硅基负极在全固态电池应用中面临的挑战和解决策略①

罗磊，陈涛，王双，杨乐之，彭青姣，罗列科，刘云峰，王力，鞠博伟，涂飞跃
（长沙矿冶研究院有限责任公司 先进硅基负极材料制备湖南省工程研究中心，湖南 长沙 410012）

摘　要：系统介绍了全固态电池核心材料电解质以及负极材料的应用要求，总结了硅基负极应用在全固态电池中所面临的界面接触、体积膨胀、动力学、化学稳定性及制造工艺等方面的技术挑战和解决策略，并提出未来硅基负极全固态电池研究和发展展望，可为行业研究人员开发新一代硅基全固态电池提供参考。

关键词：全固态电池；硅负极；固态电解质；硫化物固态电解质；界面接触；负极材料；技术瓶颈；应对策略；产业化进展
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.06.031
文章编号：0253-6099(2025)06-0172-09

Strategies for Overcoming Challenges in Application of Silicon-Based Anodes in All-Solid-State Batteries

LUO Lei, CHEN Tao, WANG Shuang, YANG Lezhi, PENG Qingjiao, LUO Lieke,
LIU Yunfeng, WANG Li, JU Bowei, TU Feiyue
(*Hunan Provincial Engineering Research Center for Advanced Silicon-Based Anode Materials Preparation, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha* 410012, *Hunan, China*)

Abstract: It gives a detailed introduction of requirements of electrolytes and anode materials as the core materials of all-solid-state batteries (ASSBs), presents a summarization of technical challenges faced by silicon anodes in ASSBs, in terms of interfacial contact, volume expansion, kinetics, chemical stability and manufacturing processes, as well as corresponding solutions. Furthermore, prospects of the research and development of ASSBs are proposed, which can provide a reference for researchers in the development of next generation ASSBs.

Key words: all-solid-state battery; silicon anode; solid-state electrolyte; sulfide solid electrolyte; interfacial contact; cathode material; technical bottleneck; coping strategy; industrialized progress

自锂离子电池商业化应用以来，其高能量密度、长循环寿命及低自放电率等特点，推动了消费电子、电动汽车及储能系统的技术革新。随着全球能源结构转型和科技飞速发展，行业对锂离子电池提出了更高效、更安全和更强环境适应性等要求[1]。

全固态电池被认为是锂离子电池的发展方向，相比传统液态锂离子电池，其在能量密度、安全性等方面具有显著优势，且契合市场需求与政策导向[2]。2025 年 5 月 22 日，中国汽车工程学会正式发布《全固态电池判定方法》团体标准，明确全固态电池必须满足两大核心条件：① 离子传递完全依赖固体电解质；② 真空加热失重率测试时失重率低于 1%且目视无液体残留。本文介绍了全固态电池的技术瓶颈及硅基负极在全固态电池应用中面临的挑战和解决策略。

1　全固态电池的兴起与现状

全固态电池是一种使用固体电解质材料、不含有任何液体的锂电池。从出现的时间节点看，全固态电池要早于液态锂离子电池，只不过在早期，全固态电池的性能和工艺水平一直无法满足应用要求[3]。在传统液态锂离子电池技术面临瓶颈的背景下，随着固态电解质技术突破、电极材料革新以及应用场景拓展，全固态电池技术开始引起全球广泛重视[4]。表 1 为全固态电池与液态锂离子电池的差异对比。

① **收稿日期**：2025-05-30
基金项目：长沙矿冶研究院有限责任公司科技创新项目(22-C5CL001)
作者简介：罗磊(1989—)，男，湖南娄底人，硕士，工程师，主要研究方向为硅基负极材料及固态电解质材料开发。E-mail：luolei5738@foxmail.com
通信作者：杨乐之(1983—)男，湖南常德人，博士，高级工程师，主要研究方向为新能源材料与器件。E-mail：yanglz@ minmetals.com

表 1　全固态电池与液态锂离子电池差异

Table 1　Differences between all-solid-state batteries and liquid batteries

项目	液态锂离子电池	全固态电池
电解质	有机碳酸酯类溶剂+锂盐	固态电解质
能量密度	200~300 Wh/kg	理论值大于 500 Wh/kg[5]
循环寿命	500~1 500 次	潜在寿命超过 2 000 次
工作温度	-20~60 ℃[6-8]	-30~100 ℃[9-13]
安全性	易燃易漏液,热失控风险高	无泄漏,不易燃,耐高温

根据固态电解质的不同,目前全固态电池处于氧化物、聚合物、硫化物及卤化物等多技术路线发展阶段,尚未形成主流技术路线,国内电池企业在硫化物全固态电池、卤化物全固态电池、氧化物全固态和半固态电池领域均有布局[14]。表 2 整理了国内外部分企业在全固态电池产业化方面的进展情况。虽然各企业的全固态电池技术取得了重大突破,但距商业化应用仍存在不少问题待解决,如技术路线不确定、电极材料难匹配、制造成本高、规模化工艺复杂等。

表 2　国内外部分企业在全固态电池产业化方面的进展情况

Table 2　Progress in industrialization of all-solid-state batteries by domestic and foreign enterprises

企业	技术路线	进展情况	来源链接
宁德时代	硫化物	预计 2027 年实现小批量生产	https://laoyaoba.com/n/944617
比亚迪	硫化物+卤化物	2027 年装车,2030 年大规模量产	https://user.guancha.cn/main/content? id=1382615
卫蓝新能源	氧化物+聚合物复合电解质	半固态电池已实现量产,全固态电池预计 2027 年实现批量示范装车	https://www.autoreview.com.cn/show_article-21650.html
清陶能源	氧化物/复合电解质	半固态电池已上车智己 L6,全固态电池计划 2027 年实现量产	https://www.cls.cn/detail/1665629
国轩高科	硫化物	全固态电池“金石电池”能量密度 360 Wh/kg,2025 年启动装车验证	https://news.sohu.com/a/892746386_121123910
丰田	硫化物	2027 年量产全固态电池,其全固态电池专利数量全球第一	https://www.toyota.com.cn/toyotatimes/tinfo/index.php? t_id=559&lmid=100
日产	硫化物	2025 年横滨工厂全固态电池中试线开始运营,2026 年进行车辆测试,2028 年在新款 EV 车型中搭载应用	https://www.163.com/dy/article/K7Q8FGRP0532744H.html
Solid Power	硫化物	计划 2027 年小批量生产全固态电池,能量密度突破 500 Wh/kg	https://www.escn.com.cn/news/show-2130391.html
QuantumScape	氧化物	无负极设计,技术取得重大突破,加速商业化中	https://news.sohu.com/a/918396066_122066676

