

鋰離子電池之Si/C複合負極技術發展分析

周宜欣^{1*} 顏溪成²

摘要

近期鋰離子電池(lithium-ion batteries, LIBs)的新穎矽碳複合負極，藉由結合矽的超高容量，以及碳的高機械強度和優異導電特質，矽碳複合負極有機會應用於下一代LIBs。因鋰離子嵌入/脫嵌於矽碳負極內部，產生材料體積膨脹/收縮應力，使負極生成嚴重裂縫進而破碎，影響電子傳遞，造成克電容量減少與增加材料阻抗。此外，破碎的矽材料與電解液反應，導致固體電解液界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)不斷的增生，SEI膜的成長與材料阻抗提高，影響電池循環壽命。本文回顧近期有關Si/C複合負極的創新增強策略，討論主題含電池反應機制、結構設計原理、材料合成方法及形態、與電化學特性，並介紹其他外部影響因子，提升Si/C複合負極與鋰離子電池性能，如預鋰化技術、電解液添加劑與黏著劑，旨在提供完整Si/C複合負極的相關技術資訊，利於理解與設計矽基負極應用於LIBs。

關鍵詞：鋰離子電池，Si/C複合負極，負極結構

1. 前言

近二十年以來，鋰離子電池(lithium-ion batteries, LIBs)已成功佔據可攜式電子商品市場的主導地位，依據經濟部技術處2019/2020產業技術白皮書指出，2017年全球鋰離子電池產值，高達258億美元(經濟部技術處，2019)，LIBs並提供重大貢獻，協助完成進展市售電動車輛(electric vehicles, EVs)之商品規格(Schmuck *et al.*, 2018)，更於2019年獲得諾貝爾化學獎之殊榮(Eshetu & Figgemeier, 2019; Chevrier *et al.*, 2018)。美國能源局車輛技術辦公室(Department of Energy's Vehicle Technologies Office, DOE's VTO)調查2012年商售車輛的鋰離子電池，以鎳、鎂、鐵等化合物，作為正極活性材料，負極材料選用碳或石墨(graphite) (DOE's VTO,

2015)，石墨的理論儲電容量為372 mAh g⁻¹，能量密度僅約100 Wh kg⁻¹，遠低於電動汽車350 Wh kg⁻¹的動能要求(Thackeray *et al.*, 2012)。所幸經研究人員的努力，LIBs技術發展迅速，每年能量密度可提高7~10%，美國能源局認為未來LIBs負極應使用矽(silicon)取代石墨，搭配含鎳、錳、鈷之NMC (Ni, Mn, Co)正極，將可大幅降低LIBs成本，鋰硫電池亦為後續發展趨勢，如圖1所示(DOE's EERE, 2019)。眾所期盼LIBs發展創新電極材料，2023年電池能量密度將可高於330 Wh kg⁻¹(經濟部技術處，2019)，提升電池性能表現，利於銜接未來新型電子商品之規格。

