

石榴石型固态锂电池中的物理问题*

赵宁 穆爽 郭向欣†

青岛大学物理科学学院, 青岛 266071

摘要

采用固体电解质的固态锂电池具有实现高能量密度和高安全性的潜力, 在新能源汽车和可穿戴电子设备领域的应用大有可为。石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 固体电解质具有高离子电导率和对锂稳定等特点, 是当下最受人瞩目的固体电解质材料之一。本文从物理的角度, 探讨热力学和动力学两种因素对 LLZO 电化学稳定性的影响, 离子界面输运机理及其在陶瓷和复合电解质中的应用。针对固态锂电池突出的界面问题, 从界面匹配、电荷转移、体积应变、热量传递等方面, 讨论固态锂电池循环寿命和实际安全性, 给出构建理想界面的关键因素。最后, 从电极、电解质和电池结构设计等方面分析如何构建高能量密度的固态锂电池电芯。本文希望通过对 LLZO 最新理论和实验研究成果的分析总结, 阐明石榴石型固态锂电池中的关键物理问题, 为高性能固态锂电池的发展提供依据。

关键词: 固态电池, 石榴石型固体电解质, 电解质/电极界面, 固态电芯设计

PACS: 88.80. ff, 66.30. Dn, 84.60. Ve

***基金:** 国家重点研发计划(批准号: 2018YFB0104300)、国家自然科学基金(批准号: U1932205, 51771222)、山东省自然科学基金(批准号: ZR2017BEM038)、中国博士后科学基金(批准号: 2018M632617)、山东省泰山学者(批准号: ts201712035)和青岛市创业创新领军人才(批准号: 193210zhc)。

† 通讯作者. E-mail: xxguo@qdu.edu.cn

1 引言

近年来新能源汽车和便携电子设备的快速发展,对锂离子电池安全性和能量密度提出了更高的要求^[1-4]。由于采用低燃点易挥发的碳酸酯类电解液,锂离子电池存在严重的安全隐患,发生热失控通常会伴随剧烈的起火甚至爆炸,匹配能量密度更高的正极材料与金属锂负极会进一步加剧电池的安全问题。相比之下,采用石榴石型氧化物固体电解质的固态锂电池,在提高安全性方面具有本征优势,在兼容电极材料以及拓宽电池工作温度等方面也有较大发展空间^[5-10]。2007 年,Weppner 课题组率先报道了石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[11],证实了 LLZO 对金属锂具有优异的化学稳定性。采用热压等方法可获得室温离子电导率高于 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的致密 LLZO 陶瓷电解质(相对密度>99.6%)^[12],电化学窗口大于 5 V。由于 LLZO 的剪切模量(56–61 GPa)是金属锂(~8.5 GPa)的 7 倍以上^[13],按照 Newman 理论^[14] LLZO 可以有效防止金属锂枝晶刺穿。然而大量的实验报道证实:当电流密度超过一定值时,LLZO 陶瓷电解质片仍然会被锂枝晶快速贯穿。实际上,LLZO 陶瓷电解质的实用化面临的困难还有许多,如置于空气中易形成碳酸锂、与固固界面动力学特性差以及加工难度大等。基于 LLZO 的聚合物复合电解质膜具有优异的可加工性和电极界面融合能力^[15,16],是制备大容量、高能量密度固态锂电池的理想电解质。但是复合电解质膜的离子电导率、离子迁移数和电化学窗口有待进一步提高,并且关于复合电解质中的离子输运机制等问题目前尚未完全澄清。本文围绕以上关键问题,根据该领域最新进展,从石榴石型固态电解质和电极/电解质界面两个方面展开论述。针对石榴石型固态电解质,深入探讨 LLZO 陶瓷电解质析锂原因及改善策略;综合热力学和动力学因素,正确认

识当前关于固态电解质电化学稳定性的争议；利用渗流效应与 LLZO 自身特点，本文作者与合作课题组提出 LLZO 功能化电解质的制备方案。围绕石榴石型固态电解质/电极界面，讨论利用空间电荷层理论调控固固界面离子运输能力的方法；分析 LLZO 与电极界面的力学和热学特性对固态锂电池循环寿命和安全性的影响，以此指导理想界面的构建。最后，根据固态电极和固体电解质的特征，提出高能量密度的固态电芯设计思路。希望本文中的评述能帮助研究人员更深入地理解固态锂电池中的物理与化学现象，为进一步提高电池性能提供理论支持。

2 石榴石型固态电解质材料

2.1 电化学稳定性

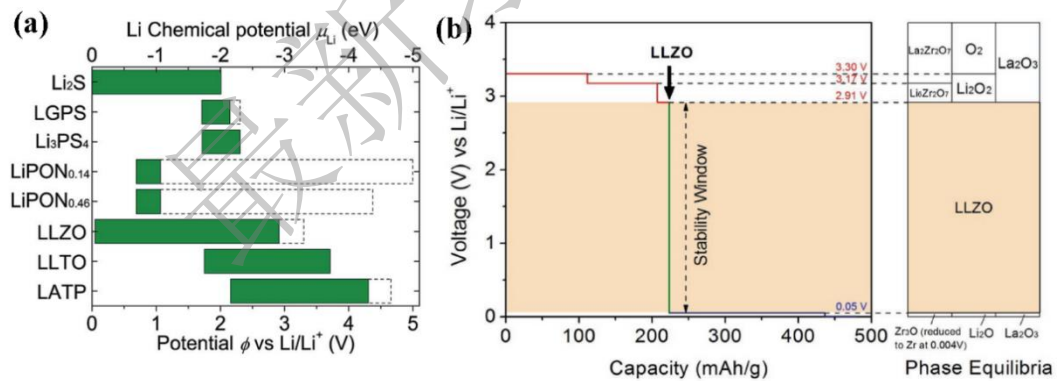


图 1 (a) 常见氧化物与硫化物固体电解质的热力学稳定窗口^[17], (b) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的热力学稳定窗口第一性原理计算结果^[18]。

Fig 1. (a) The thermodynamics stable window of oxide and sulfide solid electrolytes^[17]. (b)

The first principles calculation results of the thermodynamics stable window of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ^[18].

在以往的认识中，氧化物固体电解质具有宽电压窗口的特点。以石榴石型固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 为例，大多数研究中采用循环伏安法测得 LLZO 的电化学窗口大于 5 V。然而，采用热力学方法计算得到的电化学稳定窗口比循

环伏安法测得的电化学窗口要窄。如图 1a 所示, 采用第一性原理计算了多种类型的固体电解质的电化学和化学稳定性^[17], 其中 LLZO 的电化学窗口为 0.05 V~2.91 V。从图 1b 中可以看出, LLZO 在 0.05 V 以下被还原成 Li_2O 、 Zr_3O 和 La_2O_3 , Zr_3O 可能进一步被还原成 Zr ; 在 2.91 V 以上, LLZO 被氧化成 Li_2O_2 、 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 La_2O_3 ^[18]。出现这一矛盾的原因主要是因为热力学稳定窗口是在完全理想的平衡条件下计算得到, 而循环伏安以及充放电测试过程中动力学因素占主导, 需要考虑的动力学过程包括反应界面的电荷转移、离子输运^[19, 20]和固相扩散等^[21]。由于固体电解质与电极材料的固固界面动力学特性差, 两相之间发生反应需要相当长的时间。因此在常规的 CV 测试以及充放电测试中观察不到理想状态下的平衡反应及其产物, 这一差异在氧化物型陶瓷固体电解质中尤为凸显。实际上, 在固态锂电池中, 只要固体电解质与电极界面满足动力学稳定的临界条件, 即可以认为两者是稳定的。尽管目前关于固体电解质电化学稳定性热力学与动力学过程之间的竞争还需要开展详细实验进行确认, 但是研究人员在评价某一种电解质材料时应当注意区分热力学稳定窗口和动力学稳定窗口的差异。

2.2 离子界面输运机制

通过元素掺杂等方法, 立方相 LLZO 陶瓷电解质的室温离子电导率目前最高可达 $2.03 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ^[22]。由于脆性较大, LLZO 与电极之间难以形成良好的固固接触。以 LLZO 为无机填料、以聚合物为基体的复合电解质膜具有优异的柔韧性和可加工性, 是解决 LLZO/电极界面接触的有效方法。然而, LLZO 复合电解质膜的室温离子电导率一般比 LLZO 低 1-2 个数量级, 离子迁移数通常小于 0.5。

目前提高 LLZO 复合电解质膜离子电导率的常用方法是通过引入塑化剂等组分降低聚合物的结晶度，但离子迁移数、电化学稳定性与机械强度会随之降低。如何调控 LLZO/聚合物界面使得复合电解质接近 LLZO 本征的离子电导率和离子迁移数？首先需要深入理解锂离子在 LLZO/聚合物界面的输运机制。

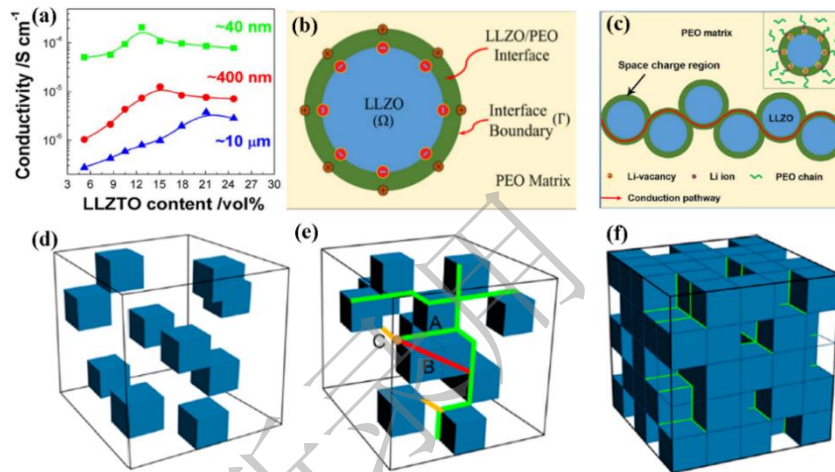


图 2 (a) 不同尺寸的锂镧锆钽氧 (LLZTO) 颗粒与聚环氧乙烯 (PEO) 制备复合电解质的室温离子电导率与 LLZTO 添加量的关系^[23], (b) LLZTO-PEO 复合电解质内部界面结构示意图, (c) LLZTO 与 PEO 界面的空间电荷层连接成快速离子传输通道的示意图, LLZTO-PEO 复合电解质内形成渗流通道的过程: LLZTO 添加量小于渗流阈值(d)、到达渗流阈值(e)和超过渗流阈值(f)的示意图^[24]。

Fig. 2. (a) The Li⁺ conductivity of LLZTO/PEO composite electrolytes as a function of different particle sizes and volume fractions of LLZTO^[23]. (b) Schematic diagram of LLZO nanoparticle in the PEO composite electrolyte and (c) the fast ionic conduction pathway along the space charge regions. Schematics illustration of the percolation behavior along the LLZTO/PEO

interface: (d) volume fraction of LLZO is less than the percolation threshold; (e) the onset and (f) the disruption of the percolation^[24].