2　全固态电池应用的关键技术挑战

固态材料特有的刚性使其在流动性和润湿性方面远不及电解液,电解质与电极材料界面接触、离子传输及机械稳定性是全固态电池从实验室走向规模化应用必须克服的核心技术难题。

界面接触是电荷传递的第一道屏障,分为物理界面问题和化学/电化学界面问题。物理界面问题本质上是材料粗糙度和刚性界面导致接触面积有限,界面电阻大,进而影响电池性能。文献[15]通过界面接触模型和电化学-力耦合模型发现,更光滑的界面和更柔软的固体电解质在一定压力下可提高实际接触面积并保持紧密接触,减小过电位间隙,提高电池的电化学性能。化学/电化学界面问题主要指电极材料中的某些成分与电解质发生反应,导致电解质的电化学稳定窗口窄、界面处元素的相互扩散以及空间电荷层等,解决策略通常包括构造人工界面保护层、原位形成界面保护层、设计多层电解质及掺杂增强复合电解质等[16-18]。

锂离子传输能力包括锂离子在电解质内部和电极-电解质界面的传输能力,与电解质结构和界面性能有关[19],决定了全固态电池动力学性能。固态电解质中的离子传导机制不同于液态电解质,以硫化物为代表的陶瓷电解质主要依赖空位机制、间隙机制或协同间隙机制传导[20-21],此类机制表明材料晶体结构决定了锂离子传输通道,晶界对离子传输的影响远高于晶粒内部,晶界处元素排列混乱、缺陷丰富,增加了锂离子迁移阻抗,降低离子电导率。常见离子传输优化策略包括稳定材料和界面性能、掺杂优化离子传输路径、微观晶粒调控等。文献[22]通过离子掺杂优化硫化物电解质的离子传输通道,降低了离子迁移能垒,提高了离子传输效率和电导率。

全固态电池的机械稳定性尤为重要,固态电解质需要具备一定的机械强度来承受电极材料在充放电过

程中的体积变化。由于电池在循环过程中电极发生反复膨胀和收缩,电解质与其界面接触变差,局部电流密度过高,导致锂枝晶的生成和区域应力集中,引发电解质出现裂纹或者破裂,进而影响电池寿命。因此,全固态电池需要电解质具备柔韧性和高机械强度,适应充放电应力的同时也可抵抗体积形变。文献[23]通过液相法制备了 Li_6P_5SCl/聚环氧乙烷(PEO)复合固态电解质,适量 PEO 的引入提升了电解质的机械性能和稳定性,有效抑制了界面反应和锂枝晶生长,提升了全固态电池的循环性能。

全固态电池的界面问题归根到底是固态电解质与电极材料相容性是否匹配的问题。

2.1 固态电解质种类

固态电解质是全固态电池的核心组成,作用是阻隔正极与负极、防止短路的同时并负责正、负极间的离子传导,这与液态电解质作用类似,但固态电解质具有更高的安全性和稳定性。全固态电池电解质主流分为三类:固态聚合物电解质、无机固态电解质(含氧化物、硫化物和卤化物电解质)和有机-无机复合固态电解质[24-25]。聚合物电解质由聚合物基体、锂盐及添加剂组成,离子传导依赖聚合物链段运动,具有较优的电极界面兼容性、成膜性及溶解锂盐能力,且制备难度和成本较无机固态电解质低,关键瓶颈在于其室温下离子电导率极低,实际应用需要在不低于 60 ℃才可获得高于10^{-4} S/cm的离子电导率。为了改善聚合物电解质的电导率,主要通过降低其结晶度来提高离子传输通道,常用手段有共聚法、交联法、共混法等[24,26]。无机固态电解质具有高离子电导率和热稳定性,不同类型无机固态电解质具有各自特点,如硫化物固态电解质离子电导率可高达 $10^{-3}\sim10^{-2}$ S/cm,与电解液离子电导率相当,但对空气敏感且成本高;氧化物固态电解质热稳定性优,但加工温度高;卤化物固态电解质具备宽电化学窗口且拥有良好的离子电导率,但存在水解问题。有机-无机复合固态电解质兼具聚合物固态电解质的柔韧性和无机固态电解质的高离子电导率,但对各组分相容性和性能平衡调控难度较大,且加工成本高,距离实际应用仍有一段路要走[27-28]。表 3 为不同类型固态电解质的基本特性。

表 3 不同类型固态电解质的基本特性

Table 3 Basic properties of different solid-state electrolytes

固态电解质类型	主成分	离子电导率/(S·cm^{-1})	优势	劣势	参考文献
聚合物	PEO-HPMA	1.13×10^{-4}(35 ℃)	良好的机械性能和热稳定性	界面阻抗大	[29]
	PVDF-HFP	7.24×10^{-4}(70 ℃)	宽电化学窗口	力学性能差	[30]
氧化物	LATP	$10^{-4}\sim10^{-3}$(RT)	电化学稳定	加工性能差	[31]
	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	1.19×10^{-3}(RT)	低加工温度	界面稳定性差	[32]
硫化物	$Li_{9.54}[Si_{0.6}Ge_{0.4}]_{1.74}P_{1.44}S_{11.1}Br_{0.3}O_{0.6}$	3.2×10^{-2}(RT)	高离子电导率	浸润性不佳	[33]
	$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$	4.98×10^{-3}(RT)	结晶度高	稳定性不佳	[34]
卤化物	$Li_{1.25}La_{0.58}Nb_2O_6F$	3.9×10^{-3}(RT)	空气稳定	兼容性不佳	[35]
	Li_2ZrCl_6	4.0×10^{-4}(RT)	界面稳定性优	还原稳定性差	[36]
复合固态电解质	LLZO-PEO	$10^{-7}\sim10^{-6}$(RT)	机械性能优	晶界电阻大	[37]

