降低“死锂”残留，提高硅负极首圈库仑效率

郭玉国

中国科学院化学研究所，北京 100190

Minimized Lithium Trapping for High Initial Coulombic Efficiency of Silicon Anodes

Yu-Guo Guo

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China.

Email: ygguo@iccas.ac.cn.

Published online: December 4, 2019.

Si (A)和 Si-Ge (B)负极中锂化/去锂化过程示意图。

锂离子电池硅负极的理论容量 ($4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 超过商用石墨负极的十倍 ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 但循环中巨大的体积变化制约了其发展^{1,2}。过去十多年, 随着各种纳米硅负极结构的提出, 极大地缓解了体积膨胀带来的问题。但纳米硅负极的高比表面积同时也带来了较低的首圈库仑效率 (50%–85%) 的问题^{3,4}, 制约了其商业化应用进程。硅负极首圈的容量损失主要来自于固态电解质界面的形成⁵, 过去的大量研究也集中于此。但是循环中残留在硅负极晶格中无法脱出的“死锂”影响却研究甚少^{6,7}。

南京大学朱嘉教授研究组与合作者受固态电解质中常使用的“等价类质同象”方法的启发⁸, 即部分等价但直径更大的离子取代原离子扩大晶格尺寸来提高离子电导率, 将锗(Ge)作为等价原子掺杂硅(Si)负极材料, 从而降低了循环中的“死锂”残留, 可以将硅负极的首圈库仑效率提升至~94%。

研究者通过密度泛函理论(DFT)计算发现, Ge原子的加入替代部分硅原子会对锂(Li)离子的输运产生两个效应: (1)“局部膨胀”效应, 由于晶格中Ge的原子半径大于被替换的Si原子, 使得远离

Ge的Li离子所占的局部体积增大,有利于Li离子的输运,减少循环过程中“死锂”的含量;(2)“窄通道”效应,靠近Ge的Li的扩散通道变窄,提高了Li离子的迁移能垒,会增加循环过程中的“死锂”的含量。这两种竞争效应说明存在一个Ge原子替代的最优比例。DFT计算结果表明当硅锗比在15比1时,锂离子的迁移能垒最低,最有利于锂离子脱出,降低残留量。

为了验证理论计算的结果,研究者通过高能球磨制备了不同比例的硅锗合金纳米颗粒。经过电化学实验测试, Si_{15}Ge 纳米颗粒制备的电极首圈库仑效率高达94%,而同等粒径的Si与 $\text{Si}_{2.6}\text{Ge}$ 纳米颗粒制备的电极分别仅有75.1%和77.8%的首圈库仑效率,证实了只有在低Ge原子比例掺杂下,利于Li离子的“局部膨胀”效应才占主导地位,从而大大提高了电极的首圈库仑效率。

为进一步证明首圈库仑效率的提升来自于“死锂”的减少,研究团队使用透射电镜表征Si和 Si_{15}Ge 在首圈循环后的形貌,两者形成的SEI膜厚度相似,又通过等离子质谱分析, Si_{15}Ge 中由“死锂”带来的首圈损失仅为总容量的0.9%–1.2%,与理论计算的结果相符。同时研究者也证明了这个理论适用于其他元素替代,比如Sn掺杂硅负极,经实验结果证明 $\text{Si}_{18.2}\text{Sn}$ 电极的库仑效率高达93.6%。

上述研究成果近期在国际期刊 *Science Advances* 上在线发表⁹。该工作从降低锂在硅负极中的残留来提高库仑效率角度提出了一种全新的理论理解和可行方案,为加快推进纳米硅负极的

商业化提供了新的途径。

References

- (1) Sun, Y.; Liu, N.; Cui, Y. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16071. doi: 10.1038/nenergy.2016.71
- (2) Sun, Y.; Lee, H. W.; She, Z. W.; Liu, N.; Sun, J.; Li, Y.; Cui, Y. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15008. doi: 10.1038/nenergy.2015.8
- (3) Wu, H.; Chan, G.; Choi, J. W.; Ryu, I.; Yao, Y.; McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Jackson, A.; Yang, Y.; Hu, L. B.; *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 310. doi: 10.1038/nnano.2012.35
- (4) Son, I. H.; Park, J. H.; Kwon, S.; Park, S.; Rummeli, M. H.; Bachmatiuk, A.; Song, H. J.; Ku, J.; Choi, J. W.; Choi, J. M.; *et al.* *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7393. doi: 10.1038/ncomms8393
- (5) Rehnlund, D.; Lindgren, F.; Böhme, S.; Nordh, T.; Zou, Y. M.; Pettersson, J.; Bexell, U.; Boman, M.; Edström, K.; Nyholm, L. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1350. doi: 10.1039/c7ee00244k
- (6) Michan, A. L.; Divitini, G.; Pell, A. J.; Leskes, M.; Ducati, C.; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7918. doi: 10.1021/jacs.6b02882
- (7) Ogata, K.; Salager, E.; Kerr, C. J.; Fraser, A. E.; Ducati, C.; Morris, A. J.; Hofmann, S.; Grey, C. P. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3217. doi: 10.1038/ncomms4217
- (8) Santagneli, S. H.; Baldacini, H. V. A.; Ribeiro, S. J. L.; Kundu, S.; Rodrigues, A. C. M.; Doerenkamp, C.; Eckert, H. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 14556. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b04839
- (9) Zhu, B.; Liu, G. L.; Lv, G. X.; Mu, Y.; Zhao, Y. L.; Wang, Y. X.; Li, X. Q.; Yao, P. C.; Deng, Y.; Cui, Y.; *et al.* *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaax0651. doi: 10.1126/sciadv.aax0651