開發新型LIBs負極，如表1所示，LIBs負極已知材料的有關電池表現性質(Wu & Cui, 2012)，其中以矽具最高理論容量(4,200 mAh

¹行政院原子能委員會核能研究所化學工程組 副研究員

²臺灣大學化學工程學系 教授

*通訊作者電話: 03-4711400#5987, E-mail: yschou@iner.gov.tw

收到日期: 2020年06月05日

修正日期: 2020年09月03日

接受日期: 2020年10月12日

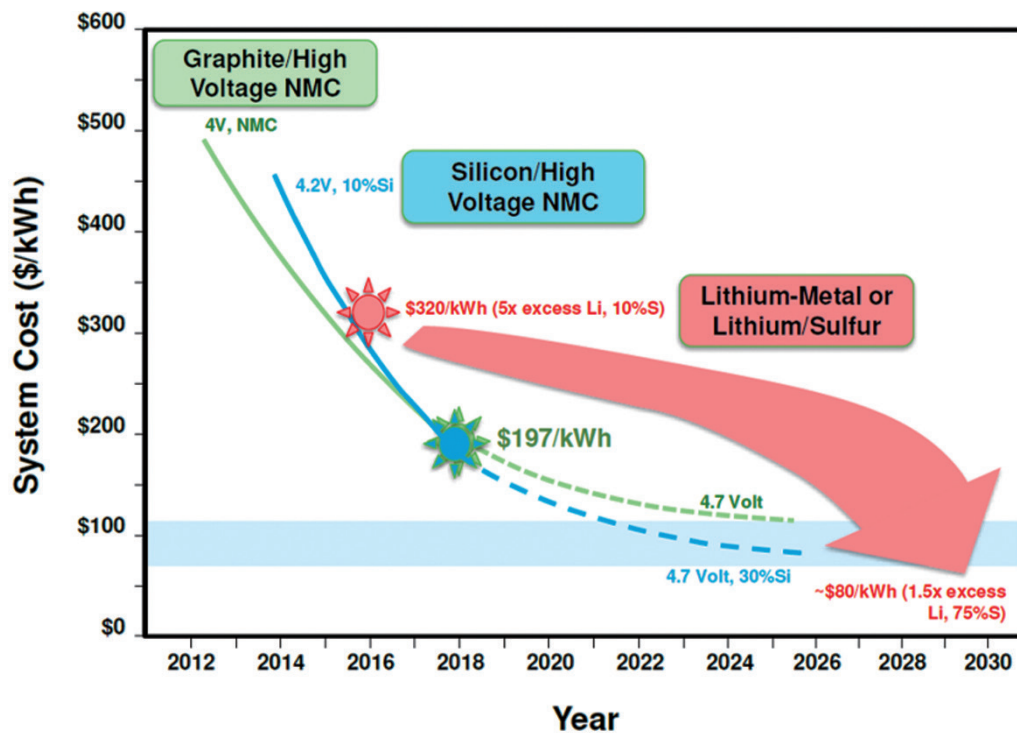


圖1 美國能源局預估鋰離子電池之系統成本與發展時程(DOE's EERE, 2019)

表1 開發新型LIBs負極之常用材料性質(Wu & Cui, 2012)

Materials	Li	C	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Si	Sn	Sb	Al	Mg
Density (g/cm ³)	0.53	2.25	3.5	2.3	7.3	6.7	2.7	1.3
Lithiated phase	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4.4} Si	Li _{4.4} Sn	Li ₃ Sb	LiAl	Li ₃ Mg
Theoretical specific capacity (mAh/g)	3,862	372	175	4,200	994	660	993	3,350
Volume change (%)	100	12	1	420	260	200	96	100
Potential versus Li (V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1

g⁻¹), 此外矽為地殼含量第二豐富的元素, 本國半導體工業已經具備處理矽材的大型基礎設施與經驗, 倘若完成開發高效能LIBs矽基負極材料製程, 將可以快速促成設立工業級製造鏈。

純矽負極相對於Li/Li⁺, 工作電壓為0.4 V, 商用石墨負極電壓僅為0.05 V, 理論容量更為石墨負極的十倍(Li *et al.*, 2018)。鋰離子

在電極中擴散與導電狀況, 強烈影響LIBs的性能, 矽、無定形碳(amorphous carbon)與石墨之擴散係數與導電度(Persson *et al.*, 2010; Pierson, 1993), 彙整於表2, 推定Li⁺於矽之移動速度緩慢, 且導電率僅為0.1~100 S m⁻¹, 將顯著降低LIBs的效能與容量(Liu *et al.*, 2016; Du *et al.*, 2016; Su *et al.*, 2013; Maranchi *et al.*, 2006)。

表2 鋰離子在矽、無定形碳與石墨之擴散係數與導電度(本研究彙整)

	Diffusion coefficient (cm ² s ⁻¹)	Conductivity (S m ⁻¹)
silicon	10 ⁻¹⁴ ~10 ⁻¹³	10 ⁻¹ ~10 ²
amorphous carbon	10 ⁻¹¹	1.25 × 10 ³ ~ 2.00 × 10 ³
graphite (parallel to basal plane)	10 ⁻⁷ ~10 ⁻⁶	2.00 × 10 ⁵ ~ 3.00 × 10 ⁵
graphite (perpendicular to basal plane)	10 ⁻¹²	3.30 × 10 ²

LIBs進行充電時，鋰離子嵌入矽，反應最終形成 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ，體積隨之膨脹至原始矽材料的300~400%，嚴重影響負極的結構完整性(Liu *et al.*, 2009)，此外純矽負極之LIBs，球形矽奈米粒子進行初始鋰化行為時，矽顆粒尚不會產生破裂，經多次充放電循環後，因鋰離子嵌入/脫嵌於矽碳負極內部，產生材料體積膨脹/收縮應力，當矽奈米顆粒直徑大於150 nm，其將先形成表面裂紋，使負極生成嚴重裂縫進而破碎，如圖2所示，破碎的矽材料與電解液反應導致固體電解液界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)不斷的增生，如圖3所示，SEI膜的成長與材料阻抗提高，導致雪崩式劣化LIBs的容量與庫倫效率(coulomb efficiency, CE) (Shang *et al.*, 2018)。

鋰離子電池欲應用高儲能容量的矽基負極，必須突破前述的技術困境。本論文將逐一說明Si/C複合材料的合成模式與電化學性能，

並討論改善LIBs負極效能，及強化LIBs性能的施用方法，目標在負極形成薄而穩定的SEI膜，進而減少LIBs在充放電循環過程，額外消耗的 Li^+ 電解液，增進電池循環穩定性。

2. Si/C複合負極之結構設計

LIBs Si/C複合材料反應區域之結構設計趨勢，大致分為三類：矽包覆碳殼的核-殼結構(core-shell structure)、石榴型矽搭配碳殼的蛋黃-殼結構(yolk-shell structure)、矽微米顆粒披覆碳殼的多孔性結構(porous structure)，力求研究開發新型負極材料，實現新世代LIBs具高附載電荷量、高單位面積電容量與長使用壽命(表3)。