关于 LLZO-PEO 复合电解质锂离子输运机制早在 2016 年即引起关注。Zhang 等^[23]采用常见的聚氧化乙烯 PEO 作为聚合物基体，对比研究了添加与不添加锂盐以及不同 LLZO 粒径对复合电解质的离子电导率等性质的影响。结果表明在不添加锂盐的情况下，LLZO-PEO 复合电解质膜的离子电导率达到 $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 。这一数值比纯 LLZO 低 1 个数量级，比添加 LiTFSI 的 LLZO-PEO 复合电解质低三倍，却远高于 PEO-LiTFSI ($5.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)，说明 LLZO-PEO 复合电解质中的离子传导不同于 LLZO 陶瓷电解质的晶粒-晶界模式，也不同于聚合物电解质的高分子链段运动传导模式。图 2a 对比了微米、亚微米和纳米三种尺度的 LLZO 对复合电解质离子电导率的影响规律。可以看出，随着 LLZO 体积百分比的增加，离子电导率出现峰值后逐渐降低。究其原因，LLZO 与 PEO 的接触界面存在空间电荷层（图 2b），该界面中是锂离子的传导路径之一。当 LLZO 添加量达到渗流阈值，LLZO 颗粒之间形成连通网络（如图 2c 或 2e），锂离子可通过 LLZO/PEO 界面的空间电荷层实现快速传输；当 LLZO 添加量大于（图 2d）或小于（图 2f）该阈值，离子电导率均低于极大值^[24]。另外，离子电导率的极大值随着 LLZO 颗粒尺寸的降低出现在更低的 LLZO:PEO 比例中（图 2a），这是因为 LLZO 颗粒尺寸的减小带来 LLZO/PEO 界面的增加。然而，LLZO 纳米颗粒由于表面能高、与聚合物的表面能相差较大，颗粒之间团聚严重，并且颗粒与聚合物分子之间的界面接触有待提高。Huang 等^[25]通过在 LLZO 颗粒表面包覆了一层可以同时与无机物和有机物发生化学键合的聚多巴胺，改善了纳米 LLZO 的

团聚及其在 PEO 基体中的分散性。与未包覆前的 LLZO 相比, LLZO@PDA-PEO 复合电解质膜的室温离子电导率提高约了 1 倍。关于包覆层 PDA 对复合电解质内部界面的离子输运影响机制还有待进一步探究,但该项研究提出的方法对有机无机复合电解质的均匀制备有指导意义。

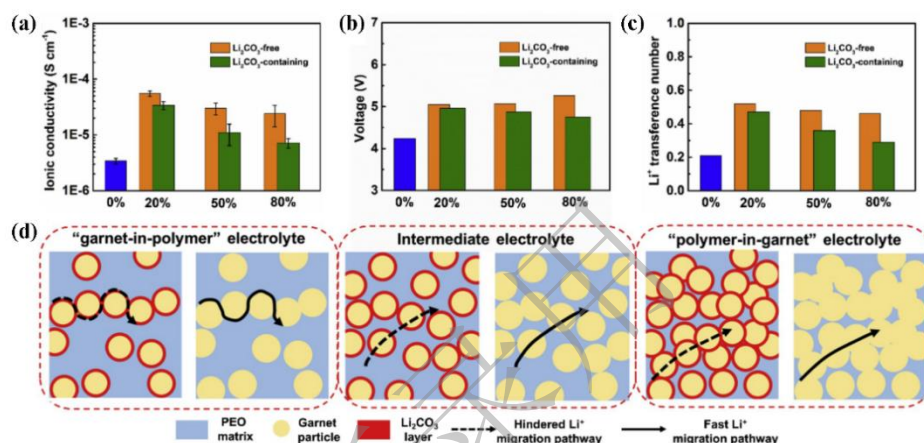


图 3 有无 Li₂CO₃ 的 LLZO 与 PEO 形成复合电解质膜的 (a) 离子电导率, (b) 电化学窗口、(c) 锂离子迁移数的对比, (d) Li₂CO₃ 对复合电解质中锂离子传输途径影响的示意图^[26]。

Fig. 3. Comparison of (a) ionic conductivities, (b) electrochemical windows and (c) Li⁺ transference numbers of LLZO/PEO composite electrolyte with and without Li₂CO₃ on LLZO surfaces. (d) Schematic illustration of the Li₂CO₃ coatings on the Li⁺ conduction pathway in the LLZO/PEO composite electrolytes^[26].

材料的表面性质与体相性质有较大差异,并且往往成为影响材料性能的主要因素。LLZO 由于表面碱性大,易与空气中的 H₂O 和 CO₂ 反应形成碳酸锂薄层^[27],导致离子电导率下降和界面阻抗增加。针对这一问题,研究人员提出快速酸处理^[28]、高温热处理^[29]和机械抛光^[30]等方法有效清除 LLZO 表面的碳酸锂等污

染物。近期，Huo 等采用酸处理法获得了表面无碳酸锂的 LLZO^[26]，并系统对比了 LLZO 颗粒表面有无 Li_2CO_3 对聚合物复合电解质膜的离子电导率和锂离子迁移数等方面的影响。作者制备了不同 LLZO 含量的复合电解质膜，主要的离子传输路径随着 LLZO 含量的提高发生如图 3d 所示的变化。无 Li_2CO_3 的复合电解质膜的离子电导率（图 3a）和电化学稳定性（图 3b）均高于有 Li_2CO_3 的复合电解质膜。另外，由于无 Li_2CO_3 的 LLZO 与 PEO 之间的路易斯酸碱作用增强，添加 20 wt% LLZO 的复合电解质膜的锂离子迁移数为 0.5，略高于有 Li_2CO_3 的 LLZO-PEO (~ 0.47)。值得注意的是，复合电解质膜的锂离子迁移数随着 LLZO 质量百分比的提高反而下降（图 3c），无 Li_2CO_3 的 LLZO 固含量为 80 wt% 的 LLZO-PEO 复合电解质膜离子迁移数约为 0.46。可见，增加高锂离子迁移数的无机填料含量（LLZO 的离子迁移数为 1），并不能提高复合电解质膜的锂离子迁移数。这说明无机填料的体相性质很难成为复合电解质膜内锂离子传输路径的主要影响因素，进一步提升复合电解质离子电导率和离子迁移数等性质需要从 LLZO 表面改性或聚合物分子结构设计入手。

2.3 力学特性

固态电解质的力学特性直接影响着固态电池的机械稳定性。LLZO 陶瓷片质地坚硬，在抗压和耐针刺方面具有显著优势。然而基于陶瓷电解质的固态电池组装面临许多挑战：由于脆性较大，固体电解质陶瓷片的厚度很难被加工至 $100\ \mu\text{m}$ 以下，并且在受到弯折或撞击时容易碎裂。融合了 LLZO 刚性和聚合物柔性的复合电解质膜，具有优异的综合力学特性，可适应柔性电池和动力电池等多种应用

场景。中国科学院青岛能源与生物过程研究所崔光磊研究课题组提出“刚柔并济”的设计思路，制备出 LLZO 与聚碳酸丙烯酯（PPC）复合的自支撑柔性电解质膜^[31]。在此基础上，该课题组制备了 LLZO 和 PVDF-PVAC 复合的电解质膜。如图 4a 所示，刚性的 LLZO 与 PVDF 提供高机械强度，柔性的聚乙酸乙烯酯(PVAC)提高离子电导率和电化学稳定性。通过添加少量环丁砜（TMS）对复合电解质膜中的 PVAC 选择性浸润，提高离子电导率的同时改善复合电解质膜与电极的界面接触。基于这种复合电解质膜的钴酸锂软包电池，在被剪断、多次撞击和 150℃ 高温存储后仍可以正常工作，说明含有刚性 LLZO 填料的复合电解质可以显著提高电池的机械稳定性和安全性^[32]。

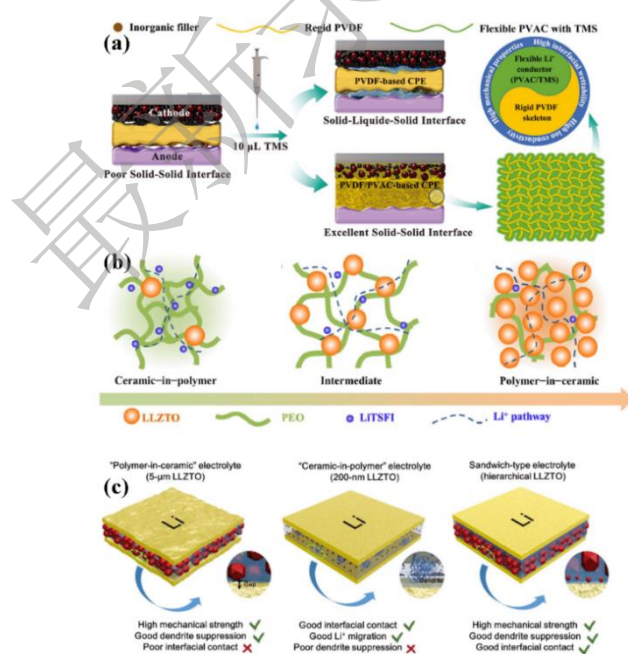


图 4 (a) “刚柔并济”的有机无机复合电解质膜的构建思路^[32], (b) “ceramic-in-polymer” (CIP) 和“polymer-in-ceramic” (PIC) 复合电解质膜的结构示意图^[33], (c) 以 CIP 为外层、以 PIC 为内层的“外柔内刚”分级复合电解质膜^[34]。

Fig. 4. (a) Schematics illustration of the rigid-flexible organic/inorganic composite electrolyte^[32]. (b) “Ceramic-in-polymer” (CIP) and “polymer-in-ceramic” (PIC) composite electrolyte^[33], and (c) hierarchical sandwich-type composite electrolytes^[34].

