# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 固态电池中的物理问题专题编者按

\${articleTitleEn}

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 220101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.220101 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.220101 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

电介质材料和物理专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics 物理学报. 2020, 69(12): 120101 https://doi.org/10.7498/aps.69.120101

统计物理和复杂系统专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics 物理学报. 2020, 69(8): 080101 https://doi.org/10.7498/aps.69.080101

柔性电子专题编者按 Preface to the special topic: Flexible electronics 物理学报. 2020, 69(17): 170101 https://doi.org/10.7498/aps.69.170101

光学超构材料专题编者按 Preface to the special topic: Optical metamaterials 物理学报. 2020, 69(15): 150101 https://doi.org/10.7498/aps.69.150101

太赫兹自旋光电子专题编者按 Preface to the special topic: Terahertz spintronic optoelectronics 物理学报. 2020, 69(20): 200101 https://doi.org/10.7498/aps.69.200101

探索凝聚态中的马约拉纳粒子专题编者按 Preface to the special topic: Majorana in condensed matter 物理学报. 2020, 69(11): 110101 https://doi.org/10.7498/aps.69.110101 专题: 固态电池中的物理问题

## 固态电池中的物理问题专题编者按

#### **DOI:** 10.7498/aps.69.220101

新能源汽车是当前我国优先发展的支柱性产业,是国家科技和产业发展的重要方向,担负着保 障国家能源安全、降低环境污染和汽车行业快速发展等多重责任.我国制定的《节能与新能源汽车 产业规划 (2011—2020)》中指出,纯电动汽车、混合动力汽车是未来发展的重要方向,动力电池为 其中的关键技术.工业和信息化部会同发展改革委、科技部、财政部等有关部门于 2017 年 2 月 20 日联合印发了《促进汽车动力电池产业发展行动方案》明确提出,到 2020 年,新型锂离子动力 电池单体比能量超过 300 瓦时/公斤,系统比能量力争达到 260 瓦时/公斤、成本降至 1 元/瓦时以 下;到 2025 年,新体系动力电池技术取得突破性进展,单体比能量达 500 瓦时/公斤.

然而,目前商用锂离子电池能量密度已达瓶颈,且液态有机电解质存在易泄露、易腐蚀、易燃烧 等安全隐患.全固态锂电池相对于液态锂离子电池来说具有显著的优点:1)相对于液态有机电解质 来说,固态电解质不燃、不泄露、不挥发,一方面从根本上保证电池的安全性,另一方面可以避免由 于长期循环液态电解质干涸导致的电池寿命短的问题;2)液态电解质在高温(45 ℃以上)下会发 生分解,而固态电解质可以在较宽的温度范围内保持稳定,因此全固态电池即使在高温下也可以保 持良好的工作状态;3)采用固态电解质可以有效地阻挡锂枝晶的生长,一方面保证电池的安全性, 另一方面使用金属锂作负极成为可能,大幅提升电池的能量密度;4)全固态电池体系中,省去了液 体电解质和隔膜,简化电池的制造步骤,减少了非活性成分,还可以将固态电解质制备成超薄薄膜, 从而提升电池的能量密度.全固态电池由于没有流动的电解液,可以先串联后包装,减少非活性材 料(电池包装)的含量,提升电池包的总体能量密度.因此,固态电池已成为下一代锂离子电池的重 要发展方向之一.全世界主要发达国家和地区都投入了大量财力物力支持固态电池技术的研发,布 局固态电池研发的企业已达 50 余家,并呈现出不断增长的趋势.预计在未来 10 年内,全固态电池 技术将会发展为全世界科学家和动力电池企业关注、竞争的焦点技术.

鉴于固态电池领域关键物理科学问题研究的挑战性与紧迫性,《物理学报》特组织本专题,邀 请国内部分活跃在该领域前沿的中青年专家撰稿,全面、深入地探讨该领域最新研究成果以及基础 的物理科学问题.本专题主要涉及以下三方面内容:一、不同类型固态电解质材料体系的特征性物 理问题,包括:石榴石型固态锂电池中的物理问题(青岛大学郭向欣等);石榴石型固态电解质表界 面问题及优化的研究进展(中国科学院上海微系统与信息技术研究所刘啸嵩等);富钠反钙钛矿型 固态电解质的简易合成与电化学性能研究(华中科技大学谢佳等);三维多孔陶瓷骨架增强的复合电 解质(中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊等);PEO基聚合物固态电池的界面研究进展 (东北师范大学丛丽娜、谢海明等);硫化物固态电解质材料界面及其表征的研究进展(厦门大学 杨勇等);电解质中离子输运的微观物理图像(上海大学施思齐等);二、电解质与电极材料界面的特 征性物理问题,包括:全固态电池中界面的结构演化和物质输运(中国科学院物理研究所谷林等); 全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略(清华大学深圳国际研究生院李宝华等);固态电解质 与电极界面的稳定性(复旦大学王飞、Rensselaer Polytechnic Institute 韩福东、University of Maryland 王春生等);电解液及其界面电化学性质的机理研究进展(华南师范大学邢丽丹等); 三、全固态电池体系及特殊电极材料中的基础物理问题,包括:固态锂电池中的机械力学失效及解 决策略(北京科技大学范丽珍等);实用化条件下金属锂负极失效的研究(河北科技大学陈爱兵、清 华大学张强等);金属锂在固态电池中的沉积机理(中国科学院物理研究所李泓等);基于相场模型 的电化学储能材料微结构演化研究进展(上海大学施思齐等);电池材料数据库的发展与应用(中科 院物理所肖睿娟、陈立泉等).以上三方面内容基本涵盖了无机/有机固态电解质材料、界面、全固态 电池、力学性能研究、模拟、实验和理论等各个方面,以不同的视角探讨研究了最新进展、问题、现 状和展望.希望本专题的文章能够为固态电池领域研究的学术交流做一些贡献,进一步促进此研究 领域的发展.

(客座编辑:李泓 中国科学院物理研究所;施思齐 上海大学;吴凡 中国科学院物理研究所)

SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

## Preface to the special topic: Fundamental physics problems in all solid state batteries

**DOI:** 10.7498/aps.69.220101

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 电池材料数据库的发展与应用

吴思远 王宇琦 肖睿娟 陈立泉

Development and application of battery materials database Wu Si-Yuan Wang Yu-Qi Xiao Rui-Juan Chen Li-Quan 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 226104 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201542 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201542 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

基于材料基因组方法的锂电池新材料开发

Development of new lithium battery materials by material genome initiative 物理学报. 2018, 67(12): 128801 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180657

非晶合金的高通量制备与表征

Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses 物理学报. 2017, 66(17): 176106 https://doi.org/10.7498/aps.66.176106

基于数据库进行乏燃料鉴别的多元统计分析研究

Identification of spent nuclear fuel with multivariate analysis based on database 物理学报. 2019, 68(9): 090204 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190107

Li离子电池负极材料石墨炔在B, N掺杂调控下的储Li性能优化 Optimized Li storage performance of B, N doped graphyne as Li-ion battery anode materials 物理学报. 2019, 68(21): 213601 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191161

#### 太阳能电池材料缺陷的理论与计算研究

Theoretical and computational study on defects of solar cell materials 物理学报. 2020, 69(17): 177101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200656

高温压电材料、器件与应用

Review of high temperature piezoelectric materials, devices, and applications 物理学报. 2018, 67(20): 207701 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181091

#### 专题: 固态电池中的物理问题

## 电池材料数据库的发展与应用\*

吴思远1)2) 王宇琦1)2) 肖睿娟1)2)† 陈立泉1)2)

1) (中国科学院物理研究所,清洁能源实验室,北京 100190)

2) (中国科学院大学,北京 100049)

(2020年9月17日收到; 2020年10月21日收到修改稿)

基于自动化技术和计算机技术的高通量方法可快速提供数以万计的科研数据,对如何科学、高效的管理 科研数据提出了新的挑战.可充放的二次电池作为一种清洁高效的能源存储器件,是电动汽车发展的关键, 也是风/光电储能的首选.电池器件性能的提升与电池新材料的研发密切相关,电池材料数据库的发展可在 电池材料研发中引入基于大数据的新兴方法,加速电池材料的开发.本文从电池材料数据的获取、通用型及 特定性质的电池材料数据库构建、大数据方法对电池材料研发的促进和发展电池材料数据库所面临的挑战 等方面对电池材料数据库的发展和应用进行了介绍.

关键词: 电池材料, 高通量计算, 数据库, 材料基因 **PACS**: 61.68.+n, 66.10.Ed, 82.47.Aa

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201542

#### 1 引 言

在材料研发的诸多领域中,锂二次电池材料的 开发对于能源的清洁高效利用及环境的可持续发 展十分重要<sup>[1]</sup>.当前锂电池产业面临的关键问题是 开发出全新的锂电池材料以提升下一代锂二次电 池的能量密度、功率密度和安全性能<sup>[2]</sup>.近年来"材 料基因组"作为一种新的研究方法,有效地加速了 材料从研究到应用的进程,降低了材料研发的成 本<sup>[3,4]</sup>.基于材料基因组思想的高通量技术为科学 研究提供了大量的数据,也对如何高效、完备的管 理和使用科研数据提出了挑战,建立高通量材料研 究的相关数据库将有效加速新材料的探索和研发, 并将为材料研究领域中引入机器学习、数据挖掘等 人工智能技术奠定基础.目前材料数据库的研究主 要涉及材料数据的产生、归类和应用三个方面,如 图 1 所示.数据的来源包括实验数据和计算数据, 除了文献和已有资料中可收集的大量数据外,高通 量实验和高通量计算也提供了越来越可观的数据; 对于收集的数据通常需要根据其获得方式、精确程 度和所关联的物性等进行归类,为数据匹配相应的 标签,以实现数据库的建立;从构建数据库的数据 中,可以根据应用需求直接筛选符合条件的材料, 也可以通过大量的材料学数据借助机器学习算法 来挖掘材料宏观性质与微观结构之间的关联.随着 大量材料数据的出现和人工智能算法的优化,材料 数据库在未来协助研究人员优化和设计电池新材 料方面将发挥越来越显著的作用<sup>[5-7]</sup>.

图 2 显示了几种具有代表性的材料数据库的 出现时间. 这其中以按照材料类型建立的数据库为 主,例如为具有某种共同用途或具有某种共同结构 特征的材料建立的数据库,包含每种材料的多种物 理、化学等性质<sup>[8-10]</sup>;也有以某种特定材料性质建 立的数据库,例如针对离子在固体中传输性质的数 据库<sup>[11,12]</sup>. 早期的材料数据库常常是针对一类材料

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0701600) 和国家自然科学基金 (批准号: 51772321) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: rjxiao@iphy.ac.cn

<sup>© 2020</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 材料数据的产生、归类和应用流程

Fig. 1. Flowchart of creation, classification and application of materials data.



图 2 各类材料数据库的出现时间 Fig. 2. Appearance time of various materials databases.

的一个具体性质,例如钙钛矿结构铁电材料的声子 性质数据<sup>[13]</sup>,非线性光学材料的阴离子基团性质 等<sup>[14]</sup>;在2000后,逐步出现了热电材料、半Heusler 半导体、沸石材料和拓扑材料等各类材料数据 库<sup>[15-18]</sup>;近十年来,随着自动化高通量计算的发 展,目前已实现了对无机晶体数据库中大量已知结 构化合物的计算,因此出现了 Materials Project, AFLOW, OQMD, Atomly 等多个包含各种可计 算物性的通用型材料计算数据库<sup>[19-22]</sup>.

可充放的二次电池作为下一代储能器件的首选,受到了人们的广泛关注.建立数据信息丰富的 电池材料数据库将有助于研究人员从数据获取、数 据挖掘和数据预测各个阶段实现电池新材料的探 索.正确认识材料结构与性能之间的关系,可以 合理的筛选、优化和设计新材料,进而加速材料 从研发到应用的过程,降低材料的开发成本.本 文将在第二部分介绍电池材料数据的来源及通 用型和特定性质型的电池材料数据库;第三部分介 绍目前使用电池数据进行材料筛选和机器学习的 进展;第四部分介绍发展电池材料数据库所面临的 挑战.

#### 2 电池材料数据库的构建

#### 2.1 电池材料数据的获取

与图 1 所展示的各种材料数据的获取方式相 似,电池材料的数据也主要来源于实验和计算两个 方面.实验数据的收集和整理主要来源于已发表的 各类文献,Ghadbeigi等<sup>[23]</sup>从科技文献中手工收集 了大量电池材料数据并构建了数据库.计算机技术 的发展,特别是基于自然语言的文本挖掘功能的实 现,显著加快了从已发表文献中获取实验数据的自 动化进程.Huang和Cole<sup>[24]</sup>采用自行编写的Chem-DataExtractor建立了从文献中自动收集电池数据 的方案,构建了总条目 29 万余条,包含容量、电导率、 库伦效率、能量密度和电压共五种性质的数据库.

理论模拟也为电池材料提供了丰富的数据集. 电池的模拟包括在原子分子尺度、微观尺度和器件 在宏观尺度上电池各类性质进行模拟.如分别采用 原子尺度的 DFT 和 DFTB 计算从电荷转移角度 以及采用有限元的微观尺度从 Li 浓度梯度引发的 应力应变等来阐述界面问题<sup>[25,26]</sup>.近年来快速发展 的高通量计算主要是基于密度泛函理论的高通量 计算,通过设计一系列运算流程,实现对材料原子 尺度本征性质的大批量自动化计算. 材料中各种不同的物性会涉及到不同的计算方法,表1列出了目前已实现高通量化计算的各种材料性质. 针对电池材料的反应机制, 还可通过热力学数据获得各种材料的理论能量密度, 为实际分析和筛选电极材料提供参考. Peng等<sup>[27]</sup>与Zu和Li<sup>[28]</sup>分析了过去60年电池能量密度的增长趋势并计算了不同体系Li, Na, Mg, Al和Zn电池的理论能量密度; Wu等<sup>[29]</sup>使用电池材料的基本数据计算了不同 18650 电芯的实际能量密度; Wang等<sup>[30]</sup>计算了不含锂的正极材料的嵌锂性能,得到其理论能量密度; Cao等<sup>[31]</sup>收集了理论能量密度高的材料的热力学数据, 用于寻找高能量密度电极.

表 1 高通量计算所能获得的材料性质 Table 1. Properties achieved by high-throughput calcula-

t	i	(	5	r

00115.		
计算数据	物化性质	材料种类
总能量	相图、反应路径、形成能	热力学稳定材料
电子结构	带隙、电子传输、电荷分布	特定电学性质材料
原子磁矩	磁构型、磁矩、磁阻等	磁性材料
声子谱	晶格振动、红外吸收谱	动力学稳定材料
力学模量	弹性模量、泊松比等	力学材料
复数介电常数	介电性质	介电材料
反射系数	反射/吸收率	光学材料
吸附能/位置	表面吸附过程	材料表面设计
晶格匹配	界面力学/界面化学稳定性	材料界面设计
离子扩散	离子迁移路径、势垒等	离子导体

在数据的获取过程中,需要关注数据产生的条件和数据的误差<sup>[32,33]</sup>.对于实验数据,测量环境(如温度、压力等)和测量方法常常会影响数值的大小,那么后续的数据挖掘则需要对数据进行归类,在相同条件下测量的数据间可以进行更为科学的比较.对于理论模拟的数据,设定相同模拟参数则较为容易,例如在基于密度泛函的高通量计算中,通过设定相同的关联函数、积分密度和收敛条件等参数,可以将数据的准确度控制在相同的范围.实验数据与计算数据相结合的数据库构建思想目前获得了广泛的认同<sup>[34,35]</sup>.数据类型的全面和准确是进一步对电池材料数据进行大规模分析和挖掘的基础.

#### 2.2 典型的材料计算数据库

电池材料的诸多性质中,脱/嵌锂电位、热力 学稳定性和化学稳定性等均可从密度泛函计算得

到的能量、电子结构等信息中获得[36],因此包含高 通量密度泛函计算结果的通用型材料数据库都可 用于电池材料本征性质的研究. 国际上已有多个研 究团队推出了包含体系能量、能带结构、力学模量 和热力学相图等信息的材料数据库,其材料结构的 来源既包括无机晶体数据库中已有物质,也包括大 量由已有物质衍生出的虚拟结构,为发现新材料提 供了条件. 表 2 列出了几种公开的通用型材料数据 库及用于构建该数据库的高通量计算软件.其中 Materials Project 数据库除了收录密度泛函的计 算数据外,还开发了将基本计算数据转化为电池性 质数据的模块,可获得电压曲线、理论容量、不同 锂化学势下的稳定性等用于电池材料研发的数据, 可通过 Battery Explorer 模块进行查找. Atomly 数据库是中国原创的材料数据库,包含14万余种 材料的电子结构信息和4万余组热力学相图信息, 且含有通过机器学习获得的势函数,可有效加速分 子动力学的模拟进程,有望为电池材料提供大量动 力学方面的研究数据<sup>[22]</sup>.

表 2 国内外典型的通用型计算材料数据库及公开发布 的高通量计算软件<sup>[19-22]</sup>

Table 2. Typical	database forcomputational
materials <sup><math>[19-22]</math>.</sup>	
数据库名称	高通量计算软件
Materials Project	Pymatgen
AFLOWLIB	AFLOW
OQMD	OQMD
Atomly	_

除了从通用型的材料数据库中获取电池材料 信息外,还有为电池材料某一特定性质构建的数据 库,其中以几何和半经验方法计算得到的锂离子输 运动力学数据库为主,包括我们在2018年推出的 电池材料离子输运数据库<sup>[11]</sup>和上海大学2020年 上线的离子传输特征数据库<sup>[12,37]</sup>.电池材料的离子 输运性质与电池器件的充放电速率密切相关,也是 开发新型固体电解质的主要指标之一.实验中常通 过电化学阻抗谱或核磁共振光谱来获取材料的离 子传输信息,理论方法对离子输运现象的模拟则经 历了由晶体中几何空间进行预估<sup>[37-39]</sup>、通过半经 验势函数进行估算<sup>[40]</sup>和采用基于密度泛函的过渡 态方法精确计算<sup>[41]</sup>的几个阶段.精确计算所需的 计算量较大,为了在初始阶段实现大规模的材料筛 选,基于半经验势函数的键价方法由于能给出离子 输运势垒的变化趋势,因此被用来作为快离子导体 初筛的方法之一. 我们用高通量键价计算的结果构 建了电池材料离子输运性质数据库<sup>[11]</sup>. 如图 3(a) 所示,该数据库包含了采用键价方法计算得到的 21204 种无机晶体化合物中的离子输运势垒, 其中 包括含 Li 的化合物 4535 种, 含 Na 的化合物 4344 种, 含 K 的化合物 2808 种, 含 Mg 的化合物 2145 种,含 Zn 的化合物 2180 种、含 Al 的化合物 5192种.目前该数据库具备三种便捷的查询方式, 包括根据化合物的元素组成进行查询、根据化学式 进行查询、根据离子输运类型及离子迁移势垒的数 值范围进行查询.利用该数据库可快速排除已知结 构化合物中离子迁移势垒较高的物质,为进一步探 寻快离子导体有效地缩小了范围.同时,如图 3(b) 所示,数据库所包含的大量化合物中,不仅有迁移 势垒小的结构,也有迁移势垒大的结构,这为后续 的数据挖掘和机器学习提供了完备的样本集. 上海 大学施思齐研究组<sup>[37]</sup>则采用几何分析的方法,利 用Voroni多边形镶嵌模型寻找扩散路径并编写了 CAVD 程序,为进一步使用第一性原理 NEB 计算 势垒构建了初始输入文件<sup>[39]</sup>.



图 3 (a) 电池材料离子输运数据库网站页面; (b) 数据种类 Fig. 3. (a) The database of ion transport properties for battery materials; (b) data distributions for various types of materials.

3 电池材料数据库对材料研究的促进

#### 3.1 利用材料数据库进行新材料的筛选设计

材料数据库的建立可以帮助我们加深对已有 材料的理解,发现具有目标物性的新材料.当人们 对某一性质所对应的原子结构或电子结构特征已 有清晰认识时,可以从数据库中直接寻找具有这一 特征的化合物. 例如: 在确认非线性光学材料的性 质与阴离子基团结构的关联后, Avdeev 等<sup>[14]</sup> 通过 寻找具有特定阴离子点群特征的结构来寻找新的 非线性光学材料;在发现了电子结构特征与材料拓 扑性质的关联后, Zhang 等<sup>[18]</sup> 发现了数千种新的 拓扑材料. 另一种筛选方式是直接计算出目标物 性,选出达到应用要求的材料,电池材料的筛选大 多使用这种直接筛选的方式. 例如 Kirklin 等<sup>[42]</sup> 从 515 种硅化物、锡化物和磷化物中以电化学势、 体积变化和容量为标准筛选出 CoSi<sub>2</sub>, TiP, NiSi<sub>2</sub> 等几种性能优于石墨的负极材料; Zhu 等<sup>[43]</sup> 以锂 电势和热力学稳定性为标准筛选出对金属锂负极 稳定的化合物; Wang 等<sup>[4]</sup> 以离子输运势垒为标 准筛选出可以提高 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 离子电导率的氧掺杂和 锌氧共掺杂方案.

#### 3.2 利用材料数据库进行构效关系的挖掘

随着高通量计算和高通量实验带来的材料大 数据的出现,机器学习成为探索材料的微观结构与 宏观性质之间关联的新方法. 使用机器学习方法探 究材料中的构效关系,是借助数据挖掘算法在所关 注的目标物性与材料的组分、结构等变量间建立映 射关系. 如图 4 所示, 对于电池材料而言, 目标物 性可以是嵌锂电位、电子电导、脱嵌锂体积变化、 离子迁移势垒等各种为满足应用需求所要达到的 物性;用于描述材料的组分、结构的变量称为描述 因子,研究人员可以根据对于材料的认识来进行构 建,例如用晶格参数、对称性等描述其晶体构造, 用配位数、键长、键角等描述局域化学环境等. Sendek 等<sup>[45]</sup> 通过选择锂离子周围配位数、配位距 离等描述符并利用机器学习中的多元线性回归算 法判断各种晶体结构作为锂电池固态电解质材料 的可能性; Liu 等<sup>[46]</sup>利用支持向量机算法, 探究了 掺杂元素化合价、掺杂离子半径、掺杂元素泡利电 负性等描述因子与锂电极/固态电解质界面稳定性 之间的关系.表3中列举了采用机器学习方法研究





Fig. 4. Data mining method applied in exploring the relationship between structure and properties.

表 3 机器学习模型应用于二次电池的构效关系 Table 3. Application of machine learning method in the research of secondary batteries.

关心的问题	输入量(描述符)	输出量 (目标性质)
固态电解质	原子结构以及它们的XRD 图像信息、化学键数目、 子晶格化学键的离子性、 原子配位数、键长、位能、 熔点、沸点	离子电 导率或 离子迁 移能
聚合物电解质	化学结构、组成比率、处理 温度、Mordred描述因子	离子电导率
锂电极	化学键、原子半径、单位 原子体积、质量密度、 子晶格电负性、Li原子 周围原子数变化	热力学 相稳定性
界面	热力学稳定性、结构 和动力学参数	界面态
电池制造	活性材料质量比率、 粘性、固液比率	孔隙率和电极 的质量负载

二次电池中各类构效关系的实例,可以看出,这种 基于大数据的分析方法可广泛应用于固态电解质、 聚合物电解质、电极/电解质界面和电池制造等各 方面的研究.

4 发展电池材料数据库的挑战

#### 4.1 建立面向应用的电池材料数据库

电池材料数据库需面向各类科研及工业开发, 因此在数据获取、数据管理和数据使用方面要兼顾 多种应用场景.图 5 列举了电池材料数据库在构建 过程中需要优化的各个方面.数据的获取无论是计 算数据还是实验数据,都需要关注数据的误差范围



图 5 新能源材料数据库的主要技术挑战

Fig. 5. The main technologic challenges in the development of energy materials database.

	51 7 11		
层级	数据库类型	用途	使用方法
原子尺度	基于理想材料模型获得的	了解所选用材料本身所	查询及挖掘原子结构及对应的电子结构、离子输运
	材料在原子尺度的本征性质数据	具备的性质特征	势垒等数据,帮助寻找到具有目标物性的材料
微观尺度	引入实际材料中的缺陷和微观 构型后获得的实际材料性质数据	了解微观结构对材 料性质的调制	查询及挖掘缺陷、粒径大小、颗粒形状、比表面积等 一系列变量描述下的材料性质数据,帮助实现对所 选材料的性质改善
外场效应	随电场、温度等外场条件改	了解材料性质对外	查询及挖掘材料性质数据随外场条件的变化函数,
	变时获得的材料性质数据	界环境的响应	帮助设计电化学稳定的电池材料
多相作用	将单一材料性质数据扩展到	了解界面等由多相作用	查询及挖掘电池中界面的组分、性质数据,帮助选
	多种材料之间相互作用的性质数据	所决定的性质数据	取相匹配的组成电池的各种材料
宏观尺度	电池器件的性能数据及充放	实现材料性质数据与电	查询及挖掘上述四层性质数据与电池器件性能之
	电过程中电池材料的性质数据	池器件性能的关联	间的联系,帮助实现从材料到电池的整体设计

表 4 不同层级的数据库类型、用途和使用方法

Table 4. TType, application and usage of battery materials database in various scales.

和获取条件.对于数据管理,需考虑不同方法所获 得的数据之间如何对应、不同空间或时间尺度的数 据之间如何关联、在数据更新过程中如何检验数据 的准确度等问题.对于数据使用,一方面需要提供 快捷高效的搜寻方式供各种需求的使用者便利地 获取所需数据;另一方面需要开发对数据之间有效 信息进行挖掘的研究工具,拓展数据库中数据的应 用价值.

#### 4.2 建立多层级电池材料数据库

电池器件的性能不仅与电池材料的本征性质 相关,也与电池材料的微观形貌、多种材料之间的 相互作用<sup>[47]</sup>、外界环境场及器件的宏观构造等多 种不同空间和时间尺度上的性质紧密关联,因此要 获得从材料性质到器件性能之间的认识,需要建立 多层级的电池材料数据库<sup>[48,49]</sup>.表4列出了在原子 尺度、微观尺度、外场效应、多相作用和宏观尺度 上所涉及的电池材料数据及可能的用途和使用方法.

#### 5 结 论

在材料基因组思想所推动的高通量技术发展 下,电池材料数据库获得了快速的发展,在计算方 法多样性、数据完备性和各类关键性质数据的获取 方面都有进展.未来,电池材料数据库在提供材料 数据的基础上,将进一步面向应用需求,构建不同 层级的电池数据,并整合嵌入通用的机器学习算 法,实现研究人员从数据获取、数据挖掘到数据预 测的新材料探索过程.电池材料数据库的建立将有 效地提升基于材料基因组的科研数据的有效管理 及公共服务能力,对于与能源材料探索以及与电 子、离子输运相关的物理性质的理解都会起到积极 的作用,同时也将为在材料研究领域引入人工智能 方法提供必不可少的数据基础.

#### 参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J M 2008 Nature 451 652
- [2] Chen R S, Li Q H, Yu X Q, Chen L Q, Li H 2020 Chem. Rev. 120 6820
- [3] Jain A, Persson K A, Ceder G 2016 APL Mater. 4 053102
- [4] Suh C, Fare C, Warren J A, Pyzer-Knapp E O 2020 Annu. Rev. Mater. Res. 50 1
- [5] Mueller T, Hautier G, Jain A, Ceder G 2011 Chem. Mater. 23 3854
- [6] Kirklin S, Meredig, Wolverton C 2013 Adv. Energy Mater. 3 252
- [7] Xiao R J, Li H, Chen L Q 2015 Sci. Rep. 5 14227
- [8] Rasmussen F A, Thygesen K S 2015 J. Phys. Chem. C 119 13169
- [9] Sikora B J, Wilmer C E, Greenfield M L, Snurr R Q 2011 Chem. Sci. 3 2217
- [10] Ashton M, Paul J, Sinnott S B, Hennig R G 2017 Phys. Rev. Lett. 118 106101
- [11] http://e01.iphy.ac.cn/bmd [2020-9-17]
- [12] Zhang L W, He B, Zhao Q, Zou Z Y, Chi S T, Mi P H, Ye A J, Li Y J, Wang D, Avdeev M, Adams S, Shi S Q 2020 Adv. Funct. Mater. 30 2003087
- [13] Korbel S, Marques M A L, Botti S 2016 J. Mater. Chem. C 4 3157
- [14] Avdeev M, Sale M, Adams S, Rao R P 2012 Solid State Ionics 225 43
- [15] Gaultois M W, Sparks T D, Borg C K H, Seshadri R, Bonificio W D, Clarke D R 2013 Chem. Mater. 25 2911
- [16] Carrete J, Li W, Mingo N 2014 Phys. Rev. X 4 011019
- [17] Deem M W, Pophale R, Cheeseman P A, Earl D J 2009 J. Phys. Chem. C 113 21353
- [18] Zhang T T, Jiang Y, Song Z D, Huang H, He Y Q, Fang Z, Weng H M, Fang C 2019 Nature 566 475
- [19] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 APL Mater. 1 011002
- [20] Curtarolo S, Setyawan W, Hart G L W 2012 Comput. Mater. Sci. 58 218
- [21] Saal J E, Kirklin S, Aykol M, Meredig B, Wolverton C 2013 JOM 65 1501
- [22] https://atomly.net [2020-9-17]

- [23] Ghadbeigi L, Harada J K, Lettiere B R, Sparks T D 2015 Energy Environ. Sci. 8 1640
- [24] Huang S, Cole J M 2020 Sci. Data 7 260
- [25] Li Y S, Qi Y 2019 Energy Environ. Sci. 12 1286
- [26] Tian H K, Chakraborty A, Talin A, Eisenlohr P, Qi Y 2020 J. Electrochem. Soc. 167 090541
- [27] Peng J Y, Zu C X, Li H 2013 Energy Storage Sci. Technol. 2 55 (in Chinese) [彭佳悦, 祖晨曦, 李泓 2013 储能科学与技术 2 55]
- [28] Zu C X, Li H 2011 Energy Environ. Sci. 4 2614
- [29] Wu J Y, Liu P, Hu Y S, Li H 2016 Energy Storage Sci. Technol. 5 443 (in Chinese) [吴娇杨, 刘品, 胡勇胜, 李泓 2016 储能科学与技术 5 443]
- [30] Wang L, Wu Z, Zou J, Gao P, Niu X, Li H, Chen L 2019 *Joule* 3 2086
- [31] Cao W, Zhang J, Li H 2020 Energy Storage Mater. 26 46
- [32] Ceder G 2011 MRS Bulletin 35 693
- [33] Kirklin S, Saal J E, Meredig B, Thompson A, Doak J W, Aykol M, Rühl S, Wolverton C 2015 NPJ. Comput. Mater. 1 15010
- [34] Jain A, Hautier G, Ong S P, Persson K 2016 J. Mater. Res. 31 977
- [35] Hachmann J, Olivares-Amaya R, Atahan-Evrenk S, Amador-Bedolla C, Sánchez-Carrera R S, Gold-Parker A, Vogt L, Brockway A M, Aspuru-Guzik A 2011 J. Phys. Chem. Lett. 2 2241
- [36] 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

- [37] He B, Chi S, Ye A J, Mi P H, Zhang L W, Pu B W, Zou Z Y, Ran Y B, Zhao Q, Wang D, Zhang W Q, Zhao J T, Adams S, Avdeev M, Shi S 2020 *Sci. Data* 7 151
- [38] Nuspl G, Takeuchi T, Weiß A, Kageyama H, Yoshizawa K, Yamabe T 1999 J. Appl. Phys. 86 5484
- [39] He B, Ye A J, Chi S, Mi P H, Ran Y B, Zhang L W, Zou X X, Pu B W, Zhao Q, Zou Z Y, Wang D, Zhang W Q, Zhao J T, Avdeev M, Shi S 2020 Sci. Data 7 153
- [40] Adams S, Rao R P 2011 Phys. Status Solidi A 208 1746
- [41] Henkelman G, Jonsson H 2000 J. Chem. Phys. 113 9978
- [42] Kirklin S, Meredig B, Wolverton C 2013 Advanced Energy Materials 3 252
- [43] Zhu Y, He X, Mo Y 2017 Adv. Sci. (Weinh) 4 1600517
- [44] Wang X L, Xiao R J, Li H, Chen L Q 2016 Phys. Chem. Chem. Phys. 18 21269
- [45] Sendek A D, Cubuk E D, Antoniuk E R, Cheon G, Cui Y, Reed E J 2018 Chem. Mater. 31 342
- [46] Liu B, Yang J, Yang H, Ye C, Mao Y, Wang J, Shi S, Yang J, Zhang W 2019 J. Mater. Chem. A 7 19961
- [47] Wang A P, Kadam S, Li H, Shi S Q 2018 NPJ Comput. Mater. 4 15
- [48] Liu Y, Zhao T L, Ju W W, Shi S Q 2017 J. Materiomics 3 159
- [49] Liu Y, Guo B R, Zou X X, Li Y J, Shi S Q 2020 Energy Storage Mater. 31 434

# SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Development and application of battery materials database<sup>\*</sup>

 $\label{eq:Wu} Wu \ Si-Yuan^{1)2)} \qquad Wang \ Yu-Qi^{1)2)} \qquad Xiao \ Rui-Juan^{1)2)^{\dagger}} \qquad Chen \ Li-Quan^{1)2)}$ 

(Key Laboratory For Renewable Energy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)
 (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

( Received 17 September 2020; revised manuscript received 21 October 2020 )

#### Abstract

High-throughput methods based on automation technology and computer technology can quickly provide tens of thousands of scientific research data, which poses a new challenge to the scientific and efficient management of scientific data. Rechargeable secondary batteries are the keys to the development of electric vehicles and the first choice of wind/photoelectric energy storage. The discovery of new battery materials plays an important role in improving the performance of the secondary batteries. New methods based on big date can be introduced into the screening and design of battery materials to accelerate the development of secondary batteries. This work introduces the development and application of battery material database from the aspects of data acquisition, construction of general and specific battery material database, and the challenges faced by the battery material database.

Keywords: battery materials, high-throughput calculations, database, materials genomePACS: 61.68.+n, 66.10.Ed, 82.47.AaDOI: 10.7498/aps.69.20201542

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFB0701600) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51772321).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: rjxiao@iphy.ac.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 固态锂电池中的机械力学失效及解决策略

梁宇皓 范丽珍

### Mechanical failures in solid-state lithium batteries and their solution Liang Yu-Hao Fan Li-Zhen 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 226201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200713 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200713

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

锂电池失效分析与研究进展

Progress on the failure analysis of lithium battery 物理学报. 2018, 67(12): 128501 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180757

#### 基于材料基因组方法的锂电池新材料开发

Development of new lithium battery materials by material genome initiative 物理学报. 2018, 67(12): 128801 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180657

#### 退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study

物理学报. 2020, 69(19): 196102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200836

#### 一种基于简化电化学模型的锂电池互联状态观测器

An interconnected state observer for lithium-ion battery based on reduced electrochemical model 物理学报. 2018, 67(22): 228201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181429

#### 三点、四点法机械性能测试建模及其在太阳电池中的应用

Three-point and four-point mechanical bending test modeling and application in solar cells 物理学报. 2019, 68(20): 208801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190597

### 专题: 固态电池中的物理问题

# 固态锂电池中的机械力学失效及解决策略

梁宇皓 范丽珍†

(北京科技大学,新材料技术研究院,北京 100083)

(2020年5月12日收到; 2020年8月31日收到修改稿)

固态锂电池中电极材料与固态电解质的力学性能对于电池的机械稳定性有重要影响,如果电池内部的 应力超过材料的强度,则会在固态电池内部发生不同规模、不同组分的机械力学失效,从而严重恶化电池的 电化学性能.本文从提高固态电池机械稳定性的角度出发,阐述了固态电池中各组分的力学性能对固态电池 机械稳定性的影响,并分析了影响材料力学性能的因素.另外,固态锂电池在电池充放电过程中出现的机械 力学失效问题,包括电极材料/电解质的破裂/断裂、电极与电解质的接触损失以及由于锂枝晶引发的电池短 路等,也在综述中被讨论.最后,总结了目前解决固态锂电池中机械力学失效的一些常用策略,并对未来该领 域的研究方向进行了展望.本文讨论的固态锂电池中的机械力学失效以及解决策略将有助于研究人员构筑 高能量密度、长寿命、更安全的固态锂电池.

关键词: 固态锂电池, 力学性能, 机械力学失效, 机械稳定性 PACS: 62.20.-x, 62.20.M-, 82.47.Aa, 88.05.Hj

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200713

#### 1 引 言

由于化石能源的日益枯竭以及其带来严峻的 环境问题,清洁可再生能源的转换以及储存受到人 们的广泛关注.锂离子电池作为应用最广泛的储能 设备之一,被广泛应用于电子产品、电动汽车、间 歇性大规模可再生能源储能(风能、太阳能)等领 域,锂离子电池的发展是未来能源革命的关键环节 之一<sup>[1,2]</sup>.随着锂离子电池的深入广泛应用,特别是 在电动汽车领域,对锂离子电池的能量密度和安全 性也提出了更高的要求.然而,目前商业化的锂电 池其能量密度已经将要达到材料的极限,很难在 300 Wh/kg的基础上进一步有所突破<sup>[3]</sup>.同时,商 业化的锂离子电池均采用有机液体电解质,而有机 电解质不仅仅容易产生漏液现象,而且其易燃易挥 发的缺点在锂电池短路或者热失控的情况下极易 发生爆炸,这极大地限制了锂离子电池的应用<sup>[4,5]</sup>. 固态锂电池由于采用固态电解质,使其安全性能得 到了显著的提高,同时搭配锂金属负极和超薄固态 电解质的固态锂金属电池,具有实现高能量密度和 高功率的潜力.因此,固态锂电池被视为下一代锂 离子电池潜有力的候选者之一,受到学术界和产业 界的密切关注<sup>[6,7]</sup>.

固态电解质通常可以分为聚合物固态电解质、 氧化物固态电解质和硫化物固态电解质,其中氧化 物固态电解质和硫化物固态电解质可以统称为无 机固态电解质<sup>[8]</sup>.聚合物电解质一般由聚合物基体 和锂盐固溶形成,与无机固态电解质相比,其具有 可塑性较好、黏性高、易于加工等优点,但其同时 也存在电化学窗口窄、室温离子电导率低、离子迁 移数较低等缺点.常见的聚合物基体包括 poly (ethylene oxide) (PEO), poly(acrylonitrile) (PAN), poly(vinylidene fluoride) (PVDF), poly(methyl methacrylate) (PMMA)等,其中 PEO 由于具有 杰出的锂盐溶解能力和与电极的相容性被广泛研

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: fanlizhen@ustb.edu.cn

<sup>© 2020</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

究,成为最常用的聚合物固态电解质基体<sup>[9,10]</sup>.氧 化物固态电解质按照晶体类型通常可以分为 NA-SICON型(例如Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LAGP),Li<sub>1.3</sub> Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP)),石榴石型(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO)),钙钛矿型(L<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(LLTO))电解 质<sup>[11,12]</sup>.硫化物电解质可以分为玻璃(玻璃-陶瓷) 相(Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>和Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>),硫银锗矿Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X = Cl, Br和I),Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>以及thio-LISICON型电 解质<sup>[13]</sup>.总体上看,无机固态电解质相比聚合物固 态电解质拥有更高的离子电导率,但是无机固态电 解质的生产成本较高、机械加工性能以及与电极的 相容性较差,制约了其大规模产业化应用<sup>[14]</sup>.

尽管理论上固态锂电池相比于传统的液态电 池在安全性和能量密度等方面体现出诸多优势,但 是,目前固态锂电池仍然面临循环性能差、电极/ 电解质界面阻抗大等问题[15]. 全固态锂电池中材 料的物理性质和化学性质对电池的电化学性能有 决定性的影响.物理性质包括电导率、热稳定性、 力学性能等,化学性质主要体现在材料的化学稳定 性和电化学稳定性[16].为了解决固态锂电池中存 在的上述问题,提升固态锂电池的性能,目前研究 人员主要通过提升固态电解质的电导率、构筑高导 通且稳定的电解质/电极界面等手段来加快锂离子 的输送,从而减小电池内阻.其中对于电极/电解 质界面问题的研究主要集中于提升材料的化学/电 化学稳定性以及单纯的改善材料间的物理接触,并 取得了瞩目的成果[17,18]. 然而, 力学性能作为固态 材料的重要物理性能,其表现出的力学行为对固态 电池的机械稳定性和电化学性能有重要的影响,针 对固态电池中各组分材料力学性能的评估以及其 导致的机械力学失效的研究工作仍然比较薄弱<sup>[19]</sup>. 这篇综述主要从提高固态电池机械稳定性的角度 出发,阐述了固态电池中各组分的力学性能对固态 电池机械稳定性的影响,并分析了影响材料力学性 能的因素,另外总结了固态电池中机械力学相关的 失效问题以及解决策略,以便强调材料的力学性能 对固态锂电池机械稳定性的重要意义,从而帮助研 究人员构筑更安全、更长寿命的固态锂电池.

2 材料的力学性能

#### 2.1 力学性能对固态电池性能的影响

从材料力学的角度,评估固态锂电池中的材料

力学性能的指标参数主要包括刚度、强度、硬度, 以及材料对不同应力、应变条件下表现出的弹性、 韧性、脆性等性质<sup>[20]</sup>. 应力-应变曲线是分析材料力 学性能的重要方法,材料典型的应力-应变曲线如 图 1 所示. 当向材料施加应变时, 应力首先会线性 增大,但是随着应变的持续增大,材料可能会持续 弹性拉伸 (斜率没有变化),或者产生屈服 (斜率减 小)以及断裂,产生屈服的材料通常发生了不可逆 的塑性形变<sup>[9]</sup>. 刚度表示材料抵抗弹性形变的能力, 弹性模量是衡量材料刚度的性能参数,应力-应变 曲线初始阶段的斜率可以用于计算材料的杨氏模 量.强度表示材料抵抗塑性形变和断裂的能力,抗 拉强度指破坏材料需要的最大应力,屈服强度与抗 拉强度类似,指材料开始发生塑性变形所需的应 力. 硬度则表示材料局部抵抗硬物压入其表面的能 力. 韧性则表示材料发生塑性形变时吸收变形力的 能力,通过积分应力-应变曲线下的面积可以获得 材料韧性的大小. 总而言之, 模量描述了材料最初 如何应对应变,强度是指使材料变形或破裂所需的 应力量,而韧性或弹性是指使材料破裂或变形所需 的能量[21].



图 1 材料典型的应力-应变曲线 Fig. 1. A typical stress-strain curve of materials.

固态锂电池中,固态电解质直接与正负极接触,电池在加工过程和电化学过程中产生的内部应力直接作用于固态电解质.因此,固态电解质的力学性能对正负极的机械完整性具有重要的影响,固态锂电池的机械稳定性很大程度上取决于固态电解质的力学性能<sup>[22]</sup>.对于固态电解质,从其对锂枝晶的抑制角度,高的弹性模量可以有效抑制锂枝晶的生长,Monroe和Newman<sup>[23]</sup>的理论预测表明固态电解质的剪切模量至少要比锂金属高两倍才能

有效抑制枝晶. 剪切模量可以通过公式 2G(1 + ν) =  $E 获得, 其中 E 是材料的杨氏模量, \nu 是材料的泊$ 松比. 锂金属的剪切模量为 4.25 GPa, 因此固态电 解质的剪切模量理论上需要大于 8.5 GPa 以使其 有效地应用于高能锂金属固态电池[24].其次,固态 电解质需要有一定的能力抵抗电极材料在循环过 程中的体积变化和电芯制备过程中产生的压力,这 对固态电解质的硬度、刚度以及强度也提出了新的 要求. 脆性的固态电解质极容易在这些应力作用下 产生裂纹,甚至断裂<sup>[25]</sup>.另外,维持固态电解质与 电极的紧密接触也至关重要. 低硬度、低模量、低 断裂韧性的固态电解质有利于容纳极片的体积变 化,保证从正极到负极间高效、稳定的锂离子传输 通道<sup>[26]</sup>. 以上固态电解质对力学性能的不同要求 之间存在一些相悖的结论,例如高的剪切模量有利 于抑制锂枝晶的生长,但是不利于维持紧密的固固 接触.因此,对于固态电解质力学性能的评估需要 综合考虑,平衡各制约因素之间的利弊.固态电池 中各组分材料的力学性能见表 1, 总体上看, 相比 其他类型的固态电解质,氧化物电解质的刚度最 高,这意味着氧化物电解质拥有较高的弹性模型, 不易发生弹性形变.因此,氧化物电解质在与高模 量的电极接触后,由于电化学过程中极片的膨胀和 收缩,电解质与电极界面会产生更大的应力,从而 更容易遭到破坏.而聚合物电解质的弹性模量比无 机电解质的低3个数量级,停留在兆帕量级甚至更 低,显然不能很好抑制锂枝晶的生长.但是聚合物 电解质优秀的柔韧性为柔性固态电池的制备提供 了可能性.而硫化物电解质不仅仅拥有较高的离子 电导率 (10<sup>-2</sup> S/cm),同时它的弹性模量和断裂韧 性也适中,在抑制锂枝晶的同时也能较好地维持电 解质与电极的紧密接触.从材料力学的角度来看, 硫化物电解质展示出平衡的力学性能,更有利于构 筑高机械稳定性的固态锂电池<sup>[27,28]</sup>.

除了电解质材料本身的力学性能外,电极的组 成成分(活性物质、黏结剂、导电剂)以及锂负极 (锂金属固态电池中)的力学性能同样对于固态电 池整体的机械稳定性有重要的影响.电极活性物 质 LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (NCM), LiNi<sub>1-x-y</sub> Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (NCA), LiFePO<sub>4</sub>, Si 等在电池充放电过 程中,伴随着锂离子的嵌入/脱嵌、合金化/脱合金 化或者相转变反应或多或少会导致电极材料的体 积变化,常见的电极材料在电池循环过程中的体积 变化见表 2. 与液态电池体系不同,固态锂电池中

电池材料		杨氏模量/GPa	剪切模量/GPa	硬度/GPa	泊松比(B/G)	$K_{ m c}/{ m MPa}{\cdot}{ m m}^{1/2}$
	${\rm Li}_{0.33}{\rm La}_{0.57}{\rm TiO_3}^{[29]}$	200	80	9.2	1.66	~1
氧化物电解质	$Li_7La_3Zr_2O_{12}^{[30]}$	150	59.6	9.1	1.72	0.92 – 2.73
	$\rm Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3{}^{[31]}$	115		7.1		1.10
	$Li_{6.5}La_{3}Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}^{[32]}$	$153.8\pm2.7$	$61.2 \pm 1.1$		1.59	
	$Li_2S-P_2S_5^{[33]}$	18.5	$7.1\pm0.3$	1.9		$0.23 \pm 0.04$
	${\rm Li}_7{\rm P}_3{\rm S}_{11}^{[34]}$					
硫化物电解质	$\rm Li_{10}GeP_2S_{12}^{[34]}$	21.7	7.9		3.44	
	$\rm Li_{10}SnP_2S_{12}^{[34]}$	29.1	11.2		2.09	
	$\rm Li_5PS_5Cl^{[34]}$	22.1	8.1		3.57	
	PEO+LiTFSI <sup>[35]</sup>	~10 <sup>-6</sup>				
取入掘山砌氏	$\mathrm{PEO+\ LiClO_4^{[36]}}$	$14.5\times10^{\text{3}}$				
衆合物电解质	$PAN+LiClO_4^{[37]}$	$1.6 \times 10^3$				
	$\mathrm{PVDF}{+}\mathrm{LiBF}_4^{[38]}$	$0.3 imes10^{-3}$				
	$LiCoO_2^{[33]}$	178—191		8.3		0.94
电极材料	$LiFePO_4^{[39]}$	125.9	48.9		2.02	
	$NCM^{[40]}$	198		11		
	石墨[41]	32	12		2.34	
	$\mathrm{Si}^{[42]}$	113		16.6		
	Li <sup>[33]</sup>	5	4.25	$10^{-3}$		

表 1 固态电池材料的力学性能 Table 1. Mechanical properties of solid-state battery materials.

电极材料体积变化所产生的应力面对分布不均匀 的刚性固态电解质无法快速均匀的传递,导致电池 内部应力的集中<sup>[43]</sup>.另外,电极制备工程中的压实 工序同样会有极大的压力作用于活性物质材料.因 此在外部压力以及内部应力环境下,复合电极中的 活性物质容易发生破裂、粉化以及与集流体或者电 解质的剥离,导致电池的容量衰减<sup>[44]</sup>.此外,由于 固态电池内部应力导致的电池机械不稳定性,使当 前正极材料 (例如 LiCoO<sub>2</sub>, NCM) 在全固态电池 中的"可用"容量严重偏离理论值<sup>[45]</sup>.同样,黏结剂 作为提升极片机械性能的重要成分,在极片型的固 态电池中,黏结剂的机械互锁效应和界面黏附作用 对于极片的结构稳定性和机械完整性至关重要<sup>[46]</sup>.

表 2 电极材料在电池循环过程中的体积变化 Table 2. Volume variation of electrode materials

during	battery	cvcle.
uuumg	Dattery	cycrc.

电机	及材料	嵌锂/锂化产物	体积变化/%
	${\rm LiCoO}_2$	$\rm Li_{0.5}CoO_2$	$2^{[47]}$
	${\rm LiNiO}_2$	$\rm Li_{0.5}NiO_2$	$2.8^{[48]}$
	$\rm LiMnO_2$	$\rm Li_{0.5}MnO_2$	$5.6^{[48]}$
正极	$\begin{array}{c} \mathrm{LiNi}_{1/3}\mathrm{Co}_{1/3} \\ \mathrm{Mn}_{1/3}\mathrm{O}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c}{\rm Li}_{0.04}{\rm Ni}_{1/3}{\rm Co}_{1/3}\\{\rm Mn}_{1/3}{\rm O}_2\end{array}$	$7.2^{[49]}$
	${\rm LiFePO}_4$	$\mathrm{FePO}_4$	$7^{[50]}$
	$\mathbf{S}$	$\rm Li_2S$	76 <sup>[51]</sup>
	Si	${ m Li}_{15}{ m Si}_4$	$310^{[42]}$
负极	石墨	${ m LiC}_6$	$13^{[41]}$
	${\rm Li}_4{\rm Ti}_5{\rm O12}$	$\mathrm{Li}_2[\mathrm{Li}_{1/3}\mathrm{Ti}_{5/3}]\mathrm{O}_4$	$0.2^{[52]}$

#### 2.2 材料力学性能的影响因素

#### 2.2.1 晶体结构

由于无机固态电解质和LiCoO<sub>2</sub>,NCM,LiFePO<sub>4</sub> 等电极材料均具有晶体结构,因此材料的微结构对 于材料的宏观力学性能有重要的影响.晶格参数较 小材料通常拥有较强的原子键,从而具有较高的刚 度.例如,Nonemarcher等<sup>[53]</sup>发现,通过对LLZO 进行 Ta 掺杂,提高 Ta 的掺杂量,Ta-LLZO 的晶 格参数会减小,而弹性模量会增大.除了晶格参数, 材料的结晶度也会影响材料的力学性能.Nonemarcher等<sup>[53]</sup>在同一篇报道中 Al 掺杂同样可以 减小 LLZO 的晶格参数,但是材料的弹性模量并 没有因此增大,这是因为 Al 的存在会引起材料中 立方相的形成并降低四方相的比例.此外,材料的 晶粒尺寸也会影响材料的力学性能.Sharafi等<sup>[54]</sup> 发现随着热压过程温度的提高, LLZO 的晶体尺寸 也会增大, 因而材料的硬度从 9.9 GPa 减小到 6.8 GPa. LLZO 的断裂韧性在材料的晶体尺寸大 于 40 μm 时变得不敏感, 因此通过控制 LLZO 的 晶粒尺寸, 合成较小粒径的 LLZO 可以提高电解 质的韧性. 较小的晶粒拥有更大的晶界接触面积, 因此内部的应力可以更均匀的分散, 从而抑制裂纹 的快速形成<sup>[55,56]</sup>.