2.1 核-殼結構

高理論容量的矽混合碳原料，碳源如石



圖2 LIBs純矽負極之矽顆粒崩裂機制(本研究繪製)

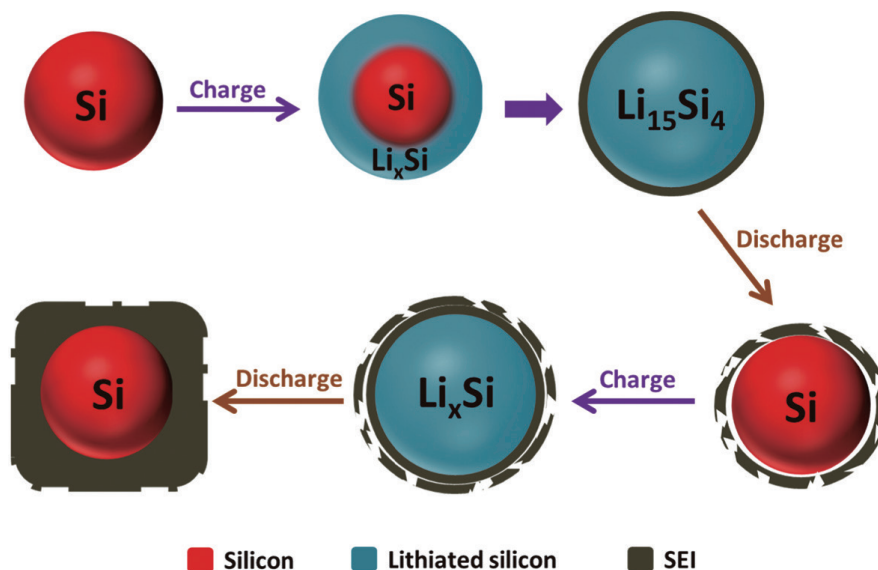


圖3 LIBs充放電反應影響純矽負極之組成與體積變化機制(本研究繪製)

表3 鋰離子電池之Si/C複合負極綜合評析表(本研究彙整)

負極結構	製備方法與材料特性	優點	缺點
核-殼結構	矽與含碳高分子混合，經無氧高溫裂解，矽表面包覆一層碳殼。	製程簡單。	LIBs電容穩定性與庫侖效率較差。
蛋黃-殼結構	矽表面沉積SiO ₂ ，含碳物質混合Si@SiO ₂ ，高溫無氧裂解成表面碳層，以HF除去SiO ₂ ，於材料內部產生空隙，破碎矽核轉成微奈米級矽。	碳層有效防止電解液滲透接觸矽核，避免不可逆副反應。庫侖效率最高，LIBs容量保持率佳。	製程複雜。
多孔性結構	多孔性矽基材混合含碳高分子，經無氧高溫裂解，矽表面形成碳層。	LIBs容量保持率最優。	需製備多孔性矽基材。

墨、蔗糖、瀝青、樹脂、聚乙烯(polyethylene, PE)、聚氧乙烯(polyoxyethylene, PEO)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、氯化聚乙烯(chlorinated polyethylene, CPE)與聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)，經900°C無氧裂解，矽表面覆蓋導電碳殼(Kim *et al.*, 2019)。核-殼結構的Si/C複合材料，可強化負極的機械支撐，且利用碳殼隔離矽與電解液的接觸，減少矽與電解液發生副反應，進而穩定SEI膜(Lee *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2011)。

規格60 nm的矽，混合PVDF燒結，製成核-殼結構矽碳複合材料之負極，搭配LiClO₄/EC + DMC組成LIBs，性能達660 mAh g⁻¹，經50次充放電循環後，容量保持率為75% (Liu *et al.*, 2009)。摻雜其他元素，有利於矽碳材料的結構更穩定，以多巴胺聚合塗覆於矽/石墨，裂解形成矽/石墨@N-doped複合材料，N-doped碳層不僅可以避免電解液直接接觸矽，同時緩衝矽的體積膨脹性(Mu *et al.*, 2018)，促進電子與Li⁺通過電極的輸送速度，提高負極的導電性與電化學性能，該負極的初始容量為741.2 mAh g⁻¹，經100次循環後，容量保持611.3 mAh g⁻¹，容量保持率為82.5% (Zhou *et al.*, 2016)。

2.2 蛋黃-殼結構

以四乙氧基矽烷(tetraethyl orthosilicate,

TEOS)使矽表面覆蓋SiO₂，Si@SiO₂材料混合含碳前驅物(carbon precursor)，進行高溫無氧燒結，在矽表面形成SiO₂層與碳層(Si@SiO₂@C)，用氟氫酸(hydrofluoric acid, HF)侵蝕除去SiO₂，致使顆粒內部的矽核破碎，轉為奈米級形態，並造成空隙，Si@void@C材料製程示意圖，如圖4所示。在矽奈米顆粒和碳殼之間建立空隙，LIBs負極可以快速釋放Li⁺嵌入/脫嵌於矽所致應力，且縮短Li⁺擴散至反應位置之所需距離，一併提高比表面積，使經負極表面傳遞Li⁺的速率增加(Jiang *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018)。此種被稱為蛋黃-殼結構的Si/C複合材料，極大幅度改善負極的電化學性能，連帶解決單層碳殼的Si@C核-殼結構材料，易因矽膨脹產生破碎或坍塌的缺點(Liu *et al.*, 2012)。

