

高镍三元高比能固态锂离子电池的研究进展

张雅岚^{a,b,c,d} 苑志祥^{a,b,c} 张浩^{a,b,c} 张建军^{*,a,b,c} 崔光磊^{*,a,b,c}

(^a 中国科学院青岛生物能源与过程研究所 青岛储能产业技术研究院 青岛 266101)

(^b 山东能源研究院 青岛 266101)

(^c 青岛新能源山东省实验室 青岛 266101)

(^d 中国科学院大学材料与光电研究中心 北京 100049)

摘要 在全球“碳达峰、碳中和”双碳战略的宏观大背景下,新能源汽车以其绿色低碳、清洁可持续等优点已经成为传统燃油车的理想替代品,并且在未来交通行业极具发展优势.然而随着电动汽车对更长续航里程和更高安全性要求的不断攀升,作为电动汽车能源供给核心的液态锂离子电池无论是能量密度还是安全性,均已经捉襟见肘.因为目前采用传统液态碳酸酯电解液的锂离子电池存在易泄露、易挥发、易燃烧和易爆炸等重大安全隐患,且能量密度已经接近其理论能量密度上限.因此,亟待颠覆性储能技术的出现.采用固态电解质构建的高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池,同时兼顾了高能量密度和高安全特性,是液态锂离子电池的升级版.笔者调研发现:截至目前采用固态电解质构建高安全、高能量密度的高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池已经取得相当大的研究进展,因此本文从无机固态电解质和聚合物固态电解质两方面对构建的高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池研究进展以及固态锂离子电池的界面稳定机制进行了详细阐述.还对高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池所存在的挑战以及未来发展趋势进行了详细展望.

关键词 高安全锂离子电池; 高镍三元正极; 石墨(或硅碳负极); 固态电解质; 界面化学

Research Progress of High-energy-density Solid-state Lithium Ion Batteries Employing Ni-rich Ternary Cathodes

Zhang, Yalan^{a,b,c,d} Yuan, Zhixiang^{a,b,c} Zhang, Hao^{a,b,c}
Zhang, Jianjun^{*,a,b,c} Cui, Guanglei^{*,a,b,c}

(^a Qingdao Industrial Energy Storage Research Institute, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101)

(^b Shandong Energy Institute, Qingdao 266101)

(^c Qingdao New Energy Shandong Laboratory, Qingdao 266101)

(^d Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract To achieve carbon peaking and carbon neutrality goals, increasing the share of non-fossil energy consumption and accelerating the growth of clean, low-carbon and sustainable energy are highly desirable in developing a clean and diversified energy supply system. In this retrospect, new energy vehicles have become an ideal substitute for the traditional fuel vehicles due to their green, low-carbon, clean and sustainable characteristics, and have promising development in the future transportation industry. However, the continuously increasing demand for longer range and safety performance in electric vehicles has challenged the state-of-the-art liquid-state lithium-ion batteries. At present, the conventional lithium-ion batteries based on the traditional carbonate liquid-state electrolyte face many potential safety issues, such as leakage, volatility, combustion and explosion. In addition, their energy density reaches closely to their theoretical upper limit. Therefore, breakthroughs in battery storage technologies are urgently needed. Solid-state lithium-ion batteries, which are built with solid-state electrolytes and Ni-rich cathodes/graphite (or silicon-carbon) electrodes are the most promising battery technologies combining high energy density and improved safety property. An in-depth literature survey shows that considerable progress in the construction of high safety, high energy density Ni-rich cathodes/graphite (or silicon-carbon) solid-state lithium-ion batteries have been achieved recently. Hence, this review mainly summarizes the research progress and the development of Ni-rich cathodes/graphite (or silicon-carbon) solid-state lithium-ion batteries using inorganic solid electrolytes and polymer solid electrolytes. Moreover, the remaining challenges and future development trends of Ni-rich cathodes/graphite (or silicon-carbon) solid-state lithium-ion batteries are also discussed and presented. It is expected that the current review would contribute to the

* E-mail: zhang_jj@qibebt.ac.cn; cuigl@qibebt.ac.cn; Tel.: 0532-80662746; Fax: 0532-80662744

Received August 8, 2023; published September 12, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52073298, 52273221), the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (No. 2020217) and the Open Fund of Jiangsu Key Laboratory of Electrochemical Energy Storage Technologies (No. EEST2022-1).

项目受国家自然科学基金(Nos. 52073298, 52273221)、中国科学院青年创新促进会(No. 2020217)和江苏省高效电化学储能技术重点实验室开放课题基金(No. EEST2022-1)资助.

further research and development of Ni-rich cathodes/graphite (or silicon-carbon) solid-state lithium-ion batteries.

Keywords high-safety lithium-ion battery; Ni-rich ternary cathodes; graphite (or silicon-carbon composite anodes); solid-state electrolyte; interfacial chemistry

1 引言

面对二氧化碳等温室气体大量排放所导致的全球气候变暖等严重环境问题,世界各国为科学“碳”寻地球降温之道,已达成“碳减排”和“碳中和”的全球共识.目前三大化石能源(煤、石油和天然气)燃烧所产生的二氧化碳占全球二氧化碳排放总量的约 90%^[1],可以说化石能源燃烧是碳排放的主要来源.为响应全球“双碳战略”的号召,由传统化石单一能源主导的交通产业正在向绿色低碳、可持续的新能源方向快速转型发展,燃油车正在逐渐被电动汽车所取代.在这其中,锂离子电池(LIBs)因其高能量密度、长循环寿命、无记忆效应和绿色等优点已被认为是电动汽车中最重要的储能设备之一.近年来,快速发展的电动汽车行业持续在经济成本、循环寿命、能量密度和安全性等方面对锂离子电池提出了更高的要求.

说到锂离子电池的安全性,就不得不提电解质.作为正负极之间离子传输的有效介质,电解质同样影响锂离子电池的安全性和可靠性.由有机液态碳酸酯溶剂和六氟磷酸锂(LiPF₆)组成的液态电解质,已经在锂离子电池中实现商业化应用.但面临易泄漏、易挥发和易燃烧等潜在安全风险,在极端工况应用时极易出现热失控甚至爆炸等事故,严重影响了锂离子电池使用的安全可靠^[2].针对液态电解质存在的上述问题,固态电解质因其低可燃性、高热稳定性和低爆炸风险等优异特性而受到高度关注.因此,基于固态电解质构建的固态锂电池(ASSB)被认为是最具有应用前景的二次电池储能技术^[3-5].

除了安全性,当前液态锂离子电池的能量密度已经接近其理论能量密度上限,难以满足不断增长的高能量密度需求.因此开发具有高比容量和循环稳定性优异的正负极材料成为亟待解决的关键问题^[6].层状氧化物LiCoO₂在实际应用中比容量仅为理论比容量的一半,约 140 mAh·g⁻¹.在保持层状结构的前提下,过渡金属Ni、Mn或Al取代部分Co得到的高镍三元材料,如LiNi_xCo_yMn_zO₂ (NCM, $x+y+z=1$)和LiNi_xCo_yAl_zO₂ (NCA, $x+y+z=1$)^[7],因具有成本效益、高比容量而备受关注.负极的储锂脱锂机制影响负极材料的比容量,碳材料因插层反应嵌入锂的数量限制而显示出较低的理论比容量^[8],商业化石墨(Gr)负极的比容量仅为 372 mAh·g⁻¹;而基于合金化反应机理的硅基材料(Si)拥有高理论比容量(4200 mAh·g⁻¹),但充电/放电过程中硅产生巨大的体积膨胀,导致其材料结构破坏,出现开裂、粉碎甚至脱落^[9],导致硅基负极循环稳定性不佳.因而许多研究者致力于将高容量硅负极与高稳定性碳材料

合理混合构建硅/碳复合材料(Si-C),以通过碳和硅的有效协同,制备得到兼具高比容量和优异循环稳定性的硅碳复合负极材料^[10].

将高镍三元与石墨(或硅碳)匹配使用,有望实现高能量密度.然而传统液态碳酸酯类电解液与高镍三元正极以及硅碳负极存在界面兼容性问题,且存在安全隐患.相对比而言,基于固态电解质构建的高镍三元正极材料与石墨(或硅碳)固态锂离子电池,则有望兼顾高能量密度和高安全性能.

笔者调研发现:截至目前,基于固态电解质构建高安全、高能量密度的高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池的研究工作已经取得了十分不错的科研进展,并且这些提升制备方法与改性策略非常值得相关科研界和产业界的相关人员进行学习与借鉴,因此非常有必要对其进行综述.有鉴于此,本综述从无机固态电解质和聚合物固态电解质两方面对构建的高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池研究现状以及固态锂离子电池的界面稳定机制进行了详细阐述.最后还对高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池所存在的挑战以及未来发展趋势进行了详细展望.

2 基于无机固态电解质构建的高镍三元/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池

无机固态电解质具有室温下高离子电导率,是一类极具应用潜力的固态电解质.目前无机固态电解质主要包括钙钛矿型固溶体、NASICON型、石榴石结构和硫化物等类型^[11].其中,硫化物电解质拥有室温高离子电导率($2.01 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),且硫化物较软,塑性变形能力强,能与电极材料实现良好的接触,显著降低界面阻抗,实现载流子跨界快速传输.本文提及的无机固态电解质以硫化物电解质居多.

高镍NCM三元正极材料是Ni、Co、Mn三种原子协同作用的层状氧化物材料.通过调整镍、钴和锰的比例可以改变该正极材料的电化学性能和成本.许多研究人员通过调整三种元素比例来获得综合性能较好的三元材料.随着镍含量的提高,目前得到的主要高镍三元材料从LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NCM111)、LiNi_{0.5}Mn_{0.2}Co_{0.3}O₂ (NCM523)、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ (NCM622)、LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ (NCM811),逐渐发展至LiNi_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}O₂ (NCM9055)^[12].近年来,研究者们将目光放在与高容量的高镍正极材料匹配的负极材料的设计上,硅碳材料以其高理论容量引起广泛关注,高镍三元正极匹配石墨或硅碳负极是锂离子电池实现高比能的重要途径.

本章节主要聚焦基于无机固态电解质构建的高镍 NCM 三元正极/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池和高镍 NCA 三元正极/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池

池两大部分(如表 1 所示). 下面将对上述体系逐一进行介绍和阐述.

