以 SGC 为负极与高压三元正极材料组全电池,全电池放电比容量为 550 mAh/g,800 次循环后容量保持率高于 80%,由此可见硅碳复合材料的多孔结构有效提高了材料的循环性能。石墨烯和多孔硅的结合有利于降低循环过程中的极化,避免 SEI 膜的循环迭代生长,也有效解决了较低振实密度问题。同年,为了避免颗粒粉化和不稳定 SEI 的形成,Han 等<sup>[46]</sup>利用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂、乙醇为碳源,通过 CVD 技术在多孔硅颗粒的三维表面上包覆一层石墨化碳材料,由于乙醇氧化作用,CVD 过程中, Si 表面会形成一层厚度约 4 nm 的  $\text{SiO}_2$  层,该  $\text{SiO}_2$  层有助于释放 Si 体积变化过程中的应力,从而提高多孔硅颗粒的完整性。外层高导电性的石墨化碳层对电子和锂离子都具有很高的动力学特性。该结构多孔硅电极在 0.2 A/g 电流密度下,循环 100 次后容量保持率为 91%;在 1 A/g 下循环 600 次后比容量达到 1 024 mAh/g,面积容量为 492 mAh/cm<sup>2</sup>。

CVD 法制备多孔结构 Si/C 负极主要是碳层包覆多孔硅基体,而且和其他工艺相结合,主要起到协同作用,因此制备工艺复杂、成本较高以及多孔结构引起的低振实密度问题,较大地限制了实际生产应用的潜力。

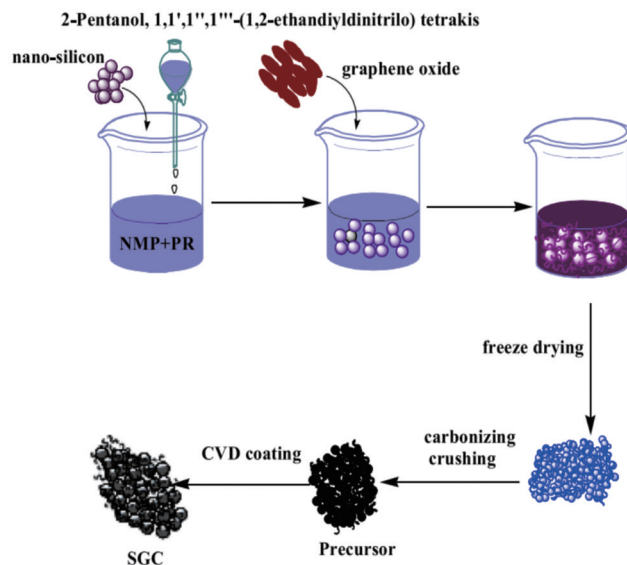


图 5 SGC 复合材料的合成示意图<sup>[45]</sup>

Fig. 5 Schematic illustration of the synthesis of SGC composite<sup>[45]</sup>

#### 1.4 嵌入式结构

嵌入式 Si/C 复合负极材料是将硅嵌入到连续的碳基体中,其结构如图 2(d)所示。该结构以不同的碳质基质为缓冲介质,通过在锂化/脱锂循环过程中适应体积变化和释放硅的机械应力来有效提高硅基负极的循环性能。这些碳质材料可以通过 CVD 方法制备<sup>[47-48]</sup>,如石墨、石墨烯和碳纳米管/纳米纤维(CNTs/CNFs)等碳质材料。Cui 等<sup>[49]</sup>首次以液体石蜡代替不饱和烃为碳源,采用 CVD 方法制备碳纳米管阵列(CNTs),再通过压差将 Si 纳米颗粒嵌入 CNTs 阵列中。结果表明,在 1 A/g 电流密度条件下 500 次循环后比容量达到 1 050 mAh/g,库仑效率为 98%。此外,具有 374 Wh/kg 的高能量密度并以  $\text{LiFePO}_4$  为正极全电池 200 次循环后容量保持率为 92%。

由于所设计的特定结构的优势,所制备的材料表现出循环稳定性高和高容量保持率。但因石墨颗粒之间的连接松散以及石墨和硅之间的界面附着力差,提升循环性能有限以及石墨烯和CNTs/CNFs制备工艺复杂、成本高和振实密度较低等缺点,往往是起协同作用,不能作为嵌入式Si/C复合负极材料中主要碳源<sup>[50-51]</sup>,尽管如此,石墨烯和CNTs/CNFs优化材料电化学性能的作用是无法取代的<sup>[52-53]</sup>。