測試核-殼結構Si@C材料之負極，雖然具優異的初始容量1,479 mAh g⁻¹，但經50次循環後，迅速衰減至552 mAh g⁻¹。為改善電容保持率，將Si@C核-殼結構材料施用TEOS，使Si@C表面成為Si@C@SiO₂，接續混合含碳高分子，經高溫無氧燒結，形成Si@C@SiO₂@C，最後以HF侵蝕SiO₂引入空隙，製得雙層碳殼Si@C@void@C的Si/C複合材料。Si@C@void@C與Si@void@C之負極初始容量，分別高達1,910與1,132 mAh g⁻¹，經50次循環後，容量保持率為71與66%，如圖5所示

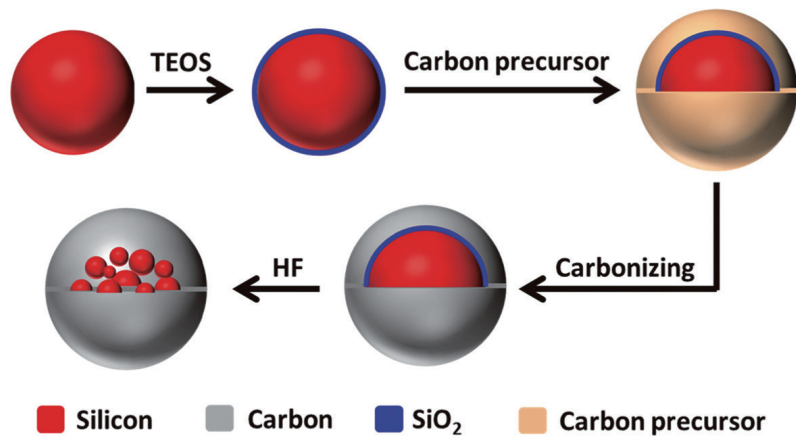
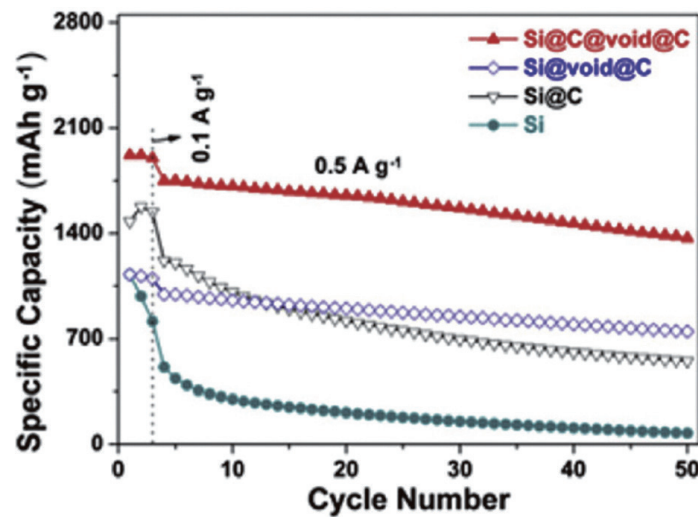


圖4 蛋黃-殼結構Si/C複合材料之製程示意圖(本研究繪製)

圖5 核-殼結構、蛋黃-殼結構的Si/C複合負極與純矽負極之容量(Xie *et al.*, 2017)

(Xie *et al.*, 2017)。此多重空隙結構的Si/C複合負極，因多增加一層碳殼，相較於蛋黃-殼結構(Si@void@C)，達更好的電子傳輸性，降低電荷交換阻抗，有效完整覆蓋矽核，防止電解液滲透而接觸矽核，避免發生不可逆的副反應。

2.3 多孔性結構

以銅基觸媒催化矽微米顆粒與CH₃Cl反應，生成矽烷單體，酸洗去除未反應的金屬化合物與碳沈積，聚合製得多孔性Si/C材料，進一步塗覆高分子碳材，於含氮環境高溫裂解，最後以HF洗滌除去SiO_x，產生更多的界面空間與碳層。此多孔性Si/C複合負極之初始容量為856.5 mAh g⁻¹，經100次循環後，微幅衰退