对于高镍正极材料 NCM/NCA, 有大量研究 表明电池的容量衰减与正极材料在 H2-H3 相变引 起的各向异性的体积变化进而引起裂纹的程度相 关<sup>[57-59]</sup>. 对 NCM/NCA 材料的微结构进行修饰改 性是提高其力学性能、减少微裂纹形成的有效策略 之一. Park 等<sup>[60]</sup> 通过对 Li(Ni<sub>0.90</sub>Co<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> 材料进行 B 掺杂,发现合成的材料由定向生长、狭 长的一次颗粒组成. 改性后的材料由于各向异性体 积变化引起的应力减小,在 0.5 C(电池容量的 50%)、55 ℃下循环 100 次后容量保持率为 91% 且没有发现有微裂纹出现.此外,在 NCA 材料中 使用 W 代替 Al 同样可以对材料的晶体微结构进行 改性, Ryu 等<sup>[61]</sup> 合成的 Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>W<sub>1-x-y</sub>)O<sub>2</sub> (NCW) 材料由细小、纳米尺寸的一次颗粒组成,正如纳米 硅有利于缓解硅负极的体积膨胀一样<sup>[62]</sup>,纳米-细 针状的 NCW 材料可以有效抑制各向异性体积膨 胀引起的应力,与 NCA89 材料相比,即使在相近 的体积膨胀率下, 微裂纹在 NCW 材料内部更不容 易形成,如图2所示.

#### 2.2.2 孔隙率

从材料的颗粒尺度来看,固态电解质或者电极 的孔隙率也对固态电池整体的机械稳定性有重要 影响.通常通过纳米压痕和维氏压痕测试等手段测 试材料的杨氏模量和硬度等力学性能会比密度泛 函理论 (DFT)获得的结果低,这主要是因为实际 材料由于加工过程中的热残余应力导致内部微裂 纹的形成,从而使材料整体的刚度、硬度等指标降 低<sup>[63]</sup>. Cho等<sup>[29]</sup>比较了通过溶胶-凝胶法和固相法 合成的 LLTO 的力学性能和孔隙率,发现溶胶凝 胶法合成的材料拥有更高的孔隙率,因此溶胶凝胶 法合成的材料的弹性模量和硬度较固相法合成的 材料低.而由于较高的孔隙率可以偏转裂纹的传 播,更长的裂纹传播途经有利于材料内部应力的释 放,高孔隙率的材料因此具有更高的断裂韧性强 度. 从提高锂离子传输动力学的角度,正极极片或



图 2 NCA89和 NCW90材料的 (a) a和 c 轴晶格参数; (b) 晶胞体积随着电池电压的变化图; (c) NCA89和 (d) NCW90材料在 充电到 4.3 V 下截面的明场 STEM-mosaic 图<sup>[61]</sup>

Fig. 2. Changes in (a) *a*- and *c*-axis lattice parameters and (b) unit cell volumes for NCA89 and NCW90 as a function of the cell voltage; bright-filed STEM mosaic image of a cross-section of (c) NCA89 and (d) NCW90 at charged to 4.3 V<sup>[61]</sup>.

者无机固态电解质通常需要热压或者冷压工序减 少材料的孔隙率,使固体颗粒紧密接触.需要注意 的是由于低的孔隙率必然会降低材料整体的韧性, 从而使材料脆性增大,在外部压力和内部应力作用 下更容易脆断而引发电池的机械失效.因此,电池 的设计者应该在充分提高材料锂离子电导率的情 况下,考虑固态电池合理的韧性强度<sup>[64,65]</sup>.

#### 2.2.3 电解质的组成

电解质的组成是另一个影响电池力学性能的 重要因素. Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 电解质随着 Li<sub>2</sub>S 成分比例从 50% 增大到 80%, 电解质的杨氏模量可以从 18 GPa 增大到 25 GPa. 研究人员 66 认为这主要因为  $Li_{2}S$ 含量的升高意味着存在更多的 $P_{2}S_{7}^{4-}$ 和 $PS_{4}^{3-}$ 离子. 在不牺牲电解质电化学性能的前提下, 为了 获得更软的材料, Kato 等<sup>[67]</sup> 开发了含卤化锂的 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. 如图 3 所示, 随着 LiI 含量从 0 增大到 30 mol%, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-LiI的杨氏模量从 24 GPa降 低到 18 GPa. 在聚合物电解质中, 尽管锂盐含量 的提高可以提升电解质的离子电导率,但是由于锂 盐的存在可以降低聚合物的结晶度,因此高浓度的 锂盐会明显降低电解质的刚度和强度,从而进一步 恶化电解质对锂枝晶的抑制作用. Aidoud 等[68] 研 究了基于聚丙烯酸酯基体和 TFSI 凝胶聚合物电 解质的力学性能. 随着锂盐含量从 10% 增大到 20%, 电解质的模量从 60 kPa 减小到 10 kPa. 此 外, 聚合物基的固态电解质通过添加无机填料可以 同时提高电解质的电导率和力学性能, 各种惰性填 料例如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[69]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[70]</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>[71]</sup>等被用于提高聚 合物电解质的刚度和强度. 在聚氨酯丙烯酸酯中添 加 20 wt% 的亲水性纳米 SiO<sub>2</sub> 可以将电解质的机 械强度提高 10 倍. 除了添加惰性填料外, 活性填 料也可以通过路易斯酸碱作用引起聚合物结构改 变, 从而提高电解质的机械强度<sup>[72,73]</sup>.





Fig. 3. Relationship between the Young's moduli and LiI content of  $(100-y)(0.75 \text{ Li}_2\text{S}\cdot0.25 \text{ P}_2\text{S}_5) \cdot y\text{LiI}(\text{mol}\%)(y=0, 5, 10, 20, \text{ and } 30) \text{ glasses}^{[67]}$ .

#### 2.2.4 电化学过程

由于固态电池充放电过程中锂离子在电极材 料中的锂化/脱锂化过程和在正负极间的来回穿 梭,动态的电化学反应过程同样会影响材料的晶体 结构,从而影响材料的力学性能.Hu 等<sup>[74,75]</sup>利用 深度感应压痕测试了 LLTO 在不同开路电压下的 力学性能. 随着开路电压从 3.2 V 提高到 4.5 V, 材 料的弹性模量和硬度提高了 20%, 而韧性轻微减 小. 对材料的组成进行分析发现充电过程中从 Li<sub>2</sub>La<sub>0.557</sub>TiO<sub>3</sub>中脱Li会影响材料的力学性能.对 于电极材料,活性材料在锂离子的嵌入/脱嵌过程 中晶体体积会发生不同程度膨胀和收缩,由于材料 的变形以及周围其他组分的限制作用, 会产生应力 因而容易导致电极材料的微裂纹甚至粉化,从而影 响固态电池的机械稳定性[76].另外,对于不同的充 放电深度,即不同的脱嵌锂程度,材料的体积变化 规律也不尽相同.对于正极活性材料,除了LiCoO2 和 NCM 外, 材料通常在锂化过程中体积膨胀, 而 在脱锂化过程中体积收缩.在LiCoO,中,随着锂 离子的插入,材料的体积先增大后减小,因为氧离 子的平均电荷减少导致氧层间的排斥力降低[45,77]. 而对于 NCM 材料, 随着锂离子的嵌入, 材料的体 积单调减小且非线性变化. 此外, NCM 材料的形 貌通常是由一次单晶聚集的二次颗粒,其晶格的收 缩是各向异性的, 在充放电过程中会导致 NCM 一 次颗粒的晶间断裂[78,79].

3 固态锂电池的机械力学失效

固态锂电池在电化学循环过程中内部会出现 微裂纹、锂枝晶,从而容易导致电解质的断裂、电 极材料的粉化,以及锂枝晶的不可控生长,使固态 电池容量衰减,甚至短路.这些与电池材料机械力 学性能相关的电池失效现象大体上可以分为断裂 失效、接触失效和锂枝晶问题三类.

#### 3.1 断裂失效

固态电池的断裂失效主要与电池内部应力的 起源和发展以及材料本身的力学性能(韧性)两个 因素有关. 固态电池内部应力主要起源于: 1) 正极 侧: 正极材料的晶格随着锂离子的嵌入/脱嵌过程 会发生体积变化,受到相邻刚性电解质以及集流体 的约束作用而产生应力<sup>[39]</sup>. 2) 负极侧: Si, SnO<sub>2</sub>等 材料的相变或者锂金属负极由于锂离子的沉积/剥 离引起的应力<sup>[80]</sup>. 3) 固态电池在生产压实过程中 施加的外部压力、热处理工艺以及硫化物基全固态 电池等在电池循环过程中施加的工作压力导致电 池内部的应力产生. 电池内部产生的应力作用于脆 性的固态电解质以及活性材料时容易产生微裂纹, 随着裂纹的发展,电极活性物质容易粉化,而固态 电解质容易断裂. 电极材料中的裂纹以及粉化会形 成隔离区,而导致低的活性材料利用率.同时,粉 化的活性材料会与电解质形成新的界面层,从而加 剧界面副反应[81]. 电解质中的裂纹以及断裂导致 电池内阻的增大、锂枝晶的穿透而引发电池的短 路<sup>[82]</sup>. Zhang 等<sup>[45]</sup> 组装了基于 LGPS 的全固态电 池,复合正极由 70% LiCoO<sub>2</sub>和 30% LGPS 组成. 如图 4 所示, 在 0.1 C 倍率下循环 300 次后, 作者 观察到 LiCoO<sub>2</sub> 颗粒沿着基底平面发生了移动,并 且转变成较小的 LiCoO<sub>2</sub> 片状,结果表明活性材料 的体积变化以及由于固态电解质约束引起的剪切 应力是活性材料破裂的主要原因. Waetzig 等<sup>[83]</sup> 通过熔融、研磨 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 随后在 800—1050 ℃下烧结制备 LATP 电解质. 作者提出了 LATP 的两种断裂机制, 第一种是由 于部分 LATP 在 950 ℃ 以上时会部分分解而形 成 AlPO<sub>4</sub>, 而 AlPO<sub>4</sub> 在过渡过程中的晶格收缩会 在 AlPO<sub>4</sub> 相的边界周围产生微裂纹. 第二种是由



Fracture surfaces Coated surface



于冷却过程中由于 LATP 晶格的各向异性热膨胀, 产生较大的应力,从而导致裂纹的形成.此外, Bucci 等<sup>[84]</sup> 通过模拟计算的方式模拟了电极膨胀 引起的裂纹发展过程.计算结果表明,在较大的电 极膨胀 ( $\Delta V > 7\%$ ) 和较低的断裂能 ( $G_c < 4 \text{ J/m}^2$ ) 下发生了裂纹的扩散.

对于材料的韧性 (脆性), 通常有两种评估手 段. 第一种是通过 Pugh 比 (B/G) 来评估材料的脆 性. Pugh 比的临界值为 1.74, B/G < 1.74 的材料 被视为是脆性材料. 硫化物电解质的 B/G值比氧 化物高,证明硫化电解质比氧化物电解质拥有更好 的延展性.因此,硫化物电解质可以视为"软材料", 可以更好地容纳电池在加工和电化学循环过程中 产生的应力,而不易脆断[85].另一种评估材料脆性 的参数是断裂韧性 K<sub>IC</sub>, 表明材料抑制裂纹扩散的 能力.  $K_{\text{IC}} = \xi(E/H)^{0.5} P/C_0^{1.5}$ ,其中  $\xi$  是与材料有 关的常数, H是材料的硬度, E是杨氏模量, C<sub>0</sub>代 表裂纹的长度, P 为施加的压力. 高的断裂韧性代 表材料拥有更好的延展性,氧化物电解质拥有较低 的 K<sub>IC</sub>(约1 MPa·m<sup>1/2</sup>), 进一步证明了氧化物电解 质的脆性<sup>[30,31]</sup>. 然而, McGrogan 等<sup>[33]</sup>的研究结果 表明硫化物电解质也显示出较低的断裂韧性 (0.23—0.34 MPa·m<sup>1/2</sup>), 这显然和硫化物高的 B/G 值相悖.因此,对于固态电解质脆性的评估及其与 固态电池断裂失效的关系仍然需要进一步研究和 阐明.

#### 3.2 接触失效

固态电池中各固态组分间的不良的物理接触 问题一直以来是制约其发展的瓶颈之一.除了受到 材料固态颗粒本身刚性接触导致不均匀接触,电极 材料在锂化/脱锂化过程中会发生相转变、晶格的 膨胀/收缩或者结构变化,导致材料在电化学充放 电过程中的体积变化,也会进一步加剧这个问题, 导致固态电池各组分间的接触失效,破坏固态电池 的完整性<sup>[86]</sup>.与液态电池中接触失效相比,除了电 极材料与集流体的接触失效,固态锂电池由于固态 电解质的存在,电极活性物质与固态电解质之间也 存在接触失效问题,这导致电池严重的容量衰减和 较差的循环性能.另外,固态电池的复合电极中通 常会添加固态电解质来改善电极材料和电解质的 接触以及提供快速的锂离子传输通道,因此接触失 效不仅仅会发生在电极和固态电解质片/膜之间, 在电极内部也存在电极颗粒与电解质颗粒的接触 失效<sup>[87]</sup>. Deveaux 等<sup>[88]</sup> 对比了 LiFePO<sub>4</sub>/SEO/Li 和 Li/SEO/Li 电池循环后的形貌, 结果表明 LiFePO<sub>4</sub>/ SEO/Li 电池的失效是由于电极和电解质的分层, 而 Li/SEO/Li 电池的失效是由于锂枝晶的穿透. Bucci 等<sup>[84]</sup> 研究表明活性材料的体积变化超过 7.5% 就会导致电池循环过程中电解质和电极的接 触失效. 而一旦电解质的弹性模量低于 25 GPa, 电解质就可以容纳 LiCoO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub> 和石墨材料 的体积变化.因此,聚合物电解质和硫化物电解质 由于拥有低于 25 GPa 的弹性模量,可以更好地与 拥有体积应变的材料匹配构筑固态电池. Liu 等<sup>[89]</sup> 制备了由 60% LiCoO<sub>2</sub>, 30% Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 10% In<sub>2(1-x)</sub> Sn<sub>2r</sub>O<sub>3</sub>组成的复合正极,并搭配 LLZTO 和锂金属 组装了固态电池. 电池在 0.8 C 下循环 5 次后在活 性材料和电解质界面产生了 200-300 nm 的裂纹, 裂纹沿着电极/电解质界面延伸,并导致元件级的 剥离.因此,循环后界面阻抗从 50 Ω显著增大到 15 kΩ. 此外, 活性物质与电解质接触后化学/电化 学不稳定而形成的新的中间界面层也可能对电池 的接触失效有一定影响. Koerver 等<sup>[85]</sup> 报道了 NCM和Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>组装的固态电池在0.1C首次循 环后就可以观察到颗粒间脱胶现象,如图5所示. XPS结果表明充电期间电解质可以被周围的 NCM 颗粒氧化而发生分解形成中间层. 由于新形 成的氧化物中间层低的柔韧性, NCM 颗粒在收缩 时就容易造成颗粒间的分离. 低离子电导率的氧化 层以及由于脱黏而导致的接触失效会增大固态电 池的内阻,并导致首次充放电循环后放电容量显著 降低. 值得注意的是为了降低无机固态电解质和锂 金属负极的界面阻抗,对于与金属锂化学不兼容或 者接触较差的固态电解质,通常会在界面处引入非 原位或者原位形成的中间层以改善电解质和锂金 属的界面问题. 然而, 中间层的引入必然会改变界 面局部的机械力学性能,经过长时间的电化学循环 后,伴随着较大的电极体积变化以及复杂的电化学 演化, 黏结性较差的中间层也会从电解质或锂金属 负极局部剖离,从而导致固态电池的机械失效.因 此,理想的界面中间层除了需要高的离子电导率、 低的电子电导率外,也需要具有一定的机械稳定 性,从而在电化学循环过程中可以容纳电极的体积 变化引起的应力,维持电解质和锂负极稳定、均匀 的界面接触<sup>[90,91]</sup>. Zhao 等<sup>[92]</sup> 在 LLZTO 和 Li 界面

处引入了三种不同的中间层: Au, Nb 和 Si, 研究 发现尽管 Au 层的引入可以使界面阻抗大幅度降 低, 但是在 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下循环 0.67 h 就 由于 Au 层的剥离而发生了短路. 而 Si 层的引入 可以使电池循环 120 h, 说明合适的中间层可以维 持固态电池在电化学循环过程中界面的稳定接触, 从而防止电池的接触失效.



图 5 NCM811/β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/In 全固态电池首次循环不可逆 容量损失的示意图<sup>[85]</sup>

Fig. 5. Schematic diagram of the irreversible first cycle capacity loss of the NCM811/ $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/In all-solid-state battery<sup>[85]</sup>.

#### 3.3 锂枝晶问题

尽管固态电解质被认为是下一代解决锂金属 电池中锂枝晶问题的最佳解决方案之一,但是,最 近的研究结果表明锂枝晶仍然会在固态锂金属电 池中形成[93,94]. 锂枝晶在固态电解质中的生长分为 两个步骤进行: 成核以及随后在电解质内部的生 长. 锂枝晶的生长的机理受到材料的热力学 (摩尔 体积)、动力学(离子电导率、交换电流密度)、力学 性能 (刚度、界面韧性) 的影响 [95]. 从材料力学的角 度来看, 高剪切模量的电解质可以大大降低树枝状 枝晶尖端的高度. 一般认为, Monroe 和 Newman 提出的剪切模量标准仅适用于聚合物电解质和没 有任何不均匀性或缺陷的固态电解质系统 [96]. Balsara 课题组<sup>[22,97]</sup>的工作也表明,提高电解质的 剪切模量可以提高产生丝状锂的临界电流密度,特 别是在高温下,但并不能完全消除丝状锂的产生. 实际上在固态电解质系统的界面处或沿晶界、孔隙 和其他软部分广泛观察到枝晶,且枝晶造成短路的 临界电流密度都不及非水系液态电解质的水平 [98]. 对于聚合物电解质,由于其相对较低的模量,实际 上不能完全抑制枝晶的生长.此外,大多数聚合物 电解质需要在高温下运行,这同时降低了它们的弹 性刚度,提高了枝晶穿透电解质的趋势.对于无机 固态电解质,受其力学性能影响,实际合成的电解 质中通常有裂纹、晶界以及孔隙的存在,导致锂枝 晶优先在这些位点生长,一旦枝晶长大,它们就会在 锂金属负极和固态电解质之间引起集中的机械应 力、裂纹扩展甚至电解质的降解<sup>[99]</sup>. Ishiguro 等<sup>[100]</sup> 研究结果表明在 AI 掺杂的 LLZO 基固态电池中, 电池的寿命和临界电流密度随着电解质晶界电阻 的增大而增大.

此外,固态电解质和锂金属负极界面的均匀接 触对于电流密度的均匀分布至关重要. 无机固态电 解质由于较差的柔韧性和机械润湿性, 与锂金属接 触后会导致局部界面的不均匀接触. 在电化学循环 过程中,界面还存在一定的动态性,从而导致界面 处应力的不均匀分布、沉积/剥离产物的局部聚集 以及界面处孔隙的增多, 而界面附近产生的孔隙反 过来会进一步加剧枝晶的成核和生长[101]. 除了电 解质本身力学性能和界面性质, 锂金属的屈服强度 也会对锂枝晶的蔓延有重要影响. 固态电池的运行 依赖于固态物质间的紧密接触,在固态电池循环过 程中施加压力可以有效提高电池的临界电流密度, 抑制锂枝晶的生长[102]. 但是, 外加压力与锂的沉积/ 剥离之间的关系需要充分考虑锂金属本身的屈服 强度. Meng 课题组<sup>[103]</sup>的研究结果表明, 锂金属的屈 服强度为 0.8 MPa, 超过这个值金属锂就会发生蠕 变. 如图 6 所示, 在 75 MPa 压力下, NCA/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/ Li电池在循环前就由于锂金属的蠕变发生了短路. 低于 25 MPa 时, 锂金属会部分渗透进电解质孔 隙,在电化学沉积和剥离过程中由于锂枝晶的进一 步生长而发生短路.而在5 MPa 外压下,锂金属固 态电池可以稳定循环 200 次以上.

#### 4 针对机械力学失效的解决策略

#### 4.1 电极的机械稳定性调控

电极材料特别是正极活性物质在锂离子嵌入/ 脱嵌过程中的体积变化是固态电池内部应力的主 要来源,为了抑制内部应力对固态电池组分的破坏 以及接触损失,采用"零应变"或者低应变的电极材 料是一种有效的解决方案.对于高镍正极材料 NCM/NCA,由于较差的结构稳定性,容易在循环 过程中出现微裂纹,这种现象在液态电池体现出也 是电池容量衰减的原因之一<sup>[104]</sup>. NCM/NCA 材料



图 6 堆叠压力对锂金属固态电池短路行为的影响示意图 (a) 在电池制备期间,在对电池施加压力之前,电解质和锂金属之间的接触不良;(b) 在 25 MPa的压力下,锂金属和电解质的物理接触得到改善;(c) 即使随后将压力降低到 5 MPa,也会使锂对称电池的阻抗大幅降低;(d) 在 5 MPa的堆叠压力下进行沉积/剥离测试,未观察到 Li 在电解质颗粒内部蠕变的现象;(e) 在 25 MPa的压力下,Li 在电解质的晶粒之间缓慢蠕变,并且在这些枝晶上产生沉积过程,最终在 48 h 后电池发生短路;(f) 当电池的堆叠压力过高时,Li 会通过蠕变在电解质中形成树枝状枝晶,从而使电池机械短路<sup>[103]</sup>

Fig. 6. Schematic of the effect of the stack pressure on the shorting behavior of Li metal solid-state batteries: (a) During cell fabrication, the contact between the electrolyte and Li metal is poor before pressing the Li metal on the electrolyte pellet; (b) Pressing the Li metal at 25 MPa allows for proper wetting of the electrolyte and (c) induces a large drop in the symmetric cell impedance, even when the pressure is later released to 5 MPa; (d) plating and stripping at a stack pressure of 5 MPa, no creeping of Li inside the SSE pellet is observed; (e) at a stack pressure of 25 MPa, Li slowly creeps between the grains of the SSE and plating occurs on these dendrites, eventually shorting the cell after 48 h; (f) when the stack pressure is too high, Li creeps through the electrolyte and forms dendrites that mechanically short the cell<sup>[103]</sup>.

面对刚性的固态电解质更容易导致微裂纹的出现, 从而恶化电池的机械稳定性. Sun 课题组<sup>[105]</sup>研究 了不同高镍材料循环过程中的体积变化和微裂纹 的形成,证明材料的电化学-机械作用是导致 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 基固态电池首次库伦效率低的主要原因. 如图 7 所示, 正极材料二次多晶体颗粒中的一次小 颗粒由于体积变化的各向异性,不利于抑制微裂纹 的形成.因此,作者合成了全浓度梯度和径向棒状 分布的 NCM 材料, 提高了材料的机械稳定性, 从 而使固态电池的首效从 71.2% 提升到 84.2%. 另 外,单晶 NCM/NCA 材料由于较好的力学性能, 在电极的生产的压实和电化学循环过程中不易变 形、粉化,这在液态电池体系中已经得到验证和应 用<sup>[106]</sup>.因此,单晶的 NCM/NCA 材料由于其优秀 的力学性能作为固态电池的正极材料,可能更有助 于电池机械稳定性的提升. Lee 等<sup>[107]</sup> 证明在 Li<sub>6</sub> PS5Cl 基全固态电池中单晶的 LiNi08Co01Mn01O2 材料比二次颗粒聚集体的常规材料在制备过程的 外压和循环过程中可以更好地维持颗粒的原始形

貌,保证正极的完整性.因此,利用单晶材料组装的固态电池显示出较高的可逆容量 188 mAh/g 以及首次库伦效率 80%,而常规材料只有 168 mAh/g 和 68%.

除了对于活性物质本身力学性能的改善,从电极整体出发,调控电极的结构以及各组分的接触方式也是提高电极机械稳定性的有效手段之一.通过在电极中引入软的固态电解质可以有效地抑制电极中裂纹的产生.Zeng等<sup>[108]</sup>对比了PEG包覆的LiFePO<sub>4</sub>和未包覆的材料在全固态电池中的性能,在1C下循环300次后,未包覆的LiFePO<sub>4</sub>正极观察到了大的裂纹出现,而包覆后的材料由于柔软的PEG包覆层的存在,可以避免刚性正极颗粒之间的直接接触,减小电极中的局部应力,从而抑制裂纹的出现.常用的氧化物锂离子导体例如LiNb-O<sub>3</sub><sup>[109]</sup>,Li<sub>6.375</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.375</sub>Nb<sub>0.625</sub>O<sub>12</sub><sup>[110,111]</sup>,LiBO<sub>2</sub><sup>[112]</sup>,Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[113]</sup>等用于包覆正极材料已经被证明可以有效地抑制电极与固态电解质界面的副反应,提高界面的化学/电化学稳定性,从而构筑高导通且稳定



图 7 全固态电池中 NCA80 和 FCG75 电极的不同微观结构和界面演化示意图 [105]

Fig. 7. Schematic diagram of the different microstructural and interfical evolutions in the NCA80 and FCG75 electrodes in all-solidstate batteries<sup>[105]</sup>.

的界面锂离子传输通道. 但是, 刚性较高的氧化物 包覆对于电极和电解质固/固物理接触的影响仍然 需要进一步系统性的评估. 特别是在固态电池在充 放电循环且经过氧化物包覆有效提高界面化学/电 化学稳定性后,氧化物包覆对化学-机械耦合作用 而导致的机械稳定性变化的影响尚不明确,需要研 究人员进一步深入探讨.此外,调控电极中各组分 的比例以及分布也可以有效抑制电极中局部应力 的聚集. 电极中更均匀的组分分布允许电极内活性 物质和电解质之间更稳定的电化学反应和应力扩 散,从而抑制裂纹的产生. Ito 等[114] 制备了 LGPS 包覆的 LiCoO<sub>2</sub> 材料, 经过热处理将制备的复合正 极压在 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 电解质上,并于 In 负极组成固态 电池.研究表明,与未热压的正极相比,热压后的 复合正极中的孔隙率降低一倍,这是因为热处理可 以降低 LGPS 的结晶度并提高其变形能力. 经过 10次充放电循环后,未热处理的固态电池由于活 性物质的破裂,导致 20% 的容量损失,而热处理后 的电极中几乎没有大的裂纹,固态电池表现出优异 的循环稳定性. Koever 等<sup>[115]</sup> 巧妙地利用 LiCoO<sub>2</sub> 和 NCM 材料在嵌锂过程中不同的体积变化规律, 通过混合 LiCoO<sub>2</sub>和 NCM 材料作为活性物质,可 以将材料的体积变化控制到最小,这种平衡的电极 组分设计可以有效抑制固态电池中的各组分的分 层现象, 防止接触失效. Sakuda 等<sup>[116]</sup> 证明在 NCM/ Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>复合正极中,小粒径的活性物质有利于 电极中各组分的均匀分布,减少电极的孔隙率.因 此,作者认为较小粒径的活性物质对于复合正极中 应力的均匀分布有重要的促进作用. 但是, 最近 Si 等[117] 通过理论计算表明复合正极中活性物质 和电解质的较大的粒径比有利于提高活性物质的 利用率和负载量. 作者证明通过使用大粒径活性物 质 (≈12 µm) 和小粒径的固态电解质 (≈1.5 µm) 有可能制备液态电池负载水平级 (≈50 vol%)的 固态电池.因此,通过调控复合电极中各组分粒径 大小、分布以及结构来提升电极的机械稳定性的同 时还需要考虑这些因素对于电极负载量以及电导 率的影响,相关研究仍然需要进一步进行.体型氧 化物全固态电池为了解决正极和刚性固态电解质 界面问题以及提高正极的负载量,类似硫化物基固 态电池的冷压过程不再适用,通常采用正极和电解 质的高温共烧结策略. 但是, 共烧结过程不仅容易 造成正极和电解质之间元素的扩散,加剧界面副反 应.同时,高温过程(通常超过900℃)导致电极、 电解质中空隙增大,颗粒团聚加剧、分布不均匀, 而严重影响电池的机械稳定性[56].因此,共烧结过 程中引入烧结助溶剂 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub><sup>[118]</sup>、调控烧结气氛<sup>[119]</sup> 可以有效降低共烧结的温度,提高体型固态电池的 致密度,抑制界面副反应. Han 等<sup>[120]</sup>创新性地在 烧结过程中引入了  $Li_{2,3}C_{0,7+x}B_{0,3-x}O_3$  烧结添加剂.

一方面 Li<sub>2.3</sub>C<sub>0.7+x</sub>B<sub>0.3-x</sub>O<sub>3</sub> 可以与 LCO 和 LLZO 表面的 Li<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub> 包覆层在共烧结过程中原位反应, 生成 Li<sub>2.3</sub>C<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 固态电解质,强化界面的锂离 子扩散过程.另一方面,Li<sub>2.3</sub>C<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 的"润湿"作 用可以有效改善固/固物理接触,减少复合正极中 的空隙、提高致密度和负载量,从而提高体型固态 电池的机械稳定性.受制于共烧结高温过程的弊 端,最近提出的冷烧结技术对于低温下制备高性能 的氧化物全固态电池有很大的潜力.但是,冷烧结 技术应用于多相的电解质/电极系统的基础理论研 究需要进一步加强<sup>[121,122]</sup>.

#### 4.2 电解质的机械稳定性调控

从提高固态电池机械稳定性的角度来看,固态 电解质需要一定的刚性来抑制锂枝晶的生长,同时 需要一定的柔韧性以保证固态组分的紧密接触. 聚 合物电解质柔韧性较好,但是低的模量不足以很好 地抑制锂枝晶的生长. 而高模量的无机固态电解质 不能充分容纳电极材料循环过程中的体积变化,更 导致固态电池的接触失效.因此,同时结合了两种 类型电解质优秀力学性能的有机/无机复合固态电 解质被广泛地研究来平衡固态电解质的机械力学 性能.复合固态电解质相比聚合物电解质不仅提高 了离子电导率,同时也提高了电解质的模量,可以 有效防止锂枝晶穿透电解质引起的失效.相比无机 固态电解质,复合固态电解质的柔韧性更好,使其 机械加工性能提升、不易脆断,同时在匹配电极时 可以保证电极和电解质界面的均匀紧密接触,缓解 电极体积变化引起的应力[123]. Wang 等[124] 设计了 一种 3D 框架的复合电解质,由 PEO 和 3D 的 LLTO 骨架组成. 与纯的聚合物电解质相比, 复合电解质 显示出提升的杨氏模量 (0.98 GPa). 另外, Pervez 等[125] 报道指出将 LLZO 颗粒复合到 PEO 聚合物 电解质中可以显著提高聚合物电解质的韧性. 当复 合电解质内部产生裂纹时,聚合物与氧化物的界面 会进一步阻碍裂纹的扩展. Huo 等 [126] 比较了 Si/SPE/Li和Si/LLZTO/Li电池循环后的形貌, 发现在首次充放电循环后 Si 电极层与 LLZTO 电 解质层发生了弯曲和分层, 然而 Si/SPE 界面没有 明显的分层现象, 表明 SPE 可以有效缓解 Si 体积 变化产生的界面应力,从而维持电池结构的完整 性. Liu 等<sup>[127]</sup>研究表明在 PEO 基的电解质中添 加 10 wt% 酸化的 SiO2 可以使固态电池中枝晶的 形成和短路时间增加一倍. 然而, 复合电解质的离 子电导率很少可以超过 10<sup>-4</sup> S/cm,除非加入高含量的增塑剂,而增塑剂的加入必然会恶化电解质的力学性能.此外,复合电解质较低的离子迁移数也是制约其发展的瓶颈.因此,复合电解质离子电导率、迁移数以及力学性能互相依赖制约的关系,导致很难设计同时最大化三者要求的复合电解质<sup>[10]</sup>.同时具备高电化学稳定性和机械稳定性的复合电解质固态电池仍需要进行进一步系统性的研究.

另一种提高固态电解质机械稳定性的方法是 构筑多层的固态电解质. 对于多层电解质, 一般中 间层是较高模量的无机固态电解质或者复合电解 质以抑制枝晶的生长,外部层通常为低模量高韧性 的电解质,例如聚合物电解质,以维持电解质和电 极之间的紧密接触、减少界面阻抗. 多层固态电解 质可以有效的维持固态电池的机械稳定性,保证锂 离子在正负极间的顺畅传输,另外其层状结构有利 于在工业上实现大规模的生产应用<sup>[128]</sup>. Goodenough 团队[129] 首先提出了聚合物/陶瓷/聚合物"三明治" 结构的多层固态电解质概念,一方面,陶瓷层的引 入可以锁住聚合物电解质中锂盐的阴离子,提高离 子迁移数;另一方面,聚合物层可以润湿电解质和 电极界面,保证 Li 负极和电解质界面处电流的均 匀分布,因此抑制锂枝晶在界面的成核和生长. LiFePO<sub>4</sub>/Li 电池循环 100 次后显示出 130 mAh/g 的放电比容量, 库伦效率为 99.7%—100%. Huo 等<sup>[130]</sup> 提出了一种多层的复合电解质体系,中间层为 "polymer-in-ceramic"复合电解质 (PIC-5 µm), LLZTO 含量为 80 vol%, 粒径为 5 µm, 两边层为 "ceramic-in-polymer"复合电解质 (CIP-200 nm), LLZTO 含量为 20 vol%, 粒径为 200 nm. 复合电 解质中不同的陶瓷含量以及粒径导致其不同的力 学性能,高含量大粒径的陶瓷有利于提高复合电解 质的机械模量,从而抑制枝晶的生长.而低含量小 粒径的陶瓷有利于提高电解质与电极界面的润湿 性,减少界面阻抗,如图8所示.此外,由于多层电 解质中聚合物不耐高压的特性, 当电解质与高电压 正极 LiCoO<sub>2</sub>、NCM、富锂材料匹配时,与正极侧 接触的聚合物可能会被氧化分解,非对称的多层电 解质被用于解决高电压正极材料对多层电解质的 限制作用. Guo 等<sup>[131]</sup>设计了一种 PAN/LAGP/ PEGDA 非对称多层电解质, PAN 由于其较高的 电化学氧化电位用于改善电解质与 LiNi<sub>06</sub>Mn<sub>02</sub> Co0.2O2 正极的物理接触, 防止接触失效, 组装的固 态电池显示出良好的机械稳定性.



图 8 PIC-5 μm, CIP-200 nm 和多层"三明治"型复合固态电解质的示意图<sup>[130]</sup> Fig. 8. The schematic illustration of the PIC-5 μm, CIP-200 nm, and hierarchical sandwich-type composite electrolytes<sup>[130]</sup>.

除了通过有机/无机电解质复合或者分层的设 计来平衡固态电池的机械稳定性,通过直接调控固 态电解质本身的相成分、晶粒尺寸、孔隙率等方式 改善其力学性能也是一种有效的防止固态电池机 械力学失效的策略. 无机固态电解质裂纹的形成和 扩散行为与晶粒尺寸有重要的联系, Jackman 等<sup>[31]</sup> 证明由于 LATP 电解质合成热处理过程中残余应 力导致的裂纹可以通过减小晶粒尺寸得到控制,较 小的 LATP 晶粒可以有效减少裂纹的数量, 如果 LATP 晶粒尺寸小于 1.6 µm,则 LATP 在循环过 程中完全没有裂纹产生. 较小的晶粒意味着更多更 曲折的晶界,裂纹在晶界处的偏转会消耗更多的能 量,从而导致更高的强度或韧性.采用高刚性的聚 合物电解质也可以对锂枝晶产生一定的抑制作用, Stone 等[132] 报道通过使用由聚苯乙烯和聚 (环氧 乙烷)(PSb-PEO) 组成的共聚物电解质有较高的刚 性,可以有效抑制锂枝晶的形成.在无机固态电解 质中引入添加剂也可以抑制锂枝晶的生长.由于无 机电解质合成过程中需要热处理过程,因此难以避 免地电解质内部会产生孔隙、缺陷,从而影响材料 的力学性能. Xu 等<sup>[133]</sup> 通过在 LLZT 电解质中添 加Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>可以有效减少电解质的缺陷和阻抗, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>在循环过程中可以分解成离子电导的 Li<sub>3</sub>P, 从而可以填充 LLZT 热处理过程中形成的孔 洞,减小电解质的孔隙率.因此,添加Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>后, LLZTO 电解质可以有效抑制锂枝晶的生长,相应 的固态电池的寿命延长了一倍. 最近的研究通过可 视化技术确定了交联聚合物电解质的孔尺寸对枝 晶生长的重要性,证明在临界孔径以下,即使施加 高的电流密度,锂枝晶的生长仍然可以得到抑制, 通过将锂金属沉积限制在小长度范围内,可以实现 均匀沉积.因此,与之前对固态电解质抑制锂枝晶 需要高的模量 (> 6 × 10<sup>9</sup> Pa)不同,纳米尺寸的 固态电解质在较低的模量 (~10<sup>5</sup> Pa)下也可以达 到相当的抑制效果,这将启发研究人员进一步考虑 材料纳米化衍生的力学性能对锂枝晶的抑制作用<sup>[134]</sup>.

#### 5 总结和展望

本文从稳定固态电池机械稳定性的角度出发, 阐述了固态电池中各组分的力学性能对固态电池 机械稳定性的影响,并分析了影响材料力学性能的 因素. 由于外部压力以及电极材料的体积变化导致 固态电池内部产生应力,受制于材料的力学特性, 电池内部的应力可能会导致固态电池内部发生裂 纹、断裂、粉化、接触损失以及锂枝晶生长等一系 列机械力学相关的失效问题,从而导致固态电池电 化学性能和安全性能的恶化. 针对这些机械力学失 效问题,总结了近年来的一些提高固态电池机械稳 定性的策略. 尽管与固态电池机械力学相关的失效 问题近年来已经引起了研究人员的注意,并取得了 一些突破性的成果,但是为了真正实现高能量密 度、高安全性固态电池的产业化应用,固态电池的 机械稳定性仍然面临着严峻的挑战,需要进一步系 统性的深入研究.

1) 先进电极材料的开发. 锂离子插入型正极 在电化学循环过程中的体积变化是固态电池内部 应力的主要来源, 在固态电解质的刚性环境以及复 合正极特殊的成分结构下, 固态电池相比液态电池 对应力的反应更加敏感, 更容易出现机械力学失效 问题. 因此, 在满足电池高能量密度的条件下, 对 于电极材料的膨胀和收缩率需要进一步优化. 一方 面,通过电极材料结构调整,比如元素掺杂、晶粒 分布以及粒径控制等,对电极机械稳定性的影响以 及其在固态电池中的构效关系需要进一研究.另一 方面,黏结剂作为稳定电极机械稳定性的重要组成 成分,固态电池复合正极中黏结剂的筛选原则、黏 结机理以及力学性能等方面的研究比较薄弱,需要 进一步探索.此外,开发新型的高性能、"零应变" 的电极材料可能是未来彻底解决固态电池电极机 械稳定性的途经.

2) 固态电池机械性能评估. 尽管综上所述材 料的力学性能对固态电池的机械稳定性有重要的 影响,导致不同程度的机械力学失效,但是对于固 态电池机械性能的评估仍然比较缺乏. 材料的力学 性能,例如塑性、断裂韧性、界面强度等,在涉及到 无机材料和有机材料时相差很大. 然而,这些力学 性能并没有明确的标准以指导研究人员设计高机 械稳定性的固态电池. 因此, 材料的力学性能对固 态电池机械稳定性的影响需要系统全面的研究, 从 而总结出不同电池结构、电解质体系以及电极组成 下设计高机械稳定性固态电池对材料力学特性的 标准要求.

3) 机械力学失效的分析. 固态电池中机械力 学失效主要发生在电池的电化学充放电过程中, 因 此, 对于电池循环过程中电池内部应力的变化以及 失效过程的演化需要进一步研究. 对循环后电池进 行非原位测试只能提供电池机械力学失效后的最 终状态, 相关的原位表征测试手段 (例如原位 SEM、原位 CT等)可以为固态电池机械力学相关 的动态变化提供更多信息. 此外, 设计固态电池机 械力学相关的理论模型对于电池的失效分析也至 关重要. 动态的、多因素的理论建模与实验测量相 结合, 可以更加准确的预测固态电池中的机械力学 失效行为.

4) 力学性能和电化学性能的关系. 固态电池 中电化学性能的恶化受到材料的化学/电化学稳定 性和机械稳定性等多方面影响, 而在优化材料的力 学性能时有时会对材料的其他物理性能例如电导 率等造成负面影响, 从而使材料的力学性能与电池 电化学性能之间关系更加复杂. 目前, 两者的关系 只有定性的认识, 缺乏定量的研究. 因此, 一方面, 在优化材料的力学性能时, 材料各物理性能 (电导 率、力学性能) 之间以及各力学性能 (刚性、韧性 等) 之间均需要平衡设计, 保证材料的各项物理性 能指标最优.另一方面,材料的力学性能和固态电 池电化学性能之间的定量关系需要进一步研究,这 对于固态电池性能的准确评估和预测有深远意义.

固态电池是未来锂离子电池实现高能量密度 和高安全性的有效途经.本文从材料的力学性能角 度出发,分析了固态电池中机械力学相关的失效问 题以及解决策略,为研究人员理解固态电池中的机 械力学失效问题以及设计高机械稳定性的固态电 池提供了帮助.同时呼吁各领域的研究人员协同工 作,针对固态电池中的力学问题、电化学问题、电 芯工艺设计以及产业化应用等方面共同努力,相信 不久的将来可以实现高容量、长寿命、更安全的固 态锂电池商业化应用.

#### 参考文献

- Ding Y, Cano Z P, Yu A, Lu J, Chen Z 2019 Electrochem. Energy Rev. 2 1
- [3] Li W, Erickson E M, Manthiram A 2020 Nat. Energy 5 26
- [4] Tarascon J M, Armand M 2001 Nature 414 359
- [5] Deng J, Bae C, Denlinger A, Miller T 2020 Joule 4 511
- [6] Li H 2019 Joule 3 911
- [7] Wu F, Maier J, Yu Y 2020 Chem. Soc. Rev. 49 1569
- [8] Manthiram A, Yu X, Wang S 2017 Nat. Rev. Mater. 2 16103
- [9] Lopez J, Mackanic D G, Cui Y, Bao Z 2019 Nat. Rev. Mater. 4 312
- [10] Boaretto N, Meabe L, Martinez Ibañez M, Armand M, Zhang H 2020 J. Electrochem. Soc. 167 070524
- [11] Zhao N, Khokhar W, Bi Z, Shi C, Guo X, Fan L Z, Nan C W 2019 *Joule* **3** 1190
- [12] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, Chang H H, Pour N, Lux S F, Paschos O, Maglia F, Lupart S, Lamp P, Giordano L, Shao Horn Y 2016 *Chem. Rev.* **116** 140
- [13] Zhang Q, Cao D, Ma Y, Natan A, Aurora P, Zhu H 2019 Adv. Mater. 31 1901131
- [14] Hu Y S 2016 Nat. Energy 1 16042
- [15] Lu Y, Li L, Zhang Q, Niu Z, Chen J 2018 Joule 2 1747
- [16] Cao Y, Li M, Lu J, Liu J, Amine K 2019 Nat. Nanotechnol. 14 200
- [17] Du M, Liao K, Lu Q, Shao Z 2019 Energy Environ. Sci. 12 1780
- [18] Zhao Q, Stalin S, Zhao C Z, Archer L A 2020 Nat. Rev. Mater. 5 229
- [19] He Y, Lu C, Liu S, Zheng W, Luo J 2019 Adv. Energy Mater. 9 1901810
- [20] Chen H, Ling M, Hencz L, Ling H Y, Li G, Lin Z, Liu G, Zhang S 2018 Chem. Rev. 118 8936
- [21] Zhang F, Huang Q A, Tang Z, Li A, Shao Q, Zhang L, Li X, Zhang J 2020 Nano Energy 70 104545
- [22] Stone G M, Mullin S A, Teran A A, Hallinan D T, Minor A M, Hexemer A, Balsara N P 2012 J. Electrochem. Soc. 159 222
- [23] Monroe C, Newman J 2005 J. Electrochem. Soc. 152 396
- [24] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 Nat. Mater. 18 1278

- [25] Schnell J, Günther T, Knoche T, Vieider C, Köhler L, Just A, Keller M, Passerini S, Reinhart G 2018 J. Power Sources 382 160
- [26] Liang J, Luo J, Sun Q, Yang X, Li R, Sun X 2019 Energy Storage Mater. 21 308
- [27] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 Nat. Energy 1 16030
- [28] Judez X, Eshetu G G, Li C, Rodriguez Martinez L M, Zhang H, Armand M 2018 Joule 2 2208
- [29] Cho Y H, Wolfenstine J, Rangasamy E, Kim H, Choe H, Sakamoto J 2012 J. Mater. Sci. 47 5970
- [30] Kim Y, Jo H, Allen J L, Choe H, Wolfenstine J, Sakamoto J 2016 J. Am. Ceram. Soc. 99 1367
- [31] Jackman S D, Cutler R A 2012 J. Power Sources 218 65
- [32] Yu S, Schmidt R D, Garcia Mendez R, Herbert E, Dudney N J, Wolfenstine J B, Sakamoto J, Siegel D J 2016 Chem. Mater. 28 197
- [33] McGrogan F P, Swamy T, Bishop S R, Eggleton E, Porz L, Chen X, Chiang Y M, Van Vliet K J 2017 Adv. Energy Mater. 7 1602011
- [34] Deng Z, Wang Z, Chu I H, Luo J, Ong S P 2015 J. Electrochem. Soc. 163 A67
- [35] Xie J, Duan R G, Han Y, Kerr J B 2004 Solid State Ionics 175 755
- [36] Ji J, Li B, Zhong W H 2010 J. Phys. Chem. B 114 13637
- [37] Chen Yang Y W, Chen H C, Lin F J, Chen C C 2002 Solid State Ionics 150 327
- [38] Chung N K, Kwon Y D, Kim D 2003 J. Power Sources 124 148
- [39] Mukhopadhyay A, Sheldon B W 2014 Prog. Mater Sci. 63 58
- [40] Xu R C, Xia X H, Li S H, Zhang S Z, Wang X L, Tu J P 2017 J. Mater. Chem. A 5 6310
- [41] Qi Y, Guo H, Hector L G, Timmons A 2010 J. Electrochem. Soc. 157 A558
- [42] Beaulieu L Y, Eberman K W, Turner R L, Krause L J, Dahn J R 2001 Electrochem. Solid-State Lett. 4 A137
- [43] Zhang W, Schröder D, Arlt T, Manke I, Koerver R, Pinedo R, Weber D A, Sann J, Zeier W G, Janek J 2017 J. Mater. Chem. A 5 9929
- [44] Kim J, Lee H, Cha H, Yoon M, Park M, Cho J 2018 Adv. Energy Mater. 8 1702028
- [45] Zhang W, Richter F H, Culver S P, Leichtweiss T, Lozano J G, Dietrich C, Bruce P G, Zeier W G, Janek J 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 22226
- [46] Park K H, Bai Q, Kim D H, Oh D Y, Zhu Y, Mo Y, Jung Y S 2018 Adv. Energy Mater. 8 1800035
- [47] Reimers J, Dahn J 1992 J. Electrochem. Soc. 139 2091
- [48] Su L, Jing Y, Zhou Z 2011 Nanoscale 3 3967
- [49] Yin S C, Rho Y H, Swainson I, Nazar L F 2006 Chem. Mater. 18 1901
- [50] Padhi A K 1997 J. Electrochem. Soc. 144 1188
- [51] Han F, Yue J, Fan X, Gao T, Luo C, Ma Z, Suo L, Wang C 2016 Nano Lett. 16 4521
- [52] Ohzuku T 1995 J. Electrochem. Soc. 142 1431
- [53] Nonemacher J F, Hüter C, Zheng H, Malzbender J, Krüger M, Spatschek R, Finsterbusch M 2018 Solid State Ionics 321 126
- [54] Sharafi A, Haslam C G, Kerns R D, Wolfenstine J, Sakamoto J 2017 J. Mater. Chem. A 5 21491
- [55] Li Y, Chen X, Dolocan A, Cui Z, Xin S, Xue L, Xu H, Park K, Goodenough J B 2018 J. Am. Chem. Soc. 140 6448
- [56] Dai J, Yang C, Wang C, Pastel G, Hu L 2018 Adv. Mater.