不同种类固态电解质各有优劣,拥有高离子导电性和合适机械性能的硫化物及卤化物固态电解质是全固态电池未来发展方向,而且在电极材料选择方面,许多研究人员也重点考量电极材料与硫/卤化物的兼容性和稳定性问题。

2.2 全固态电池对电极材料的要求

为满足全固态电池高能量密度的应用要求,选择高比容量电极材料是电池设计中优先考量的原则。同时,从电池性能方面考虑,尽可能避免固-固界面问题带来的循环稳定性差的影响,要求电极材料具备较好的化学/电化学稳定性和机械兼容性。

按照晶体结构不同,锂电池正极材料主要包含层状结构正极、尖晶石结构正极、橄榄石结构正极、阳离子无序岩盐正极及硫化物正极等[38]。其中,层状氧化物正极材料具有较高的放电比容量,是实现更高能量密度全固态电池的关键材料。正极材料与电解质之间的主要问题在于:两者存在巨大的化学势差异,这会引发空间电荷层产生,进而阻碍锂离子穿过正极/固态电解质界面[39]。此外,在高电压下正极材料中的氧易逃逸导致电解质氧化分解,破坏固-固界面的稳定性[40]。改善界面的兼容性和增强固-固界面的高电压稳定性,是研究正极材料复配电解质及全固态电池应用的主要策略方向。

碳材料、硅基材料和锂金属是全固态电池的潜在负极材料。金属锂负极因超高的理论比容量,被认为是未来极有前途的负极材料。然而,以现有技术实现

金属锂负极应用仍存在很大的困难,如在放电过程中,即使在低电流密度下,也会在锂金属负极中形成不规则形态的孔洞,从而产生不稳定的高阻抗界面[41]。不稳定的界面导致锂沉积不均匀,极易形成锂枝晶造成短路,这是锂金属负极显著的应用缺陷,常通过设计合金复合材料来保护锂金属负极。文献[42]通过锂金属与 $Ga(NO_3)_3$ 原位反应,形成由亲锂的锂镓合金层和锂离子导电的氮化锂层组成的双导电保护层,调节锂离子扩散、降低沉积过电位,有效抑制锂枝晶生长。石墨是早已成熟的商业化负极材料,具有优异的导电性、安全性、循环稳定性和低廉的成本,在液态锂离子电池中应用非常广泛,然而,其有限的理论容量限制了其在动力电池中的进一步应用。在全固态电池的使用过程中,碳的加入对负极-电解质的界面是不利的,研究认为碳会促进电解质的分解,因此通常选择无碳材料作为全固态电池负极[43]。全固态电池典型负极材料的基本信息[44-45]见表 4。从能量密度、电化学稳定性以及规模化制备可行性等方面综合考虑,硅基负极是当前有望实现全固态电池商业化应用的负极材料,但需充分考虑负极与不同固态电解质的匹配问题。

表 4　全固态电池典型负极材料的基本信息

Table 4　Basic information of typical anode materials for all-solid-state batteries

项目	锂金属	石墨	硅
地壳丰度/%	0.006 5	0.027	26.3
密度/($g \cdot cm^{-3}$)	0.53	2.25	2.33
化学反应	$Li-e^{-1} \rightleftharpoons Li^+$	$6C+Li \rightleftharpoons LiC_6$	$4Si+15Li \rightleftharpoons Li_{15}Si_4$
平台电压/V	0	0.05	0.4
理论容量/($mAh \cdot g^{-1}$)	3 860	372	3 579
实际容量/($mAh \cdot g^{-1}$)	1 930	>360	1 500~2 200
体积变化/%	~100	10	>100
循环寿命/次	100~200	>1 500	500~800
能量密度/($Wh \cdot kg^{-1}$)	578	409	523
制片环境	干燥/惰性气	常规	常规
安全性	低	高	高
成本	极高	低	中

将硫/卤化物电解质与高压层状氧化物正极及硅基负极搭配是当下许多科研机构和企业选择的方案,尤其是硅基负极在实现高能量密度和规模化应用上具有广阔前景。本文重点介绍硅基负极在全固态电池应用中存在的挑战和解决策略。

3　硅基负极全固态电池技术瓶颈

虽然硅基负极全固态电池有诸多优势,但要实现大规模应用,还需在界面优化、硅电极材料开发、电化学性能、制造工艺等多个方面取得突破。

3.1　界面接触

硅基负极全固态电池中的固-固界面问题是制约其发展和应用的关键因素,这一技术瓶颈在传统锂离子电池的发展过程中并未凸显。全固态电池中,固态电解质与电极的接触由传统液态电解质电池的三维接触转变为二维接触,这使得离子和电子在电极中的传输面临阻碍。由于硅具有刚性且熔点高,即使在高压下也难以获得紧密接触,界面应力问题更为突出;即使初始接触良好,循环过程中界面条件也可能逐渐恶化[46]。固态电解质与硅基电极的界面问题涉及物理接触、化学稳定性、离子传输、机械应力、电化学兼容性等多个方面,需要综合考虑材料选择、界面工程、结构设计等因素。

3.2　硅负极体积膨胀

硅在脱嵌锂期间会发生巨大体积变化是全固态电池设计要重点考虑的要素[47]。在传统锂离子电池中,液态电解液会与硅体积变化而新暴露的表面发生反应,导致固体电解质界面膜(SEI)连续生长,使电池容量迅速衰减。而在全固态电池中,固体电解质不会像电解液那样容易渗透到硅电极材料的裂缝中,从而减少了与硅电极内部新表面的接触,限制了 SEI 的持续生长,因此具有低比表面积和高振实密度的微米硅可以减少不必要的界面反应[48-49]。全固态电池中,硅电极充放电引起的体积变化,影响了硅-电解质界面的接触形貌,巨大应力导致颗粒粉化和导电性损失。文献[50]利用原位 XCT 技术观察硅阳极在充放电过程中的结构演变,如图 1 所示。硅电极脱锂时会形成由收缩诱导的双轴拉伸应力驱动的“泥裂”形通道裂纹,硅/LSPC 固态电解质出现界面裂纹,再锂化和体积膨胀后,即使大部分界面裂纹被闭合,在横截面图像中仍可看到一个裂纹隔绝了一个硅畴,导致界面接触的丧失和活性电极面积的减小。