至732.1 mAh g⁻¹，容量保持率為85.5% (Zhang *et al.*, 2014)。由循環經濟的觀點切入，自低成本、甚至列為廢棄物的矽晶棒(silicon ingot)，操作酸蝕刻、球磨等化工技術，塗覆20 nm碳層於規格200 nm的矽，製備微米級(2~10 μm)的多孔性Si/C複合材料，此種負極容量達815 mAh g⁻¹，經300次循環後，容量保持率為86.8%，平均每個週期僅損失容量0.044% (Tiana *et al.*, 2015)。具快速充電潛力的多孔性Si/C複合負極，初步克服矽在充電狀態的體積大幅膨脹，減少矽因應力接觸而損失，並縮短Li⁺的擴散路徑，提高電池反應性與容量，容量保持率為最優。

3. 負極性能之外部影響因子

在此研討如何運用預鋰化技術、電解液添加劑與黏著劑，強化矽基負極之電化學性能，穩定負極結構與SEI膜，使LIBs的Si/C複合負極，達更出色的容量、能量密度與充放電循環壽命。

3.1 預鋰化技術

在惰性氣體氣氛操作負極的預鋰化程序，提前儲存因生成SEI膜所消耗的 Li^+ ，以對應電極(counter electrode)，運用鋰金屬、 Li_2SO_4 或其他含鋰離子電解液，執行電化學沉積於負極，精確控制預鋰化條件，避免因Si/C複合負極與鋰箔之電位差，導致短路現象而形成SEI膜。此種負極的前處理技術，可以有效提高Si/C複合負極的起始CE，使用經過預鋰化處理的純矽負極，組成 MnO_x/Si 之鋰離子電池，運轉於 20 W kg^{-1} ，具優秀的比能量 349 Wh kg^{-1} ，在高功率 $1,710 \text{ W kg}^{-1}$ 條件下，該電池性能仍保持 138 Wh kg^{-1} (Shen *et al.*, 2018)。核-殼結構的矽碳負極，

初始庫倫效率在65~85%，遠低於商用石墨負極達90~94%，運用預先存儲鋰之預鋰化技術：電化學處理與矽/聚合物/鋰材料結構，分別提高初始CE為94.9與100%。下一代LIBs生產線可以評估開發卷對卷(roll-to-roll)擴展的預電鍍工藝，設計執行負極的預鋰化設備技術(Jin *et al.*, 2017)，如圖6所示。

3.2 電解液添加劑

LIBs的容量與CE大幅降低，部分歸咎於SEI膜的不穩定且增加膜厚，影響電極反應性，藉由電解液添加劑鈍化矽與電解液界面，穩定界面的化學性質，以建立高結構完整性的SEI膜。近十年來，已經研究測試多種有機會適用於LIBs的添加劑，例如：碳酸亞乙烯酯(vinylene carbonate, VC) (Chen *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2006)、丁二酸酐(succinic anhydride) (Li *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2010)與氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate, FEC) (Choi *et al.*, 2006)，其中以VC和FEC最具代表性，公認可以顯著增強矽基負極的CE和容量保持率。

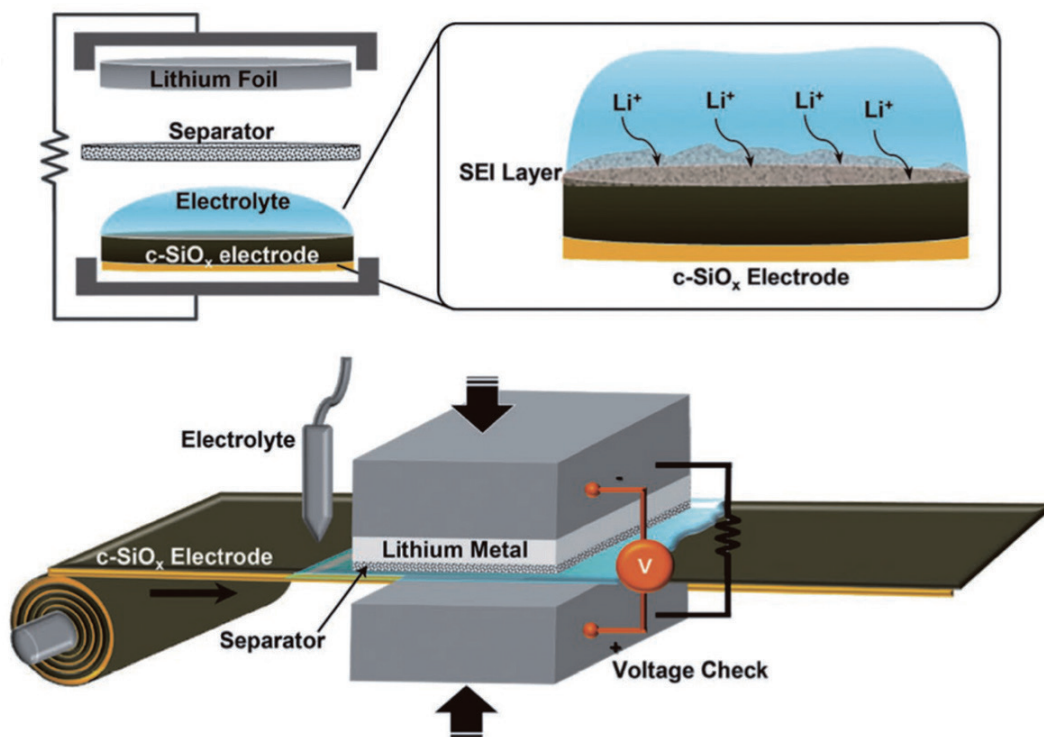


圖6 Si/C複合負極的卷對卷(roll-to-roll)預鋰化電鍍概念與設備(Jin *et al.*, 2017)