**30** 1802068

- [57] Sun H H, Ryu H H, Kim U H, Weeks J A, Heller A, Sun Y K, Mullins C B 2020 ACS Energy Lett. 5 1136
- [58] Park K J, Hwang J Y, Ryu H H, Maglia F, Kim S J, Lamp P, Yoon C S, Sun Y K 2019 ACS Energy Lett. 4 1394
- [59] Zhou H, Xin F, Pei B, Whittingham M S 2019 ACS Energy Lett. 4 1902
- [60] Park K J, Jung H G, Kuo L Y, Kaghazchi P, Yoon C S, Sun Y K 2018 Adv. Energy Mater. 8 1801202
- [61] Ryu H H, Park K J, Yoon D R, Aishova A, Yoon C S, Sun Y K 2019 Adv. Energy Mater. 9 1902698
- [62] Kim H, Lee E J, Sun Y K 2014 Mater. Today 17 285
- [63] Smith S, Thompson T, Sakamoto J, Allen J L, Baker D R, Wolfenstine J 2017 Solid State Ionics 300 38
- [64] Dixit M B, Zaman W, Bootwala Y, Zheng Y, Hatzell M C, Hatzell K B 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 45087
- [65] Troy S, Schreiber A, Reppert T, Gehrke H G, Finsterbusch M, Uhlenbruck S, Stenzel P 2016 Appl. Energy 169 757
- [66] Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M 2013 Sci. Rep. 3 2261
- [67] Kato A, Yamamoto M, Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M 2018 ACS Appl. Energy Mater. 1 1002
- [68] Aidoud D, Etiemble A, Guy Bouyssou D, Maire E, Le Bideau J, Guyomard D, Lestriez B 2016 J. Power Sources 330 92
- [69] Weston J E, Steele B C H 1982 Solid State Ionics 7 75
- [70] Arya A, Sharma A L 2020 J. Mater. Sci. 55 6242
- [71] Jiang G, Maeda S, Yang H, Saito Y, Tanase S, Sakai T 2005 J. Power Sources 141 143
- [72] Lee W, Lyon C K, Seo J H, Lopez-Hallman R, Leng Y, Wang C Y, Hickner M A, Randall C A, Gomez E D 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1807872
- [73] Li S, Zhang S Q, Shen L, Liu Q, Ma J B, Lv W, He Y B, Yang Q H 2020 Adv. Sci. 7 1903088
- [74] Hu X, Yan G, Cheng X, Malzbender J, Qiang W, Huang B 2019 J. Am. Ceram. Soc. 102 1953
- [75] Hu X, Cheng X, Qin S, Yan G, Malzbender J, Qiang W, Huang B 2018 Ceram. Int. 44 1902
- [76] Ishidzu K, Oka Y, Nakamura T 2016 Solid State Ionics 288 176
- [77] Kalluri S, Yoon M, Jo M, Park S, Myeong S, Kim J, Dou S X, Guo Z, Cho J 2017 Adv. Energy Mater. 7 1601507
- [78] Xu X, Huo H, Jian J, Wang L, Zhu H, Xu S, He X, Yin G, Du C, Sun X 2019 Adv. Energy Mater. 9 1803963
- [79] Zhang C, Xu S, Han B, Lin G, Huang Q, Ivey D G, Yang C, Wang P, Wei W 2019 J. Power Sources 431 40
- [80] Wu B, Wang S, Evans Iv W J, Deng D Z, Yang J, Xiao J 2016 J. Mater. Chem. A 4 15266
- [81] Li H, Liu A, Zhang N, Wang Y, Yin S, Wu H, Dahn J R 2019 Chem. Mater. 31 7574
- [82] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, Wei F, Zhang J G, Zhang Q 2016 Adv. Sci. 3 1500213
- [83] Waetzig K, Rost A, Langklotz U, Matthey B, Schilm J 2016 J. Eur. Ceram. Soc. 36 1995
- [84] Bucci G, Swamy T, Chiang Y M, Carter W C 2017 J. Mater. Chem. A 5 19422
- [85] Koerver R, Aygün I, Leichtweiß T, Dietrich C, Zhang W, Binder J O, Hartmann P, Zeier W G, Janek J 2017 Chem. Mater. 29 5574
- [86] Xiao Y, Wang Y, Bo S H, Kim J C, Miara L J, Ceder G 2019 Nat. Rev. Mater. 5 105
- [87] Kuang Y, Chen C, Kirsch D, Hu L 2019 Adv. Energy Mater.
   9 1901457
- [88] Devaux D, Harry K J, Parkinson D Y, Yuan R, Hallinan D

T, MacDowell A A, Balsara N P 2015 J. Electrochem. Soc. **162** A1301

- [89] Liu T, Zhang Y, Chen R, Zhao S X, Lin Y, Nan C W, Shen Y 2017 Electrochem. Commun. 79 1
- [90] Huang W, Zhao N, Bi Z, Shi C, Guo X, Fan L, Nan C 2020 Mater. Today Nano 10 100075
- [91] Dixit M B, Zaman W, Hortance N, Vujic S, Harkey B, Shen F, Tsai W Y, De Andrade V, Chen X C, Balke N, Hatzell K B 2020 Joule 4 207
- [92] Zhao N, Fang R, He M H, Chen C, Li Y Q, Bi Z J, Guo X X 2018 Rare Met. 37 473
- [93] Sakamoto J 2019 Nat. Energy 4 827
- [94] Kim S H, Kim K, Choi H, Im D, Heo S, Choi H S 2019 J. Mater. Chem. A 7 13650
- [95] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, Zhang Q 2017 Chem. Rev. 117 10403
- [96] Xia S, Wu X, Zhang Z, Cui Y, Liu W 2019 Chem. 5 753
- [97] Khurana R, Schaefer J L, Archer L A, Coates G W 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 7395
- [98] Hatzell K B, Chen X C, Cobb C L, Dasgupta N P, Dixit M B, Marbella L E, McDowell M T, Mukherjee P P, Verma A, Viswanathan V, Westover A S, Zeier W G 2020 ACS Energy Lett. 5 922
- [99] Liu H, Cheng X B, Huang J Q, Yuan H, Lu Y, Yan C, Zhu G L, Xu R, Zhao C Z, Hou L P, He C, Kaskel S, Zhang Q 2020 ACS Energy Lett. 5 833
- [100] Ishiguro K, Nemori H, Sunahiro S, Nakata Y, Sudo R, Matsui M, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N 2014 J. Electrochem. Soc. 161 A668
- [101] Zhang X, Wang A, Liu X, Luo J 2019 Acc. Chem. Res. 52 3223
- [102] Kasemchainan J, Zekoll S, Spencer Jolly D, Ning Z, Hartley G O, Marrow J, Bruce P G 2019 Nat. Mater. 18 1105
- [103] Doux J M, Nguyen H, Tan D H S, Banerjee A, Wang X, Wu E A, Jo C, Yang H, Meng Y S 2019 Adv. Energy Mater. 10 1903253
- [104] Yan P, Zheng J, Liu J, Wang B, Cheng X, Zhang Y, Sun X, Wang C, Zhang J G 2018 Nat. Energy 3 600
- [105] Jung S H, Kim U H, Kim J H, Jun S, Yoon C S, Jung Y S, Sun Y K 2019 Adv. Energy Mater. 10 1903360
- [106] Liu Y, Harlow J, Dahn J 2020 J. Electrochem. Soc. 167 020512
- [107] Lee H, Oh P, Kim J, Cha H, Chae S, Lee S, Cho J 2019 Adv. Mater. 31 1900376
- [108] Zeng H, Ji X, Tsai F, Zhang Q, Jiang T, Li R K Y, Shi H, Luan S, Shi D 2018 *Solid State Ionics* **320** 92
- [109] Ohta N, Takada K, Sakaguchi I, Zhang L, Ma R, Fukuda K, Osada M, Sasaki T 2007 *Electrochem. Commun.* 9 1486
- [110] Bi Z, Zhao N, Ma L, Fu Z, Xu F, Wang C, Guo X 2020 *Chem. Eng. J.* 387 124089
- [111] Bi Z, Zhao N, Ma L, Shi C, Fu Z, Xu F, Guo X 2020 J.

Mater. Chem. A 8 4252

- [112] Zhang X D, Shi J L, Liang J Y, Wang L P, Yin Y X, Jiang K C, Guo Y G 2019 J. Power Sources 426 242
- [113] Yubuchi S, Ito Y, Matsuyama T, Hayashi A, Tatsumisago M 2016 Solid State Ionics 285 79
- [114] Ito Y, Otoyama M, Hayashi A, Ohtomo T, Tatsumisago M 2017 J. Power Sources 360 328
- [115] Koerver R, Zhang W, de Biasi L, Schweidler S, Kondrakov A O, Kolling S, Brezesinski T, Hartmann P, Zeier W G, Janek J 2018 *Energy Environ. Sci.* 11 2142
- [116] Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M 2013 Scientific Reports 3 2261
- [117] Shi T, Tu Q, Tian Y, Xiao Y, Miara L J, Kononova O, Ceder G 2019 Adv. Energy Mater. 10 1902881
- [118] Park K, Yu B C, Jung J W, Li Y, Zhou W, Gao H, Son S, Goodenough J B 2016 Chem. Mater. 28 8051
- [119] Li Y, Wang Z, Li C, Cao Y, Guo X 2014 J. Power Sources 248 642
- [120] Han F, Yue J, Chen C, Zhao N, Fan X, Ma Z, Gao T, Wang F, Guo X, Wang C 2018 Joule 2 497
- [121] Liu Y, Sun Q, Wang D, Adair K, Liang J, Sun X 2018 J. Power Sources 393 193
- [122] Guo J, Berbano S S, Guo H, Baker A L, Lanagan M T, Randall C A 2016 Adv. Funct. Mater. 26 7115
- [123] Sun C, Liu J, Gong Y, Wilkinson D P, Zhang J 2017 Nano Energy 33 363
- [124] Wang X, Zhang Y, Zhang X, Liu T, Lin Y H, Li L, Shen Y, Nan C W 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 24791
- [125] Pervez S A, Ganjeh Anzabi P, Farooq U, Trifkovic M, Roberts E P L, Thangadurai V 2019 Adv. Mater. Interfaces 6 1900186
- [126] Huo H, Sun J, chen C, Meng X, He M, Zhao N, Guo X 2018 *J. Power Sources* 383 150
- [127] Liu S, Imanishi N, Zhang T, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Yang J 2010 J. Power Sources 195 6847
- [128] Gai J, Ma F, Zhang Z, Sun D, Jin Y, Guo Y, Kim W 2019 ACS Sustainable Chem. Eng. 7 15896
- [129] Zhou W, Wang S, Li Y, Xin S, Manthiram A, Goodenough J B 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 9385
- [130] Huo H, Chen Y, Luo J, Yang X, Guo X, Sun X 2019 Adv. Energy Mater. 9 1804004
- [131] Duan H, Fan M, Chen W P, Li J Y, Wang P F, Wang W P, Shi J L, Yin Y X, Wan L J, Guo Y G 2019 Adv. Mater. 31 1807789
- [132] Stone G M, Mullin S A, Teran A A, Hallinan D T, Minor A M, Hexemer A, Balsara N P 2012 J. Electrochem. Soc. 159 A222
- [133] Xu B, Li W, Duan H, Wang H, Guo Y, Li H, Liu H 2017 J. Power Sources 354 68
- [134] Choudhury S, Vu D, Warren A, Tikekar M D, Tu Z, Archer L A 2018 Proc. Natl. Acad. Sci. 115 6620

#### SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

### Mechanical failures in solid-state lithium batteries and their solution

#### Liang Yu-Hao Fan Li-Zhen<sup>†</sup>

(Institute of Advanced Materials and Technology, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China) (Received 12 May 2020; revised manuscript received 31 August 2020)

#### Abstract

The mechanical properties of electrode materials and solid-state electrolytes in solid-state batteries (SSBs) have an important influence on the mechanical stabilities of SSBs. Mechanical failures in SSBs on different scales and in different components will occur once the stress inside SSBs exceeds the materials' strengths, which seriously deteriorates the electrochemical performances of SSBs. From the perspective of stabilizing the mechanical stabilities of SSBs, in this review we describe the influences of the mechanical properties of each component in SSBs on the mechanical stabilities of SSBs, and we analyze the factors that affect the mechanical properties of materials' or solid-state electrolytes' fractures, electrode-electrolyte contact losses, and short-circuits due to lithium dendrites. Finally, we summarize some common strategies to mitigate the mechanical failures in SSBs, and their strategies discussed in this review will help researchers build SSBs with higher energy density, longer life and higher safety.

Keywords: solid-state lithium battery, mechanical property, mechanical failure, mechanical stabilityPACS: 62.20.-x, 62.20.M-, 82.47.Aa, 88.05.HjDOI: 10.7498/aps.69.20200713

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: fanlizhen@ustb.edu.cn





Institute of Physics, CAS

#### 相场模型及其在电化学储能材料中的应用

张更 王巧 沙立婷 李亚捷 王达 施思齐

Phase-field model and its application in electrochemical energy storage materials Zhang Geng Wang Qiao Sha Li-Ting Li Ya-Jie Wang Da Shi Si-Qi 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 226401 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201411 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201411 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

集流体塑性变形对锂离子电池双层电极中锂扩散和应力的影响

Effects of plastic deformation in current collector on lithium diffusion and stress in bilayer lithium-ion battery electrode 物理学报. 2018, 67(14): 140201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180148

液态三元Fe-Cr-Ni合金中快速枝晶生长与溶质分布规律 Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys 物理学报. 2018, 67(14): 146101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180062

包含液相扩散方程简化的锂离子电池电化学模型 Electrochemical model of lithium ion battery with simplified liquid phase diffusion equation

物理学报. 2019, 68(9): 098801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190159

深过冷条件下Co7Mo6金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究 Dendrite growth and Vickers microhardness of Co7Mo6 intermetallic compound under large undercooling condition 物理学报. 2018, 67(4): 046402 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172156

基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模及其简化方法

Multi-scale modeling and its simplification method of Li-ion battery based on electrochemical model 物理学报. 2017, 66(23): 238801 https://doi.org/10.7498/aps.66.238801

基于Jiles-Atherton理论的铁磁材料塑性变形磁化模型修正

Modeling plastic deformation effect on the hysteresis loops of ferromagnetic materials based on modified Jiles-Atherton model 物理学报. 2017, 66(10): 107501 https://doi.org/10.7498/aps.66.107501

#### 专题: 固态电池中的物理问题

## 相场模型及其在电化学储能材料中的应用\*

张更<sup>1</sup>) 王巧<sup>2</sup>) 沙立婷<sup>3</sup>) 李亚捷<sup>3)†</sup> 王达<sup>3</sup>) 施思齐<sup>2)3)</sup>

1) (阿卜杜拉国王科技大学物理科学与工程系,图瓦,沙特阿拉伯 23955-6900)

2) (上海大学材料基因组工程研究院,上海 200444)

3) (上海大学材料科学与工程学院,上海 200444)

(2020年8月26日收到; 2020年10月21日收到修改稿)

随着计算机技术的快速发展,计算研究在探究材料体系微结构演化方面展示出巨大的优势.作为材料动 力学的一种计算研究方法,相场模型不仅可以避免复杂的界面追踪,而且便于处理各类外场因素,因而受到 广泛关注.藉此本文介绍了相场模型的理论框架以及目前主流的多元多相系相场模型:Carter 模型,Steinbach 模型和 Chen 模型,并从相场变量的解释、耦合热力学数据库的方式、体系自由能密度的构建方式以及演化 方程等方面对上述三个模型进行了系统地概括和比较.进一步,聚焦于相场模型在各向异性输运和相分离、 弹性和塑性变形、裂纹扩展和断裂、枝晶生长机制等方面的应用,系统展示了相场模型在描述电化学储能材 料微结构演化以及改进其性能方面的巨大潜力.最后,从相场模型的理论改进和应用拓展两个方面,讨论并 展望了电化学储能材料相场模拟的未来发展方向和亟待解决的关键问题.

关键词:相场模型,电化学储能材料,应力演化,塑性变形,枝晶生长 PACS: 64.60.A-, 64.60.Bd, 64.60.De, 82.47.Cb DOI: 10.7498/aps.69.20201411

#### 1 引 言

在能源危机和环境污染日益严重的背景下,发 展绿色可再生能源是社会发展的必然趋势.太阳 能、风能等可再生能源发电具有不稳定、不连续、 不可控等特点.大规模储能系统可有效进行可再生 能源发电的调幅调频与平滑输出,实现能源跨越时 间和空间的分配调节,对可再生能源的生产和消费 具有革命性意义.电化学储能是当前主要的储能技 术之一,主要的电化学储能设备包括锂离子电池、 铅酸电池和超级电容器等,具有使用方便、环境污 染少、不受地域限制和能量转化效率高等特点.提 高电化学储能材料的能量/功率密度、循环寿命和 安全性能,是当前主要的研究方向,而建立能够反 映电化学储能体系基本物理化学机理的模型,对开 发高效安全的电化学储能材料具有重要意义<sup>[1]</sup>.随着计算机技术的飞速发展,模拟研究越来越多地受到科研工作者的青睐.在建立可靠的模型并设计优良的数值算法的前提下,可以节约人力物力地高效开展研究.模拟研究不仅有助于了解材料的微观组织结构演化,还可以根据预测结果设计材料、探索材料组分、加工方式等与材料性能之间的联系.到目前为止,模拟研究方法已经涵盖了广泛的时空尺度,包括密度泛函理论 (density functional theory, DFT)<sup>[2,3]</sup>、分子动力学 (molecular dynamics, MD)<sup>[4]</sup>、蒙特卡洛 (Monte-Carlo, MC)<sup>[5]</sup>、有限元分析 (finite element analysis, FEA)<sup>[6]</sup>和相场模型 (phase-field model, PFM)<sup>[7]</sup>等.

相场模型是一种基于热力学来研究材料微结 构演化的模拟研究方法.与 DFT, MC, MD 和 FEA 等方法相比, 相场模拟在微观和宏观模拟之

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 11874254) 和上海市浦江人才计划 (批准号: 2019PJD016) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: liyajiejuly@shu.edu.cn

<sup>© 2020</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

间架起了桥梁,是描述和预测材料微结构演化的有 力计算方法<sup>[7]</sup>.在热力学中,相是性质均匀稳定的 空间结构,场是时空变量的函数,相场即为用时空 变量的函数来描述材料的微结构演化.相场模型的 一个重要特点是扩散界面,斯洛文尼亚物理学家 Stefan 在 19 世纪 80 年代提出处理相边界问题的 尖锐界面方法并广泛用于解释扩散相变动力学<sup>[8]</sup>. 求解尖锐界面模型需要相边界处的衔接条件,这需 要对相边界进行追踪.但在实际问题中,相边界的 形状和运动往往十分复杂,这导致求解尖锐界面模 型的演化方程极其困难.相场通过引入扩散界面模 拟解决了这一问题,图1显示相变界问题中的尖锐 界面和扩散界面的对比. 相场模型引入相场变量来 标度相态,其演化直接反映相变过程,无需追踪界 面,这大大降低了问题的复杂性.相场模型的另一 特点是处理外场的便利性. 若体系除了相变以外还 有浓度、温度、外加电磁场等参与,则还需引入其 他场变量来描述体系的状态. 所有描述体系的场变 量构成完备场变量集,它们可以构建出体系的自由 能泛函. 场变量的演化方程可依据自由能最小化原 理19 和局域平衡原理110 导出,它们通常为非线性 偏微分方程.相场模型中的外场被视为对总自由能 的一部分贡献,其对体系微结构演化的影响可以通 过其对自由能的影响体现出来. 通过数值求解演化 方程得到场变量在模拟区域和时间节点上的值,便 可得出材料体系的微结构演化.可以看出,相场模 型对材料体系的描述方法与 Maxwell 理论对电磁 场的描述方法完全一致,所以本质上相场模拟是经 典场论思想在材料科学中的应用. 然而目前的相场 模型也存在不足,对于二相系,大部分模型都相当 成功,但拓展到多相系时,目前的相场模型具有数 学处理不严谨或物理描述不自洽等问题. 过去的三





Fig. 1. Comparison between sharp and diffusive interfaces for phase boundary problems.

十年中,相场模型在模拟材料微结构演化方面发挥 了重要作用.最初的相场模型用来研究二元合金的 凝固<sup>[11]</sup>,发展到今天,涉及材料力学和热力学性能 的大部分微观过程都由此得到了比较深入的研究, 如晶粒生长<sup>[12]</sup>、枝晶生长<sup>[13]</sup>、形核<sup>[14,15]</sup>、析出<sup>[16,17]</sup>、 烧结<sup>[18,19]</sup>、位错<sup>[20,21]</sup>、弹性<sup>[22,23]</sup>、塑性<sup>[24,25]</sup>和断 裂<sup>[26,27]</sup>等.

### 2 相场理论框架及关于目前主要相 场模型的评述

#### 2.1 相场模型的理论框架

本文中约定:当相指标和组分指标都出现时, 相指标为上标,组分指标为下标;当相指标和组分 指标单独出现时,它们均为下标.在相场模型中, 最基本的场变量是描述相态的相场变量 $\phi_{\alpha}(\alpha = 1, \dots, n)$ .在不同的模型中相场变量的含义不尽相 同,但是由于相可以生成或消失,相场变量都被当 作非守恒变量,它们遵循 Allen-Cahn 方程<sup>[28]</sup>:

$$\frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} = -\sum_{\beta} \boldsymbol{L}_{\alpha\beta} \frac{\delta f}{\delta \phi_{\beta}}.$$
 (1)

一般体系都需要引入描述组分的浓度变量  $c_i(i = 1, \dots, m)$ . 在没有化学反应的前提下,浓度 变量被当作守恒变量. 它们遵循 Cahn-Hilliard 方 程<sup>[29]</sup>:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \sum_j \boldsymbol{M}_{ij} \nabla \frac{\delta f}{\delta c_j} \right).$$
 (2)

方程 (1) 和方程 (2) 中,  $(L_{\alpha\beta})_{n\times n}$ 为界面迁移 率矩阵,  $(M_{ij})_{m\times m}$ 为组分的移动性参数矩阵, 它 们均为半正定矩阵, f为体系的自由能密度,  $\frac{\delta f}{\delta\phi_{\beta}} = \frac{\partial f}{\partial\phi_{\beta}} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial\nabla\phi_{\beta}} \pi \frac{\delta f}{\delta c_{j}} = \frac{\partial f}{\partial c_{j}} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial\nabla c_{j}} \pi$ 为变分导数. 与普通导数相比, 变分导数还包含了 场变量梯度的贡献.

事实上,上述两个方程都是自由能最小化的表达.设描述体系的完备场变量集为{*u<sub>i</sub>*,∇*u<sub>i</sub>*},则体系的自由能泛函可以表达为

$$F = \int_{V} f(\{u_i, \nabla u_i\}) \mathrm{d}V.$$
(3)

固定边界条件(边界条件的改变意味着研究问题的改变),对上述方程关于时间求导得

$$\begin{split} \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} &= \int_{V} \sum_{i} \left( \frac{\partial f}{\partial u_{i}} \frac{\partial u_{i}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \nabla u_{i}} \cdot \nabla \frac{\partial u_{i}}{\partial t} \right) \mathrm{d}V \\ &= \int_{V} \sum_{i} \left( \frac{\partial f}{\partial u_{i}} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla u_{i}} \right) \frac{\partial u_{i}}{\partial t} \mathrm{d}V \\ &- \int_{V} \sum_{i} \nabla \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla u_{i}} \frac{\partial u_{i}}{\partial t} \right) \mathrm{d}V \\ &= \int_{V} \sum_{i} \left( \frac{\partial f}{\partial u_{i}} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla u_{i}} \right) \frac{\partial u_{i}}{\partial t} \mathrm{d}V \\ &= \int_{V} \sum_{i} \frac{\delta f}{\delta u_{i}} \frac{\partial u_{i}}{\partial t} \mathrm{d}V. \end{split}$$
(4)

将方程(1)和方程(2)分别代入上述方程得到:

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \int_{V} \sum_{\alpha} \frac{\delta f}{\delta \phi_{\alpha}} \frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} \mathrm{d}V$$
$$= -\int_{V} \sum_{\alpha,\beta} \boldsymbol{L}_{\alpha\beta} \frac{\delta f}{\delta \phi_{\alpha}} \frac{\delta f}{\delta \phi_{\beta}} \mathrm{d}V \leqslant 0, \qquad (5)$$

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \int_{V} \sum_{i} \frac{\delta f}{\delta c_{i}} \frac{\partial c_{i}}{\partial t} \mathrm{d}V$$
$$= -\int_{V} \sum_{i,j} M_{ij} \nabla \frac{\delta f}{\delta c_{i}} \cdot \nabla \frac{\delta f}{\delta c_{j}} \mathrm{d}V \leqslant 0.$$
(6)

在上述两个表达式中,对于 dF dt 的正负性的判断,用到了L和M的半正定性.它们表明了浓度变量和相场变量的演化均满足自由能最小化原理.本质上,浓度方程是物质守恒的反映,所以若无化学反应,浓度方程 (2) 与组分演化的物理过程完全一致.相比而言,相场方程 (1) 未必与相变的物理过程完全一致,因为它只是自由能最小化的一种最简单的表达,不是从更基本、更深刻的物理规律导出的.尽管目前的相场模型都采用关于浓度变量变分导数的线性项来表达自由能最小化,但完全可以构造包含浓度变量的变分导数的非线性项来体现自由能的最小化.虽然自由能最小化的所遵循的规律仍是未知的,但大量的相场模拟的文献表明,反映自由能最小化趋势的方程 (1)可以很好地描述材料体系的微结构演化.

方程 (1) 和方程 (2) 是相场模型的基础, 不同 的相场模型是指浓度描述方式和总自由能密度表 达方式的差异.

#### 2.2 常见相场模型及其特点

相场模拟通常分为三个层次:第一层次描述材 料体系的微结构演化,是定性、半定量、定量研究 的混合;第二层次分析材料的微结构和宏观性能的 关联,根据研究体系的模拟结果预测其性能,是半 定量、定量研究的混合; 第三层次消除模拟中可调 参数,通过理论计算和实验测量确定所有模拟参 数,进一步通过调控体系的物理环境改进和控制体 系的性能,是完全的定量研究.不管是哪种层次的 模拟,都需要精准的热力学数据库来识别所研究的 体系. 在计算热力学中, 体系的热力学数据库是由 相浓度(相摩尔分数,本文用y表达)来构造的,但 是扩散动力学只表达总浓度(总摩尔分数,本文用 c表达)的演化方程——Fick扩散方程.所以,要实 现热力学数据库与相场模拟的耦合主要有以下两 种方式:1)采用总浓度的演化方程,将求解得到的 总浓度以一定的方式分解为相浓度与热力学数据 库对接,代表为 KKS 模型<sup>[30]</sup>;2) 直接构造相浓度 的演化方程与热力学数据库对接,代表为 Steinbach 模型[31,32]. 耦合热力学数据库的方式, 相场变量的 解释,体系自由能密度的构建方式以及演化方程等 要素一起区分了不同的相场模型.由于二相系模型 是多相系模型的特例,故这里只讨论多相系(两相 及以上)模型,包括当前主流的 Carter 模型、Steinbach 模型和 Chen 模型. 下述讨论中, 假定体系 存在n个相, m个组分,  $f_{\alpha}$ 为 $\alpha$ 相的自由能密度. 有时为了更细致地区分一个相 (通常是固相)的不 同状态,需要用多个相场变量去描述该相,例如晶 粒的不同取向.此时可将该相的不同状态视为若干 个更精细的"亚相",每个"亚相"引入一个相场变 量,意味着一个相(普通意义)可以用若干个相场 变量描述.为了表述上的方便,下述讨论中,每个相 ("亚相"意义)引入一个相场变量描述体系的相态.

#### 2.2.1 Carter 模型

在 Carter 模型中, 相场变量被解释为相分数, 满足归一化条件, 即 $\sum_{\alpha} \phi_{\alpha} = 1$ ; 总浓度以相同的 值分配到各个相, 即组分*i*在每个相中的相浓度都 相同, 等于总浓度. 该模型使用如下的自由能密度<sup>[33]</sup> 进行描述:

$$f = \sum_{\alpha=1}^{n} \phi_{\alpha} f_{\alpha}(\{c_{i}\}) + \sum_{\beta > \alpha=1}^{n} W_{\alpha\beta} \phi_{\alpha} \phi_{\beta}$$
$$+ \sum_{\alpha,\beta=1}^{n-1} \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{2} \nabla \phi_{\alpha} \cdot \nabla \phi_{\beta} + \sum_{i,j=1}^{m-1} \frac{\kappa_{ij}}{2} \nabla c_{i} \cdot \nabla c_{j}.$$
(7)

上式中 $W_{\alpha\beta}$ 为势垒高度,  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 和 $\kappa_{ij}$ 分别为相场和浓度的梯度能系数, 它们均为模型的唯象参数. 方程

(7) 表达的自由能密度具有非常明晰的物理意义: 右边前两项只与场变量有关,称为均匀自由能 密度,它包含两部分:各相自由能密度的加权平均  $\left(\sum_{\alpha=1}^{n} \phi_{\alpha} f_{\alpha}(\{c_{i}\})\right)$ 、相间势垒 $\left(\sum_{\beta>\alpha=1}^{n} W_{\alpha\beta} \phi_{\alpha} \phi_{\beta}\right)$ . 后两项与场变量的梯度相关,称为非均匀自由能密 度,也包含两部分:相场梯度的贡献 $\left(\sum_{\alpha,\beta=1}^{n-1} \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{2} \times \nabla \phi_{\alpha} \cdot \nabla \phi_{\beta}\right)$ 和浓度梯度的贡献 $\left(\sum_{i,j=1}^{m-1} \frac{\kappa_{ij}}{2} \nabla c_{i} \cdot \nabla c_{j}\right)$ . Carter 模型的相场变量和浓度变量的演化方

Carter 模型的相场受重和浓度受重的演化力 程分别为

$$\frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} = -L_{\alpha} \frac{\delta f}{\delta \phi_{\alpha}},\tag{8}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{j}_i. \tag{9}$$

容易看出,方程(8)是方程(1)的特殊情形, 它满足自由能最小化原理.该模型的演化方程形式 简单,计算复杂度较低,编程求解时比较方便.但 是相场方程与相场变量的归一化条件不相容,这意 味着独立相场变量的不同选取将影响模拟结果,然 而真实材料体系的微结构演化是一个确定的过程, 它应该与对体系的描述方式无关.在实际求解中需 要数值截断和重整化来确保每一个相场变量都在 区间[0,1]中,尽管这些处理对模拟效率影响甚微, 但却丧失了数学上的合理性和严谨性.

#### 2.2.2 Steinbach 模型

同 Carter 模型一样, Steinbach 模型的相场变 量也被解释为相分数, 并区分了相浓度  $y_i^{\alpha}$ 和总浓 度  $c_i$ , 用相浓度来构造相能量密度. 其自由能密度 为<sup>[31]</sup>

$$f = \sum_{\alpha=1}^{n} h_{\rm S}(\phi_{\alpha}) f_{\alpha}(\{y_i^{\alpha}\}) + \sum_{\beta>\alpha=1}^{n} W_{\alpha\beta} \phi_{\alpha} \phi_{\beta}$$
$$- \sum_{\beta>\alpha=1}^{n} \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{2} \nabla \phi_{\alpha} \cdot \nabla \phi_{\beta}, \qquad (10)$$

 $h_{s}(\phi_{\alpha}) = \frac{1}{\pi} [2(2\phi_{\alpha}-1)\sqrt{\phi_{\alpha}(1-\phi_{\alpha})} + \arcsin(2\phi_{\alpha}-1)] + \frac{1}{2}$ 为相自由能密度的权重因子(以下简称相权重),它满足 $h_{s}(0) = 0, h_{s}(1) = 1, h'_{s}(0) = h'_{s}(1) = 0,满足此条件的相权重函数称为恰当相权重, 图 2 显示了<math>h_{s}(\phi_{\alpha})$ 和 $\phi_{\alpha}$ 的差异.该模型不使用相场变量作为相权重是为了消除体相内的驱动力,确

保相变只发生于相边界处. 对于二相系, 相权重是 归一的, 即 $h_{S}(\phi_{\alpha}) + h_{S}(\phi_{\beta}) = 1$ . 但对于三相及以 上体系, 一般  $\sum_{\alpha} h_{S}(\phi_{\alpha}) \neq 1$ . 该模型为了确保相 平权 (相权重具有相同的函数形式) 和模拟结果 的合理性而放弃相权重的归一化. 和 Carter 模型 相比, Steinbach 模型中相场梯度对非均匀自由能 密度的表达式也有差异, 它只考虑相场梯度交叉 项 ( $\nabla \phi_{\alpha} \cdot \nabla \phi_{\beta}$ )的贡献, 未考虑相场梯度对角项 ( $\nabla \phi_{\alpha} \cdot \nabla \phi_{\alpha}$ )的贡献. 相比方程 (7), 方程 (10) 略 去了浓度梯度对自由能密度的贡献.



图 2 相场变量与 Steinbach 模型、Chen 模型中的相权重 函数的比较

Fig. 2. Comparison of phase field and phase-weight functions in Steinbach and Chen models.

Steinbach 模型的相场方程和相浓度方程分别为<sup>[31]</sup>

$$\frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} = -\sum_{\beta=1}^{N} \frac{\boldsymbol{L}_{\alpha\beta}}{N} \left( \frac{\delta f}{\delta \phi_{\alpha}} - \frac{\delta f}{\delta \phi_{\beta}} \right), \quad (11)$$

$$\phi_{\alpha} \frac{\partial y_{i}^{\alpha}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\phi_{\alpha} \boldsymbol{j}_{i}^{\alpha}) + \sum_{\beta=1}^{N} \left( P_{i} \phi_{\alpha} \phi_{\beta} (\tilde{\mu}_{i}^{\beta} - \tilde{\mu}_{i}^{\alpha}) - \phi_{\alpha} (y_{i}^{\beta} - y_{i}^{\alpha}) \frac{\partial \phi_{\beta}}{\partial t} \right).$$
(12)

需要注意,上述两方程中的N是局域相数,与 上面自由能密度表达式中n(整体相数)是不同的. 该模型的相场方程不仅满足自由能最小化原理,而 且还与相场变量的归一化条件相容,这意味着该模 型的模拟结果与独立相场变量的选取方式是无关 的.为了便于耦合热力学数据库,该模型第一次构 造了相浓度的演化方程.在 Steinbach 模型之前, 解决热力学数据库和总浓度方程对接的方法就是 依据等化学势原则将总浓度分解为相浓度,这个思 想由 KKS 模型首先给出<sup>[30]</sup>. 随着组元和相的增加, 这种处理方法的计算量增加很快,而且等化学势原 则对平衡、弱非平衡体系是适用的,但不适用于强 非平衡体系. 而 Steinbach 模型依据演化方程来确 定相浓度,不仅大大降低了处理多元多相系的复杂 性,而且也适用于强非平衡过程,如快速凝固.虽 然该模型克服了 Carter 模型的与相场变量的归一 化条件不相容的缺陷,但它也引入了其他问题,方 程(11)包含了不连续的量——局域相数,这导致 模拟结果违背近距作用,即两相即便不接触也可能 出现相互作用. 方程 (11) 是对体系相演化的局域 描述 (在 $\phi_{\alpha} = 0$ 时,  $\phi_{\alpha}$ 的演化方程没有意义), 在实 际应用中, 需要根据一定的准则判断相对于 $\alpha$ 相的 邻近界面区 (包含: 界面和接近界面的体相) 与非 邻近界面区. 对多相系而言, 相对于α相的相区判 断需要大量的计算,这会降低模拟效率.

#### 2.2.3 Chen 模型

与 Carter 模型和 Steinbach 模型不同, Chen 模型中的相场变量被解释为序参量, 它们只是相的 标度, 没有明确的物理意义. 该模型用总浓度 *c<sub>i</sub>*描 述组分演化, 用相浓度 *y<sub>i</sub>* 构建相自由能密度, 它用 KKS 模型的处理实现总浓度方程与体系的自由能 密度的对接, 即按照一定的原则将总浓度分解为相 浓度. 其自由能密度为<sup>[19,34]</sup>

$$f = \left[\sum_{\alpha=1}^{n-1} h_{C}(\phi_{\alpha}) f_{\alpha}(\{y_{i}^{\alpha}\}) + \left(1 - \sum_{\alpha=1}^{n-1} h_{C}(\phi_{\alpha})\right) f_{n}(\{y_{n}^{\alpha}\}) + \sum_{\beta>\alpha=1}^{n-1} \frac{1}{2} W_{\alpha\beta} \phi_{\alpha}^{2} \phi_{\beta}^{2} + \sum_{\alpha=1}^{n-1} H_{\alpha} \phi_{\alpha}^{2} (1 - \phi_{\alpha})^{2} + \sum_{\alpha=1}^{n-1} \frac{\varepsilon_{\alpha}}{2} (\nabla \phi_{\alpha})^{2} + \sum_{i=1}^{m-1} \frac{\kappa_{i}}{2} (\nabla c_{i})^{2}\right].$$
 (13)

这 里  $h_{\rm C}(\phi_{\alpha}) = \phi_{\alpha}^{3}(6\phi_{\alpha}^{2} - 15\phi_{\alpha} + 10)$ 是 Chen 模型的相权重,与 Steinbach 模型中的 $h_{\rm S}$ 一样,该 模型的 $h_{\rm C}$ 也是恰当相权重,图 2 展示了 $h_{\rm C}(\phi_{\alpha})$ 和  $\phi_{\alpha}$ 的差异.与 Steinbach 模型相比,该模型的相间 势垒是相场变量的四次多项式,非均匀自由能密度 只考虑了相场梯度和浓度梯度的对角项,没有考虑 交叉项.可以看出,该模型中,多相系中的其中一 项被选为参考相,其余相为独立相,引入相场变量  $\phi_{\alpha}$ 来描述独立相 $\alpha$ ,参考相无需引入相场变量描 述,即该模型的n相系需要n-1个相场变量来描述,这些相场变量彼此独立.  $\phi_1 = 0, \dots, \phi_{\alpha} = 1, \dots, \phi_{n-1} = 0$ 表示纯 $\alpha$ 相;  $\phi_1 = 0, \dots, \phi_{\alpha} = 0, \dots, \phi_{n-1} = 0$ 表示纯参考相. 相比 Steinbach 模型, Chen 模型 正好相反,为了保持相权重的归一化放弃了相平权. 从方程 (13) 中容易看出,独立相彼此平权,独 立相和参考相不平权.

Chen 模型的相场和浓度方程形式与 Carter 模型的完全一样,但如上所述,它们将总浓度分解 成相浓度的方式是不一样的.由于方程 (13)中的 相间势垒项在 $\phi_{\alpha} = 0$ 和 $\phi_{\alpha} = 1$ 时有最小值,该模 型的相场方程可以自动将相场变量约束在区间 [0,1] 内,即使数值求解不做截断处理,也可以得到符合 物理事实的结果.和 Steinbach 模型相比,该模型 的相场方程是对体系演化的整体描述,数值求解时 无需相区判断,故模拟效率比较高.由于该模型舍 弃了相平权,所以选取 $\alpha$ 为参考相与选取 $\beta$ 为参考 相的模拟结果在理论上存在差异.事实上,真实材 料体系的微结构演化是一个确定的过程,它应该与 对体系的描述方式无关.

三种多相系的相场模型相比,在模拟效率方 面, Carter 模型最高, Chen 模型次之, Steinbach 模型最低;在耦合热力学方面, Steinbach 模型最 方便, Chen 模型次之, Carter 模型耦合真实数据 库会和相图存在偏差;在数学处理方面, Chen 模 型的严谨性 (可以不使用数值截断和重整化处理得 到合理模拟结果)比 Steinbach 模型和 Carter 模 型高;在相态描述方面, Steinbach 模型自治性 (模 拟结果与参考相的选取无关)比 Chen 模型和 Carter 模型高; 在组分描述方面, 三种多相场模型 都只有在摩尔体积与组分无关的情况下在物理上 自洽 (模拟结果与参考组元的选取无关). 尽管这三 个多相场模型都有不完善的地方,但从解决实际工 程问题的角度来看,上述相场模型在研究材料微结 构演化方面均发挥了巨大的作用. 材料的微结构演 化是一个极其复杂的动力学过程,如果从一开始就 苛求模型在数学上高度严谨,在物理上高度自治, 那么相场理论可能就不会诞生或不能取得如此丰 富的成果.

### 3 电化学储能材料的已有相场模拟 结果简介

电化学储能系统是一个十分复杂的体系,充电

和放电对应金属阳离子在阳极和阴极之间的反复 迁移,这往往涉及多个组分的扩散和固态相变[35], 因而带来了许多问题,如各向异性输运和相分离, 弹性和塑性变形,裂纹扩展和断裂,以及枝晶生长 等等,相场模型是解决这些问题的强有力的工具之 一. 将相场方法应用于电化学储能系统的最初尝试 是研究电极材料 (如 LiFePO<sub>4</sub>) 在充放电过程中的 相分离. Carcia 等<sup>[36]</sup>将 Cahn-Hilliard 方程与 Maxwell 方程耦合, 阐明了电磁活性体系的变分原 理; Guyer 等<sup>[37,38]</sup>提出了模拟电化学界面的双层 和 Butler-Volmer 动力学的相场模型; Han 等<sup>[39]</sup> 利用 Cahn-Hilliard 方程模拟了锂离子在 LiFePO4 中的扩散行为. 以上工作被公认为相场模拟应用于 电化学储能材料的奠基工作, 启发了科研工作者利 用相场模型研究电化学储能材料的各种微结构演 化过程.利用相场模拟研究电化学储能材料微结构 演化的一般步骤如图 3 所示.



图 3 相场模型中研究电化学储能材料微结构演化的 步骤

Fig. 3. Steps for investigating microstructure evolution of electrochemical energy storage materials in phase-field model.

#### 3.1 电化学相场模拟中的化学反应、电场、 弹性

由于电化学反应的存在,相场和浓度的演化方 程中考虑源项*n*<sub>α,i</sub>(单位体积和时间内组分*i*生成的 物质的量), 方程 (1) 和方程 (2) 相应修改为

$$\frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} = -\sum_{\beta} \boldsymbol{L}_{\alpha\beta} \frac{\delta f}{\delta \phi_{\beta}} + V_{\text{mol}} \sum_{i} n_{\alpha,i}, \qquad (14)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \sum_j M_{ij} \nabla \frac{\delta f}{\delta c_j} \right) + V_{\text{mol}} \sum_{\alpha} n_{\alpha,i}, \quad (15)$$

其中n<sub>α,i</sub>通常是电流密度、相场和浓度的函数.

将相场模型应用于电化学储能材料体系,总自由能密度中需要考虑电场的贡献.引入电势场Φ来 描述电化学储能材料体系的电场,则电场能密度 f<sup>elec</sup>可以表达为

$$f^{\text{elec}} = \rho^{\text{elec}} \Phi = \sum_{i=1}^{m} \frac{F_0 z_i \Phi}{V_{\text{mol}}}.$$
 (16)

这里  $\rho^{\text{elec}}$  为电荷密度;  $F_0$ 为法拉第常数;  $z_i$ 为 组分 i 的化合价;  $V_{\text{mol}}$  是系统的摩尔体积. 电势场是 描述电化学储能材料体系的基本场变量, 其演化方 程由电荷守恒定律给出:

$$\frac{\partial \rho^{\text{elec}}}{\partial t} = \nabla \cdot (\sigma^{\text{elec}} \nabla \Phi). \tag{17}$$

这里 $\sigma^{\text{elec}}$ 为电化学储能材料的电导率.

电化学储能材料体系的力学性能涉及到弹性, 此时总自由能密度中需要考虑弹性的贡献.引入应 变张量ε描述电化学储能材料体系的形变,则 f<sup>elas</sup> 可以表示为

$$f^{\text{elas}} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{2} h(\phi_{\alpha}) (\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha}^{0}) : \boldsymbol{C}_{\alpha} : (\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha}^{0}).$$
(18)

这里  $\epsilon_{\alpha} \pi \epsilon_{\alpha}^{0} \beta \eta \lambda \alpha$ 相的总应变张量和本征 应变张量,  $C_{\alpha} \lambda \alpha$ 相的弹性张量.由于应力的弛豫 时间远远小于相变和扩散的弛豫时间,一般认为应 力始终平衡,故应变张量  $\epsilon_{\alpha}$ 的演化方程为

$$\nabla \cdot [\boldsymbol{C}_{\alpha} : (\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha}^{0})] = 0.$$
 (19)

#### 3.2 相场模型在电化学储能材料中的应用

#### 3.2.1 离子输运和相分离

在可充电电池中,离子输运对于正极材料电极 容量、充放电效率和电池体系的循环性能等关键性 质具有很大的影响.例如,锂离子电池充电过程中, 在电池正负极施加足够大的电流,若锂离子在电池 内部的扩散速度不够快,就会出现浓度梯度,可能 会导致电极材料晶体结构内锂离子的重组,进而引 起相分离.电化学储能系统中通过描述离子输运特 性刻画微观物理图像至关重要.实验研究发现 锂在 FePO<sub>4</sub> 晶体中的扩散具有很强的各向异性,


图 4 (a) 锂离子嵌入到 FePO<sub>4</sub> 时活跃面 (010) 快速扩散 (蓝色箭头) 和相分离示意图<sup>[43]</sup>; (b) LiFePO<sub>4</sub> 相变过程中的三种可能的 扩散路径: 体扩散、表面扩散和电解液扩散<sup>[45]</sup>

Fig. 4. (a) Schematic diagram of diffusion of active surface (010) (blue arrows) and phase separation when Li-ion intercalates  $FePO_4^{[43]}$ ; (b) three potential migration paths in phase transition of LiFePO<sub>4</sub>: bulk, surface, and electrolyte diffusions<sup>[45]</sup>.

Li<sub>a</sub>FePO<sub>4</sub> 具有分离成富锂相和贫锂相的强烈倾向. Li<sub>a</sub>FePO<sub>4</sub> 完美晶体中的 Li 输运局限于 y 方向的 一维通道, 横向扩散的可能性很小 (图 4(a)), 这一 观点也从相场角度得到了验证<sup>[40-43]</sup>. Hong 等<sup>[44]</sup> 运用相场模型为锂离子扩散各向异性和相边界迁 移机制提供了重要的理解 (图 4(b)). Chueh 等<sup>[45]</sup> 通过相场模拟研究了 Li<sub>a</sub>FePO<sub>4</sub> 纳米颗粒的相干非 平衡亚表面相形态. Fleck 等<sup>[46]</sup> 发展了一个考虑各 向异性 (正交) 和非均匀弹性效应的连续相场模型, 并模拟了 FePO<sub>4</sub> 纳米粒子中嵌入 Li 时的 FePO<sub>4</sub> 相和 LiFePO<sub>4</sub> 相之间的转变过程. 目前, 通过相场 模拟方法可较清晰刻画电化学储能材料中的离子 输运物理图像.

虽然已经有大量的相场研究工作为离子输运 行为的实验现象提供了理论解释,但仍有很多问题 需要深入研究.例如,电池极片的电化学分布特性 和充放电过程的相演化规律,正极材料的相变热力 学特性,带电晶格缺陷对电子和空穴浓度以及局部 自由电荷的影响等.第一性原理计算、分子动力 学、相场模拟、有限元分析和机器学习等多种尺度 的计算方法都可以用于描述电池材料离子输运过 程中的关键科学问题<sup>[6]</sup>,如何将相场模拟与其他计 算方法相结合,通过多尺度探究离子输运特性等物 理图像来指导电池的设计,也是未来需要研究的 问题.

#### 3.2.2 电极材料中的力学行为

金属阳离子嵌入和脱出电极的过程,会导致电极晶体结构膨胀和收缩从而产生应力<sup>[47,48]</sup>.阳离子在固态电极中的扩散会使电极成分偏离其化学计量状态,同样会导致体积变化并产生应力<sup>[47,49]</sup>.应力

的产生通常会造成电极的弹性和塑性变形(图 5)<sup>[50]</sup>. Chen 等<sup>[51]</sup>将相场模型与弹塑性变形相结合以研 究硅电极嵌锂过程中内部的相、形貌和应力的变 化.该模型中引入总变形梯度乘法分解 F = F<sup>e</sup>F<sup>p</sup>F<sup>s</sup>, 其中 F<sup>e</sup>, F<sup>p</sup>和 F<sup>s</sup>分别是弹性、塑性和锂离子的嵌 入/脱出对变形梯度的贡献.可以看出,总变形可 以看作是一个非弹性变形和一个弹性变形的累积<sup>[52]</sup>, 这一理论适用于需要考虑间隙原子扩散和弹塑性 变形耦合效应的情况.随后, Zhao 等<sup>[53,54]</sup>和 Bower 等<sup>[55]</sup>设计了模拟扩散诱导塑性变形的计算框架. Walk 等<sup>[56]</sup>分别采用小变形和大变形耦合 Cahn-Hilliard 方程分析应力演化.Gao 和 Hong<sup>[50]</sup>进一 步发展了弹塑性相场模型,该模型将体积和偏非弹 性变形 (deviatoric inelastic deformation)都视为 锂化的直接结果.







当金属阳离子嵌入和脱出电极材料过程中产 生的应力较大时,可能导致电极材料产生微裂纹, 理解裂纹扩展的机理对评价与改善电极的可靠性



图 6 锂化过程中的裂纹扩展 (a) 初始状态; (b) 相偏析导致裂纹扩展; (c) 相界面赶上裂纹尖端; (d) 裂纹尖端在相界面处开始 分叉; (e) 相界面离开裂纹尖端向中心移动; (f) 反应停止<sup>[73]</sup>

Fig. 6. Crack propagation during lithiation process: (a) Initial state; (b) phase segregation generates crack propagation; (c) the phase interface catches up with the crack tip; (d) the crack tip starts to branch at the phase interphase; (e) phase interface leaves crack tip and moves towards center; (f) the reaction stops <sup>[73]</sup>.

至关重要<sup>[48]</sup>. 2009年, Hakim 和 Karma<sup>[26]</sup>以及 Aranson 等<sup>[57]</sup> 发展了一个研究裂纹扩展的相场模 型. 之后, Marconi 和 Jagla<sup>[58]</sup>, Spatschek 等<sup>[59]</sup> 和 Miehe 等[60-62]利用该模型进行了大量的研究. Bhandakkar 等建立了裂纹扩展的内聚模型, 探讨 了裂纹扩展的临界特征维数<sup>[63,64]</sup>. Woodford 等<sup>[65]</sup>, Zhu 等<sup>[66]</sup>, Gao 和 Zhou<sup>[67]</sup> 以及 Klinsmann<sup>[68]</sup> 等 分别利用改进的相场模型研究了扩散诱导应力、锂 诱导软化、实际的电化学加载条件和惯性对锂电池 断裂的影响等. Zhao 等<sup>[54,69]</sup> 和 Zuo 与 Zhao<sup>[48]</sup> 利 用相场模型研究了 Si 粒子中裂纹的萌生条件和裂 纹扩展过程. Huttin 和 Kamlah<sup>[70]</sup> 以及 Liang 和 Chen<sup>[71]</sup>分别研究了 Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒的 应力产生和裂纹演化. Miehe 等<sup>[72]</sup>和 Zhao 等<sup>[73]</sup> 采用相场模型研究了化学反应对断口表面组分与 微结构的影响 (图 6), 发现最初的 Li 分布浓度是 均匀的,外层失去 Li 后出现两相分布和相偏析,从 而导致了裂纹的扩展.

目前,通过相场模型对电极材料力学行为的研 究较为广泛,并成功地解释了几个关键的实验观察 结果,这为设计稳定的锂电池电极提供了理论指 导.然而,实际电极材料的内部结构往往非常复杂, 仍需进一步研究电极材料中力学行为的决定因素, 以及电极中应力改变对电极性能的影响等.后续的 研究还需考虑锂离子的插层速率、电极颗粒的几何 形状、电极中的粘弹性力学行为以及微观尺度上的 位错系统等因素对电极弹塑性变形的影响.例如, Zhang 等<sup>[74]</sup>通过第一性原理计算与力学-电化学耦 合方程相结合的方法探讨了锂在铜、铝等集流体中 的扩散机理,结果表明锂能在具有一定量空位的集

流体中以单空位机制扩散,扩散带来的体积膨胀可 以显著促进离子在"无负极"电池材料中的扩散,这 也是将来相场模拟需要考虑的问题之一. 锂离子电 池电极的断裂会破坏电极结构的完整性,进而对电 池安全性及电化学性能造成严重的影响. Lu 等[75] 综述了电极断裂的三种典型类型:活性层断裂、界 面脱层和金属箔断裂,并揭示了复合电极和薄膜电 极中的不同断裂现象及其相应的机理. 文中提到, 目前关于电极断裂的研究主要是基于实验观察与 典型机械损伤理论模型,有关电化学性能和电极断 裂之间的关系的定量研究还很缺乏. 为了推进力学 与电化学交叉学科的发展,从多尺度、多物理的角 度认识断裂是十分必要的. 此外, 对于有裂纹的电 极,裂纹扩展后暴露出新的表面,并在与电解液接 触的区域发生电化学反应,导致富锂相成核.裂纹 尖端附近的应力更容易引起电极变形,这种变形对 成核的影响还需要进一步研究.为了加快电池材料 的设计和优化,往往需要结合 DFT, MD, MC 以 及相场模拟等方法进行多尺度模拟,以获得对材料 体系的整体性理解. Hong 和 Viswanathan<sup>[76]</sup> 总结 了目前具有相场模拟功能的开源软件包,强调了建 立完全开源的多尺度模拟框架的重要性,并提出了 "完全开源多尺度仿真框架"的概念.

#### 3.2.3 枝晶生长

锂枝晶的形成是锂离子电池广泛应用的主要 障碍之一,它会导致可逆容量的降低和内部短路<sup>[76]</sup>. 因此,了解这种复杂的非平衡体系的基本物理机制 对于提高锂离子电池的性能至关重要.在过去的十 几年里,研究者们从热力学、动力学和电化学结合 的角度出发,提出了几种相场模型来理解锂的沉积 和溶解行为<sup>[77-82]</sup>.

2003年, Monroe 和 Newman<sup>[83]</sup> 首次建立了 电化学枝晶生长模型,该模型是锂聚合物电池中锂 枝晶尖端高度和生长速度演化的综合数学模型. 2004年, Guyer等<sup>[37,38]</sup>建立了一维相场模型, 研究 了电沉积过程中的界面电荷分离和动力学行为.随 后 Shibuta 等<sup>[84]</sup>将 Cahn-Hilliard 方程与 Butler-Volmer 方程耦合,模拟二维电沉积过程.围绕电极 反应过程中电极/电解质界面动力学与界面形貌展 开研究,并考察了界面形貌与外加电压和反应系数 的关系,证实了超电势是影响电沉积速率的因素, 并发现电沉积尖端半径与枝晶生长速度的平方根 成反比,这与凝固过程中的枝晶生长理论一致[85]. 然而,以上模型都以线性电化学反应动力学为基 础,当体系远离平衡时,该反应动力学将不再适用. 针对这一情况, Miehe 等<sup>[72]</sup>和 Liang 等<sup>[86]</sup>提出了 一个非线性相场模型,该模型考虑了 Butler-Volmer 反应动力学,可以在不考虑 SEI 层效应的情况下模 拟和预测锂离子电池充电过程中的锂沉积行为.在 此基础上, Chen 等<sup>[87]</sup>建立了热力学一致的相场模 型来研究锂枝晶结构,图7为序参量、Li+浓度和电 势分布的演变. 在充电过程中, 相场的演化与锂离 子浓度和电势有关, 这是由于电极和/或镀层附近 存在浓度梯度和电位梯度. 由于尖端效应, 沉积锂 的尖端有较大的 Li+浓度和电势梯度, 从而产生较 大的过电位加速其生长最终形成枝晶结构.