3.3　动力学性能

受晶体结构和锂化时相变的影响,硅作为锂离子电池负极材料的离子扩散能力相对较弱,同时在硅纳米化过程中不可避免地在颗粒表面形成一层 SiO_2 层,严重限制了离子传输并诱导极化,使得硅基负极电池在高电流密度条件下的充放电性能不佳[51]。文献[52]利用原位超声透射技术研究全固态电池中硅

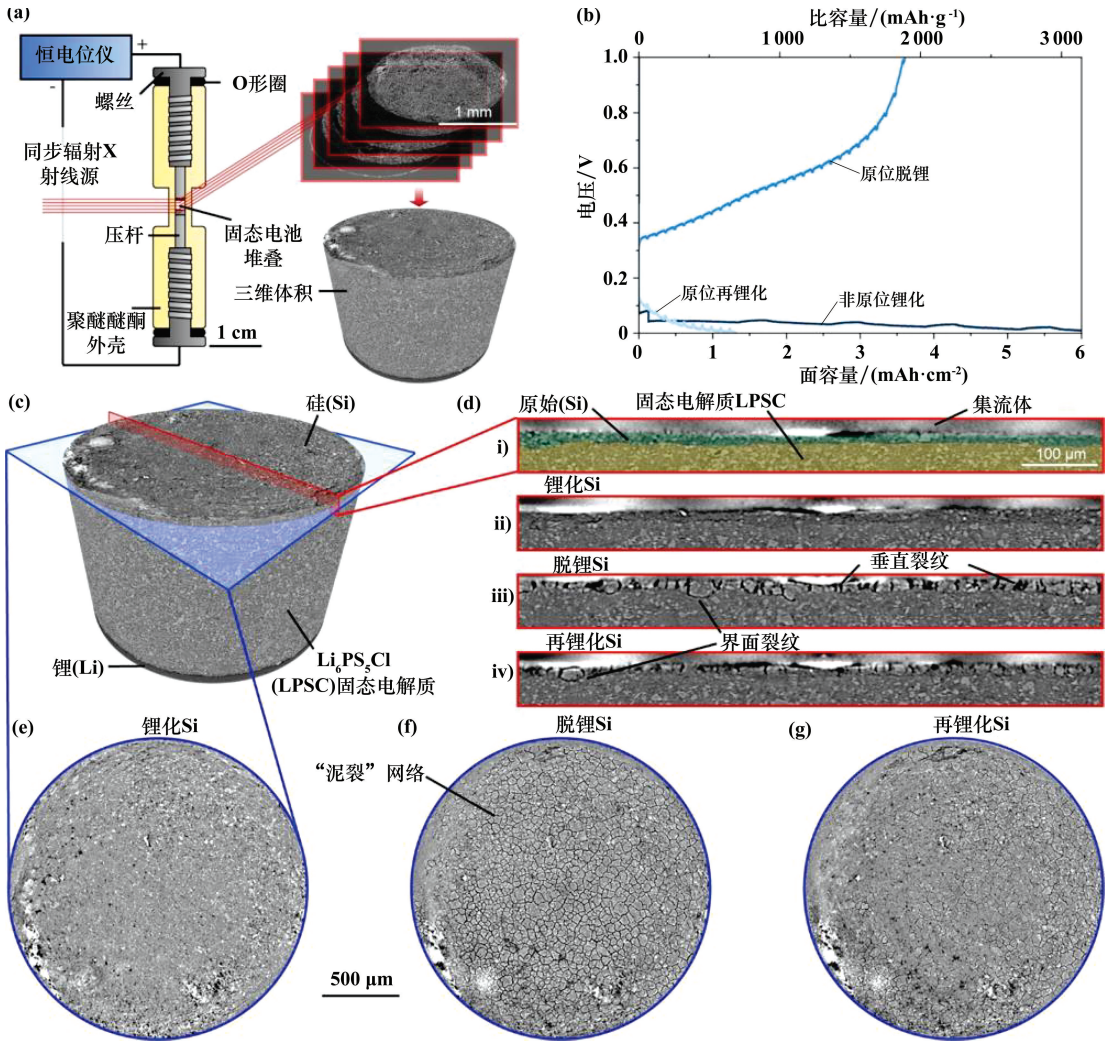


图 1 观察硅负极充放电过程的实验设计和原位 XCT 选区图像

Fig. 1 Experimental design for observing charge-discharge process of silicon anodes and selected area images from operando XCT

电极的化学-力学和形态动力学时发现,硅电极应力演化与荷电状态呈非线性关系,这与硅的相态密切相关,首次循环和后续循环的相态变化会影响电极与固态电解质的接触并且与电流方向相关,进而对电池的动力学性能产生影响。

3.4 化学相容性及界面副反应

除了界面物理接触稳定性外,硅-固态电解质界面的副反应和产物组成对全固态电池的性能也起着重要作用。与硅负极匹配时,硫化物固态电解质在低电位下具有较低的稳定性。文献[53]采用第一性原理计算研究了固态电解质与硅阳极的反应稳定性,研究表明,在 1.5 V(vs. Li^+/Li) 起始电位下,硅与硫化物电解质之间会发生多种电化学反应。这些反应主要源于 Si 和 P 之间的相互作用,可能生成 SiP_2、SiP 和 Li_5SiP_3 等产物。文献[54]通过结构和化学表征揭示了复合阳极 Si/Li_6PS_5Cl 在全固态电池中的化学-机械失效机制,在电池充放电过程中,LPSCl 会与从 Li_xSi 合金中脱出的锂发生反应,在 Si | LPSCl界面处形成固态电解质界面,而硅颗粒表面的 SiO_x 层会参与其中,影响了 SEI 的生长速率,导致电池内部电阻增大,阻碍离子和电子的传输,最终致使电池容量衰减。

