

全固态锂离子电池关键材料详解

全固态锂离子电池采用固态电解质替代传统有机液态电解液，有望从根本主解决电池安全性问题，是电动汽车和规模化储能理想的化学电源。

其关键主要包括制备高室温电导率和电化学稳定性的固态电解质以及适用于全固态锂离子电池的高能量电极材料、改善电极/固态电解质界面相容性。

全固态锂离子电池的结构包括正极、电解质、负极，全部由固态材料组成，与传统电解液锂离子电池相比具有的优势有：

完全消除了电解液腐蚀和泄露的安全隐患，热稳定性更高；

不必封装液体，支持串行叠加排列和双极结构，提高生产效率；

由于固体电解质的固态特性，可以叠加多个电极；

电化学稳定窗口宽(可达5V以上)，可以匹配高电压电极材料；

固体电解质一般是单离子导体，几乎不存在副反应，使用寿命更长。

固态电解质

聚合物固态电解质

聚合物固态电解质(SPE)，由聚合物基体(如聚酯、聚醚和聚胺等)和锂盐(如LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄等)构成，因其质量较轻、黏弹性好、机械加工性能优良等特点而受到了广泛的关注。

发展至今，常见的SPE包括聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚环氧丙烷(PPO)、聚偏氯乙烯(PVDC)以及单离子聚合物电解质等其它体系。

目前，主流的SPE基体仍为最早被提出的PEO及其衍生物，主要得益于PEO对金属锂稳定并且可以更好地解离锂盐。

然而，由于固态聚合物电解质中离子传输主要发生在无定形区，而室温条件下未经改性的PEO的结晶度高，导致离子电导率较低，严重影响大电流充放电能力。

研究者通过降低结晶度的方法提高PEO链段的运动能力，从而提高体系的电导率，其中最为简单有效的方法是对聚合物基体进行无机粒子杂化处理。

目前研究较多的无机填料包括MgO、Al₂O₃、SiO₂等金属氧化物纳米颗粒以及沸石、蒙脱土等，这些无机粒子的加入扰乱了基体中聚合物链段的有序性，降低了其结晶度，聚合物、锂盐以及无机粒子之间产生的相互作用增加了锂离子传输通道，提高电导率和离子迁移数。无机填料还可以起到吸附复合电解质中的痕量杂质(如水分)、提高力学性能的作用。

为了进一步提高性能，研究者开发出一些新型的填料，其中由不饱和配位点的过渡金属离子和有机连接链(一般为刚性)进行自组装，形成的金属有机框架(MOF)因其多孔性和高稳定性而受到关注。

氧化物固态电解质

按照物质结构可以将氧化物固态电解质分为晶态和玻璃态(非晶态)两类，其中晶态电解质包括钙钛矿型、NASICON型、LISICON型以及石榴石型等，玻璃态氧化物电解质的研究热点是用在薄膜电池中的LiPON型电解质。

氧化物晶态固体电解质

氧化物晶态固体电解质化学稳定性高，可以在大气环境下稳定存在，有利于全固态电池的规模化生产，目前的研究热点在于提高室温离子电导率及其与电极的相容性两方面。目前改善电导率的方法主要是元素替换和异价元素掺杂。另外，与电极的相容性也是制约其应用的重要问题。

LiPON型电解质

1992年，美国橡树岭国家实验室(ORNL)在高纯氮气气氛中采用射频磁控溅射装置溅射高纯Li₃P₀₄靶制备得到锂磷氧氮(LiPON)电解质薄膜。

该材料具有优秀的综合性能，室温离子电导率为 $2.3 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ ，电化学窗口为5.5V(vs.Li/Li⁺)，热稳定性较好，并且与LiCoO₂、LiMn₂O₄等正极以及金属锂、锂合金等负极相容性良好。LiPON薄膜离子电导率的大小取决于薄膜材料中非晶态结构和N的含量，N含量的增加可以提高离子电导率。

