

氧化物固态电池中硅负极的应用与挑战

辛昱

合肥综合性国家科学中心能源研究院（安徽省能源研究院），合肥 230001

摘要：硅(Si)负极因其具有高体积容量、高理论比容量等优点而得到推广。氧化物固态电解质(SEs)因其优秀的安全性、宽温度耐受性和良好的稳定性而备受关注。如何使Si负极与氧化物固体电解质相互匹配，是未来研究的方向。在充放电过程中过大的体积膨胀，会使固-固界面稳定性迅速恶化，是问题的关键。此外，Si负极、氧化物SEs中一些未知的电化学过程仍有待探索。这篇综述讨论了如何设计Si负极和氧化物SEs的结构，提高界面稳定性，总结当前技术的进展和应对的挑战。

关键词：氧化物固体电解质 固态锂电池 硅负极 锂离子电池

DOI: 10.69979/3041-0673.24.2.030

1. 引言

21世纪以来，锂离子电池广泛应用于消费电子产品、电动交通领域以及储能系统。负极材料在锂电池中，对能量密度和倍率性能起着关键作用。石墨是锂离子电池最常见也是商业化最成功的负极材料，但受限于其有限的理论容量（约370 mAh/g）。Si材料具有超高理论比容量（约3600 mAh/g）。且Si资源丰富（地壳中丰度为25.8%）且廉价，能极大地降低电池的生产成本^[1,2]。

液体电解液的成功推动了锂离子电池的大规模应用，同时随着市场的持续繁荣，传统的有机液体电解液已经不能满足日益迫切的高能量密度和安全性的需求。为了解决上述问题，使用氧化物SEs是解决上述问题的有效方法之一^[3]。氧化物SEs可以匹配更大范围的电化学窗口和使用温度，因此可以使用更高容量的电极材料，可以有效地提高电池的安全性和能量密度^[4,5]。

在这篇综述中，总结了Si材料匹配氧化物SEs研究的进展和存在的挑战。本文中描述了不同Si负极设计对电池性能的提升。同时，也讨论了使用不同的氧化物SEs的代表性方法、相应的效果和优点。最后，本文指出了目前面临的挑战，并对Si负极-氧化物固态电池进行了展望。

2. Si在氧化物固态电池中的应用

氧化物SEs由于高离子电导率、宽电化学稳定窗口、良好的环境相容性和优异的电化学稳定性得到广泛关注。但是，Si体积膨胀，影响了接触界面的稳定性，是导致在电池中的不如传统石墨的主要原因。且与锂金属负极拥有良好的可塑性形变不同，Si具有刚性和高熔点，所以保证Si与氧化物SEs的界面紧密接触，是解

决氧化物SEs与Si匹配的关键。

2.1 Si负极材料设计

Ferraresi等人^[6]分析以Si为负极的氧化物全固态锂离子电池的可行性。为了保证界面的稳定性，如图3a所示，他采用了氩等离子体溅射刻蚀的方式，清晰抛光锂镧锆钛氧氧化物(LLZTO)的表面，然后在表面沉积了50nm的Si负极。如图3b所示，制成的纽扣电池测得初始容量为2700mAh/g，在C/18的倍率下循环100周后，容量降为1200mAh/g。Chen^[7]采用Si/LLZTO/磷酸铁锂(LFP)全电池的方式，进一步优化了Si沉积的厚度。如图3c所示，小于180nm的Si负极可以与LLZTO固体电解质保持良好的接触，电池表现出良好的循环性能，100次循环后容量保持率达到85%以上。当Si层厚度增加到大于300nm时，电池100次循环后的容量保持率达到77%。当厚度接近900nm时，由于界面处破坏性的体积变化，电池只能循环有限次。

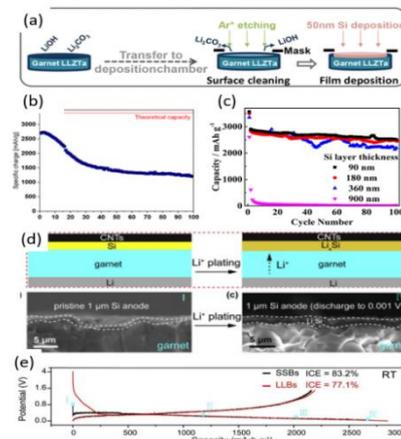


图1. (a) LLZTO表面等离子体清洗和沉积Si示意图 (b) LLZTO表面沉积Si电化学性能图^[6] (c)不同沉

积 Si 厚度电性能图^[7] (d) 以 CNTs 为集流体电池示意图 (e) 以 CNTs 为集流体首次充放电对比图^[8]