近年来,Sung等<sup>[54]</sup>设计出通过CVD法制备碳化硅和无定形碳的稳定嵌入式层状结构双基体(SiC/a-C基体)的亚纳米硅( $< 1\text{ nm}$ ),表示为CSi-G,如此小的负极颗粒可以有效延长电池循环寿命<sup>[55]</sup>。通过理论模拟计算比较SiH<sub>3</sub>自由基分别与乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、甲硅烷(SiH<sub>4</sub>)反应之间的反应热( $\Delta E$ ),结果表明, SiH<sub>3</sub>自由基优先与C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>反应形成H<sub>3</sub>Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>加合物( $\Delta E = -19.30\text{ kcal/mol}$ ),而不是优先与SiH<sub>4</sub>反应( $\Delta E = 21.30\text{ kcal/mol}$ )。这样C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>不仅可以抑制Si-Si键的形成,而且可以形成多个Si-C键。此外,随着乙烯的增加, Si-Si键的数量大大减少。所以SiC/a-C基体的原料是使用SiH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>气体进行化学沉积,最终在热分解过程中形成亚纳米尺寸的硅团簇而来(见图6(a))。CSi-G负极材料全电池性能结果见图6(b)(插图中照片和图分别表示一个1 Ah软包全电池和CE图),可控高容量超过1 262 mAh/g,100次循环后库仑效率达到99.96%,500次循环后容量保持率80.3%,并制作110 Ah(107 kWh)全电池的电池组以验证该负极的实际应用,其全电池循环2 875次后库仑效率仍然达到91%,表现出优异的循环稳定性。但嵌入式Si/C复合负极材料中硅含量相比较其他类型较低,其可逆容量通常较低。