Tan 等<sup>[88]</sup> 采用拉格朗日描述法对各向异性电 解质溶液中的枝晶生长模型进行了改进. Yurkiv 等<sup>[89,90]</sup> 改进了 Tan 等的模型以研究应力和 SEI 对 锂电沉积的影响,重现了实验中经常观察到的 Li 的丝状结构. Yan 等<sup>[91]</sup> 通过相场方法研究了热 效应对锂枝晶生长的影响,并定义了垂直和水平方 向的枝晶长度比用以描述枝晶形貌的变化. Hong 和 Viswanathan<sup>[92,93]</sup>在开源软件 MOOSE上建立 了一个基于大电位的非线性相场模型,揭示了枝晶 生长与离子输运和电化学反应之间的密切竞争关 系, 定义出"各向异性生长因子"(AGF) 来量化尖 端和谷底区域界面生长的不均匀性.为研究电池自 生热抑制枝晶的现象, Hong 和 Viswanathan<sup>[94]</sup>结 合能量平衡方程提出了一个完全热耦合的相场模 型. 将离子输运和电化学反应速率之间的相互作用 视为温度的函数,探索了利用自生热诱导抑制树枝 晶的可能性.研究发现,根据电化学反应势垒和离



图 7 相场模型模拟的 Li 枝晶生长 (a) 序参量, (b) Li+浓度和 (c) 电势的演化[87]

Fig. 7. Dendrite growth of Li simulated by phase-field model: evolution of (a) order parameter, (b) concentration of Li<sup>+</sup>, and (c) electric potential <sup>[87]</sup>.

子扩散势垒的不同, 自加热可以加速 (较大的反应 势垒) 或减慢 (较大的扩散势垒) 枝晶的形成. Jana 等[79]使用相场方法评估了电流密度对锂枝晶生长 的影响,研究表明,在低电流密度下,锂枝晶生长 的驱动力来源于尖端控制,但形态通过塑性流动形 成,使得金属锂表面生长较平整.在高电流密度下, 由于弹性能的局域性,电沉积速率主导应力弛豫动 力学,有利于枝晶的分支.对于非常高的电流密度, 质量快速积聚导致尖端应力弛豫很慢,因此仍局限 于在低级的分支. 由于尖端处应力局域化与浓度梯 度的作用,形成了树枝状形貌.这种非均相电沉积 形成小的表面扰动,形成了细长并高度分支的锂枝 晶. Mu 等<sup>[95]</sup> 通过相场模拟发现致密的 SEI 结构 可以更好地抑制锂枝晶的生长. Zhang 等 [96] 采用 相场模型描述了不同导电结构的 Li 枝晶生长,发 现枝晶的形态与不同的电子导电结构有关.

针对锂离子电池中的枝晶生长,已有大量的相 场模拟研究,但是需要进一步解决不少问题,如模 型中缺乏热力学数据库的耦合,导致模拟结果与实 验结果无法较好的吻合,相场模拟只能粗略地重现 和解释实验现象,而难以准确预判或改善材料性 能.在目前研究固态电解质对枝晶生长影响的相场 模拟中,电子传导的影响还未考虑.电解液中的添 加剂可有效地抑制枝晶生长,但是具体的抑制机制 还需深入的探究.杂合离子电解质对枝晶生长的抑 制机制还未在相场模型中进行研究.电流密度对枝 晶的形成有显著影响,但其内在控制机理还有待进 一步探究.另外,金属负极电极反应的本质是沉积-溶解机制,然而目前相场模拟关于枝晶的研究主要 集中于沉积过程,而溶解过程很少考虑.

4 总结与展望

# 4.1 理想的新相场模型及其应有的性质

目前电化学储能材料的相场模拟已从二相系 迈向多相系,从二元系迈向多元系,从无外场体系 迈向一个或多个外场的体系,其微结构演化模拟需 要一个适用于多元多相系的更严谨更自洽的相场 模型.理想的多元多相系的新相场模型应具以下 性质:

 1)场变量的演化方程在时间和空间上连续.
 在此情况下,相数、组分数等不连续量不能在演化 方程中出现.如果模型给出相浓度方程,则在相界 面过渡到体相时,它应该自然退化为 Fick 扩散方程.

2) 场变量的演化方程直接反映其满足的约束 条件,选择不同的独立变量将给出相同的模拟结 果.因此,相场方程需要与 $\sum_{\alpha} \phi_{\alpha} = 1$ 相容,相浓 度方程需要与 $\sum_{i} y_{i}^{\alpha} = 1 (y_{i}^{\alpha} 为 \alpha 相 中 i 组分的摩$ 尔分数) 相容.

3)场变量的演化方程可自动确保其在恰当的 区间范围,模拟中除了数值误差外,尽量避免截断 处理.

4) 在数值模拟中,应严格按照演化方程和能量泛函来计算场变量,剔除为了使得模拟结果与物理事实相一致而运用的非逻辑性数学处理方式.例如,为了控制界面散开而引入的平均界面驱动力;为了控制界面移动速度而引入的截断驱动力.

5) 场变量的演化方程与近距作用观点相一致. 因此,如果β相逐渐消失,则它对α相演化的贡献 要逐渐变为0;如果j组分逐渐消失,则它对i组分 的扩散通量贡献也要逐渐变为0.

6)相场方程全域而非局域描述相的演化,无 需任何关于模拟区域的判断准则.在这种情况下, 不论是在有α相的区域还是在无α相的区域,实际 模拟中的φα都可以通过在整个模拟区域求解其演 化方程而得到.

# 4.2 相场模型在电化学储能材料领域的应 用展望

目前,可充电电池中大多数的相场模拟仍然处 于定性、半定量和定量研究混合的层次.可充电电 池相场模拟向定量化发展需要体系的精确热力学 和动力学数据库.毕竟,相场模型的有效性和合理 性在很大程度上依赖于体系的物理、化学和力学参 数以及准确的热力学和动力学数据库.此外,实际 的可充电电池是十分复杂的体系,电池中发生的物 理过程跨越多个空间和时间尺度,这使得电池的直 接建模非常困难,目前仍然缺乏将不同尺度的建模 工作进行整合的统一多尺度计算模型.因此,进一 步的相场模型需要结合 DFT, MD 等计算方法发 展成多尺度模型,消除可调参数,通过理论计算或 实验测量得到模拟中的所有参数.

#### 参考文献

<sup>[1]</sup> Gogotsi Y, Simon P 2011 Science 334 917

- [2] Ceder G 2010 MRS Bull. 35 693
- [3] Wang A P, Kadam S, Li H, Shi S Q, Qi Y 2018 NPJ Comput. Mater. 4 15
- [4] Andersen H C 1980 J. Chem. Phys. 72 2384
- [5] Stramer O 2001 J. Am. Stat. Assoc. 96 342
- [6] Shi S, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W, Ouyang C, Xiao R 2016 Chin. Phys. B 25 018212
- [7] Zou Z Z, Li Y Y, 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
- [8] Biner S B 2017 Programming Phase-Field Modeling (Berlin: Springer)
- [9] Steinbach I, Pezzolla F, Nestler B, Sedklberg M, Ptieler R, Schmitz G J, Rezende J L L 1996 *Physica D* 94 135
- [10] De Groot S R, Mazur P 2013 Non-Equilibrium Thermodynamics (Courier Corporation)
- [11] Wheeler A A, Boettinger W S, McFadden G B 1992 Phys. Rev. A 45 7424
- [12] Kazaryan A, Wang Y, Dregia S A, Patton B R 2000 Phys. Rev. B 61 14275
- [13] Karma A, Rappel W J 1998 Phys. Rev. E 57 4323
- [14] Simmons J P, Shen C, Wang Y 2000 Scr. Mater. 43 935
- [15] Granasy L, Pusztai T, Saylor D, Warren J A 2007 *Phys. Rev. Lett.* 98 035703
- [16] Chakrabarti D J, Laughlin D E 2004 Prog. Mater. Sci. 49 389
- [17] Xu Z, Meakin P 2008 J. Chem. Phys. **129** 014705
- [18] Hötzer J, Seiz M, Kellner M, Rheinheimer W, Nestler B 2019 Acta Mater. 164 184
- [19] Wang Y U 2006 Acta Mater. 54 953
- [20] Koslowski M, Cuitino A M, Ortiz M 2002 J. Mech. Phys. Solids 50 2597
- [21] Wang Y U, Jin Y M, Cuitin A M, Khachaturyan A G 2001 Acta Mater. 49 1847
- [22] Boussinot G, Le Bouar Y, Finel A 2010 Acta Mater. 58 4170
- [23] Yu P, Hu S Y, Chen L Q, Du Q 2005 J. Comput. Phys. 208 34
- [24] Stefanovic P, Haataja M, Provatas N 2009 Phys. Rev. E 80 046107
- [25] Takaki T, Tomita Y 2010 Int. J. Mech. Sci. 52 320
- [26] Hakim V, Karma A 2009 J. Mech. Phys. Solids 57 342
- [27] Karma A, Kessler D A, Levine H 2001 Phys. Rev. Lett. 87 045501
- [28] Cahn J W 1961 Acta Metall. Sin. 9 795
- [29] Allen S M, Cahn J W 1972 Acta Metall. Sin. 20 423
- [30] Kim S G, Kim W T, Suzuki T 1999 Phys. Rev. E 60 7186
- [31] Zhang L, Steinbach I 2012 Acta Mater. 60 2702
- [32] Steinbach I, Zhang L, Plapp M 2012 Acta Mater. 60 2689
- [33] Cogswell D A, Carter W C 2011 Phys. Rev. E  $\mathbf{83}$ 061602
- [34] Chen L Q 2002 Annu. Rev. Mater. Res. 32 113
- [35] Yu H C, Wang F, Amatucci G G, Thornton K 2016 J. Phase. Equilib. Diffus. 37 86
- [36] García R E, Bishop C M, Carter W C 2004 Acta Mater. 52 11
- [37] Guyer J E, Boettinger W J, Warren J A, McFadden G B 2004 Phys. Rev. E 69 021603
- [38] Guyer J E, Boettinger W J, Warren J A, McFadden G B 2004 Phys. Rev. E 69 021604
- [39] Han B C, Ven A V d, Morgan D, Ceder G 2004 Electrochim. Acta 49 4691
- [40] Cogswell D A, Bazant M Z 2012 ACS Nano 6 2215
- [41] Singh G K, Ceder G, Bazant M Z 2008 Electrochim. Acta 53 7599
- [42] Bazant M Z 2012 arXiv preprint arXiv 1208 1587
- [43] Bai P, Cogswell D A, Bazant M Z 2011 Nano. Lett. 11 4890

- [44] Hong L, Li L, Chen-Wiegart Y K, Wang J, Xiang K, Gan L, Li W, Meng F, Wang F, Wang J, Chiang Y M, Jin S, Tang M 2017 Nat. Commun. 8 1194
- [45] Li Y Y, Chen H G, Lim K, Deng H D, Lim J, Fraggedakis D, Attia P M, Lee S C, Jin N, Moškon J, Guan Z, Gent W E, Hong J, Yu Y S, Gaberšček M, Islam M S, Bazant M Z, Chueh W C 2018 Nat. Mater. 17 915
- [46] Fleck M, Federmann H, Pogorelov E 2018 Comput. Mater. Sci. 153 288
- [47] Zhang X Y, Hao F, Chen H S, Fang D N 2015 Mech. Mater. 91 351
- [48] Zuo P, Zhao Y P 2015 Phys. Chem. Chem. Phys. 17 287
- [49] Lim C, Yan B, Yin L, Zhu L 2012 Electrochim. Acta 75 279
- [50] Gao F, Hong W 2016 J. Mech. Phys. Solids 94 18
- [51] Chen L, Fan F, Hong L, Chen J, Ji Y Z, Zhang S L, Zhu T, Chen L Q 2014 J. Electrochem. Soc. 161 F3164
- [52] Zhang X, Krischok A, Linder C 2016 Comput. Method Appl. M. 312 51
- [53] Zhao K, Pharr M, Vlassak J J, Suo Z 2011 J. Appl. Phys. 109 016110
- [54] Zhao K, Pharr M, Cai S, Vlassak J J, Suo Z 2011 J. Am. Ceram. Soc. 94 S226
- [55] Bower A F, Guduru P R, Sethuraman V A 2011 J. Mech. Phys. Solids. 59 804
- [56] Walk A C, Huttin M, Kamlah M 2014 Eur. J. Mech. A.Solids 48 74
- [57] Aranson I S, Kalatsky V A, Vinokur V M 2000 Phys. Rev. Lett. 85 118
- [58] Marconi V I, Jagla E A 2005 *Phys. Rev. E* **71** 036110
- [59] Spatschek R, Muller-Gugenberger C, Brener E, Nestler B 2007 Phys. Rev. E 75 066111
- [60] Miche C, Hofacker M, Welschinger F 2010 Comput. Method Appl. M. 199 2765
- [61] Miehe C, Welschinger F, Hofacker M 2010 Mech. Phys. Solids 58 1716
- [62] Hofacker M, Miehe C 2013 Int. J. Numer. Meth. Eng. 93 276
- [63] Bhandakkar T K, Gao H 2010 Int. J. Solids Struct. 47 1424
- [64] Bhandakkar T K, Gao H 2011 Int. J. Solids Struct. 48 2304
- [65] Woodford W H, Chiang Y M, Carter W C 2010 J. Electrochem. Soc. 157 A1052
- [66] Zhu M, Park J, Sastry A M 2012 J. Electrochem. Soc. 159 A492
- [67] Gao Y F, Zhou M 2013 J. Power Sources 230 176
- [68] Klinsmann M, Rosato D, Kamlah M, McMeeking R M 2016 Mech. Phys. Solids 92 313
- [69] Zhao K, Pharr M, Vlassak J J, Suo Z 2010 J. Appl. Phys. 108 073517
- [70] Huttin M, Kamlah M 2012 J. Appl. Phys. 101 133902
- [71] Liang L, Chen L Q 2014 Appl. Phys. Lett. 105 263903
- [72] Miehe C, Dal H, Schänzel L M, Raina A 2016 Int. J. Numer. Meth. Eng. 106 683
- [73] Zhao Y, Xu B X, Stein P, Gross D 2016 Comput. Method. Appl. M. 312 428
- [74] Zhuang Y, Zou Z Y, Lu B, Li Y J, Wang D, Avdeev M, Shi S Q 2020 Chin. Phys. B 29 068202
- [75] Lu B, Ning C Q, Shi D X, Zhao Y F, Zhang J Q 2020 Chin. Phys. B 29 026201
- [76] Hong Z J, Viswanathan V 2020 ACS Energy Lett. 5 3254
- [77] Li Y, Hu S, Sun X, Stan M 2017 NPJ Comput. Mater. 3 1
- [78] Yamaki J I, Tobishima S I, Hayashi K, Saito K, Nemoto Y, Arakawa M 1998 J. Power Sources 74 219
- [79] Jana A, Woo S I, Vikrant K S N, García R E 2019 Energy Environ. Sci. 12 3595

- [80] Li G, Liu Z, Huang Q, Gao Y, Regula M, Wang D, Chen L Q, Wang D 2018 Nat. Energy 3 1076
- [81] Li G, Liu Z, Wang D, He X, Liu S, Gao Y, AlZahrani A, Kim S H, Chen L Q, Wang D 2019 Adv. Energy Mater. 9 1900704
- [82] Xu F D, Graff G L, Zhang i, Sushko M L, Chen X, Shao Y, Engelhard M H, Nie Z, Xiao J, Liu X, Sushko P V, Liu J, Zhang J G 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 4450
- [83] Monroe C, Newman J 2003 J. Electrochem. Soc. 150 A1377
- [84] Shibuta Y, Okajima Y, Suzuki T 2007 Sci. Technol. Adv. Mater. 8 511
- [85] Okajima Y, Shibuta Y, Suzuki T 2010 Comput. Mater. Sci. 50 118
- [86] Liang L, Qi Y, Xue F, Bhattacharya S, Harris S J, Chen L Q 2012 Phys. Rev. E 86 051609
- [87] Chen L, Zhang H W, Liang L Y, Liu Z, Qi Y, Lu P, Chen J, Chen L Q 2015 J. Power Sources 300 376

- [88] Tan J, Tartakovsky A M, Ferris K, Ryan E M 2016 J. Electrochem. Soc. 163 A318
- [89] Yurkiv V, Foroozan T, Ramasubramanian A, Shahbazian-Yassar R, Mashayek F 2018 *Electrochim. Acta* 265 609
- [90] Yurkiv V, Foroozan T, Ramasubramanian A, Shahbazian-Yassar R, Mashayek F 2018 MRS Commun. 8 1285
- [91] Yan H H, Bie Y H, Cu X Y, Xiong G P, Chen L 2018 Energy Convers. Manage. 161 193
- [92] Hong Z J, Viswanathan V 2018 ACS Energy Lett. 3 1737
- [93] Hong Z J, Viswanathan V 2020 ACS Energy Lett. 5 2466
- [94] Hong Z J, Viswanathan V 2019 ACS Energy Lett. 4 1012
- [95] Mu W, Liu X, Wen Z, Liu L 2019 J. Energy Storage 26 100921
- [96] Zhang R, Shen X, Cheng X B, Zhang Q 2019 Energy Storage Mater. 23 556

SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Phase-field model and its application in electrochemical energy storage materials<sup>\*</sup>

Zhang Geng<sup>1)</sup> Wang Qiao<sup>2)</sup> Sha Li-Ting<sup>3)</sup> Li Ya-Jie<sup>3)†</sup> Wang Da<sup>3)</sup> Shi Si-Qi<sup>2)3)</sup>

 (Physical Science and Engineering Division (PSE), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia)

2) (Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

3) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

( Received 26 August 2020; revised manuscript received 21 October 2020 )

#### Abstract

With the rapid progress of computer technology, computational research exhibits significant advantages in investigating microstructure evolution of material systems. As a computational research method of material dynamics, increasing attention has been paid to the phase-field model because of its avoidance of complicated interface tracking and convenience of dealing with applied fields. Theoretical framework of the phase-field model and three current phase-field models for multicomponent multiphase systems (the Carter, Steinbach, and Chen models) are introduced and reviewed in terms of interpretation of phase-field variables, way of coupling thermodynamic database, way of constructing the free energy density, and evolution equations. This review only focuses on the application of the phase-field model in electrochemical energy storage materials, and introduces its existing phase-field simulation results, which demonstrates that the phase-field model has tremendous potential in describing the microstructure evolution (anisotropic transport and phase separation, elastic and plastic deformation, crack propagation and fracture, dendrite growth, etc) and improving the performance of electrochemical energy storage materials. Finally, from two aspects of improving phase-field theory and extending application, future development trend and problems to be solved of phase-field simulations in electrochemical energy storage materials are discussed and looked ahead.

Keywords: phase-field model, electrochemical energy storage materials, stress evolution, plastic deformation, dendrite growth

**PACS:** 64.60.A–, 64.60.Bd, 64.60.De, 82.47.Cb

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201411

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874254) and Shanghai Pujiang Talents Program, China (Grant No. 2019PJD016).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: liyajiejuly@shu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

## 浅析电解质中离子输运的微观物理图像

任元 邹喆乂 赵倩 王达 喻嘉 施思齐

Brief overview of microscopic physical image of ion transport in electrolytes Ren Yuan Zou Zhe-Yi Zhao Qian Wang Da Yu Jia Shi Si-Qi 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 226601 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201519 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201519 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

可拉伸超级电容器的研究进展:电极、电解质和器件 Stretchable supercapacitors: Electrodes, electrolytes, and devices 物理学报. 2020, 69(17): 178801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200881

流延法制备高锂离子电导Li1.4Al0.4Ti1.6(PO4)3固态电解质及其环氧树脂改性 Li1.4Al0.4Ti1.6(PO4)3 high lithium ion conducting solid electrolyte prepared by tape casting and modified with epoxy resin 物理学报. 2017, 66(18): 188201 https://doi.org/10.7498/aps.66.188201

无锂助熔剂B2O3对Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3固体电解质离子电导率的影响 Effect of lithium-free flux B2O3 on the ion conductivity of Li1.3Al0.3Ti1.7(PO4)3 solid electrolyte 物理学报. 2017, 66(20): 208201 https://doi.org/10.7498/aps.66.208201

玉米淀粉固态电解质质子\电子杂化突触晶体管 Corn starch solid electrolyte gated proton/electron hybrid synaptic transistor 物理学报. 2017, 66(16): 168501 https://doi.org/10.7498/aps.66.168501

Sm3+,Sr2+共掺杂对CeO2基电解质性能影响的密度泛函理论+U计算 DFT+U calculation of Sm3+ and Sr2+ co-doping effect on performance of CeO2-based electrolyte 物理学报. 2018, 67(8): 088202 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172748

# 专题: 固态电池中的物理问题

# 浅析电解质中离子输运的微观物理图像\*

任元1)2) 邹喆乂3) 赵倩4) 王达1) 喻嘉4) 施思齐1)4)†

(上海大学材料科学与工程学院,上海 200444)
 (内蒙古科技大学机械工程学院,包头 014010)
 (湘潭大学材料科学与工程学院,湘潭 411105)
 (上海大学材料基因组工程研究院,上海 200444)
 (2020 年 9 月 11 日收到; 2020 年 11 月 9 日收到修改稿)

解析离子在电解质中的输运特征所表现出的微观物理图像,对于调控离子传导行为具有重要的指导意 义.本文系统总结了离子在液态、有机聚合物和无机固态电解质中的离子输运物理图像及其影响因素,通过 分析各种输运物理模型并比较三类电解质中的离子输运机制,提炼出勾勒离子输运物理图像的相关描述因 子.输运介质的物理形态从连续流体到柔性载体再到刚性骨架的演变过程中,离子输运图像由各类电解质的 固有属性与外部条件共同刻画,其中介质无序性占据主导作用.揭示电解质结构和离子电导率及输运过程等 动力学行为之间的科学规律,有利于发展基于离子输运微观物理图像的传导离子动力学性能调控方法.

关键词:离子输运,电解质,微观物理图像 PACS: 66.10.Ed, 66.30.Dn, 66.10.-X, 82.45.Gj

#### **DOI:** 10.7498/aps.69.20201519

# 1 引 言

扩散指物质通过原子或分子的热运动进行位 置迁移,其速度在气体、液体、固体中依次变慢.扩 散在许多科学与工程问题中起着关键作用,例如: 离子输运、中子传输、反应物聚集等的速度均受扩 散限制<sup>[1]</sup>.在研究中通常"扩散"是指一种宏观的物 理现象,"输运"是离子主动或被动地在介质中运动 的特性,"迁移"被用来描述离子的具体运动形式, 离子在介质中的运动过程常被描述为"传导".对扩 散深入了解,需获取有关离子位置及其在介质中移 动方式等信息.准确地利用离子扩散的信息可以获 得快速的扩散路径,进而提高介质的离子电导率. 由离子扩散信息所描述的输运图像对于物质传输 和离子传导至关重要[1].

作为电池体系得以正常工作的关键步骤之一, 离子输运的快慢对其循环性能、充放电速率等指标 具有重要影响<sup>[2,3]</sup>.为满足高能量密度电池体系的 需求,各类新型电极材料被提出,设计与之相适应 的电解质迫在眉睫.显然,由输运图像决定离子电 导率的电解质对电池性能起着关键作用<sup>[3-7]</sup>.为获 取刻画电解质中离子输运微观物理图像的描述因 子,可从电解质的宏观物理形态入手划分为独立又 交叉的三类:液态电解质、聚合物基电解质、无机 固态电解质.图1总结了可供锂离子或钠离子输运 的各类电解质:从基于连续流体的液态电解质逐渐 过渡为柔性载体性质的聚合物基电解质,再演化到 刚性骨架的无机固态电解质.尽管物理形态是一种 连续的演化过程,但该过程中离子输运的微观图像 表达却各具特征<sup>[8,0]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11874254, 51702170, 51802187, 51622207)、上海市青年科技英才扬帆计划 (批准号: 18YF1408700) 和内蒙古自然科学基金 (批准号: 2020MS05036) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sqshi@shu.edu.cn

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 可供离子输运的电解质,包括: 液态电解质、聚合物基固态电解质、无机固态电解质以及复合固态电解质 Fig. 1. The electrolytes for ion transport: liquid electrolyte, polymer-based solid electrolyte, inorganic solid electrolyte and composite solid electrolyte.

电解质由液态到固态的演变中, 跨电解液的离 子传输方式可以整体上描述为介质与结构方式两 种 (vehicular versus structural ion motions)<sup>[10]</sup>. 常规液态电解质溶剂化离子与溶剂化鞘同时输运, 而固态电解质则是溶剂化位点被固定,输运离子则 通过耦合-解离过程或者频繁交换可移动的溶剂分 子跃迁,这是液态与固态条件的两种极端输运形 式.一般情况下两类离子输运方式可以并行,随着 电解质浓度的变化,离子输运逐渐由介质主导转变 为结构主导,极端实例即为拥有高机械强度的固态 电解质<sup>[10]</sup>. 固态电解质作为电池固态化的关键技 术,相应的离子输运特性以及界面问题尤为关键<sup>[2]</sup>. 无论是柔性聚合物电解质还是无机固态电解质,与 正负极接触界面离子输运均为研究焦点,其中固-固点接触会阻碍离子传输路径,由此变化的离子输 运微观图像对全固态电池体系的性能影响更大.因 此,为保证较高的离子电导率与避免界面问题,可 以设计基于两种或多种无机电解质的复合电解质, 可提供多种离子输运机制<sup>[8,11]</sup>.

从具体的离子输运动力学过程角度看, 液态电 解质离子输运过程中离子的溶剂化与去溶剂化是 主导过程, 聚合物固态电解质主要以配位传递输运 离子. 当介质趋于骨架化后离子则趋于独立化运 动, 且输运离子与介质间的相互作用也会发生变 化. 骨架达到一定刚度, 无机固体电解质中的离子 输运开始趋于通道化运动模式, 其中输运离子与骨 架离子间相互作用成为离子输运图像的重要因子. 因此在无机固体电解质中, 离子间相互作用带来 的离子迁移各向异性对离子输运动力学有重要 影响.

# 2 离子输运机制

# 2.1 离子输运理论计算模型

离子输运特性的表现形式,通常以离子电导 率、离子迁移数、扩散系数以及离子迁移扩散能垒 等物理量组成图像描述因子.连续性流体、柔性聚 合物载体以及刚性骨架电解质的离子电导率的计 算,通常基于 Fick 定律 (Fick 第一定律),即通过 搭建盐在水中扩散的理论模型,建立盐扩散流量与 其在水中的浓度梯度间正比关系,并定义为扩散系 数. 扩散系数包括: 自扩散系数、缺陷扩散系数、化 学扩散系数等. 自扩散系数表示离子布朗运动的活 跃性,采用同位素测定法可获得同位素扩散系数, 但通常略小于离子自扩散系数:缺陷扩散系数由缺 陷跃迁活化能决定, 描述自扩散系数的活化能由缺 陷形成能和缺陷跃迁能组成;化学扩散系数用于描 述具有可支配扩散的固相反应速率,例如 Li+嵌入 TiS<sub>2</sub>中的扩散现象.为描述离子扩散连续性位移 函数随时间变化的动态过程, Fick 扩散方程 (Fick 第二定律) 进一步被提出. 在较复杂的输运 体系中,离子扩散浓度随时间变化值与其浓度梯度 的一次微分的比例系数被定义为互扩散系数,其影 响因素较多,包括温度、压力、组分间相互作用等. Fick 定律由 (1) 式表述<sup>[12-14]</sup>:

$$j_{i} = -D_{i}\nabla c_{i}, \quad \frac{\partial c_{i}}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla c_{i}), \quad (1)$$

其中 j 为离子扩散流量 (cm<sup>2</sup>·s);  $D_i$  为离子扩散系数 (cm<sup>2</sup>/s);  $c_i$  为离子扩散浓度 (离子/cm<sup>3</sup>);  $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ 为浓度梯度.

对于玻璃化转变温度以上的离子液体电解质、

有机溶液电解质、凝胶聚合物电解质、聚合物固态 电解质等,离子输运行为通常采用 Vogel Tamman Fulcher (VTF)理论模型 (2)表述<sup>[15]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{T - T_0}\right),\tag{2}$$

其中 $\sigma_0$ 为与载流子数量相关的频率因子;  $E_{\alpha}$ 为离 子输运的活化能; T为工作温度;  $T_0$ 为平衡玻璃转 移温度 ( $T_0 = T_g - 50$ ,  $T_g$ 为玻璃化转变温度).

对于玻璃转化温度以下的非晶聚合物电解质, 离子输运行为采用 Arrhenius 模型 (3) 表述<sup>[16]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{k_{\rm B}T}\right),\tag{3}$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, 其余参数与 (2) 式中表述 一致.

无机固态电解质中离子输运通常基于离子跃 迁模型描述,相关的结构因子与离子电导率可以用 与离子导体基本跃迁相关的参数表示.结构描述因 子通常受到晶格体积、离子输运瓶颈尺寸、配位、 骨架无序、骨架畸变、缺陷以及晶格动力学等因素 的影响,同时因子之间也存在相互制约关系.离子 跃迁模型由 (4) 式表述<sup>[1,17]</sup>:

$$\sigma = \frac{1}{b} \frac{f}{H_{\rm R}} \frac{cq^2}{k_{\rm B}T} a^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_{\rm B}}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_{\rm B}T}\right), \quad (4)$$

其中 b 为几何结构因子 (一维迁移 b = 2, 二维迁 移 b = 4, 三维迁移 b = 6); c 为输运离子浓度; q 为输运离子电荷; a 为跳跃距离;  $\nu_0$  为尝试跳跃 频率; T 为绝对温度; f 为相关因子, 通过示踪扩散 系数 与随机扩散系数比值描述单离子自相关 性<sup>[1,9,18]</sup>;  $H_R$  为 Haven 比, 通过离子导体中长程扩 散系数与示踪扩散系数比值描述多离子互相关 性<sup>[9,19]</sup>;  $\Delta S$  为迁移熵,  $\Delta H$  为活化能, 均对离子电 导率有影响<sup>[20]</sup>. 扩散方程的建立对于通过理论计 算方法研究离子输运至关重要, 并被广泛应用. 2012 年 Shi<sup>[21]</sup> 构建了基于 Fick 定律的多离子协同 输运扩散方程, 并应用于 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 扩散机制的研 究中.

如图 2 所示,离子输运的微观物理图像的刻画 受到迁移路径、扩散能垒、过渡态以及运动方式四 种关键因素的交叉影响,同时各成像描述因子进一 步衍生出更为具体的诸多勾勒元素.实现快离子传 导的必要条件包括:1)离子输运迁移路径多样化, 通过路径从平面迁移到空间扩散以实现各向异性; 2)通过骨架无序、瓶颈尺寸以及势能梯度的调节 使得扩散能垒趋于降低;3)依靠骨架刚度与扩散 鞍点数量的调控减少离子输运过渡态的数量;4)离 子运动方式的多样化所诱导的不同输运机制对物



图 2 影响离子输运微观物理图像的因素包括输运机制与描述因子.如:左上角 knock-off 离子输运<sup>[21]</sup>;右上角: BVSE 方法描述 离子输运通道<sup>[22]</sup>;左下角: NASICON 中多离子协同输运<sup>[23]</sup>;复合结构电解质离子输运<sup>[8]</sup>

Fig. 2. The factors affecting the microscopic physical image of ion transport: transport mechanism and description factors. For example: knock-off ion transport<sup>[21]</sup>, BVSE method based ion transport channel description<sup>[22]</sup>, multi-ion coordinated transport in NAS-ICON<sup>[23]</sup>, mobile ion in composite solids<sup>[8]</sup>.

理图像的影响更为重要. 高层次的离子输运图像描述因子之间互相牵制, 底层的勾勒元素之间相互影响, 以及描述因子与勾勒元素之间跨级交叉作用, 共同刻画出离子输运的微观物理图像<sup>[20]</sup>. 除电解质本质属性的影响, 电解质在电池体系中所处环境对离子输运的影响不容忽视. 例如: 电解质与正负极间的电位不同, 导致载流子浓度不同, 进而影响离子输运图像<sup>[21]</sup>.

# 2.2 电解质中离子输运机制

离子在电解质中的输运图像描述因子与传导 介质的物理属性直接相关.从属于连续流体的液态 电解质,到拥有柔性载体的聚合物基电解质,再到 具备刚性骨架的无机固体电解质,电解质的特性决 定了其输运机制.在液态电解质中,离子溶剂化之 后基于连续流体中梯度浓度进行的传导表现为携 带输运机制.在聚合物基电解质中,离子基于可动 柔性链段的配位进行传导,表现为配位间传递输运 机制.在无机固态电解质中,离子基于刚性骨架所 搭建的离子输运通道进行传导,可分为晶体内离子 迁移和相间界面处离子输运.根据离子迁移与扩散 的表现形式,晶体内离子传导可进一步分为单离子 间隙输运机制与多离子协同输运机制.

#### 2.2.1 液态电解质溶剂携带离子输运

锂离子在液体电解质中的输运依靠溶剂化 Li+在体相电解质中的扩散,输运环境随其迁移过 程不断变化,即输运图像表现为长程无序特性.电 解质中的锂离子并非独立迁移,而是被极性有机溶 剂溶剂化,即借助锂盐溶解产生离子与溶剂之间的 结合能来克服锂盐中的晶格能,从而实现迁移.在 浓度较低的电解液中离子被溶剂分子包围,被完全 隔离的锂离子和阴离子实现快速输运<sup>[3,24,25]</sup>.例如, 研究者研究纳米 LiFePO<sub>4</sub>与水溶液电解质接触后 形成的"Janus"固液界面,此界面同时具有类似于 体相与溶剂化锂离子的结构,有利于锂离子在界面 附近的输运<sup>[26]</sup>.携带式离子输运伴随着溶剂化与 去溶剂化动力学过程,它们共同描述了离子输运微 观图像 (如图 3 所示).

在液态电解质中,离子载流子数(n)与盐的溶 解和解离成比例,离子迁移率(m)与电解液的粘 度(h)相关.这两个关联参数是影响离子传输性能 的主要因数,并共同描绘了液态电解质离子输运微 观物理图像.这种关系也适用于离子运动通过溶剂 化与周围环境(即溶剂分子)高度耦合的体系.该 体系的极端情况即为固态聚合物电解质,可视为非 水电解质的大分子状态.在这种强耦合电解质体系 中,若没有溶剂化离子的聚合物链段的协同运动, 离子输运将无法进行.离子与溶剂间的偶联将随着 盐浓度的增加而不断增强.离子输运图像更依赖于 溶剂分子的本质属性<sup>[10,27]</sup>.

#### 2.2.2 聚合物中链段配位间离子传递输运

传导离子在聚合物中的直观输运图像由链段的移动与配位的传递共同刻画<sup>[28-30]</sup>.离子在具有配位的可动聚合物链段的"簇拥"下传递运动,即表现为配位间同步传递输运机制 (如图 4 所示).

聚合物中的离子输运包括溶剂化盐的离解、阳 离子与极性基团的配位、离子的链段间传递等过 程.聚合物中的快速阳离子输运通常需要聚合物链 段具备高可动性,其在非晶态状态下更有利实现. 在低温下,聚合物处于结晶或半结晶态;当温度升 高至 *T*g时,结晶聚合物的一部分变为无定形态; 继续提升至熔化温度(*T*m)时,大部分变得无序并 且聚合物熔化.Li+的传输主要依赖于聚合物无定 形区链段的可动性,因此电池工作温度应高于 *T*g. Li+在聚合物电解质中的具体传输机制为:Li+与聚 合物链段上的极性基团配位,并在电场驱动下随着 链段的运动从一个配位点传输到下一个配位点.同 时,Li+也有可能通过聚合物电解质中的特殊晶体 结构进行传导,譬如 PEO-LiAsF<sub>6</sub>中成对的 PEO 链折叠在一起形成圆柱形隧道,Li+与醚氧键配合



图 3 液态电解质溶剂化与去溶剂化动力学过程中携带式离子输运方式示意图 Fig. 3. The schematic diagram of portable ion transport in the kinetic process of solvation and desolvation of liquid electrolyte.



图 4 有机聚合物基固态电解质中离子在配位之间传递输运方式示意图

Fig. 4. The schematic diagram of ion transport between coordination in the organic polymer-based solid electrolyte.



图 5 无机固态电解质中离子输运方式: (a) 传导离子在晶体内输运方式示意图; (b) 传导离子沿晶界输运方式示意图; (c) 传导离子跨晶界输运方式示意图

Fig. 5. The ion transport in the inorganic solid electrolytes: (a) The ion transport in the bulk; (b) the ion transport along the grain boundaries; (c) the ion transport across the grain boundaries.

后沿着圆柱形隧道进行传输<sup>[28]</sup>.因此,研究普遍认 为离子输运只发生在聚合物电解质的非晶态相,而 结晶阶段则存在于具有独特离子电导率-温度关系 的不同区域.

对于复合固态电解质,其离子传导机制主要包括离子在基体中的传输、在分散相中的传输以及在 介于基体与分散相之间的中间相中的传输.由于中 间相具有较严重的结构不匹配性及较强的化学势 梯度,因此其结构会发生较大的变化,界相结构与 基体和分散相均具有显著差异,导致离子输运微观 物理图像不统一,从而深刻影响离子电导率.一般 来说,基体的离子传导对复合固态电解质整体离子 电导率至关重要,而分散相的加入可能改变基体的 相稳定性及其微观结构,两者共同决定了整体离子 导电性.这种现象通常发生在聚合物基复合固态电 解质,在晶体基复合固态电解质也会出现.前者的 离子输运高度依赖于聚合物的微观结构<sup>[7,31]</sup>.

#### 2.2.3 无机固态电解质中离子通道输运

无机固态电解质中离子输运特征与液体电解 质和聚合物电解质均有所不同.由于无机固态电解 质骨架具有一定的刚性,其输运图像具有一定的机 械特性,从而离子输运图像可由电解质的本质属性 直接勾勒.尽管目前暂未完全了解无机固态电解质 中的离子迁移机理,从物质结构角度大致可分为两 类:晶体中离子输运和相间界面离子输运 (如图 5 所示)<sup>[8,32,33]</sup>. 根据不同界面扩散的物理模型, 界面 离子输运通常分为:离子沿晶界输运与离子跨晶界 输运 (如图 5(b)和图 5(c)所示)<sup>[34]</sup>. 界面效应的离 子输运特性可改善锂负极与固体电解质界面阻抗, 以及可提高锂负极表面固体电解质界面(SEI)中 离子输运效能. Pan等人<sup>[35]</sup>通过LiF/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>界面 缺陷形成的空间电荷效应耗尽电子载流子而提高 离子载流子积累的方式搭建可供离子输运的人工 SEI. Ren等人<sup>[36]</sup>通过第一性原理计算已证实 LiF-SEI的界面区域的变化对离子扩散能全影响 较小. Li等人<sup>[36]</sup>通过第一性原理计算已证实 极之间的界面阻抗,在两者之间引入LiF 作为过渡 界面,有效利用界面相快速输运锂离子性能来降低 固-固界面阻抗.

#### 1) 无机固态电解质中间隙输运

离子输运发生在具有固定形式的晶格中,离子 在晶格中占位决定其势能,而离子在迁移过程中发 生的势能变化决定其活化能与迁移路径.传导离子 可以在体相固态电解质中沿相邻位点跳跃,即输运 离子克服瓶颈限制使骨架畸变从而实现间隙扩散 (如图 6(a)所示);或在选择输运通道的过程中优先 找寻晶体中相邻的空位或缺陷位置进行空位输运 (如图 6(b),其中方形表示空位).由于离子通过跃 迁的方式在骨架离子的相互作用驱动下在相邻位 点间迁移<sup>[38-40]</sup>,因此离子输运图像的描述因子更



图 6 无机固态电解质中晶体内离子间隙扩散输运方式: (a) 离子直接在间隙中迁移示意图; (b) 离子在空位之间迁移示意图 Fig. 6. The ion interstitial diffusion transport in the inorganic solid electrolytes: (a) The interstitial ion transport; (b) the vacant ion transport.

侧重于传导介质的结构形式,而输运过程的能垒可 为刻画物理图像提供定量信息.

2) 无机固态电解质中离子换位协同输运

对于无机固态电解质中离子协同输运机制的 研究, 2012年, 我们<sup>[21]</sup>首次阐明间隙 Li+在主要成 分为Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的固体电解质界面膜 (SEI)中的 Knock-off(间隙 Li+和晶格 Li+协同交换位置) 协同 输运机理. 2017年, Mo 等人指出处在高低能位离 子之间的强库仑相互作用 [类似于势能的相互转 化]是离子协同输运的关键,可降低离子迁移势 全<sup>[41]</sup>. 在多离子协同跃迁中, 各个离子所处的位置 能量不尽相同. 当相邻离子一起运动时, 高能量位 置的离子向下运动,部分抵消低能量位置离子向 上运动的能垒.因此在多个离子的共同运动下,协 同跃迁表现出更低的能垒 (如图7所示). 在不同 的无机固态电解质 (Thio-LISICON Li<sub>10</sub>SiP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>,  $\mathrm{Li}_{1+x}\mathrm{Al}_x\mathrm{Ti}_{2-x}(\mathrm{PO4})_3, \mathrm{Li}_{14}\mathrm{P}_2\mathrm{Ge}_2\mathrm{S}_{16-6x}\mathrm{O}_x, \mathrm{NASICON}$ 等)中,通过离子协同传输机制描述其输运特性, 目的在于提高离子电导率[23,42-45]. 最近,我们开发 了一套"配位多面体"方法分析离子协同跳跃的程 序对协同程度定量化进行刻画,藉此首次揭示单 斜 Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>结构中的 Na5 位置,高能态的 Na5位点作为交叉位点使离子得以快速输运, Na+离子传导主要通过多离子的协同跳跃机制发 生,Na+离子浓度的增加导致库仑排斥力增加,并



图 7 无机固态电解质中输运离子与骨架离子换位协同 输运示意图

Fig. 7. The concerted and coordinated diffusion of transport ion and skeleton ion in the inorganic solid electrolytes. 激活更多的协同输运<sup>[45]</sup>。实现离子协同输运程度 的定量化刻画对于指导新型高导电性固态电解质 材料的设计与改性有着重要意义.

协同输运机制适用于骨架几何形状突出的离 子导体,其本质为间隙离子与骨架离子之间以及输 运离子之间的相互作用改变了离子迁移方式,降低 了输运能垒. 早期被提出的"Knock-off"机制<sup>[21]</sup>, 以 及"concerted migration"机制<sup>[41]</sup>, "cooperative"机 制<sup>[42]</sup>, "collective"机制<sup>[43]</sup>, "Interstitialcy"机制<sup>[44]</sup>, "correlated migration" 机制<sup>[23,45]</sup> 等均为针对协同 输运所提出的相关描述. 然而, 对于骨架几何形状 并不突出的离子导体, 其输运行为更适合 "Grotthuss"机制<sup>[46]</sup>.在离子协同输运过程中存在 多种协同运动方式,例如:同种离子间协同(如 Li+-Li+或 Na+-Na+<sup>[23,45]</sup>)、异种同价离子间协同 (如 Li+-Na+[47])、我们最近提出的异种异价离子间 协同 (如 Na+-Zn<sup>2+[48]</sup>) 及异种电荷离子协同 (如 Co离子与O离子<sup>[49]</sup>). 协同输运过程中又存在同 种离子与不同离子分别沿同一方向与不同方向的 协同运动方式均影响离子输运的物理图像[48].在 同种离子协同输运过程中,"协同离子"与"输运离 子"分别占据高低能位后通过库仑作用力互相推动 协同运动,运动势能进行互补降低系统总激活 能<sup>[23,45]</sup>. "协同离子"与"输运离子"的占位与浓度决 定了局域平衡构型的形成,增加低能垒协同运动, 使得协同跳跃率升高,进而提高了扩散系数.由此, 协同跳跃率可定量描述协同输运程度<sup>[23,45]</sup>.正是 基于储能材料中也会存在异种异价迁移离子协 同输运的方式,我们率先发现 NASICON 结构 NaV<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sup>3</sup>作为锌离子电池电极在 Zn<sup>2+</sup>脱嵌过 程中可通过 Na+/Zn<sup>2+</sup>离子协同输运"激活" M1 位 置的方式,实现良好的电池充放电循环性能<sup>[48]</sup>.需 要指出的是,尽管离子的换位协同输运机理在计算 上被提出广泛存在于各类无机固体电解质中,但要

实现实验上的直接观测还是一个挑战.

# 3 离子输运微观物理图像表达

#### 3.1 液态电解质离子输运

液态电解液具有较高的离子电导率、较宽的电 化学窗口、较高的稳定性,与正负极的物理接触良 好,因此广泛应用于各类电池体系.液态电解质通 常由溶剂分子、阴离子以及溶剂化的锂离子组成, 并且遵循典型的"溶剂化离子"电解液模型,因此, 可将其定义为"Li+溶剂化的电解液".整体来看,离 子输运与去溶剂化动力学过程同步进行.由于锂离 子嵌入电极与其去溶剂化同步进行,如果参与溶剂 化的溶剂分子之间存在作用力,那么去溶剂化分子 的电荷并非均匀分布,因此具有较高反应活性.这 些高能态溶剂分子在电极表面的稳定性差,容易发 生界面副反应导致电化学稳定窗口变窄<sup>[50]</sup>.因此, 离子输运与去溶剂化共存的过程将对电池的容量 和循环寿命产生不利影响.

另一方面,电解质研究的主要目的之一提高电 导率和锂离子迁移数<sup>[51,52]</sup>. Li 盐 (如: LiPF<sub>6</sub>) 解离 为阳离子 (Li<sup>+</sup>) 和阴离子 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 的能力与溶剂的 介电常数密切相关,通常介电常数越高溶剂化能力 越强<sup>[53]</sup>. 锂离子被溶剂分子完全包围发生溶剂化 可以减少阴离子的影响. 而较大阴离子可以促进负 电荷较好分布,有利于防止离子配对,因此对电导 率和溶解度较为有利<sup>[54]</sup>. 此外,低粘度也有助于离 子输运速度的提高<sup>[55]</sup>. 为满足电池系统的正常工作, 电解质的室温电导率通常至少需达到 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1[56]</sup>. 综上所述,因涉及较多影响因素 (如黏度,盐浓度, 溶剂化,离子缔合和离子与溶剂的相互作用),液态 电解质中的离子迁移机理仍难以直观理解.

#### 3.1.1 液化气电解液离子输运

液态电解质的研究过程中,一系列有效手段被 陆续提出.譬如,研究者针对液化气电解液,通过 添加共溶剂提高了液态电解质中锂盐溶解性,快速 溶解的锂盐提高了锂离子的迁移率,明显改善离子 电导率<sup>[57]</sup>.发现液化气电解液的团聚程度随温度 变化明显,Li<sup>+</sup>自由离子浓度随温度降低而增加,且 具有较快的扩散速度,对电解质中离子输运起到促 进作用,而 TFSI<sup>-</sup>自由离子浓度在各温度都趋近于 无.因此液化气电解液具有极高的低温导电性 (2.8 mS·cm<sup>-1</sup>, -60 ℃) 和高 Li+迁移数 (t<sub>1,i</sub>+≈0.79).

#### 3.1.2 溶剂化电解质离子输运

高浓度"盐包水"电解质可以提供较宽的电化 学稳定性窗口,但是由于缺乏满足水溶性条件的锂 盐,通常基质只能选择有毒且成本高的有机酰亚 胺.为此,Lukatskaya等<sup>[58]</sup>提出混合阳离子法,即 利用高溶解度的乙酸钾,实现锂和乙酸钾的共晶混 合物中水与阳离子摩尔比为1.3的"盐包水"状态. 由共享的水分子组成阳离子溶剂化结构中,阴离子 以配体形式存在.该盐包水混合阳离子溶剂化结构 中水-水氢键的破坏和强离子相互作用协同完成离 子输运行为,且乙酸钾基高浓度电解质可以提供与 酰亚胺基电解质相同的扩展电压范围优势.

另一类有希望的液态电解质材料是离子液体. 作为室温熔融盐<sup>[50]</sup>,它们具有一系列独特优势,如 不燃性、低蒸气压、高热稳定性、高电化学稳定性、 低毒和高离子含量<sup>[60-62]</sup>.然而,离子液体的粘度比 常用的有机液体电解质高一到两个数量级,以至于 其离子电导率低三到四个数量级<sup>[61]</sup>. Zhang 等人<sup>[63]</sup> 在含 LiFSI 的醚类 (DME)电解液中加入一定量 的 LiNO<sub>3</sub>,通过可自分解的 LiNO<sub>3</sub> 对 FSI-阴离子 调控,使其完全分解,从而使得锂离子在含有大量 LiSO<sub>x</sub>, LiF 和 LiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 的 SEI 中均匀快速传输.由 此,研究者基于对 LiNO<sub>3</sub> 调控溶剂化层中阴离子 策略设计出锂金属电池中含 LiClO<sub>4</sub> 的电解液<sup>[63]</sup>.

针对电解液基于去溶剂化的输运过程中出现 的溶剂分解、电化学稳定窗口窄、电解质与电极界 面不稳定等现象,在保证离子电导率的基础上, Chang等<sup>[64]</sup>将锂离子的去溶剂化过程从高反应活 性的电极表面提前转移到稳定且绝缘的金属有机 框架 (MOF)孔道内 (2.9 Å),获得了一种特殊的 "Li+去溶剂化 (醚基) 电解液". 该液态电解液仅由 非活性的"冷冻状"溶剂分子 ("frozen-like" DME) 和由去溶剂化后的锂离子与阴离子构成的类晶体 状盐溶质 ("crystal-like" salt)组成.基于此电解质 的电池在充放电过程中,仅有裸锂离子嵌入电极材 料表面,因而抑制高能态的溶剂分子与高反应活性 的电极表面直接接触,避免常规液态电解液的固有 缺陷.

在稀溶液中, LiTFSI 离子对主要通过介质机 理移动. 超浓缩溶液可能会破坏介质的主导地位, 导致重复的离子缔合-解离过程, 从而转化为结构 扩散. 但是, 对于阴离子相对较大的情况, 环丁砜 (SL) 溶剂在-SO<sub>2</sub> 基团中具有两个间隔很近的溶剂 化氧 (如图 8 所示), 从而使 Li+能够以与移动 SL 分子大小相同的时间尺度交换. Li+和溶剂在盐溶 液中 (SL/Li = 8.33) 进行扩散, 在超浓缩盐溶液 中 (SL/Li = 2.56), Li+扩散比 SL 扩散更为突出<sup>[10]</sup>. 在超高盐浓度溶液中的离子输运机制接近固态电 解质中离子传导方式, 输运离子与溶剂分子重复成 键与断键过程跳跃迁移<sup>[65,66]</sup>.



图 8 电解质中主导离子输运微观物理图像的因素由结构主导作用到介质主导作用的演变过程<sup>[10]</sup>

Fig. 8. The evolution process between structural and vehicular effect the microscopic physical image of the contribution to the ion transport in the electrolytes<sup>[10]</sup>.

# 3.1.3 固态冰电解质离子输运

通过研究固态冰中离子传导行为,研究者发现 了低温固态电解质离子输运特性[67].采用快速冷 却法将硫酸盐、硝酸盐、氯化物的水溶液转变为多 种固态冰材料后,能够传导不同的金属离子(Li+, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>等). 其中, 溶解 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的冰系固态电解质在--9.2 ℃下的锂离子电导率达 到 6.4 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>. 以溶解 1 mol/L CuSO<sub>4</sub> 的冰 为模型进行第一性原理计算,发现存在2条可供 Cu2+在冰晶体结构中输运的路径,其扩散势垒分 别为 0.35 和 0.44 eV. 通过交流阻抗谱 (EIS)、直流 电沉积、冷冻透射电镜 (cryo-TEM) 等实验手段, 证明这类固态冰材料的晶格中存在金属离子缺陷, 因此能够在外部电场的驱动下进行离子迁移.利用 快速冷却相变过程保存溶液中的离子并具备传输 能力,这一简单易行的方法可扩展至有机溶液、水 凝胶等体系,也可通过使用不同的金属盐扩充传输 离子种类.此外,冰系固态电解质能够在较低温度 下工作,这为低温电化学器件的设计提供了新的发 展思路.譬如在约-8℃时,研究发现各种硫酸盐 的离子电导率高达 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>,其中 Li<sup>+</sup>和其他碱 性离子的迁移通过冰晶格的离子跳跃机制实现.

