

# 新型硅碳负极材料在轨道交通车辆软包电池中的性能分析及应用展望\*

石磊 高阳 王健 向蔚然 金圣杰 韩铎 王斯琦

(中车长春轨道客车股份有限公司国家轨道客车工程研究中心, 130062, 长春)

**摘要** [目的] 含硅元素的负极材料在城市轨道交通车辆软包电池中的大规模应用面临诸多挑战, 其主要问题是因硅元素体积膨胀导致其电性能失效。为解决此问题, 需要对新型硅碳负极材料在软包电池中的性能进行更为深入的研究。

[方法] 对比了含普通硅碳材料的 Ah 级软包电池 (以下简称“N1 电池”)、具有镶嵌型结构硅碳材料的 Ah 级软包电池 (以下简称“N2 电池”) 的循环衰减特性。对这 2 种电池进行循环性能测试。拆解循环后的电池, 对电池的负极材料进行测试, 并分析了测试结果, 以期从全电池层面验证硅负极结构的优化效果。[结果及结论] N1 电池失效原因主要为负极中硅元素体积膨胀过大, 引起活性物质脱落和电极断裂等问题, 进而导致电池失去电接触。N2 电池因纳米级别的硅均匀分散在碳基材料中并被碳元素包裹, 在电池循环过程中, 硅元素体积膨胀得到了很好的限制, 使负极在整个电池循环过程中保持了结构完整性。N2 电池的循环性能较 N1 电池更优。富锂-硅碳体系电池中镶嵌型结构硅碳材料具有良好的应用前景。

**关键词** 轨道交通车辆; 软包电池; 硅碳复合材料; 电性能失效

中图分类号 TM911.15:U270.38<sup>†</sup>1

DOI:10.16037/j.1007-869x.2025.02.022

## Performance Analysis and Application Prospects of New Silicon-Carbon Anode Materials in Rail Transit Vehicle Soft-pack Batteries

SHI Lei, GAO Yang, WANG Jian, XIANG Weiran, JIN Shengjie, HAN Duo, WANG Siqi

(National Engineering Research Center of Railway Vehicles, CRRC Changchun Railway Vehicles Co., Ltd., 130062, Changchun, China)

**Abstract** [Objective] The large-scale application of silicon-containing anode materials in soft-pack battery for urban rail transit vehicles faces many challenges, primarily the failure of electrical performance due to the volume expansion of silicon. To address this issue, a more in-depth studies on the perfor-

mance of new silicon-carbon anode materials in soft-pack battery is necessary. [Method] A comparative analysis is conducted between Ah-level soft-pack batteries containing standard silicon-carbon materials ('N1 batteries') and those using silicon-carbon materials with an embedded structure ('N2 batteries') regarding their cycle decay characteristics. Cycle performance tests are carried out on these two types of batteries, and post-cycle analysis is conducted on the disassembled batteries. The anode materials are tested and the results are analyzed to verify the optimization effects of the silicon anode structure at the full battery level. [Result & Conclusion] The main cause of failure in N1 batteries is excessive volume expansion of silicon in the anode, leading to the detachment of active materials and electrode breakage, ultimately resulting in the loss of electrical contact. In N2 batteries, the nanoscale silicon is uniformly dispersed within the carbon-based materials and encapsulated by carbon, effectively limiting the volume expansion of silicon during the battery cycle and maintaining structural integrity of the anode throughout the entire cycle process. The cycle performance of N2 batteries is superior to that of N1 batteries. Embedded structure silicon-carbon materials in lithium-rich silicon-carbon system batteries show promising application prospects.

**Key words** rail transit vehicle; soft-pack battery; silicon-carbon composite material; electrical performance failure

锂离子电池具有高能量密度、高工作电压、长循环寿命、无污染等特点, 被广泛应用于各个领域<sup>[1]</sup>。近年来, 轨道交通行业一直致力于提升车辆用软包电池的能量密度, 其中, 硅在室温下最高嵌锂态  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  的理论质量比荷电容量为 3.58 Ah/g, 是关注度最高的负极材料。然而, 含硅元素的负极材料 (以下简称“硅负极材料”) 在电池中大规模应用时面临诸多挑战, 如硅嵌锂形成  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  时的体积

\* 国家重点研发计划项目 (2023YFB4301600)