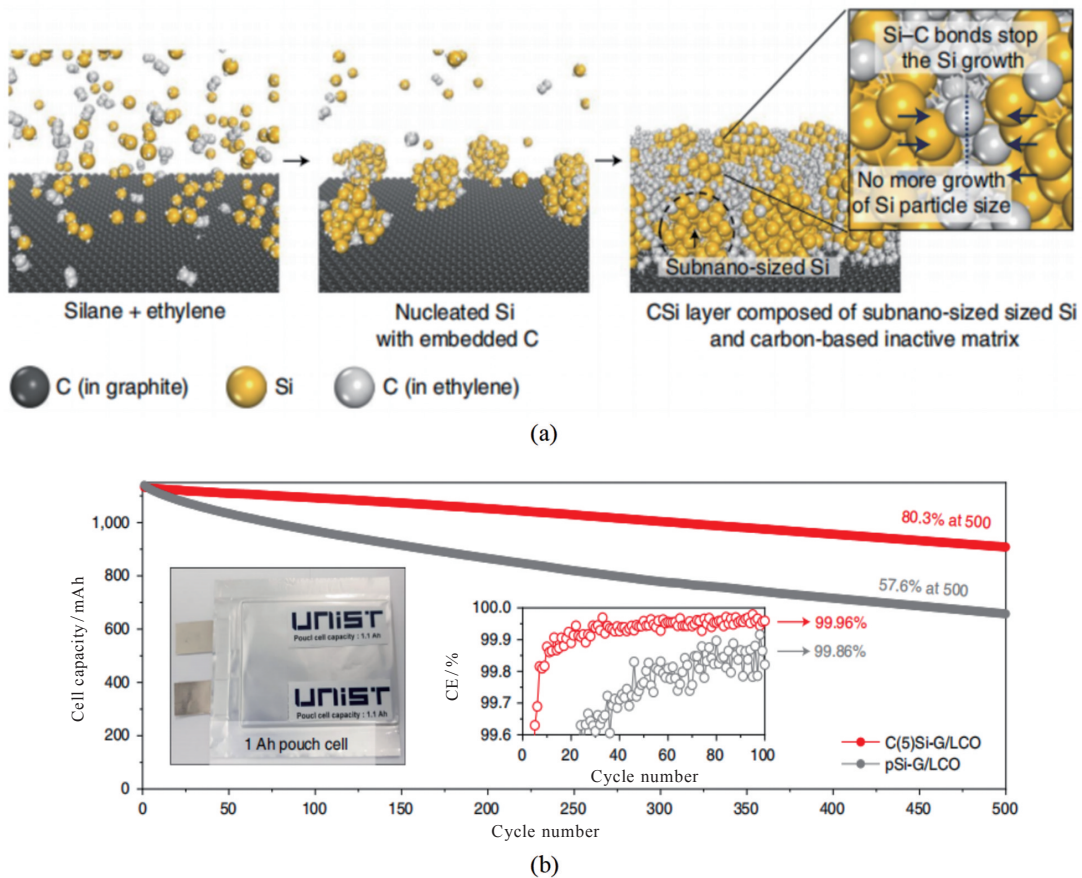


图6 (a)单硅烷的热分解示意图;(b)pSi-G/LCO和C(5)Si-G/LCO在1 C(放电)和0.5 C(充电)下循环时,pSi-G/LCO的放电容量图<sup>[54]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic illustrations of the thermal decomposition of monosilane; (b) Discharging capacity retention of pSi-G/LCO and C(5) Si-G/LCO when cycled at 1 C (discharge) and 0.5 C (charge)<sup>[54]</sup>

以上通过 CVD 法制备硅碳复合负极材料的 4 种结构类型各具优势,但也存在一些问题,如表 2 所示。目前而言,规模化生产硅碳复合负极材料以核壳结构和嵌入式结构为主。通过对材料的纳米化、多孔化以及引入高性能碳质材料(如石墨烯、CNTs 和 CNFs)等手段改性的结构设计,使得锂离子电池的性能得到了提升,但材料的成本居高不下,规模化生产工艺要求也会不断提高。此外,电极的完整性也需要与硅碳复合材料相适应的新型电解质添加剂和聚合物粘合剂,同时硅碳复合材料中锂反应机制有待进一步验证,掌握微观结构中的锂化/脱锂反应,这有利于结构设计的优化以及添加剂和粘合剂的选择。

表 2 硅碳复合负极材料 4 种结构类型比较

Tab. 2 Four structural types comparison of silicon-carbon composite anode materials

结构类型	优势	存在的问题
核壳结构	放电比容量和振实密度高,工业化生产简单	长循环容易导致核壳破碎
蛋黄壳结构	倍率性能好,工艺简单	酸碱蚀刻容易污染环境,体积容量低
多孔结构	循环性能好	工艺复杂,成本较高
嵌入式结构	循环稳定性高,工业化生产较简单	成本较高,振实密度较低

## 2 化学气相沉积法制备硅碳负极材料的应用进展

工信部等四部委发布的《促进汽车动力电池产业发展行动方案》中提出,到 2020 年,新型锂离子动力电池单体比能量超 300 Wh/kg,系统比能量达 260 Wh/kg;到 2025 年,动力电池单体比能量达 500 Wh/kg。新能源汽车产业发展其动力电池是关键,但目前其产品性能、质量和成本仍难以满足新能源汽车推广普及的要求<sup>[56]</sup>。对于负极材料而言,传统的石墨单体比能量不可能达到这一目标,因此硅碳材料应用是必然出路。随着国内外锂电池公司对硅碳负极材料的布局,对 CVD 制备工艺的研发投入越来越多。但目前制备硅碳负极材料的小规模化商业化生产的公司不多,国内公司主要有宁德时代、上海杉杉、深圳贝特瑞、江西紫宸以及湖南星城等公司,国外主要有日本信越、韩国 GS 集团以及美国 Enevate 等公司。国内 CVD 制备工艺落后于国外,实际生产应用 CVD 工艺主要以微米级硅氧化物纳米颗粒团为硅芯基材,在硅芯表面 CVD 气相沉积包覆一层碳作为硅芯膨胀缓冲层,在缓冲层外面二次包覆等离子材料形成硅芯复合颗粒,复合颗粒再勾兑碳均匀混合,形成硅碳负极材料,但商业化电池性能不尽如人意。研究者也已经不满足单一的 CVD 法包覆沉积,通常会结合两种或两种以上的方法来制备硅/碳复合材料<sup>[39,46,57-61]</sup>。国内某公司通过结合等离子体处理和化学气相沉积两种方法研产等离子增强型化学气相沉积工艺(PECVD)装备<sup>[62]</sup>。采用半导体超纯硅烷气体,实现了在石墨颗粒载体表面 PECVD 沉积纳米硅生产工艺,最大限度地将纳米硅均匀分布在石墨颗粒中,实现了硅包覆层的纳米化,硅元素膨胀系数不到 30%,大幅提高了材料性能<sup>[63]</sup>。