那么，是否意味着 LLZO 含量越高，复合电解质膜的力学特性越好？早在 2009 年，Syzdek 和 Armand 等提出 Polymer-in-ceramic 型复合电解质^[35]。传统的 Ceramic-in-polymer 型复合电解质以聚合物为连续相，陶瓷填料离散地分布聚合物相中。在 Polymer-in-ceramic 型复合电解质中，陶瓷颗粒形成连续相，起到增强复合膜刚性的作用。近期北京科技大学范丽珍与 Goodenough 课题组研究了 LLZO 陶瓷颗粒添加量对复合电解质膜力学特性的影响^[33]。如图 4b 所示，20 wt% 添加量的“ceramic-in-polymer”（CIP）具有很好的柔韧性。随着 LLZO 添加量的提高，“polymer-in-ceramic”（PIC）脆性逐渐增加，当 LLZO 含量为 80 wt% 时复合膜容易发生脆裂。为提高 PIC 电解质膜的柔韧性，作者在 PIC 膜中添加了 5 wt% 的聚乙二醇（PEG），获得兼具机械强度和柔韧性的自支撑电解质膜。Huo 等^[34]进一步研究了不同 LLZO 含量对复合膜抑制锂枝晶能力的影响，设计了一种以 CIP 为外层、以 PIC 为内层的分级复合电解质膜。如图 4c 所示，外层 CIP 采用 200 nm 的 LLZO 填料，起到提高离子电导率和改善电解质/电极界面接触的作用；内层 PIC 采用 5 μm 的 LLZO 填料，起到防止锂枝晶刺穿的作用。基于这种分级复合膜的金属锂对称电池，可在室温下以 0.2 mA cm⁻² 的电流密度稳定循环 400 h 以上，表现出优异的循环稳定性和抑制锂枝晶生长的特性。综上所述，深入理解影响固态电解质膜力学特性的关键因素为设计机械性能稳定的固态锂电池提供了新的思路。

3 电解质/电极界面

3.1 电解质/正极界面

固态正极/电解质界面决定着固态电池实际能量密度和功率密度，是固态电池器件开发最难解决的问题之一。LLZO 与正极界面的主要问题集中在如何减小界面阻抗、形成离子电子共导电的稳定界面中间相和抑制体积膨胀等方面，深入理解这些问题背后的物理机制是构建理想的固态正极/电解质界面的前提。本文尝试从界面稳定性、界面能级匹配和界面应力三个方面，探讨 LLZO 固体电解质与正极界面中存在的键问题及改善策略。

(1) 界面稳定性

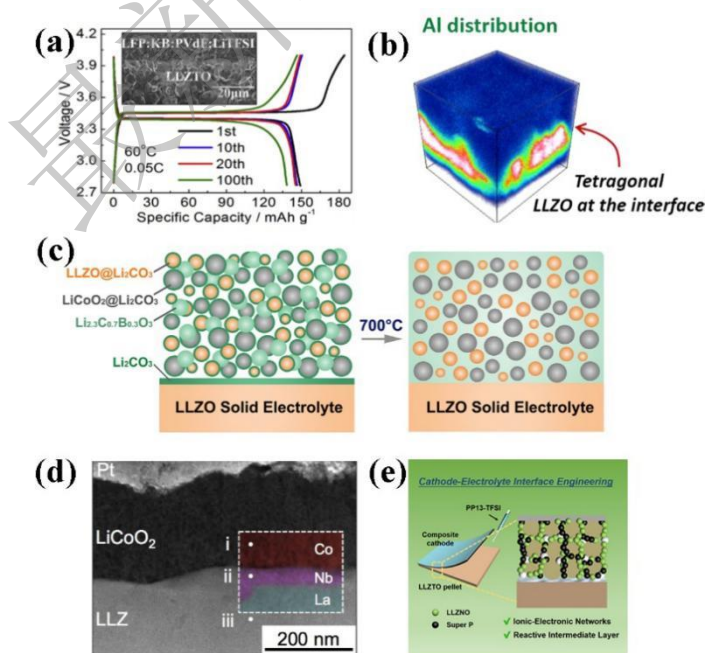


图 5 (a) 采用传统电极涂布法制备的固态复合正极及其充放电曲线^[12], (b)

LLZO/LiCoO₂ 界面发生元素互扩散形成四方相 LLZO^[13], (c) 引入低熔点助烧剂

Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O₃ (LCBO) 后, LLZO 与 LiCoO₂ 形成离子导电的稳定界面^[36], (d) 金属 Nb 中

间层有效抑制 LLZO 与 LiCoO₂ 间的元素互扩散^[37], (e) 结合表面包覆和原位电化学法在固态正极中形成离子电子共导电网络^[38]。

Fig. 5. (a) Galvanostatic charge/discharge curves and cross-sectional SEM of the solid garnet batteries with the slurry-casting composite cathodes^[12]. (b) Three-dimensional element mapping of the LLZO /LiCoO₂ interface enabled by TOF-SIMS^[13]. (c) Ionic-conducting LLZO/LiCoO₂ interfaces were achieved by introducing low melting-point Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O₃ (LCBO)^[36]. (d) Cross-sectional STEM image of a Nb-modified interface between LLZO and LiCoO₂^[37]. (e) illustration of the composite cathode configuration with garnet partially coated LiCoO₂ and ionic liquid intermediate layer^[38].

固态正极发生氧化还原反应, 需要锂离子和电子同时到达表面。由于固体电解质没有流动性, 在制备固态正极时需要在电极内构建贯通的离子电子共导电网络。目前以 LLZO 为离子导体的固态正极制备方法主要有涂布^[12]、高温煅烧^[39]和表面包覆^[38, 40]等等。Du 等^[12, 41]借助传统的电极涂布法将 LLZO 颗粒和锂盐 LiTFSI 加入正极浆料中, 在 PVDF 的粘合作用下, LLZO、LiTFSI 与导电碳包裹正极, 形成复合正极中的离子电子导电网络。这种方法简单高效, 避免了正极与 LLZO 在高温下的反应。但是由于烘干温度低, 复合正极中可能残留少量的浆料溶剂导致电池充电存在明显的副反应。从图 5a 可以看出该电池首圈库伦效率仅为 80 %, 后续循环的库伦效率为 95%。高温煅烧 (>500℃) 可以保证 LLZO 与正极形成良好的物理接触, 但是会引起界面处的元素互扩散^[42]。如图 5b 所示, Goodenough 课题组^[13]借助飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 发现 LLZO/LiCoO₂ 界面在 700℃ 处理 1 小时后, 由于 LLZO 中的掺杂元素 Al 扩散至

LiCoO₂，界面处的 LLZO 由立方相转变为四方相。Ren 等采用更加苛刻的煅烧条件（烧结时间 10 小时），对比研究了 LLZO 与常见的商业化正极材料的界面元素互扩散能力。实验结果表明当高于临界温度时，LLZO 与正极材料均会发生反应。其中，层状正极材料（LiCoO₂ 和 LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂）的反应临界温度略高（约 700℃），橄榄石（LiFePO₄）和尖晶石（LiMn₂O₄）结构的正极材料约为 500℃^[43]。为解决这一问题，Han 等提出在对固态正极进行高温煅烧前引入低熔点的锂离子导体 Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O₃（LCBO）^[36]。在烧结过程中，LCBO 与 LiCoO₂ 和 LLZO 表面的 Li₂CO₃ 反应形成离子导电中间相，在复合正极内形成稳定的离子导电网络（图 5c）。然而由于 LCBO 的电子电导率低，该电池在室温下仅能以微安级的电流维持循环（5.75 μA cm⁻²）。进一步提高电池性能，需要在界面处引入或者原位生成电子导电中间相。Kato 等^[37]采用脉冲激光沉积在 LLZO/LiCoO₂ 界面引入了 10 nm 的金属 Nb 中间层（图 5d），大幅降低界面阻抗并有效抑制了界面元素互扩散。Bi 等^[38]采用溶胶凝胶法在 LiCoO₂ 表面包覆一层 Nb-LLZO，并在固态复合正极中加入导电碳和微量的离子液体 PP13TFSI。如图 5e 所示，PP13TFSI 在电池循环过程中发生分解生成 LiF、Li₃N 和 Li₂S 等物质，与导电碳共同组成复合正极的离子电子混合导电网络。

（2）界面能级匹配：

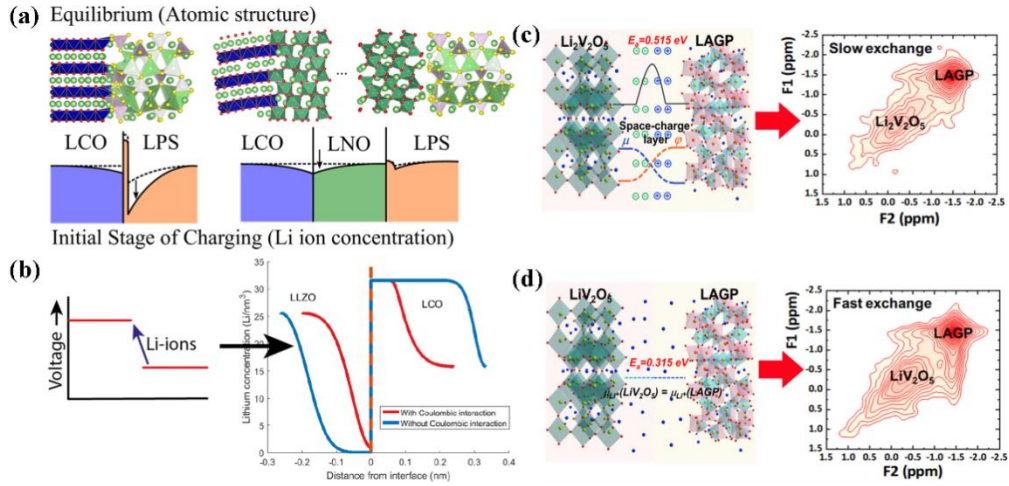


图 6 (a)硫化物电解质/氧化物正极材料界面^[44]和(b)氧化物固体电解质/氧化物正极材料界面的空间电荷层示意图^[45], (c)LiV₂O₅/LAGP 和(d) Li₂V₂O₅/LAGP 界面的空间电荷层与对应的固态核磁共振交换谱^[46]。

Fig. 6. Schematics of the space-charge layer effect at the interface between (a) sulfide electrolyte and oxide cathode^[44] and (b) the interface between oxide electrolyte and oxide cathode^[45]. Illustration of space-charge layer effect on Li⁺ transport between (c) LiV₂O₅/LAGP and (d) Li₂V₂O₅/LAGP interfaces with the determination of activation energy of Li⁺ exchange enabled by ⁶Li 2-D exchange NMR spectrum^[46].