膨胀度高达 280%,进而产生充放电(脱嵌锂)过程中可能发生硅颗粒破碎、硅与集流体失去接触、硅表面的 SEI 膜(固体电解质界面膜)反复生成、硅与电解液接触不断消耗锂离子并产生副反应等问题<sup>[2]</sup>,最终导致电池的荷电容量持续衰减,循环性能很差。碳与纳米硅复合后可以在一定程度上缓解硅材料体积变化的问题,且碳材料导电性能良好,可以提供导电网络<sup>[3]</sup>,当碳材料包覆在硅颗粒表面时能有效阻止硅与电解液接触,从而减少硅与电解液的副反应。

无定型碳大多由聚合物高温热解得到,其结构类型较多,且脱嵌锂过程较为复杂,目前普遍认可的储锂机理是微孔机理。硅碳复合材料核壳型结构一般由硅核和碳壳组成,有学者在此基础上开发了镶嵌型结构<sup>[4-5]</sup>。镶嵌型结构能大幅降低比表面积,提高振实密度。锂离子电池的失效主要分为电性能失效和安全性能失效两种,电性能失效的根本原因是材料失效<sup>[6-7]</sup>。镶嵌型结构的硅碳复合材料在结构上具有明显的优势,本文以富锂-硅碳体系电池为研究对象,将由普通硅碳材料、具有镶嵌型结构硅碳材料制备得到的 Ah 级软包电池进行对比,分析 2 种材料电池的循环衰减规律,并对电池进行拆解测试分析,以期从全电池层面验证硅负极结构的优化效果。

## 1 富锂-硅碳体系电池制备及测试

### 1.1 软包电池制备

将充分干燥后的正、负极活性物质同导电剂、粘结剂按照一定比例混合,加入适量的溶剂搅拌均匀,形成浆料。将所得浆料涂在相应的集流体上,经过干燥、分切等工序制成电极。将制成的正、负极与隔膜卷绕成电芯,注入电解液后上架静置化成,得到成品电池。

2 种电池的正极均使用同款富锂材料,负极分别使用普通的硅碳材料(以下简称为“N1”)和具有镶嵌型结构的硅碳材料(以下简称为“N2”)。电池的设计荷电容量为 2 Ah。

### 1.2 软包电池性能测试

#### 1.2.1 循环性能测试

循环性能参数是反映电池使用寿命的指标,本试验的电池采用恒流-恒压充电、恒流放电方式进行测试。软包电池以 0.3C( $C$  为充电倍率,1.0C 表示电池可以在 1 h 内充满或放完其额定容量电流)恒

流充电至 4.6 V 后转恒压充电,直至电流为 0.1C,停止充电。将电池静置 30 min 后以 0.3C 或 1.0C 放电至 2.0 V,再将电池静置 30 min。2 种电池在 0.3C/0.3C(以 0.3C 充电,再以 0.3C 放电)电流下循环 3 圈(循环 1 圈指充电 1 次再放电 1 次)进行标定,然后在 0.3C/1.0C(以 0.3C 充电,再以 1.0C 放电)电流下循环,待电池荷电容量衰减至 75% ~ 80% 时,将其在安全状态(即荷电容量为 50%)下停止循环。

#### 1.2.2 拆解极片物化性能测试

该测试主要包括以下内容:

1) 观察电芯各部分外观状态的变化情况。

2) 负极厚度变化:使用千分尺或扫描电镜观察电极断面,表征负极厚度变化。

3) 电极、活性物质颗粒微观形貌变化:使用扫描电镜观察循环后电极或颗粒的微观形貌,判断是否有电极结构被破坏、颗粒结构被破坏、集流体被腐蚀、隔膜空隙堵塞等情况。

4) 电极表面成分分析:使用扫描电子显微设备附带的 X 射线能量色散谱,在微观层面对负极表面的成分进行分析。

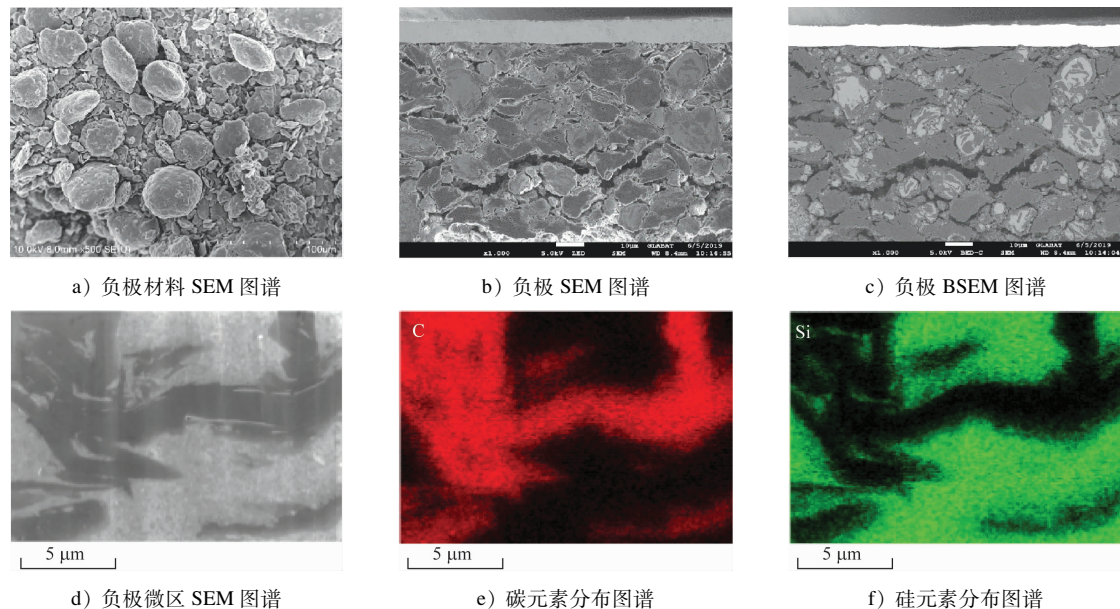
5) 电化学性能测试:进一步处理拆解后的极片,将极片装配成扣式电池并对该电池进行充放电,测试电极剩余荷电容量,推断电池衰减原因。

## 2 软包电池性能分析

本文分别选用了 2 种材料(N1、N2)作为负极,制备 Ah 级软包电池。这 2 种材料制成的电池分别命名为 N1 电池、N2 电池。用扫描电子显微镜对 N2 电池的材料及电极进行测试,其微观形貌如图 1 所示。由图 1 a)可知,该硅碳材料主要包括粒径约 10 ~ 30  $\mu\text{m}$  的类球形颗粒,以及一些较规则的块状颗粒。由图 1 b)、图 1 c)可知,N2 电池电极的活性材料由 2 种物质组成。由图 1 d)、图 1 e)和图 1 f)可知,明场像部分主要含硅元素,暗场像部分主要含碳元素。由此可推测,N2 电池负极的活性物质主要由石墨和硅碳材料构成,二者构成了镶嵌型结构。

测试时,为了获取更加准确的测试结果,将 N1 电池、N2 电池各分为 3 组,其编号分别为 N1-1、N1-2、N1-3,以及 N2-1、N2-2、N2-3。分别对这 6 组电池进行测试。6 组电池均在 0.3C/0.3C 电流下进行标定,然后在 0.3C/1.0C 电流下进行循环,电池荷电容量衰减至 75% ~ 80% 时,将电池在安全状态下停

止循环。6 组软包电池的电性能数据测试结果如表 1 所示。



注:SEM—扫描电子显微镜;BSEM—背散射电子显微镜;5 μm—色谱柱填料颗粒直径。

图 1 N2 电池材料、电极的微观形貌

Fig. 1 Microscopic morphology of N2 battery materials and electrodes

表 1 6 组软包电池的电性能数据测试结果

Tab. 1 Test results of electrical performance data for six soft-pack batteries

电池编号	0.3C/0.3C 电流下不同循环 圈数的电池荷电容量/(Ah)			0.3C/1.0C 电流下的电池 荷电容量/(Ah)	荷电容量从 100% 降至 75%~80% 时的 循环圈数/圈	荷电容量从 100% 降至 75%~80% 时实测 电池容量/(Ah)
	循环 1 圈	循环 2 圈	循环 3 圈			
N1-1	2.250 0	2.250 0	2.210 0	1.980 0	83	1.572 3
N1-2	2.260 0	2.250 0	2.220 0	1.970 0	73	1.574 6
N1-3	2.240 0	2.230 0	2.190 0	1.960 0	72	1.563 9
N2-1	2.080 0	2.080 0	2.040 0	1.840 0	150	1.431 1
N2-2	2.120 0	2.110 0	2.060 0	1.890 0	165	1.515 6
N2-3	2.070 0	2.070 0	2.040 0	1.860 0	166	1.488 4