硅碳材料应用整体受限于成本高、材料实际应用的电池长循环性能竞争力较低以及有待研发成熟的配套工业设备等原因,导致硅碳负极产业化进展不及预期。但 2021 年以来,特斯拉、宁德时代等大型新能源企业相继开始量产使用硅碳负极的动力电池产品。硅碳负极材料商业化产品的量产随着工业化应用的不断进展也将不断提速。

## 3 结语

运用化学气相沉积法进行合理的结构设计大大改善了硅基材料体积变化的问题,并且得到

稳定的循环性能和高容量保持率,很多研究硅碳复合负极材料中碳壳或是嵌入的碳质材料大部分通过对材料的纳米化和多孔化、不同制备工艺结合进行结构设计以及引入高性能碳质材料(如石墨烯、CNTs和CNFs)等手段来提升硅碳复合负极材料的循环寿命和电化学性能。但纳米化和多孔化的结构设计带来的比表面积大和孔隙率高导致振实密度低,进而CVD法制备的硅碳复合负极材料比容量相对较低,限制了整个电池的能量密度,而且高性能碳质材料成本高且难以大规模生产。另外,在追求高容量、生产工艺简单、高效、成本低以及适合规模化应用的同时,单一的CVD法无法满足要求,需要CVD法与其他工艺相结合以及新型工艺设备的研发来平衡商业化要求,才能有利于进一步商业化生产应用。

尽管如此,目前对于硅碳复合负极材料大规模商业化应用于锂电池仍有不少问题:①硅碳复合材料中锂反应机制,尤其是不同微观结构中的锂化/脱锂反应,尚未得到充分验证;②与硅碳复合材料相适应的新型电解质添加剂和聚合物粘合剂未充分开发,可进一步保证电极的完整性;③国内相关生产技术受制于国外,产品缺乏市场竞争力。这些问题有待进一步研究。

### 参考文献(References)

- [1] STADIE N P, WANG S, KRAVCHYK K V, et al. Zeolite templated carbon as an ordered microporous electrode for aluminum batteries [J]. *ACS Nano*, 2017(2):1911–1919.
- [2] THACKERAY M M, WOLVERTON C, ISAACS E D, et al. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium—ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7):7854–7863.
- [3] SAKABE J, OHTA N, OHNISHI T, et al. Porous amorphous silicon film anodes for high—capacity and stable all—solid—state lithium batteries [J]. *Communications Chemistry*, 2018(1):1–9.
- [4] WANG C, WEN J, LUO F, et al. Anisotropic expansion and size—dependent fracture of silicon nanotubes during lithiation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7:15113–15122.
- [5] YANG L, CHEN H S, JIANG H Q, et al. Failure mechanisms of 2D silicon film anodes: in situ observations and simulations on crack evolution [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(32):3997–4000.
- [6] LI X, COLCLASURE A, FINEGAN D, et al. Degradation mechanisms of high capacity 18650 cells containing Si—graphite anode and nickel—rich NMC cathode [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297:1109–1120.
- [7] HE Y, PIPER D M, GU M, et al. In situ transmission electron microscopy probing of native oxide and artificial layers on silicon nanoparticles for lithium ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2014, 8:11816–11823.
- [8] YU W J, LIU C, HOU P X, et al. Lithiation of silicon nanoparticles confined in carbon nanotubes [J]. *ACS Nano*, 2015, 9:5063–5071.
- [9] ZHU B, LIU G L, LV G X, et al. Minimized lithium trapping by isovalent isomorphism for high initial Coulombic efficiency of silicon anodes [J]. *Science Advances*, 2019, 5(11):eaax0651.
- [10] LUO F, LIU B, ZHENG J, et al. Review—nano—silicon/carbon composite anode materials towards practical application for next generation Li—ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14):A2509–A2528.
- [11] CABELLO M, GUCCIARDI E, HERRÁN A, et al. Towards a high—power Si@graphite anode for lithium ion batteries through a wet ball milling process [J]. *Molecules*, 2020, 25(11):2494.
- [12] 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.
- [13] TAO H C, XIONG L Y, ZHU S C, et al. Porous Si/C/reduced graphene oxide microspheres by spray drying as anode for Li—ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 797:16–22.