奈米級的純矽負極，於電解液含10 wt% FEC，操作85次的充放電循環，庫倫效率的保持率為99%，而於未添加FEC的電解液，保持率僅為70% (Xu *et al.*, 2015)。針對FEC穩定SEI膜的機制，推測FEC先經脫氟轉化為碳酸亞乙烯酯(vinylene carbonate)，再聚合形成聚碳酸酯(polycarbonate)穩定SEI膜(Etacheri *et al.*, 2012)。近期研究發現，FEC的主要還原產物，-CHF-OCO₂型化合物和LiF，構成初始SEI膜均勻覆蓋在矽表面，提升矽的機械強度，防止連續產生不均勻SEI膜，同步避免因LIBs充放電反應，導致負極形成大量裂紋，從而減輕接觸電解液所致持續分解效應(Ree, 2020)。

3.3 黏著劑

黏著劑通常為活性材料與導電添加劑之混合漿料，常用於組合電極成分，並在集電箔形成均勻且穩定的塗層。商業石墨負極之黏著劑，選用聚偏二氟乙烯(poly (vinylidene fluoride), PVDF)，然而PVDF的范德華力(van der Waals force)較弱，無法調適Si/C複合負極之體積變化，現行研發含羧基官能團及其他衍生物的新型黏著劑，研究大致上使用成分為羧甲基纖維素(carboxymethyl cellulose, CMC) (Shao *et al.*, 2014)、聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA) (Magasinski *et al.*, 2010)與藻酸鹽(alginate, Alg) (Zhang *et al.*, 2014)，此物質可以與矽形成氫鍵或共價化學鍵，具有更強的相互作用力與黏合性，以達保持Si/C複合負極的完整性，進而實現LIBs的高循環壽命。

4. 結論與建議

鋰離子電池具有體積輕巧、高能量密度及高工作電壓特性，從智慧型手機、各式家電、電動車輛到儲能電廠，皆能看到LIBs的身影，其亦成為眾所矚目的首選儲能設備，引領期盼下一代LIBs的理想負極，性能達到矽的超高容量與碳材料的高穩定性，Si/C複合材料因而成為近年研發熱點。LIBs經充電反應，矽膨脹現象削弱電容穩定性與庫倫效率。在過去的幾十年中，已證明各種Si/C複合負極結構，可以解決電化學性能的主要挑戰，本文評析Si/C複合負極的體積變化機制、材料結構設計、製備方法與效能改善策略。Si/C複合負極結構設計，將可顯著改善LIBs整體性能，本文評析Si/C複合負極的體積變化機制、材料結構設計、製備方法與效能改善策略。然而，製備Si/C複合材料，連帶提高負極製程的複雜度，未來需關注商業應用於鋰離子電池之問題和最新進展，包括添加矽含量、初始電極單位面積電容量，與C/10操作前50次電池循環之平均庫倫效率，分析比較核-殼、蛋黃-殼與多孔性材料結構之LIBs負極，特性如表4所示，其中核-殼結構雖然製程最為簡易，但是負極內部引入空隙之蛋黃-殼與多孔性結構，有效緩衝矽膨脹效應，顯著提升LIBs電容穩定性。

借助Si/C負極性能之外部影響因子，增強負極之電化學性能。預鋰化技術提前儲備因形成SEI膜所消耗鋰離子，明顯增進LIBs的容量和庫倫效率；電解液添加劑鈍化矽與電解液界面，穩定SEI膜與界面化學性質；黏著劑關鍵提升Si/C複合負極的結構完整性，以及LIBs的充

表4 LIBs負極之矽含量、初始電極單位面積電容量與平均庫倫效率(本研究彙整)

負極材料	矽含量(wt%)	初始電極單位面積電容量(mAh cm ⁻²)	平均庫倫效率(%)
純矽	100	0.12~0.33	5~10
Si/C核-殼	65.5~72.4	0.23~0.64	55~70
Si/C蛋黃-殼	1.4~2.5	2.07~3.22	85~90
Si/C多孔	35.4~66.0	1.51~1.95	90~94

放電穩定性。

誌 謝

本研究計畫承蒙科技部提供研究經費，陳崇憲博士與核研所曹正熙博士之相關技術啟發，謹表誌謝。計畫編號：106-2221-E-002-172-MY2。

參考文獻

經濟部技術處，2019。2019/2020產業技術白皮書，臺灣經濟研究院，臺北。

Chen, L., K. Wang, X. Xie and J. Xie, 2006. Enhanced electrochemical properties of arrayed CNxnanotubes directly grown on Ti-buffered silicon substrates. *Electrochemical and Solid State Lett*, 9, p. A175-A178.