由于固体电解质与正极材料的锂化学势存在差异，两相界面处存在电势差，电荷载流子为平衡界面电势会重新分布形成空间电荷层。空间电荷层的存在引起锂离子越过界面的扩散势垒增加，导致固体电解质与正极界面阻抗过高。Takada 团队^[44]采用第一性原理计算研究了硫化物电解质与氧化物正极界面的空间电荷层效应。如图 6a 所示，在电化学势的驱动下，Li⁺从硫化物电解质向 LiCoO₂ 扩散导致靠近界面的硫化物 Li⁺浓度降低，在充电起始阶段 LiCoO₂ 开始脱锂，LiCoO₂ 界面的富锂区域消失，导致空间电荷层厚度进一步增加。在硫化物/氧化

物界面引入两者化学势接近的中间层 LiNbO_3 ，可以降低 Li^+ 在界面处的扩散势垒并抑制空间电荷层在充电态的扩展，有效缓解硫化物电解质与氧化物正极界面的高阻问题。之前人们一般认为氧化物电解质与氧化物正极材料因化学势相差不大，空间电荷层效应不明显，因此相关的研究鲜有报道。但在实际的氧化物电解质电池中，电解质/正极界面同样表现出较大的界面阻抗，其中的空间电荷层贡献引起越来越多的关注。Wagermaker 等^[45]采用第一性原理定量研究了 LLZO 与 LiCoO_2 之间的空间电荷层效应。模拟结果预测 LLZO/ LiCoO_2 空间电荷层的厚度为纳米级，除非界面处的 Li^+ 被完全耗尽，否则空间电荷层效应对界面离子输运影响可以忽略（图 6b）。这一预测结果对电极/电解质界面构筑的指导意义还有待在实验上进一步验证。最近，周豪慎、何平课题组与 Wagermaker 等合作^[46]，采用固态核磁等实验手段，定量研究了 LGAP 与氧化物正极界面的空间电荷层效应，这种研究思路值得借鉴到 LLZO 与正极界面的研究中。通过调控氧化物正极中的锂化学势，结合固态核磁技术定量研究了氧化物电解质/氧化物正极（LAGP/ $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ）界面的空间电荷层效应对界面处 Li^+ 交换活化能和交换电流密度的影响。如图 6c 和 6d 所示，锂化学势相差较大的 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 和 LAGP 之间存在空间电荷层，表现出强度较弱的核磁交换峰，锂离子交换活化能为 0.515 eV；锂化学势接近的 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 和 LAGP 之间不存在空间电荷层，对应的二维核磁交换谱表现出强度很高的交换峰，锂离子交换活化能为 0.315 eV，相应的电极/电解质界面阻抗显著降低。以上研究表明，电解质/正极界面处的化学势的差异是导致空间电荷层产生的根源，结合材料的特点，构建能级匹配的两相界面是改善界面离子输运特性的有效手段。

(3) 应力应变:

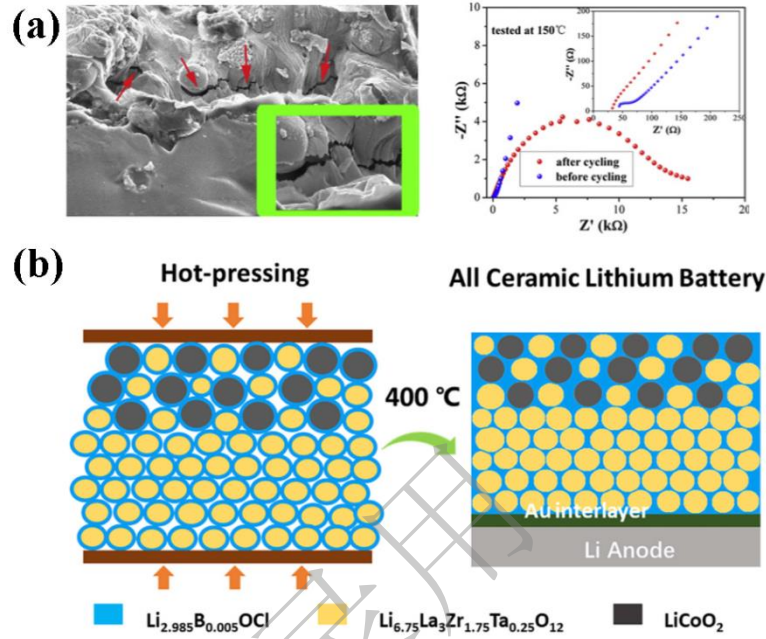


图 7 (a) LiCoO_2 固态复合正极与 LLZO 陶瓷片界面在循环后发生开裂造成界面阻抗显著增加^[47], (b) 以具有弹性的无机离子导体 $\text{Li}_{2.985}\text{B}_{0.005}\text{OCl}$ 作为低熔点助烧剂制备的块体陶瓷型固态锂电池^[48]。

Fig. 7. (a) Cross-sectional SEM image and impedance spectra of all-solid-state batteries after cycling which indicate the cracks of the solid-solid interface between the composite cathode and LLZO ceramics pellet^[47]. (b) Illustration of garnet-based all-ceramic Li battery enabled by high-elastic $\text{Li}_{2.985}\text{B}_{0.005}\text{OCl}$ solder^[48].

基于嵌入脱出反应的正极材料在发生锂离子脱嵌时伴随着体积形变,导致正极材料和固体电解质的固固界面产生应力并发生破裂,表现为界面阻抗的剧增。因此构建固态复合正极不仅要考虑界面的相稳定性与能级匹配问题,解决界面力学失效问题同样重要。硫化物和聚合物电解质的质地柔软,可以通过施加外部压

力缓解由于电极体积形变带来的应力问题。氧化物陶瓷电解质由于质地坚硬，受挤压易碎裂导致电池短路，难以通过施加外力解决电极/电解质界面应力应变问题。如图 7a 所示，LLZO 陶瓷片与 LiCoO_2 固态复合正极之间的界面在数圈循环后发生开裂，阻抗随之增加^[47]，作者提出在 LLZO 陶瓷型固态电池应当使用如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的零应变电极材料^[49]。另外，理论计算表明 LLZO 与 LiCoO_2 之间由于晶格失配导致界面产生 11.9% 的压应变^[50]，表面包覆或者在正极和 LLZO 之间引入界面缓冲层是潜在的解决方案。聚合物电解质弹性模量高，可以吸收正极体积形变产生的界面应力^[29]，然而大多数聚合物的耐氧化电位较低限制了高电压正极材料在固态电池中的应用。最近夏永姚课题组提出采用具有弹性的低熔点助烧剂 $\text{Li}_{2.985}\text{B}_{0.005}\text{OCl}$ 吸收正极与 LLZO 之间的应力。如图 7b 所示，将反钙钛矿结构的固体电解质 $\text{Li}_{2.985}\text{B}_{0.005}\text{OCl}$ 原位生长在 LiCoO_2 和 LLZO 表面，在高于 $\text{Li}_{2.985}\text{B}_{0.005}\text{OCl}$ 熔点、低于 LiCoO_2 和 LLZO 反应温度的 400°C 进行热压烧结，获得界面接触紧密的固态复合正极。与 Li_3BO_3 或 LiF 作为助烧剂的固态复合正极相比， $\text{Li}_{2.985}\text{B}_{0.005}\text{OCl}$ 复合正极表现出更高的库仑效率和更好的循环稳定性^[48]。

3.2 电解质/负极界面：

（1）锂金属贯穿机制

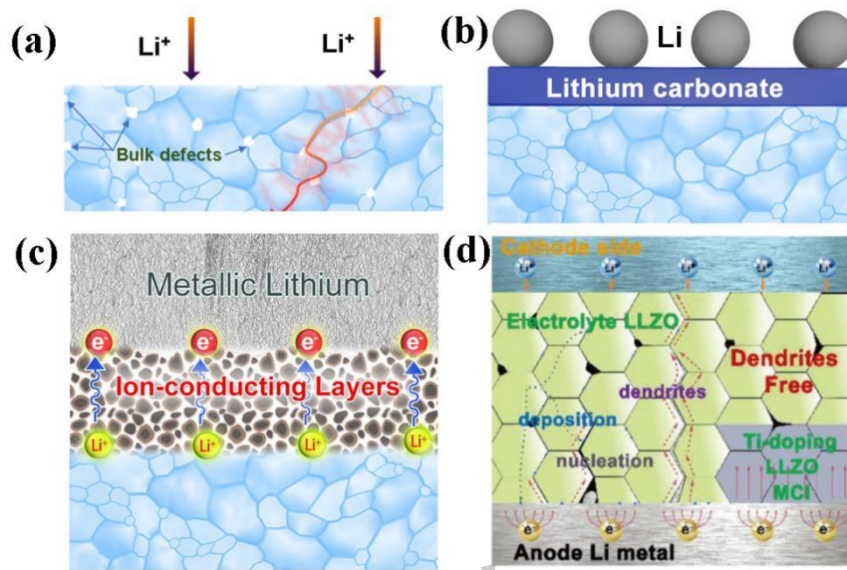


图 8 (a) 低致密度且有晶格缺陷的 LLZO 陶瓷电解质示意图^[51], (b) 表面碳酸锂等污染物对 LLZO 陶瓷亲锂性的影响, (c) 理想的纯离子导体中间层有效抑制金属锂贯穿, (d) 在 LLZO 陶瓷电解质近锂侧掺 Ti, 在陶瓷本体部分形成混合离子电子导电界面起到均匀化电场、阻挡电子注入和抑制锂成核等作用^[52]。

Fig. 8. (a) Illustration of low-dense LLZO ceramic with lattice defects^[51]. (b) The wettability of Li metal against LLZO ceramic electrolyte with Li_2CO_3 contamination. (c) The inhabitation effect of Li-penetration with ionically conducting intermediate layer, (d) Ti-doping electronic/ionic interphase is formed at the lithium anode side to homogenize local electrical field and hinder the e^- infiltration, which is effective to inhibit the Li-penetration through LLZO ceramic pellet^[52]。

在基于液态电解液的锂电池中, 金属锂在反复沉积和剥离过程中出现枝晶进而刺穿隔膜造成电池短路的问题由来已久。人们期望在固态锂电池中使用杨氏模量远高于金属锂的 LLZO 陶瓷电解质以克服金属锂的上述问题, 然而实验表明 LLZO 陶瓷片在较低的电流密度下即被锂贯穿。实际上, 金属锂在 LLZO 陶瓷电

解质中的贯穿机制与锂枝晶在隔膜或聚合物电解质中的刺穿机制有很大不同。从当前研究进展来看,导致 LLZO 陶瓷电解质被贯穿的因素主要有自身缺陷、界面物理形貌和界面电荷转移三个方面。如图 8a 所示,尽管通过热压等方法可以获得致密度高于 99.6% 的 LLZO 陶瓷片,但陶瓷电解质的晶界、裂纹和气孔很难彻底消除,晶粒内部也存在大量的晶格缺陷。这些宏观和微观的缺陷不可避免地导致陶瓷电解质内部锂离子传输的不均匀性,为锂的成核生长提供了机会。一旦电流密度超过临界值,锂会迅速沿着缺陷连续生长直至贯穿 LLZO 陶瓷片^[51]。由于陶瓷电解质与锂金属的物理接触直接影响两者之间电接触,而界面电场的分布是否均匀决定了锂在界面成核生长的均匀性。如前所述,LLZO 暴露于空气中会在表面形成碳酸锂等杂质,这些导电性差的物质导致原本亲锂的 LLZO 表面与金属锂的浸润性变差^[53],造成界面电场分布不均匀。针对这一问题研究人员提出化学腐蚀^[28]、高温处理^[54]和物理打磨^[55]等方法去除 LLZO 表面碳酸锂层,显著降低 LLZO/Li 界面电阻和提升临界电流密度。但是这些方法可能带来表面粗糙度和缺陷的增加,不利于锂在界面处的均匀沉积。引入中间层是改善界面接触和均匀化界面电场分布的有效策略。根据导电性的差异,一般将中间层分为电子导电、离子导电以及混合导电中间层。以单质金属为主的电子导电中间层通过与金属锂发生合金化反应来改善界面接触,但是合金/去合金化过程伴随着体积形变以及 e^- 和 Li^+ 在 LLZO 界面的聚集,多次循环后仍会出现锂金属贯穿。如图 8c 所示,离子导电中间层可以阻挡 e^- 向 LLZO 迁移,抑制锂金属在 LLZO 陶瓷内沉积,但是离子导体的高阻界面限制了临界电流密度的提高。混合导电中间层综合了电子导电和离子导电中间层的优点,改善界面接触、均匀化界面电场分布的同时,阻