# 3.2 聚合物基电解质离子输运

聚合物电解质具有一定机械强度,且可较好匹 配正负极以形成较低阻抗界面,同时大大提高了电 池体系的安全性,因而被广泛关注. Fenton 等 [68] 最早发现聚环氧乙烷 (PEO) 与碱金属钠盐络合物 具有离子导电性; Armand 等<sup>[69]</sup> 率先将聚合物电 解质应用于电池体系,由此开创了新型聚合物电解 质的设计与离子输运机制的研究方向. 聚合物电解 质(胶凝聚合物和无溶剂聚合物)的离子导电机理 与无机晶体材料和液体型电解质的离子输运机制 大不相同. 在无溶剂的聚合物电解质中仅在 T<sub>g</sub>之 上显示出快速离子传导.因此,低 Tg 聚合物如 PEO (聚环氧乙烷, Tg 约为-50 ℃—-57 ℃)已成为无溶 剂电解质的重要聚合物主体,无定形化研究可以增 加其离子电导率. 由于低分子量溶剂在聚合物中的 扩散以及聚合物链段的运动, 胶凝聚合物显示出比 无溶剂聚合物更快的离子传导能力<sup>[29]</sup>.

#### 3.2.1 骨架结构聚合物基电解质

为降低固态电解质与电极间界面阻抗的影响, 通常聚合物基电解质多以具有柔性结构且与电极 较好界面接触的聚丙烯腈 (PAN) 和聚甲基丙烯酸 甲酯 (PMMA) 等为基体. 以 PAN 或 PMMA 等为 基体吸附有机增塑剂形成的凝胶聚合物电解质 (GPE) 中的离子输运主要依赖液态增塑剂<sup>[70]</sup>. 而 在以 PAN 为支撑骨架的塑晶基固态电解质中形成 输运网络为离子扩散提供了快速通道[71]. 通过枝 接在聚合物骨架上的阴离子形成单离子聚合物电 解质减少阴离子的迁移来提高 Li+迁移数, 是提高 聚合物基电解质离子电导率的较优选择. 但是, Li+ 反而受到被固定的阴离子基团较强的牵制作用<sup>[72]</sup>. 为获得较理想的离子电导率,研究者通过调整搭建 特殊结构的聚合物基电解质来调控其中的离子输 运模式,如交联网络结构与复合结构聚合物基电 解质.

#### 3.2.2 交联结构聚合物基电解质

Yu 等<sup>[73]</sup> 搭建了三类离子传导方式的物理模

型:动态单离子传导、非动态单离子传导、非动态 非单离子传导.并设计了三种化学结构类似的聚合 物电解质,通过离子输运特性系统地研究了 SEI 性 质对于金属锂电池特性的影响:基于 AlO<sub>4</sub> 四面体 阴离子和 Li+的交联网络 Al-FTEG;基于 BO<sub>4</sub> 四 面体阴离子和 Li+的交联网络 B-FTEG;基于 SiO<sub>4</sub> 四面体的共价交联网络 Si-FTEG.在离子输 运过程中,阴离子不仅作为交联中心,而且成为锂 离子的对离子,还能通过化学键的相对强弱来调控 宏观的动态流动性.Li+离子离开某一个阴离子中 心之后,会被氟代配位链上的 F 基团暂时稳定,形 成输运中间体从而跃迁到下一个阴离子中心.

具有较高离子电导率的醚类电解质高电压环 境易受氧化导致不稳定,不利于匹配高能量密度高 压正极材料.为实现单一电解质中高离子电导率与 高氧化稳定性的统一,研究者提出一种新型氟化醚 聚合物电解质,即通过氟化核心与醚"端基"共价键 合的共同作用实现离子输运<sup>[74]</sup>.同时,通过模块化 的方式改变醚基的长度和类型以及氟化链段的长 度,发现具有较长的醚基团和较短的氟化链段时, 离子电导率高达 2.7 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> (30 ℃),同时 氧化电压高达 5.6 V. 随着醚段的增加和氟段的缩 短,氟化醚中的离子电导率会进一步增加.

基于常规聚环氧乙烷 (PEO) 的固态聚合物电 解质往往离子电导率和迁移率较低,因此研究者引 入交联的聚四氢呋喃 (*x*PTHF) 以构筑松散配位的 高性能聚合物电解质 (*x*PTHF) 以构筑松散配位的 高性能聚合物电解质 (*x*PTHF<sub>10</sub>)<sup>[75]</sup>. 与常用的 *x*PEO 体系相比, *x*PTHF 体系具有 0.53 的高转移数,良 好的电化学稳定性和更高的离子电导率.此外, *x*PTHF<sub>10</sub> 在 234 ℃ 下表现出良好的热稳定性,并在 全固态磷酸铁锂电池中展现出优异性能,在 70 ℃ 和 1C 倍率下的电池比容量达到 162 mAh·g<sup>-1</sup>. 通 过分子添加剂 (例如 DMF 和 PC) 可进一步调节 Li<sup>+</sup> 配位环境以改善离子输运,譬如 *x*PTHF<sub>5</sub>DMF 2:1 基固态聚合物电解质的室温离子电导率可以达到  $1.2 \times 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup>.

固态电解质的另一方面挑战在于机械性能和 离子电导率的协调匹配.研究者针对性地设计了一 种具有双共价和动态氢键交联的弹性锂离子导体, 在拥有高机械弹性的同时保证了室温离子电导率. 其中聚环氧丙烷弹性体 (ePPO) 通过静电共价键 的组合提供弹性, 酰胺基团之间的动态氢键可消除 应力<sup>[76]</sup>.聚醚胺前驱体转化为氢键合酰胺后, PPO

主链形成无定形域而不是由 PEO 形成结晶域.同 时通过线性二胺增加交联的分子量,降低材料的机 械模量,并使纯聚合物的应变能明显提升.应用 该电解质的 Li/LiFePO4 电池在室温下能够以 152 mAh·g<sup>-1</sup>的高阴极容量运行 300 次, 且对机械 冲击展现出良好的耐受性. 这种双交联设计不仅为 固态电解质提供了强大的机械弹性,同时达到当前 聚合物基电解质离子电导率的最好水平.沿着协调 聚合物的离子电导率与机械强度的思路,研究者进 一步发展出一种超分子锂离子导体[77].低 T。的聚 醚主链单元保证了室温下达到 (1.2 ± 0.21) × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>的高离子电导率;同时高机械强度来源于动 态键耦合的 2-脲基-4-嘧啶酮 (UPy) 主链单元, 韧 性达 (29.3 ± 1.4) MJ·m<sup>-3</sup>. 具有一定柔性的聚合物 电解质易通过调控配位环境优化离子传递的模式. 在聚合物基固态电解质中构建交联网络可以为离 子输运提供快速扩散通道,有效提高电解质的离子 电导率.

#### 3.2.3 复合结构聚合物基电解质

为进一步提高聚合物电解质的机械强度,复合 固态聚合物电解质被发展出来.复合固态电解质具 有坚固、不易燃的主体,并采用具有垂直排列纳米 通道的固态聚合物电解质填料. 高模量主体可以抑 制枝晶渗透,而对齐的通道增强固态聚合物电解质 填料的离子导电性可以较好地描述离子输运微观 物理图像. 复合电解质的超薄特征和主体-填料性 能使得全电池具有极大的柔韧性、低电解质电阻和 潜在的高能量密度.基于此思路,研究者采用高模 量的纳米多孔聚酰亚胺 (PI) 主体和 PEO/锂双 (三氟甲磺酰基) 酰亚胺 (LiTFSI) 聚合物电解质进 行复合设计,所获得的 PI/PEO/LiTFSI固体电解 质中的超薄多孔 PI 基质厚度为 8.6 µm<sup>[78]</sup>. 相应的 全固态电池的能量密度 (246 Wh·kg-1) 与液体电解 质电池相当. 而垂直通道的设计可显著提高离子电 导率, 30 ℃ 时为 2.3 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>. 同时具有液态 流动性与晶体有序性的纳米结构复合聚合物基离 子导体常被称为液晶电解质,其较好的离子输运性 能被广泛关注. 由于离子型与非离子型液晶分子复 合在电解质中形成特殊的介晶纳米结构,在所形成 柱状相、近晶相及双连续立方相的结构中存在1D, 2D, 3D 离子快速输运通道<sup>[79-81]</sup>.

复合固态电解质的研究过程存在从"聚合物中



图 9 "聚合物陶瓷"和"陶瓷聚合物"电解质系统中可能的离子传输机制<sup>[82]</sup>

Fig. 9. The schematic diagram of possible ion transport mechanisms in "ceramic-in-polymer" and "polymer-in-ceramic" electrolyte system<sup>[82]</sup>.

的陶瓷"到"陶瓷中的聚合物"模型的演变,即物理 形态从柔性载体向刚性骨架固态电解质的转变 (如图 9 所示).具体地说,PEO 聚合物基体与负极 的键合可以改善电解质和电极的接触,有利于 固/固界面相容性.LLZTO提供的Li<sup>+</sup>传输通道有 助于增强Li<sup>+</sup>传导能力<sup>[82,83]</sup>.具有PEO链段的刚 性LLZTO颗粒可提供机械坚固且稳定的框架,以 抑制锂枝晶生长.而且LLZTO与锂金属的稳定化 学和电化学性能使电解质/锂界面达到稳定状态. 研究者将含有PVDF和LLZTO的分级多孔复合 固态电解质涂覆在商品化聚丙烯隔膜上形成复合 隔膜电解质.其中,PVDF与LLZTO之间的相互 作用在界面上形成的连续锂离子通道诱导来自聚 丙烯隔膜的不均匀锂离子流重新分布<sup>[84]</sup>,从而促 进离子输运.

#### 3.3 无机固态电解质离子输运

多数由离子键和共价键形成的固体中并不存 在明显的离子输运. 在高温条件下晶体缺陷浓度增 大,离子才表现出迁移行为,具有相对可观的离子 电导率. 然而, 被称为固体电解质或快离子导体的 固体中离子较容易迁移,通常要求较高的室温离子 电导率 (10<sup>-3</sup>—10<sup>1</sup> S·cm<sup>-1</sup>), 较低的活化能 (0— 0.5 eV)<sup>[85,86]</sup>. 尽管在早期的研究中将离子电导率接 近(或在某种情况下超过)熔盐和电解质溶液的一 类固体材料定义为固体电解质[85,86];但随着其在能 源、冶金和化工等领域有着越来越广泛的应用,仅 能传导离子而对电子绝缘的(衍生)固态物质均被 称为固体电解质.因为这类具有特殊晶体结构的固 体中存在可供离子输运的开放隧道或开放层,结构 中的阳离子或阴离子并非限制在特定晶格位置,而 是可在结构中自由迁移.因此,固体电解质在结构 和性质上介于具有规整三维结构且离子不可移动 的正常晶态固体与无规则结构且离子可移动的液 体电解质之间.

固态电解质与液态电解质相比具有许多优势, 包括设计简单、自然密封、耐冲击和振动、耐压力 和温度变化、更宽的电化学稳定性和更好的安全 性.然而,这类材料仍然受限于相对较低的离子电 导率.无机固态电解质中的空间有序晶态陶瓷相与 长程无序非晶玻璃态离子输运微观物理图像主导 因素更取决于介质的通道特性及输运环境各离子 间作用力.如前所述,无机结晶化合物中的离子传 导是由于流动离子在周围电势中的能量有利位置 之间跳跃导致的,而周围离子的运动仅为移动离子 提供了通过晶体框架中的通道移动的活化能,因此 离子电导率一般较低.

#### 3.3.1 氧化物型固态电解质

1) 石榴石型固态电解质

石榴石型 Li7La3Zr2O12(LLZO) 固态电解质因 具有高离子电导率 (10<sup>-4</sup>—10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>)、对锂金属 的良好的稳定性、较宽的电化学窗口以及相对环境 友好性,自2007年发现以来便被认为是固态电池 最有前途的电解质之一[87]. Wang 等[11] 和 Du 等[88] 全面论述了石榴石型固态电解质材料和相应固态 电池的发展历程,其中石榴石型氧化物锂镧锆氧 (LZZO)格外受到关注.整体来看,石榴石型氧化 物离子电导率介于硫化物和聚合物之间. 研究 发现,室温离子电导率达到 10-3 S·cm-1 的陶瓷 片的厚度需要小于 500 µm, 室温离子电导率达到 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> 的柔性膜厚度则需小于 50 μm. 研究者 针对 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 中的离子迁移过程采用传统粉 末衍射结合最大熵法 (MEM) 进行描述, 揭示了结 构中存在一个连续的三维移动通道,即锂离子通 过 24d-96g-48g-96h-24d 路径在结构中迁移<sup>[9,89]</sup> 对 LLZO 在正负极界面处的输运进详细分析,发现 Li与 LLZO 界面输运需要高离子相融性中间层复合正极与 LLZO 陶瓷片之间则需要高离子电子共导通的相融性中间层相关的离子输运微观图像描述尤为重要<sup>[90]</sup>.

2) NASICON 型固态电解质

Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>(0 ≤ x ≤ 3) 由 PO<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>) 四面体和 ZrO<sub>6</sub> 八面体通过共角相连组成结构框 架,可兼具固体电解质和电极功能,因此该框架结 构的化合物被统称为 NASICON (antrium superionic conductors)<sup>[91,92]</sup>. 其中, Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> 在 1976 年被 Hong<sup>[91]</sup> 和 Goodenough 等 <sup>[93]</sup> 首次提出,其 作为 Na<sup>+</sup>固态电解质在 300 ℃ 时的离子电导率达 到 0.2 S·cm<sup>-1</sup>. 掺杂结构 Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>PO<sub>12</sub> 的室温 Na<sup>+</sup>离子电导率也已提高到 3.4 × 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1[94]</sup>. 由于通过用 Li<sup>+</sup>取代 Na<sup>+</sup>并在 Zr 位进行掺杂等改 性方法,可以得到具有较高离子电导率的锂离子固 态电解质 (如 Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 室温 Li<sup>+</sup>离子 电导率可达 7 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1[95]</sup>).

NASICON 结构化合物中具有较多的传导离 子可占据位置,传导离子在这些晶格位、间隙位或 晶格-间隙位之间涉及到多个离子的协同输运,因 此可能具有更低的输运势垒. Lin 等 106 认为 NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>体系中用 Si 取代 P, 会增加 Na+浓 度,而后增加的 Na+会填充在 Na2 位.由于 Na1 位全占据, 位于 Na2 位的 Na+将会与位于 Na1 位 的 Na+采取协同方式输运,即位于 Na2 位的 Na+ 跃迁至 Na1 位,同时由于静电排斥作用,位于 Na1 位的 Na+将跳至下一 Na2 空位, 依次循环实现离 子传输. He 等<sup>[41]</sup> 也发现 Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 体系 中, Li+通过协同输运的方式可以降低势垒. 相似 地,  $MTi_2(PO_4)_3$  (M = Li, Na) 中由温度或传导离 子浓度等因素影响产生的间隙位 M离子将以协同 方式进行输运,以实现  $MTi_2(PO_4)_3(M = Li, Na)$ 的快离子传输<sup>[97]</sup>.

3) β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固态电解质

β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一直被用作高温固体电解质,但由于 离子电导率极高的优势也可在接近室温条件下工 作<sup>[98,99]</sup>.以 Na+离子或其他碱金属离子为载流子 的 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可在较低的温度下表现出较高的离子 电导率 (10<sup>-1</sup> S·cm<sup>-1</sup>)<sup>[100]</sup>,接近液态电解质水平.在 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中, Na+离子在 Na-O 层状亚晶格的二维 通道中迁移.为了改善β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中离子输运图像,

研究者希望制备具有三维通道结构的化合物,从而 使 Na+离子输运图像表现为各向同性. 从 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体结构来看, Na+离子在其中的扩散在垂直于 c轴的二维空间发生,并未在平行于c轴的方向 通过密堆积的氧层运动, Li+离子的扩散方式与 Na+离子相同. 室温下 Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可实现与 Na 金 属的低界面电阻,使短路临界电流密度提高到 12 mA·cm<sup>-2[101]</sup>. 在 Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中, 钠氧层具有一 定厚度(约4.76Å),因此受输运阳离子的尺寸效应 影响明显: 若输运阳离子太小 (如 Li+离子), 其将 位于 Na-O 层的一侧, 从而受静电引力影响导致迁 移能较大;若输运阳离子较大(Na+离子),上下两 层电子云斥力使其保持在中间位置,迁移时无需附 加能量,即具有较低的活化能和较高的电导率;若 输运离子更大 (如 K+离子), 其受到上下氧层的斥 力更大,迁移所需较高活化能,所以扩散系数与电 导率反而较低.

### 3.3.2 硫化物型固态电解质

硫化物固体电解质 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS) 的离子 电导率接近甚至高于液态电解质的离子电导率,其 中文献报道的 LGPS 离子电导率可达 2.2 mS·cm<sup>-1[102]</sup> 和 12.0 mS·cm<sup>-1[103]</sup>, LiSiPSCl 的离子电导率甚至 可达到 25.0 mS·cm<sup>-1[104]</sup>.因此,硫化物固态电解质 在实现全固态电池方面被寄予厚望.

Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS) 是第一个被报道室温锂 离子电导率超过液态电解质水平的固态电解质材 料 (12 mS·cm<sup>-1</sup>)<sup>[103]</sup>. LGPS 空间群为 P4<sub>2</sub>/nmc, 属 于四方晶系. 由四面体构型的 (Ge05P05)S4 和八面 体构型的  $LiS_6$  组成结构框架,  $(Ge_{0.5}P_{0.5})S_4$  与  $LiS_6$ 共边,沿 c轴形成一维链,一维链与链之间通过四 面体构型的 PS4 与八面体构型的 LiS6 共顶角互相 连接. 相应的一维离子输运通道由四面体构型 LiS4 中的 16h 和 8f 位点形成, 其中共边连接成一 维四面体链,链与链之间通过四面体 LiS<sub>4</sub> 共顶角 连接.研究发现,锂在16h和8f位置的热振动表 现出高度的各向异性, 锂从 16h 和 8f 位置分别向 2个16h位置之间和16h与8f位置之间的间隙位 置迁移. 这表明沿 c 轴存在一维传导通路, 且进一 步发现锂离子沿传导通路的占位分布均匀.因此, 硫化物无机电解质离子输运的微观物理图像表现 出了超离子导体的特征[105]. 硫化物无机固体电解 质中离子输运所表现出的各向异性物理图像,与其 相似的输运图像在聚合物固体电解质中也出现<sup>[73]</sup>. 但是,前者主要提高了电解质的离子电导率,后者 则改善了 SEI 的生长模式,进而减少枝晶生长.

研究者基于硫化物固体电解质,提出了在固体 电解质中引入多种共存阴离子,并设计了氧硫化物 固体电解质 LiAlSO 材料.通过基于晶体结构预测 方法的高通量计算,确定了该材料的晶体结构,并 研究了其热力学稳定性、动力学稳定性和离子输运 性质.计算结果显示该化合物在 a 轴方向具有很低 的锂离子迁移势垒,属于快离子导体.通过 BVpath 程序计算解析 LiAlSO 中的锂离子输运通道,发现 Li+沿 a 方向由间隙离子与晶格位离子协同运动的 迁移过程,Li+沿 a 轴方向空位迁移过程,以及 Li+沿 c 方向间隙离子迁移过程共同组成离子输运 微观物理图像<sup>[106]</sup>.

通过研究聚阴离子在以 α-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 基和 α- $Na_3PO_4$ 基的无机塑晶电解质和 Li<sub>10</sub>MP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(M = Si, Ge, Sn) 电解质中的旋转运动效应, 发现较大尺 寸聚阴离子的取代虽扩大了骨架晶格,但抑制了聚 阴离子的旋转运动,导致离子电导率下降;而在以 聚阴离子的旋转运动为主导效应的 Li<sub>10</sub>MP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> (M = Si, Ge, Se)电解质的离子电导率被提高<sup>[20]</sup>. 关键在于如何有效激活聚阴离子旋转效应. 含可旋 转聚阴离子的固态材料 (例如B12H2-) 由于具有独 特的传输行为而构成一类特殊的离子导体,其中旋 转的聚阴离子可促进相转变为无序相,并显著提高 阳离子电导率.研究者曾通过高氢配位氢化物激 活聚阴离子旋转效应,将含有 MoH<sub>39</sub> 结构的复杂 过渡金属氢化物 Li5MoH11 的室温离子电导率提 高到 7.9 × 10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1[107]</sup>. 对于玻璃态电解质 75 Li<sub>2</sub>S-25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 锂离子迁移表现为协同输运与

PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>阴离子旋转效应动态耦合的"paddlewheel"机制.对于复杂阴离子且原子结构不具有远程共价网络的玻璃电解质,通过促进"paddlewheel"动力学来增强低温下的阳离子迁移率也是一种较好的策略<sup>[108]</sup>.

#### 3.3.3 卤化物型固态电解质

金属卤化锂固态电解质 Li<sub>3</sub>*TMHa*<sub>6</sub> (*TM* = Y, Er, Sc, In, …, *Ha* = F, Cl, Br) 具有高室温离子电 导率 (>10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>)、宽电化学稳定窗口以及与氧 化物正极良好的兼容性等诸多优势,因而在全固态 锂电池领域备受关注<sup>[109]</sup>.

Asano 团队<sup>[110]</sup> 提出 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>(LYC) 和 Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub> (LYB) 金属卤化锂固态电解质中锂离子输运路径, 如图 10(a) 所示. 晶体中 Y 与卤素元素组成稳定八 面体结构,同时 Y<sup>3+</sup>离子可以提供正离子空位,因 此有利于锂离子传导. Wang 等[111] 进一步发现 LYC 和 LYB 中, hep 和 fcc 阴离子晶格中 Li+的扩 散路径为低势垒空位点在八面体位点间跃迁.传导 离子的扩散在 fcc 的 LYB 中表现为各向同性, 而 在 hcp 的 LYC 一维 c-通道中受缺陷影响表现为各 向异性 (如图 10(b)). 因此 Li+可在低迁移能垒的 卤素元素阴离子亚晶格中快速传导 (10-3 S·cm-1), 且无需激活主晶体中锂离子,展现了良好输运特 性. Schlem 等<sup>[112]</sup>研究 Li<sub>3</sub>ErCl<sub>6</sub>和 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>的结构 和输运行为,发现 Er/Y 被无序地排列到新位置的 晶体结构中导致阳离子缺陷的出现,可以极大地改 善离子传输性能 (如图 10(c)), 即无序度的增加导 致活化能的降低和离子电导率的提高.对于  $Li_xScCl_{3+r}$ ,发现 x 值增加导致锂离子浓度增加、晶 体中空位浓度下降,因此 Sc 对传导离子的阻隔效



图 10 传导离子在 L*TM*H (Li<sub>3</sub>*TM*Cl<sub>6</sub>) 中输运特性 (a) Li<sup>+</sup>在  $P\bar{3}m1$  Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 中输运路径<sup>[110]</sup>; (b) Li<sup>+</sup>在 hcp 阴离子晶格 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 中输运路径<sup>[111]</sup>; (c) Li<sup>+</sup>在 Li<sub>3</sub>ErCl<sub>6</sub> 和 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 中的输运行为<sup>[112]</sup>; (d) Li<sup>+</sup>在 ccp 阴离子晶格 Li<sub>3</sub>ScCl<sub>6</sub> 中输运路径<sup>[113]</sup>

Fig. 10. Transport characteristics of conductive ions in LTMH (Li<sub>3</sub>TMCl<sub>6</sub>): (a) The ion transport in Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> with space group  $P\bar{3}m1^{[110]}$ ; (b) the ion transport in Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> with hcp-like Anion lattice<sup>[111]</sup>; (c) the ion transport in Li<sub>3</sub>MCl<sub>6</sub> (M = Y, Er) with space group  $P\bar{3}m1^{[112]}$ ; (d) the ion transport in Li<sub>3</sub>ScCl<sub>6</sub> with ccp Anion lattice<sup>[113]</sup>.

应减小,从而增强了锂离子迁移调节能力.整体上, Li<sub>x</sub>ScCl<sub>3+x</sub>固态电解质的离子电导率取决于晶体 中 Li+浓度和总空位浓度<sup>[113]</sup>.基于此输运机制的 ccp 阴离子堆积结构的 Li<sub>3</sub>ScCl<sub>6</sub> 固态电解质,其锂 离子迁移路径如图 10(d) 所示.

基于多离子协同输运特性, Nazar 团队<sup>[114]</sup> 对 过渡金属卤化锂 Li<sub>3</sub>MCl<sub>6</sub> (M = Y, Er) 进行 Zr 掺 杂制得 Li<sub>3-x</sub> $M_{1-x}$ Zr<sub>x</sub>Cl<sub>6</sub> 固体电解质, 室温离子电导 率 1.4 mS·cm<sup>-1</sup>, 且能够在高电压下稳定工作. Zr 对 M的部分进行置换使得晶体结构发生三斜到正 交的相变, 而置换导致的新 Li3 位点在改变体系能 量分布中起着重要作用, 在此过程中 Li<sup>+</sup>与 Cl<sup>-</sup>产 生弱相互作用而有利于离子电导率. 同时, 锂位引 入的空位也提高了离子电导率.

液态、聚合物以及无机固态电解质之间离子运 输形式由含输运离子溶剂化分子在梯度场中运动 逐渐演变为聚合物链段运动与配位传递共同输运 离子,最后演化为具有一定刚性骨架通道传导离子 迁移 (如图 11 所示). 离子运动形式从间接的被动 输运逐渐转变为直接的主动迁移. 然而, 在无机固 态电解质中多离子协同效应与溶剂分子或聚合物 链段协调离子输运有一定相似之处.同时,电解质 中无序化现象也是离子输运的主要影响因素,输运 过程中与离子相互作用的介质由运动状态逐渐变 为静止状态,相互作用的介质由分子变为配位再到 骨架离子.虽无机固态电解质实现骨架通道形式, 但离子占位的无序性影响其离子电导率. 电解质的 发展正在趋于通过离子输运微观物理图像的准确 描述来优化其中协同效应与有序无序之间的关系, 进而演变出利于离子输运的合理结构.

电解质中离子输运微观物理图像的描述可清 晰表达离子的动力学行为,其对电池的循环性能至 关重要. 2016年,以物理、材料和化学等交叉学科融合的视角,我们系统总结了第一性原理计算、分子动力学、相场模拟、有限元分析和机器学习等多尺度计算方法应用于锂离子电池材料及器件的研究现状,并指出实验和计算手段相结合有利于全方位呈现电子/离子输运的微观物理图像<sup>[117]</sup>.对于电解质固有离子输运特性已获得较清晰的描述,但是界面离子输运较为复杂,单一固态电解质中的晶界、复合固态电解质中的界面、以及电解质与电极间界面离子输运特性均为重要研究问题.

针对复合固态电解质中离子输运,我们从各个 时空尺度上剖析了复合固态电解质中相-相界面的 离子传输机制,提炼出了多尺度下锂离子传输机 制,并搭建了复合固态电解质的跨尺度理论设计框 架8. 对于电解质与电极间界相离子输运的研究中, 相对于液体电解质与电极间具有较好的润湿性,固 态电解质与电极间固-固接触界面离子输运微观物 理图像的描述更为复杂[118]. 采用实验方法表征离 子输运图像的技术较多,如固态磁共振成像、核磁 共振技术、扫描电镜、透射电镜、中子深度剖析技 术、光学显微镜等.在对固态电池中离子输运过程 中固-固界面结构和化学变化的图像表征技术的总 结中, Lou 等<sup>[119]</sup> 重点分析了 3D 电极与固态电解 质间界面中孔隙率和弯曲度所描述的有效离子传 输行为. 通过电极的三维重构准确获取微观参数, 多维成像技术描述离子传输路径.

# 4 总结与展望

为清晰勾勒电解质中离子输运物理图像,本文 系统分析了不同物理形态电解质相关的离子输运 理论模型、输运机制以及输运实践案例.从电解质



图 11 液态、聚合物以及无机固态电解质离子运输形式 (a) 液态电解质中溶剂分子协调离子输运<sup>[115]</sup>; (b) 聚合物基电解质中 链段运动与离子输运<sup>[116]</sup>; (c) 具有骨架通道 NASICON 中多离子协同输运<sup>[23]</sup>

Fig. 11. Transport form of ion in the liquid, organic polymer and inorganic solid electrolytes: (a) Li<sup>+</sup> coordination in electrolyte<sup>[115]</sup>; (b) Ion coordinated transport in the single-ion solid-state polymer electrolytes<sup>[116]</sup>; (c) Concerted migration of multi-ion in NAS-ICON with framework channels<sup>[23]</sup>.

的有序化程度审视,无论是液态电解质还是柔性聚 合物电解质均表现为在无序状态的介质中输运离 子.无机固态电解质虽晶体结构表现为有序物理空 间构型,但是离子输运过程中骨架离子的占位又表 现出了无序状态.因此各电解质中刻画离子输运图 像的本征因素均表现为无序传导.如:在研究 Zn离子嵌入和脱出 NaV<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的过程中发现, Zn离子的嵌入激活了 M1 位置的 Na离子, Zn离 子在 NaV<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 中倾向于与 M1 位 Na离子协同 迁移,由此形成 Na<sup>+</sup>/Zn<sup>2+</sup>混占现象<sup>[48]</sup>.

由液态到固态,在克服离子传导率降低趋势的 过程中,目标是在无机固态电解质中实现类似液态 电解质中的输运图像. 从输运模式的角度进行分 析,相较于电子的有序传导和超导现象,离子输运 未来的发展是否也会演化为有序传导并实现离子 超导值得深入探究. 而有序化程度并非离子输运成 像描述的唯一因子,为此应充分利用众多描述因子 获得成像机制.并且从离子输运物理图像逆向出 发, 深入研究并提出相应的传导模型与输运机制, 进一步建立离子输运物理图像与离子传导率的定 量关系. 基于此, 我们已搭建由材料物化参数计算 程序、高通量计算任务管理系统和材料数据库组成 的固体电解质高通量筛选平台 (SPSE). 该平台由 微观结构几何分析 (CAVD)、键价和 (BVSE) 计 算、融合几何方法与键价和计算的离子输运通道分 析、多精度融合算法、离子输运描述因子计算、结 构匹配、热力学相图构建等组成[120-122],并成功部 署在国家超级计算广州中心且已对外开放供科研 人员使用。

目前, 基于 SPSE 平台已完成多种阳离子与阴 离子无机化合物的输运特性数据库的搭建<sup>[22]</sup>. 该 离子输运图像描述方法已在固体电解质 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 和 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 晶体结构及其离子输运特性的研究中 较好应用<sup>[123, 124]</sup>. SPSE 平台通过快速预测迁移离 子最小能量路径与自动生成的过渡态来避免人工 干预,实现离子输运高通量计算. 进一步, 通过深 度剖析 CAVD 与 BVSE 离子输运微观物理图像中 所得移动离子浓度与位点数差异, 及迁移路径是否 涉及未被占用间隙位点等信息, 亦可预测基本的输运机 制. 对于复合电解质可采用基于有效介质理论 (EMT) 和 Halpin-Tsai 模型的离子输运微观物理图像刻画 方法, 耦合机械性能与离子输运特性以及固体电解 质的致密度等因素, 高效筛选复合固态聚合物电解 质 (CSE)<sup>[125]</sup>, 进而改善其离子电导率. 由于复合固态电解质是由不同相组成的离子导体, 为此, 我们通过多尺度探索离子迁移动力学提炼出其离子输运图像, 以审视设计新型 CSE 的一般策略<sup>[8]</sup>.

在电解质的研究中, 通过调控离子输运微观物 理图像的描述因子来改善离子输运特性必将成为 设计具有较好性能的电解质的理论依据. 对于离子 输运微观图像起决定性作用的物理本质:晶格动力 学、空间电荷层等的挖掘,以及多尺度离子输运的 配合关系与物理属性均为极具挑战的课题[126].此 外,离子输运图像也会受到外载荷作用的影响.例 如,高压会诱导材料的结构发生相变,进而影响离 子输运的微观物理图像[127].目前来看,使固态电解 质的离子输运特性达到液体电解质的水平是未来 固态电解质的主要发展方向之一. 通过多尺度理论 仿真计算电解质的电化学窗口稳定性和与正极材 料的相容性[128],以及分析离子输运行为预测离子 电导率[129],或计算预测同二元系传导性质相反的 离子输运特性[130, 131]等均已成为该领域的重要途 径.同时,融合专家领域知识的数据驱动离子输运 微观图像研究,也是未来的方向之一[132-134].电解 质中离子输运微观物理图像的清晰描绘为其合理 匹配整个电池系统提供科学依据,并为提高电池的 整体性能奠定基础.

#### 参考文献

- Mehrer H 2007 Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion- Controlled Processes (Springer: Berlin, Heidelberg) pp27-36
- [2] Chen R S, Li Q H, Yu X Q, Chen L Q, Li H 2020 Chem. Rev. 120 6820
- [3] Xu K 2004 Chem. Rev. 104 4303
- [4] Xu K, Lam Y, Zhang S S, Jow T R, Curtis T B 2007 J. Phys. Chem. C 111 7411
- [5] Xu K 2014 Chem. Rev. 114 11503
- [6] Winter M, Barnett B, Xu K 2018 Chem. Rev. 118 11433
- [7] Li M, Wang C S, Chen Z W, Xu K, Lu J 2020 Chem. Rev. 120 6783
- [8] 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
- [9] Gao Y R, Nolan A M, Du P, Wu Y F, Yang C, Chen Q L, Mo Y F, Bo S H 2020 Chem. Rev. 120 5954
- [10] Borodin O, Self J L, Persson K A, Wang C S, Xu K 2020 Joule 4 69
- [11] Wang C W, Fu K, Kammampata S P, McOwen D W, Samson A J, Zhang L, Hitz G T, Nolan A M, Wachsman E D, Mo Y F, Thangadurai V, Hu L B 2020 *Chem. Rev.* 120 4257
- [12] Fick A 1855 Annalen der Physik und Chemie 94 59

- [13] Park M, Zhang X C, Chung M, Less G B, Sastry A M 2010 J. Power Sources 195 7904
- [14] Wilkinson DS 2000 Mass Transport in Solid and Fluids (Cambridge: Cambridge University Press) pp47–50
- [15] Aziz S B, Woo T J, Kadir M F Z, Ahmed H M 2018 J. Sci.-Adv. Mater. Dev. 3 1
- [16] Quartarone E, Mustarelli P 2011 Chem. Soc. Rev. 40 2525
- [17] Catlow C R A 1983 Solid State Ionics 8 89
- [18] Vargas-Barbosa N M, Roling B 2020 ChemElectroChem 7 367
- [19] Le Claire A 1970 In Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion Controlled Processes (Heidelberg: Springer) p10
- [20] Zhao Q, Pan L, Li Y J, Chen L Q, Shi S Q 2018 Rare Met. 37 497
- [21] Shi S Q, Lu P, Liu Z Y, Qi Y, Hector Jr. L G, Li H, Harris S J 2012 J. Am. Chem. Soc. 134 15476
- [22] Zhang L W, He B, Zhao Q, Zou Z Y, Chi S T, Mi P H, Ye A J, Li Y J, Wang D, Avdeev M, Adams S, Shi S Q 2020 Adv. Funct. Mater. 30 2003087
- [23] Zou Z Y, Ma N Y, Wang A P, Ran Y B, Song T, Jiao Y, Liu J P, Zhou H, Shi W, He B, Wang D, Li Y J, Avdeev M, Shi S Q 2020 Adv. Energy Mater. 10 2001486
- [24] Cresce A v W, Xu K 2011 J. Electrochem. Soc. 158 A337
- [25] Xu K 2007 J. Electrochem. Soc. 154 A162
- [26] Zheng J X, Hou Y Y, Duan Y D, Song X H, Wei Y, Liu T C, Hu J T, Guo H, Zhuo Z Q, Liu L L, Chang Z, Wang X W, Zherebetskyy D, Fang Y Y, Lin Y, Xu K, Wang L W, Wu Y P, Pan F 2015 Nano Lett. 15 6102
- [27] Ratner M A, Shriver D F 1988 Chem. Rev. 88 109
- [28] MacGlashan G S, Andreev Y G, Bruce P G 1999 Nature 398 792
- [29] Xue Z, He D, Xie X 2015 J. Mater. Chem. A 3 19218
- [30] Chen L K, Hu Y, Ma J B, Huang Y F, Yu J, He Y B, Kang F Y 2020 Chem Industry And Engineering 37 2 (in Chinese) [陈立坤, 胡懿, 马家宾, 黄妍斐, 俞静, 贺艳兵, 康飞宇 2020 化 学工业与工程 37 2]
- [31] Meyer W H 1998 Adv. Mater. 10 439
- [32] Adachi G Y, Imanaka N, Aono H 1996 Adv. Mater. 8 127
- [33] Fleig J 2003 Solid State Ionics 161 279
- [34] Wang S F, Chen L Q 2016 Chin. Phys. B 25 018202
- [35] Pan J, Zhang Q L, Xiao X C, Cheng Y T, Qi Y 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 5687
- [36] Ren Y, Qi Z H, Zhang C, Yang S B, Ma X Y, Liu X J, Tan X, Sun S Y, Cao Y N 2020 Comput. Mater. Sci. 176 109535
- [37] Li Y T, Xu B Y, Xu H H, Duan H N, Lü X J, Xin S, Zhou W D, Xue L G, Fu G T, Manthiram A, Goodenough J B 2017 Angew. Chem. Int. Ed. 56 753
- [38] Wert C 1950 Phys. Rev. 79 601
- [39] Vineyard G 1957 J. Phys. Chem. Sol. 3 121
- [40] Funke K 1993 Prog. Solid State Chem. 22 111
- $\left[41\right]~$  He X F, Zhu Y Z, Mo Y F 2017 Nat. Commun. 8 15893
- [42] Zhang B K, Yang L Y, Wang L W, Pan F 2019 Nano Energy 62 844
- [43] de Klerk N J J, van der Maas E, Wagemaker M 2018 ACS Appl. Energy Mater. 1 3230
- [44] Zhu Z, Chu I H, Deng Z, Ong S P 2015 Chem. Mater. 27 8318
- [45] Zhang Z Z, Zou Z Y, Kaup K, Xiao R J, Shi S Q, Avdeev M, Hu Y S, Wang D, He B, Li H, Huang X J, Nazar L F, Chen L Q 2019 Adv. Energy Mater. 9 1902373
- [46] Agmon N 1995 Chem. Phys. Lett. 244 456
- [47] Lang B, Ziebarth B, Elsässer C 2015 Chem. Mater. 27 5040

- [48] Hu P, Zou Z Y, Sun X W, Wang D, Ma J, Kong Q Y, Xiao D D, Gu L, Zhou X H, Zhao J W, Dong S M, He B, Avdeev M, Shi S Q, Cui G L, Chen L Q 2020 Adv. Mater. 32 1907526
- [49] Li J, Guan M X, Nan P F, Wang J, Ge B H, Qiao K M, Zhang H R, Liang W H, Hao J Z, Zhou H B, Shen F R, Liang F X, Zhang C, Liu M, Meng S, Zhu T, X Hu F, Wu T, Guo J D, Sun J R, Shen B G 2020 Nano Energy 78 105215
- [50] Yamada Y, Wang J, Ko S, Watanabe E, Yamada A 2019 Nat. Energy 4 269
- [51] Geoffroy I, Willmann P, Mesfar K, CarréB, Lemordant D 2000 Electrochim. Acta 45 2019
- [52] Ding M S, Jow T R 2003 J. Electrochem. Soc. 150 A620
- [53] Blint R J 1995 J. Electrochem. Soc. 142 696
- [54] Chagnes A, Carré B, Willmann P, Lemordant D 2002 J. Power Sources 109 203
- [55] Hayamizu K, Aihara Y 2004 Electrochim. Acta 49 3397
- [56] Brodd R J, Huang W, Akridge J R 2000 Macromol. Symp. 159 229
- [57] Yang Y Y C, Davies D M, Yin Y J, Borodin O, Lee J Z, Fang C C, Olguin M, Zhang Y H, Sablina E S, Wang X F, Rustomji C S, Meng Y S 2019 *Joule* 3 1
- [58] Lukatskaya M R, Feldblyum J I, Mackanic D G, Lissel F, Michels D L, Cui Y, Bao Z N 2018 Energy Environ. Sci. 11 2876
- [59] Ohno H 2005 Electrochemical Aspects of Ionic Liquids (Wiley Interscience) pp1-3
- [60] Webber A, Blomgren G E 2002 Advances in Lithium-Ion Batteries (Kluwer: Academic/Plenum Publishers) pp185-232
- [61] Lee J S, Bae J Y, Lee H, Quan N D, Kim H S, Kim H 2004 J. Ind. Eng. Chem. 10 1086
- [62] Ishikawa M, Sugimoto T, Kikuta M, Ishiko E, Kono M 2006 J. Power Sources 162 658
- [63] Zhang X Q, Chen X, Hou L P, Li B Q, Cheng X B, Huang J Q, Zhang Q 2019 ACS Energy Lett. 4 411
- [64] Chang Z, Qiao Y, Deng H, Yang H J, He P, Zhou H S 2020 Joule 4 1
- [65] Suo L M, Hu Y S, Li H, Armand M, Chen L Q 2013 Nat. Commun. 4 1481
- [66] Suo L M, Fang Z, Hu Y S, Chen L Q 2016 Chin. Phys. B 25 016101
- [67] Guo Z L, Wang T S, Wei H H, Long Y Z, Yang C, Wang D, Lang J L, Huang K, Hussain N, Song C X, Guan B, Ge B H, Zhang Q F, Wu H 2019 Angew. Chem. Int. Ed. 131 12699
- [68] Fenton D E, Parker J M, Wright P V 1973 Polymer 14 589
- [69] Armand M B, Chabagno J M, Duclot M J 1979 Fast Ion Transport in Solids (New York: Elsevier) p131
- [70] Cho Y G, Hwang C, Cheong D S, Kim Y S, Song H K 2019 Adv. Mater. 31 1804909
- [71] Zhou D, He Y B, Liu R L, Liu M, Du H D, Li B H, Cai Q, Yang Q H, Kang F Y 2015 Adv. Energy Mater. 5 1500353
- [72] Bouchet R, Maria S, Meziane R, Aboulaich A, Lienafa L, Bonnet J-P, Phan T N T, Bertin D, Gigmes D, Devaux D, Denoyel R, Armand M 2013 Nat. Mater. 12 452
- [73] Yu Z, Mackanic D G, Michaels W, Lee M, Pei A, Feng D W, Zhang Q H, Tsao Y C, Amanchukwu C V, Yan X Z, Wang H S, Chen S C, Liu K, Kang J H, Qin J, Cui Y, Bao Z N 2019 Joule 3 2761
- [74] Amanchukwu C, Yu Z, Kong X, Qin J, Cui Y, Bao Z N 2020 J. Am. Chem. Soc. 142 7393
- [75] Mackanic D G, Michaels W, Lee M, Feng D W, Lopez J, Qin J, Cui Y, Bao Z N 2018 Adv. Energy Mater. 8 1800703

- [76] Lopez J, Sun Y M, Mackanic D G, Lee M, Foudeh A M, Song M S, Cui Y, Z N Bao 2018 Adv. Mater. 30 1804142
- [77] Mackanic D G, Yan X Z, Zhang Q H, Matsuhisa N J, Yu Z, Jiang Y W, Manika T, Lopez J, Yan H P, Liu K, Chen X D, Cui Y, Bao Z N 2019 Nat. Commun. 10 5384
- [78] Wan J Y, Xie J, Kong X, Liu Z, Liu K, Shi F F, Pei A, Chen H, Chen W, Chen J, Zhang X K, Zong L Q, Wang J Y, Chen L Q, Qin J, Cui Y 2019 Nat. Nanotechnol. 14 705
- [79] Kato T, Yoshio M, Ichikawa T, Soberats B, Ohno H, Funahashi M 2017 Nat. Rev. Mater. 2 17001
- [80] Kimura K, M Hirao, Yokoyama M 1991 J. Mater. Chem. 1 293
- [81] Li X T, Zhang L C, Zhang H R, Zhang B T, Cui G L 2020 Energy Storage Sci. Technol. 9 1595 (in Chinese) [李昕桐, 张 霖琛, 张焕瑞, 张波涛, 崔光磊 2020 储能科学与技术 9 1595]
- [82] Chen L, Li Y T, Li S P, Fan L Z, Nan C W, Goodenough J B 2018 Nano Energy 46 176
- [83] Zhao N, Li Y Q, Zhang J X, Di Z F, Guo X X 2016 Energy Storage Sci. Technol. 5 754 (in Chinese) [赵宁, 李忆秋, 张静 娴, 狄增峰, 郭向欣 2016 储能科学与技术 5 754]
- [84] Huo H Y, Li X N, Chen Y, Liang J N, Deng S X, Gao X J, Kieran Doyle-Davis, Li R Y, Guo X X, Shen Y, Nan C W, Sun X L 2020 Energy Storage Mater. 29 361
- [85] Li Z X, Guo Z K, Sun C W, Li S C, Chen K G, Tian S B, Yan D S 1983 Fast ion conductor (solid electrolyte) basis, material, application (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) pp1-4 (in Chinese) [ (in Chinese) [林祖纕, 郭祝崑, 孙成文, 李世椿, 陈昆刚, 田顺宝, 严东生 1983 快离子 导体(固体电解质)基础、材料、应用(上海:上海科学技术出版 社) 第1—4页]
- [86] Salamon M B (translated by Wang G Liu C L, Proof by Chen L Q)1984 Physics of Superionic Conductors (Beijing: Science Press) pp1-4 (in Chinese) [ (in Chinese) [萨拉蒙M B著 (王刚 刘长乐译,陈立泉校) 1984 快离子导体物理(北京: 科学出版社)第1—4页]
- [87] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W 2007 Angew. Chem. Int. Ed. 46 7778
- [88] Du F M, Zhao N, Li Y Q, Chen C, Liu Z W, Guo X X 2015 *J. Power Sources* **300** 24
- [89] Jalem R, Yamamoto Y, Shiiba H, Nakayama M, Munakata H, Kasuga T, Kanamura K 2013 Chem. Mater. 25 425
- [90] Zhao N, Khokhar W, Bi Z J, Shi C, Guo X X, Fan L Z, Nan C W 2019 *Joule* **3** 1190
- [91] Hong H Y P 1976 Mater. Res. Bull. 11 173
- [92] Hong Y P, Kafalas J A, Bayard M 1978 Mater. Res. Bull. 13 757
- [93] Goodenough J B, Hong H Y P, Kafalas J A 1976 Mater. Res. Bull. 11 203
- [94] Zhang Z Z, Zhang Q H, Shi J N, Chu Y S, Yu X Q, Xu K Q, Ge M Y, Yan H F, Li W J, Gu L, Hu Y S, Li H, Yang X Q, Chen L Q, Huang X J 2016 Adv. Energy Mater. 7 1601196
- [95] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G 1990 J. Electrochem. Soc. 137 1023
- [96] Lin Z, Li S, Tian S, Yu H 1984 Sci. Sin. (Ser. A) 27 889
- [97] Lu X, Wang S H, Xiao R J, Shi S Q, Li H, Chen L Q 2017 Nano Energy 41 626
- [98] Bay M C, Wang M, Grissa R, Heinz M V F, Sakamoto J, Battaglia C 2020 Adv. Energy Mater. 10 1902899
- [99] Lei D, He Y B H, Huang, Yuan Y, Zhong G, Zhao Q, Hao X, Zhang D, Lai C, Zhang S 2019 Nat. Commun. 10 4244
- [100] Sudworth J L 1984 J. Power Sources 11 143
- [101] Jolly D S, Ning Z, Darnbrough J E, Kasemchainan J,

Hartley G O, Adamson P, Armstrong D E J, Marrow J, Bruce P G 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 678

- [102] Kanno R, Murayama M 2001 J. Electrochem. Soc. 148 A742
- [103] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 Nat. Mater. 10 682
- [104] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 Nat. Energy 1 16030
- [105] Liu L L, Wu F, Li H, Chen L Q 2019 J. Chin. Ceram. Soc.
  47 1367 (in Chinese) [刘丽露, 吴凡, 李泓, 陈立泉 2019 硅酸 盐学报 47 1367]
- [106] Wang X L, Xiao R J, Li H, Chen L Q 2017 Phys. Rev. Lett. 118 195901
- [107] Takagi S, Ikeshoji T, Sato T, Orimo S 2020 Appl. Phys. Lett. 116 173901
- [108] Smith J G, Siegel D J 2020 Nat. Commun. 11 1483
- [109] Li X N, Liang J W, Yang X F, Adair K R, Wang C S, Zhao F P, Sun X L 2020 *Energy Environ. Sci.* 13 1429
- [110] Asano T, Sakai A, Ouchi S, Sakaida M, Miyazaki A, Hasegawa S 2018 Adv. Mater. 30 1803075
- [111] Wang S, Bai Q, Nolan A M, Liu Y S, Gong S, Sun Q, Mo Y F 2019 Angew. Chem. Int. Ed. 58 8039
- [112] Schlem R, Muy S, Prinz N, Banik A, Horn Y, Zobel M, Zeier W 2019 Adv. Energy Mater. 10 1903719
- [113] Liang J W, Li X N, Wang S, Adair K R, Li W H, Zhao Y, Wang C H, Hu Y F, Zhang L, Zhao S Q, Lu S G, Huang H, Li R Y, Mo Y F, Sun X L 2020 J. Am. Chem. Soc. 142 7012
- [114] Park K, Kaup K, Assoud A, Zhang Q, Wu X, Nazar L 2020 ACS Energy Lett. 5 533
- [115] Ming J, Cao Z, Wahyudi W, Li M L, Kumar P, Wu Y Q, Hwang J Y, Hedhili M N, Cavallo L, Sun Y K, Li L J 2018 ACS Energy Lett. 3 335
- [116] Rolland J, Poggi E, Vlad A, Gohy J F 2015 Polymer 68 344
- [117] 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
- [118] Gao J, Zhao Y S, Shi S Q, Li H 2016 Chin. Phys. B 25 018211
- [119] Lou S F, Yu Z J, Liu Q S, Wang H, Chen M, Wang J J 2020 Chem. 6 1
- [120] He B, Chi S T, Ye A J, Mi P H, Zhang L W, Pu B W, Zou Z Y, Ran Y B, Zhao Q, Wang D, Zhang W Q, Zhao J T, Adams S, Avdeev M, Shi S Q 2020 Sci. Data 7 151
- [121] He B, Ye A J, Chi S T, Mi P H, Ran Y B, Zhang L W, Zou X X, Pu B W, Zhao Q, Zou Z Y, Wang D, Zhang W Q, Zhao J T, Avdeev M, Shi S Q 2020 Sci. Data 7 153
- [122] He B, Mi P H, Ye A J, Chi S T, Jiao Y, Zhang L W, Pu B W, Zou Z Y, Zhang W Q, Avdeev M, Adams S, Zhao J T, Shi S Q 2021 Acta Mater. 203 116490 (SPSE 平台 https://matgen.nscc-gz.cn/solidElectrolyte/)
- [123] Pan L, Zhang LW, Ye A J, Chi S T, Zou Z Y, He B, Chen L L, Zhao Q, Wang D, Shi S Q 2019 J. Materiomics 5 688
- [124] Yang Y H, Wu Q, Cui Y H, Chen Y C, Shi S Q, Wang R Z, Yan H 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 25229
- [125] Li Y J, Zhao Y, Cui Y H, Zou Z Y, Wang D, Shi S Q 2018 Comput. Mater. Sci. 144 338
- [126] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 Nat. Mater. 18 1278
- [127] Huang Y W, He Y, Sheng H, Lu X, Dong H N, Samanta S, Dong H L, Li X F, Kim D Y, Mao H K, Liu Y Z, Li H P, Li H, Wang L 2019 Natl. Sci. Rev. 6 239
- [128] Zhang T F, Wang Y M, Song T, Miyaoka H, Shinzato K, Miyaoka H, Ichikawa T, Shi S Q, Zhang X G, Isobe S, Hashimoto N, Kojima Y 2018 Joule 2 1

- [129] Lu X, Wang S H, Xiao R J, Shi S Q, Li H, Chen L Q 2017 Nano Energy. 41 626
- [130] Shi S Q, Xu L F, Ouyang C Y, Wang Z X, Chen L Q 2006 *Ionics* 12 343
- [131] Liu F C, Shadike Z, Wang X F, Shi S Q, Zhou Y N, Chen G Y, Yang X Q, Weng L H, Zhao J T, Fu Z W 2016 Inorg. Chem. 55 6504
- [132] Liu Y, Zhao T L, Ju W W, Shi S Q 2017 J. Materiomics 3 159
- [133] Liu Y, Guo B R, Zou X X, Li Y J, Shi S Q 2020 Energy Storage Mater. 31 434
- [134] Zhang G, Wang Q, Sha L T, Li Y J, Wang D, Shi S Q 2020 Acta Phys. Sin. 69 226401 (in Chinese) [张更, 王巧, 沙立婷, 李亚捷, 王达, 施思齐 2020 物理学报 69 226401]

# SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Brief overview of microscopic physical image of ion transport in electrolytes<sup>\*</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

3) (School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

4) (Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 11 September 2020; revised manuscript received 9 November 2020)

#### Abstract

Analyzing the microscopic physical image of the ion transport characteristics has important guiding significance for improving the ion conduction behavior in the electrolytes. In this article, we summarize the factors influencing the physical images of ion transport in liquid, organic polymer and inorganic solid electrolytes. The descriptive factors relating to the ion transport physical image are refined by analyzing various transport physical models and comparing the ion transport mechanisms in the three types of electrolytes. In the evolution of the physical state from continuous fluid to flexible carrier to rigid framework, the ion transport image is characterized by the inherent properties of various electrolytes and external conditions, in which the disorder of the medium plays a dominant role. Revealing the relationships between the electrolyte structure and dynamic behaviors with the ion conductivity and transport process is conducive to the development of the method of controlling the dynamic performance of conducting ion based on the microphysical image of ion transport.