进一步选取 N1-1 电池、N2-3 电池,分别测试这 2 种电池循环前后的尺寸、内阻及开路电压,测试结果如表 2 所示。

图 2 为 N1 电池、N2 电池 2 种电池在循环过程中的循环曲线、充放电曲线及电压-荷电容量微分曲线。其中:N1 电池、N2 电池循环圈数-荷电容量曲线如图 2 a) 所示;计算 N1 电池、N2 电池的荷电容量保持率,得到的循环圈数-荷电容量保持率曲线如图 2 b) 所示;N1 电池 0.3C/1.0C 循环下的第 1 圈、第 50 圈、第 100 圈完成时的充放电曲线如图 2 c) 所示;将恒流充放电过程的电压  $V$ -荷电容量  $Q$  曲线做微分处理,以  $dQ/dV$  值作为纵轴,以电压  $V$  作为横

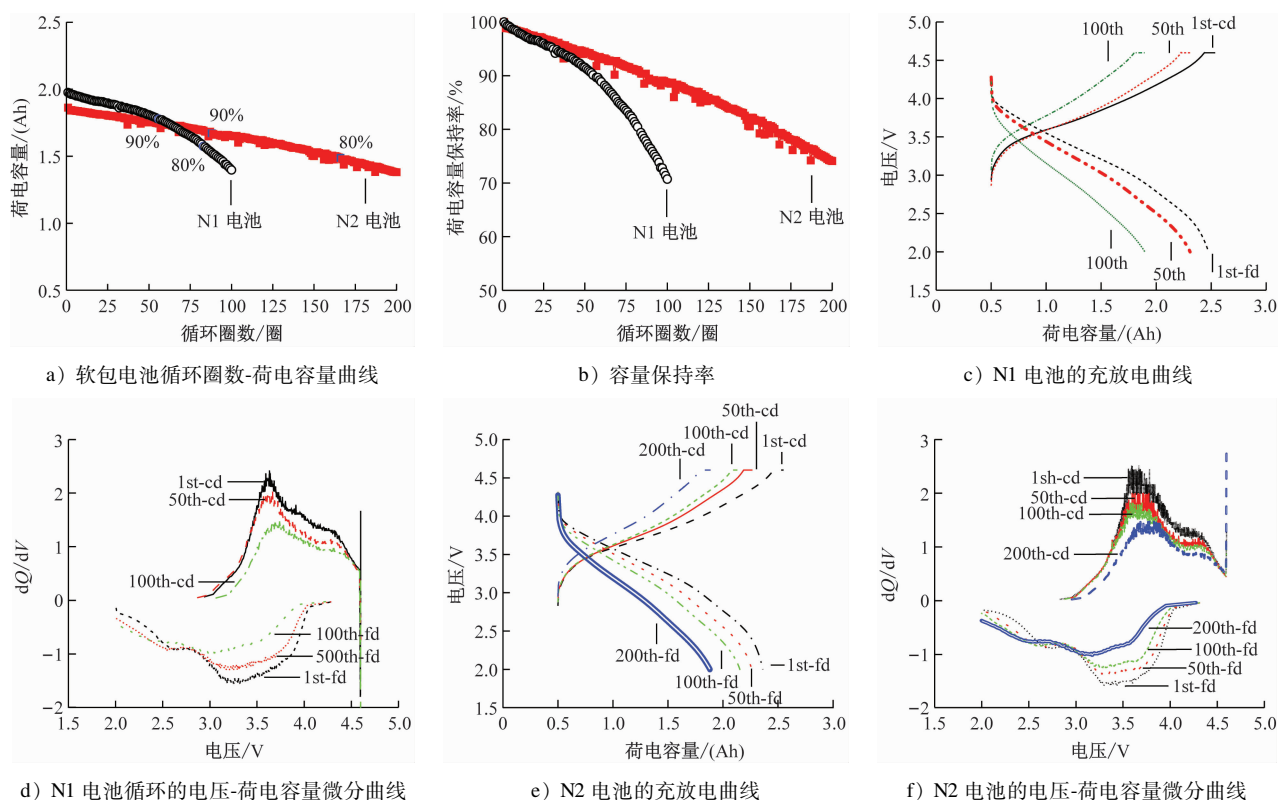
表 2 N1-1 电池、N2-3 电池循环前后的尺寸、内阻及开路电压对比

Tab. 2 Comparison of dimensions, internal resistance, and open circuit voltage of N1-1 Battery and N2-3 Battery before and after cycling