挡电子注入 LLZO。基于这一思想，高健和周伟东等^[52]制备了一种外层为 Ti 掺杂 LLZO、内层为 LLZO 的三层结构陶瓷电解质片，外层的 Ti 掺杂 LLZO 在充放电过程中转变为离子电子混合导电中间相，可以均匀化电场分布，防止出现局部过电势。如图 8d 所示，得益于离子电子混合导电特性，外层的 Ti 掺杂 LLZO 还可以“固定” Li^+ 和 e^- 对，阻挡 e^- 向内层 LLZO 陶瓷迁移，有效抑制了锂金属贯穿（图 8d）。总结以上，减少 LLZO 陶瓷缺陷、改善界面接触和引入中间层等方法均可一定程度抑制锂的不均匀沉积，但是当电流密度超过临界值仍会出现锂金属贯穿。因此，在实际应用某一种改善策略于 LLZO 固态电池时，应当先标定该体系的临界电流密度，将运行电流密度控制在临界值以下才能确保电池的安全性。

(2) 应力应变：

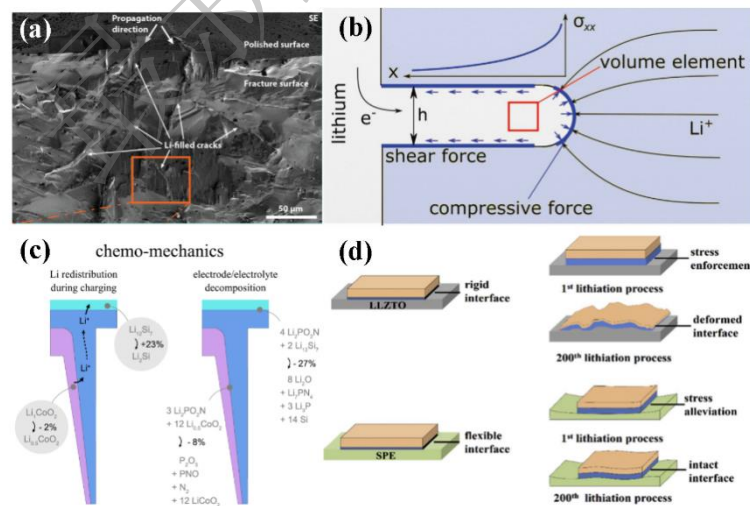


图 9 (a) 锂贯穿 LLZO 陶瓷电解质的微观形态分析^[56], (b) LLZO/Li 负极界面应力累积程度的简化模型^[57], (c) 硅负极/固体电解质界面应力应变产生的化学-力学耦合机制^[58], (d)柔性复合固态电解质缓解硅负极产生的应力应变问题^[59]。

Fig. 9. (a) Morphology of LLZO ceramic pellet after Li penetration^[56]. (b) Simplified model of a Li filament in a solid electrolyte which predicts the aggerating stress at Li/LLZO

interface^[57]. (c) Chemo-mechanical coupling mechanism that cause strain/stress at the interface between Si anode and solid electrolyte^[58]. (d) Illustration of the flexible and rigid interfaces between Si anode and flexible composite electrolyte which alleviate the interfacial strain/stress^[59].

LLZO/负极界面出现力学失效的原因主要有两方面，一是锂贯穿固体电解质，二是负极的体积形变。锂贯穿固体电解质是力学与电化学相互作用的结果：固体电解质的力学特性会引发锂贯穿，而锂贯穿固体电解质会产生新的力学问题。Kazyak 等^[56]采用原位光学显微成像技术等详细研究了锂贯穿 LLZO 陶瓷电解质的力学-电化学耦合机制。结果显示锂在固体电解质内部的生长有多种形态，作者将其归为四类，分别是直线状（Straight）、树枝状（Branching）、散裂状（Spalling）、和扩散状（Diffuse）。不同的锂贯穿形态显然难以用统一的生长机制来解释，力学-电化学耦合机制是常见的解释之一：在相对较高的电流密度下，锂沿着 LLZO 陶瓷的裂纹方向迅速沉积（图 9a），锂的沉积导致裂纹进一步扩展，最终锂贯穿 LLZO 陶瓷造成电池短路。Yet-Ming Chiang 课题组^[57]在单晶 LLZO 中同样发现类似现象。他们认为锂的沉积是在提供电子的金属集流体上开始的，并且会逐渐长大以填充集流体和 LLZO 之间的任何空间。由于固体电解质表面裂纹和孔洞处的粗糙度高、局部电场强度分布不均匀，锂金属会优先沉积在这些位置。一旦裂纹和孔洞被完全填充，LLZO/锂金属界面的应力会随着锂的沉积持续增加。为了确定应力累积的程度，作者提出图 9b 所示的简化分析模型。实验数据和模拟结果表明，锂贯穿固体电解质的过程类似格里菲斯（Griffith）裂纹扩展，与液态电解质中的锂枝晶生长机制有很大不同，也不能用。并且，Monroe

和 Newman^[14]提出的机械强度抑制锂枝晶生长的观点, 不适用于 LLZO 陶瓷电解质这种高剪切模量的脆性材料。硅负极是未来电池能量密度继续提升的关键材料, 然而巨大的体积膨胀限制了它在固态电池中的应用。针对硅负极在固态电池中的力学失效问题, Yue Qi 课题组^[58]基于第一性原理模拟结果提出如图 9c 的分析模型。在充电过程中, LiCoO_2 脱去 50% 的 Li^+ 时伴随 2% 的体积收缩, 这些 Li^+ 嵌入 Si 负极中伴随 23% 的体积膨胀; 与此同时, LiCoO_2 与 LiPON 形成界面中间相伴随 8% 的体积收缩, Si/LiPON 界面形成中间产物伴随 27% 的体积收缩。这说明, 相比于硅负极的体积变化, 固体电解质/负极界面反应对界面应力的产生有更大的影响。Huo 等设计了一种可以与硅负极形成稳定界面并且缓解界面应力的柔性复合固态电解质膜。如图 9d 所示, 与刚性的 LLZO 陶瓷电解质相比, 弹性高的 LLZO/PPC 复合电解质膜可以吸收硅负极体积形变带来的应力, 保证硅负极在充放电循环过程中与复合电解质膜保持紧密接触^[59]。

(3) 热稳定性

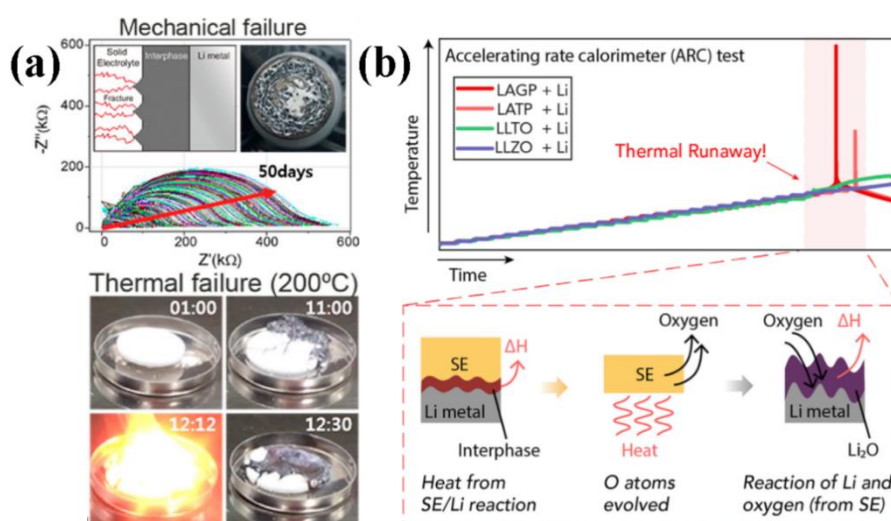


图 10 (a) NASICON 型氧化物固体电解质 LAGP 陶瓷片与金属锂的热稳定性研究^[60],
(b)采用加速量热仪研究 LAGP、LATP、LLTO 与 LLZO 四种氧化物固体电解质与金属锂接
触时的热稳定性^[61]。

Fig. 10. (a) Thermal stability between lithium metal and NASICON-type LAGP solid
electrolyte^[60]. (b) Accelerating rate calorimeter test results of four oxide electrolytes and Li
metals, and schematics of the thermal runaway reaction between oxide electrolyte and Li metal^[61].