表 1 无机固态电解质构建的高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池的性能

Table 1 Performance of Ni-rich ternary cathodes/graphite (or silicon-carbon) solid-state lithium-ion batteries constructed with inorganic solid electrolyte

参考文献	无机固态电解质、 正极、负极组成	电化学性能	充放电电压区间和测试温度	电池性能
[13]	电解质: LLZT+40% (w) LSCB 正极: NCM111 负极: Si	电解质离子电导率: $1.4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25 °C	NCM111/Si 固态电池: 2.0~4.2 V, 25 °C	固态电池#: 0.13 mA·cm ⁻² 充放电, 50 圈后拥有 93.7%容量保持率
[14]	电解质: LLZT-400 正极: NCM111 负极: Gr	电解质离子电导率: $1.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25 °C	NCM111/Gr 固态电池: 2.5~4.2 V, 第一次 0.02 C 充放电, 60 °C; 之后以 0.01 C 充放电, 25 °C 正极活性物质面积负载: 6.65 mg·cm ⁻² 负极活性物质面积负载: 4.46 mg·cm ⁻²	固态电池#: 循环 25 圈后拥有 85.6% 容量保持率
[16]	电解质: Li ₆ PS ₃ Cl 正极: LiNbO ₃ 涂覆的 NCM622 负极: Gr	电解质离子电导率: $3.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30 °C	NCM622/Gr 固态电池: 2.50~4.20 V 前两个循环, 2.50~4.25 V 随后的两个循环, 2.50~4.30 V 随后的循环, 30 °C 正极活性物质面积负载: 37 mg·cm ⁻² 负极活性物质面积负载: 27 mg·cm ⁻² 80 mm×60 mm 软包电池: 2.5~4.2 V, 25 °C 正极活性物质面积负载: 21 mg·cm ⁻² 负极活性物质面积负载: 13 mg·cm ⁻²	固态电池#: 0.025 C 循环 13 圈容量保持率约为 99.2% 软包电池#: 0.025 C 下循环 20 圈容量保持率为 90.2%
[17]	电解质: 含 NBR 的 Li ₃ PS ₄ 正极: LiNbO ₃ 涂覆的 NCM622(与 SE 前驱 体混合湿法制备) 负极: 石墨(与 SE 前 驱体混合湿法制备)	电解质离子电导率: $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30 °C	NCM622/Gr 固态电池: 在 0.1 C, 30 °C 进行两个循环, 在 0.2 C 下进行随后的 13 个循环; 升至 100 °C, 15 C 倍率进行循环, 2.5~4.2 V	固态电池: 在 250 次循环后, 相对于 100 °C 下的初始容量, 仍保持 86%的容量
[18]	电解质: Li ₆ PS ₃ Cl 正极: LZO 涂覆 NCM9055 负极: Ag-C 复合材料	电解质离子电导率: $1.31 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 室温	0.6 Ah 软包电池: 2.5~4.25 V, 60 °C	软包电池: 0.5 C 循环 1000 圈容量保持率约为 89%
[20]	电解质: Li ₆ PS ₃ Cl 正极: LZO 涂覆 NCM9055 负极: Si-C 复合材料	—	NCM9055/Si-C 固态电池: 1.5~4.25 V, 25 °C 负极活性物质面积负载: 4.8 mg·cm ⁻²	固态电池: 0.2 mA·cm ⁻² 充/1.0 mA·cm ⁻² 放电循环 50 圈后, 最高容量保留率为 87.7%
[21]	电解质: Li ₆ PS ₃ Cl 正极: LZO 涂覆 NCM9055 负极: μm-Si	—	NCM9055/μm-Si 固态电池: 1.5~4.0 V, 25 °C	固态电池: 0.03 C 充/0.15 C 放电 50 圈后, 容量保留率为 71.3%
[22]	电解质: Li ₆ PS ₃ Cl 正极: LZO 涂覆 NCM9055 负极: col-Si	电解质离子电导率: $3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 40 °C	NCM9055/col-Si 固态电池: 2.0~4.0 V, 25 °C 负极活性物质面积负载: 1.00 mg·cm ⁻² 8 mAh 软包电池: 2.0~4.0 V, 25 °C	固态电池: 0.4 C 充/0.08 C 放电 50 次循环后, 容量保持率为 92.8%; 在循环 100 圈后容量保持率为 82% 软包电池: 加压 25 MPa, 0.19 mA·cm ⁻² 充/0.9 mA·cm ⁻² 放电 50 圈后, 容量保持率为 95%
[28]	电解质: Li ₂ S-P ₂ S ₅ 正极: LZO 涂覆 LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ 负极: Gr	—	正极活性物质面积负载: 35 mg·cm ⁻² 负极活性物质面积负载: 14 mg·cm ⁻² LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ /Gr 固态电池: 2.5~4.0 V, 25 °C 0.1 Ah 软包电池: 2.5~4.0 V, 25 和 60 °C	固态电池: 0.1 C 充放电 100 次循环后, 容量保持率为 91.7% 软包电池: 0.1 C 充放电 100 圈, 25 °C 容量保持率为 82%; 60 °C 容量保持率为 85%

续表

参考文献	无机固态电解质、 正极、负极组成	电化学性能	充放电电压区间和测试温度	电池性能
[29]	电解质: $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 正极: DLC 涂覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 负极: Gr	—	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Gr}$ 固态电池: 2.5~4.0 V, 25 °C	固态电池: 0.1 C 充/0.5 C 放电 100 次 循环后, 容量保持率为 91%
[30]	电解质: $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 正极: LZO 涂覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 负极: Li-C	—	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Li-C}$ 固态电池: 2.0~4.0 V, 25 °C	固态电池#: 0.025 C 倍率下充放电能 循环 100 圈, 容量保持率约为 93.9%
[31]	电解质: LPS 正极: LNO_3 涂覆 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 负极: Gr-LPS 三维负极	电解质离子电导率: $2.01 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 室温	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Gr}$ 固态电池: 2.5~4.3 V, 25 °C 负极活性物质面积负载: $1.7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	固态电池: $0.75 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度 经过 80 次循环后容量保持率 38%

表中#表示该文献并未给出电池循环的具体数据, 由笔者根据文献中图表等内容计算得到。

2.1 无机固态电解质构建的高镍 NCM 正极/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池

氧化物固态电解质拥有高室温离子电导率, 但其变形能力弱, 内部颗粒接触有限, 阻碍了锂离子的输运途径。为了克服这一挑战, 2022 年, Nagata 团队^[13]通过在石榴石型电解质 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZT) 中添加高变形玻璃 $45\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 30\text{Li}_2\text{CO}_3\cdot 25\text{LiBr}$ (LSCB) 制备复合电解质。复合电解质的相对密度随 LSCB 的含量而增大, 颗粒间接触良好。当 LSCB 的质量分数小于 40% 时, 电解质的室温离子电导率维持在 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。作者选择 LSCB 含量为 40% (w) 的复合电解质构建 NCM111/Si 全固态电池, 电池具有较高的放电比容量 ($116 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 电池比能量密度为 $195 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由于 LLZT 的制备常需要 1000 °C 以上的烧结温度以实现电解质的高密实, 但高温烧结会在界面处形成绝缘层。2023 年, Akimoto 团队^[14]发现将 Li_2O 和无定形 $\text{La}_{2.4}\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$ 作为前驱体, 可在最低加热温度 400 °C 下制备高致密的石榴石相电解质 LLZT-400, 室温离子电导率为 $1.03 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 并将电极与电解质混合得到致密复合电极材料, NCM111/Gr 电池的首次放电比容量为 $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 25 圈后拥有 $107 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均库仑效率 99.3%。氧化物电解质与电极的高界面电阻仍然是制约其在全固态电池中应用的重要因素^[15]。

考虑到固态锂电池与液态锂电池的不同, 在固态电池电极的制备过程中, 为实现电极和固态电解质更好的界面接触以及改善固态电池的电化学性能, 研究人员通常将活性材料(如 NCM、石墨、硅碳等)与固态电解质混合制备复合电极。根据聚合物粘合剂的添加与否, 复合电极的制备方法可分为: (1) 干法制备。即不添加聚合物粘合剂, 直接将活性材料、硫化物电解质(SE)和导电炭黑混合。(2) 湿法制备。在无水二甲苯溶剂中混合上述材料和聚合物粘合剂如丁腈橡胶(NBR)等得到浆料, 浆料经涂覆、干燥后得到片状电极。

为探究湿法制备工艺中粘合剂 NBR 对复合电极性能的影响, 2018 年, Jung 团队^[16]采用干法和湿法工艺分别制备了与锂磷硫氯($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)电解质混合的正负极复合电极, 并系统对比了两种复合电极的离子、电子传输机理和电极性能的差异。两种复合电极的微观结构中, 炭黑作为导电剂建立了电子传输路径, 电极中的离子传输主要是通过 SE 与活性材料的连接。区别是湿法制备的电极中 NBR 聚合物粘合剂会一定程度阻断活性材料和 SE 间的接触, 阻碍电极的离子转移, 致使电池拥有较差的倍率性能。但少量聚合物的添加能够实现电极与集流体的良好粘附, 使复合电极的稳定性提高。而干法制备的电极材料由于其机械不稳定性, 实验室制备的复合电极难以实现在大规模高容量电池中应用。他们采用湿法制备复合电极用于 NCM622/石墨软包锂离子全电池, 该固态锂离子电池首次放电比容量为 $112 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但粘合剂 NBR 的添加会导致电池容量和倍率性能降低, 需要进一步开发高离子电导率电解质材料、设计良好界面接触的复合电极, 以实现电极与电解质间良好的离子传输。

上述工作是直接与硫化物电解质混合制备复合电极材料, 后续该团队^[17]提出采用 SE 前驱体取代湿法制备工艺中的硫化物电解质, 从而实现了一步法制备正负极复合电极, 实现了电极与电解质紧密接触, 极大降低了界面电阻。用一步法制备的高镍 NCM622 正极、石墨负极与锂金属匹配, 组装得到的锂金属半电池, 分别表现出 $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $320 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。同时, 使用以上电极组装的 NCM622/Gr 固态锂离子电池, 30 °C 下表现出 $131 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆放电比容量。在 100 °C 高温条件下倍率性能优异, 以 15 C 倍率充放电循环 250 圈后容量保持率为 86%, 平均库仑效率大于 99.5%, 表现出优异的电化学性能。但是采用一步法制备的固态电解质厚度达到 700 μm , 约是上一工作中制备得到电解质的 10 倍。过厚的固态电解质膜增大了锂离子传输路径, 显著影响电化学性能; 且会增加固态电

解质的质量,不利于高能量密度固态锂电池的构建.因此设计开发超薄、超轻以及同时兼顾室温高离子电导率和宽电化学稳定窗口的无机固态电解质或许是接下来固态电解质研发的重点.

除了通过将活性材料与电解质混合来实现电池的高性能外,电极材料的本征性能也会影响电池的性能发挥.石墨已经是较为成熟的商用负极材料,但由于其理论能量密度较低而限制了其在高能量密度锂电池的应用.许多学者将目光放在碳复合材料上.2020年, Lee 团队^[18]将纳米级的炭黑粉和银粉(质量比为 3:1)混合涂覆在集流体上,得到厚度为 5~10 μm 的 Ag-C 复合负极材料.制备基于 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质的 NCM9055/Ag-C 固态锂离子电池.研究发现在充电过程中银更倾向于与锂结合,沉积形成均匀无枝晶的锂层.在循环过程中致密的金属锂层反复形成与消失,在多次循环后银颗粒变小且沉积在集流体一侧.推测银与锂起初形成合金,部分银与锂在集流体和复合材料间形成固溶体,从而促进锂的成核导致锂在集流体处的沉积,循环结束时溶解在锂中的银停留在底部,造成分布不均匀,在循环过程中锂层的稳定沉积与剥离是该固态锂电池拥有优异性能的重要因素.

该研究团队设计双电池结构并制备出的 0.6 Ah 级软包电池,首次放电比容量为 146 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.在 -10~60 $^{\circ}\text{C}$ 的宽测试温度范围内,随着温度的降低,电池放电比容量相应地降低,但在 -10 $^{\circ}\text{C}$ 低温下仍然拥有超过 40% 的容量.该电池 0.5 C 倍率下经过 600 次和 1000 次循环后容量保持率分别为 96% 和 89%,显示出优异的循环性能,库仑效率 $\geq 99.8\%$.该研究团队进一步运用十个平行的双电池多层堆叠组装得到大于 5 Ah 的电池,获得 5870 mAh 的放电容量和 942 $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高能量密度,并进行加热和切割实验验证了其安全性.银碳复合负极材料为长循环寿命和高能量密度锂离子电池在电动汽车领域的应用发展奠定了基础,但是在充放电过程中,负极具体的银迁移机制还有待进一步研究和阐明.