Keywords: ion transport, electrolytes, microscopic physical image **PACS:** 66.10.Ed, 66.30.Dn, 66.10.-X, 82.45.Gj

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201519

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874254, 51702170, 51802187, 51622207), the Sailing Program of Shanghai, China (Grant No. 18YF1408700), and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2020MS05036).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: sqshi@shu.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

## 全固态电池中界面的结构演化和物质输运

拱越 谷林

Structural evolution and matter transportation of the interface in all-solid-state battery Gong Yue Gu Lin

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 226801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201160 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201160 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

# 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

低维限域结构中水与物质的输运

Water and mass transport in low-dimensional confined structures 物理学报. 2019, 68(1): 018801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182131

用于空间碎片探测的百赫兹3.31 J高光束质量全固态Nd: YAG激光器 A 100 Hz 3.31 J all-solid-state high beam quality Nd:YAG laser for space debris detecting 物理学报. 2017, 66(5): 054205 https://doi.org/10.7498/aps.66.054205

界面结构对Cu/Ni多层膜纳米压痕特性影响的分子动力学模拟 Influence of interface structure on nanoindentation behavior of Cu/Ni multilayer film: Atomic scale simulation 物理学报. 2018, 67(19): 190202 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180958

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials 物理学报. 2017, 66(21): 217303 https://doi.org/10.7498/aps.66.217303 专题: 固态电池中的物理问题

# 全固态电池中界面的结构演化和物质输运\*

拱越<sup>1)</sup> 谷林<sup>1)2)3)†</sup>

(中国科学院物理研究所,先进材料与结构分析实验室,北京 100190)
 2)(中国科学院大学,物理科学学院,北京 100049)
 3)(松山湖材料实验室,东莞 523808)

(2020年7月21日收到; 2020年10月24日收到修改稿)

全固态电池中科学问题的本质在于引入的固态电解质的特性及全新的固-固界面的存在.从构-效关系出发,固-固界面和电解质自身的结构演化与物质输运过程决定了全固态电池的性能.随着固态电解质材料研究的不断丰富,目前全固态电池中的问题主要集中在固-固界面处的组成和结构限制了全固态电池的性能.根据固-固界面接触的情况不同,本文按照固-固界面物理接触、化学接触和表面改性处理这三个层次总结与讨论全固态电池中固-固界面处的结构及其物质输运.最后从功能材料功能性起源角度讨论局域对称性与宏观复杂体系下材料性能的关联.

关键词: 全固态电池, 界面结构, 物质输运, 电子显微学 **PACS**: 68.37.-d, 68.37.Lp, 82.47.Aa

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201160

# 1 引 言

锂电池作为储能器件在当今社会中已经成为 必需品.随着社会的发展和科技的进步,对锂电池 的能量密度和安全性的要求也越来越高,使用固态 电解质替代可燃的液态电解质一直以来被人们看 作是最有希望的锂电池发展方向.但是固态电解质 的存在也引入了新的问题,如固态电解质的锂离子 电导低、功率密度低、循环性能差、固-固界面接触 不良以及依然还会存在的锂枝晶等<sup>[1]</sup>.全固态电池 的科学问题在于固态电解质本身和电极-电解质界 面的性质.固态电解质本身的性质主要取决于自身 的离子电导、电子电导和自身结构.随着越来越多 的固态电解质材料的出现,固态电解质本身的电 导、晶界结构<sup>[2]</sup>等已不再是限制固态电池发展的主 要问题.因此固-固界面是决定全固态电池性能的 关键所在.物质结构决定了性能,功能材料功能性 起源于局域对称性和场.在凝聚态物理研究中,局 域对称性由晶格、电荷、轨道和自旋这四个自由度 所决定<sup>[3]</sup>.全固态电池中界面处的科学问题与局域 对称性息息相关,电荷和物质的输运都由局域对称 性所决定<sup>[4]</sup>.因此本文将从基本的构-效关系出发, 着重整理并讨论全固态电池中界面的结构演化和 物质输运.

固-固界面的重要性众所周知,目前已有一定 数量的文献综述类文章对界面中存在的具体问题 进行总结<sup>[5-8]</sup>.想要对固-固界面进行充分的讨论需 要对纷繁复杂的界面情况进行有效的汇总分类.目 前常见的分类依据有根据固态电解质种类进行分 类,如氧化物、硫化物、聚合物固态电解质等.还有 如薄膜电池等依据全固态电池形态分类的.如依照

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDB-SSW-JSC035)、国家自然科学基金 (批准号: 51672307, 51421002) 和博士 后创新人才支持计划资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: l.gu@iphy.ac.cn

固态电解质和电极材料对应来分类,不同类型的电极和电解质材料相互组合可以有成千上万种组合,每一种都会有独自的特性.如以无疑会长篇累牍, 抓不住重点.而类似于薄膜全固态电池这一概念是基于电池加工方法和形态,它可以改善界面的接触 情况,但本质上并不改变界面和材料内部的物质输 运机理.这就要求我们对固-固界面处的本质进行 更深层次的挖掘.

由于固-固界面的存在,界面处电极侧、电解质 侧和电极电解质接触的中心会与液态电池的界面 处产生本质上不同的差异.这些差异直接影响了锂 离子和电子的输运通道.固-固界面的产生源自于 电极和固态电解质之间的接触,以接触后是各自维 持原状态还是发生化学反应为依据,物质之间的接 触可以分为物理接触和化学接触.因此对于全固态 电池中固-固界面的讨论可以分为电极与电解质之 间物理接触、电极与电解质之间发生化学反应以及 对电极与电解质进行表面改性后的固-固界面这三 种情况.

# 2 固-固界面处的结构演化和物质输运

根据固-固接触的不同形式,本节从电极与电 解质之间发生物理接触、化学接触到表面改性后的 界面这三个层次出发讨论固-固界面的结构演化和 物质输运.这三个层次不仅涵盖了大部分固-固界 面的情况,也符合在全固态电池的研究中所经历的 发现问题、解决问题的过程.

# 2.1 电极、电解质物理接触

固-固接触与固-液接触最明显的区别在于固-液接触是以浸润形式存在的"软"接触,而固-固接 触是很难充分贴合的"硬"接触. 这就直接造成了在 全固态电池中锂离子通道的减少和应力堆积的 问题. 在我们之前的研究中发现在 LiCoO<sub>2</sub>(LCO)/ Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(LLZO)<sup>[9]</sup> 和LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>(LNMO)/ LLZO 体系<sup>[10]</sup> 中都存在由于固-固界面点接触造成 的正极侧结构的巨大改变,进而改变了物质传输通 道. 其中在 LCO 正极材料中发现在应力和界面有 限位置的锂离子传输通道的情况下,单晶 LCO 通 过形成由孪晶界和反相界面相连的纳米多晶结构 (见图1),改变了锂离子在电极侧的传输路径,如 图 2(a) 所示. 在 LNMO 正极材料中由于固-固界 面不均匀接触导致的电极材料脱锂不均匀现象,进 而造成局域过渡金属迁移堵塞锂离子传输通道,如 图 2(b) 所示.

物质之间即使是物理接触也不是绝对的没有物质交换和反应发生,只是在常规环境下进行的速度非常缓慢而已.同样是 LCO/LLZO 固-固物理接触体系,常温工作过程中没有明显界面新相生成的情况下<sup>[11]</sup>, Vardar 等<sup>[12]</sup>通过在不同温度下对固-固界面结构进行观测发现对材料在低温、短时、无CO<sub>2</sub>环境下进行预处理,可以实现界面处的高 Li离子电导和容量.进一步对界面表征发现,控制界面处 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的生成对全固态电池性能至关重要,如图 2(c) 所示.此外,在电池工作过程中物质也会





Fig. 1. Schematics of different interface structures in all-solid-state battery<sup>[5–8]</sup>.



图 2 物理接触界面的结构和物质输运 (a) LCO 正极在全固态电池中结构演化<sup>[0]</sup>; (b) LNMO 正极材料在全固态电池中的结构 演化<sup>[10]</sup>; (c) LCO/LLZO 固-固接触界面结构和物质交换的调控<sup>[12]</sup>; (d) NCM811/LGPS 固-固接触界面在工作中的结构演化和物 质交换<sup>[13]</sup>

Fig. 2. Structure and material transport of the physical contact interface: (a) The structural evolution of the LCO positive electrode in an all-solid-state battery<sup>[9]</sup>; (b) the structural evolution of LNMO cathode materials in all-solid-state batteries <sup>[10]</sup>; (c) regulation of LCO/LLZO solid-solid contact interface structure and material exchange<sup>[12]</sup>; (d) structural evolution and material exchange of NCM811/LGPS solid-solid contact interface during operation<sup>[13]</sup>.

发生交换导致结构演化,从而改变界面的性质. Li等<sup>[13]</sup>在富Ni层状正极材料LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NCM811)和硫化物固态电解质Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> (LG-PS)之间发现,随着充放电的进行电极和电解质会 同时发生反应,LGPS发生不可逆转变生成杂质 Li<sub>2</sub>S,正极侧表面转变为岩盐结构,堵塞了锂离子 传输通道 (如图 2(d)所示),同时生成裂纹使全固 态电池性能下降.

由此可知,固-固界面之间的物理接触对电池 的性能影响极大.无论是通过高压制备全固态电池 还是通过薄膜生长来提高物理接触的面积,都难以 从本质上实现固-固之间的紧密接触,因此在循环 过程中由于物质交换和应力积累等因素,固-固之 间的物理接触情况会变得越来越差.因此对界面进 行改性预处理成为一条必由之路.

#### 2.2 电极、电解质化学接触

对于化学势不匹配的两种电极和电解质材料,

当他们相互接触后可能会直接自发地发生化学反 应,这在全固态金属锂电池中负极和固态电解质的 界面处尤为常见.如果反应生成物是良好的锂离子 导体同时是电子绝缘体,那么生成物会形成良好的 固体电解质膜,使固-固接触更加充分,还能隔绝电 极和固态电解质进一步反应,对全固态电池是有益 的,反之若反应不受控制则损坏电池结构.电池实 际工作中电压范围上下超过固态电解质电化学窗 口进而发生的电化学反应不属于正常的电池工作 状态,本质上也属于化学反应的分类之下,故不在 本小节主要进行讨论.但是根据固态电解质电压窗 口的具体情况搭配合适的电极材料,通过调节高低 电压生成有益的固体电解质膜也是一种界面改性 的思路<sup>[14]</sup>.

如上所述,发生化学接触反应的生成物可能对 固态电池有益也可能起到负作用,下面就从结构和 物质输运的角度分别举例说明有益和有害的反应. 以 Li/Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LAGP) 界面为例说明 反应是负作用的情况, Hartmann 等<sup>[15]</sup> 在 Li/LAGP 界面发现, Li 与固态电解质 LAGP 接触后会迅速 发生反应, Li 会快速和电解质发生反应并扩散至 电解质内部, 造成电解质表面快速分解, 致使固态 电解质表面无完整的 Li 膜覆盖, 如图 3(a) 所示.

在众多的实验中,科研工作者们也发现了一些 反应后的界面结构是有利于全固态电池性能的体 系.例如在Li/LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LZPO)体系中,Li等<sup>[16]</sup> 发现金属锂负极可以和LZPO反应生成含有Li<sub>3</sub>P 和Li<sub>8</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的具有良好的锂离子电导的钝化层 (如图 3(b)所示),物理结构上能同时浸润金属锂 负极和固态电解质,使固态电池具有良好的循环性 能和长寿命.在Li/LLZO体系中,Ma等<sup>[17]</sup>发现 在Li和LLZO接触的瞬间锂离子会进入LLZO表 面,并将立方LLZO还原为四方的的LLZO,形成 厚度仅为6nm左右的中间相,如图 3(c)所示.通 过微观结构表征发现该中间相是锂离子的导体,电 子的绝缘体,可以作为固体电解质膜抑制进一步的 界面反应发生.

综上所述,在化学接触的情况下生成物天然可 以和电极电解质贴合,到达物理结构上充分接触的 效果.化学上我们期望生成物是优质的固体电解质 膜,能有效地通过锂离子且隔绝电子,避免出现不 受控制的化学反应.

## 2.3 对电极、电解质进行表面改性处理

从上面两小节我们知道固-固界面无论是物理 接触还是化学接触都可能存在严重的问题,对全固 态电池的容量、功率密度、循环性都产生极大的副 作用,其中原位生成界面的方法只对特定的材料体 系起作用,没有广泛的普适性,这就使得大量优秀 的已被充分研究的电极材料不能在全固态电池领 域充分发挥其能力,因此对表面进行改性处理意义 重大.虽然前两小节中所述的物理接触中的热处理 和化学接触中的原位固态电解质膜的形成在一定 意义上也属于界面改性,但是除了上述原位形成新 界面的处理方式之外,本小节主要讨论具有广谱性 的方法,即在形成固-固界面前对电极或电解质材 料进行改性. 根据电极和电解质的不同, 表面改性 处理也主要分为针对电极和电解质之间的物理接 触和化学接触而进行表面改性处理. 针对物理接 触,主要思路是改善材料和电池制备工艺,提高界 面接触面积.针对化学接触,电极侧的表面处理主 要针对正极材料,阻隔电极与电解质之间的负反应 发生. 电解质侧的表面改性处理主要针对金属锂负 极与电解质的反应和抑制锂枝晶的生长. 下面分别 进行举例说明.

为了改善固-固界面物理接触情况, Chen 等<sup>[18]</sup> 提出了阴极支撑固态电解质膜的工艺方案. 他们直



图 3 化学接触界面的结构和物质输运 (a) Li/LAGP 界面发生反应<sup>[15]</sup>; (b) Li/LZPO 界面反应<sup>[16]</sup>; (c) Li/LLZO 界面反应<sup>[17]</sup> Fig. 3. Structure and mater transport of the chemical contact interface: (a) Reaction at the Li/LAGP interface<sup>[15]</sup>; (b) Li/LZPO interface reaction<sup>[16]</sup>; (c) Li/LLZO interface reaction<sup>[17]</sup>.

接将固态电解质浇筑在正极材料上,得到了优异的 固-固界面 (如图 4(a) 所示),极大地提升了固态电 池的性能. Shiraki 等<sup>[19]</sup> 发现电极表面平整度和结 晶性越好,形成的固-固界面的电阻越低,因此得到 拥有原子尺度平整有序的正极材料可以有效地提 高固-固界面的物理接触情况,如图 4(b)所示.

在化学接触的情况中,我们提到 Li/LAGP 界面会有明显的负反应发生,Liu 等<sup>[20]</sup>利用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 方法对 LAGP 固态电解质表面进行 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆,有效地抑制了 LATP 中金属锂的扩散和四价 Ti 的还原 (如图 5(a) 所示),实现了良好稳定的全固态电池循环.同样在固态电解质侧,Shi 等<sup>[21]</sup>通过原位固态反应在 Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 固态电解质材料上直接生成了致密的 LiF纳米颗

粒 (如图 5(b) 所示), 此结构具有优良的锂离子电导和较低的电子电导,同时可以抑制锂枝晶的生长.正极材料方面, Zhang 等<sup>[22]</sup> 通过对 NCM523 进行表面包覆处理,发现以 Li<sub>3</sub>B<sub>11</sub>O<sub>18</sub> (LBO) 作为 NCM523/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> (LPS) 体系中的包覆材料具有优异的性能, 通过微观结构分析确认了包覆界面的化 学稳定性, 如图 5(c) 所示.

金属锂作为负极材料是实现高能量密度的不 二选择.全固态电池的概念从开始出现就被认为能 够有效地解决锂枝晶的问题,但是随着研究的深 入,人们发现在全固态电池中锂枝晶的问题同样会 存在.全固态电池中锂枝晶生长受到电流密度和应 力等因素的影响.Zhang等<sup>[23]</sup>发现锂枝晶的屈服 应力可达 130 MPa,因此在全固态电池金属锂负







图 5 电极和电解质的表面改性处理 (a) LAGP 固态电解质的表面包覆处理<sup>[20]</sup>; (b) LBH 固态电解质的原位 LiF 表面修饰<sup>[21]</sup>; (c) NCM523 正极的表面包覆处理<sup>[22]</sup>; (d) 金属锂负极的表面处理<sup>[24]</sup>.

Fig. 5. Surface modification treatment of electrode and electrolyte: (a) Surface treatment of LAGP solid electrolyte<sup>[20]</sup>; (b) LBH solid electrolyte with in-situ LiF surface modification<sup>[21]</sup>; (c) NCM523 positive electrode surface coating treatment<sup>[22]</sup>; (d) Surface treatment of lithium metal anode<sup>[24]</sup>.

极-固态电解质界面处抑制锂枝晶的生长是十分重要的. 通过对金属锂负极进行改性, 我们可以直面这一问题. Su 等<sup>[24]</sup>通过将金属锂与石墨进行组合(如图 5(d)所示), 在全固态金属锂电池中实现了无锂枝晶生长的高性能循环.

表面处理改善全固态电池中固-固界面的性质 是重要的研究方向,往往需要多角度考虑问题,多 种方法同时应用.要求物理上在界面处形成浸润的 接触,同时抑制锂枝晶的生长.化学上建立优质的 界面膜结构,疏导离子和电子的输运.

3 总结与讨论

固-固界面在全固态电池的研究中是显而易见 且众所周知的重点所在,近年来已有大量的研究工 作致力于此.本综述从本质的构-效关系角度出发, 力求提纲挈领地对固-固界面进行分类讨论,总结 近年来优秀的科研工作并讨论未来的研究思路.从 结构和物质输运的角度出发,其中结构包括界面处 的接触结构和界面两侧的结构,结构分为宏观和微 观两部分,宏观和微观尺度的接触一定要充分,两 侧的结构在工作过程中要保持稳定存在.物质输运 即为锂离子和电子的输运,锂离子电池要求电子通 过外电路循环,而锂离子在电池内穿梭.如果内部 电子不绝缘,则会发生化学反应和短路.如果锂离 子电导低则直接限制了电池的性能.

现阶段大多数电极和电解质材料自身都可以 很好地满足物质输运的基本要求,因此本文从物质 间相互接触的基本情况出发分为物理接触、化学接 触和界面改性三个层次,总结讨论了不同情况下界 面的结构和物质输运情况,以及相应的解决办法. 1)固-固界面的物理接触在微观和宏观尺度上一定 要充分,对循环过程中由于离子脱嵌造成的应力和 形变要有一定的容忍度.否则会直接影响电极电解 质结构,改变物质输运通道,使电池性能严重下降. 2)针对固-固界面的化学接触,则应该设计和利用 反应产物,要求产物能够充分浸润电极和电解质. 同时物质输运要求产物是良好的固体电解质膜. 3)对材料进行改性处理的方法有很多,本质上仍 然是要遵循固-固界面物理接触和化学接触的条件, 满足结构演化和物质输运的要求.

文章开始我们提到功能材料功能性起源于局 域对称性,例如动力学上用迁移势垒所描述的物质 输运,能带角度阐明的电子结构的改变、在电场温 度场下缺陷的形成转化与化学势作用下元素的迁移富集等,这些现象本质上都与微观结构的变化导致的局域对称性破缺密切相关.通过对固-固界面不同情况的讨论我们知道,电池材料体系的复杂性导致难以像描述模型体系一样简洁直接,因此目前所做的大多是从工程的角度改进全固态电池的性能.如何将微观的结构本质与宏观的复杂体系建立联系,从科学问题的本质出发建立直观的理解是我们继续努力的方向.在未来的研究中需要充分总结利用不同材料的特性从构-效关系出发理解和设计出更好的全固态电池.

#### 参考文献

- [1] Hu Y S 2016 Nat. Energy 1 16042
- [2] Ma C, Chen K, Liang C, Nan C W, Ishikawa R, More K, Chi M 2014 Energy Environ. Sci. 7 1638
- [3] Xiao D, Gu L 2020 Nano Sel. 1
- [4] Liu X Z, Tang Z X, Li Q H, Zhang Q H, Yu X Q, Gu L 2020 Cell Rep. Phys. Sci. 1 100066
- [5] Nie K, Hong Y, Qiu J, Li Q, Yu X, Li H, Chen L 2018 Front. Chem. 6 1
- [6] Xu L, Tang S, Cheng Y, Wang K, Liang J, Liu C, Cao Y C, Wei F, Mai L 2018 Joule 2 1991
- [7] Xiao Y, Wang Y, Bo S H, Kim J C, Miara L J, Ceder G 2020 Nat. Rev. Mater. 5 105
- [8] Banerjee A, Wang X, Fang C, Wu E A, Meng Y S 2020 Chem. Rev. acs.chemrev.0 c00101
- [9] Gong Y, Zhang J, Jiang L, Shi J A, Zhang Q, Yang Z, Zou D, Wang J, Yu X, Xiao R, Hu Y S, Gu L, Li H, Chen L 2017 J. Am. Chem. Soc. 139 4274
- [10] Gong Y, Chen Y, Zhang Q, Meng F, Shi J A, Liu X, Liu X, Zhang J, Wang H, Wang J, Yu Q, Zhang Z, Xu Q, Xiao R, Hu Y S, Gu L, Li H, Huang X, Chen L 2018 Nat. Commun. 9

3341

- [11] Ohta S, Kobayashi T, Seki J, Asaoka T 2012 J. Power Sources 202 332
- [12] Vardar G, Bowman W J, Lu Q, Wang J, 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
- [13] Li X, Ren Z, Norouzi Banis M, Deng S, Zhao Y, Sun Q, Wang C, Yang X, Li W, Liang J, Li X, Sun Y, Adair K, Li R, Hu Y, Sham T K, Huang H, Zhang L, Lu S, Luo J, Sun X 2019 ACS Energy Lett. 4 2480
- [14] Qiu J, Liu X, Chen R, Li Q, Wang Y, Chen P, Gan L, Lee S J, Nordlund D, Liu Y, Yu X, Bai X, Li H, Chen L 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1909392
- [15] Hartmann P, Leichtweiss T, Busche M R, Schneider M, Reich M, Sann J, Adelhelm P, Janek J 2013 J. Phys. Chem. C 117 21064
- [16] Li Y, Zhou W, Chen X, Lü X, Cui Z, Xin S, Xue L, Jia Q, Goodenough J B 2016 Proc. Natl. Acad. Sci. 113 13313
- [17] Ma C, Cheng Y, Yin K, Luo J, Sharafi A, Sakamoto J, Li J, More K L, Dudney N J, Chi M 2016 Nano Lett. 16 7030
- [18] Chen X, He W, Ding L X, Wang S, Wang H 2019 Energy Environ. Sci. 12 938
- [19] Shiraki S, Shirasawa T, Suzuki T, Kawasoko H, Shimizu R, Hitosugi T 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 41732
- [20] Liu Y, Sun Q, Zhao Y, Wang B, Kaghazchi P, Adair K R, Li R, Zhang C, Liu J, Kuo L Y, Hu Y, Sham T K, Zhang L, Yang R, Lu S, Song X, Sun X 2018 *Appl. Mater. Interfaces* 10 31240
- [21] Shi X, Pang Y, Wang B, Sun H, Wang X, Li Y, Yang J, Li H W, Zheng S 2020 Mater. Today Nano 10 1
- [22] Zhang Y, Tian Y, Xiao Y, Miara L J, Aihara Y, Tsujimura T, Shi T, Scott M C, Ceder G 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903778
- [23] Zhang L, Yang T, Du C, Liu Q, Tang Y, Zhao J, Wang B, Chen T, Sun Y, Jia P, Li H, Geng L, Chen J, Ye H, Wang Z, Li Y, Sun H, Li X, Dai Q, Tang Y, Peng Q, Shen T, Zhang S, Zhu T, Huang J 2020 Nat. Nanotechnol. 15 94
- [24] Su Y, Ye L, Fitzhugh W, Wang Y, Gil-González E, Kim I, Li X 2020 Energy Environ. Sci. 13 908

# SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Structural evolution and matter transportation of the interface in all-solid-state battery<sup>\*</sup>

Gong Yue<sup>1</sup>) Gu Lin<sup>1)2)3)<sup>†</sup></sup>

 (Laboratory of Advanced Materials & Electron Microscopy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

( Received 21 July 2020; revised manuscript received 24 October 2020 )

#### Abstract

The essence of the scientific problem in all solid-state batteries lies in the properties of the introduced solid electrolyte and the existence of a new solid-solid interface. Starting from the structure-property relationship, the structural evolution of the solid-solid interface and the electrolyte itself, and the matter transport process determine the performance of the all-solid-state battery. With the continuous enrichment of solid electrolyte materials, the current problems in all solid-state batteries are mainly concentrated on the solid-solid interface. The composition and structure at the interface limit the performance of all solid-state batteries. According to the different situations of solid-solid interface in all solid-state batteries according to the three levels of solid-solid interface physical contact, chemical contact and surface modification. Finally, the relationship between local symmetry and material properties under the macroscopic complex system is discussed from the perspective of the functional origin of functional materials.

Keywords: all-solid-state battery, interface structure, matter transportation, electron microscopy PACS: 68.37.-d, 68.37.Lp, 82.47.Aa DOI: 10.7498/aps.69.20201160

<sup>\*</sup> Project supported by the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciens (Grant No. QYZDB-SSW-JSC035), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51672307, 51421002), and the China National Postdoctoral Program for Innovative Talents.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: l.gu@iphy.ac.cn





Institute of Physics, CAS

# 富钠反钙钛矿型固态电解质的简易合成与电化学性能

彭林峰 曾子琪 孙玉龙 贾欢欢 谢佳

Facile synthesis and electrochemical properties of Na-rich anti-perovskite solid electrolytes Peng Lin-Feng Zeng Zi-Qi Sun Yu-Long Jia Huan-Huan Xie Jia 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201227 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201227 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

## 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

硫离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能

Microstructural and electrochemical properties of sulfur ion implanted nanocrystalline diamond films 物理学报. 2019, 68(14): 148101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190394

氮/硫共掺杂多孔碳纳米片的制备及其电化学性能

Nitrogen/sulfur co-doped porous carbon nanosheets and its electrochemical performance 物理学报. 2018, 67(23): 238103 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181524

多孔碳纳米球的制备及其电化学性能

Preparation and electrochemical performance of porous carbon nanosphere 物理学报. 2017, 66(4): 048101 https://doi.org/10.7498/aps.66.048101

应力对锂离子电池中空碳包覆硅负极电化学性能的影响

Effect of stress on electrochemical performance of hollow carbon-coated silicon snode in lithium ion batteries 物理学报. 2019, 68(12): 120201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182279

专题: 固态电池中的物理问题

# 富钠反钙钛矿型固态电解质的简易 合成与电化学性能<sup>\*</sup>

彭林峰1)2) 曾子琪1) 孙玉龙1) 贾欢欢1)3) 谢佳1)†

1) (华中科技大学电气与电子工程学院,强电磁工程与新技术国家重点实验室,电力安全与高效湖北省重点实验室,武汉 430074)

2) (华中科技大学物理学院, 武汉 430074)

3) (华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

(2020年7月31日收到; 2020年10月5日收到修改稿)

全固态钠电池兼具高安全和低成本的潜在优势,是储能领域的热点发展技术之一.高性能固态电解质是 实现全固态钠电池的关键因素.近年来,反钙钛矿型锂/钠离子导体因高离子电导率和灵活的结构设计,已经 受到广泛关注.然而,富钠反钙钛矿型 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>(0 < x < 1)的合成复杂、室温离子电导率偏低、且电化学 性能研究较少.本文通过简单合成路径得到纯相反钙钛矿型 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>,经过 100 ℃ 热处理之后,其离子电 导率在 100 ℃ 可达 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>以上.然而,随着温度降低,离子电导率会发生跳变.通过固态核磁共振 (NMR) 分析,表明该现象可能与材料复杂的结构对称性和钠位变化有关.同时,对 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>在全固态钠电池中的 可行性进行了评估.研究表明, Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>材料不具有"亲钠性",通过离子液体对界面进行修饰后, Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> 展现出良好的钠金属相容性,组装的 TiS<sub>2</sub>/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/Na-Sn 全电池首次放电比容量为 190 mAh·g<sup>-1</sup>.本文 促进了对反钙钛矿型 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>结构和性质的理解,并初步探究了其作为钠离子固态电解质的应用前景.

关键词:固态电池,钠离子电解质,反钙钛矿,电化学性能 **PACS**: 82.45.Xy, 82.33.Pt, 82.45.Gj, 66.30.H-

#### **DOI:** 10.7498/aps.69.20201227

1 引 言

锂离子电池因高能量密度、高功率密度、长循 环寿命等优势,在近几十年得到迅速发展<sup>[1]</sup>.尤其 是 2019 年诺贝尔化学奖授予三位在锂电行业具有 杰出贡献的科学家,更体现了锂离子电池对现代社 会发展的深远影响<sup>[2]</sup>.但由于锂资源的限制,导致 其成本较高,促使电池行业积极寻找新的技术以替 代锂离子电池.考虑到钠资源丰富,且钠与锂具有 相似的化学性质,钠离子电池作为替代锂离子电池 的技术之一已经吸引了越来越多的关注<sup>[3-6]</sup>.另一 方面, 传统液态电池的安全性问题使人们更青睐基 于固态电解质的全固态电池<sup>[7,8]</sup>. 固态电解质拥有 不可燃性, 赋予全固态电池更高的安全性; 另外, 固态电解质具有高电化学稳定性和适当的机械强 度, 有利于与金属锂 (或钠) 匹配, 从而进一步提升 电池能量密度<sup>[9,10]</sup>. 全固态钠电池结合钠离子电池 低成本和全固态电池高安全优势, 在大规模储能系 统拥有广泛的应用前景<sup>[11]</sup>.

在全固态电池中,固态电解质作为重要组成部分,是影响全固态电池性能的关键因素.近几年, 关于锂/钠固态电解质的报道层出不穷,经典的固态电解质体系主要集中在氧化物和硫化物<sup>[11-23]</sup>.

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金联合基金 (批准号: U1966214)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51902116) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2019M652634) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xiejia@hust.edu.cn
其中,高离子电导率的固态电解质以硫化物为 主[12,13,15,18,20], 氧化物通常需要 1000 ℃ 以上热处 理来提升离子电导率[16,24]. 反钙钛矿型 Li<sub>3</sub>OCl 和 Li<sub>3</sub>OCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>是一类具有超离子电导率的固态电 解质,室温离子电导率在 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup> 以上<sup>[25]</sup>. 除此 之外,  $Li_3OCl_{1-r}Br_x$ 也展现出良好的电化学稳定性 和低熔点 (约 280 ℃), 使其在较低温度下处理即 可减小晶界阻抗<sup>[25]</sup>.Li<sub>3</sub>OCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>的优异特性激起 了研究者对富钠反钙钛矿材料的研究兴趣,一系列 富钠反钙钛矿 Na<sub>3-2x</sub> $M_x$ OA (M = Ca, Sr; A = Cl, Br, I), Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F等已经被成功合成<sup>[26,27]</sup>. 化学调 控和放电等离子体烧结 (spark plasma sintering, SPS) 等可用于提升材料离子电导率<sup>[26-29]</sup>. 尽管优 化后, Na<sub>3</sub>OBr<sub>4</sub>I<sub>1-r</sub>的离子电导率在 200 ℃ 可达 1.89 × 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>, 但是室温下仍然低至 10<sup>-7</sup>— 10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1[26]</sup>. Braga 等<sup>[30,31]</sup> 通过在前驱体中引入 少量去离子水,制备玻璃态电解质 A2.99 M0.005 OCl1-x  $(OH)_r(A = Li 或 Na, M = Ba 或 Ca), 离子电导$ 率在室温下超过 10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>, 但是该材料属于完全 不定形态,结构信息难以确定.近期,基于团簇阴 离子BH<sub>4</sub>的富钠反钙钛矿结构 Na<sub>3</sub>OBH<sub>4</sub> 被成功 合成,材料拥有典型的立方相晶体结构,且由于 BH<sub>4</sub>离子的旋转特性,可促进 Na<sup>+</sup>离子迁移,使其 室温离子电导率提升至 4.4 × 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1[32]</sup>. 这些 结果证明化学调控及热处理工艺对反钙钛矿晶体 材料离子电导率的重要性, 表明进一步提升 Na3  $OBr_{r}I_{1-r}$ 离子电导率的可能性. 更重要的是, 目前 关于富钠反钙钛矿的大多数工作集中在理论计算 和提升离子电导率上[26,29,33-40], 很少有关于电化学 稳定性和钠金属相容性等其他性质的报道,而这些 性质对评价电解质在全固态电池中应用的可行性 具有重要意义.

本文在较低合成温度 (250 °C) 成功制备富钠 反钙钛矿 Na<sub>3</sub>OBr<sub>a</sub>I<sub>1-x</sub> (0 < x < 1), 且材料离子电 导率与文献相比有较大提升, 经热处理之后, Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub>在 100 °C 的离子电导率为 1.47 × 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>. 然而, 随着温度降低, Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub> 的 离子电导率出现跳变, 固态核磁 (NMR) 分析表明, 该现象可能与材料复杂的结构对称性和钠位变化 有关. 进一步对 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 进行电化学性能研 究, 结果显示, Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 材料具有良好的钠金 属相容性, 且能保证固态电池稳定运行. 通过离子 液体进行界面修饰后, Na-Na 对称电池在 0.5 A·cm<sup>-2</sup> 电流密度下稳定循环, 过电位在 80 mV 以下; TiS<sub>2</sub>/ Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/Na-Sn 全电池在 50 ℃, 0.1 C(1 C = 240 mA/g) 条件下, 首次放电比容量为 190 mAh·g<sup>-1</sup>, 循环 10 圈后, 比容量保持在 127 mAh·g<sup>-1</sup> 左右. 稳 定的电化学性能表明富钠反钙钛矿材料在固态钠 电池方面拥有较好的应用前景, 对固态钠电池的发 展具有重要意义.

## 2 实 验

#### 2.1 材料合成

富钠反钙钛矿固态电解质 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> 以 Na<sub>2</sub>O (Alfa Aesar; AR, 80% Na<sub>2</sub>O, 20%Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), NaBr (General-Reagent; AR, >99% purity) 和 NaI (General-Reagent; AR, >99% purity) 为前驱体合 成,制备过程参照 Hipplern 等<sup>[41]</sup> 的报道,但合成 温度大幅降低,更利于实际生产.具体过程如下:在手套箱内 (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> < 0.1 ppm) 将 Na<sub>2</sub>O, NaBr, NaI 按照一定摩尔比称量后用研钵研磨均匀,然后 将混合粉末转移至氧化锆内衬的球磨罐中,在 350 rpm 转速下混合 10 h,将混合好的粉末压成片 后密封在石英管中,在 250 °C 下煅烧 12 h,自然冷 却后即得到所需样品.按计量比不同将材料标记 为 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.7</sub>I<sub>0.3</sub>, Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>, Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub>.

#### 2.2 表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 用于材 料晶体结构分析, 2θ 范围为 25°—70°, 样品制备过 程中用有机薄膜覆盖, 用于隔绝空气; 扫描电子显 微镜 (scanning electron microscope, SEM) 用于 观察电解质片冷压和热压之后的微观形貌; 固态核 磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 用于 分析不同温度下材料结构变化.

#### 2.3 电化学测试

离子电导率测试过程中,电解质片的制备如下:每个样品取70 mg左右置于直径10 mm 的聚 醚醚酮 (poly-ether-ether-ketone, PEEK) 圆柱模 具中,在300 MPa压力下冷压成片,将成型的样品 与不锈钢杆集流体接触,密封在金属模具中,并在 100 ℃ 真空烘箱中保持12 h,然后用输力强1260 A 测 试样品在不同温度下的交流 (AC) 阻抗谱,测试频率 范围为0.1 Hz—10 MHz.组装 Na/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>/Na 对称电池用于评估电解质与钠金属之间的电化学 稳定性,电解质与钠金属之间引入 6 μL/cm<sup>2</sup> 离子 液体 (ionic liquid, IL) 润湿界面,其中离子液体成 分为 0.8 M NaTFSI 溶于 PP13FSI. 对称电池分别 在 0.05 和 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下进行钠沉积测试.

#### 2.4 固态钠电池的组装

以TiS2、科琴黑、聚(偏二氟乙烯)(poly(vinylidene fluoride), PVDF)分别为活性物质、导电剂、 粘结剂,质量比为8:1:1,以N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl pyrrolidone, NMP) 为溶剂混合均匀后形 成复合正极浆料,将浆料涂覆在涂碳铝箔上,70 ℃ 干燥 12 h 得到 TiS, 复合正极片, 其中活性物质含 量约为1mg·cm<sup>-2</sup>. Na-Sn 合金负极通过将 Na 箔 和 Sn 箔热压后制得, 具体为: 将 Na 箔和 Sn 箔堆 叠之后置于热压机上,在80 ℃,15 MPa条件下保 持 15 min 即得到 Na-Sn 合金. 固态电池组装过程 在手套箱中进行,首先,将 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 以 2.3 节 中的方式冷压成片,然后将正负极分别置于电解质 片的两侧,并提供38 MPa 左右压力以确保材料接 触,最后在正负极两侧分别添加 6.4 μL·cm<sup>-2</sup> 离子 液体. 电池恒流充放电测试在 0.1 C 倍率, 50 °C 条 件下进行,测试设备为新威尔充放电测试通道 (CT4008), 所有电池测试过程均在手套箱中进行.

3 结果与讨论

#### 3.1 XRD 表征

如图 1 所示, 合成的 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.3, 0.5, 0.7) 样品的 XRD 图谱与文献报道的反钙钛矿

结构一致<sup>[26]</sup>,通过简单的合成方法得到的样品为 纯相 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>,不含其他杂质.随着结构中 I 含 量增加,衍射峰位置向左偏移,根据布拉格方程  $2dsin\theta = n\lambda(d)$ 局面间距; $\theta$ 为入射线、反射线与 反射晶面之间的夹角; $\lambda$ 为波长;n为反射级数), 衍射峰左移,说明 $\theta$ 减小,即可判断d增大,得出 晶格尺寸增大的结论,而晶格尺寸增大是因为I 向 半径比 Br<sup>-</sup>大,说明 I 成功掺杂.另一方面,本文中 材料 XRD 图谱没有观察到衍射峰劈裂,而<sup>23</sup>Na NMR 谱却显示有两个 Na 信号 (图 3(a)),因此很 难将合成的 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>归结为立方相或文献报道 的 P2/m单斜相空间群<sup>[26]</sup>. Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>材料结构 将在之后结合<sup>23</sup>Na NMR 结果进一步讨论.

#### 3.2 钠离子电导率

研究表明样品的处理方式对离子电导率的测 试至关重要,本文中 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> 的离子电导率通 过对材料在 100  $\C$  热压之后,利用交流阻抗法测 得. Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 冷压和热压片的致密度对比如 表 1 所列,通过计算电解质片的实际质量和体积,

表 1 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 在冷压和热压下的密度 Table 1. Density of hot- and cold-pressed Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>.

	密度/ g·cm <sup>-3</sup>	致密度
冷压	2.11	69%
热压	2.55	83%
真实密度*	3.06	

\*真实密度基于XRD谱得到的晶格参数计算,晶格参数计 算基于简单的立方相<sup>[26]</sup>,忽略结构对称性破坏引起的细微 变化.



图 1 (a) 合成的反钙钛矿  $Na_3OBr_4I_{1-x}$  (x = 0.3, 0.5, 0.7) 样品的 XRD 图谱; (b) 图 (a) 的局部放大图

Fig. 1. (a) The X-ray diffraction (XRD) patterns of synthezied anti-perovskites  $Na_3OBr_xI_{1-x}$  (x = 0.3, 0.5, 0.7); (b) local zoom of Fig. (a).

得出冷压和热压电解质片的密度分别为 2.11 和 2.55 g/cm<sup>3</sup>, 致密度分别为 69% 和 83%, 这表明热 压能促进样品的致密化. 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 通过 SEM 对 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 电解质冷压和热压片 进行微观结构观察, 可以看出, 热压之后的电解质 片具有更平整致密的表面结构.

交流阻抗用于测试热压电解质片在不同温度 下的离子电导率,计算公式如下:

$$\sigma = L/(SR),\tag{1}$$

 $\sigma$ -离子电导率,单位: S·cm<sup>-1</sup>;

L-电解质片厚度, 单位: cm;

S-电解质片面积, 单位: cm<sup>2</sup>;

*R*-Nyquist 曲线中阻抗值, 单位:  $\Omega$ .

图 2(c) 为 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 在不同温度下的 Nyquist 曲线, 样品阻抗随着温度升高逐渐减小, 各材 料离子电导率具体数值如表 2 所列. 图 2(d)反应了 各材料的 logσ 与 1000/T 对应关系曲线, 并计算各 电解质活化能. 可以看出, 随着 I 含量增加, 材料离子 电导率呈上升趋势, 活化能也逐渐减小, 这可能归



因于 I 的引入使材料晶格尺寸增加, 更利于 Na+离 子传输; 但是, 当 I 含量增加至 0.7 时, 材料的离子 电导率在温度变化过程中更容易发生跳变. 下面将 进一步探讨不同温度下材料的结构变化规律.

表 2 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.3, 0.5, 0.7) 离子电导率 Table 2. Ionic conductivity of Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.3, 0.5, 0.7).

泪座/℃	离子电导率/S·cm <sup>-1</sup>			
温度/ し‐	$\mathrm{Na_3OBr_{0.7}I_{0.3}}$	$\mathrm{Na_3OBr}_{0.5}\mathrm{I}_{0.5}$	Na <sub>3</sub> OBr <sub>0.3</sub> I <sub>0.7</sub>	
130	$1.67 imes10^{-3}$			
110	$8.96\times10^{-4}$	$1.32\times10^{-3}$	$5.55\times10^{-3}$	
100	$4.50\times10^{-4}$	$6.56 imes10^{-4}$	$1.47\times10^{-3}$	
80	$9.73 imes10^{-5}$	$2.01 imes10^{-4}$	$3.93 imes10^{-4}$	
60	$1.22 imes 10^{-5}$	$6.78\times10^{5}$	$2.05\times10^{-4}$	
40	_	$1.06\times10^{-5}$		

#### 3.3 不同温度相表征

固态 NMR 和原位高温 XRD 用于研究材料变 温过程中离子电导率的跳变现象.由于离子电导率 测试过程中, Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub>样品的跳变现象最为明





图 2 通过 (a) 冷压和 (b) 热压方法制备得到的 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 电解质片的 SEM 图; (c) 不同温度下测得的热压 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 片的 Nyquist 曲线; (d) Na<sub>3</sub>OBr<sub>4</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.3, 0.5, 0.7) 的 log  $\sigma = 1000/T$  对应曲线

Fig. 2. SEM images of (a) cold-pressed and (b) hot-pressed Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> solid electrolyte pellets; (c) Nyquist plots of hot-pressed Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> measured at different temperatures; (d) log  $\sigma$  versus 1000/T plots for Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.3, 0.5, 0.7).

显,因此选择该样品作为研究对象.如图 3(b)所 示, 温度从 25 ℃ 上升至 100 ℃ 的过程中, 材料的 XRD 图谱保持一致,没有观察到与相转变有关的 变化.同时,尽管 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 被归结为单斜相 (P2/m空间群)<sup>[26]</sup>, 但是 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub> 样品的 XRD 图谱中没有观察到立方相对称性破坏引起的衍射 峰劈裂,因此推测 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub> 为立方相反钙钛 矿结构. 与 XRD 结果相反, 图 3(a)NMR 谱中 <sup>23</sup>Na 信号显示, 在 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub> 中至少有两个不 同的 Na 位, 与 Na<sub>3</sub>OBr 的一致<sup>[32]</sup>, 表明 Na<sub>3</sub>OBr 和 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub> 的低对称结构. 当温度升高时, 10 — 12 ppm 处信号的相对强度减弱,并向低 $\delta$ 方向偏 移,这暗示了与 Na 扩散对应的 Na 位变化. 另外, 基于 XRD 精修, Na<sub>3</sub>OBr 和 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 分别归 属为只有一个 Na 位的立方相反钙钛矿结构和含 有三个 Na 位的单斜相空间群<sup>[26]</sup>. 这些结果显示  $Na_3OBr_{J_{1-r}}$ 材料结构和对称性的复杂性, 需要更 多实验和研究去确认 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>材料精确的晶体 结构,这将对深入理解离子电导率随温度变化的机 理,以及提升离子电导率,尤其是室温离子电导率



图 3 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.3</sub>I<sub>0.7</sub>在不同温度下的 (a) 固态核磁图谱; (b)XRD 图谱

Fig. 3. (a) Solid state  $^{23}\rm Na$  NMR spectra and (b) XRD patterns of  $\rm Na_3OBr_{0.3}I_{0.7}$  at different temperature.

方面具有重要意义.

#### **3.4** 电化学性能

固态电解质的最终目的是应用到固态电池中, 目前,将富钠反钙钛矿钠离子固态电解质应用到固 态电池中的报道较少.  $Na_3OBr_{1-r}I_r$ 的离子电导率 显示其具有在中温固态钠电池中应用的潜能 (40-80 ℃离子电导率接近或高于 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>), 因此, 通过组装 Na-Na 对称电池和 TiS, 全电池, 在 50 ℃ 条件下进行测试, 评估其对钠金属相容性 以及在固态钠电池中的性能.x = 0.3 时,样品离子 电导率偏低; x = 0.7 时, 材料离子电导率随温度变 化更易发生跳变. 综合考虑, 选择  $Na_3OBr_{0.5}I_{0.5}$  作 为固态电解质组装固态电池.由于 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 亲钠性较差, Na/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>/Na 对称电池的阻 抗非常大,如图 4(a) 所示. 这为电化学性能测试和 钠金属负极的使用带来了挑战, 而界面工程是解决 这一问题的有效方法.本工作的主要目的是评估  $Na_3OBr_{0.5}I_{0.5}$ 作为固态电解质的电化学性能,因此 引入少量离子液体修饰电解质/电极界面,减小电 池阻抗. 如图 4(b) 所示, 添加少量离子液体后, 对 称电池阻抗显著降低. 如图 4(c) 所示, 在 Na 沉积/ 剥离过程中,对称电池展现出稳定的过电位曲线, 且当电流密度从 0.05 mA·cm<sup>-2</sup> 增加到 0.5 mA·cm<sup>-2</sup> 时,电池仍然能稳定运行,不发生短路现象,表明 电解质对钠金属的电化学稳定性较好.将 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub> I<sub>0.5</sub>作为固态电解质组装在分别以 TiS<sub>2</sub>和 Na-Sn 合金作为正负极的固态电池中,同样引入少量离子 液体润湿电解质/电极界面,电池在 50 ℃,0.1 ℃ 倍率下运行. 添加离子液体 [42] 及在 50 ℃ 条件运 行是为了减小界面和电解质层阻抗. 如图 4(d) 所 示,固态钠电池初始放电比容量为190 mAh·g<sup>-1</sup>, 非常接近 TiS2 的理论比容量, 循环 10 圈后, 放电 比容量保持在 127 mAh·g<sup>-1</sup>. 上述结果显示, Na<sub>3</sub> OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 拥有良好的电化学性能, 证明其具有在 固态钠电池中应用的潜力. 电池容量衰减可能源于 固态电解质与电极材料间较差的界面接触,在该电 池系统中,电极材料在电池运行过程中会产生较大 的体积变化,且氧化物电解质硬度较大的特点不利 于构建稳定的接触界面. 尽管低熔点能使固态电解 质离子电导率提升变得更简单,但是氧化物特性使 其难以构筑较低阻抗的固态电解质/活性材料界 面,关于这方面的研究仍将继续.



图 4 (a) Na/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/Na 对称电池的电化学阻抗谱; (b) 添加了离子液体的 Na/IL/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/IL/Na 对称电池的电化学 阻抗谱; (c) Na/IL/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/IL/Na 对称电池在不同电流密度下的充放电曲线; (d) TiS<sub>2</sub>/IL/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/IL/Na-Sn 在 50 ℃, 0.1 C 条件下充放电曲线

Fig. 4. (a) Electrochemical impedance plot of Na/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/Na symmetrical cell; (b) electrochemical impedance plot of Na/IL/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/IL/Na symmetrical cell with ionic liquid; (c) charge-discharge curves of Na/IL/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/IL/Na symmetrical cell at different current density; (d) charge-discharge curves of TiS<sub>2</sub>/IL/Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/IL/Na-Sn operated at 50°C, 0.1 C.

# 4 结 论

总的来说,本文通过简单合成路径成功制备纯 相富钠反钙钛矿型固态电解质 Na<sub>3</sub>OBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.3, 0.5, 0.7), 100 ℃ 热处理提升电解质片致密度, 电解质离子电导率在 100 ℃ 下提升至 10-3 S·cm-1. 固态<sup>23</sup>Na NMR 解释了材料在变温过程中离子电 导率跳变可能与复杂的结构对称性及 Na 位变化 有关. 更重要的是, 通过将 Na<sub>3</sub>OBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub> 作为固态 电解质组装到对称电池和  $TiS_2$  全电池中, 成功验 证了富钠反钙钛矿钠离子固态电解质在固态钠电 池中应用的可行性. 通过界面修饰, 固态对称电池 在循环过程中展现出稳定的过电位曲线,以 TiS2和 Na-Sn 合金分别作为正负极的固态电池表现 出良好的充放电性能,首圈放电比容量 190 mAh·g-1, 循环 10 圈后, 比容量维持在 127 mAh·g<sup>-1</sup>. 该工作 有利于促进对反钙钛矿 Na<sub>3</sub>OBr<sub>4</sub>I<sub>1-r</sub>结构和性质的 理解,对 Na<sub>3</sub>OBr<sub>4</sub>I<sub>1-a</sub>作为固态电解质的实际应用 具有重要意义. 然而, 对材料的精细结构分析、室

温离子电导率的进一步提升,以及固态电池中的界 面性能优化,仍需要开展进一步的研究.