锂离子电池在热滥用、电滥用和机械滥用等情况下会发生热失控，引发正负极与电解液之间的剧烈放热反应，造成冒烟、起火甚至爆炸等安全事故。采用热稳定性高的氧化物固体电解质替代有机电解液，被认为是解决热失控、提高安全性的根本途径。然而关于固态电池安全性的研究大多停留在固体电解质材料层面，从固体电解质/金属锂界面或全电池的角度探讨固态电池实际安全性的研究较少。NASICON 型（LATP，LAGP）和钙钛矿型（LLTO）电解质由于 Ti^{4+} 和 Ge^{4+} 易被还原，不能直接与金属锂负极接触。Kang 等^[60]研究了 LAGP 与金属锂之间的化学反应稳定性和热稳定性。如图 10a 所示，LAGP/Li 的界面阻抗随着时间延长而持续增加，对 Li/LAGP/Li 对称电池进行直流偏压测试后（4V）陶瓷片出现碎裂，作者推测界面处生成了由 Li_2O_2 、 Li_2CO_3 、和 C 等组成的离子电子混合导电中间相。将 LAGP 陶瓷片与金属锂加热至 200°C 以上，界面中间相发生分解引发剧烈的放热，最终出现燃烧等热失控现象（图 10a）。相比之下，LLZO 表现出优异的对锂稳定性。Wolfenstine 等^[62]将 LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 浸没于在 $300\text{-}350^\circ\text{C}$ 的熔融金属锂中，未发生热失控现象。浸没 24 小时以后，LLZO 陶瓷片表面由纯白色转变为灰黑色，但 XRD 结果显示 LLZO 仍保持立方相结构未生成其他产物。

对比原始 LLZO 陶瓷片，电子顺磁共振谱在浸没锂后的 LLZO 陶瓷片表面检测到被缺陷俘获的孤对电子。作者据此提出熔融锂中的 e^- 和 Li^+ 会扩散至 LLZO 中， e^- 被氧缺陷俘获形成色心，导致 LLZO 颜色发生变化； Li^+ 进入晶格导致晶胞体积增加并产生应力，造成 LLZO 陶瓷片出现裂纹。近期，李泓、禹习谦与莫一非等采用加速量热仪（Accelerating rate calorimetry, ARC）定量研究了四种常用的氧化物固体电解质（LATP，LAGP，LLTO 和 LLZO）与金属锂接触后的热失控行为^[61]。如图 10b 所示，在升温过程中，LATP，LAGP，LLTO 与金属锂均发生热失控，只有 LLZO 与金属锂未出现明显放热行为。结合第一性原理计算和 X 射线衍射分析，作者提出氧化物固体电解质的热失控机制：首先，LATP、LAGP 和 LLTO 与金属锂接触发生界面反应；随着温度升高，界面反应释放热量促进固态电解质分解产生活性氧；金属锂达到熔点后与活性氧剧烈反应产生大量热量，加速固体电解质分解并释放更多活性氧，最终出现热失控。通过对比四种氧化物电解质在 ARC 测量过程中的最大自加热速率 dT/dt ($^{\circ}C/min$)，得出 $LAGP < LATP < LLTO < LLZO$ 的热稳定性顺序。以上研究表明，固体电解质材料的热稳定性高并不意味着电池安全性高，通过调控界面反应特性提高固态电池整体热稳定防止出现热失控是未来的重要研究方向。

4. 高能量密度固态电芯制备：

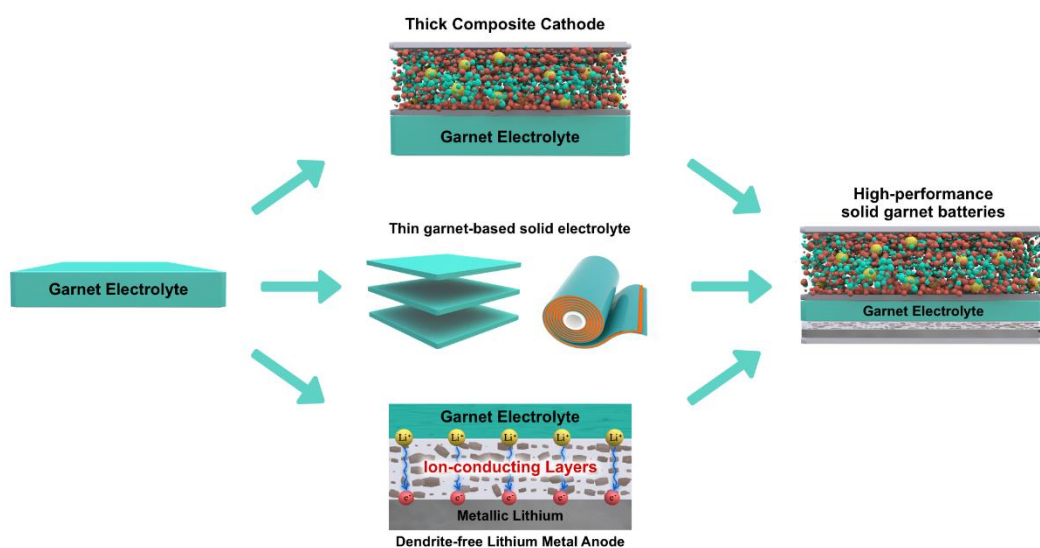


图 11 能量密度大于 400 Wh kg^{-1} 的石榴石型固态电池开发策略^[63]。

Fig. 11. Development strategies of solid garnet batteries with energy density higher than 400 Wh kg^{-1} ^[63].

2015 年，由中国工信部牵头起草的《中国制造 2025》明确指出：“到 2025 年、2030 年，我国动力电池单体能量密度分别需达到 400 Wh kg^{-1} 、 500 Wh kg^{-1} ”。2017 年，美国提出由能源部资助、西北太平洋国家实验室牵头的“Battery 500”项目，旨在开发能量密度超过 500 Wh kg^{-1} 的金属锂电池。实际上，即使以金属锂为负极、以 LLZO 为固体电解质，在兼顾电池安全的同时构建出能量密度大于 400 Wh kg^{-1} 的固态电芯并非易事。为突破商业化锂离子电池结构对能量密度的限制，结合 LLZO 固态电解质的特点，研究人员^[63]提出图 11 和 12b 所示的固态电池解决方案：轻薄化固体电解质、高负载量的复合正极、无枝晶的锂金属负极和双极性电池结构等。接下来将主要围绕双极性电池结构的固体电解质和复合正极设计展开论述，关于金属锂负极的讨论参见本文 3.2 部分。

双极性电池结构，是指相邻电芯的正负极共用同一集流体，无需使用外部导线连接直接在电池模组中形成串联。这种设计最早出现在意大利科学家伏打（Alessandro Volta）1800 年发明的伏打电堆中，在铅酸电池和镍氢电池中也有应用，可以减少集流体、包装以及外部电气连接等电池组件的使用，显著提升电池组的输出电压和能量密度，并降低电池制造成本。此外，双极性集流体可以缩短电子传输距离，从而提高电池的倍率特性^[64-69]。然而由于电解液的电压窗口小于两端集流体的电压差，电解液发生分解并产气，导致电池的内部接触变差、输出电压下降甚至出现电池胀包等现象。与电解液相比，固体电解质电压窗口宽且不接触集流体，是构建双极性结构电池的理想电解质材料。东芝公司研究团队^[68]设计了一种输出电压为 12 V 的双极性准固态电池。如图 12a 所示，超薄的 LLZO 混合电解质由 LLZO 颗粒与丙烯腈单体和碳酸酯类电解液原位聚合而成，厚度仅为 3 μm ，其中凝胶电解质质量百分比的 4 wt%。得益于超薄电解质层优异的离子传导能力和凝胶电解质良好的界面融合能力，由 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ （LMFP）正极和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （LTO）负极组成的全电池表现出优异的电化学性能，工作温度范围为-40℃至 80℃，在 60℃循环 200 圈的容量保持率为 85%。由于 LTO 的工作电压约 1.5V 高于 Li-Al 合金电位，LTO 可与 LMFP 共用铝箔 Al 作为集流体，LTO/LLZO/LMFP 单体电芯可以轻松实现堆叠，获得累加的电池输出电压。如图 12b 所示，工作电压在 Cu 箔和 Al 箔电压窗口交叉范围内的电极材料很少，为构建更高输出电压和更高能量密度的电池，必须开发宽电压窗口并且兼容正负极材料的双极性集流体。复合金属（Clad metal）由两种以上的金属材料复合而成，Cu/Al 复合箔是一种潜在的双极性集流体。Shin 等^[67]首次使用 Al/Cu（10 μm /10

μm)集流体, 组装出以金属锂为负极以 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 为正极、输出电压 12V 的双极性固态锂电池。此外, 碳(碳纳米纤维/管, 碳布, 石墨烯纸等)和导电聚合物(例如聚吡咯和聚噻吩)等轻薄的导电材料也是颇有前景的双极性集流体材料^[70]。

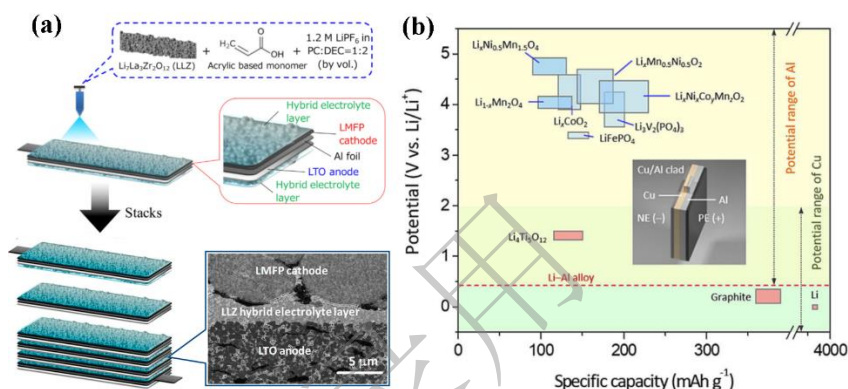


图 12 (a) 由 LMFP 正极、LLZO 基混合电解质层和 LTO 负极组成的双极性准固态电池的截面示意图和截面 SEM 图像^[68]; (b) 集流体 Al 和 Cu 的稳定电位范围以及 Cu/Al 双极性集流体的示意图^[64, 68]。

Fig. 12. (a) Cross-sectional illustration and SEM images of bipolar quasi-solid-state batteries with LMFP cathode, LLZO-based hybrid electrolyte and LTO anode^[68]. (b) the electrochemical stable window of Al foil and Cu foil, and the schematics of Cu/Al bipolar current collector^[64, 68].

基于双极性电池结构, Jia 等^[63]提出如图 13a 的固态电池能量密度计算模型, 建立了固态电解质厚度与复合固态正极载量的设计标准。由于不同的固态电解质密度存在差异, 实现高于 400 Wh kg^{-1} 的能量密度需要达到的厚度不同。在图 13a 所示 6 单元堆叠的双极性固态电池模型中, 作者使用厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的 NCM811 固态复合正极和厚度为 50 nm 的金属锂箔, 以 $15 \mu\text{m}$ 的 Cu/Al 复合箔为双极性集流体。设定复合正极的压实密度为 3 g cm^{-3} , 对应的载量为 30 mg cm^{-2} , 面容量

为 6.3 mAh cm^{-2} 。如图 13b 所示，为了满足 400 Wh kg^{-1} 的要求，LiPON、硫化物、LLZO 陶瓷电解质与 LLZO 复合电解质的厚度分别为 $34 \mu\text{m}$ 、 $41 \mu\text{m}$ 、 $16 \mu\text{m}$ 和 $30 \mu\text{m}$ 。显而易见，在相同的能量密度要求下，密度小的固体电解质可允许的厚度大。然而，密度大的 LLZO 陶瓷电解质由于硬度高脆性大，很难加工至 $16 \mu\text{m}$ ；对于 LLZO 复合电解质膜， $30 \mu\text{m}$ 则是常见厚度。可见，基于复合电解质膜的高比能大容量固态电池技术路线具有更高的可行性。需要注意的是，固体电解质的厚度设计不仅要考虑对能量密度的影响，还应结合离子电导率和面电阻对固体电解质厚度的要求。Zhao 等指出尽管 LiPON 室温离子电导率只有 $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ，却能够应用于薄膜型固态锂电池并实现上万次循环。考虑到固体电解质层的面电阻对电池容量和倍率的影响，只有将 LiPON 做到厚度小于 $1 \mu\text{m}$ 、面电阻低于 $50 \Omega \text{ cm}^2$ ，电池才能在室温下发挥正常的电化学性能，这一准则同样适用于其他类型的固体电解质材料^[71]。