目前商业化的 Si 负极尺寸基本为微米尺寸, 同时为了进一步提高电池的能量密度, 研究微米尺寸 Si 负极氧化物固体电池是有意义和必要的。Ping 等人^[8]首先证明了将微米级的 Si 与氧化物固体电解质相结合的可行性(图 3d)。文章中采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术在 LLZA(含 3%氧化铝的锂镧锆氧化物(Li₇La₃Zr₂O₁₂))表面制备了非晶态 Si。沉积过程完成后, 使用单壁碳纳米管(CNTs)作为集流体。与传统电解液电池相比, 初始库仑效率有了显著提高, 可以达到 83.2%, 如图 3e 所示。结果表明, LLZA 电解质不仅有效地抑制 Si 在锂化过程中的膨胀, 而且始终保持良好的界面接触, 不会引起材料的挤压和粉化, 并限制了 Si 在脱嵌锂过程中的收缩。

2.2 氧化物 SEs 设计

如上所述, 对于含有 Si 和刚性氧化物 SEs 的全固态电池, 电池的循环性能可能与 Si 本征性质-体积膨胀冲突, 为了解决氧化物 SEs 与 Si 之间的刚性-刚性接触, Huo 等人^[9]制备了一个种由聚碳酸亚丙酯(PCC)、LLZTO 和双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSi)的复合聚合物 SEs-SPE, 室温下的电导率为 $4.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。如图 4a 所示, 因为其与 Si 接触的柔性界面, 可以极大的缓解在充放电过程中体积膨胀导致的应力变化。图 4b 表明, SPE 在 Si 和 LFP 正极之间建立了兼容和稳定的界面, 获得了 2296mAh/g 的比容量, 在 0.1C 倍率下循环 100 次后, 容量保持在 82.6%。表明在 Si 和氧化物 SEs 之间构建柔性的界面是发展高性能固态电池的一种有前途的策略。

除了制备稳定的柔性界面外, 还通过设计 Si 材料来提升复合电解质电池的性能。Zhang 等人^[10]最近开发了一种高容量的 Si 材料, 如图 4c 所示, 使用金属-有机骨架(MOF)为主体, 将纳米 Si 嵌入到微米级的 MOF 衍生碳骨架中, 缓解了 Si 在循环中的体积膨胀, 同时采用纤维支撑的聚氧化乙烯(PEO)和石榴石复合 SEs, 进一步稳定接触界面。这种新型设计很有前景, 如图 4d 所示, 与 LFP 正极组装的全电池表现出优异的循环性能, 在 0.5C 倍率, 60°C 条件下, 首次容量为 135mAh/g, 500 次循环后容量保持率为 73.1%。

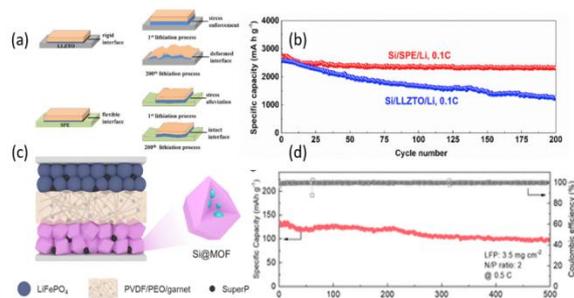


图 2. (a) PCC/LLZTO/LiTFSi SEs-SPE 示意图。(b) SEs-SPE 全电池性能^[9]图。(c)PEO/石榴石全固态电池示意图。(d))PEO/石榴石全固态电池循环图^[10]

到目前为止, 与单组分氧化物 SEs 组装的 Si 负极全固态电池相比, 复合 SEs 的全固态电池性能有明显的改善。越来越多的 Si 负极电池使用氧化物复合 SEs, 以改善离子导电性和界面接触, 从而获得更好的电化学性能和稳定性。

2.3 其他设计与应用

除了改变 Si 和氧化物 SEs 结构, 使用适当的粘剂也可以提高界面的稳定性。最近, Zeng 等人^[11]利用聚乙烯醇(PVA)粘剂与 Si 负极中的聚丙烯酸(PAA)粘剂之间的化学键作用, 在 LLZTO 与 Si 直接构建了一个稳定的界面, 如图 5a 所示, 将复合电极组装成纽扣电池后, 获得了 90%的超高初始库仑效率。如图 5b 所示, 经 200 次循环后, 在 1A/g 电流密度下的比容量保持为 1363mAh/g。

Si 不单单可以作为负极组装在锂电池中, Tao^[12]提出了一种通过将纳米 Si 颗粒填充到固体电解质中, 来吞噬和抑制锂树枝晶生长的策略, 提高了界面的稳定性。

他构建了一种新型三明治结构的固体电解质 Li_{6.7}La₃Zr₂A₁₀.1012(LLZA)-PEO/Si-PEO/(LLZA)-PEO, 如图 5c 所示, 利用纳米 Si 可以嵌锂并可逆的性质, 来抑制锂枝晶的生长, 并组装成以 LFP 为正极的全固态电解池验证对比了其循环性能。如图 5d 所示, 在 1C 的高倍率下, 循环 150 圈, 比容量为 111.9mAh/g, 容量保持率为 93.3%, 而对比例循环不到 20 圈。这一策略为材料开发打开了新的思路。