- [14] ZHANG J, CHEN Y, CHEN X, et al. Preparation of graphene-like carbon attached porous silicon anode by magnesiothermic and nickel-catalyzed reduction reactions [J]. *Ionics*, 2020, 26(11):5941–5950.
- [15] WAN W, MAI Y, GUO D, et al. A novel sol-gel process to encapsulate micron silicon with a uniformly Ni-doped graphite carbon layer by coupling for use in lithium ion batteries [J]. *Synthetic Metals*, 2021, 274(1):116717.
- [16] XU Y H, YIN G P, MA Y L, et al. Nanosized core/shell silicon@carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(16):3216–3220.
- [17] ZHANG T, FU L. Controllable chemical vapor deposition growth of two-dimensional heterostructures [J]. *Chem*, 2018, 4(4):671–689.
- [18] 蒋运才, 曹昌蝶, 刘岚君, 等. 化学气相沉积法制备二维材料研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49(11):59–62.
- [19] LIU X, CAO L, GUO Z, et al. A review of perovskite photovoltaic materials' synthesis and applications via chemical vapor deposition method [J]. *Materials*, 2019, 12(20):3304.
- [20] VERNARDOU D. Special issue: advances in chemical vapor deposition [J]. *Materials*, 2020, 13(18):4167.
- [21] WILSON A M, DAHN J R. Lithium insertion in carbons containing nanodispersed silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142:325–332.
- [22] 刘显刚, 安建成, 孙佳佳, 等. 化学气相沉积法制备 SiC 纳米线的研究进展 [J]. *材料导报*, 2021, 35(11):11078–11083.
- [23] 刘荣正, 赵健, 刘马林, 等. 基于流化床化学气相沉积的碳化硅材料制备、性能及其在核领域的应用 [J]. *硅酸盐学报*, 2020(3):381–390.
- [24] LIU B, HUANG P, XIE Z, et al. Large-scale production of a silicon nanowire/graphite composites anode via the cvd method for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35:2758–2765.
- [25] SUK J H, HONG S C, JANG G S, et al. Two-step deposition of silicon oxide films using the gas phase generation of nanoparticles in the chemical vapor deposition process [J]. *Coatings*, 2021, 11(3):365.
- [26] HAN J, TANG X, GE S, et al. Si/C particles on graphene sheet as stable anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 80(21):259–265.
- [27] 汤刚, 杨乐之, 涂飞跃, 等. CVD 流化沉积装置及硅碳负极材料的制备方法: CN113957417A [P]. 2022-01-21.
- [28] JIN H C, SUN Q, WANG J T, et al. Preparation and electrochemical properties of novel silicon-carbon composite anode materials with a core-shell structure [J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(2):390–400.
- [29] SONG S, ZHU M, XIONG Y, et al. Mechanical failure mechanism of silicon-based composite anodes under overdischarging conditions based on finite element analysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13:34157–34167.
- [30] LI X, COLCLASURE A, FINEGAN D, et al. Degradation mechanisms of high capacity 18650 cells containing Si-graphite anode and nickel-rich NMC cathode [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297:1109–1120.
- [31] TAO H C, YANG X L, ZHANG L L, et al. Double-walled core-shell structured Si@SiO<sub>2</sub>@C nanocomposite as anode for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2014, 20(11):1547–1552.
- [32] WU H, CHAN G, CHOI J W, et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(5):310–315.
- [33] XIE J, TONG L, SU L, et al. Core-shell yolk-shell Si@C@Void@C nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342(28):529–536.