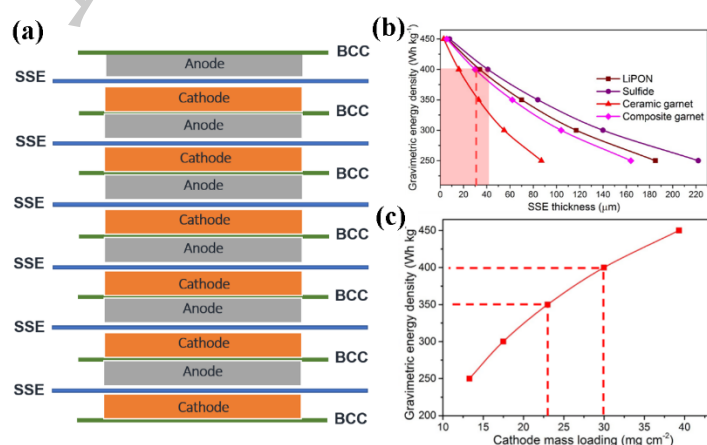


图 13 (a) 固体电解质 (Solid state electrolyte, SSE) 与固态正负极以及双极性集流体 (Bipolar current collector, BCC) 组成双极性电池结构的固态电池示意图； (b) 基于双极

性电池结构，四种固体电解质（LiPON、硫化物、LLZO 陶瓷电解质与 LLZO 复合电解质）厚度与质量能量密度的关系，（c）固态复合正极的载量与质量能量密度的关系^[63]。

Fig. 13. (a) Schematics of bipolar solid-state batteries composed of solid-state electrolyte (SSE), cathode, anode and bipolar current collector (BCC). (b) Based on bipolar battery architecture, the gravimetric energy density as a function of thickness of four solid electrolytes (LiPON, sulfide, LLZO ceramic electrolyte and LLZO composite electrolyte), and (c) the mass loading of composite cathode^[63].

在大多数固态电池的报道中，固态正极的载量通常小于 3 mg cm^{-2} ，不能充分体现固态电池在能量密度方面的优势。为了提高能量密度，增加复合正极的载量势在必行。基于双极性电池模型，采用 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 厚的 LLZO 复合电解质、NCM811 正极、金属锂负极和 Cu/Al 双极性集流体，计算得到固态复合正极载量与质量能量密度的函数关系（图 13c）。从图中可以看出，实验室常用的低载量正极（ $< 3 \text{ mg cm}^{-2}$ ）远低于高能量密度固态电池的要求。当固态复合正极的载量达到 30 mg cm^{-2} 以上时，质量能量密度才能突破 400 Wh kg^{-1} ，按照 3 g cm^{-3} 的压实密度换算出正极厚度约为 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 。然而，提高正极厚度不仅增加了离子/电子的扩散距离和传输不均匀性、导致电池倍率特性和循环稳定性变差，还会带来金属锂负极体积变化增加和锂枝晶生长加剧等问题^[72, 73]。考虑到固体电解质/正极的固固界面阻抗高，固态电池的高载量复合正极构筑比液态锂离子电池面临更多挑战。为获得高载量的固态复合正极，研究人员提出三维复合结构和低温共烧等方法，分别将固态复合正极载量提高至 10.5 mg cm^{-2} ^[74]和 217.9 mg cm^{-2} ^[75]，低温共烧法制备的固态复合正极的厚度最高可达 $1300 \text{ }\mu\text{m}$ 。尽管这些方法能否实

际应用于固态电池工程化还有待验证，但是固态锂电池仍然是突破当前能量密度困境的有效途径。

5.总结与展望

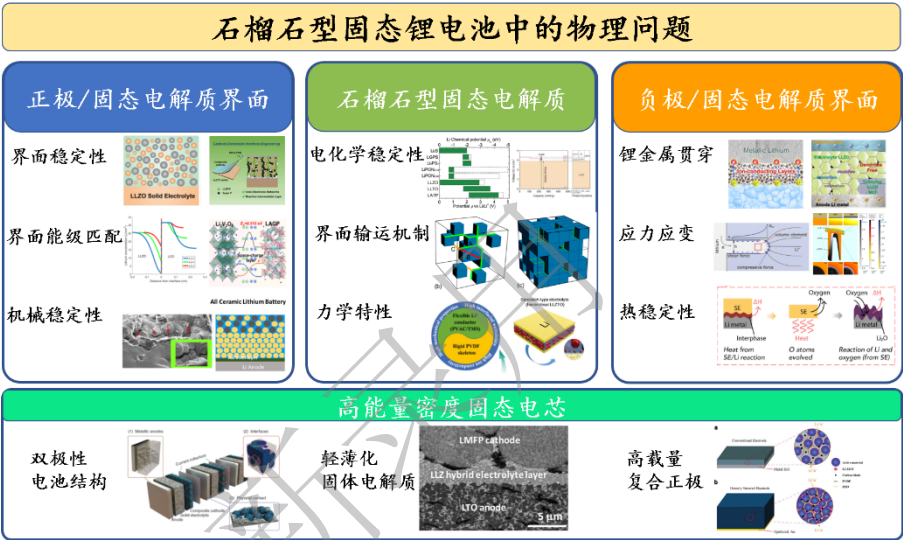


图 14 石榴石型固态锂电池中的关键物理问题（内嵌图出自参考文献）。

Fig. 14. Key physical issues involved in solid garnet batteries (the insets excerpted from references).

深入理解问题背后的物理机制是提高固体电解质材料与电池性能的基础，本文从热力学、热学、力学和载流子输运等物理角度，探讨了石榴石型固体电解质材料、界面和电芯组装中的科学问题（图 14）。结合最新实验和理论研究进展，对许多存在争议的问题提出了更深入的见解。在本文涵盖的问题基础上，未来研究应当重点关注以下方向：

开发新材料。结合高通量计算与实验方法，探索新组成和新结构的快离子导体材料。正如在锂离子电池中通过正极材料表面改性有效提升电池性能，固态电

池也应该探索合适的电极材料和表面修饰材料，比如零应变正/负极材料、离子电子混合导电型界面中间层等。

材料和界面表征。对于固体电解质材料的研究，目前大多停留在 X 射线衍射等晶体学方法，对于固态电池中存在的大量“包埋”界面的表征大多停留在交流阻抗谱和恒流充放电等电化学方法。理解和提高固体材料及固固界面的离子传导能力需要发展更多直观的特征方法，比如借助同步辐射 X 射线吸收谱分析固体电解质材料的局域电子结构，利用 X 射线断层成像无损地分析固固界面的动态形貌演变^[76, 77]，以及球差/冷冻电镜等原子尺度的表征技术。针对固态电池失效分析，发展与电化学结合的现场和原位技术（原位中子衍射、微分电化学质谱和加速量热仪等），监测电池工作过程中的应力应变、产气、产热情况，进而指导固体电解质/电极界面的构建。

材料加工和器件组装。进一步优化陶瓷电解质片和复合电解质膜的可加工性：在稳定立方相的基础上融入薄膜化技术，开发兼具刚性和韧性的陶瓷电解质片；借鉴卷对卷的隔膜制备方法，发展高机械强度、高离子电导率和宽电压窗口的复合电解质膜。双极性电池结构设计、高载量复合正极的制备和固固界面融合技术，是高比能固态电池组装和稳定运行的关键，而电池的可靠性和一致性还依赖于工业制造流程的高度自动化。另外，制定固体电解质材料和固态电池相关的国家技术标准，会促进固态电池的实用化研发，应是接下来重点考虑的问题。

参考文献

- [1] Zhang S, Wang S F, Ling S G, Gao J, Wu J Y, Xiao R J, Li H, Chen L Q 2014 *Energy Storage Sci. Tech.* **3** 376 [张舒, 王少飞, 凌仕刚, 高健, 吴娇杨, 肖睿娟, 李泓, 陈立泉 2014 *储能科学与技术* **3** 376]
- [2] Judez X, Eshetu G G, Li C, Rodriguez-Martinez L M, Zhang H, Armand M 2018 *Joule* **2** 2208
- [3] Liu J, Bao Z N, Cui Y, Dufek E J, Goodenough J B, Khalifah P, Li Q Y, Liaw B Y, Liu P, Manthiram A, Meng Y S, Subramanian V R, Toney M F, Viswanathan V V, Whittingham M S, Xiao J, Xu W, Yang J H, Yang X-Q, Zhang J-G 2019 *Nat. Energy* **4** 180
- [4] Randau S, Weber D A, Kötz O, Koerver R, Braun P, Weber A, Ivers-Tiffée E, Adermann T, Kulisch J, Zeier W G, Richter F H, Janek J 2020 *Nat. Energy* **5** 259
- [5] Wang C, Fu K, Kammampata S P, McOwen D W, Samson A J, Zhang L, Hitz G T, Nolan A M, Wachsman E D, Mo Y, Thangadurai V, Hu L 2020 *Chem. Rev.* **120** 4257
- [6] Samson A J, Hofstetter K, Bag S, Thangadurai V 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2957
- [7] Zheng B Z, Wang H C, Ma J L, Gong Z L, Yang Y 2017 *Sci. Sin. Chim.* **47** 579 [郑碧珠, 王红春, 马嘉林, 龚正良, 杨勇 2017 *中国科学: 化学* **47** 579]

- [8] Ramakumar S, Deviannapoorani C, Dhivya L, Shankar L S, Murugan R 2017 *Prog. Mater. Sci.* **88** 325
- [9] Guo S J, Sun Y G, Cao A M 2020 *Chem. Res. Chin. Univ.* **36** 329
- [10] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 *Nat. Mater.* **18** 1278
- [11] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 7778
- [12] Du F M, Zhao N, Li Y Q, Chen C, Liu Z W, Guo X X 2015 *J. Power Sources* **300** 24
- [13] Park K, Yu B, Jung J W, Li Y T, Zhou W D, Gao H C, Son S, Goodenough J B 2016 *Chem. Mater.* **28** 8051
- [14] Monroe C, Newman J 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A396
- [15] Zou Z Y, Li Y J, Lu Z H, Wang D, Cui Y H, Guo B K, Li Y J, Liang X M, Feng J W, Li H, Nan C W, Armand M, Chen L Q, Xu K, Shi S Q 2020 *Chem. Rev.* **120** 4169
- [16] Wan J, Xie J, Mackanic D G, Burke W, Bao Z, Cui Y 2018 *Mater. Today Nano* **4** 1
- [17] Zhu Y Z, He X F, Mo Y F 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 3253
- [18] Han F D, Zhu Y Z, He X F, Mo Y F, Wang C S 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1501590