电池编号	测试阶段	长度/ mm	宽度/ mm	高度/ mm	内阻/ $\Omega$	开路电压/ V
N1-1	循环前	4.07	4.09	3.96	36.65	3.739 3
	循环后	4.35	4.38	4.24	62.30	3.671 1
N2-3	循环前	3.98	4.02	3.91	39.89	3.725 7
	循环后	4.02	4.06	3.95	46.03	3.697 7

轴,可以获得与电压-荷电容量曲线相似的电压-荷





注: 1st-cd—第1圈充电; 1st-fd—第1圈放电; 50th-cd—第50圈充电; 50th-fd—第50圈放电; 100th-cd—第100圈充电; 100th-fd—第100圈放电; 200th-cd—第200圈充电; 200th-fd—第200圈放电。

图2 2种电池的循环曲线、充放电曲线及电压-荷电容量微分曲线

Fig. 2 Differential curves cycling curves, charge-discharge curves, and voltage-charge capacity of two batteries

电容量微分曲线<sup>[8]</sup>,如图2 d)所示。同理可得到N2电池第1圈、第50圈、第100圈、第200圈完成时的充放电曲线如图2 e)所示,其电压-荷电容量微分曲线如图2 f)所示。

对比图2 c)、图2 e)可知:相较于N2电池充放电曲线间接近等间距的状态,N1电池充放电曲线的间隔明显增大,这说明了N1电池的衰减速度是逐渐增加的,这一点从图2 d)中也得到了佐证。

### 3 软包电池拆解测试及结果

将循环后的N1电池、N2电池置于通风橱中进行拆解,按照卷绕顺序分离负极、隔膜和正极,并对其进行观察。

仍以N1-1电池、N2-3电池为例,这2种电池拆解后的表现状态如图3所示。

按照上文所述试验方法处理拆解后的负极极片。在扫描电镜下观察该负极极片的断面,并辅助等离子切割,以观察其内部的活性物质材料。图4为N1电池、N2电池的电极断面SEM图谱。由图4可以看到,N1电池、N2电池循环后,电极内部均有

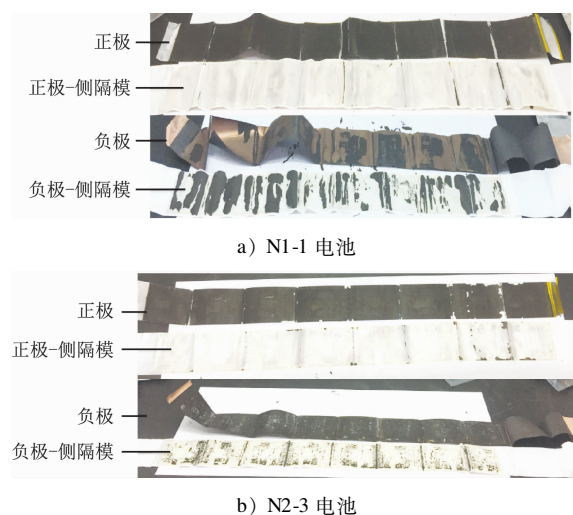


图3 N1-1电池、N2-3电池拆解后的表现状态

Fig. 3 Apparent state of N1-1 Battery and N2-3 Battery after disassembly

不同程度的裂纹,结合这2种电池循环时的荷电容量衰减规律,可推断N1电池的最终失效原因为:负极体积膨胀过大,导致材料脱落,硅与集流体失去接触,同时电池正、负极受硅的膨胀挤压作用发生

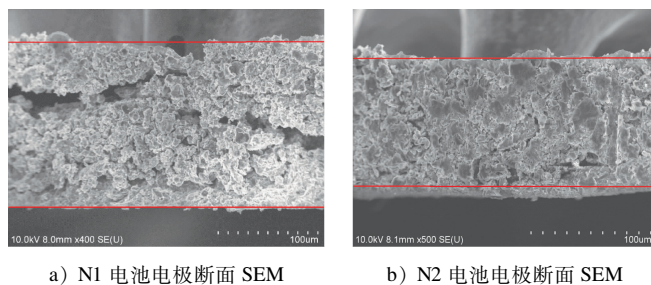


图 4 N1 电池、N2 电池的电极断面 SEM 图谱截图

Fig. 4 SEM spectrum screenshot of electrode cross-sections for N1 and N2 batteries