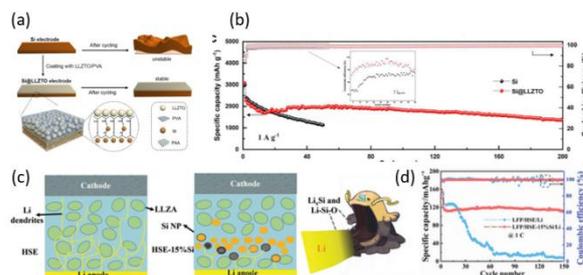


图 3. (a) LLZTO/PVA 固态电池示意图; (b)

LLZTO/PVA 固态电池循环图^[11]; (c) 三明治结构固态电池示意图; (d) 三明治结构固态电池循环图^[12]

3. 总结与展望

综上所述,随着锂离子电池的发展, Si 材料在氧化物固态电池的应用中起着重要的作用。在 Si 不断收缩膨胀的过程中,氧化物 SEs 与 Si 能否保持良好的接触将是研发的核心问题。对于 Si 负极氧化物固态锂离子电池的未来发展,还有以下几个方面值得关注。

3.1 电池运行的环境问题。

在目前的复合氧化物固态电池中,室温下的离子电导率偏低,有些甚至必须在高温下运行。因此,如何确保固态电池在室温下,即使在低温下也具有好的循环稳定性,是需要关注的问题。

3.2 Si 材料结构设计的问题。

Si 在充放电过程中的体积膨胀是材料本征的问题,实验证明,通过粒径、表面包覆、MOF 等等一系列技术可以有效缓解其体积膨胀,这就可以大大提高 Si 与氧化物 SEs 界面的稳定性,确保其循环和功率性能。

3.3 商业化过程中的成本和工艺问题。

Si 材料经过多年的发展,已经成功应用在锂电池的各个领域,但在氧化物 SEs 与 Si 制备成电池时,往往需要复杂的材料和极片的制备工艺,这无疑增加了其商业化的难度和成本。如何设计、优化材料和极片制备工艺,并与现有成熟的锂电池制造工艺相匹配,也是材料在研发时的一个重要考虑角度。

参考文献

[1]FUCHSBICHLER B, STANGL C, KREN H, 等. High capacity graphite - silicon composite anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(5): 2889-2892.
[2]KO M, CHAE S, MA J, 等. Scalable synthesis of silicon-nanolayer-embedded graphite for high-energy lithium-ion batteries[J]. Nature Energy, 2016, 1(9): 16113.
[3]SUN C, LIU J, GONG Y, 等. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. Nano Energy, 2017, 33: 363-386.

[4]CHEN R, BRESSER D, SARAF M, 等. A Comparative Review of Electrolytes for Organic - Material - Based Energy - Storage Devices Employing Solid Electrodes and Redox Fluids[J]. ChemSusChem, 2020, 13(9): 2205-2219.
[5]ZHAO N, KHOKHAR W, BI Z, 等. Solid Garnet Batteries[J]. Joule, 2019, 3(5): 1190-1199.
[6]FERRARESI G, EL KAZZI M, CZORNOMAZ L, 等. Electrochemical Performance of All-Solid-State Li-Ion Batteries Based on Garnet Electrolyte Using Silicon as a Model Electrode[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(4): 1006-1012.
[7]CHEN C, LI Q, LI Y, 等. Sustainable Interfaces between Si Anodes and Garnet Electrolytes for Room-Temperature Solid-State Batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(2): 2185-2190.
[8]PING W, YANG C, BAO Y, 等. A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics[J]. Energy Storage Materials, 2019, 21: 246-252.
[9]HUO H, SUN J, CHEN C, 等. Flexible interfaces between Si anodes and composite electrolytes consisting of poly(propylene carbonates) and garnets for solid-state batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 383: 150-156.
[10]ZHANG L, LIN Y, PENG X, 等. A High-Capacity Polyethylene Oxide-Based All-Solid-State Battery Using a Metal - Organic Framework Hosted Silicon Anode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(21): 24798-24805.
[11]ZENG B, GU Q, ZHANG Y, 等. Engineering electrode - electrolyte interface for ultrastable Si-based solid-state batteries[J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 44: 103687.
[12]TAO J, WANG D, YANG Y, 等. Swallowing Lithium Dendrites in All - Solid - State Battery by Lithiation with Silicon Nanoparticles[J]. Advanced Science, 2022, 9(4): 2103786.
合肥综合性国家科学中心能源研究院自主立项项目编号: 22KZS401