硅的理论比容量约为石墨的十倍,因此硅负极材料是下一代高能量密度锂离子电池理想材料.然而,由于 Si 负极在锂嵌入和脱出的过程中存在巨大的体积变化,同时硅负极存在初始库仑效率差、电导率低等缺点,极大限制了硅负极的应用.目前硅负极设计和改性的策略是通过尺寸控制、材料工程(合金化、复合材料和表面改性)以及优化制造和操作方案来优化硅负极材料的性能.研究者通过将硅颗粒的粒径控制到纳米级,减轻锂嵌入脱出中因体积变化而产生的应力,从而减小离子传输距离来提高硅负极的电化学性能.上述策略尽管一定程度上提高了硅负极的循环寿命,但硅纳米颗粒作为负极材料仍然存在初始库仑效率低、不可逆比容量高及热稳定性低等问题^[19].

为有效提高硅负极的稳定性,补偿硅纳米颗粒在充

放电过程中反复的大体积膨胀和收缩,2021 年, Dörfler 团队^[20]设计了一种碳包覆硅核的高稳定性纳米复合材料,利用硅碳壳结构间的空隙来补偿硅的体积膨胀.具体操作是:将 Si 纳米与聚乙烯醇缩丁醛(PVB)模板混合,将共混物在 190 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 min,加入蔗糖搅拌后加热 9 h,除去 PVB 后得到 Si-C 复合材料.硅核和碳壳之间的空隙不仅能够允许硅的自由体积膨胀,而且碳材料的加入增加了负极的电子电导率,还可以促进碳外壳表面处形成稳定的固态电解质界面(SEI).如图 1a 所示,与液态电解质相比, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质不会穿透 Si-C 空隙结构,副反应较少,初始库仑效率从液态电池的 31.0% 提高至 72.7%,循环性能明显提升.如图 1b~1d 所示,在电池负极容量和正极容量的比值(N/P)比较小的全电池显示出更高的首次库仑效率和较低的首次充电比容量.而随着 N/P 比增大,全电池首次充电比容量升高,正极结构的不稳定性增加,导致容量损失增加,首次库仑效率(ICE)降低.但 N/P 比为 2.0 的电池反而拥有高循环性能,归因于锂离子扩散的动力学限制,所制备的含硅量 37% (w) 负极组装的 NCM9055/SE/Si37@C 全电池恒电流循环 50 圈后,最高容量保留率为 87.7%.壳核结构的设计思想为稳定硅电极提供了思路,可以预见空隙补偿策略在未来目标性能材料的结构构建中必将拥有无限潜力.

完全锂化的微米级硅颗粒体积膨胀高达 300%,后续会发生颗粒粉化,进而导致容量衰减更为迅速.该团队^[21]为进一步解决硅负极比容量和循环稳定性两者不能兼顾的窘境,探索使用单一非晶硅作为电池负极.非晶硅是指部分锂化的硅仅在边缘处被锂化,体积仅膨胀 66%,晶体硅转化为非晶锂硅合金($a\text{-Li}_x\text{Si}$)的两相区域,如图 2a 所示.这些非晶硅可逆循环优异,总体积变化减小.采用部分锂化粒度 $D_{50}=4.6\text{ }\mu\text{m}$ 硅颗粒($800\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)作为电池负极制备的 NCM9055/SE/ $\mu\text{m-Si}$ 固态电池的电化学性能接近以 Si-C 复合材料作为负极的全电池性能(在高倍率下循环性能相当,图 2b).与此同时,采用微米级硅负极($10.4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)和高镍三元正极,制备的 N/P 为 4.5 的软包电池(图 2c),根据在第一次放电期间,正极的容量乘以电池平均电压,获得的值然后除以电池总质量,从而得到电池的能量密度为 258 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.考虑到预锂化负极的制造成本相比于硅碳纳米复合材料的制备要低,该方法的简单易操作性为其在硅负极高能量密度锂离子电池中的商业化应用奠定了坚实基础.

除了改变硅的尺寸和制备成复合材料之外,2020 年, Kaskel 团队^[22]改变硅的形貌和结构设计,磁控溅射合成了二维结构的 6~8 μm 高柱状硅(图 3a、3b).以此作为锂电池的负极($3.5\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$),与高镍正极 NCM9055 ($210\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 电解质组成固态全电池.尽管电池循环过程中负极会发生一定的体积膨胀,但因其二维结构和电极与固态电解质的强相互作用

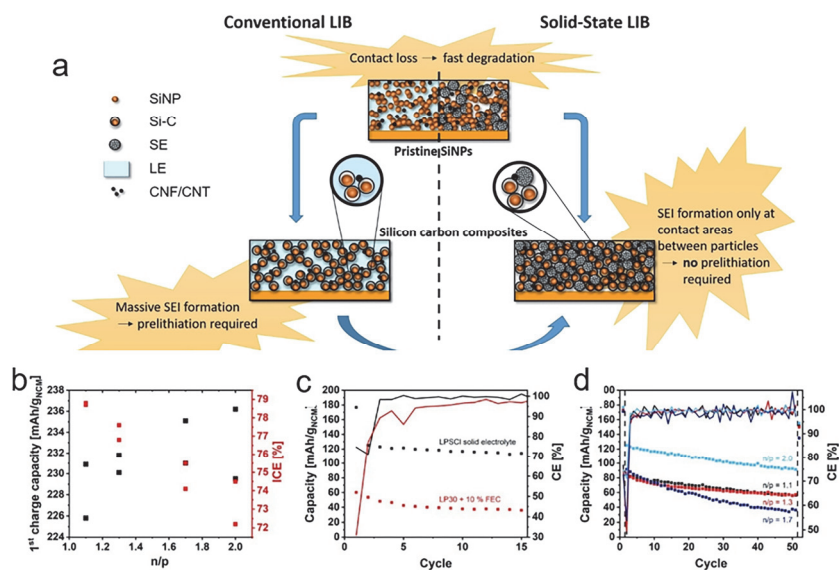


图 1 (a) 液态锂离子电池和固态锂离子电池中的硅纳米颗粒(SiNP)和 Si-C 负极的示意图. (b) 不同 N/P 比的 NCM9055/SE/Si-C 固态锂离子电池的首次充电比容量和初始库仑效率. (c) 采用液态和固态电解质组装的 NCM9055/Si-C 全电池的循环性能(N/P=2.0). (d) 具有不同 N/P 比的 NCM9055/SE/Si-C 全电池的放电比容量和库仑效率. 转载授权源于参考文献[20]; 2021 版权所有, Batteries & Supercaps

Figure 1 (a) Schematic representation of the silicon nanoparticle (SiNP) and Si-C anode in liquid-state and solid-state Li-ion battery systems. (b) First charge specific capacities and initial coulombic efficiencies of NCM9055/SE/Si-C full cells dependent on the N/P ratio. (c) Cycling performance of NCM9055/Si-C full cells (N/P=2.0) with liquid electrolyte and solid electrolyte. (d) Discharge specific capacities and CE of NCM9055/SE/Si-C full cells with different N/P ratios. Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2021, Batteries & Supercaps

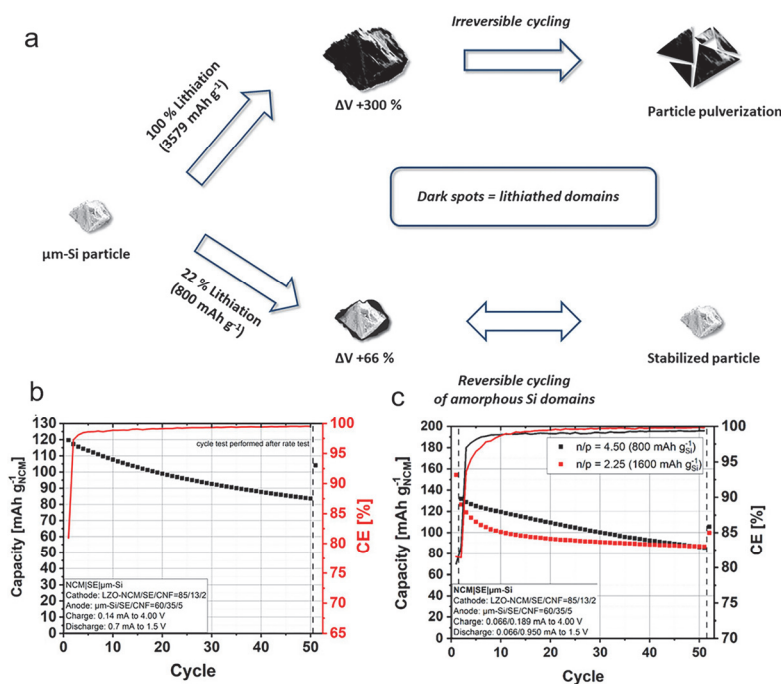


图 2 (a) $\mu\text{m-Si}$ 在完全锂化和部分锂化条件下的示意图. (b) NCM9055/SE/ $\mu\text{m-Si}$ 电池的循环性能. (c) 不同 N/P 值电池的放电比容量. 转载授权源于参考文献[21]; 2023 版权所有, Energy Technology

Figure 2 (a) $\mu\text{m-Si}$ particles under full and partial lithiation. (b) Cycle performance of NCM9055/SE/ $\mu\text{m-Si}$ cells. (c) Specific discharge capacity of batteries with different N/P values. Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright 2023, Energy Technology

用, 副反应的接触界面减小. 因此, 固态电池在 0.4 C 充/0.08 C 放电 50 次循环后, 容量保持率为 92.8%; 循环 100 圈后容量保持率为 82%, 可逆循环超过 350 次. 而使用液态电解质的全电池循环 50 次后放电比容量仅为

$79 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保留率仅为 50.6%. 由此可见, 硅的柱状结构缓解了体积变化对固态电池的影响, 极大提高了电池的循环性能. 因此二维硅结构的设计成为实现高稳定硅负极的研究方向.

