膨胀负极的力学强化: “厚密”硅-碳电极新策略

成会明^{1,2}

1. 清华大学清华-伯克利深圳学院深圳盖姆石墨烯中心, 深圳 518055;

2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

E-mail: hmcheng@sz.tsinghua.edu.cn; cheng@imr.ac.cn

Mechanical strengthening of volume-change anodes: A new strategy towards thick yet dense silicon/carbon anodes

Hui-Ming Cheng^{1,2}

¹ Shenzhen Geim Graphene Research Center, Tsinghua-Berkeley Shenzhen Institute, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;

² Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

E-mail: hmcheng@sz.tsinghua.edu.cn; cheng@imr.ac.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0947

随着人工智能时代的来临, 消费电子器件便携性要求的提高以及电动汽车使用空间的限制, 使锂离子电池的发展面临“空间焦虑”, 即体积能量密度已成为锂离子电池发展的当务之急. 高(质量、体积)比容量的硅基负极是最有潜力部分取代商用石墨的锂离子电池用新一代负极材料, 但在嵌锂过程中会发生巨大的体积膨胀, 导致固态电解质界面(SEI)破裂及电极粉化等问题, 使得容量迅速衰减. 纳米技术的发展提升了硅基材料的质量比容量, 但较低的密度严重限制了其体积性能优势的发挥^[1]. 因此, 推进高比容量硅基负极的商业化, 要求研究者在材料设计时既要充分发挥硅活性材料的高体积比容量优势并增加电极材料的密度, 又要提高电极材料的负载量, 增加活性物质在器件中的体积占比, 才能获得高体积能量密度的锂离子电池^[2]. 然而, 目前硅基负极的优异性能更多是在低电极密度(<0.5 mg cm⁻³, 基础研究)、低电极负载量(<1 mg cm⁻², 基础研究)、低硅含量(<15 wt%, 实际应用)的条件下取得, 导致电池器件的体积能量密度从基础研究到产业发展两方面均无显著提高.

碳材料被广泛用于缓冲硅负极的体积膨胀并提高其电子导电率^[3]. 但是, 针对高体积比容量、高膨胀硅负极材料的碳结构设计面临两个主要的挑战. 首先, 大量纳米硅-碳材料的使用以及用于消纳循环过程中硅体积变化的碳笼结构的非定量设计(预留空间不足或无法使用的空间过大), 均会大大限制密度的提高或者循环的稳定性. 其次, 硅负极材料的体积膨胀所产生的巨大应力, 特别是在高密度、高载量、高含量活性材料的使用条件下, 加剧了整个

电极的结构不稳定性. 因此, 如何克服致密膨胀体系的应力矛盾, 构建兼具高致密和高力学稳定性的硅-碳负极是实现其高体积比容量、长循环寿命的关键.

近年来, 天津大学杨全红教授研究组发明了精确可控的毛细蒸发技术, 巧妙地实现了碳网络的收放自如^[4,5], 并系统提出了构建高体积性能储能(致密储能)器件的设计原则、方法、材料、电极、器件的全链条解决方案^[6,7], 在超级电容器^[8]、锂离子电池^[9]、锂硫电池^[10]、锂空气电池^[11]、钠离子电池^[12]、钾离子电池^[13]等体系实现了高体积容量储能材料、电极、器件的构建, 有力推动了基于碳纳米材料的新型电化学储能器件的实用化进程. 特别是, 该研究组^[14]最近在“厚密”硅基负极的构建中提出了一种通过可控收缩结合碳/硅界面修饰实现碳结构的力学缓冲增强策略, 实现了“厚密”电极的高体积比容量(>1000 mAh cm⁻³)、高面容量(>6 mAh cm⁻²)和优异的体积、结构稳定性. 在材料设计与制备方面, 他们提出了可流动、可变形、可去除的“变形金刚”硫模板法, 结合三维石墨烯网络毛细收缩技术, 为硅纳米颗粒定制了碳笼结构, 预留了必要的最小孔隙, 并辅以聚多巴胺表面修饰增强硅纳米颗粒与石墨烯笼之间的界面结合力, 实现了碳笼对硅纳米颗粒(硅含量>50%, 重量百分比)的强限域, 显著提高了硅-碳电极的力学缓冲能力. 在电极密度为1 g cm⁻³、实用化面容量为3 mAh cm⁻²的条件下, 该硅-碳负极的体积比容量超过1200 mAh cm⁻³(商用石墨负极的3倍以上). 循环100周之后, 仍具有76%的容量保持率. 当电极负载量增加到6.7 mg cm⁻²时, 体积比容量为1015 mAh cm⁻³, 稳定循环