- [34] YAN Z, LIU J, LIN Y, et al. Metal-organic frameworks-derived CoMOF-D@Si@C core-shell structure for high-performance lithium-ion battery anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2021;138814.
- [35] YIN A, YANG L, ZHUANG Z, et al. A novel silicon graphite composite material with core-shell structure as an anode for lithium ion batteries [J]. *Energy Storage*, 2020, 2(4): 132.
- [36] 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.
- [37] ZHANG L, GUO H, RAJAGOPALAN R, et al. One-step synthesis of a silicon/hematite@carbon hybrid nanosheet/silicon sandwich-like composite as an anode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 4056-4061.
- [38] ZHANG L, RAJAGOPALAN R, GUO H, et al. A green and facile way to prepare granadilla-like silicon-based anode materials for Li-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26:440-446.
- [39] MA Y, TANG H, ZHANG Y, et al. Facile synthesis of Si-C nanocomposites with yolk-shell structure as an anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 704:599-606.
- [40] SOHN M, KIM D S, PARK H I, et al. Porous silicon-carbon composite materials engineered by simultaneous alkaline etching for high-capacity lithium storage anodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 196:197-205.
- [41] GUO S, HU X, HOU Y, et al. Tunable synthesis of yolk-shell porous-silicon@carbon for optimizing Si/C-based anode of lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9:42084-42092.
- [42] WANG M S, FAN L Z, HUANG M, et al. Conversion of diatomite to porous Si/C composites as promising anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 219:29-35.
- [43] LIU Y, GUO X, LI J F, et al. Improving coulombic efficiency by confinement of solid electrolyte interphase film in pores of silicon/carbon composite [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(45):14075-14079.
- [44] SU J, ZHANG C, CHEN X, et al. Carbon-shell-constrained silicon cluster derived from Al-Si alloy as long-cycling life lithium ion batteries anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 381:66-71.
- [45] HUANG Y, LUO J, PENG J, et al. Porous silicon-graphene-carbon composite as high performance anode material for lithium ion batteries [J]. *The Journal of Energy Storage*, 2020, 27:101075.
- [46] HAN X, ZHANG Z, CHEN S, et al. Low temperature growth of graphitic carbon on porous silicon for high-capacity lithium energy storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 463:228-245.
- [47] MANAWI Y M, IHSANULLAH, SAMARA A, et al. A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method [J]. *Materials*, 2018, 11(5):822.
- [48] FAN Z J, YAN J, WEI T, et al. Nanographene-constructed carbon nanofibers grown on graphene sheets by chemical vapor deposition: high-performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4):2787-2794.
- [49] CUI S, CHEN S, DENG L. Si nanoparticles encapsulated in CNTs arrays with tubular sandwich structure for high performance Li ion battery [J]. *Ceramics International*, 2019, 46(3):3242-3249.
- [50] LI X, ZHANG M, YUAN S, et al. Research progress of silicon/carbon anode materials for lithium-ion batteries: structure design and synthesis method [J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(21):4289-4302.
- [51] SHI Q, ZHOU J, ULLAH S, et al. A review of recent developments in Si/C composite materials for Li-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34:735-754.
- [52] CHARITOS I, GEORGOUSIS G, KLONOS P A, et al. The synergistic effect on the thermomechanical and electrical properties of carbonaceous hybrid polymer nanocomposites [J]. *Polymer Testing*, 2021, 95:107102.
- [53] ZHANG J Y, YANG G, WANG J A, et al. Graphene and carbon nanotube dual-decorated SiO<sub>x</sub> composite anode material for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(23):19784-19790.
- [54] SUNG J, KIM N, MA J, et al. Subnano-sized silicon anode via crystal growth inhibition mechanism and its

- application in a prototype battery pack [J]. *Nat Energy*, 2021, 6: 1164–1175.
- [55] JIN M Y, GUO K, XIAO X C, et al. Optimum particle size in silicon electrodes dictated by chemomechanical deformation of the SEI [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2010640.
- [56] 王凯荣. 动力电池是新能源汽车产业发展的关键[J]. *中国有色金属*, 2022(9): 44–45.
- [57] KHELIL M, KRAIEM S, KHIROUNI K, et al. Growth of crystalline silicon by a seed layer approach using plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *Physica B Condensed Matter*, 2021, 609: 412817.
- [58] ZHANG W, DUIN A. Atomistic-scale simulations of the graphene growth on a silicon carbide substrate using thermal decomposition and chemical vapor deposition [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(19): 8306–8317.
- [59] LIU Y, HE J, ZHANG N, et al. Advances of microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition in fabrication of carbon nanotubes: a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(22): 12559–12583.
- [60] LIU S, CHENG S, XIE M, et al. A delicately designed functional binder enabling in situ construction of 3D cross-linking robust network for high-performance Si/graphite composite anode [J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 1: 1–10.
- [61] LIN G, WANG H, ZHANG L, et al. Graphene nanowalls conformally coated with amorphous/ nanocrystalline Si as high-performance binder-free nanocomposite anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 437: 226909.
- [62] ROZEL P, RADZIUK D, MIKHAVETS L, et al. Properties of nitrogen/silicon doped vertically oriented graphene produced by ICP CVD roll-to-roll technology [J]. *Coatings*, 2019, 9(1): 60.
- [63] 言伟雄, 袁建陵. 一种锂离子电池硅碳负极材料及其制备工艺和设备: CN112768666A[P]. 2021-05-07.

(责任编辑: 冯 舸)