Chen, L., K. Wang, X. Xie and J. Xie, 2007. Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 174, p. 538-543.

Chevrier, V. L., L. Liu, R. Wohl, A. Chandrasoma, J. A. Vega, K. W. Eberman, P. Stegmaier and E. Figgemeier, 2018. Design and testing of prelithiated full cells with high silicon content, *Journal of the Electrochemical Society*, 165, p. A1129-A1136.

Choi, N. S., K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim and S. S. Kim, 2006. Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode, *Journal of Power Sources*, 161, p. 1254-1259.

DOE's EERE (Office of Energy Efficiency & Renewable Energy), 2019. Batteries and electrification R&D, Washington, United States of America.

DOE's VTO (Department of Energy's Vehicle Technologies Office), 2015. Energy Storage, Annual Report, Washington, United States of America.

Du, F. H., K. X. Wang and J. S. Chen, 2016. Strategies to succeed in improving the lithium-ion storage properties of silicon nanomaterials, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, p. 32-50.

Eshetu, G. G. and E. Figgemeier, 2019. Confronting the challenges of next-generation silicon anode-based lithium-ion batteries: role of designer electrolyte additives and polymeric binders, *ChemSusChem*, 12(12), p. 2515-2539.

Etacheri, V., O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching and D. Aurbach, 2012. Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes, *Langmuir*, 28, p. 965-976.

Han, G. B., M. H. Ryou, K. Y. Cho, M. L. Yong and J. K. Park, 2010. Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode, *Journal of Power Sources*, 195, p. 3709-3714.

Jiang, S., B. Hu, R. Sahore, L. Zhang, H. Liu, L. Zhang, W. Lu, B. Zhao and Z. Zhang, 2018. Surface-functionalized silicon nanoparticles as anode material for lithium-ion battery, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(51), p. 44924-44931.

Jin, Y., B. Zhu, Z. Lu, N. Liu and J. Zhu, 2017. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery, *Advanced Energy Materials*, 7, 1700715.

Kim, M. K., W. H. Shin and H. M. Jeong, 2019.

- Protective carbon-coated silicon nanoparticles with graphene buffer layers for high performance anodes in lithium-ion batteries, *Applied Surface Science*, 467-468, p. 926-931.
- Lee, P. K., M. H. Tahmasebi, S. Ran, S. T. Boles and D. Y. W. Yu, 2018. Leveraging titanium to enable silicon anodes in lithium-ion batteries, *Small*, 14, p. 1802051-1802059.
- Li, P., G. Zhao, X. Zheng, X. Xu, C. Yao, W. Sun and S. X. Dou, 2018. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications, *Energy Storage Materials*, 15, p. 422-446.
- Li, Y., G. Xu, Y. Yao, L. Xue, S. Zhang, Y. Lu, O. Toprakci and X. Zhang, 2013. Improvement of cyclability of silicon-containing carbon nanofiber anodes for lithium-ion batteries by employing succinic anhydride as an electrolyte additive, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, p. 1393-1399.
- Liu, L., J. Lyu, T. Li and T. Zhao, 2016. Well-constructed silicon-based materials as high-performance lithium-ion battery anodes, *Nanoscale*, 8, p. 701-722.
- Liu, N., H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang and Y. Cui, 2012. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes, *Nano Letters*, 12, p. 3315-3321.
- Liu, X. H., L. Q. Zhang, L. Zhong, Y. Liu, H. Zheng, J. W. Wang, J. H. Cho, S. A. Dayeh, S. T. Picraux, J. P. Sullivan, S. X. Mao, Z. Z. Ye and J. Y. Huang, 2011. Ultrafast electrochemical lithiation of individual Si nanowire anodes, *Nano Letter*, 11, p. 2251-2258.
- Liu, Y., L. Qin, F. Liu, Y. Fan, J. Ruan and S. Zhang, 2018. Interpenetrated 3D porous silicon as high stable anode material for Li-ion battery, *Journal of Power Sources*, 406 p. 167-175.
- Liu, Y., Z. Y. Wen, X. Y. Wang, A. Hirano, N. Imanishi and Y. Takeda, 2009. Electrochemical behaviors of Si/C composite synthesized from F-containing precursors, *Journal of Power Sources*, 189, p. 733-737.
- Magasinski, A., B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov and G. Yushin, 2010. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2, 11, p. 3004-3010.
- Maranchi, J. P., A. F. Hepp, A. G. Evans, N. T. Nuhfer and P. N. Kumta, 2006. Interfacial Properties of the a-Si/Cu: active-inactive thin-film anode system for lithium-ion batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, p. A1246-A1253.
- Mu, T., P. Zuo, S. Lou, Q. Pan, Q. Li, C. Du, Y. Gao, X. Cheng, Y. Ma and G. Yin, 2018. A two dimensional nitrogen-rich carbon/silicon composite as high performance anode material for lithium ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, 341, p. 37-46.
- Persson, K., V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki and G. Ceder, 2010. Lithium diffusion in graphitic carbon, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(8), p. 1176-1180.
- Pierson, H. O., 1993. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications, William Andrew, New York, United States of America.
- Ree, T., 2020. Electrolyte additives for improved lithium-ion battery performance and overcharge protection, *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, p.22-30.