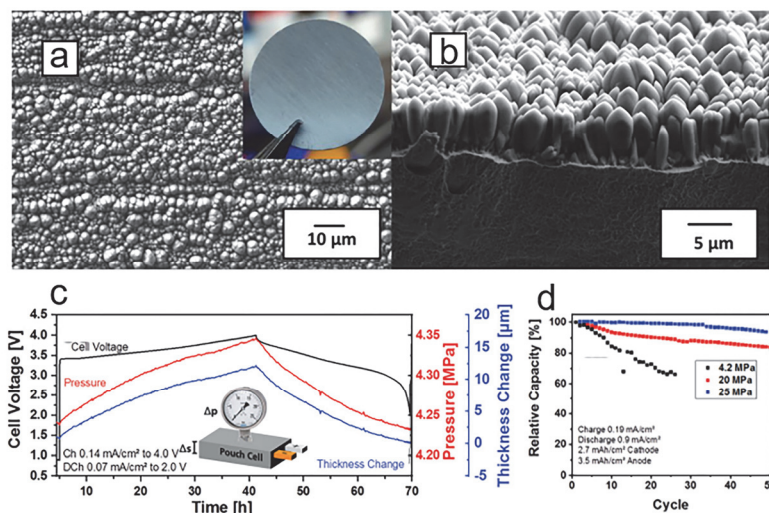


图3 (a)俯视图和(b)横截面的柱状硅的扫描电子显微镜图。(c) NCM9055/SE/col-Si 软包电池的第一次循环的电压、压力和厚度变化。(d)不同压力下 NCM9055/SE/col-Si 软包电池的容量保持率。转载授权源于参考文献[22]; 2020 版权所有, Advanced Energy Materials

Figure 3 Scanning electron microscope images of col-Si (a) as top view and (b) as cross-section. (c) Voltage, pressure and thickness changes of NCM9055/SE/col-Si pouch cell during the first cycle. (d) Capacity retention of NCM9055/SE/col-Si pouch cell under different pressure. Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2020, Advanced Energy Materials

电池充放电过程中, 电极的体积变化可以通过压力变化来测量反映。电极嵌入锂之后由于体积膨胀会产生压力上升, 成为研究电极反应中电极活性材料体积变化的重要手段^[23]。在后续工作中, Kaskel 团队^[22]制备了标称容量为 8 mAh 的 NCM9055/col-Si 小型软包电池, 设计了一种能够测量电池实际运行状态下压力和厚度变化的装置。在充放电过程中, 电池的膨胀会引起压力变化。图 3c 所示在第一次充电期间, 压力不断增加, 最高可达 4.3 MPa, 可以转化为电池 11 μm 的厚度变化, 显示电极膨胀到其初始体积约 250%。在组装电池后, 对电池分别进行加压 20 和 25 MPa 处理, 50 次循环后的容量保持率分别为 83% 和 95% (图 3d)。结果表明由于压力控制, 促进硅负极和 SE 之间的良好界面接触。通过压力控制还可进一步提升容量保持率。该操作的简便性和低成本使其在工业上的应用具有潜力, 但也要考虑添加外加压力需要相应的配件, 这会使得固态电池的能量密度大打折扣。未来需要寻找更为两全其美的办法。

上述研究工作几乎全部都是围绕负极的设计、修饰和改性展开, 而对高镍正极的研究较少, 除此之外, 电极的面载量低 ($\leq 10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)、电池的充电上限电压低 ($\leq 4.3 \text{ V}$) 以及电解质膜厚度过厚 ($\approx 700 \text{ μm}$) 也是实现未来高比能固态锂离子电池亟待解决的关键问题。

2.2 无机固态电解质构建的高镍 NCA 正极/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池

高镍 NCA 三元材料 (如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 具有高储锂容量、低成本等优势, 在新一代锂离子电池正极中表现出巨大发展和应用前景。然而, 由于其结构的不稳定性, 且存在界面副反应、过渡金属溶解、阳离子混合等问题, 导致该富镍正极层状

氧化物材料的容量衰减和倍率性能均较差。针对上述这些问题, 研究者们提出了包括掺杂^[24]、表面涂层^[25]和梯度材料设计等诸多改性策略, 来提高富镍层状氧化物材料的结构稳定性和电化学性能^[26]。

三元正极材料与空气接触时表面会吸附水和二氧化碳, 并进一步与锂离子反应形成一层碳酸锂, 导致电池性能变差。为阐明根本原因所在, 2014 年, Aihara 团队^[27]深入探究发现是表面的碳酸盐杂质层阻碍了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极/硫化物固态电解质界面处的电荷转移过程, 导致界面阻抗增加 (电池电阻从 $221 \text{ } \Omega$ 升高至 $416 \text{ } \Omega$)。相比于室温和大气环境, 在高温和真空条件下正极拥有更优异的界面, 固态电池的比容量从 $104 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升至 $119 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库仑效率从 58.4% 提高到 63.6%, 电阻几乎减半。根据实验数据, 作者提出了关于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面的碳酸盐和杂质是如何影响硫化物固态锂电池电化学性能的两种猜想。

猜想 1: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面碳酸盐的杂质层与固态电解质之间没有发生明显反应, 只是阻碍了界面处的锂离子传输。

猜想 2: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面的碳酸酯基团与硫化物电解质反应形成了不可逆的钝化副产物, 副产物层可能对界面处的 Li 离子传输造成阻碍。

除了上述工作中提到碳酸盐表面杂质层会阻碍正极/固态电解质界面处的电荷转移过程外, 正极氧化物与电解质界面处的扩散而发生副反应形成的正极-电解质界面层 (CEI), 也会引起电池阻抗增大, 循环稳定性降低。为缓解碳酸盐表面杂质层和 CEI 带来的不利影响, 对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 电极进行涂层处理有助于促进锂离子在界面处的转移。Aihara 团队^[28]提出在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极表面涂覆 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ (LZO), LZO 层作

为中间层抑制了正极和 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 硫化物电解质的界面副反应, 极大促进了锂离子在界面处的快速转移, 显著降低了正极与固态电解质界面的接触电阻. 相比于未处理正极, 采用涂覆后 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与石墨组合制备的固态锂电池总电阻仅为未处理电池的 25%, 比容量也从 $103 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升至 $121 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 100 次循环后容量保持率从 73.9% 提升至 91.7%.

作者进一步制备出容量为 0.1 Ah 的电池, 在 25 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 下, 经历 100 次循环后电池的容量分别为初始容量的 82% 和 85%. 通过堆叠单电池进一步构建出 1 Ah 级电池, 在 100 次循环下拥有 80% 容量保持率, 初步验证了该电池的适用性. 但 LZO 保护层的具体作用机理尚不清楚, 有待未来作深入研究. 另外, LZO 涂层的厚度对电池性能的影响也需要充分考虑, 因为 LZO 层厚度过厚会产生较高的阻抗, 不利于电池性能发挥.

考虑到涂层的厚度、均匀性和成本问题, 该团队^[29]进一步采用化学气相沉积法(CVD)在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 上涂覆类金刚石碳(DLC)涂层. DLC 涂层阻碍了正极颗粒与 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 固态电解质界面处的副反应, 降低了界面电阻. 涂覆后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极/石墨全电池具有良好的循环性能(100 次循环后达到 91% 容量保持率)和倍率性能(1 C 倍率下比容量约为 $81 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). 由此可见, 对高镍正极材料进行表面涂层是实现电极与固态电解质良好接触的重要方法, 但上述涂覆方法或多或少会存在溶剂挥发、步骤繁琐等问题, 因此如何实现涂覆过程的绿色化、简单化是下一步高镍正极材料涂覆需要考虑的重要因素.

负极由于不均匀的锂沉积生成枝晶, 锂金属穿过电解质从而导致电池短路. 针对负极的锂枝晶生长问题, Aihara 团队^[30]通过将锂粉和碳材料机械混合得到锂碳复合材料(Li-C)负极, 碳的加入降低了锂和电解质的直接接触, 促进在界面处形成稳定的 SEI. 他们采用 Li-C 负极、硫化物电解质和 LZO 涂覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极组装的全电池, 比容量约为 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 低电流密度(C/40)下能循环 250 d, 库仑效率约为 100%, 电池表现出优异的循环性能. 在最新的研究中, Liu 团队^[31]聚焦在锂枝晶的产生, 构建了由石墨和硫化物电解质构

成的离子、电子 3D 混合负极. 在充电期间, 石墨完全锂化后生成的 LiC_6 促进了锂在石墨表面的沉积, 随后 Li 进入三维网络的内部空隙中, 石墨的高表面积减轻了锂枝晶形成. 通过使锂金属沉积远离负极复合材料和 SE 层之间的界面, 保持了界面的完整性(图 4).

他们使用上述设计的 3D 混合负极, 并制备 LiNbO_3 涂层的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 作为正极, Gr 负极 / $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极容量之比影响充放电过程中锂金属的沉积. N/P 比值为 4 : 3 时, 充电过程中只发生石墨负极的完全锂化, 而不存在锂金属沉积. 当比值降低至 1 时, 锂金属开始沉积在石墨表面上, 从而产生混合负极电池, 显著提高了电池的能量密度. 随着 N/P 值降低, 电池的面积比容量和石墨负极放电比容量增加, 而电池的循环性能下降. N/P 比值为 2 : 3 时, 充电过程中, 锂从石墨负极脱出且沉积锂被消耗完全, 全电池在超过 80 次循环后容量保持率 38%, 平均库仑效率为 98.8%; N/P 为 2 : 5 的电池放电比容量增加至 $1.25 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, 但 55 次循环后仅仅保持其容量的 27%, 库仑效率降低至 97.5%. 调整负极与正极的容量比值, 是获得目标性能良好的锂离子电池的基础.

目前已报道的 NCA/碳(或硅碳)固态锂离子电池工作对 NCA 三元材料的保护居多, 而对固态电解质和负极材料的设计较少. 除此之外, 基于无机固态电解质构建的固态锂电池正负极的活性物质面载量较低, 充电上限电压较低, 导致固态锂电池的高能量密度不能得到很好的发挥. 因此, 接下来设计新型固态电解质、优化电极材料和提高电极面容量和充电上限电压, 是开发高电压高比能固态锂离子电池必须考虑的方面.

3 基于聚合物固态电解质构建的高镍三元/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池

如前面章节所述, 尽管无机固态电解质具有室温高离子电导率, 但由于某些无机固态电解质(如氧化物电解质等)存在脆性大以及电极/电解质的高固/固界面阻抗, 以及硫化物固态电解质对湿气敏感等诸多不利因素, 导致无机固态电解质应用于大容量($\geq 5 \text{ Ah}$)固态锂

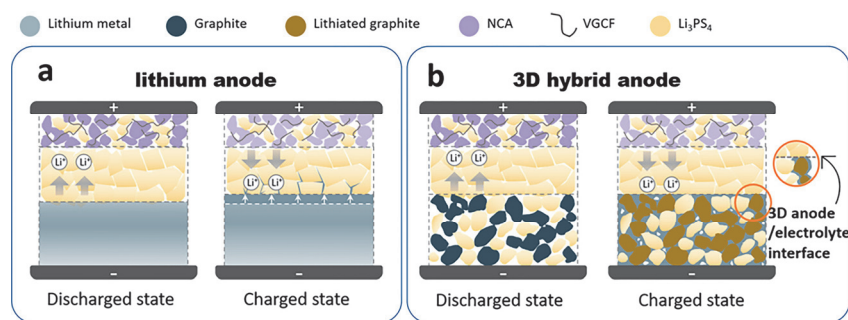


图 4 固态电池中金属锂的剥离和沉积的示意图. (a) 锂负极. (b) 三维混合负极. 转载授权源于参考文献[31]; 2021 版权所有, ACS Energy Letters
Figure 4 Schematic of lithium metal plating and stripping in solid-state lithium metal batteries. (a) Lithium metal anode. (b) 3D Hybrid anode. Reprinted with permission from Ref. [31]; Copyright 2021, ACS Energy Letters

电池依然存在诸多困难. 相对比而言, 聚合物固态电解质(SPE)因其柔韧性好、重量轻及易于制造等优异性能而受到科研人员广泛关注. 根据聚合物固态电解质制备工艺的不同, 下面将分别从非原位聚合物固态电解质和原位聚合物固态电解质来具体阐述聚合物固态电解质构建的高镍三元正极/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池(表 2).