4 解决策略

如前所述,硅基全固态电池的应用主要受限于离子传导性能、界面稳定性、制备技术和设备不成熟,针对此问题,研究人员提出了不同的解决策略。在材料设计层面,电解质和硅阳极的掺杂与复合策略被广泛采用,同时,采用先进的制备技术也是优化产品设计与制造的有效策略。

4.1 掺杂与复合电解质

全固态电池虽然可以缓解循环过程中硅阳极严重的结构断裂与电解质的持续界面反应问题,但存在刚

性无机电解质与电极界面电阻较大、聚合物电解质离子电导率较差的缺陷[55],通常采取掺杂或复合电解质来改善。文献[56]通过将 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$分散到聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)和聚环氧乙烷(PEO)基体中,设计出具有高离子电导率(1.40×10^{-3} S/cm)、高拉伸强度和高柔韧性的固态电解质,实现了与硅纳米片的良好相容性,固态电解质良好的柔韧性有助于电解质随硅的膨胀/收缩而自适应结构变化,限制了电极结构的退化,形成稳定的 SEI,具有优于液体电解质的循环性能,这项工作证明了复合固体电解质在解决硅阳极的基本界面和性能挑战方面的有效性。文献[57]通过在 $Li_7P_3S_{11}$中掺杂 SiS_2制备 LPS-xSi 电解质膜,构建了 LPS-xSi|LPS双层硫化物电解质,该双层电解质与硅阳极接触良好,展现出高离子电导率和循环稳定性,为硅基全固态电池研究提供了新方向。

4.2　负极材料设计

匹配全固态电池的负极材料需具备较优离子传输能力、低膨胀和高界面稳定性,通常采取以下方法来进行负极材料设计。

制备复合电极构建离子传输通道:将电解质与硅结合制备复合电极,在保持固态电解质与 Si 良好接触的同时,还能在电极内部构建连续的离子传输通道。文献[58]用溶液处理的硫化物电解质(LPSCl)浸渍电极,再使其固化,形成了紧密接触且具有连续离子通道的复合电极,所制备电池在 30 ℃时的可逆容量超过 3 000 mAh/g。

利用纳米材料缓解体积膨胀:采用纳米和复合相结合的方法,借助纳米硅颗粒的优势来缓解硅的体积膨胀问题。纳米硅颗粒在锂化过程中体积仅轻微膨胀,周围具有一定可变形性的硫化物电解质能够通过自身变形来缓解压力;在脱锂时,弹性的硫化物电解质又可恢复原状,继续与硅颗粒保持紧密接触。文献[59]在纳米硅表面包覆一层 $Li_7P_3S_{11}$壳层,形成核壳结构的复合电极,在 50 mA/g 的充电速率下循环 35 次后,容量保持率达到 86.2%。

采用合适结构设计优化电极性能:纳米硅的高比表面积和低振实密度特点,不利于硅与电解质之间的固-固界面稳定;因此在全固态电池中,硅负极材料的设计要考虑纳米结构,且呈现由纳米向微米转型的趋势[60]。文献[48]采用未经进一步处理的原始微硅颗粒作为阳极,利用其与硫化物电解质之间持续保持二维接触平面的特点,实现 Li^+的快速扩散和电子在整个电极的传输。文献[61]制备了柱状硅负极,通过一维膨胀机制缓解体积变化,与硫化物固态电解质形成稳定二维固-固界面,抑制了副反应。

4.3　制备工艺及技术

硅基全固态电池的产业化不仅依赖于材料本身的性能突破,更受制于制备工艺和技术的成熟度。工艺与技术的优化直接影响电池的性能稳定性、成本可控性及规模化可行性。

沉积工艺制备负极材料。由于硅在充放电过程中会发生较大的体积变化,硅基全固态电池的电极结构和界面结构更易遭受破坏,严重影响电池性能和寿命。采用沉积工艺制造薄膜硅阳极可以有效减缓硅体积膨胀引起的负面影响。文献[62]通过等离子增强化学气相沉积(PECVD)制备了硅薄膜阳极,与石榴石型固态电解质形成良好接触,在锂离子脱嵌过程中能保持结构完整性,该阳极首次放电容量为 2 685 mAh/g,首次库仑效率为 83.2%,高于有机电解液中硅阳极的 77.1%,首次循环后库仑效率提升至 97.4%。Brow 团队首次将高负载无钴 $LiNi_{0.9}Mn_{0.05}Al_{0.05}O_2$(NMA)阴极和 99% 硅薄膜阳极集成到全固态电池中[63],使用 Li_6PS_5Cl固态电解质,该电池在室温下 0.05C 和0.25C 倍率下放电容量分别超 210 mAh/g 和 170 mAh/g,解决了锂金属阳极不稳定和钴稀缺的问题。

组装工艺优化界面性能。为了提高硅负极与电解质界面接触质量和界面稳定性,施加适当的堆栈压力是优化电池性能的关键策略[64-65]。研究表明,堆栈压力能够通过激发电极蠕变、抑制电极体积变化、提高界面黏附性等改善电极-固态电解质界面的接触[65]。同时,适当堆栈压力有助于稳定锂沉积和锂剥离过程,并抑制锂枝晶的生长。文献[66]聚焦全固态电池中硅阳极堆栈压力对其电化学性能的影响,发现低堆叠压力(5 MPa)会导致容量和库仑效率下降。容量衰减主要源于首次锂化过程中大量的不可用容量,而不同压力下固态电解质界面和捕获锂-硅形式的锂损失相似。高堆叠压力(50 MPa)能促进硅与固态电解质的界面接触,减小电池电阻,还能促进硅合金化反应的均匀性,这是高效循环硅阳极需要高堆叠压力的根本原因。借鉴粉末冶金技术,热压、等静压等先进加压方法可应用于全固态电池的制造和堆叠过程,从而降低处理成本并增加电池组分的均匀性。