断裂,进而导致 N1 电池荷电容量在第 50 圈后发生断崖式下降。

将 N2 电池负极进一步等离子切割后,利用扫描电子显微镜进行观察,得到等离子切割后 N2 电池负极微区背散射图谱如图 5 a)、图 5 b) 和图 5 c) 所示。

从上文的图 1 c) —图 1 f) 可知,N2 电池中的硅碳材料具有镶嵌型结构,其中暗场像物质为碳,明

场像物质为硅。从图 5 的 3 个分图中均可看到,硅在多次循环后其体积虽然发生了明显变化,但在外层碳层和内层碳基的共同限制下,硅的体积并没有无限制地膨胀,而是直观表现为在碳壳的内部形成了 1 个中空层。硅的这种体积变化对电极的整体影响较小,有利于提高电极的循环稳定性,延长电池的循环寿命。

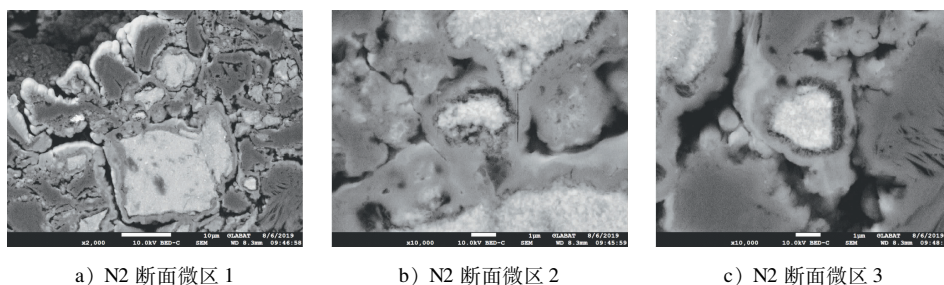


图 5 等离子切割后 N2 电池负极微区背散射图谱截图

Fig. 5 Spectrum screenshot of backscattered spectra of N2 Battery anode micro-area after plasma cutting

图 6 为 N2 电池负极硅碳颗粒边缘区域(以  $\mu\text{m}$  为单位)的 X 射线能量色散谱。由图 6 可看出,图谱标定微区主要含碳、硅、氧 3 种元素,碳元素包裹在硅元素的周围,这也印证了硅被很好地控制在碳壳内这一结论。

## 4 结语

通过分析 N1 电池、N2 电池全生命周期的循环曲线,当电池的容量保持率大于 80% 时,其荷电容量衰减趋势总体可分为 2 个阶段:在循环第 10 圈(含 10 圈)之前,N1 电池、N2 电池的荷电容量均缓慢衰减;第 10 圈之后,N1 电池、N2 电池的荷电容量衰减呈现出明显的差别:N1 电池荷电容量迅速衰减,而 N2 电池荷电容量衰减较为缓慢。

随后拆解了循环后的电池,并对电池的负极材料进行了测试分析。研究结果表明:

1) N1 电池失效的主要原因是负极体积膨胀过

大,由此导致活性物质脱落和电极断裂,进而失去电接触,而材料本身并未“失活”。

2) 与 N1 电池相比,N2 电池的硅碳负极中,纳米级别的硅均匀分散在碳基材料中,硅元素的外围被碳元素包裹。在 N2 电池的循环过程中,虽然纳米硅经历了较大的体积变化,但因碳材料已嵌入基底,且碳壳很好地包裹了硅元素,有效降低了硅元素体积增加造成的影响,使负极在整个电池循环过程中保持了结构完整性,从而显著提升了电池的循环性能。

本文为提升高比能的富锂-硅碳软包电池的循环寿命提供了方法,研究成果具有重要的理论和实践意义。基于此,本文进一步并提出以下策略:

1) 针对电池循环的第 I 阶段(循环第 10 圈及之前),应对电解液进行优化,在电解液内添加 LiBOB(双草酸硼酸锂)、TMSB(三(三甲基硅基)硼酸酯)、SA(琥珀酸)等成膜添加剂,使硅表面形