- Schmuck, R., R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke and M. Winter, 2018. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries, *Nature Energy*, 3, p. 267-278.
- Shang, H., Z. Zuo, L. Yu, F. Wang, F. He and Y. Li, 2018. Low-temperature growth of all-carbon graphdiyne on a silicon anode for high-performance lithium-ion batteries, *Advanced Materials*, 30(27), p.1801459.
- Shao, D., H. Zhong and L. Zhang, 2014. Water-soluble conductive composite binder containing PEDOT:PSS as conduction promoting agent for Si anode of lithium-ion batteries, *ChemElectroChem*, 1, p. 1679-1687.
- Shen, X., Z. Tian, R. Fan, L. Shao, D. Zhang, G. Cao, L. Kou and Y. Bai, 2018. Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery, *Journal of Energy Chemistry*, 27, p. 1067-1090.
- Su, X., Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B. W. Sheldon and J. Wu, 2013. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: A review, *Advanced Energy Materials*, 4, p. 375-379.
- Thackeray, M. M., C. Wolverton and E. D. Isaacs, 2012. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 5, p. 7854-7863.
- Tiana, H., X. Tana, F. Xina, C. Wang and W. Han, 2015. Micro-sized nano-porous Si/C anodes for lithium ion batteries, *Nano Energy*, 11, p. 490-499.
- Wu, H. and Y. Cui, 2012. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today*, 7, p. 414-429.
- Xie, J., L. Tong, L. Su, Y. Xu, L. Wang and Y. Wang, 2017. Core-shell yolk-shell Si@C@Void@C nanohybrids as advanced lithium ion battery anodes with good electronic conductivity and corrosion resistance, *Journal of Power Sources*, 342, p. 529-536.
- Xu, C., F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors and K. Edström, 2015. Improved performance of the silicon anode for Li-ion batteries: understanding the surface modification mechanism of fluoroethylene carbonate as an effective electrolyte additive and torbjörn gustafsson, *Chemistry of Materials*, 27, p. 2591-2599.
- Zhang, L., L. Zhang, L. Chai, P. Xue, W. Hao and H. Zheng, 2014. A coordinatively cross-linked polymeric network as a functional binder for high-performance silicon submicro-particle anodes in lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 44, p. 19036-19045.
- Zhang, Z., Y. Wang, W. Ren, Q. Tan, Y. Chen, H. Li, Z. Zhong and F. Su, 2014. Scalable synthesis of interconnected porous silicon/carbon composites by the rochow reaction as high-performance anodes of lithium ion batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, p. 5165-5169.
- Zhou, R., H. Guo, Y. Yang, Z. Wang, X. Li and Y. Zhou, 2016. N-doped carbon layer derived from polydopamine to improve the electrochemical performance of spray-dried Si/graphite composite anode material for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 689, p. 130-137.

Recent Progress in the Development of Silicon/Carbon Composite Anode for Lithium Ion Batteries

Yi-Sin Chou^{1*} Shi-Chern Yen²

ABSTRACT

The recent trend in lithium ion batteries (LIBs) has progressively developed to apply the novel silicon/carbon composite anode, which combines high lithiation capacity of silicon and excellent mechanical and conductive properties of carbon. The silicon/carbon composite anode enables the most promising applications for next generation LIBs. Because lithium ions are inserted/de intercalated inside the silicon carbon negative electrode, the volume expansion/shrinkage stress is generated, causing serious cracks in the negative electrode, and thus affecting the electron transfer, and finally reducing the specific capacity and increasing the impedance. Moreover, the cracked silicon materials react with the electrolyte to cause solid electrolyte interphase (SEI) to continuously proliferate. The SEI growth and resistance increase affect the battery cycle life. This article reviews the recent innovative technologies about performance enhancement of the Si/C composite anodes. There are many discussion topics, including the battery reaction mechanisms, structural design principles, material synthesis methods, morphological and electrochemical characteristics of Si/C composite anodes. The other factors about the improvement of capability of Si/C composite anodes and lithium ion batteries, such as prelithiation treatment, electrolyte additives and polymeric binders, are also discussed here. The relevant technical information of Si/C composite anodes is aimed to help understanding and designing of silicon based anodes in LIBs.

Keywords: Lithium Ion Batteries, Silicon/Carbon Composite Anodes, Anode Structures.

¹Associate Researcher, Chemical Engineering Division, Institute of Nuclear Energy Research.

²Professor, Department of Chemical Engineering, National Taiwan University.

* Corresponding Author, Phone: +886-3-4711400#5987, E-mail: yschou@iner.gov.tw

Received Date: June 5, 2020

Revised Date: September 3, 2020

Accepted Date: October 12, 2020