#### 参考文献

- [1] Li M, Lu J, Chen Z, Amine K 2018 Adv. Mater. 30 e1800561
- [2] Service R F 2019 Science 366 292
  [3] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S 2014 Chem.
- Rev. 114 11636
- [4] Lee J M, Singh G, Cha W, Kim S, Yi J, Hwang S J, Vinu A 2020 ACS Energy Lett. 5 1939
- [5] Yang C, Xin S, Mai L, You Y 2020 Adv. Energy Mater. 10.1002/aenm.202000974
- [6] Rajagopalan R, Tang Y, Jia C, Ji X, Wang H 2020 Energy Environ. Sci. 13 1568
- [7] Xiao Y H, Wang Y, Bo S H, Kim J C, Miara L J, Ceder G 2020 Nat. Rev. Mater. 5 105
- [8] Feng X, Ren D, He X, Ouyang M 2020 Joule 4 743
- [9] Chen R, Li Q, Yu X, Chen L, Li H 2019 Chem. Rev. 120 6820
- [10] Xu L, Li J, Deng W, Shuai H, Li S, Xu Z, Li J, Hou H, Peng H, Zou G, Ji X 2020 Adv. Energy Mater. 10.1002/aenm. 202000648
- [11] Lu Y, Li L, Zhang Q, Niu Z, Chen J 2018 Joule 2 1747
- [12] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 Nat. Mater. 10 682
- [13] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 Nat. Energy 1 16030

- [14] Zhang Z, Sun Y, Duan X, Peng L, Jia H, Zhang Y, Shan B, Xie J 2019 J. Mater. Chem. A 7 2717
- [15] Zhou L, Assoud A, Zhang Q, Wu X, Nazar L F 2019 J. Am. Chem. Soc. 141 19002
- [16] 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
- [17] Zhang Z, Zhang J, Jia H, Peng L, An T, Xie J 2020 J. Power Sources 450
- [18] Fuchs T, Culver S P, Till P, Zeier W G 2019 ACS Energy Lett. 5 146
- [19] Jia H, Sun Y, Zhang Z, Peng L, An T, Xie J 2019 Energy Storage Mater. 23 508
- [20] Hayashi A, Masuzawa N, Yubuchi S, Tsuji F, Hotehama C, Sakuda A, Tatsumisago M 2019 Nat. Commun. 10 5266
- [21] Jia H, Liang X, An T, Peng L, Feng J, Xie J 2020 Chem. Mater. 32 4065
- [22] Zheng F, Kotobuki M, Song S, Lai M O, Lu L 2018 J. Power Sources 389 198
- [23] Jia H, Peng L, Zhang Z, An T, Xie J 2020 J. Energy Chem. 48 102
- [24] Narayanan S, Reid S, Butler S, Thangadurai V 2019 Solid State Ionics 331 22
- [25]~ Zhao Y S, Daemen L L 2012 J. Am. Chem. Soc.  $\mathbf{134}$  15042
- [26] Wang Y, Wang Q, Liu Z, Zhou Z, Li S, Zhu J, Zou R, Wang Y, Lin J, Zhao Y 2015 J. Power Sources 293 735
- [27] Fan S S, Lei M, Wu H, Hu J, Yin C L, Liang T X, Li C L 2020 Energy Storage Mater. 31 87

- [28] Yang Q F, Li C L 2018 Energy Storage Mater. 14 100
- [29] Nguyen H, Hy S, Wu E, Deng Z, Samiee M, Yersak T, Luo J, Ong S P, Meng Y S 2016 J. Electrochem. Soc. 163 A2165
- [30] Braga M H, Ferreira J A, Murchison A J, Goodenough J B 2016 J. Electrochem. Soc. 164 A207
- [31] Braga M H, Murchison A J, Ferreira J A, Singh P, Goodenough J B 2016 Energy Environ. Sci. 9 948
- [32] Sun Y, Wang Y, Liang X, Xia Y, Peng L, Jia H, Li H, Bai L, Feng J, Jiang H, Xie J 2019 J. Am. Chem. Soc. 141 5640
- [33] Wang Y, Wen T, Park C, Kenney B C, Pravica M, Yang W, Zhao Y 2016 J. Appl. Phys. 119 025901
- [34] Zhu J, Wang Y, Li S, Howard J W, Neuefeind J, Ren Y, Wang H, Liang C, Yang W, Zou R, Jin C, Zhao Y 2016 *Inorg. Chem.* 55 5993
- [35] Lv Z L, Cui H L, Wang H, Li X H, Ji G F 2017 Phys. Status Solidi B) 254 1700089
- [36] Dawson J A, Chen H, Islam M S 2018 J. Phys. Chem. C 122 23978
- [37] Pham T L, Samad A, Kim H J, Shin Y H 2018 J. Appl. Phys. 124 164106
- [38] Wan T H, Lu Z, Ciucci F 2018 J. Power Sources 390 61
- [39] Fang H, Jena P 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 963
- [40] Yu Y, Wang Z, Shao G 2019 J. Mater. Chem. A 7 21985
- [41] Hippler K, Sitta S, Vogt P, Sabrowsky H 1990 Acta Cryst. C 46 736
- [42] Hu J L, Yao Z G, Chen K Y, Li C L 2020 Energy Storage Mater. 28 37

SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Facile synthesis and electrochemical properties of Na-rich anti-perovskite solid electrolytes<sup>\*</sup>

 $\label{eq:lin-Feng} Peng\ Lin-Feng\ ^{1)2)} \quad Zeng\ Zi-Qi\ ^{1)} \quad Sun\ Yu-Long\ ^{1)}$ 

Jia Huan-Huan<sup>1)3)</sup> Xie Jia<sup>1†</sup>

1) (Hubei Electric Power Security and High Efficiency Key Laboratory, State Key Laboratory of Advanced

Electromagnetic Engineering and Technology, School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong

University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

3) (School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

( Received 31 July 2020; revised manuscript received 5 October 2020 )

#### Abstract

All-solid-state sodium batteries are promising candidates in energy storage applications due to their high safety and low cost. A suitable solid electrolyte is a key component for high-performance all-solid-state sodium battery. Current inorganic solid electrolytes mainly include oxide- and sulfide-based electrolytes. However, the oxide-based electrolytes require to be sinetred above 1000  $\,^{\circ}$ C for high ionic conductivity, and most sulfide-based electrolytes can react with H<sub>2</sub>O torelease toxic H<sub>2</sub>S gas. These features will hinder the practical application of all-solid-state sodium batteries. In recent years, novel sodium ionic conductors have appeared successively. Among them, anti-perovskite type of Li/Na ionic conductor has received a lot of attention because of its high ionic conductivity and flexible structure design. Nevertheless, the synthesis of Na-rich anti-perovskite  $Na_3OBr_xI_{1-x}$  (0 < x < 1) is complex, the ionic conductivity at room temperature is relatively low, and its electrochemical properties remain unknown. Here in this work, the phase-pure Na-rich anti-perovskite  $Na_3OBr_xI_{1-x}$  is synthesized by a facile synthesis way. The X-ray diffraction patterns show that the antiperovskite structure without any impurity phase is obtained. Alternating-current (AC) impedance spectrum is used for measuring ionic conductivity of electrolyte pellets after thermally being treated at around 100 °C. The  $Na_3OBr_{0.3}I_{0.7}$  exhibits an ionic conductivity of  $1.47 \times 10^{-3}$  S/cm at 100 °C. Unfortunately, the ionic conductivity experiences a sharp drop with the decrease of temperature, which may be related to the change of structural symmetry and Na sites in the structure revealed by solid state <sup>23</sup>Na NMR. In particular, the ionic conductivities of Na<sub>3</sub>OBr<sub>1</sub>I<sub>1-x</sub> demonstrate the potential applications at medium temperature (40-80  $^{\circ}$ C in which the ionic conductivity of  $Na_3OBr_{x}I_{1-x}$  is close to or higher than  $10^{-4}$  S/cm) for all-solid-state sodium battery. Therefore, the compatibility against Na metal and the electrochemical performance in all-solid-state batteries have been evaluated. Since  $Na_3OBr_xI_{1-x}$  is not "Na-philic", the resistance in impedance of the  $Na/Na_3OBr_{0.5}I_{0.5}/Na$  is very high. However, after modifying the interface by ionic liquid, the  $Na_3OBr_{0.5}I_{0.5}$  exhibits good compatibility against Na metal and tiny ionic liquid also leads to high initial discharge specific capacity of 190 mAh/g and excellent cycling stability (around 127 mAh/g after 10 cycles) in the  $TiS_2/Na_3OBr_{0.5}I_{0.5}/Na-Sn$  solid-state battery. The capacity decay maybe results from the inferior interfacial contact between the solid electrolyte and the electrode materials because the electrode materials in this system experience large volume change during cycling. The successful operation in solid-state sodium batteries indicates that the  $Na_3OBr_s I_{1-x}$  is feasible to be used as a sodium solid electrolyte, which is of great importance for practical application of Na-rich antiperovskite solid electrolytes.

Keywords: solid-state battery, sodium ion electrolyte, anti-perovskite, electrochemical propertiesPACS: 82.45.Xy, 82.33.Pt, 82.45.Gj, 66.30.H–DOI: 10.7498/aps.69.20201227

† Corresponding author. E-mail: xiejia@hust.edu.cn

<sup>\*</sup> Project supported by the Program of Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1966214), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51902116), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2019M652634).





Institute of Physics, CAS

## 聚氧乙烯基聚合物固态电池的界面研究进展

刘玉龙 辛明杨 丛丽娜 谢海明

Recent research progress of interface for polyethylene oxide based solid state battery Liu Yu-Long Xin Ming-Yang Cong Li-Na Xie Hai-Ming 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228202 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201588 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201588

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

## 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性与储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite 物理学报. 2020, 69(21): 217702 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031

全固态磁制冷系统物理模型的研究进展

Research progress of physical model of full-solid-state magnetic refrigeration system 物理学报. 2019, 68(21): 217501 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191139

# 专题: 固态电池中的物理问题

# 聚氧乙烯基聚合物固态电池的界面研究进展\*

刘玉龙1) 辛明杨1) 丛丽娜1)† 谢海明1)‡

(东北师范大学化学学院,国家地方动力电池联合工程实验室,长春 130024)

(2020年9月24日收到; 2020年10月14日收到修改稿)

聚氧乙烯基聚合物固态电池具有高安全性和高能量密度的特点,极有可能成为下一代储能器件.然而, 聚氧乙烯基电解质本身的电化学窗口窄,极大的限制了其能量密度的进一步提升.目前适配聚氧乙烯基电解 质且长循环稳定的正负极材料较少,这严重阻碍了聚氧乙烯基聚合物固态电池的广泛应用.其主要问题在于 电极材料与聚氧乙烯聚合物电解质之间的负极界面和正极界面都容易发生副反应,大大地缩短了电池的循 环寿命.为了抑制这些副反应,人们采取了相应的策略,取得了一定的成效.为充分理解固态电池界面处的变 化,可采用各类先进表征手段对其进行研究,这将为下一步提高固态电池循环稳定性提供更科学的依据.

关键词:聚氧乙烯,固态电池,电极界面,先进表征 PACS: 82.47.Aa, 82.35.-x, 82.45.Fk, 61.05.-a

#### **DOI:** 10.7498/aps.69.20201588

# 1 引 言

聚氧乙烯 (polyethylene oxide, PEO) 基聚合物固态锂电池的发展离不开 Michel Armand 教授, 正是由于他的开拓和长期坚持才使得这个领域取 得了长足的进步<sup>[1]</sup>. 1980 年, 通过使用 PEO-LiSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>电解质, 实现了 120 ℃ 高温下聚合物固态电 池的 50 次长循环寿命<sup>[2]</sup>. 随着锂盐、聚合物基体、 添加剂和加工工艺的优化, 聚合物固态电池的使用 温度逐渐降低到 60 ℃. 然而, 由于 PEO 类高分子 量聚合物的本征性质 (融化温度大约 60 ℃), 聚合 物固态电池的使用温度难以继续降低<sup>[3-4]</sup>.

PEO 基电解质是众多聚合物电解质中研究最 早和最多的一类材料. 其导电机理是锂离子与氧化 乙烯单元结构上的氧原子不断发生络合和解离反 应. 由于 PEO 的介电常数低, 这就导致 PEO 电解

质中离子聚集现象严重, 锂离子迁移困难. 为了减 少离子聚集现象的发生,在聚碳酸酯体系聚合物电 解质中引进强极性基团从而提高电导率. PEO 基 电解质中的离子迁移主要发生在无定型区域, PEO 的融化温度高于 60 ℃, 因此其室温电导率低. 相 反,聚硅氧烷基聚合物的玻璃化温度低,室温下的 即可获得高的离子电导率<sup>[5]</sup>. 此外, PEO 基电解质 的电导率与其分子量密切相关. 1993年, Shi和 Vincent<sup>[6]</sup> 研究了 PEO 电解质电导率随聚合物分 子量的变化,分子量范围为 0.4 到 4000 kg/mol. 结果发现 PEO 分子量在 3200 kg/mol 以下时其离 子电导率随分子量的升高迅速降低,高于 3200 kg/mol之后变化趋于平稳. Teran 等 [7] 进一步研 究了分子量为 0.2 到 360 kg/mol 的 PEO, 实验用 的聚合物的分散度更低且高分子量的 PEO 样品更 多. 结果表明, PEO 电导率随分子量变化的趋势曲 线与 Shi 和 Vincent 的研究类似, 电导率呈指数性

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 重点技术研发专项资金 (批准号: 20180201097GX, 20180201099GX, 20180201096GX)、东北师范大学物理化学重点学科建设、 低温高能量动力电池研发项目、长春市科技厅项目 (批准号: 19SS013)、国家自然科学基金委青年科学基金 (批准号: 21905041)、 吉林省教育厅自然科学基金 (批准号: JJKH20190265KJ)、吉林省产业技术研究与开发专项项目 (批准号: 2019C042) 和中央高 校基本科研业务费专项资金资 (批准号: 2412020QD006) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: congln816@nenu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: xiehm136@nenu.edu.cn

降低然后稳定在一个平台.

传统情况下,聚合物电解质的电化学窗口一般 通过测量线性扫描伏安法来获得. 最近, Marchiori 等<sup>[8]</sup> 利用第一性原理对聚合物类电解质的电化学稳定 窗口进行了理论计算. 先计算聚合物本身的电化学 稳定窗口,然后将聚合物与不同的锂盐进行搭配来 计算电解质的电化学窗口. 根据他们的计算数据, PEO本身的最低未占据轨道能量是 3.13 eV(相对 于标准氢电极,其氧化电位为 3.13 V),最高占据 轨道能量是-5.99 eV(相对于标准氢电极,其还原 电位为 5.99 V). 这表明 PEO 本身的耐氧化性能 较差而对锂金属负极的稳定性高(相对于标准氢电 极,锂还原电位为 3.65 V). 当 PEO 与不同锂盐配 合时,由于氧化过程中聚合物和锂盐结构发生重组 从而使聚合物提前发生氧化,这种结果导致电解质 的氧化电位进一步降低.理论计算结果表明,PEO/ LiTFSI 体系的氧化电位是 3.57 V(相对于锂金属), 这个结果与大部分的实验相符.为了提高 PEO 基 聚合物电解质的氧化电位,需要通过引入譬如碳氮 三键、碳氧双键等基团来提高聚合物本身的氧化电 位或者通过添加耐氧化的锂盐来抑制其提前分解<sup>[8]</sup>.

目前, PEO 基聚合物电解质的主要挑战是: 室 温离子电导率低、电化学窗口窄和界面阻抗高<sup>9</sup>. 为了解决上述难题,研究者们提出了不同的策略 来提高聚合物电解质的性能. 例如, 为了提高聚 合物电解质的电导率,过去数十年中人们采用各 种诸如嵌段共聚物、接枝共聚物、交联共聚物、无 机-有机复合、添加剂等策略<sup>[10]</sup>.其中,2005年报道 的纳米结构 PEO 固态电解质的室温电导率高达 2×10<sup>-4</sup> S/cm, 将其用于 LiCoO<sub>2</sub>/Li 电池中也表 现出优异的电化学性能<sup>[11]</sup>. Tan 等<sup>[12]</sup> 通过在 PEO 基体中添加多阳离子型离子液体,增加无定型 PEO 比例并促进锂盐的解离,从而提高了电解质 的电导率. Liu 等<sup>[13]</sup>则利用聚间苯二甲酰间苯二 胺 (PMIA)作为添加剂, 通过 PMIA 和 PEO/TFSI 之间的氢键相互作用来增加 PEO 的无定型比例并 最终提高其离子电导率. 该方法所制备的聚合物可 与锂金属进行长循环且与 LiFePO4 正极稳定循环 100 圈后保持 93% 的容量. 为了减少负极界面处锂 枝晶的产生,人们开发了单离子聚合物电解质和其 他高离子迁移数体系的电解质,从而提高负极界面 的稳定性<sup>[14,15]</sup>. PEO 自身对高电压氧化的耐受力 较差,在4V左右即发生分解,因此无法匹配高电 压正极材料. 针对该缺点, Zhou 等<sup>[16]</sup> 提出了双层 聚合物电解质的构建, 针对正极和负极分别采用不 同特性聚合物, 该思想对今后电解质的开发具有指 导意义. Liang 等<sup>[17]</sup> 利用腈类电解质碳氮三键的氧 化电位高的特点, 将丁二腈与 PEO 复合后所制备 的固态电解质的电化学窗口提高到 4.15 V. 电解 质在 Li/LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>(NCA) 电池中以 1 C 倍率循环 1000 圈后的容量保持率为 66%.

虽然 PEO 基聚合物电解质目前存在大量的问题,但是由于其较高的安全性能仍然受到了广大电池企业和电动车企业的厚爱<sup>[18-20]</sup>. 法国 Bolloré公司联合意大利著名汽车设计公司宾尼法利纳共同出品的 Bluecar,采用高温 PEO 体系组装的锂金属聚合物电池,其能量高达 30 kWh,电动车的最高运行速度为 120 km/h,驾驶距离可至 250 km,于 2011 年正式进入巴黎汽车租赁市场. 随着人们对高安全性电池的探索, PEO 固态电池的发展也取得了不断的进步,尤其是对于高电导率和宽电化学窗口的 PEO 基聚合物固态电解质的开发<sup>[21]</sup>. 对于 PEO 基聚合物电解质和正、负极的界面研究,最近也获得了大量的关注并取得了重要的进展(图 1). 因此,下面将对 PEO 电解质的正负极的界面研究进展展开论述.

2 PEO 基聚合物固态电池的负极界 面研究进展

#### 2.1 PEO 基固态电解质与负极界面的反应

聚合物固态电解质与锂金属的界面反应源于 锂金属的强还原性和固态电解质成分的分解. Croce 和 Scorati<sup>[22]</sup>首次报导了 PEO 与锂金属之 间的反应,通过记录 Li-PEO 之间的界面电阻随时 间的演变,猜测并证明了锂金属表面有一层钝化膜 产生. 然而,这层钝化膜的存在对于电池性能起到 的作用尚无明确定论. Baudry 等<sup>[23]</sup>研究发现电池 在这层钝化膜的作用下仍然可以运行 300—400 圈. 为了进一步证明聚合物与锂金属之间的界面反应 的状况,人们开始组装锂/聚合物/锂对称电池进行 测试. Persi 等<sup>[24]</sup>利用氧化铝增强的聚合物电解质, 通过对称电池测试表明界面电阻在随着时间推移 逐渐减少,60 天以后的界面电阻基本保持稳定,从 而判断通过复合可以减少界面的反应. Li 等<sup>[25]</sup>利 用钛酸钡作为添加剂用于复合聚合物固态电解质



图 1 PEO 基聚合物电解质固态电池发展概况. Fig. 1. Overview of the PEO polymer based solid-state battery.

中,结果发现界面电阻随着时间不断的增加,250 h 后仍然不能稳定.这说明了不同组分的聚合物电解 质与锂负极的界面反应不尽相同,如果对组分进行 优化才可以减少界面电阻.Hallinan 等<sup>[26]</sup>利用 X 射线光电子能谱(X-ray photon spectroscopy, XPS) 研究表明,产生锂枝晶的锂负极表面有锂盐的分解 产物和有机物的分解产物.利用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)技术和红外光谱 手段(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR), Mancini等<sup>[27]</sup>发现锂金属表面首先形成 CF<sub>3</sub> 自由基,该自由基可夺取聚合物骨架中的氢原子, 随后锂原子可能会进一步破坏聚合物中的 C—O 键形成 Li-O-R 型物质.目前我们对于锂金属和聚 合物之间的详细化学反应知之甚少,在之后的研究 中,需要人们对其进行重点关注.

此外,由于锂沉积的不均匀性,聚合物中也不 可避免会产生锂枝晶.聚合物固态电解质中的锂枝 晶生长通常与固态电解质的离子迁移数、机械性能 以及锂金属杂质有关.早期的研究表明,由于聚合 物电解质的弹性模量低,锂枝晶经常在 PEO 基的 固态电解质中产生.此外,聚合物电解质通常在高 温下运行,这会使得聚合物变软,进一步增加锂枝 晶穿透的风险<sup>[28]</sup>.Harry等<sup>[29]</sup>认为,锂枝晶的生长 跟固态电解质表面的不均匀性息息相关.由于表面 杂质的存在,含有杂质的地方会出现锂的不均匀沉 积.杂质相通常是富氧且绝缘,这就阻碍了锂金属 沉积在其表面.由于局部电流的升高,锂的沉积和 剥离只能发生在杂质的附近.此外,由于不均匀沉

积的出现导致杂质上部出现了洞穴. 在两者的同时 作用下,锂金属和固态电解质之间的空隙越来越 大,导致了锂枝晶生长现象加剧 (图 2(a)).利用同 步辐射 X 射线三维成像技术 (synchrotron X-ray microtomography, XTM), Maslyn 等<sup>[30]</sup> 发现 PS-PEO-PS 聚合物电解质中的锂枝晶的生长与电流 密度密切相关,在较低电流密度下,锂可以发生均 匀沉积和剥离,随着电流密度升高,界面出现了球 形的突出物,进一步加大电流密度,除了球状突出 物外也出现了锂枝晶. 基于低电流密度下锂的均匀 沉积现象,可以首先在低电流下进行锂的沉积,得 到新鲜的、无杂质的锂薄层. 通过这种方式减少锂 表面的杂质含量,遏制了聚合物与锂金属间的锂枝 晶生成进度从而延长了锂金属电池的寿命<sup>[31]</sup>. Dollé 等<sup>[32]</sup>利用原位扫描电镜技术 (in situ scanning electron microscopy, in situ-SEM) 观察锂枝晶在 PEO 中的生长状况 (图 2(b)). 结果表明随着电流密度 的增大, 锂沉积形貌从苔藓状演变成枝晶状, 枝晶 生长点位于锂金属与聚合物之间,严重时枝晶的生 长会导致二者剥离进而影响电池的长循环寿命.同 时聚合物电解质中锂盐的浓度也会影响锂枝晶的 形成.随着锂盐浓度的增加,锂枝晶穿透电解质的 时间逐渐缩短. 这种现象出现的原因可能是机械强 度的变化、界面接触性的变化、电解质电化学性质 的变化或者是浓度梯度的变化[33].

Golozar 等<sup>[35]</sup>用扫描电镜技术 (scanning electron microscopy, SEM) 分析了 PEO 固态电池循环后的锂金属形貌和化学成分变化,结果表明锂金



图 2 PEO 基固态电解质与负极的反应 (a) 锂的不均匀沉积形成的锂枝晶<sup>[20]</sup>; (b) 锂金属沉积的原位电镜扫描图片<sup>[32]</sup>; (c) 锂 金属沉积的循环伏安曲线<sup>[34]</sup>

Fig. 2. Anode side reaction in PEO based solid state battery: (a) Lithium dendrite formation during deposition<sup>[29]</sup>; (b) in-situ SEM images of lithium deposition<sup>[32]</sup>; (c) C-V curves of lithium deposition/dissolution<sup>[34]</sup>.

属表面形成了苔藓状和空心针状的锂枝晶.并且通 过化学成分分析发现锂表面形成了锂的碳化物、氧 化物和碳氧化物等.为了理解锂枝晶的生长与聚合 物电解质的本征特性的关系,Barai等<sup>[36]</sup>通过理论 计算获得了聚合物固态电解质的发展方向.计算结 果表明,制备的聚合物必须具有足够高的弹性模量 来减少锂枝晶的形成:一方面,通过提高剪切应力 来降低尖端处的交换电流密度从而减少锂枝晶的 产生;另一方面,当聚合物电解质的剪切模量大于 锂枝晶弹性模量的千分之一时,锂枝晶可生长的高 度就会由于塑性形变而受到限制.今后的工作中, 人们可以依据该理论指导合成相应的高弹性模量 聚合物电解质并对锂枝晶穿透性能进行验证.

最近, Galluzzo 等<sup>[37]</sup> 通过高温下的核磁共振 谱 (nuclear magnetic resonance, NMR) 表征发现 锂原子会大量溶解在纯 PEO 聚合物当中.实验中 将锂金属/PEO(salt-free)/锂金属对称电池在高温 下进行静置, 测试发现整体电池电阻值发生变化, 这是因为锂原子溶解在 PEO 基体中.这个现象也 能解释和证明聚合物锂金属固态电池中 PEO 和锂 金属之间的强粘附作用, 同时为 PEO 基聚合物电 解质的发展提供了很好的指导作用.

除了金属锂负极,石墨负极也被用于聚合物固 态电池的研究中. Zaghi<sup>[38]</sup> 分别采用石墨和钛酸锂 用作聚合物固态电池中的负极,结果发现石墨负极 在 PEO 基聚合物中的容量衰减很快而钛酸锂负极 中没有出现明显的容量衰减.为了减少石墨负极表 面界面反应, Imanishi 等<sup>[39]</sup> 采用 PVC 碳包覆的方 法改善石墨表面,提高了石墨负极的充放电容量. 为了进一步提高负极的容量, Kobayashi 等<sup>[40]</sup>也 采用了硅碳复合的策略用于 PEO 聚合物固态电池 中,最终获得了1000 mAh/g 的可逆容量.最理想 的状况是将高容量的 Si 负极用于 PEO 电解质中, 通过把 Si 负极埋伏在碳纸的孔道结构实现与正极 材料的匹配,得到一个高容量的固态电池[41].此外, PEO 基聚合物与 Na 金属负极之间也有界面反应, Xu 等<sup>[42]</sup> 通过 PEO-Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 复合有效地遏制了界 面副反应. 虽然其他负极材料也可适用于 PEO 基 固态电池测试,但是目前的研究基础还很薄弱,需 要后续的研究对其进一步验证.

#### 2.2 负极界面改善策略

原则上,可以通过改善锂金属表面 SEI 膜的组 分和构成来缓和锂金属与 PEO 电解质的反应.其 中 Appetecchi 等<sup>[43-44]</sup> 发现通过热压无溶剂过程 制备 PEO 的电解质可以减少负极界面反应.他们 认为这样制备的聚合物杂质含量少,可减少锂金属 与锂盐的副反应.Bac 等<sup>[45]</sup> 的工作证实了这个策 略的科学性,他们发现随着锂盐浓度的增加,负极 界面的阻抗会相应地发生变化.进一步工作发现, 用 LiFSI 部分替代 LiTFSI 可以进一步减少界面的 阻抗值.为了减少界面的阻抗,也有优先对锂金属 表面进行处理形成稳定的界面层,从而减少界面的 副反应<sup>[46]</sup>.Zeng 等<sup>[47]</sup> 在锂金属表面紫外光原位聚 合得到聚醚丙烯酸酯 (ipn-PEA) 电解质,电解质的 机械强度 (12 GPa) 高、锂离子导电率 (0.22 mS/cm) 高.利用这种电解质包覆的锂金属进行锂对称电池 测试,结果发现沉积的锂形貌十分均匀 (图 3 a).

通过构筑无机-有机复合电解质抑制 PEO 基

聚合物电解质中锂枝晶产生. 引入无机物, 一方面 可以提高聚合物电解质的离子电导率, 一方面可以 提升机械性能. 电解质本征导电率的升高和机械强 度的提高可提升其抑制锂枝晶的能力. 例如, 清华 大学 Zhao 等<sup>[48]</sup>将 Ta 掺杂的 LLZO 颗粒加入到 PEO 电解质中, 大大降低了 PEO 的结晶温度, 复 合电解质的室温导电率为 1.12 × 10<sup>-5</sup> S/cm 且具 有良好的机械性能. 同时由于陶瓷颗粒和聚合物基 质的相互作用, 阴离子的移动被束缚, 锂沉积的均 匀性大大提高. 通过三明治结构的电解质可同时获 得高离子电导率和高机械性能, 同时保留聚合物固 态电解质的柔性和可加工性能. 这样的设计既可以 抑制锂枝晶又能保证锂金属和固态电解质的优良 接触. 例如, Huo 等<sup>[49]</sup> 通过设计不同颗粒和体积分 数的 LLZO-PEO 复合电解质, Li/Li 对称电池在



图 3 负极界面改善策略 (a) 锂金属表面修饰<sup>[47]</sup>; (b) 有机-无机复合电解质<sup>[49]</sup>; (c) 嵌段聚合物<sup>[54]</sup>

Fig. 3. Strategies to improve the anode stability<sup>[47]</sup>: (a) Surface modification of Li metal; (b) organic-inorganic composite electrolyte<sup>[49]</sup>; (c) triblock co-polymer<sup>[54]</sup>.

0.2 mA/cm<sup>2</sup> 下稳定循环 400 h, 而未出现电池短路现象. 这种设计充分发挥了三明治结构电解质优异的界面接触和锂枝晶抑制的优势 (图 3(b)).

理论计算结果表明, 锂枝晶在高弹性模量的聚 合物电解质中生长比较缓慢. 通过合成高弹性模量 的嵌段共聚物作为电解质的基材可能是一种有效抑 制锂枝晶生长的策略. Pawlowska 等<sup>[50]</sup>、Chintapalli 等<sup>[51]</sup>和 Yuan 等<sup>[52]</sup> 制备了以 LiTFSI 为 Li 盐的 PS-PEO SPE 体系,其结构包含了高模量 PS 段及 高离子电导的 PEO 段. 图 3(c) 所示是这类嵌段聚 合物的示意图,其中 PS 部分用于提高聚合物的机 械性能, PEO 部分用于提供离子导电通道. 然而, 锂金属表面的杂质可能会导致负极界面出现锂鼓 包,最终引发锂枝晶生长并穿透聚合物电解质.为 了减少这类失效现象,可以采用先在界面沉积少量 锂的预处理方案,来减少锂枝晶穿透的风险.实验 结果表明,通过预处理后锂金属在 PS-PEO 类聚 合物电解质中的循环寿命增加了一个数量级 (超 过 4500 h), 锂鼓包产生的数目也屈指可数<sup>[31]</sup>.

最近, Fu 等<sup>[53]</sup>提出了其他的策略来抑制锂枝 晶的产生.他们认为可以设计具有与陶瓷电解质类 似的低锂偏摩尔体积 (partial molar volume of Li<sup>+</sup>) 的"软"离子导体 (soft solid-ion conductor )来抑 制固态锂金属电池中枝晶的生长.例如,通过四丁 基氟化铵与锂金属原位生成纳米 LiF 并将其限域 在刚性聚合物基体 (PIM-1)的开放空洞网络中.然 后将 LiF@PIM-1 复合物包覆的锂金属用锂电极 分部组装技术 (LESA)装成扣式电池后进行测试. 通过 XTM 观察发现, LiF@PIM-1 复合物包覆的 锂金属经过 160 h 测试后表面依旧平滑而未处理 的锂金属负极出现明显锂枝晶.将 LiF@PIM-1 复 合物包覆的锂金属组装成锂对称电池后进行长循 环、大容量测试,其寿命长达 1000 h.

综上可知,为了减少负极界面的副反应以及锂 枝晶的产生,可能需要进行多种协同策略从而达到 最佳效果.一方面需要对锂金属表面的物理和化学 特性进行修饰实现锂金属的均匀成核,另一方面通 过改善电解质本身的性质来获得高机械性能从而 阻断锂枝晶的生长.或者通过设计低锂离子偏摩尔 体积的"软"固态离子导体来阻断锂枝晶的生成.

# 2.3 PEO 基固态电解质负极界面的表征

为了能更好地理解锂枝晶生长机理并提出合

理的策略控制锂枝晶的生长,对于负极界面的表征 是非常重要的.但是,直接观测锂枝晶的形成和演 化过程是具有挑战性的,因为锂金属对空气非常敏 感且容易被电子辐照破坏.但经过研究者们几十年 的不断探索,人们还是开发了几种手段对界面进行 较为直观的观察.

为了探究锂金属表面与 PEO 固态电解质接触 前后的变化, Ismai 等<sup>[55]</sup> 应用 XPS 发现锂金属表 面有 LiF 生成. Sun 等<sup>[56]</sup> 研究了 PEO 基固态电解 质与锂金属界面电化学反应生成的 SEI 组分 (图 4(a)). 结果表明, 界面的组分主要由锂盐的分解物如 Li<sub>2</sub>S, Li<sub>3</sub>N, LiF 组成.由于 PEO 中含有微量的水 分, 界面 SEI 膜中也探测到了大量的 LiOH. Xu 等<sup>[57]</sup> 通过 XPS 探究石墨负极表面的 SEI 化学组分.结 果发现, 不同于普通的液体电解液, 聚合物固态电 解质含有的水分高, 更容易在石墨负极表面产生氢 氧化锂并加速锂盐的分解.这种碱金属氧化物含量 高的界面组分是否有益于固态电池的性能尚无定 论, 需要人们今后更详细的研究.

SEM 通常是最直观的研究手段,适用于直接 观测 PEO/锂金属界面的反应, 特别是锂枝晶的生 长状况. Rosso 等<sup>[58]</sup>利用 SEM 结合 FIB, 发现界 面处的不均匀沉积会形成锂凸起,这种鼓包最终会 导致电池短路. Dollé等<sup>[59]</sup>利用 in-situ SEM 探究 了锂枝晶的原位生长过程.随着电流密度的升高, 锂沉积形貌由苔藓状逐渐变成针尖状的锂枝晶.并 且随着枝晶进一步长大,导致部分位点的电极和聚 合物电解质剥离. Hovington 等<sup>[60]</sup>利用原位截面 SEM 分析了两种不同正极的长循环性能并观测了 电解质与电极的界面.结果表明,采用纳米钒酸锂 的正极材料会在正、负极界面处发生聚合物电解质 的分解,从而导致界面层厚度的不断增加.相反, 采用纳米磷酸铁锂正极的界面非常平整,这可能是 因为负极锂表面形成了稳定的 SEI 膜. Golozar 等<sup>[35]</sup> 为了探究聚合物固态电解质与负极界面的锂枝晶 生长状况, 通过 FIB 结合 SEM 发现了两种完全不 同的锂沉积形貌 (图 4(b)).

利用 XTM, Harry 等<sup>[61]</sup> 分析了聚合物与锂负 极界面处的锂沉积情况. 由图 4(c) 可知, 块状的锂 枝晶首先出现在界面之下, 然后逐渐透过聚合物电 解质. 通过三维重构技术可以很好的还原锂枝晶穿 透的动态过程. 结果证明锂枝晶的生长都发端于界 面处而不是电解质内部, 这表明了锂金属表面的性



图 4 负极界面表征 (a) 常规 XPS<sup>[56]</sup>; (b) 原位 SEM<sup>[35]</sup>; (c) 同步辐射 CT<sup>[61]</sup> Fig. 4. Advanced characterization of anode interface: (a)Lab-XPS<sup>[56]</sup>; (b)in-situ SEM<sup>[35]</sup>; (c) synchrotron X-ray microtomography<sup>[61]</sup>.

质对控制锂枝晶生长的重要性.利用 XTM 技术去 追踪聚合物与锂负极界面的杂质,可得知杂质相是 导致锂鼓泡产生的重要原因.因此,实际应用中需 要对锂金属进行除杂或修饰,从而提高锂金属负极 的循环寿命<sup>[29]</sup>.

综上可知,聚合物电解质与锂金属界面处的微 观变化具有复杂性的特点,需要通过综合研究手段 达到科学的结论.

3 PEO 基聚合物固态电池的正极界 面研究进展

# 3.1 PEO 基固态电解质与正极的界面行为

目前 PEO 基聚合物固态电解质在提升室温离 子电导率, 锂离子迁移数, 机械强度及与金属锂负 极兼容性等方面进行了大量的研究工作, 并且均取 得了突破性的进展. 然而, PEO 体系在高电压下的 热力学和动力学不稳定问题则较少受到关注. 尽管 基于 PEO 的聚合物电解质与 LiFePO<sub>4</sub> 正极具有 良好的化学和电化学稳定性, 但有限的理论能量密 度限制了固态电池在更高能量密度需求的领域的 应用<sup>[5,62,63]</sup>. 例如, 法国博罗雷研发的以 Li|PEO| LiFePO<sub>4</sub> 固态电池组装的"Bluecar"电动车的能量 密度仅为 100 W·h·kg<sup>-1</sup>, 远低于普通液体电池的能量密度.

层状过渡金属氧化物正极,如LiCoO<sub>2</sub>和LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>,具有高充、放电电压平台和高的理论比容量 (270 mA·h·g<sup>-1</sup>),在高能量密度固态锂电池的应用领域表现出极大的潜力<sup>[64-66]</sup>.如图 5 所示,以高镍三元材料为正极,金属锂 (Li)作为负极的固态锂电池的能量密度有望突破 350 W·h·kg<sup>-1</sup>,能够超越现有商用液态锂离子电池的能量密度<sup>[67]</sup>.此外,从结构稳定性方面考虑,PEO基聚合物电解质有可能抑制三元正极材料中过渡金属离子溶解,避免层状结构向尖晶石和岩盐相结构转变,从而缓解高电压正极材料容量衰减和产气等问题<sup>[68]</sup>.

事实上, 层状结构正极实际发挥的容量是随着 充电截止电压的升高而逐渐增大的, 但遗憾的是 PEO 体系与高电压正极在高于 4 V 的截止电压条 件下循环稳定性较差, 尤其是当 PEO 与正极大面



图 5 传统电池及全固态锂电池体系质量能量密度和体积能量密度预测与比较图<sup>[67]</sup> Fig. 5. Prediction of volumetric and gravimetric energy density for traditional battery and all solid-state battery.

积接触时,固态电解质自身在过渡金属离子或导电 碳的催化作用下在 3.8 V 就会发生严重的氧化分 解反应,很难实现大规模应用<sup>[67]</sup>.此外,除了 PEO 聚合物基体,聚合物电解质的耐氧化性还与 锂盐阴离子的氧化稳定性存在密切相关性. 锂盐的 氧化稳定性是相对的,如一些常见阴离子氧化稳定 性:  $AsF_6^- > PF_6^- > BF_4^- > TFSI^- > CIO_4^- > BOB^-$ . 但 实际在电池体系中, 锂盐也将发生氧化反应, 分解 后的产物多用于贡献界面膜组分. 当 PEO 与不同 锂盐配合时,高电压下聚合物和锂盐复合结构将发 生结构性重组引起聚合物在更低的氧化电位下发 生反应,这种结果导致电解质的抗氧化电位进一步 降低<sup>[8]</sup>. 中国科学院物理研究所 Nie 等<sup>[69]</sup> 发现, 单 纯 PEO 直到负载电压达到 4.5 V 才会出现明显的 产气分解的行为. 而将 LiCoO, 正极加入组装成全 电池后, 4.2 V 便开始出现产气行为. 他们依据 DFT 计算预测 PEO 电解质分解可分为三步: 首 先,由于脱锂的钴酸锂正极的存在,PEO 中的氧被 部分氧化, C-H 键强度减弱; 然后, H 质子被 TFSI 阴离子夺走,形成氢化的 HTFSI: 由于 HTFSI 是 一种较强的酸,同时对 PEO 和 LCO 均具有较高 的腐蚀性,因此会加剧正极/电解质界面的形成以 及电池性能的恶化;最后,HTFSI会进一步扩散至 负极,与金属锂反应,生产氢气.

另外,高比容量正极在循环过程中自身产生的体积变化会使界面的接触性变差,最终导致电池内阻急剧增加<sup>[67]</sup>.因此,为实现更高能量密度、高安全性的高电压聚合物固态锂电池的研发,现阶段亟需解决高电压正极与 PEO 聚合物固态电解质间的

界面问题.

#### 3.2 正极界面改善策略

目前,已有大量的研究工作报道了提升高电压 正极与 PEO 基聚合物电解质的界面稳定性的方 法.目前采取的改性策略主要围绕两大方面:1)正 极表面包覆改性;2)高电压正极/PEO 基电解质 的界面层构建.

#### 3.2.1 正极表面改性

表面包覆改性是最早应用在固态锂电池中解 决 LiCoO<sub>2</sub> 正极与 PEO 聚合物电解质的界面问题 的策略<sup>[69-77]</sup>. Seki 等<sup>[74]</sup>提出 PEO 电解质的氧化 分解发生在 4.0 V, 连续的氧化分解会增加 LiCoO<sub>9</sub>/ PEO的界面电阻,导致在 4.4 V 截止电压下的循 环性能较差.此外,LiCoO,在持续充电时,高度氧 化的 Co4+离子会加速 PEO 电解质的氧化分解<sup>[73]</sup>. Yang 等<sup>[75]</sup> 最早采用金属氧化物或磷酸盐作为包 覆层材料,如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO和AlPO<sub>4</sub>,用于提 高 LiCoO<sub>2</sub>的容量保持率和结构稳定性. Miyashiro 等<sup>[73]</sup> 采用喷雾包覆方法将厚度为 100 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>均匀地包覆在正极 LiCoO<sub>2</sub>颗粒表面. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在锂化过程中生成了少量的 LiAlO<sub>2</sub>, 能够支持界 面进行氧化还原反应. 实验结果表明高氧化态的 Co4+与 PEO 电解质接触面减少, 正极/电解质界 面副反应得到一定程度的控制. 然而, 惰性氧化物 通常既是电子绝缘体又是较差的离子导体, 会额外 增加锂离子扩散阻力和界面电荷转移阻抗.为了解

决这一问题,大量研究工作采用快离子导体如 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[74]</sup> 和 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP)<sup>[69,70,75-77]</sup> 作为包覆材料来改善LiCoO<sub>2</sub>/PEO的界面稳定性. 其中, NASICON型 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP) 固态电解质由于其具有高的离子电导率,高耐氧化 分解电位及低廉的成本而吸引了众多研究者的关 注. Morimoto 等<sup>[76]</sup> 通过简单的固相混合方法将 Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(c-LATP) 包覆到 LiCoO<sub>2</sub> 表 面. 电化学性能结果表明, 5 wt.% c-LATP 包覆的 LiCoO,在截止电压为 4.5 V 下表现出最佳的循环 稳定性. 然而, 固相法制备的 c-LATP 颗粒较大, 很难保证完全且均匀地覆盖到材料表面 (图 6(a)). 随后, Shim 等<sup>[77]</sup> 采用前驱体包覆方法获得了粒子 尺寸相对较小的 Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 并用于改性 LiCoO<sub>2</sub>(图 6(b)),在 4.5 V 截止电压下,其循环性 能和倍率性能均优于固相法包覆改性的 LiCoO<sub>2</sub>. 最近, Li 等<sup>[75]</sup> 采用一种简单易行的溶液方法将 0.5 wt% Li<sub>14</sub>Al<sub>04</sub>Ti<sub>16</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP) 均匀包覆到 LiCoO2表面,获得的材料表面较为光滑,无明显 大颗粒沉积,包覆层厚度仅为20nm(图 6(c)).以

改性后 LiCoO<sub>2</sub> 作为正极、PEO 聚合物作为电解 质及金属锂为负极组装的固态电池表现出较高的 可逆比容量和更稳定的循环性能. 在充电截止电压 为 4.2 V, 0.2 C 倍率下进行 50 次循环后的容量保 持率高达 93.2%.

除了高电压 LiCoO<sub>2</sub> 正极, LATP 也常作为包覆 材料保护高镍三元 LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> 正极材料<sup>[78,79]</sup>. Wang 等<sup>[79]</sup> 采用简单的机械融合制备 Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub> Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP)包覆LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>(NCM 622) 正极,并系统探究了不同融合温度对包覆改 性材料电化学性能的影响.实验结果表明包覆改性 后的 NCM622 的电化学性能和热稳定性均优于未 进行包覆改性的材料.其中,经过 600 ℃ 下热处理 的 LATP 包覆 NCM622,在 4.5 V 充电截止电压 下和 1C 倍率下循环 100 次的容量保持率为 90.9% (图 6(d)). XPS 结果显示,随着融合温度的升高, 正极表面不纯相 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的含量逐渐降低,同时 P-O 的含量也有所下降,这说明在高温条件下 LATP 存 在并逐步扩散到 NCM622 表面的趋势 (图 6(e)—(f)). P, Ti 和 Al 等元素适量掺杂到正极结构表面能够



图 6 正极表面改性 (a) 固相法制备的 5 wt.% c-LATP 包覆的 LiCoO<sub>2</sub> 的 SEM 图片<sup>[76]</sup>; (b) 前驱体包覆方法获得的 Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 改性 LiCoO<sub>2</sub> 的 SEM 图片<sup>[77]</sup>; (c) 溶液方法制备的 0.5 wt% LATP 均匀包覆的 LiCoO<sub>2</sub> 的 SEM 图片<sup>[75]</sup>; (d) 在 2.8—4.5 V 截止电压下, LATP 包覆及未包覆改性的 NCM622 在 1 C 倍率下的循环曲线 (1 C = 190 mA/g)<sup>[79]</sup>; (e) 高温煅烧过程中 LATP 包覆 改性及未包覆 NCM622 的表面演化示意图<sup>[79]</sup>; (f) 定量分析 LATP 包覆改性及未包覆改性 NCM622 的 XPS 的 O1s 和 P2p<sup>[79]</sup>

Fig. 6. Cathode interface engineering: (a) SEM image of 5 wt.% c-LATP coated  $\text{LiCoO}_2^{[76]}$ ; (b) SEM image of LATP precursor coated  $\text{LiCoO}_2^{[77]}$ ; (c) SEM image of 0.5 wt.% LATP coated  $\text{LiCoO}_2$  by solution method<sup>[75]</sup>; (d) charge discharge curve of NMC622 at 1 C rate between 2.8–4.5 V (1 C = 190 mA/g)<sup>[79]</sup>; (e) schematic diagram of LATP coated and un-coated NMC during high temperature sintering<sup>[79]</sup>; (f) XPS O1s and P2p of LATP coated and un-coated NMC<sup>[79]</sup>.

有效地抑制高镍材料层状结构的相转变.因此, LATP 包覆 NCM622 电极在高电压下的循环稳定 性得到了显著提升.

上述研究表明包覆过程的热处理温度对正极 材料的电化学性能的影响是极其重要的. 然而, 元 素在无机包覆层与正极界面的扩散通常是相互的. 过渡金属离子如 Co<sup>3+</sup>也会不可避免地游离到包覆 层表面, 从而影响层状材料在高度脱锂态下的结构 稳定性. 近年来, 原子层 (ALD) 和分子层沉积 (MLD) 技术作为先进的气相薄膜沉积技术被认为是解决 固态电池界面问题最为理想的涂层技术<sup>[80]</sup>(图 7(a)). 与其他包覆技术相比,ALD/MLD 具有独特的优势,包括较低的沉积温度,原子和分子尺度的沉积 及优异的均匀性和一致性.Sun 等<sup>[81]</sup>采用 ALD 技 术将铌酸锂 (LiNbO<sub>3</sub>, LNO) 沉积到 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub> Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>(NCM811) 表面用于改善 NCM811 与 PEO 基聚合物电解质的界面性能.第一性原理计算结果 预测 LNO 在高电压下具有良好的化学、电化学稳 定性,高导锂性能和低电子导电性,因此是包覆材 料较为理想的选择<sup>[82,83]</sup>.通过调控 ALD 沉积圈数



图 7 (a) 示意图说明 ALD/MLD 技术解决固态电池界面问题<sup>[80]</sup>; (b) ALD 技术制备的 LNO 包覆 NCM811 的 TEM 图<sup>[81]</sup>; (c) 示 意图说明包覆改性前后的 NCM811 正极在长循环后层状结构降解及晶格氧的损失情况<sup>[81]</sup>; (d) 对比改性前后 NCM811 在 60 ℃, 0.2 C 倍率下循环性能曲线<sup>[81]</sup>; (e) LTO 包覆 LiCoO<sub>2</sub> 颗粒和 LTO 包覆 LiCoO<sub>2</sub> 正极 (极片包括活性材料,导电碳和粘结剂)的示意 图<sup>[71]</sup>; (f) 示意图说明电沉积方法制备 PAN 包覆 NCM523<sup>[91]</sup>

Fig. 7. (a) Schematic diagram of ALD/MLD in stabilizing cathode interface<sup>[80]</sup>; (b) TEM image of ALD LNO coated NCM811<sup>[81]</sup>; (c) illustration of structure degradation and oxygen release of coated and uncoated NCM811<sup>[81]</sup>; (d) cycling performance of coated and uncoated NCM811 NCM811 at 60 °C, 0.2 C rate<sup>[81]</sup>; (e) illustration of ALD LTO coated LiCoO<sub>2</sub> particle and LTO coated LiCoO<sub>2</sub> electrode<sup>[71]</sup>; (f) illustration of PAN coated NCM 523 by electrodeposition<sup>[91]</sup>.

可以精准地控制涂层厚度至纳米级,而涂层厚度是 获得优异电化学性能的关键.结果表明,10 nm ALD-LNO涂层能够阻碍长循环后层状结构降解 并且抑制晶格氧的损失,从而稳定了 NMC811 活 性材料 (图 7(b) 和图 7(c)).另外,LNO 的涂层其 较低的电子电导率能够在一定程度缓解高电压下 PEO 基聚合物的化学氧化和电化学分解.最终,组 装的 ALD-LNO 包覆的 NCM811 |PEO|Li 固态电 池在 60 ℃,0.2 C 倍率下循环 200 次后平均库伦 效率达 99.2%,明显优于未进行包覆改性的 NCM811 正极 (92.3%)(图 7(d)).除了 LNO,其他离子导体材 料如 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub><sup>[84]</sup>,LiTaO<sub>3</sub><sup>[85]</sup>,LiNbO<sub>3</sub><sup>[86]</sup>,Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub><sup>[87]</sup> 和 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[88]</sup>也可通过 ALD/MLD 沉积技术解决 电极与电解质的界面问题.

目前,由于其高昂的成本,ALD/MLD技术不 具备广泛适用性.另外,高比容量正极在循环过程 中产生的体积变化会使无机包覆层开裂或剥离,从 而使包覆层的保护作用失效.Ma等<sup>[72]</sup>和Liu等<sup>[89]</sup> 曾提出采用聚 (乙烷基-α-氰基丙烯酸酯)PECA) 聚合物作为包覆层改性正极 LiCoO<sub>2</sub>和 5 V高电 压正极 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>. ECA 单体能够在室温条件 下原位聚合成 PECA,该过程无需高温处理,并且 步骤简单高效.PECA 由于其强吸电子基团-C=N 使其拥有较高的耐氧化能力和快速离子迁移能力. 此外,PECA 聚合物包覆层能够阻碍过渡金属离子 溶解,隔绝电解质与电极的直接接触及缓解颗粒微 裂现象.与未改性的固态电池相比,PECA包覆 LiCoO<sub>2</sub>|PEO-LiDFOB|Li呈现更小的界面阻抗和 更优异的高电压循环稳定性<sup>[72]</sup>.