普遍认为，LiPON是全固态薄膜电池的标准电解质材料，并且已经得到了商业化应用。

射频磁控溅射的方法可以制备出大面积且表面均匀的薄膜，但同时存在着较难控制薄膜组成、沉积速率小的缺点，因此，研究者尝试采用其它方法制备LiPON薄膜，如脉冲激光沉积、电子束蒸发以及离子束辅助真空热蒸发等。

除了制备方法的改变，元素替换和部分取代的方法也被研究者用来制备出多种性能更加优异的LiPON型非晶态电解质。

硫化物晶态固体电解质

最为典型的硫化物晶态固体电解质是thio-LISICON，由东京工业大学的KANNO教授最先在Li₂S-GeS₂-P₂S₅体系中发现，化学组成为Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS₄，室温离子电导率最高达 $2.2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ (其中 $x=0.75$)，且电子电导率可忽略。thio-LISICON的化学通式为Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS₄(A=Ge、Si等,B=P、Al、Zn等)。

硫化物玻璃及玻璃陶瓷固体电解质

玻璃态电解质通常由P₂S₅、SiS₂、B₂S₃等网络形成体以及网络改性体Li₂S组成，体系主要包括Li₂S-P₂S₅、Li₂S-SiS₂、Li₂S-B₂S₃，组成变化范围宽，室温离子电导率高，同时具有热稳定高、安全性能好、电化学稳定窗口宽(达5V以上)的特点，在高功率以及高低温固态电池方面优势突出，是极具潜力的固态电池电解质材料。

日本大阪府立大学TATSUMISAGO教授对Li₂S-P₂S₅电解质的研究处于世界前沿位置，他们最先发现对Li₂S-P₂S₅玻璃进行高温处理使其部分晶化形成玻璃陶瓷，在玻璃基体中沉积出的晶体相使得电解质的电导率得到很大提升。

全固态电池电极材料

虽然固态电解质与电极材料界面基本不存在固态电解质分解的副反应，但是固体特性使得电极/电解质界面相容性不佳，界面阻抗太高严重影响了离子的传输，最终导致固态电池的循环寿命低、倍率性能差。另外，能量密度也不能满足大型电池的要求。对于电极材料的研究主要集中在两个方面：一是对电极材料及其界面进行改性，改善电极/电解质界面相容性；二是开发新型电极材料，从而进一步提升固态电池的电化学性能。

正极材料

全固态电池正极一般采用复合电极，除了电极活性物质外还包括固态电解质和导电剂，在电极中起到传输离子和电子的作用。LiCoO₂、LiFePO₄、LiMn₂O₄等氧化物正极在全固态电池中应用较为普遍。

当电解质为硫化物时，由于化学势相差较大，氧化物正极对Li⁺的吸引大大强于硫化物电解质，造成Li⁺大量移向正极，界面电解质处贫锂。

若氧化物正极是离子导体，则正极处也同样会形成空间电荷层，但如果正极为混合导体(如LiCoO₂等既是离子导体，又是电子导体)，氧化物处Li⁺浓度被电子导电稀释，空间电荷层消失，此时硫化物电解质处的Li⁺再次移向正极，电解质处的空间电荷层进一步增大，由此产生影响电池性能的非常大的界面阻抗。

在正极与电解质之间增加只有离子导电氧化物层，可以有效抑制空间电荷层的产生，降低界面阻抗。此外，提高正极材料自身的离子电导率，可以达到优化电池性能、提高能量密度的目的。

为了进一步提高全固态电池的能量密度及电化学性能，人们也在积极研究和开发新型高能量正极，主要包括高容量的三元正极材料和5V高电压材料等。

三元材料的典型代表是 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM)和 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA)，均具有层状结构，且理论比容量高。

与尖晶石 LiMn_2O_4 相比，5V尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有更高的放电平台电压(4.7V)和倍率性能，因此成为全固态电池正极有力的候选材料。