未来竞争焦点将集中在低成本高精度制造工艺和智能化生产体系的构建。只有通过工艺技术的持续迭代,才能将实验室的“性能冠军”转化为市场的“成本杀手”。

5　总结与展望

高能量密度和高安全性的硅基全固态电池展现了

巨大的应用潜力和市场价值,但距离大规模的实际应用还有相当大的距离。本文总结了硅基在全固态电池应用中面临的主要挑战,并介绍了其在材料设计、界面优化与制备工艺等方面的进展情况,重点介绍了硅负极在硫化物基全固态电池中的应用。目前与卤化物基固态电解质匹配的应用研究仍较少,但卤化物电解质具备高离子电导率、良好化学稳定性和较好安全性,同样具有较大的应用前景。未来,硅基全固态电池的发展将聚焦于多策略协同优化性能、开发低成本规模化制备工艺,以及解决供应链瓶颈和设备限制等问题。

1) 从单一材料到复合协同,通过掺杂或引入第二相材料来获得性能兼顾的复合材料。以硅电极材料为例,通过掺杂其他元素,可增加晶格缺陷和锂离子结合位点:当尺寸不同的原子掺杂到 Si 晶格中,产生晶格畸变和更多的悬空键,这既有利于增强负极材料抵抗变形的强度,也能为锂嵌入提供更多位点;若掺杂原子可与锂离子反应,还能进一步提高容量密度,因此掺杂是一种很有前途的改善全固态电池硅负极的策略[67]。复合电解质常见策略是将无机填料掺入聚合物电解质中,同时改善复合固体电解质的电化学性能和机械强度,从而有望满足高安全性和能量密度全固态电池的基本要求。要实现复合固体电解质的性能优势,需要在材料工程中采用各种合适的组件和结构进行设计[68]。

2) 建立电极与电解质匹配原则,包含粒度匹配、机械性能适配、化学兼容性、离子电导率匹配等。如亚微米硅具有尺寸适中、氧化层均匀、振实密度和膨胀率的平衡,与硫化物电解质匹配时,展现较好的循环稳定性;硅与卤化物电解质直接接触的界面兼容性较差,通过硫化物层作为缓冲层形成双层电解质,可稳定界面且保持离子导通性[69]。通过猜测和经验来设计电解质和电极材料匹配会经历大量的试错实验,许多试错实验成本高昂且耗时长久,可通过建立模型和大数据筛选、计算,省去大量组装电池和测试的时间,缩短验证时间。

3) 电池制备工艺适配性考量,如采取高剪切混合匀浆技术实现硅颗粒均匀分散和电极孔隙率可控[70]、采用原子层沉积或化学气相沉积将硅薄膜集成在硫银锗矿型固态电解质上形成稳定界面[61]、采用叠片式堆叠及热压复合的组装工艺强化极组的性能与结构稳定性等,全固态电池的产业化进程高度依赖制造工艺的突破,其核心目标在于提升性能一致性、降低生产成本、实现规模化生产,现阶段全固态电池制备工艺尚不成熟,限制了电池材料性能发挥,因此全固态电池制造工艺适配和升级是加速全固态电池产业化的关键。

参考文献(References):

[1] 胡雪松,段明月. 锂离子电池产业助力低碳经济的前景[J]. 电池, 2025,55(2):334-338.
HU Xuesong, DUAN Mingyue. Prospects of Li-ion battery industry in promoting low-carbon economy[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(2):334-338.

[2] WU D, WU F. Toward better batteries: Solid-state battery roadmap 2035+[J]. eTransportation, 2023,16:100224.

[3] 许晓雄,李泓. 为全固态锂电池"正名"[J]. 储能科学与技术, 2018,7(1):1-7.
XU Xiaoxiong, LI Hong. Rectifying the name of all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(1):1-7.

[4] 洪月琼,洪海杉,李连豹,等. 固态电池研究及发展现状[J]. 小型内燃机与车辆技术, 2023,52(3):80-85.
HONG Yueqiong, HONG Haishan, LI Lianbao, et al. Overview of solid-state batteries[J]. Small Internal Combustion Engine and Vehicle Technique, 2023,52(3):80-85.

[5] DU H, ZHANG X, YU H. Design of high-energy-density lithium batteries: Liquid to all solid state[J]. eTransportation, 2025,23:100382.

[6] LV L, WANG Y, HUANG W, et al. Mechanism study on the cycling stability of silicon-based lithium ion batteries as a function of temperature[J]. Electrochimica Acta, 2023,437:141518.

[7] MA S, JIANG M, TAO P, et al. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018,28(6):653-666.

[8] HOU J, YANG M, WANG D, et al. Fundamentals and challenges of lithium ion batteries at temperatures between -40 and 60 ℃[J]. Advanced Energy Materials, 2020,10(18):1904152.

[9] WANG S, SONG H, SONG X, et al. An extra-wide temperature all-solid-state lithium-metal battery operating from -73 ℃ to 120 ℃[J]. Energy Storage Materials, 2021,39:139-145.

[10] YAN J, LIU J, LIU Z, et al. Low-temperature rate charging performance of all-solid-state batteries under the influence of interfacial contact loss[J]. Journal of Power Sources, 2025,631:236186.

[11] HAMEDI JOUYBARI Y, BERKEMEIER F, SCHMITZ G. High performance all-solid-state lithium battery: Assessment of the temperature dependence of Li diffusion[J]. Journal of Power Sources, 2022,517:230709.

[12] YAO Z, WANG Y, WAN S, et al. Recent advances in designing solid-state electrolytes to reduce the working temperature of lithium batteries[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023,7(23):6061-6084.

[13] LU P, GONG S, WANG C, et al. Superior low-temperature all-solid-state battery enabled by high-ionic-conductivity and low-energy-barrier interface[J]. ACS Nano, 2024,18(10): 334-7345.

[14] 吴敬华,杨菁,刘高瞻,等. 固态锂电池十年(2011—2021)回顾与展望[J]. 储能科学与技术, 2022,11(9):2713-2745.
WU Jinghua, YANG Jing, LIU Gaozhan, et al. Review and prospective of solid-state lithium batteries in the past decade (2011—2021)[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022,11(9): 2713-2745.