表 2 聚合物电解质构建的高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池的性能

Table 2 Performance of Ni-rich ternary cathodes/graphite (or silicon-carbon) solid-state lithium-ion batteries constructed with polymer electrolyte

参考文献	聚合物电解质、正极、负极组成	电化学性能	充放电电压区间和测试温度	电池性能
[32]	电解质: PTMG+(MDI-EDA)+LE (1 mol/L LiPF ₆ , EC: DEC=1:1, 体积比), 在溶液中 MDI 和 PTMG 混合 80 °C 加热 4 h 冷却至室温后, 加入 EDA 后 70 °C 保持 4 h, 添加 LE 正极: NCM523 负极: SiO	电解质离子电导率: $2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25 °C	NCM523/SiO 扣式电池: 2.8~4.2 V 正极活性物质面积负载: $20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 负极活性物质面积负载: $4.7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	扣式电池: $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 循环 350 次实现了 70.0% 的容量保持率
[34]	电解质: PEO+PEG+LiTFSI+3% (ϕ) Al ₂ O ₃ [$n(\text{PEO}): n(\text{PEG}): n(\text{LiTFSI})=20:2:1$]. PEO 和 PEG 的混合物溶解在乙腈中 12 h. 再加入 Al ₂ O ₃ 和 LiTFSI 混合 12 h 正极: LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ 负极: SiNW	—	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ /Si 扣式电池: 先在 3~4 V 下循环 30 次, 然后在 2.8~4.2 V 的各种其他电压范围内循环, 60 °C 负极活性物质面积负载: $0.7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	扣式电池#: $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下循环 73 次拥有 59.6% 的容量保持率
[35]	电解质: PVDF-HFP+溶于 EC 的 1 mol/L LiPF ₆ +Al ₂ O ₃ [$m(\text{PVDF-HFP}): m(\text{EC}): m(\text{Al}_2\text{O}_3)=15.8:47.4:36.8$]. 前两种组分在 80 °C 下连续搅拌 1 h 后, 室温下添加 Al ₂ O ₃ 正极: NCM622@CNT 负极: Gr-SiO _x @CNT	电解质离子电导率: $5.22 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30 °C; $6.18 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 60 °C	NCM622/Gr-SiO _x 扣式电池: 2.5~4.3 V, 60 °C 正极活性物质面积负载: $36.40 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	扣式电池: 0.5 C 循环 100 次拥有 80% 的容量保持率
[36]	电解质: PVDF-HFP+TMSPB+SA+LE [1 mol/L LiPF ₆ , $m(\text{EC}): m(\text{DEC}): m(\text{EMC})=3:2:5$]+TMSPB+丁二酸酐. 正极: NCM622@CNT 负极: Gr-SiO _x @CNT	电解质离子电导率: $6.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	NCM811/Gr 扣式电池: 2.80~4.35 V 正极活性物质面积负载: $3.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 负极活性物质面积负载: $2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	扣式电池: 前三次循环以 0.2 C 倍率进行, 之后以 1 C 充放电 100 次拥有 81% 的容量保持率
[38]	电解质: 1.5% (w) PETEA+0.1% (w) AIBN +LE [1 mol/L LiPF ₆ , $V(\text{EC}): V(\text{DEC}): V(\text{EMC})=1:1:1$]. 在 70 °C 下保持 6 h, 室温下静置 24 h 完成聚合 正极: LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ 负极: Gr-Si	电解质离子电导率: $8.46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25 °C	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ /Gr-Si 的 2 Ah 软包电池: 2.75~4.20 V, 45 °C 正极活性物质面积负载: $13.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 负极活性物质面积负载: $7.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	软包电池: 0.5 C 充/1 C 放电循环 280 圈拥有 83.9% 的容量保持率
[39]	电解质: PETEA+AIBN+95% (w) LE [1 mol/L LiPF ₆ , $V(\text{EC}): V(\text{DEC})=1:1$]+PAN. 在室温下保持 3 h, 60 °C 下静置 12 h 完成聚合 正极: NCM811 负极: Gr-Si	电解质离子电导率: $1.48 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30 °C 锂离子迁移数: 0.77	NCM811/Gr-Si 的扣式电池: 3.0~4.3 V, 30 °C 正极活性物质面积负载: $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 负极活性物质面积负载: $1.81 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	扣式电池: 0.5 C 充放电循环 200 圈拥有 80% 的容量保持率
[40]	电解质: 2% (w) PVA-CN+1% (w) LiDFOB +LE [1 mol/L LiPF ₆ , $V(\text{EC}): V(\text{DMC})=1:1$]. 在 0.1 C 下进行两个循环, 在 60 °C 下静置 24 h 完成聚合 正极: NCM523 负极: Gr-Si	电解质离子电导率: $7.26 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25 °C	NCM523/Gr-Si 扣式电池: 2.5~4.2 V, 25 °C 正极活性物质面积负载: $9.9 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 负极活性物质面积负载: $4.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	扣式电池: 0.5 C 倍率循环 300 圈拥有 75.4% 容量保持率

3.1 非原位策略制备的聚合物固态电解质构建的高镍三元/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池

硅的高理论比容量使其成为目前备受关注的负极材料, 但基于常规液态碳酸酯电解液构建的锂离子电池, 硅在充放电循环过程中会发生巨大的体积膨胀与收缩, 导致 SEI 膜周期性破坏和再生, 进而造成活性锂损失和电解液的极大消耗, 最终导致库仑效率降低以及电

续表

参考文献	聚合物电解质、正极、负极组成	电化学性能	充放电电压区间和测试温度	电池性能
[41]	电解质: 2.0% (w) PVA-CN+0.5% (w) LiD-FOB+LE [1 mol/L LiPF ₆ , <i>V</i> (EC): <i>V</i> (DMC)=1:1], 室温下静置 16 h, 在 0.1 C 下进行两个循环, 在 60 °C 下静置 16 h 完成聚合 正极: NCM622 负极: Gr-Si	电解质离子电导率: $7.23 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25 °C	NCM622/Gr-Si 扣式电池: 2.8~4.3 V, 25 °C	扣式电池: 1 C 循环 200 次后拥有 85.1%容量保持率
[42]	电解质: <i>t</i> -BPP+VC+BPh-A+LiBPB+LiTFSI+PEGDME [<i>m</i> (BPh-A): <i>m</i> (PEGDME)=2:8]+35% (φ) NFL [<i>V</i> (PC): <i>V</i> (FEMC): <i>V</i> (DFDEC)=3:2:5; 0.1 mol/L LiBPB; 2% (w) VC], 在 90 °C 下静置 30 min 完成聚合 正极: NCM811 负极: Gr-Si	电解质离子电导率: $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25 °C	NCM811/Gr-Si 扣式电池: 2.7~4.2 V, 25 °C 正极活性物质面积负载: $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 负极活性物质面积负载: $3.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	扣式电池: 0.05 C 循环 50 次后拥有 75%的容量保持率
[43]	电解质: 6% (w) PEGDA+0.2% (w) AIBN+LE [1 mol/L LiPF ₆ , <i>V</i> (EC): <i>V</i> (DEC): <i>V</i> (EMC)=1:1:1], 在 60 °C 下静置 12 h 完成聚合 正极: NCM811 负极: Gr-Si	电解质离子电导率: $5.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25 °C 锂离子迁移数: 0.33	NCM811/Gr-Si 的 2 Ah 软包电池: 2.7~4.2 V, 25 °C 正极活性物质面积负载: $17.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 负极活性物质面积负载: $8.02 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	软包电池: 1 C 循环 550 次后, 保持 82.3%的高容量保持率.
[44]	电解质: PEGDA+1% (w) HT+AIBN+LE [1 mol/L LiPF ₆ , <i>V</i> (EC): <i>V</i> (DMC)=1:1], 在室温下保持 2h 后, 60 °C 下静置 12 h 完成聚合 正极: NCM811 负极: Gr	电解质离子电导率: $9.86 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30 °C	NCM811/Gr 的软包电池: 3.0~4.3 V, 30 °C 正极活性物质面积负载: $2.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	软包电池: 0.2 C 循环 90 次后容量保持率为 88.2%

表中[#]表示该文献并未给出电池循环的具体数据, 由笔者根据文献中图表等内容计算得到.

池失活.

为解决液态电解液存在的这一致命问题, 2019 年, Wang 团队^[32]专门设计并制备出一种超弹性凝胶聚合物电解质(GPE)来缓解硅负极的反复体积变化对电池性能造成的不利影响. 具体来讲: GPE 是由软的醚基结构域(PTMG)和硬的环基结构域(MDI-EDA)构成的聚合物作为基体材料(图 5a), 加入溶解于碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)的 1 mol/L LiPF₆, 独特的软硬区域避免了电解质的过度溶胀. 溶胀后的聚合物拥有超过 2300%的伸长率和 0.7 MPa 的杨氏模量, 25 °C 下离子电导率为 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 作者进一步通过混合 GPE 和 SiO 制备得到修饰后的 SiO 负极. 在这里, GPE 起到两个作用:

(1) GPE 作为电极膨胀缓冲物, 在充放电过程中可以使 SiO 负极的厚度变化从 94%降低至 53%.

(2) GPE 能够增强负极粘附强度, 减小 SiO 颗粒位移, 极大地保证了充放电过程中负极结构的完整和稳定.

将上述修饰后的 SiO 负极($4.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$)与 NCM523 正极($3.4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$)组装成固态锂离子全电池(面容量 $3 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$, N/P 比为 1.18), 如图 5b 所示, 历经 300 次循环电池的库仑效率为 99.9%, 在 350 次循环中容量保持率为 70.0%, 远远优于未加 GPE 的含硅负极

组装的全电池性能(76 次循环后仅呈现 70.0%的容量保持率, 并且充放电曲线出现严重的极化现象)(图 5c). 该工作构建的高弹性聚合物电解质提高了硅负极的稳定性, 有利于实现微小尺寸硅负极的设计与应用, 但是高镍正极材料 NCM(如 NCM811、NCM9055)与超弹性电解质的界面相容性需要进一步考量.