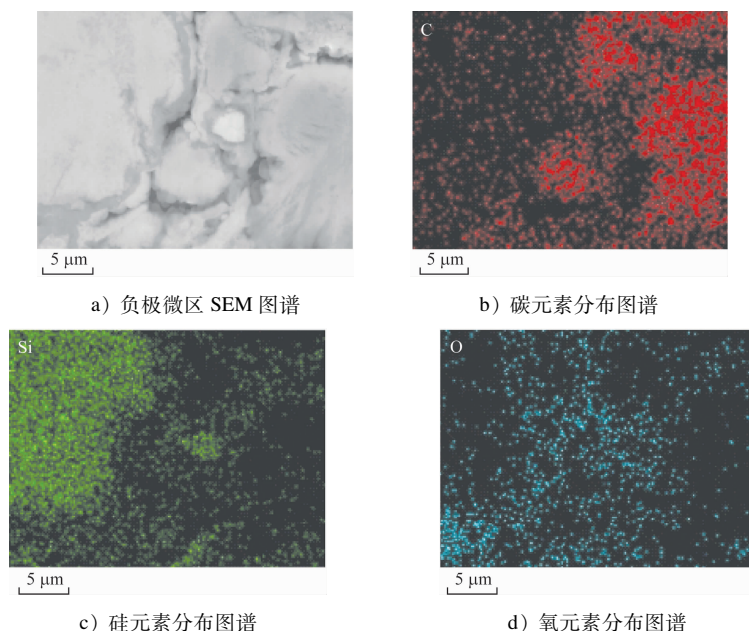


图6 N2 电池负极硅碳颗粒边缘微区 X 射线能量色散谱截图

Fig.6 Spectrum screenshot of X-ray energy dispersive spectroscopy in N2 Battery anode silicon-carbon particle edge micro-areas

成稳定的 SEI 膜,以期在循环过程中减少电解液的分解,有效减缓电池的荷电容量衰减程度。

2) 针对电池循环的第Ⅱ阶段(第10圈之后),对硅负极材料进行改性,使用新型硅碳负极材料(如纳米硅颗粒),以缓解硅的体积膨胀。此外,还可以对硅基负极进行优化(如采用自修复粘结剂或低弹性模量材料等),以吸收由于硅体积膨胀产生的应力,提高电极结构稳定性。

## 参考文献

- [1] XU J, DING J, ZHU W, et al. Nano-structured red phosphorus/porous carbon as a superior anode for lithium and sodium-ion batteries[J]. Science China Materials, 2018, 61(3): 371.
- [2] LUO F, CHU G, XIA 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, 17(7): 7651.
- [3] WU J, CAO Y, ZHAO H, et al. The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high-energy lithium-ion batteries[J]. Carbon Energy, 2019, 1(1): 57.
- [4] XU Q, LI J Y, SUN J K, et al. Watermelon-inspired Si/C microspheres with hierarchical buffer structures for densely compacted lithium-ion battery anodes [J]. Advanced Energy Materials,

2017, 7(3): 1601481.

- [5] 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.
- [6] 王其钰,王朔,张杰男,等. 锂离子电池失效分析概述[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 1008.  
WANG Qiyu, WANG Shuo, ZHANG Jienan, et al. Overview of the failure analysis of lithium-ion batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(5): 1008.
- [7] 王其钰,王朔,周格,等. 锂电池失效分析与研究进展[J]. 物理学报, 2018, 67(12): 279.  
WANG Qiyu, WANG Shuo, ZHOU Ge, et al. Progress on the failure analysis of lithium battery[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(12): 279.
- [8] TAN X, ZHANG Y, XU S, et al. High-entropy surface complex stabilized LiCoO<sub>2</sub> cathode[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(24): 2300147.

· 收稿日期:2024-08-05 修回日期:2024-09-05 出版日期:2025-02-10  
Received:2024-08-05 Revised:2024-09-05 Published:2025-02-10  
· 第一作者:石磊,工程师,013200029797@crregc.cc  
通信作者:高阳,正高级工程师,013200018545@crregc.cc  
· ©《城市轨道交通研究》杂志社,开放获取 CC BY-NC-ND 协议  
© Urban Mass Transit Magazine Press. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

欢迎订阅《城市轨道交通研究》

服务热线 021—56830728 转 821