[15] GUAN L, SHI Y, GAO C, et al. Interfacial contact loss and bending effects on electrochemical-mechanical modeling for all-solid-state Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2023,440:141669.

[16] ZHAO Y, CHEN C, LIU W, et al. Research progress of interface optimization strategies for solid-state lithium batteries[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2023,39(8):2211017.

[17] YEN Y J, SUL H, MANTHIRAM A. Enhanced electrochemical stability in all-solid-state lithium-sulfur batteries with lithium argyrodite electrolyte[J]. Small, 2025,21(20):2501229.

[18] LIANG X, HUANG D, LAN L, et al. Enhancement of the electrochemical performances of composite solid-state electrolytes by doping with graphene[J]. Nanomaterials, 2022,12(18):3216.

[19] YU C, GANAPATHY S, ECK E, et al. Accessing the bottleneck in all-solid state batteries, lithium-ion transport over the solid-electrolyte-electrode interface[J]. Nature Communications, 2017,8(1):1086.

[20] YANG H, WU N. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review[J]. Energy Science & Engineering, 2022,10(5):1643-1671.

[21] ZHU X, WU J, LU J. Insight into inorganic solid-state electrolytes: Ionic transport and failure mechanisms[J]. Advanced Functional Materials, 2024,34(49):2409547.

[22] LIU X Y, ZHANG N, WANG P F, et al. Ionic conductivity regulating strategies of sulfide solid-state electrolytes[J]. Energy Storage Materials, 2024,72:103742.

[23] ZHANG J, ZHENG C, LOU J, et al. Poly(ethylene oxide) reinforced Li_6PS_5Cl composite solid electrolyte for all-solid-state lithium battery: Enhanced electrochemical performance, mechanical property and interfacial stability[J]. Journal of Power Sources, 2019,412:78-85.

[24] AI S, WU X, WANG J, et al. Research progress on solid-state electrolytes in solid-state lithium batteries: Classification, ionic conductive mechanism, interfacial challenges[J]. Nanomaterials, 2024,14(22):1773.

[25] 陶博文,鞠博伟,涂飞跃. 硫化物固态电解质 Li_6PS_5Cl 的固相合成及性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):75-80.
TAO Bowen, JU Bowei, TU Feiyue. Solid-phase synthesis and properties of sulfide solid electrolyte Li_6PS_5Cl[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(4):75-80.

[26] LI J, CHEN X, MUHAMMAD S, et al. Development of solid polymer electrolytes for solid-state lithium battery applications[J]. Materials Today Energy, 2024,43:101574.

[27] ZHANG X, CHENG S, FU C, et al. Advancements and challenges in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2025,17(1):2.

[28] CHENG Z, LIU T, ZHAO B, et al. Recent advances in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021,34:388-416.

[29] WANG G, ZHU X, RASHID A, et al. Organic polymeric filler-amorphized poly(ethylene oxide) electrolyte enables all-solid-state lithium-metal batteries operating at 35 ℃[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020,8(26):13351-13363.

[30] JIE J, LIU Y, CONG L, et al. High-performance PVDF-HFP based gel polymer electrolyte with a safe solvent in Li metal polymer battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020,49:80-88.

[31] WU P, ZHOU W, SU X, et al. Recent advances in conduction mechanisms, synthesis methods, and improvement strategies for $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2023,13(4):2203440.

[32] CHEN C, SUN Y, HE L, et al. Microstructural and electrochemical properties of Al-and-Ga-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ garnet solid electrolytes[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020,3(5):4708-4719.

[33] LI Y, SONG S, KIM H, et al. A lithium superionic conductor for millimeter-thick battery electrode[J]. Science, 2023,381(6653):50-53.

[34] SUNG J, LEE H G, JO Y S, et al. Size-controlled wet-chemical synthesis of sulfide superionic conductors for high-performance all-solid-state batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024,67:103253.

[35] AIMI A, ONODERA H, SHIMONISHI Y, et al. High Li-ion conductivity in pyrochlore-type solid electrolyte $Li_{2-x}La_{(1+x)/3}M_2O_6F$ (M=Nb, Ta)[J]. Chemistry of Materials, 2024,36(8):3717-3725.

[36] KWAK H, HAN D, LYOO J, et al. New cost-effective halide solid electrolytes for all-solid-state batteries: Mechanochemically prepared Fe^{3+}-substituted Li_2ZrC_{16}[J]. Advanced Energy Materials, 2021,11(12):2003190.

[37] GHORBANZADE P, ACCARDO G, GOMEZ K, et al. Influence of the LLZO-PEO interface on the micro- and macro-scale properties of composite polymer electrolytes for solid-state batteries[J]. Materials Today Energy, 2023,38:101448.

[38] 王佳帅. 固态电池关键材料设计及其储锂性能研究[D]. 北京:北京科技大学, 2025.
WANG Jiashuai. Study on the structural design and lithium storage performance of key materials for solid-state batteries[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.

[39] 贺禧,吴昊,尧猛. 复合固态电解质-正极界面空间电荷层调控构建长循环固态电池[J]. 有色设备, 2025,39(3):21-29.
HE Xi, WU Hao, YAO Meng. Regulation of space charge layer at composite solid electrolyte-cathode interface for constructing long-cycle solid-state batteries[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025,39(3):21-29.

[40] 孔伟进,沈亮,赵辰孜,等. 固态电池富锂锰基层状氧化物正极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2025,53(6):1764-1776.
KONG Weijin, SHEN Liang, ZHAO Chenzi, et al. Li-rich Mn-based layered oxide cathodes for solid-state rechargeable batteries[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2025,53(6):1764-1776.

[41] SINGH D K, FUCHS T, KREMPASZKY C, et al. Origin of the lithium metal anode instability in solid-state batteries during discharge[J]. Matter, 2023,6(5):1463-1483.

[42] WU Y, ZHANG Y, LIU Y, et al. In situ-formed dual-conductive protecting layer for dendrite-free Li metal anodes in all-solid-state batteries[J]. Energy Technology, 2021,9(8):2100087.