- [19] Zhuang Y, Zou Z Y, Lu B, Li Y J, Wang D, Avdeev M, Shi S Q 2020 *Chin. Phys. B* **29** 068202
- [20] Xiong Z H, Shi S Q, Ouyang C Y, Lei M S, Hu L Y, Ji Y H, Wang Z X, Chen L Q 2005 *Phys. Lett. A* **337** 247
- [21] Shi S Q, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W W, Ouyang C Y, Xiao R J 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018212
- [22] Qin S Y, Zhu X H, Jiang Y, Ling M E, Hu Z W, Zhu J L 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 113901
- [23] Zhang J X, Zhao N, Zhang M, Li Y Q, Chu P K, Guo X X, Di Z F, Wang X, Li H 2016 *Nano Energy* **28** 447
- [24] Li Z, Huang H M, Zhu J K, Wu J F, Yang H, Wei L, Guo X 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 784
- [25] Huang Z Y, Pang W Y, Liang P, Jin Z H, Grundish N, Li Y T, Wang C A 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 16425
- [26] Huo H Y, Li X N, Sun Y P, Lin X T, Doyle-Davis K, Liang J W, Gao X J, Li R Y, Huang H, Guo X X, Sun X L 2020 *Nano Energy* **73** 104836
- [27] Huo H Y, Luo J, Thangadurai V, Guo X X, Nan C W, Sun X L 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 252
- [28] Huo H Y, Chen Y, Zhao N, Lin X T, Luo J, Yang X F, Liu Y L, Guo X X, Sun X L 2019 *Nano Energy* **61** 119

- [29] Zhou W D, Wang S F, Li Y T, Xin S, Manthiram A, Goodenough J B 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 9385
- [30] Cheng L, Crumlin E J, Chen W, Qiao R, Hou H, Franz Lux S, Zorba V, Russo R, Kostecki R, Liu Z, Persson K, Yang W, Cabana J, Richardson T, Chen G, Doeff M 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 18294
- [31] Zhang J J, Zang X, Wen H J, Dong T T, Chai J C, Li Y, Chen B B, Zhao J W, Dong S M, Ma J, Yue L P, Liu Z H, Guo X X, Cui G L, Chen L Q 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4940
- [32] Yu X R, Wang L L, Ma J, Sun X W, Zhou X H, Cui G L 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903939
- [33] Chen L, Li Y T, Li S P, Fan L Z, Nan C W, Goodenough J B 2018 *Nano Energy* **46** 176
- [34] Huo H Y, Chen Y, Luo J, Yang X F, Guo X X, Sun X L 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1804004
- [35] Syzdek J S, Armand M, Gizowska M, Marcinek M, Sasim E, Szafran M, Wieczorek W 2009 *J. Power Sources* **194** 66
- [36] Han F D, Yue J, Chen C, Zhao N, Fan X L, Ma Z H, Gao T, Wang F, Guo X X, Wang C S 2018 *Joule* **2** 497
- [37] Kato T, Hamanaka T, Yamamoto K, Hirayama T, Sagane F, Motoyama M, Iriyama Y 2014 *J. Power Sources* **260** 292

- [38] Bi Z J, Zhao N, Ma L N, Fu Z Q, Xu F F, Wang C S, Guo X X 2020 *Chem. Eng. J.* **387** 124089
- [39] Vardar G, Bowman W J, Lu Q Y, Wang J Y, Chater R J, Aguadero A, Seibert R, Terry J, Hunt A, Waluyo I, Fong D D, Jarry A, Crumlin E J, Hellstrom S L, Chiang Y-M, Yildiz B 2018 *Chem. Mater.* **30** 6259
- [40] Bi Z J, Zhao N, Ma L, Shi C, Fu Z Q, Xu F F, Guo X X 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 4252
- [41] Du F M, Zhao N, Fang R, Cui Z H, Li Y Q, Guo X X 2018 *J. Inorg. Mater.* **33** 462
- [42] Zhang N, Long X H, Wang Z, Yu P F, Han F D, Fu J M, Ren G X, Wu Y R, Zheng S, Huang W C, Wang C S, Li H, Liu X S 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 5968
- [43] Ren Y Y, Liu T, Shen Y, Lin Y H, Nan C W 2016 *J. Materiomics* **2** 256
- [44] Haruyama J, Sodeyama K, Han L, Takada K, Tateyama Y 2014 *Chem. Mater.* **26** 4248
- [45] de Klerk N J J, Wagemaker M 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 5609
- [46] Cheng Z, Liu M, Ganapathy S, Li C, Li Z L, Zhang X Y, He P, Zhou H S, Wagemaker M 2020 *Joule* **4** 1311
- [47] Liu T, Zhang Y B, Chen R J, Zhao S X, Lin Y H, Nan C W, Shen Y 2017 *Electrochem. Commun.* **79** 1

- [48] Wu Liang Feng, Zheng Zhe Lai, Xiao Li Dong, Pan Long Li, Yong Gang Wang, Xia Y Y 2020 *iScience* **23** 101071
- [49] van den Broek J, Afyon S, Rupp J L M 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600736
- [50] Panahian Jand S, Kaghazchi P 2018 *MRS Commun.* **8** 591
- [51] Huang W L, Zhao N, Bi Z J, Shi C, Guo X X, Fan L Z, Nan C W 2020 *Mater. Today Nano* **10** 100075
- [52] Gao J, Zhu J X, Li X L, Li J P, Guo X X, Li H, Zhou W D 2020 *Adv. Funct. Mater.* 2001918
- [53] Wu J F, Pu B W, Wang D, Shi S Q, Zhao N, Guo X X, Guo X 2019 *ACS Appl Mater Interfaces* **11** 898
- [54] Li Y T, Chen X, Dolocan A, Cui Z M, Xin S, Xue L G, Xu H H, Park K, Goodenough J B 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 6448
- [55] Sharafi A, Kazyak E, Davis A L, Yu S, Thompson T, Siegel D J, Dasgupta N P, Sakamoto J 2017 *Chem. Mater.* **29** 7961
- [56] Kazyak E, Garcia-Mendez R, LePage W S, Sharafi A, Davis A L, Sanchez A J, Chen K-H, Haslam C, Sakamoto J, Dasgupta N P 2020 *Matter* **2** 1025
- [57] Porz L, Swamy T, Sheldon B W, Rettenwander D, Frömling T, Thaman H L, Berendts S, Uecker R, Carter W C, Chiang Y-M 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1701003
- [58] Tian H-K, Chakraborty A, Talin A A, Eisenlohr P, Qi Y 2020 *J. Electrochem. Soc.* **167** 090541

- [59] Huo H Y, Sun J Y, Chen C, Meng X L, He M H, Zhao N, Guo X X 2018 *J. Power Sources* **383** 150
- [60] Chung H, Kang B 2017 *Chem. Mater.* **29** 8611
- [61] Chen R S, Nolan A M, Lu J Z, Wang J Y, Yu X Q, Mo Y F, Chen L Q, Huang X J, Li H 2020 *Joule* **4** 812
- [62] Wolfenstine J, Allen J L, Read J, Sakamoto J 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 5846
- [63] Jia M Y, Zhao N, Huo H Y, Guo X X 2020 *Electrochem. Energy Rev.* DOI: 10.1007/s41918-020-00076-1
- [64] Jung K N, Shin H S, Park M S, Lee J W 2019 *ChemElectroChem* **6** 3842
- [65] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 *Nat. Mater.* **18** 1278
- [66] Wei Z Y, Chen S J, Wang J Y, Wang Z H, Zhang Z H, Yao X Y, Deng Y H, Xu X X 2018 *J. Power Sources* **394** 57
- [67] Shin H S, Ryu W G, Park M S, Jung K N, Kim H, Lee J W 2018 *ChemSusChem* **11** 3184
- [68] Yoshima K, Harada Y, Takami N 2016 *J. Power Sources* **302** 283
- [69] Gambe Y, Sun Y, Honma I 2015 *Sci. Rep.* **5** 8869
- [70] Kim S W, Cho K Y 2015 *J. Electrochem. Sci. Technol.* **6** 1
- [71] Zhao N, Khokhar W, Bi Z J, Shi C, Guo X X, Fan L Z, Nan C W 2019 *Joule* **3** 1190

- [72] Yang X F, Zhang H Z, Chen Y Q, Yu Y, Li X F, Zhang H M 2017 *Nano Energy* **39** 418
- [73] Yang X F, Chen Y Q, Wang M R, Zhang H Z, Li X F, Zhang H M 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 8427
- [74] Yang X F, Sun Q, Zhao C T, Gao X, Adair K R, Liu Y L, Luo J, Lin X T, Liang J N, Huang H, Zhang L, Yang R, Lu S G, Li R Y, Sun X L 2019 *Nano Energy* **61** 567
- [75] Wu X S, Xia S X, Huang Y Q, Hu X C, Yuan B, Chen S J, Yu Y, Liu W 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1903961
- [76] Cao C T, Toney M F, Sham S K, Harder R, Shearing P R, Xiao X H, Wang J J 2020 *Mater. Today* **34** 132
- [77] Wang L G, Wang J J, Zuo P J 2018 *Small Methods* **2** 1700293

Physical issues in solid garnet batteries*

Zhao Ning Mu Shuang Guo Xiangxin†

College of Physics, Qingdao University, Qingdao, 266071, China

Abstract

Solid-state lithium batteries with solid electrolytes have the potential to achieve high energy density and safety, which are promising in the electric vehicles and wearable devices. The garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) attracted a great deal of attention due to its high ionic conductivity and good chemical stability to lithium metal. Herein, based on recent progress, this review provides a fundamental understanding of garnet-based electrolytes by evaluating the thermodynamic/kinetics stability and

analyzing the Li^+ conduction mechanism of ceramics and composite garnet electrolytes. To address the key factors influencing the cyclability and safety of solid-state batteries, the rational design of solid electrolyte/electrode interfaces are discussed in terms of interface matching, charge transfer, strain/stress, and thermal stability, etc. Finally, the design guidelines of high-energy-density solid-state batteries are introduced by analyzing the fabrication of electrodes, solid electrolyte and bipolar current collectors. Through the above discussion, this review aims to provide insight into the physical parameters affecting the performance of garnet-based electrolytes and interfaces, to guide for more target-oriented research on developing high-performance solid-state batteries.

Keywords: Solid-state batteries, Garnet-based solid electrolytes, Electrolyte/electrode interfaces, Solid-state battery design

*Project supported by the National Key R&D Program of China (grant no. 2018YFB0104300), National Natural Science Foundation of China (grant no. U1932205, 51771222), Natural Science Foundation of Shandong Province (no. ZR2017BEM038), China Postdoctoral Science Foundation (grant no. 2018M632617), Taishan Scholars Program (grant no. ts201712035) and the Project of Qingdao Leading Talents in Entrepreneurship and Innovation (grant no. 193210zhc).