除了借助聚合物电解质的功能化结构设计来有效抑制硅负极的体积变化之外, 还可以通过制备可控尺寸的硅纳米网络, 来实现硅负极的改性. 2019 年, Peled 团队^[33]设计了一种大规模自催化制备多孔硅纳米网络的方法, 具体操作是: (1)首先使用 HF 酸刻蚀不锈钢基材, 溶解铁使不锈钢表面粗糙化从而形成局部较高浓度镍的纳米催化区域, 这些区域为接下来细长硅结构的生长提供了活性位点; (2)然后在硅烷氛围下气相沉积, 纳米硅在不锈钢基材上不断生长. 通过合理控制 HF 处理时间和气相沉积时间可以控制催化区域的大小, 从而控制硅纳米的直径和孔隙率, 不断优化负极材料性能. 随后该团队^[34]运用上述无催化剂方法制备出了硅纳米线(Si-NW)负极. 将聚环氧乙烷(PEO)/聚乙二醇(PEG)/双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI) (*n*:*n*:*n*=20:2:1)和体积分数为 3%的 Al₂O₃ 混合后真空干燥以用作固态电解质. 将 SiNW 负极与 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 正极($1.9 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$)

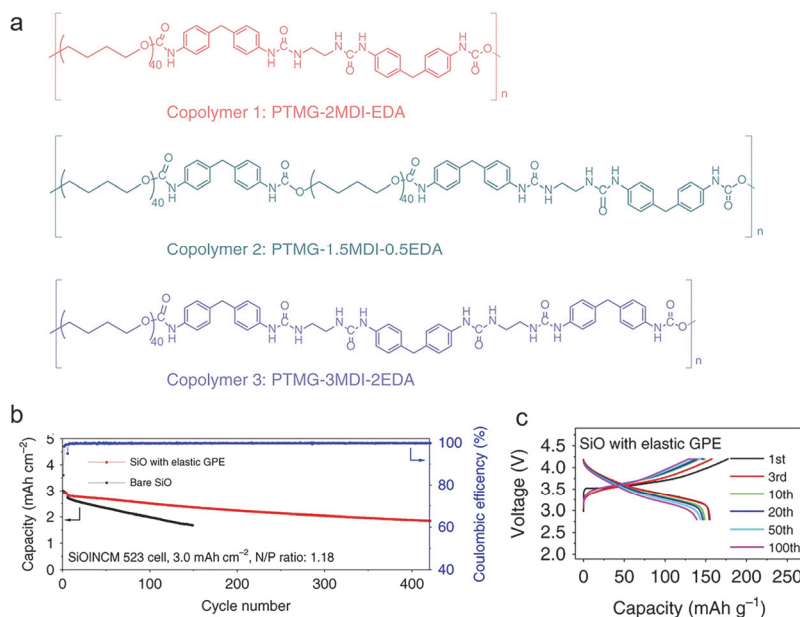


图5 (a)含有不同比例的软区域(PTMG)和硬区域(MDI-EDA)共聚物的结构. (b) NCM523/SiO 全电池的循环性能. (c) NCM523/SiO 全电池的电位曲线. 转载授权源于参考文献[32]; 2019 版权所有, Nature Communications

Figure 5 (a) Structure of the copolymers, containing a soft domain (PTMG) and a hard domain (MDI-EDA) with different ratios. (b) Discharge capacities of NCM523/SiO cells. (c) Voltage profiles of the NCM523/SiO cells. Ref. [32]; Copyright 2019, Nature Communications

结合,进一步制备出 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Si}$ 固态锂离子电池. 如图 6 所示,该固态电池在 60°C 和 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下运行 73 次循环,容量保持率约为 59.6%,之后容量衰减严重. 该项工作为 PEO 聚合物固态电解质在高镍固态电池中的应用提供了非常好的思路探索,但 PEO 与高镍三元电极的兼容性仍有待进一步的提升;与此同时,该项工作缺少锂离子在聚合物固态电解质中的传输机制以及高温下聚合物固态锂电池失效机制等方面的研究工作,未来有待进一步地深入阐释.

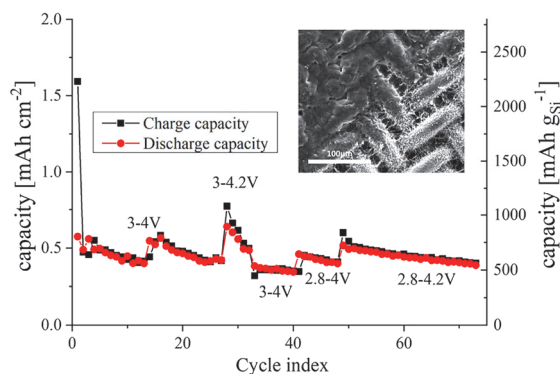


图6 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{SiNW}$ 固态扣式电池的循环性能. 转载授权源于参考文献[34]; 2020 版权所有, Journal of The Electrochemical Society

Figure 6 Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{SiNW}$ solid-state coin cell. Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2020, Journal of the Electrochemical Society

在聚合物电解质中,需要保持绝缘性和良好离子导电性;而电极要求更好的电子导电性,通常采用炭黑导电剂(Super P)来提高正负极材料的电导率. 在实际应用

中,较小的 SP 颗粒可以部分填充较大的高镍正极颗粒之间的空隙,但是它们的互连是相当困难的,传导路径是间歇性的,电极电导率不高. 2021 年,Chang 团队^[35]在 NCM622 正极和 Gr-SiO_x 负极添加单壁碳纳米管(SWCNT)作为辅助导电添加剂,SWCNT 提供延长的电子传输途径,正负电极形成导电网络,为正负极提供高效的电子传输路径,提高了电极的电导率. 采用以上电极基于聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)电解质构建的固态电池,在 0.5 C 倍率下拥有 $4.04\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的面积比容量,循环 100 圈后容量保持率 $\approx 80\%$,库仑效率 $\approx 100\%$. 该团队考虑到 SWCNT 的添加提高了电极材料的电导率,同时影响电极材料的活性物质质量负载,他们优化 SWCNT 的含量并设计正负极容量, N/P 比值为 0.87 的 ASSB 在 300 次循环后表现出 46.5% 的容量保持率. 一定量的辅助导电剂促进电极的导电网络正负极的电导率增强,并增强固态锂离子电池的整体电化学性质. 也可通过添加电解质添加剂 3-(三甲基硅基)苯基硼酸(TMSPB),促进高镍三元正极表面形成低阻抗、稳定的 CEI^[36]. 在接下来的工作中还需要深入探究单壁碳纳米管添加剂和电解质添加剂对电极与电解质界面接触的影响.

目前已经报道的非原位策略制备的聚合物固态电解质构建的高镍三元/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池,对聚合物电解质的相关讨论比较少,研究热点主要聚焦于设计性能优异的正负极材料,以实现电极与电解质更好的接触. 此外,非原位策略制备的聚合物固态电解质构建的高镍三元固态锂电池中的高镍正极以 NCM523、NCM622 为主,缺少聚合物电解质与高镍三

元材料(如 NCM811、NCM9055)的兼容性研究,这还需要进一步验证。

3.2 原位聚合物固态电解质构建的高镍三元/石墨(或硅碳)高比能固态锂离子电池

基于非原位聚合电解质构建的电池存在电解质与电极之间不良界面和界面层的问题,研究者们提出采用原位聚合工艺制备电解质^[37]。原位聚合的前驱体溶液与非原位法类似,由单体、导电盐和引发剂等组成。原位法直接将前驱体溶液充分润湿正负极,随后在外部条件(如热、光)施加下,使电解质与电极紧密结合,以实现界面高效离子传输,提高电池的电化学性能。2017年,He 团队^[38]设计了一种高倍率性能和安全性的双功能凝胶聚合物电解质(GPE),通过在溶解有 1 mol/L LiPF_6 的 EC/DEC/碳酸甲乙酯(EMC)($V:V:V=1:1:1$)的液态电解质(LE)引入季戊四醇四丙烯酸酯(PETEA),以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂诱导前驱体在 70 °C 下高温固化制备得到 PETEA 的凝胶聚合物电解质。25 °C 下拥有 $8.46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 高离子电导率,可以满足室温固态锂离子电池的需求。

他们将制得固态聚合物电解质和液态电解质,与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极、碳硅负极结合组装了四种 2 Ah 级的软包电池进行对比研究。如表 3 所示,与液态电解质构建的电池相比, GPE 固态电池能量密度和容量保持率提高,且负极中添加硅材料后,电池的能量密度也有所提升。测试结果表明:在高温和高放电速率下采用液态电解质组装的电池体积膨胀高达 25%,而采用 PETEA 基凝胶聚合物电解质组装的电池表现出几乎可忽略的体积变化(<4%),原因是该电解质能有效地抑制电解质/电极界面的副反应,减少气体的产生。

进一步对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{GPE}/\text{Gr-Si}$ 电池进行针刺试验,发现在电极的表面上的三维网络结构降低热反应活性,抑制电解质与电极热反应,极大提高了电池的安全性。综合而言, PETEA 基凝胶聚合物电解质表现出双重功能: (1) 三维骨架结构实现电解质与电极界面的良好接触; (2) 在电极表面形成致密的保护层,保持了两个电极的结构完整性能。2022 年, Shi 团队^[39]基于聚丙烯腈(PAN)纺丝膜,采用原位聚合工艺制备了 PETEA 基聚合物凝胶电解质,电解质拥有 0.77 的高锂离子迁移数和 5.15 V 电化学氧化窗口。新型固态电解质独特的功能实现了电池的高安全性和优良循环性,且与硅碳负极

的匹配设计为高比能固态锂离子电池的开发提供了研究方向。

在石墨中添加一定量的硅是实现高比容量负极的有效途径。但由于硅的存在,电池的体积膨胀也会相应变大,容量保持率出现明显下降。因此如何解决硅严重体积膨胀对电池造成的不利影响,一直是研究者极其关注的问题。2021 年, Yang 团队^[40]使用聚合物电解质来补偿和缓解硅负极的体积变化,设计了结合二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)添加剂和预活化原位聚合工艺的策略。具体过程是:向 EC/碳酸二甲酯(DMC)溶剂中加入 1 mol/L LiPF_6 、1% (w) LiDFOB 和 2% (w) 氰基聚乙烯醇(PVA-CN)原位固化制得聚合物电解质。所得电解质在 25 °C 条件下的离子电导率高达 $7.26 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。结果进一步表明:添加了 LiDFOB 的电解质可以有效缓解负极的体积变化和剥离,同时还可以抑制正极材料中的锰钴的迁移,提高电极材料的稳定性,改善了电池的循环稳定性(图 7a)。除此之外,他们提出预活化的两种方式: (1) 电池组装后在 60 °C 下保持 24 h 完成电解质聚合,然

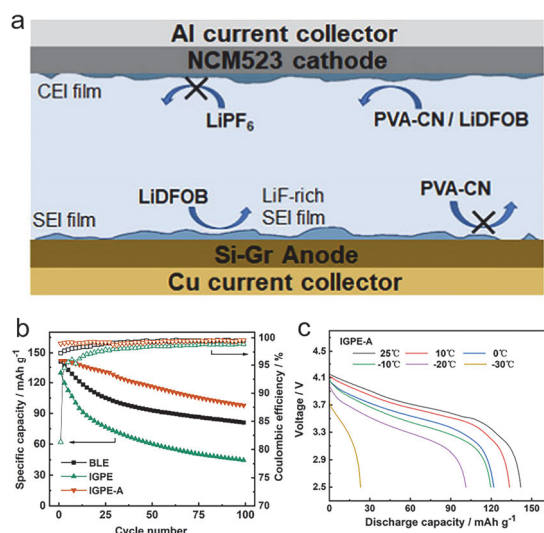


图 7 (a) 含 LiDFOB 添加剂的 PVA-CN 凝胶聚合物电解质(IGPE-A)与电极的界面。(b)采用 IGPE-A 组装的 NCM523/Gr-Si 固态锂离子电池在高温(55 °C)下的循环性能。(c)低温下的放电曲线。转载授权源于参考文献[40]; 2021 版权所有, ACS Appl. Mater. Interfaces

Figure 7 (a) Schematic diagram of the interface between PVA-CN gel polymer electrolyte and electrode with LiDFOB additive. (b) Cycling performance of the NCM523/Gr-Si solid-state lithium ion batteries with IGPE-A at 55 °C. (c) Discharge curves at low temperatures. Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2021, ACS Applied Materials & Interfaces

表 3 四种 2 Ah 级的软包电池电化学性能(数据来源参考文献[38])

Table 3 Electrochemical performance of four 2 Ah-class pouch batteries (Ref. [38])

全电池组成	能量密度/(Wh·kg ⁻¹)	容量保持率	
		0.5 C 充/1 C 放电, 280 圈, 45 °C	0.5 C 充/5 C 放电, 200 圈, 25 °C
NLG: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{LE}/\text{Gr}$	210	75.7%	51.4%
NPG: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{GPE}/\text{Gr}$	215	86.4%	92.5%
NLGS: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{LE}/\text{Gr-Si}$	225	68.9%	55.9%
NPGS: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{GPE}/\text{Gr-Si}$	228	83.9%	81.2%

后充放电两个循环; (2)先在 0.1 C 倍率下充放电两圈, 再进行热聚合. 结果表明第二种预活化方法能促进快速形成稳定的 SEI 膜, 可以抑制电池在前几次循环中较为严重的容量衰减, 使得电池拥有更高的 ICE 和初始放电比容量.