除了氧化物正极，硫化物正极也是全固态电池正极材料一个重要组成部分，这类材料普遍具有高的理论比容量，比氧化物正极高出几倍甚至一个数量级，与导电性良好的硫化物固态电解质匹配时，由于化学势相近，不会造成严重的空间电荷层效应，得到的全固态电池有望实现高容量和长寿命的实用要求。

然而，硫化物正极与电解质的固固界面仍存在接触不良、阻抗高、无法充放电等问题。

负极材料

金属Li负极材料

因其高容量和低电位的优点成为全固态电池最主要的负极材料之一，然而金属Li在循环过程中会有锂枝晶的产生，不但会使可供嵌/脱的锂量减少，更严重的是会造成短路等安全问题。

另外，金属Li十分活泼，容易与空气中的氧气和水分等发生反应，并且金属Li不能耐高温，给电池的组装和应用带来困难。加入其它金属与锂组成合金是解决上述问题的主要方法之一，这些合金材料一般都具有高的理论容量，并且金属锂的活性因其它金属的加入而降低，可以有效控制锂枝晶的生成和电化学副反应的发生，从而促进了界面稳定性。锂合金的通式是 Li_xM ，其中M可以是In、B、Al、Ga、Sn、Si、Ge、Pb、As、Bi、Sb、Cu、Ag、Zn等。

然而，锂合金负极存在着一些明显的缺陷，主要是在循环过程中电极体积变化大，严重时会导致电极粉化失效，循环性能大幅下降，同时，由于锂仍然是电极活性物质，所以相应的安全隐患仍存在。

目前，可以改善这些问题的方法主要包括合成新型合金材料、制备超细纳米合金和复合合金体系(如活性/非活性、活性/洁性、碳基复合以及多孔结构)等。

碳族负极材料

碳族的碳基、硅基和锡基材料是全固态电池另一类重要的负极材料。碳基以石墨类材料为典型代表，石墨碳具有适合于锂离子嵌入和脱出的层状结构，具有良好的电压平台，充放电效率在90%以上，然而理论容量较低(仅为372mAh/g)是这类材料最大的不足，并且目前实际应用已经基本达到理论极限，无法满足高能量密度的需求。

最近，石墨烯、碳纳米管等纳米碳作为新型碳材料出现在市场上，可以使电池容量扩大到之前的2-3倍。

氧化物负极材料

主要包括金属氧化物、金属基复合氧化物和其他氧化物。典型的无负极材料有： TiO_2 、 MoO_2 、 In_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cu_2O 、 VO_2 、 SnO_x 、 SiO_x 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_5 等，这些氧化物均具有较高的理论比容量，然而在从氧化物中置换金属单质的过程中，大量的Li被消耗，造成巨大的容量损失，并且循环过程中伴随着巨大的体积变化，造成电池的失效，通过与碳基材料的复合可以改善这一问题。

结论

目前最有可能被应用到全固态锂离子电池中的固态电解质材料包括PEO基聚合物电解质、NASICON型和石榴石氧化物电解质、硫化物电解质。

在电极方面，除了传统的过渡金属氧化物正极、金属锂、石墨负极之外，一系列高性能正、负极材料也在不断开发，包括高电压氧化物正极、高容量硫化物正极、稳定性良好的复合负极等。

但仍有问题亟待解决：

1) PEO基聚合物电解质的电导率仍然较低，导致电池倍率和低温性能不佳，另外与高电压正极相容性差，具有高电导率且耐高压的新型聚合物电解质有待开发；

2) 为了实现全固态电池的高储能长寿命，对新型高能量、高稳定性正、负极材料的开发势在必行，高能量电极材料与固态电解质的最佳组合及安全性需要确认。

3) 全固态电池中电极/电解质固固界面一直存在比较严重的问题，包括界面阻抗大、界面稳定性不良、界面应力变化等，直接影响电池的性能。

虽然存在诸多问题，总体来说，全固态电池的发展前景是非常光明的，在未来替代现有锂离子电池成为主流储能电源也是大势所趋。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/119157.html>