[43] PAN H, ZHANG M, CHENG Z, et al. Carbon-free and binder-free Li-Al alloy anode enabling an all-solid-state Li-S battery with high energy and stability[J]. Science Advances, 2022,8(15):eabn4372.

[44] SONG A, ZHANG W, GUO H, et al. A review on the features and progress of silicon anodes-based solid-state batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2023,13(39):2301464.

[45] LIU C, SUN J, ZHENG P, et al. Recent advances of non-lithium

metal anode materials for solid-state lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022,10(32):16761-16778.

[46] SUN Z, YIN Q, CHEN H, et al. Building better solid-state batteries with silicon-based anodes[J]. Interdisciplinary Materials, 2023, 2(4):635-663.

[47] 孟成文,周伯儒,庞腾威,等. 含硅负极锂离子电池的老化机制[J]. 电池, 2025,55(4):675-683.
MENG Chengwen, ZHOU Boru, PANG Tengwei, et al. Aging mechanism of silicon-containing anode Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(4): 675-683.

[48] TAN D H S, CHEN Y T, YANG H, et al. Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes[J]. Science, 2021,373(6562):1494-1499.

[49] CHEN F, HAN J, KONG D, et al. 1000 Wh·L^{-1} lithium-ion batteries enabled by crosslink-shrunk tough carbon encapsulated silicon microparticle anodes[J]. National Science Review, 2021,8(9): nwab012.

[50] NELSON D L, SANDOVAL S E, PYO J, et al. Fracture dynamics in silicon anode solid-state batteries[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(12):6085-6095.

[51] DENG Y, LI C, GUO R, et al. Breaking kinetic barriers in silicon anodes via strategic electrolyte additive engineering[J]. Advanced Functional Materials, 2025,35(8):2415820.

[52] SUN K, THORSTEINSSON G, ZHAO D, et al. Chemo-mechanics and morphological dynamics of Si electrodes in all-solid-state Li-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2025,10(3):1229-1234.

[53] HUANG Y, SHAO B, WANG Y, et al. Solid-state silicon anode with extremely high initial coulombic efficiency[J]. Energy & Environmental Science, 2023,16(4):1569-1580.

[54] HUO H, JIANG M, BAI Y, et al. Chemo-mechanical failure mechanisms of the silicon anode in solid-state batteries[J]. Nature Materials, 2024,23(4):543-551.

[55] 陈泽华,杜丽. 氟化碳酸酯基准固态聚合物电解质的性能[J]. 电池, 2025,55(3):451-455.
CHEN Zehua, DU Li. Performance of fluorinated carbonate-based quasi-solid polymer electrolyte[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(3): 451-455.

[56] LIU X, WANG D, WANG X, et al. Designing compatible ceramic/polymer composite solid-state electrolyte for stable silicon nanosheet anodes[J]. Small, 2024,20(25):2309724.

[57] CHEN N, LI H, ZOU Y, et al. $Li_7P_3S_{11}$ double-layer electrolyte for silicon-based all-solid-state batteries: Interface SiS_2-doping[J]. Materials Research Bulletin, 2025,182:113179.

[58] KIM D H, LEE H A, SONG Y B, et al. Sheet-type Li_6PS_5Cl-infiltrated Si anodes fabricated by solution process for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019,426:143-150.

[59] XU X, CHENG J, LI Y, et al. Li metal-free rechargeable all-solid-state Li_2S/Si battery based on $Li_7P_3S_{11}$ electrolyte[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2019,23(11):3145-3151.

[60] ZHONG H, LIU D, YUAN X, et al. Advanced micro/nanostructure silicon-based anode materials for high-energy lithium-ion batteries: From liquid- to solid-state batteries[J]. Energy & Fuels, 2024, 38(9):7693-7732.

[61] CANGAZ S, HIPPAUF F, REUTER F S, et al. Enabling high-energy solid-state batteries with stable anode interphase by the use of columnar silicon anodes[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(34):2001320.

[62] PING W, YANG C, BAO Y, et al. A silicon anode for garnet-based all-solid-state batteries: Interfaces and nanomechanics[J]. Energy Storage Materials, 2019,21:246-252.

[63] BROW R, BERQUIST Z, LEE S, et al. Cobalt-free cathodes and silicon thin-film anodes towards high-capacity solid-state batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2024,99:113329.

[64] HU X, ZHANG Z, ZHANG X, et al. External-pressure: Electrochemistry coupling in solid-state lithium metal batteries[J]. Nature Reviews Materials, 2024,9(5):305-320.

[65] YU J, SUN X, SHEN X, et al. Stack pressure: A critical strategy and challenge in performance optimization of solid state batteries[J]. Energy Storage Materials, 2025,76:104134.

[66] CAO Q, SUN Z T, YE K, et al. Stacking pressure homogenizes the electrochemical lithiation reaction of silicon anode in solid-state batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024,67:103246.

[67] DENG Y, FENG X, QIAN Z, et al. Silicon anode modification strategies in solid-state lithium-ion batteries[J]. Materials Horizons, 2025,12(15):5513-5538.

[68] CHANG H, ZHANG X, LI W, et al. Recent developments in composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries and their applications in deep-sea environment[J]. Next Materials, 2025,6: 100307.

[69] LI Y, ZHANG Z, SU P, et al. Enhancing conductivity of Si anode enabled by selecting Si particle size for interface stabilized all-solid-state batteries[J]. Ionics, 2024,30(7):3789-3798.

[70] FERNANDEZ-DIAZ L, CASTILLO J, SASIETA-BARRUTIA E, et al. Mixing methods for solid state electrodes: Techniques, fundamentals, recent advances, and perspectives[J]. Chemical Engineering Journal, 2023,464:142469.

引用本文:罗磊,陈涛,王双,等. 硅基负极在全固态电池应用中面临的挑战和解决策略[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):172-180.

LUO Lei, CHEN Tao, WANG Shuang, et al. Strategies for overcoming challenges in application of silicon-based anodes in all-solid-state batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):172-180.