50周之后容量保持率在60%以上。同时,他们采用原位透射电子显微镜技术对膨胀负极进行了系统的力学增强解析,在碳笼的平面压缩测试中发现石墨烯笼在压缩反弹过程中(形变超过80%)对其中的硅纳米颗粒具有良好的限域效果;而在垂直面剪切测试中则发现石墨烯笼在被剪切破坏的过程中,与限域其中的硅纳米颗粒仍保持很好的界面结合。基于原位透射电子显微镜的力学-电化学耦合表征证明,石墨烯笼具有足够的机械柔性和力学强度,对嵌锂后完全膨胀(>300%)的硅具有优异的限域缓冲效果(完全嵌锂时材料形变<20%),保持了硅-碳复合负极的体积稳定性和结构完整性。

电极的高效应力管理是发展下一代实用高比容量膨胀负极的“必修课”。该研究从硅基负极的实用化设计角度出发,建立了基元结构-复合界面-实用电极的设计准则,提出了高体积能量密度器件中高比容量膨胀负极的可靠解决方案。同时,他们利用原位透射技术系统解析了高比容量硅-碳复合材料自身力学性质及膨胀过程中的力学行为,为“厚密”电极的成功制备提供了理论依据和技术支撑。降低电极的制备成本(如采用大尺寸微米硅)、控制界面反应(动态稳定的表面保护层的构建)、保障“厚密”体系的快充能力、热安全管理等对高比容量硅负极的实用化推进均非常关键,是今后该方向的研究开发重点。

参考文献

- 1 Sun Y M, Liu N A, Cui Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nat Energy*, 2016, 1: 16071
- 2 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. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601481
- 3 Lv W, Li Z J, Deng Y Q, et al. Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges. *Energy Storage Mater*, 2016, 2: 107–138
- 4 Tao Y, Xie X Y, Lv W, et al. Towards ultrahigh volumetric capacitance: Graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors. *Sci Rep*, 2013, 3: 2975
- 5 Qi C, Luo C, Tao Y, et al. Capillary shrinkage of graphene oxide hydrogels. *Sci China Mater*, 2020, 63: 1870–1877
- 6 Zhang C, Lv W, Tao Y, et al. Towards superior volumetric performance: Design and preparation of novel carbon materials for energy storage. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1390–1403
- 7 Li H, Qi C S, Tao Y, et al. Quantifying the volumetric performance metrics of supercapacitors. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900079
- 8 Li H, Tao Y, Zheng X Y, et al. Ultra-thick graphene bulk supercapacitor electrodes for compact energy storage. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3135–3142
- 9 Han J, Kong D, Lv W, et al. Caging tin oxide in three-dimensional graphene networks for superior volumetric lithium storage. *Nat Commun*, 2018, 9: 402
- 10 Li H, Tao Y, Zhang C, et al. Dense graphene monolith for high volumetric energy density Li-S batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703438
- 11 Qin L, Zhai D, Lv W, et al. Dense graphene monolith oxygen cathodes for ultrahigh volumetric energy densities. *Energy Storage Mater*, 2017, 9: 134–139
- 12 Zhang J, Lv W, Tao Y, et al. Ultrafast high-volumetric sodium storage of folded-graphene electrodes through surface-induced redox reactions. *Energy Storage Mater*, 2015, 1: 112–118
- 13 Han J, Zhang C, Kong D, et al. Flowable sulfur template induced fully interconnected pore structures in graphene artefacts towards high volumetric potassium storage. *Nano Energy*, 2020, 72: 104729
- 14 Han J, Tang D M, Kong D, et al. A thick yet dense silicon anode with enhanced interface stability in lithium storage evidenced by *in situ* TEM observations. *Sci Bull*, 2020, 65: 1563–1569