他们采用上述电解质组装 NCM523/Gr-Si 固态电池, 并进行了电化学测试. 研究发现在含 LiDFOB 添加剂的 PVA-CN 凝胶聚合物电解质(IGPE-A)和预活化策略的协同作用下, 电池在高温与低温下的性能良好(图 7b~7c). 电池在 55 °C 以 1 C 循环 100 圈后, 容量保持率为 69.4%; 在 25 °C 以 0.5 C 循环 300 圈拥有 75.4% 容量保持率. 在宽温度范围内电池性能保持良好, 验证了固态电池在复杂工况下应用的巨大潜力. 聚合物电解质缓解了硅负极的体积变化, 奠定了硅基负极在高能量密度锂离子电池中的应用. 但添加剂和预活化策略两种因素的协同作用机理尚不清楚, 需要深入进行研究.

在该团队后续工作中^[41], 基于上述结论构建了原位凝胶电解质粘结剂体系(GEBS), 深入研究了该体系对硅碳负极电化学性能的影响并持续优化了相应体系. 传统的聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂难以抑制硅的巨大体积变化, 以羧甲基纤维素(CMC)/丁苯橡胶(SBR)和聚丙烯酸(PAA)粘合剂作为对照, 团队采用的 PAA/(PVA-CN)粘合剂缓解了硅负极的膨胀和破碎, 负极材料的循环性能提高, 有助于充放电中保持负极材料的完整性. 此外, 他们降低了电解质中 LiDFOB 添加剂的用量, 制备 NCM622/Gr-Si 固态全电池. 与 LE 相比, 充放电过程中 GEBS 固态全电池的负极体积变化由 208%减小到 126%. 固态全电池以 1 C 倍率充放电, 在 200 次循环后的容量保持率为 85.1% (121.7 mAh·g⁻¹), 库仑效率保持高于 99.8%.

采用活性物质负载为 3.0 mg·cm⁻² 的 NCM622 和 1.5 mg·cm⁻² 的 Gr-Si 组装的 NCM622/Gr-Si 软包电池在经历 100 次弯折后还能点亮发光二极管(LED)灯, 即使在更苛刻的切割状态下电池也依然可以正常点亮 LED. 以上结果充分表明原位凝胶电解质粘结剂体系具有巨大应用前景.

凝胶聚合物电解质是将液态电解质与聚合物基体框架有效结合制备的准固态电解质, 但是液态电解质的可燃性依旧成为准固态电解质/准固态锂电池安全性的最大阻碍, 因此使用特定的不可燃液体取代 LE 成为解决该问题的一个理想方案. 2022 年, Song 团队^[42]设计了一种“限制非易燃液体的固态聚合物电解质”的独特方案. 非可燃液体(NFL)是先混合碳酸丙烯酯(PC)、甲基三氟乙基碳酸酯(FEMC)和氟代碳酸二乙酯(DFDEC) (V:V:V=3:2:5), 然后加入双硼酸锂(LiBPB)、碳酸亚乙烯酯(VC)双重添加剂而制备得到的, 它具有不可燃和高电压稳定性的优势. 进一步地, 使用热引发剂(*t*-BPP)诱导 VC 原位聚合形成聚碳酸亚乙烯酯(PVC),

随后在半互穿聚合物网络类型固态电解质中加入 35% (ϕ) NFL, 得到室温下离子电导率为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的准固态聚合物电解质(NFL-SPE). 在 SPE 交联网络中 NFL 液相因其良好的润湿性使 NFL-SPE 与电极的接触界面得到显著改善, 显著降低了界面电阻, 提高了界面兼容性和界面稳定性.

用上述准固态聚合物电解质构建的 NCM811/NFL-SPE/Gr-Si 固态锂离子电池(正极活性物质载量: 10 mg·cm⁻²)首次放电比容量为 161 mAh·g⁻¹, 且在 25 °C 下成功循环了 50 次, 容量保持率为 75%. 但是 50 圈循环寿命距离固态锂电池的实际应用(≥ 3000 圈)是远远不够的, 因此实现基于 NFL-SPE 构建的固态锂离子电池的长循环寿命仍然存在很大挑战; 与此同时, 由于电解质中液态和固态同时存在, 该固态锂离子电池的安全性和使役工作温度范围将大打折扣, 未来有待进一步地提升.

因其优异的界面接触/兼容性和室温高离子电导率等优势, 原位聚合工艺制备固态锂离子电池受到学术界和产业界的格外关注. 2023 年, Sun 团队^[43]通过原位聚合策略制备出软包准固态电池, 并对其实际应用进行了初步验证. 将 AIBN 作为自由基引发剂添加至前驱体溶液中引发聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)单体原位聚合得到 PEGDA-PE. 如图 8a 所示, PEGDA-PE 构建的交联网络作为软包电池的内部支架, 实现电解质和电极的良好接触. 测试结果表明: 所制备聚合物电解质的锂离子迁移数为 0.33. 在 2.8~4.2 V 的电压范围内, 原位固化 PEGDA-PE 的 NCM811/Gr-Si 单层软包准固态电池以 0.1 C 进行充放电, 表现出 170.8 mAh·g⁻¹ 的初始放电比容量和 81.03% 的首次循环效率. 在 0.5 C 循环 500 次后具有 82.2% 的高容量保持率, 平均库仑效率高达 99.8%, 循环性能优异. 而对应的液态电解质的软包电池容量快速衰减, 0.5 C 循环 386 次后容量保持率仅为 76.9%.

作者进一步制备出高容量(2.0 Ah)固态软包电池, 稳定循环超过 550 次, 容量保持率为 82.3%(图 8b), 如此优异的循环稳定性归因于固态电解质的高电化学稳定性以及稳定的电解质/电极界面相. 2022 年, Zhang 团队^[44]制备多尺度自由基湮灭剂-六氯环三磷腈交联的单宁酸微球(HT), 作为添加剂应用于原位构建耐高压阻燃的 PEGDA 基凝胶聚合物, 组装的 NCM811/Gr 软包电池阻燃效果良好, 为实现电池的热稳定性和安全性提供了有效策略. 原位聚合工艺制备的固态锂电池, 可有效降低界面阻抗, 提高界面兼容性和稳定性且与现有锂离子电池生产线完美契合, 已经成为固态锂电池制备的主流技术, 未来必将拥有更为广阔的发展空间.

4 总结与展望

高镍三元正极/石墨(或硅碳)固态锂离子电池, 以其优异的安全性能、高能量密度等优势, 成为电动汽车、

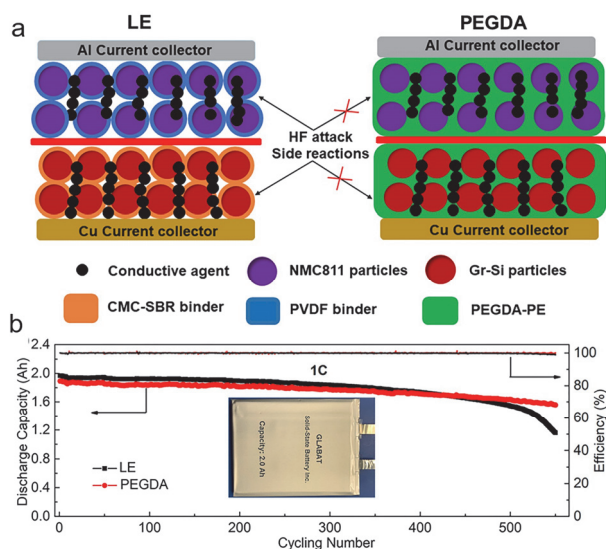


图 8 (a)基于 LE 和 PEGDA-PE 的软包电池内电极-电解质界面的示意图。(b) NCM811/LE/Gr-Si 和 NCM811/PEGDA-PE/Gr-Si 多层软包电池的循环性能。转载授权源于参考文献[43]; 2023 版权所有, Energy Environ. Mater

Figure 8 (a) Schematic diagram of the electrode-electrolyte interface within the pouch cells with LE and PEGDA-PE. (b) Cycling performance of NCM811/LE/Gr-Si and NCM811/PEGDA-PE/Gr-Si multilayer pouch cells. Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2023, Energy & Environmental Materials

移动电子设备和大规模储能等能源动力未来发展的理想选择, 因此研究者主要从正负极、电解质设计等方面来进行研究。目前的研究主要聚焦于对高镍正极的表面涂覆、硅负极的改性设计、高离子电导率固态电解质研发以及固态电解质/电极界面优化设计等方面。截至目前, 尽管构建的高能量密度和高安全的高镍三元正极/石墨(或硅碳)固态锂离子电池已经取得了一系列可喜进展, 但距离实际应用和产业化还有很长的一段路要走。具体存在的问题和挑战如下:

(1)固-固高界面阻抗成为影响固态电池电化学性能的最重要制约因素, 原位固态化构建的固态电解质凭借良好的界面接触和优异的界面兼容性成为固态电解质的主流发展趋势。目前原位聚合工艺制备高镍三元正极/石墨(或硅碳)固态锂离子电池以自由基热引发聚合为主, 且液态前驱体小分子会存在残留, 然而自由基引发剂的引入和液态前驱体小分子残留可能会对电池充放电性能和安全性等造成不利影响, 因此接下来开发新的热引发剂、或是研发可以利用锂盐引发的离子聚合(阳离子聚合和阴离子聚合)、抑或是引入固态单体(如三聚甲醛、己内酰胺等), 都是解决上述问题的关键。

(2)考虑到负极材料的稳定性和比容量, 目前负极材料设计的主要策略是综合利用高比容量的硅和高稳定性的碳材料, 达到增加负极比容量的同时减少脱嵌锂带来的体积变化。为了进一步优化性能, 未来碳硅材料的组合应用在结合形式(如碳包覆的核壳型、层状结构、三维多孔结构)的创新上, 仍有巨大发展潜力。

(3)高镍正极材料存在结构不稳定等问题, 因此对正极材料进行改性和界面保护(如表面掺杂、体掺杂、涂层、复合表面工程), 是十分必要的, 也是发展高比能固态锂电池需要考虑的重要方面。

(4)目前缺少对固态电池全生命周期失效的分析表征, 因此未来在电池体系探索和研究中, 应格外注重对电池的全生命周期失效分析, 进而深入挖掘电池内部的深层次反应过程和机制, 为开发更好性能的固态锂电池器件和关键材料提供坚实的科学依据和理论参考。

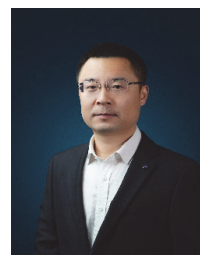
(5)面对不同应用场景/环境温度条件下的实际应用, 开发可以在宽温区($-80\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)运行且具有长循环寿命和安全性的高镍三元正极/石墨(或硅碳)固态锂离子电池至关重要。在这其中, 固态电解质的设计和开发就显得尤为重要。

总体而言, 目前高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池已成为产业界和科研界关注的热点, 尽管存在着上述一些挑战和问题, 但相信未来在各界研究人员的共同努力下, 如能很好地解决上述问题和挑战, 则可以极大挖掘出高镍三元/石墨(或硅碳)固态锂离子电池的巨大潜力, 为更高能量密度($\geq 500\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)、更安全的固态锂离子电池大规模产业化应用奠定坚实基础。

作者简介



张雅岚, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所在读硕士研究生。主要从事原位固态化构建高性能固态聚合物电解质和固态锂电池器件的研究。



张建军, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所副研究员, 硕士生导师, 中国科学院青年创新促进会会员。2011 年进入中国科学院青岛生物能源与过程研究所工作, 主要研究方向是: 高电压聚合物固态锂(钠)二次电池技术及其关键材料。主持承担国家自然科学基金面上项目 2 项、国家自然科学基金青年基金 1 项、中国科学院青年创新促进会会员人才项目 1 项等多个项目。以第一(含共一)或通讯作者在 *Adv. Energy Mater.*、*Small* 和 *Energy Environ. Sci.* 等国际权威学术期刊发表

SCI 论文 30 篇(其中 4 篇入选 ESI 高被引论文), 总引用次数 2967 次。申请美国和日本专利共 2 项, 获得授权欧洲专利 1 项; 授权中国发明专利 21 项, 授权中国实用新型专利 3 项。获得 2017 年青岛市自然科学一等奖(第五完成人); 获得 2018 年山东省自然科学一等奖(第五完成人); 获得 2021 年青岛市科技进步一等奖(第五完成人)。



崔光磊, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所研究员, 博士生导师, 国务院特殊津贴专家, 国家杰青和 WR 计划, 中国科学院深海智能技术先导专项副总工程师(固态电池基深海能源体系), 青岛市储能产业技术研究院院长, 国际聚合物电解质委员会理事。2005 年于中国科学院化学所获得有机化学博士学位, 2005 年 9 月至 2009 年 2 月先后在德国马普协会高分子研究所和固体研究所从事博士后研究。2009 年 2 月起于中国科学院青岛生物能源与过程研究所工作。2009 年入选中国科学院“百人计划”(终期评估优秀), 2009 年获山东省自然科学杰出青年基金资助, 2015 年入选山东省“泰山学者特聘专家”, 2016 年获国家自然科学基金杰出青年基金资助, 2018 年至 2021 年, 十三五国家重点研发计划新能源汽车专项, 高比能固态电池项目负责人。主要从事低成本高效能源储存与转换器件的研究。作为负责人/课题负责人承担国家自然科学基金杰出青年基金、国家 973 计划、863 计划、国家自然科学基金面上项目、省部级及中科院先导专项、企业横向项目等多项科研项目。在 *Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem., Int. Ed.*、*Adv. Mater.* 等发表论文 300 余篇, 引用 2 万余次, 申请国家专利 210 余项, 获得授权 113 项, 申请 PCT 专利 7 项, 获得授权欧洲专利 1 项, 出版《动力锂电池中聚合物关键材料》书籍一部。获得 2017 年青岛市自然科学一等奖(第一完成人); 获得 2018 年山东省自然科学一等奖(第一完成人); 获得 2021 年青岛市科技进步一等奖(第一完成人)。

References

- [1] Friedlingstein, P.; O'sullivan, M.; Jones, M. W.; Andrew, R. M.; Gregor, L.; Hauck, J.; Quéré, C. L.; Luijkx, I. T.; Olsen, A.; Peters, G. P. *Earth Syst. Sci. Data* **2022**, *14*, 4811.
- [2] Cao, C.; Zhong, Y.; Shao, Z. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 1119.
- [3] Chen, L.; Huang, Y.-F.; Ma, J.; Ling, H.; Kang, F.; He, Y.-B. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 13456.
- [4] Zhao, R.; Yang, J.; Wang, B.; Ma, Z.; Pan, L.; Li, Y. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 2493.
- [5] Chawla, N.; Bharti, N.; Singh, S. *Batteries* **2019**, *5*, 19.
- [6] Xu, J.; Cai, X.; Cai, S.; Shao, Y.; Hu, C.; Lu, S.; Ding, S. *Energy Environ. Mater.* **2023**, 12450.
- [7] Ye, Z.; Qiu, L.; Yang, W.; Wu, Z.; Liu, Y.; Wang, G.; Song, Y.; Zhong, B.; Guo, X. *Chem. - Eur. J.* **2021**, *27*, 4249.
- [8] Du, C.; Zhao, Z.; Liu, H.; Song, F.; Chen, L.; Cheng, Y.; Guo, Z.; *Chem. Rec.* **2023**, *23*, 202300004.
- [9] Liu, H.; Sun, Q.; Zhang, H.; Cheng, J.; Li, Y.; Zeng, Z.; Zhang, S.; Xu, X.; Ji, F.; Li, D.; Lu, J.; Ci, L. *Energy Storage Mater.* **2023**, *55*, 244.
- [10] Chae, S.; Choi, S. H.; Kim, N.; Sung, J.; Cho, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 110.
- [11] Lu, J.-S.; Chen, J.-M.; He, T.-X.; Zhao, J.-W.; Liu, J.; Huo, Y.-P. *Prog. Chem.* **2021**, *33*, 1344 (in Chinese). (陆嘉晟, 陈嘉苗, 何天贤, 赵经纬, 刘军, 霍延平, 化学进展, **2021**, *33*, 1344.)
- [12] Kim, J.; Lee, H.; Cha, H.; Yoon, M.; Park, M.; Cho, J. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702028.
- [13] Nagata, H.; Akimoto, J. *J. Power Sources* **2022**, *539*, 231596.
- [14] Akimoto, J.; Akao, T.; Kataoka, K. *Small* **2023**, 2301617.
- [15] Qiu, Z.-P.; Zhang, Y. J.; Xia, S.-B.; Dong, P. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 992 (in Chinese). (邱振平, 张英杰, 夏书标, 董鹏, 化学学报, **2015**, *73*, 992.)
- [16] Nam, Y. J.; Oh, D. Y.; Jung, S. H.; Jung, Y. S. *J. Power Sources* **2018**, *375*, 93.
- [17] Oh, D. Y.; Kim, D. H.; Jung, S. H.; Han, J.; Choi, N.; Jung, Y. S. *Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 20771.
- [18] Lee, Y.; Fujiki, S.; Jung, C.; Suzuki, N.; Yashiro, N.; Omoda, R.; Ko, D.; Shiratsuchi, T.; Sugimoto, T.; Ryu, S. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 299.
- [19] Zhao, X.; Lehto, V. P. *Nanotechnology* **2021**, *32*, 042002.
- [20] Poetke, S.; Hippauf, F.; Baasner, A.; Dörfler, S.; Althues, H.; Kaskel, S. *Batteries Supercaps* **2021**, *4*, 1323.
- [21] Poetke, S.; Cangaz, S.; Hippauf, F.; Haufe, S.; Dörfler, S.; Althues, H.; Kaskel, S. *Energy Technol.* **2023**, *11*, 2201330.
- [22] Cangaz, S.; Hippauf, F.; Reuter, F. S.; Doerfler, S.; Abendroth, T.; Althues, H.; Kaskel, S. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001320.
- [23] Jun, S.; Nam, Y. J.; Kwak, H.; Kim, K. T.; Oh, D. Y.; Jung, Y. S. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002535.
- [24] Qian, H.; Ren, H.; Zhang, Y. *Electrochem. Energy Rev.* **2022**, *5*, 2.
- [25] Yu, R.; Wang, C.; Duan, H.; Jiang, M.; Zhang, A.; Fraser, A. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2207234.
- [26] Myung, S. T.; Maglia, F.; Park, K. J.; Yoon, C. S.; Lamp, P.; Chong, S. Y.; Sun, Y. K. *ACS Energy Lett.* **2017**, *58*, 196.
- [27] Visbal, H.; Fujiki, S.; Aihara, Y.; Watanabe, T.; Park, Y.; Doo, S. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 396.
- [28] Ito, S.; Fujiki, S.; Yamada, T.; Aihara, Y.; Park, Y.; Kim, T. Y. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 943.
- [29] Visbal, H.; Aihara, Y.; Ito, S.; Watanabe, T.; Park, Y.; Doo, S. *J. Power Sources* **2016**, *314*, 85.
- [30] Ullissi, U.; Agostini, M.; Ito, S.; Aihara, Y.; Hassoun, J. *Solid State Ion.* **2016**, *296*, 13.
- [31] Xing, X.; Li, Y.; Wang, S.; Liu, H.; Wu, Z.; Yu, S.; Holoubek, J.; Zhou, H.; Liu, P. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 1831.
- [32] Huang, Q.; Song, J.; Gao, Y.; Wang, D.; Wang, D. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5586.
- [33] Harpak, N.; Davidi, G.; Schneier, D.; Menkin, S.; Mados, E.; Golodnitsky, D.; Peled, E. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 944.
- [34] Dan, S.; Harpak, N.; Menkin, S.; Davidi, G.; Goor, M.; Mados, E. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 050511.
- [35] Woo, M.; Didwal, P. N.; Kim, H.; Lim, J.; Nguyen, A.; Jin, C.; Chang, D. R.; Park, C. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *568*, 150934.
- [36] Li, J.; Feng, Y.; Zhu, J.; Mo, C.; Cai, Q.; Liao, Y.; Li, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 36656.
- [37] Yuan, Z.-X.; Zhang, H.; Hu, S.-J.; Zhang, B.-T.; Zhang, J.-J.; Cui, G.-L. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 1064 (in Chinese). (苑志祥, 张浩, 胡思伽, 张波涛, 张建军, 崔光磊, 化学学报, **2023**, *81*, 1064.)
- [38] Li, X.; Qian, K.; He, Y.; Liu, C.; An, D.; Li, Y. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *10*, 1039.
- [39] Shen, Z.; Zhong, J.; Jiang, S.; Xie, W.; Zhan, S.; Lin, K.; Zeng, L.; Hu, H.; Lin, G.; Lin, Y.; Sun, S.; Shi, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 41022.
- [40] Zhao, E.; Luo, S.; Gu, Y.; Yang, L.; Hirano, S. I. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 59843.
- [41] Zhao, E.; Luo, S.; Zhang, Z.; Saito, N.; Yang, L.; Hirano, S. I. *Electrochim. Acta* **2022**, *434*, 141299.
- [42] Yee, M.; An, K.; Nguyen, D. T.; Yun, H. W.; Park, J.; Suk, J.; Song, S. W. *Mater. Today Energy* **2022**, *24*, 100950.
- [43] Lu, Q.; Wang, C.; Bao, D.; Duan, H.; Zhao, F.; Doyle-Davis, K.; Zhang, Q.; Wang, R.; Zhao, S.; Wang, J.; Huang, H.; Sun, X. *Energy Environ. Mater.* **2023**, 12447.
- [44] Zhu, T.; Liu, G.; Chen, D.; Chen, J.; Qi, P.; Sun, J.; Gu, X.; Zhang, S. *Energy Storage Mater.* **2022**, *50*, 495.

(Cheng, F.)