先前的大部分研究主要集中在包覆改性正极 材料,往往忽略了导电碳添加剂与 PEO 固态电解 质的界面稳定性问题.事实上,Xia 等<sup>[90]</sup> 最早通过 循环伏安 (*C-V*) 测试结果验证了 PEO 与碳材料接 触时,在 3.8 V 即开始分解.因此,系统地探究包覆 改性整个正极极片对界面稳定性的影响,对揭示界 面构建机理是至关重要的.Liang 等<sup>[71]</sup> 对比了钽酸 锂 (LTO)包覆 LiCoO<sub>2</sub> 颗粒和 LTO 包覆 LiCoO<sub>2</sub> 正极 (极片包括活性材料,导电碳和粘结剂)的电 化学性能.实验结果表明 LTO 包覆 LiCoO<sub>2</sub> 整个 正极在高电压下的循环稳定性更佳.优异的电化学 性能主要受益于 LTO 对导电碳/PEO 界面的良好 保护,该研究结果进一步揭示了包覆整个电极对提 升正极/电解质界面热力学和动力学稳定性的重要 意义. 对于整个电极表面包覆处理实际上是在电极 与电解质界面增加一道屏障,阻碍界 Qiu 等<sup>[91]</sup>提 出将前驱体溶液1M二氟草酸硼酸锂(LiDFOB) 10% 丙烯腈 (AN)+EC/DMC 注入到 LiNi05Co03 Mn<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>(NCM532)极片中,通过电化学沉积方法 原位引发 AN 聚合形成 PAN 包覆 NCM532 电极. 这种前驱体溶液电沉积的方式可以确保电极与聚 合物包覆层有更强的附着力,更有利于粒子与粒子 之间充分的接触,在电极内部形成连续快速的离子 传导路径. 理论计算结果证实 PAN 比 PEO 呈现 更高的电离电势,因此具有更高的耐氧化电位.最 终 Li|PEO-LiTFSI|NCM523 固态电池在 0.5 C 倍 率下循环 200 次的容量保持率依然可以达到 72.3%. Lu 等<sup>[92]</sup> 采用类似的方法, 通过 LiDFOB 引发 VC 原位聚合的方法在 LiCoO2 表面构筑正极界面层 (CEI), 最终该电池可在 4.2 V 截止电压下循环 500圈,容量保持率为 71.5%. 并且 ARC 测试表 明, 固态电池在 350 ℃ 以下不会发生明显的热失 控,证明 CEI 膜可同时提升电池的正极界面电化 学稳定性和热稳定性.

综合分析,表面包覆高电压正极能够有效地避 免电极与 PEO 聚合物的副反应,降低界面阻抗. 然而,优化包覆层组分仍然是未来应用在固态电池 中的一个极大的挑战.未来重点关注的包覆层材料 将以含锂的化合物为主,筛选的主要依据有:包覆 层材料自身相稳定性、电化学和化学稳定性及离子 电导率高低.除了含锂氧化物,聚阴离子型氧化物 及含硼锂盐作为包覆材料也极具潜力,未来可应用 到高电压固态电池中解决正极/电解质界面问题.

#### 3.2.2 界面层构建

向界面添加缓冲层是解决高电压正极/PEO 聚合物电解质界面问题的另一个有效方法.截止目 前,仍缺乏具有合适的氧化还原电化学窗口的单个 聚合物电解质.通常,PEO电解质与金属锂相容较 好,但在高压正极侧表现出高的反应性.而对于一 些正极稳定的高氧化电位电解质在负极一侧则 表现出高的负极反应性.为了能够同时满足锂负 极无枝晶沉积和高压正极稳定运行的全固态电 池<sup>[93]</sup>,Li和Lucht<sup>[94]</sup>以及Smart等<sup>[95]</sup>设计了一种 双层聚合物电解质 PEO-LiTFSI/聚 N-甲基丙酰 胺 (PMA)-LiTFSI. PMA 分子含有重复的二甲基 乙酰胺 (DMAc) 单元. DMAc 介电常数高,能更好 地促进盐解离、Li+溶剂化和传输,另外,DMAc常 用作耐氧化的电解液添加剂.该 PEO-LiTFSI/ PMA-LiTFSI 双层电解质能够使 Li/LiCoO2 全固 态电池在4V电压下稳定运行,且经过长期循环 后,也能保持较高的离子电导率.向正极与 PEO 基电解质界面添加耐高压界面层的确能够改善过 渡金属离子催化 PEO 分解反应, 但若想将双层电 解质策略广泛应用到未来高电压固态电池基础和 产业研究中,仍需要解决以下问题:1)高氧化电位 聚合物层的筛选. 高氧化电位聚合物层需要兼具与 高电压正极和 PEO 良好的兼容性、快速导锂特性 和优异的机械韧性; 2) 双层电解质膜的厚度. 未来 若要提高能量密度到 350 W·h·kg<sup>-1</sup> 高电压固态锂 电池,就要求聚合物电解质膜的厚度低于 30 μm. 这是目前双层电解质较难突破的技术; 3) 离子在 双层聚合物界面传导能力. 双层电解质的应用无疑 是在固态电池体系中增加了新的界面,界面物理接 触是否良好,离子传导是否连续,是双层电解质能 否应用于固态电池中的关键.

除了直接引入界面层,另一种较为常见的界面 构建方式是通过化学和电化学过程在电极表面原 位生成界面层.与直接引入界面层的方式相比,原 位构建的稳定界面层不仅与正极和电解质均能呈 现良好的接触性,而且形成的界面膜的厚度可精确 调控.

Qiu 等<sup>[96]</sup> 对 PEO 聚合物电解质与 LiCoO<sub>2</sub> 正 极材料在高电压电化学循环下的失效机理进行了 研究. 他们发现在进行 4.2 V 恒电位阻抗测试时, 其阻抗值随时间增加缓慢,这表明原位生成的 CEI 组分具备导 Li+特性且 PEO 氧化分解反应在 动力学上速率较慢. 然而当匹配 LiCoO2 正极在 4.2 V 进行循环时, 全电池的界面阻抗迅速增大, 容量快速衰减. 通过共振非弹性 X 射线光谱 (RIXS) 分析发现, LiCoO, 在 4.2 V 充电状态时材料中的 晶格氧具有强氧化能力, 加速 PEO 的氧化分解, 而 LiCoO<sub>2</sub> 表面失去晶格氧形成尖晶石 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或 盐岩相 CoO, 均为 Li+不良导体, 导致材料的界面 阻抗显著增大. 该研究提出如果能抑制正极材料的 表面氧化性或者采用表面不具有强氧化性的正极 材料, PEO 聚合物电解质有可能在更高的电压下 稳定循环. 在实验上也证实了在使用固态电解质 LATP 包覆 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiMn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub> 正极材料 的 PEO 全固态电池, 均实现了 4.2 V 充电截止电 压下的稳定循环.该研究结果表明在电池体系中电 解质的稳定性不仅与材料本身的性质有关,更与电 解质和电极之间的界面特性密切相关.电极和固态 电解质之间的界面设计对最终能否实现可实用化 的全固态电池是至关重要的.

此外, 锂盐阴离子能够迁移到电极表面, 并且 促进其形成稳定的 CEI 或负极界面层 (SEI)<sup>[97-103]</sup>. 因此, 合理设计锂盐并深入地理解锂盐阴离子分解 机制是解决 PEO 基聚合物电解质与高电压正极界 面问题的有效途径. Zhao 等<sup>[104]</sup> 通过调控聚合 物体系的锂盐比例来调节界面性能. 将三锂盐 (LiTFSI+5%LiBOB+5%LiNO3)PEO 聚合物电解 质组装在 Li/LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2(NCM111) 固态 电池中,在65℃和截止电压为4.25V条件下, 100次循环后的容量保持率为 91.2%, 平均库伦效 率达到 99% 以上. 其中, LiBOB 分解产物主要有 BO<sub>x</sub>,是 CEI 的主要组分,能够有地效减少正极与 电解质的接触面积. Wang 等<sup>[105]</sup> 报道了一种新型 的锂硼盐 Li[(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COBF<sub>3</sub>](LiTFPFB),并将其 与 PEO 结合构建多层聚合物固态电解质 (DSM-SPE)(图 8(a)). 红外测试结果证实在 PEO-LiTFP-FB 聚合物电解质中 Li+与 EO 的络合作用要强于 PEO-LiTFSI, 这种分子间的相互作用有利于降低 PEO 电解质的 HOMO 值. XPS 测试显示循环后 的 LiCoO<sub>2</sub> 表面界面膜组分为锂硼盐的分解产物, 如 BO<sub>x</sub>, LiB<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>及 LiF 等, 均有利于固态电池获 得稳定的界面 (图 8(b)). 组装的 LiCoO<sub>2</sub>/Li(2.8-4.3 V) 电池在 60 ℃, 0.1 C 倍率下循环 100 次后 容量保持率为 83.3%(图 8(c)).

Li 等<sup>[70]</sup> 认为 LAGP 纳米包覆层存在明显的 晶粒边界和孔隙, 会导致 PEO 的氧化分解, 进而 对 LiCoO<sub>2</sub> 结构造成损害, 使其近表面晶格结构无 序, 从而减缓离子在 LiCoO<sub>2</sub> 体相内部的扩散. 因 此, 他们提出将 LiBOB 调控界面 CEI 膜的化学组 分策略与 LAGP 包覆改性策略相结合, 并应用于 改善正极与聚合物的界面稳定性. LiBOB 作为添 加剂盐在电极周围的原位分解产物恰好可以填充 LAGP 包覆层的间隙, 进一步降低了 PEO 氧化分 解的可能性. 另外, Fu 等<sup>[78]</sup> 直接将 PEO-LiBOB 聚合物引入到正极中构建复合正极. PEO-LiBOB 既可以作为理想的粘结剂, 又可以作为离子导体 相, 不仅能够形成稳定的 CEI 膜来抑制聚合物的 氧化分解, 同时还能够避免 TFSI-阴离子对铝箔集 流体的腐蚀. 与直接加入聚合物相比, 直接加入可 原位聚合的前驱体溶液更能降低正极/电解质界面 阻抗. Lu等<sup>[92]</sup>将 LiDFOB 溶解于碳酸亚乙烯酯 (VC)中构成聚合前驱体溶液. VC 在热引发剂偶 氮二异丁氰 (AIBN)的作用下原位聚合形成具有 耐高压特性的 PVC. PVC 与 LiDFOB 的协同作 用使 LiCoO<sub>2</sub> 正极表面形成一层超薄且均匀、低阻 抗的 CEI 层 (图 8(d) 和图 8(e)). CEI 膜改性的 LiCoO<sub>2</sub>]PEO-SPE|Li 固态电池在 3.0—4.2 V 电压 范围下, 0.5 C 倍率进行 500 次循环后容量保持率 为 71.5%, 而未进行改性的固态电池在 200 次循环 后容量仅保留至 34.1 mA·h·g<sup>-1</sup>(图 8(f)).

综合以上分析, 原位引发聚合构建 CEI 膜是 改善高电压正极/PEO 电解质界面最有效的解决 办法之一. 然而, 目前该类研究工作报道较少, 仍 有诸多问题亟待解决, 如原位制备方法的优化, 聚 合前驱液的筛选原则, CEI 膜自身柔韧性及导锂性 能和 CEI 膜先进表征技术等.





图 8 (a) DSM-SPE 电解质膜的结构示意图<sup>[105]</sup>; (b) DSM-SPE 电解质膜循环 10 次后, XPS 测试 LiCoO<sub>2</sub> 正极表面 F1s 和 B1s 谱 图<sup>[105]</sup>; (c) SPE, DSM-SPE, 和 PEO-LiTFSI 电解质组装的 LiCoO<sub>2</sub>/Li 固态电池在 2.8—4.3 V 电压范围, 60 °C, 0.1 C 倍率下循环 性能曲线<sup>[105]</sup>; (d) 原位聚合形成 CEI 膜及组装固态电池的示意图<sup>[92]</sup>; (e) LiCoO<sub>2</sub>|PEO-SPE|Li 和 CEI 膜改性的 LiCoO<sub>2</sub>|PEO-SPE|Li 和 CEI [] 改 LiCoO<sub>2</sub>|PEO-SPE|Li 和 CEI [] 口 CEI [] 双 CEI

Fig. 8. (a) Demonstration of DSM-SPE solid electrolyte based solid battery<sup>[105]</sup>; (b) F1s and B1s XPS spectra of LiCoO<sub>2</sub> electrode after 10 cycles<sup>[105]</sup>; (c) cycling performance of LiCoO<sub>2</sub>/Li cell with SPE, DSM-SPE, and PEO-LiTFSI electrolyte at 60 °C, 0.1 C rate between 2.8–4.3 V<sup>[105]</sup>; (d) illustration of in- situ CEI film formation and solid state battery assembly<sup>[92]</sup>; (e) EIS spectra of LiCoO<sub>2</sub>|PEO-SPE|Li and CEI modified LiCoO<sub>2</sub>|PEO-SPE|Li at different cycles<sup>[92]</sup>; (f) cycling performance of LiCoO<sub>2</sub>|PEO-SPE|Li at 0.5 C rate between 3.0–4.2 V<sup>[92]</sup>.

# 3.3 PEO 基固态电解质/正极界面反应的 先进表征手段

高电压正极/PEO 的界面行为,包括如界面的 动力学、热力学稳定性,是决定高电压正极固态电 池长循环稳定的关键.然而,目前对高电压正极固 态电池界面的副反应机制和离子传导机理了解尚 浅,仍需先进的原位/非原位光谱和电镜技术协助 我们更深入地理解高电压固态锂电池正极界面行 为.迄今为止,不同的先进表征技术已被报道应用 于研究固态电池体系.这些研究成果对界面行为从 不同角度进行剖析,对未来稳定界面的设计具有重 要的指导意义.

#### 3.3.1 微分电化学质谱法

微分电化学质谱法 (DEMS) 已被广泛用来探 究电池体系产气行为, 如锂氧气电池中电化学反 应, 锂离子电池中电解液分解反应. 定量分析电化 学过程中气体的生成与消耗对于解释电池反应机 理、界面反应机理和界面膜形成机理等具有指导意 义. Nie 等<sup>[60]</sup> 采用 *in-situ* DEMS 技术监测 PEO 基固态电池在循环过程中气体产生行为. 实验结果 表明 PEO 聚合物电解质在电压达到 4.5 V 时才会 明显产生 H<sub>2</sub>. 当 PEO 与 LiCoO<sub>2</sub> 组装成固态电池, 其在 4.2 V 就会探测到 H<sub>2</sub>, 这表明 LiCoO<sub>2</sub> 与 PEO 的接触反应会促进固态电池在较低电压下产生 H<sub>2</sub>. 他们还通过 *in-situ* DEMS 进一步证实 Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub> Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP) 包覆改性后能够有效隔绝 LiCo O<sub>2</sub> 与 PEO 的直接接触, 使产气电位提升到 4.5 V. 此外, Fu 等<sup>[78]</sup> 通过 *in-situ* DEMS 表征手段在循环 的 PEO-LiTFSI+Super P|PEO-LiTFSI-(Li<sub>1.5</sub> Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)LAGP |Li 固态电池中探测到 CO<sub>2</sub> (m/z = 44) 和 O<sub>2</sub>(m/z = 32) 信号,他们推测,这些气体也是 PEO 在大于 4.2 V 电压下氧化分解产 生的.

#### 3.3.2 原位/非原位显微镜技术

显微镜技术是一类非常强大的用于研究电极 结构和微观界面形貌的技术手段.在固态电池中用 于监测循环过程中正极结构及界面在原子级和纳 米级尺度下的演化过程. 例如, Shim 等<sup>[77]</sup> 通过不 同的电镜技术分析 LATP 包覆层形貌及其对正极 LiCoO2 微观结构的影响. 由透射电镜 (transmission electron spectroscope, TEM) 可看出 LATP 包覆层 呈连续且厚度在 0.2 μm(图 9(a)). 与之对应的选区 电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 确定包覆层为 NASICON 型的 LATP. 不同元素的 能量色散谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 图显示 Co元素主要存在于正极区, 而 Al元素主 要存在于包覆层区域 (图 9(b)). 另外, Mg 和 Ti 元 素在两个区域均有分布,该结果表明 LiCoO,结构 中有 Mg 掺杂,并且包覆层 LATP 中的 Ti 元素在 高温煅烧条件下会扩散到正极结构中.为了明确 Ti和 Mg元素在LiCoO2晶格结构中的占位,研究 者采用扫描透射电子显微镜-电子能量损失谱 (scanning transmission electron microscope-electron energy loss spectroscopy, STEM-EELS)进 行分析,结果证实少量的 Co 位被 Ti 元素所取代



图 9 (a) LATP 包覆层的 TEM 和 SAED 图<sup>[77]</sup>; (b) LATP 包覆层的 STEM 和 EDS 图<sup>[77]</sup>; (c) Mg 掺杂的 LiCoO<sub>2</sub> 的放大 STEM 和 EELS 图<sup>[77]</sup>; (d) Mg 掺杂的 LATP- LiCoO<sub>2</sub> 和 LATP- LiCoO<sub>2</sub> 的 C-AFM 图<sup>[77]</sup>; (e) 完全充电态的 NCA 颗粒在 21 周循环后的 2D-FF-TXM<sup>[106]</sup>; (f) 完全电态的 NCA 颗粒在 21 周循环后的 3D-FF-TXM<sup>[106]</sup>; (g) 未进行循环及循环后的 NCA 电极在高分辨率下的 BIB-SEM 图<sup>[106]</sup>

Fig. 9. (a) TEM and SAED of LATP coating layer<sup>[77]</sup>; (b) STEM and EDS of LATP coating layer<sup>[77]</sup>; (c) STEM and EELS of Mg doped LiCoO<sub>2</sub><sup>[77]</sup>; (d) C-AFM of LATP coated Mg-LiCoO<sub>2</sub> and LATP- LiCoO<sub>2</sub><sup>[77]</sup>; (e) 2D-FF-TXM of NCA particle after 21 cycle<sup>[106]</sup>; (f) 3D-FF-TXM of NCA particle after 21 cycle<sup>[106]</sup>; (g) BIB-SEM of NCA electrode before and after cycling<sup>[106]</sup>.

(图 9(c)). 此外, 他们还通过导电原子力显微镜 (conducting atomic force microscope, C-AFM)证 实 Mg 扩散到 LATP 层提高了包覆层的电子电导 率, 使界面阻抗降低 (图 9(d)).

Doeff 和 Liu 等<sup>[106]</sup> 采用先进的同步辐射 X 射 线全场二维/三维成像技术 (2D/3D synchrotron full field X-ray microtomography, 2D/3D-FF-XTM) 和聚离子束/宽离子束扫描电镜 (focused ion beam/broad ion beam-scanning electron microscopy, FIB/BIB-SEM) 表征手段观察在 PEO基固态 电池中循环后的 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>(NCA) 正极材料形貌和荷电状态 (SOC)的变化情况.从图 9(e) 2D-FF-TXM 可知 NCA 二次颗粒会因循环导致颗粒碎裂和荷电状态 (SOC)不均匀. 但考虑到 2D-FF-TXM 无法进行离子束方向上的解析,他们又采用 3D-FF-TXM 研究了裂纹的 3D 进化及其对颗粒内 SOC 非均匀分布的影响.图 9(f)的结果直观地呈现了裂纹由颗粒核心向表面传播.裂

纹的增加会引起 Li<sup>+</sup>传输路径弯曲,最终导致不可 逆容量损失和电池阻抗显著增加. BIB-SEM 和 FIB-SEM 比 2D-FF-TXM 和 3D-FF-TXM 拥有更 高的空间分辨率,其得到的结论与前两者结论一 致 (图 9(g)).由于没有电解液的充分浸润作用, NCA 颗粒的晶间裂痕对固态电池电化学容量和倍 率性能的不良影响更为明显.

#### 3.3.3 同步辐射光源光谱技术

同步辐射 X-射线吸收光谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)采集时间短, 光源强度可调, 对元素价态、未占据电子状态和电荷转移等化学信 息非常敏感,可用于精准判断循环过程中正极界面 结构中过渡金属的元素价态和周围电子结构的变 化情况. Liang 等<sup>[7]</sup>对比了未进行包覆改性的 LiCoO<sub>2</sub>在循环前后的 XAS 光谱. 循环前后的 Co-K边吸收在全额电子产量(TEY)模式和荧光产量 (FLY)模式下基本一致. 这表明 LNO 包覆层若只 作用在 LiCoO<sub>2</sub> 颗粒上,则对其电化学性能提升的 效果并不明显, LNO 完全包覆 LiCoO2 电极 (活性 颗粒+导电碳)才能获得明显的性能提升. Li 等<sup>[70]</sup> 将 Co K-边光谱与 2D TXM XANE 技术相结合分 析了包覆及未包覆 LAGP 的 LiCoO,在 3 V 放电 状态下 Co价态的变化. 引入 2D TXM 技术能够 更直观地提供 Co 价态变化图像, 方便研究人员清 晰地理解材料结构内部价态衍化过程.

同步辐射技术若能广泛应用于研究聚合物固态锂电池体系中原位生成的界面膜组分及其对正极表面晶体结构的影响,不仅对固态锂电池界面热力学和动力学研究的意义重大,而且对固态电解质的结构设计及与高电压正极材料的匹配具有指导性作用.但截至目前,基于同步辐射技术研究高电压正极与 PEO 聚合物固态电解质界面问题的研究结果鲜有报道.

#### 3.3.4 其他重要表征手段

在聚合物固态电池中, XPS 技术常用于分析正极/电解质界面 CEI 膜组分<sup>[72,78,91,105]</sup>.例如, Ma 等<sup>[72]</sup> 通过 XPS 技术分析了 LiCoO<sub>2</sub>|PEO-LiDFOB|Li 固态电池正极界面 CEI 膜组分.结果表明 CEI 膜 主要的组分如 Li<sub>x</sub>BO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>和 LiF 是 LiDFOB 分解 产生的.除了 XPS, 红外光谱技术 (FTIR) 也常用 于确定 CEI 组分, 如 Qiu 等<sup>[91]</sup> 在循环后的正极表面 探测到新的红外峰 1397 cm<sup>-1</sup>, 对应的是 Li<sub>x</sub>BO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> 中的 B-O 伸缩振动峰, 主要是由 LiDFOB 分解形 成的. 除了用于表征界面组分, XPS 技术也可用于 判断正极中过渡金属元素是否存在溶解和扩散问题. Yang 等<sup>[75]</sup> 通过 XPS 的 Co2p 谱分析不同 LATP 包 覆量对 Co<sup>3+</sup>溶解和扩散的影响. 结果显示当 LATP 包覆量大于 0.5 wt% 时, 能够完全避免 LiCoO<sub>2</sub> 正 极在高截止电压和长循环下的 Co<sup>3+</sup>的溶解和扩散.

安全性是聚合物固态电池能否实际应用的一个重要指标. Lu 等<sup>[92]</sup>采用加速量热法 (ARC)测试了 LiCoO<sub>2</sub>|PEO-LTFSI|Li 固态电池的安全性. ARC 测试是在绝热环境中加热电池,同时监测加热后的热传递反应,通过跟踪电池热失控期链式反应的动力学可以测量出相关的关键温度参数.

# 4 结论与展望

本文主要综述了近期固态电池内 PEO 基固态 电解质与负极、正极界面问题的研究进展.对于 PEO 基固态电解质而言,与其匹配的正、负极的选 择是多样的,研究的体系也更为复杂.因此,分别 总结了 PEO 基固态电解质与不同的负极和正极的 界面问题,如界面反应机理、界面结构/组分、界面 机械稳定性、界面动力学和热力学稳定性问题等. 进而,综述了改进各界面问题的方法与策略,最后 还对相应的表征手段和测试方法进行了详细的介 绍.为了获得高比能、高安全的聚合物固态电池, 未来对 PEO 基聚合物电解质的研究不再只是集中 于离子电导率的提升,提高其界面兼容性是未来本 领域研究的重中之重. 尽管多种改性策略均能在一 定程度上稳定 PEO 基聚合物电解质/电极的界面, 但复杂的界面膜组分、影响界面稳定性的因素和详 细的界面动力学过程,仍缺乏系统的理论认识.

在众多的负极材料中,金属锂负极以其超高的 能量密度、超低的电压平台及与 PEO 良好的化学 稳定性,使得其极具潜力应用在高比能 PEO 基聚 合物固态电池中.然而 PEO 体系固有低的锂离子 迁移数和较差的机械强度的缺点同样会导致不均 匀沉积,甚至是锂枝晶的形成.未来对于负极一侧 的界面改性应该更倾向于提升 PEO 基聚合物固态 电解质的锂离子迁移数,增加膜的机械模量.此外, 设计具有低的锂偏摩尔体积的"软"快离子导体可 以促进锂的均匀沉积,减少锂枝晶的产生. 在正极一侧,抑制 PEO 电解质与高电压正极 的界面反应是实现长循环稳定性的关键.虽然众多 的改性方式已应用于改善正极界面问题,但仍有诸 多不足之处.例如,现有包覆改性材料很难同时满 足相稳定性、电化学和化学稳定性、高离子电导率 及良好机械适应性;原位引入界面保护膜实际是在 复杂的电池体系中增加新的界面,目前对于该界面 是否存在空间电荷层效应,膜厚度及组分是否可调 等问题尚不明确.未来应该积极开发新的界面改性 材料,通过先进的技术表征手段更深入地理解固态 电池的界面化学.

除了以上对于已有改性策略的提升,未来关于 PEO 基固态电解质的研究还应关注以下几方面:

1) 拓宽 PEO 基聚合物固态电解质的电化学 稳定窗口.利用分子轨道理论,通过分子结构设计 或引入特性官能团调控 PEO 基聚合物电解质自身 的 HOMO 和 LUMO 能级.升高 LUMO 能级同时 降低 HOMO 能级能够拓宽 PEO 体系的电化学稳 定窗口,使其同时匹配高电压正极和金属锂负极;

2) 构建新型固液混合固态电解质,改善电极 界面稳定性及电极内部离子/电子输运.添加液体 助剂优先在正极和负极界面电化学原位形成稳定 的 SEI 和 CEI 膜,对正、负极界面起到双层保护, 协同提升固态电池的长循环稳定性;但对于液体助 剂的筛选及与电极和固态电解质的兼容性问题尚 未有研究工作深入探讨;

3) 新型锂盐的开发与匹配应用. 从已报道的 原位构建稳定界面的文献可知, 锂盐阴离子若能优 先于 PEO 聚合物进行氧化/还原分解, 可能促进 正、负界面形成稳定界面相层. 因此, 未来合理地 设计锂盐阴离子结构或是采用多锂盐的方式有望 应用于调控固态电池界面性质;

4) 原位实时在线表征手段的运用. 尽管目前 材料领域表征手段众多, 但能够用来表征界面组分 的技术寥寥无几. 这是由于界面膜组分大多表现出 对空气及电子束高度的不稳定性; 通常固态电池界 面膜的空间尺寸在纳米级别以下, 而且 PEO 基聚 合物电解质经过循环后很难从电极上拆解; 高温或 是电子束辐射会导致离子、原子分布改变进而导致 界面组分改变. 因此, 未来需要更多的原位、无损 且清晰的技术进行表征和分析, 如冷冻电镜技术 (cryo-EM) 和同步辐射技术. 此外, 设计可用于原 位表征的电化学电池对同步辐射技术的表征也是 至关重要的,良好的装置能够获得足够强的信号, 从而原位实时在线表征界面结构和电荷输运;

5)由于界面现象涉及多尺度和多维度的性质 变化,因此需要不同表征手段相结合来进行更深入 的探究.例如,2D XANES 与 TXM 联用可以同时 直观的获得电子结构信息和价态变化情况.此外, 理论计算协助实验技术表征能够给出合理的实验 现象的分析和机理解释.例如,计算聚合物分子的 HOMO 和 LUMO 能级判断优先分解的能力;通 过 DFT 方法按照不同材料电子隧穿厚度预测 CEI/ SEI 厚度;计算聚合物分子与 Li+络合数及解络合 能力,并分析 Li+在聚合物体系中的动力学行为; 计算 PEO 在不同活性电极上电化学氧化反应的反 应能,可以判断界面副反应发生的可能性;

6) 对于未来 PEO 基聚合物固态电池的产业 化应用,首要解决的是高内阻问题. PEO 基固态电 池的内阻是等容量液态锂离子电池内阻的 100 倍 以上,高的内阻会影响循环性能和电池容量的发 挥.高内阻除了源于电解质自身相对低的离子电导 率之外,界面离子传导也是产生高内阻的主要因 素.因此,未来界面离子传导动力学的研究有望加 速实现 PEO 基聚合物固态电池大规模产业化应用.

#### 参考文献

- Berthier C, Gorecki W, Minier M, Armand M B, Chabagno J M, Rigaud P 1983 Solid State Ionics 11 91
- [2] Gauthier M, Fauteux D, Vassort G, Bélanger A, Duval M, Ricoux P, Chabagno J M, Muller D, Rigaud P, Armand M B, Deroo D 1985 J. Electrochem. Soc. 132 1333
- [3] Armand M 1994 Solid State Ionics 69 309
- [4] Koksbang R, Olsen I I, Shackle D 1994 Solid State Ionics 69 320
- [5] Zhou D, Shanmukaraj D, Tkacheva A, Armand M, Wang G 2019 Chem 5 2326
- [6] Shi J, Vincent C A 1993 Solid State Ionics 60 11
- [7] Teran A A, Tang M H, Mullin S A, Balsara N P 2011 Solid State Ionics 203 18
- [8] Marchiori C F N, Carvalho R P, Ebadi M, Brandell D, Araujo C M 2020 Chem. Mater. 32 7237
- [9] Xue Z, He D, Xie X 2015 J. Mater. Chem. A 3 19218
- [10] Tan S J, Zeng X X, Ma Q, Wu X W, Guo Y G 2018 Electrochem. Energ. Rev. 1 113
- [11] Niitani T, Shimada M, Kawamura K, Kanamura K 2005 J. Power Sources 146 386
- [12] Tan J, Ao X, Dai A, Yuan Y, Zhuo H, Lu H, Zhuang L, Ke Y, Su C, Peng X, Tian B, Lu J 2020 Energy Storage Mater. 33 173
- [13] Liu L, Mo J, Li J, Liu J, Yan H, Lyu J, Jiang B, Chu L, Li M 2020 J. Energy Chem. 48 334
- [14] Bouchet R, Maria S, Meziane R, Aboulaich A, Lienafa L, Bonnet J-P, Phan T N T, Bertin D, Gigmes D, Devaux D,

Denoyel R, Armand M 2013 Nat. Mater. 12 452

- [15] Yue L, Ma J, Zhang J, Zhao J, Dong S, Liu Z, Cui G, Chen L 2016 Energy Storage Mater. 5 157
- [16] Zhou W, Wang Z, Pu Y, Li Y, Xin S, Li X, Chen J, Goodenough J B 2019 Adv. Mater. 31 1805574
- [17] Liang W, Shao Y, Chen Y-M, Zhu Y 2018 ACS Appl. Energy Mater. 1 6064
- [18] Zaghib K, Charest P, Guerfi A, Shim J, Perrier M, Striebel K 2005 J. Power Sources 146 380
- [19] Zaghib K, Charest P, Guerfi A, Shim J, Perrier M, Striebel K 2004 J. Power Sources 134 124
- [20] Fiory F S, Croce F, D'Epifanio A, Licoccia S, Scrosati B, Traversa E 2004 J. Eur. Ceram. Soc. 24 1385
- [21] Chen R, Qu W, Guo X, Li L, Wu F 2016 Mater. Horiz. 3 487
- [22] Croce F, Scrosati B 1993 J. Power Sources 43 9
- [23] Baudry P, Lascaud S, Majastre H, Bloch D 1997 J. Power Sources 68 432
- [24] Persi L, Croce F, Scrosati B, Plichta E, Hendrickson M A 2002 J. Electrochem. Soc. 149 A212
- [25] Li Q, Itoh T, Imanishi N, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O 2003 Solid State Ionics 159 97
- [26] Hallinan D T, Mullin S A, Stone G M, Balsara N P 2013 J. Electrochem. Soc. 160 A464
- [27] Le Granvalet-Mancini M, Hanrath T, Teeters D 2000 Solid State Ionics 135 283
- [28] Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N, Lascaud S 1999 J. Electrochem. Soc. 146 4393
- [29] Harry K J, Liao X, Parkinson D Y, Minor A M, Balsara N P 2015 J. Electrochem. Soc. 162 A2699
- [30] Maslyn J A, Loo W S, McEntush K D, Oh H J, Harry K J, Parkinson D Y, Balsara N P 2018 J. Phys. Chem. C 122 26797
- [31] Maslyn J A, Frenck L, Loo W S, Parkinson D Y, Balsara N P 2019 ACS Appl. Energy Mater. 2 8197
- [32] Dollé M I, Sannier L, Beaudoin B, Trentin M, Tarascon J M 2002 Electrochem. Solid-State Lett. 5 A286
- [33] Frenck L, Maslyn J A, Loo W S, Parkinson D Y, Balsara N P 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 47878
- [34] Zhang J, Zhao N, Zhang M, Li Y, Chu P K, Guo X, Di Z, Wang X, Li H 2016 Nano Energy 28 447
- [35] Golozar M, Hovington P, Paolella A, Bessette S, Lagacé M, Bouchard P, Demers H, Gauvin R, Zaghib K 2018 Nano Lett. 18 7583
- [36] Barai P, Higa K, Srinivasan V 2017 Phys. Chem. Chem. Phys. 19 20493
- [37] Galluzzo M D, Halat D M, Loo W S, Mullin S A, Reimer J A, Balsara N P 2019 ACS Energy Lett. 4 903
- [38] Zaghib K 1998 J. Electrochem. Soc. 145 3135
- [39] Imanishi N, Ono Y, Hanai K, Uchiyama R, Liu Y, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O 2008 J. Power Sources 178 744
- [40] Kobayashi Y, Seki S, Mita Y, Ohno Y, Miyashiro H, Charest P, Guerfi A, Zaghib K 2008 J. Power Sources 185 542
- [41] Si Q, Kakubo M, Matsui M, Horiba T, Yamamoto O, Takeda Y, Seki N, Imanishi N 2014 J. Power Sources 248 1275
- [42] Xu X, Li Y, Cheng J, Hou G, Nie X, Ai Q, Dai L, Feng J, Ci L 2020 J. Energy Chem. 41 73
- [43] Appetecchi G B, Croce F, Dautzenberg G, Mastragostino M, Ronci F, Scrosati B, Soavi F, Zanelli A, Alessandrini F, Prosini P P 1998 J. Electrochem. Soc. 145 4126
- [44] Appetecchi G B, Croce F, Mastragostino M, Scrosati B, Soavi F, Zanelli A 1998 J. Electrochem. Soc. 145 4133

- [45] Bac A, Ciosek M, Bukat M, Siekierski M, Wieczorek W 2006 J. Power Sources 159 438
- [46] Delaporte N, Guerfi A, Demers H, Lorrmann H, Paolella A, Zaghib K 2019 ChemistryOpen 8 192
- [47] Zeng X X, Yin Y X, Li N W, Du W C, Guo Y G, Wan L J 2016 JACS 138 15825
- [48] Zhao C Z, Zhang X Q, Cheng X B, Zhang R, Xu R, Chen P Y, Peng H J, Huang J Q, Zhang Q 2017 PNAS 114 11069
- [49] Huo H, Chen Y, Luo J, Yang X, Guo X, Sun X 2019 Adv. Energy Mater. 9 1804004
- [50] Pawłowska M, Żukowska G Z, Kalita M, Sołgała A, Parzuchowski P, Siekierski M 2007 J. Power Sources 173 755
- [51] Chintapalli M, Chen X C, Thelen J L, Teran A A, Wang X, Garetz B A, Balsara N P 2014 Macromolecules 47 5424
- [52] Yuan R, Teran A A, Gurevitch I, Mullin S A, Wanakule N S, Balsara N P 2013 *Macromolecules* 46 914
- [53] Fu C, Venturi V, Kim J, Ahmad Z, Ells A W, Viswanathan V, Helms B A 2020 Nat. Mater. 19 758
- [54] Niitani T, Shimada M, Kawamura K, Dokko K, Rho Y H, Kanamura K 2005 *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 A385
- [55] Ismail I, Noda A, Nishimoto A, Watanabe M 2001 *Electrochim. Acta* 46 1595
- [56] Sun B, Xu C, Mindemark J, Gustafsson T, Edström K, Brandell D 2015 J. Mater. Chem. A 3 13994
- [57] Xu C, Sun B, Gustafsson T, Edström K, Brandell D, Hahlin M 2014 J. Mater. Chem. A 2 7256
- [58] Rosso M, Gobron T, Brissot C, Chazalviel J N, Lascaud S 2001 J. Power Sources 97 804
- [59] Dolle M, Sannier L, Beaudoin B, Trentin M, Tarascon J M 2002 Electrochemical and Solid State Letters 5 A286
- [60] Hovington P, Lagace M, Guerfi A, Bouchard P, Mauger A, Julien C M, Armand M, Zaghib K 2015 Nano Lett. 15 2671
- [61] Harry K J, Hallinan D T, Parkinson D Y, MacDowell A A, Balsara N P 2014 Nat. Mater. 13 69
- [62] Choi J W, Aurbach D 2016 Nat. Rev. Mater. 1 16013
- [63] Boaretto N, Meabe L, Martinez-Ibañez M, Armand M, Zhang H 2020 J. Electrochem. Soc. 167 070524
- [64] Myung S, Maglia F, Park K J, Yoon C S, Lamp P, Kim S, Sun Y 2017 ACS Energy Lett. 2 196
- [65] Ding Y, Mu D, Wu B, Wang R, Zhao Z, Wu F 2017 Appl. Energy 195 586
- [66] Manthiram A, Knight J C, Myung S, Oh S M, Sun Y 2016 Adv. Energy Mater. 6 1501010
- [67] Judez X, Eshetu G G, Li C, Rodriguezmartinez L M, Zhang H, Armand M 2018 Joule 2 2208
- [68] Zhang H, Zhang J, Ma J, Xu G, Dong T, Cui G 2019 Electrochem. Energy Rev. 2 128
- [69] Nie K, Wang X, Qiu J, Wang Y, Yang Q, Xu J, Yu X, Li H, Huang X, Chen L 2020 ACS Energy Lett. 5 826
- [70] Li Z, Li A, Zhang H, Lin R, Jin T, Cheng Q, Xiao X, Lee W, Ge M, Zhang H 2020 *Nano Energy* **72** 104655
- [71] Liang J, Sun Y, Zhao Y, Sun Q, Luo J, Zhao F, Lin X, Li X, Li R, Zhang L, Lu S, Huang H, Sun X 2020 J. Mater. Chem. A 8 2769
- [72] Ma J, Liu Z, Chen B, Wang L, Yue L, Liu H, Zhang J, Liu Z, Cui G 2017 J. Electrochem. Soc. 164 A3454
- [73] Miyashiro H, Kobayashi Y, Seki S, Mita Y, Usami A, Nakayama M, Wakihara M 2005 Chem. Mater. 17 5603
- [74] Seki S, Kobayashi Y, Miyashiro H, Mita Y, Iwahori T 2005 *Chem. Mater.* 17 2041
- [75] Yang Q, Huang J, Li Y, Wang Y, Qiu J, Zhang J, Yu H, Yu X, Li H, Chen L 2018 J. Power Sources 388 65

- [76] Morimoto H, Awano H, Terashima J, Shindo Y, Nakanishi S, Ito N, Ishikawa K, Tobishima S I 2013 J. Power Sources 240 636
- [77] Shim J, Han J, Lee J, Lee S 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 12205
- [78] Fu C, Lou S, Xu X, Cui C, Li C, Zuo P, Ma Y, Yin G, Gao Y 2020 Chem. Eng. J. 392 123665
- [79] Wang Y, Liu B, Zhou G, Nie K, Zhang J, Yu X, Li H 2019 *Chin. Phys. B* 28 068202
- [80] Zhao Y, Zheng K, Sun X 2018 Joule 2 2583
- [81] Liang J, Hwang S, Li S, Luo J, Sun Y, Zhao Y, Sun Q, Li W, Li M, Banis M N, Li X, Li R, Zhang L, Zhao S, Lu S, Huang H, Su D, Sun X 2020 Nano Energy 78 105107
- [82] Zhu Y, He X, Mo Y 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 23685
- [83] Zhu Y, He X, Mo Y 2016 J. Mater. Chem. A 4 3253
- [84] Meng X, Liu J, Li X, Banis M N, Yang J, Li R, Sun X 2013 RSC Adv. 3 7285
- [85] Liu J, Banis M N, Li X, Lushington A, Cai M, Li R, Sham T K, Sun X 2013 J. Phys. Chem. C 117 20260
- [86] Wang B, Zhao Y, Banis M N, Sun Q, Adair K R, Li R, Sham T K, Sun X 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 1654
- [87] Wang B, Liu J, Norouzi Banis M, Sun Q, Zhao Y, Li R, Sham T K, Sun X 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 31786
- [88] Wang B, Liu J, Sun Q, Li R, Sham T K, Sun X 2014 Nanotechnology 25 504007
- [89] Liu Z, Hu P, Ma J, Qin B, Zhang Z, Mou C, Yao Y, Cui G 2017 *Electrochim. Acta* 236 221
- [90] Xia Y, Fujieda T, Tatsumi K, Prosini P P, Sakai T 2001 J. Power Sources 92 234
- [91] Qiu J, Yang L, Sun G, Yu X, Li H, Chen L 2020 Chem.

Commun. 56 5633

- [92] Lu J, Zhou J, Chen R, Fang F, Nie K, Qi W, Zhang J N, Yang R, Yu X, Li H, Chen L, Huang X 2020 Energy Storage Mater. 32 191
- [93] Zhou W, Wang Z, Pu Y, Li Y, Xin S, Li X, Chen J, Goodenough J B 2019 Advanced Materials 31 1805574
- [94] Li W, Lucht B L 2007 J. Power Sources 168 258
- [95] Smart M C, Lucht B L, Ratnakumar B V 2008 J. Electrochem. Soc. 155 A557
- [96] Qiu J, Liu X, Chen R, Li Q, Wang Y, Chen P, Gan L, Lee S J, Nordlund D, Liu Y, Yu X, Bai X, Li H, Chen L 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1909392
- [97] Aurbach D, Pollak E, Elazari R, Salitra G, Kelley C S, Affinito J 2009 J. Electrochem. Soc. 156 A694
- [98] Li W, Yao H, Yan K, Zheng G, Liang Z, Chiang Y M, Cui Y 2015 Nat. Commun. 6 7436
- [99] Zhuang G V, Xu K, Jow T R, Ross P N 2004 Electrochem. Solid-State Lett. 7 A224
- [100] Zheng J, Engelhard M H, Mei D, Jiao S, Polzin B J, Zhang J G, Xu W 2017 Nat. Energy 2 17012
- [101] Yang L, Furczon M M, Xiao A, Lucht B L, Zhang Z, Abraham D P 2010 J. Power Sources 195 1698
- [102] Li J, Li W, You Y, Manthiram A 2018 Adv. Energy Mater. 8 1801957
- [103] Choudhury S, Stalin S, Deng Y, Archer L A 2018 Chem. Mater. 30 5996
- [104] Zhao Q, Chen P, Li S, Liu X, Archer L A 2019 J. Mater. Chem. A 7 7823
- [105] Wang C, Wang T, Wang L, Hu Z, Cui Z, Li J, Dong S, Zhou X, Cui G 2019 Adv. Sci. 6 1901036
- [106] Besli M M, Xia S, Kuppan S, Huang Y, Metzger M, Shukla A K, Schneider G, Hellstrom S, Christensen J, Doeff M M 2019 Chem. Mater. **31** 491

# SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Recent research progress of interface for polyethylene oxide based solid state battery<sup>\*</sup>

Liu Yu-Long<sup>1)</sup> Xin Ming-Yang<sup>1)</sup> Cong Li-Na<sup>1)†</sup> Xie Hai-Ming<sup>1)‡</sup>

(National & Local United Engineering Laboratory for Power Battery, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

( Received 24 September 2020; revised manuscript received 14 October 2020 )

#### Abstract

Polyethylene oxide(PEO) based solid-state batteries have high safety and high energy density, making them suitable for next-generation energy storage devices. However, their energy density reaches a limitation due to the narrow electrochemical window of PEO solid electrolyte. The electrode materials that are compatible with PEO electrolyte is less, thus handering it from being put into wide application. At the PEO/electrode interface, there are side reactions between anode/PEO and PEO cathode. Some strategies are proposed to reduce the side reactions, electrochemical performances of solid-state batteries are improved. To understand the change of interface, several advanced characterizations are employed, which can offer scientific evidence of increasing the interface stability in the future.

Keywords: polyethylene oxide, solid state battery, electrode interface, advanced characterization PACS: 82.47.Aa, 82.35.-x, 82.45.Fk, 61.05.-a DOI: 10.7498/aps.69.20201588

<sup>\*</sup> Project supported by the Special Fund of Key Technology Research and Development Projects, China (Grant Nos. 20180201097GX, 20180201099GX, 20180201096GX), the Key Subject Construction of Physical Chemistry of Northeast Normal University, the R&D Program of Power Batteries with Low Temperature and High Energy, the Science and Technology Bureau of Changchun, China (Grant No. 19SS013), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21905041), the Natural Science Foundation of the Education Department of Jilin Province, China (Grant No. 2019C042), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2412020QD006).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: congln816@nenu.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: xiehm136@nenu.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

## 三维多孔陶瓷骨架增强的复合电解质

崔龙飞 鞠江伟 崔光磊

Three-dimensional porous ceramic framework reinforcing composite electrolyte Cui Long-Fei Ju Jiang-Wei Cui Guang-Lei 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228203 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201552 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201552 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

三维金字塔立体复合基底表面增强拉曼散射特性

Surface enhanced Raman scattering characteristics of three-dimensional pyramid stereo composite substrate 物理学报. 2020, 69(5): 058103 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191636

三维多孔复合碳层对电极的制备及其光伏性能研究

Fabrication and photovoltaic performance of counter electrode of 3D porous carbon composite 物理学报. 2019, 68(1): 017802 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181833

玉米淀粉固态电解质质子\电子杂化突触晶体管

Corn starch solid electrolyte gated proton/electron hybrid synaptic transistor 物理学报. 2017, 66(16): 168501 https://doi.org/10.7498/aps.66.168501

# 专题: 固态电池中的物理问题

# 三维多孔陶瓷骨架增强的复合电解质\*

崔龙飞1)2) 鞠江伟1) 崔光磊1)†

1) (中国科学院青岛生物能源与过程研究所,青岛储能产业技术研究院,青岛 266101)

2) (中国科学院大学材料与光电研究中心,北京 100049)

(2020年9月18日收到; 2020年10月28日收到修改稿)

全固态锂电池在安全性和能量密度上都表现出极大的优势,因而在储能领域备受关注.有机-无机复合 电解质结合了刚性无机陶瓷电解质优异的室温离子电导率和柔性有机聚合物电解质良好的可弯曲性,被认 为是全固态锂电池最理想的电解质材料之一.然而,传统制备方法所使用的零维或一维无机填料具有团聚趋 向且填料之间被聚合物相隔离,无法形成快速而连续的锂离子传输通道,旨在通过增加无机填料含量来提升 复合电解质综合性能的方法难见成效.三维多孔陶瓷骨架因具有连续的锂离子快速传导网络,且其自支撑结 构能够防止无机颗粒的团聚,近年来作为无机填料被越来越广泛地应用于复合电解质中.针对此,本文首先 详细阐释了三维多孔陶瓷骨架对复合电解质电导率提升的机理,综述了近年来的相关研究结果,证实了三维 多孔陶瓷骨架对复合电解质电导率和热稳定性的有利作用,然后对三维多孔陶瓷骨架不同的制备方法进行 总结,为寻找更优的合成方法提供基础,最后探讨三维多孔陶瓷骨架的优化方向,在已有研究的基础上提出 可行的改善策略.

关键词:三维多孔陶瓷骨架,有机-无机复合电解质,全固态锂电池,原位聚合 PACS: 82.45.Gj, 82.47.Aa, 88.80.F-, 88.80.ff DOI: 10.7498/aps.69.20201552

1 引 言

开发低成本、高安全、高能量密度、长循环寿命的可充电电池对于满足储能应用日益增长的要求具有重要意义<sup>[1,2]</sup>. 锂离子电池是目前应用最广泛的储能设备之一,具有循环寿命长、比能量高、充电时间短等优点而被应用于各种电子产品上. 然而,传统锂离子电池采用的液态电解质,其固有的可燃性及挥发性,使电池存在极大的安全隐患,严重阻碍了锂离子电池的进一步发展及应用<sup>[2-4]</sup>. 相比于液态电解质,固态电解质不挥发、不泄露、不(易)燃烧,以固态电解质取代液态电解质,有希望从根本上解决锂电池的安全性问题<sup>[5-7]</sup>.

迄今为止,固态锂电池使用的固态电解质主要

分为两大类:有机聚合物电解质和无机陶瓷电解 质.以聚环氧乙烯 (polyethylene oxide, PEO)、聚 丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)为代表的聚合物 电解质,具有高柔性、易加工等优点,但过低的室 温离子电导率 ( $10^{-6}$ — $10^{-8}$  S·cm<sup>-1</sup>)限制了其在室温 固态锂电池中的应用 <sup>[8–10]</sup>.相较于有机电解质,无 机电解质如钙钛矿型 Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.557</sub>TiO<sub>3</sub>(LLTO)<sup>[11]</sup>, 石 榴 石 型 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(LLZO)<sup>[12]</sup>, NASICON 型 Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP)<sup>[13,14]</sup>以及硫化物电解 质 <sup>[15–18]</sup> 如 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, Li<sub>9.54</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>, Li<sub>10</sub> GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 和 70 Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>等,通常具有优异的室 温离子电导率 ( $10^{-4}$ — $10^{-2}$  S·cm<sup>-1</sup>). 然而,其硬而脆 的特性使得固态电池组装困难,同样限制了其在固 态锂电池中的应用.

结合刚性无机陶瓷电解质优异的室温离子电

http://wulixb.iphy.ac.cn

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 51902325) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn

<sup>© 2020</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 三维骨架在锂电池中的应用发展历史概览<sup>[29-39]</sup>

Fig. 1. Development history of three-dimensional framework in lithium battery<sup>[29-39]</sup>.

导率和柔性有机聚合物电解质良好的可弯曲性,刚 柔并济的有机--无机复合电解质具有优异的综合性 能,目前已成为固态锂电池可应用的理想电解质材 料<sup>[19-22]</sup>.目前最常用的制备方法是在聚合物中添 加零维无机颗粒或一维无机纤维.通常认为,无机 填料的引入在一定程度上降低了聚合物的结晶度, 从而提高了聚合物基体的电导率<sup>[23]</sup>.然而,零或一 维无机填料的引入对提高复合电解质电导率的贡 献是有限的,因为进一步增加无机填料的含量将导 致颗粒或纤维趋于团聚,致使复合电解质电导率难 以进一步提升甚至下降.同时,无机填料之间被聚 合物隔离,无法形成连续、快速的离子传输通道, 更加限制了复合电解质电导率的提升<sup>[23-28]</sup>.因此, 一种不团聚且具有离子连续传输通道的无机填料 对固态电解质性能的进一步提高至关重要.

借鉴燃料电池中三维结构在复合电极中的积极作用<sup>[40]</sup>,近年来,三维结构在锂电池中得到了越来越广泛的应用.三维骨架在锂电池中的应用发展历史如图1所示,Kotobuki等<sup>[29]</sup>在2010年报道了蜂窝状的三维Li<sub>0.35</sub>La<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub>电解质框架.随后,三维聚合物电解质及三维复合正极被相继研究<sup>[33-35]</sup>.2015年,Zhu等<sup>[36,37]</sup>制备了具有三维无机骨架的一体化锂-空气电池,次年,Fu等<sup>[38]</sup>使用静电纺丝法制备了具有三维无机网络结构的复合电解质,使得三维无机骨架在有机-无机复合电解质的研究中备受关注.2018年起,三维多孔陶瓷骨架(以下简称三维骨架)在固态锂电池领域成为研究热点.具有三维多孔陶瓷骨架的复合电解质表现出优异的综合性能.如图2所示,作为无机填料,由于其自支撑结构,即使在复合电解质中的占比超

过 50 vol.%<sup>[41]</sup>, 三维骨架也不会发生团聚. 同时, 三维骨架可以提供连续的锂离子快速传输通道, 极 大地提高了复合电解质的电导率. 此外, 具有三维 骨架的有机-无机复合电解质具有良好的热稳定性 及界面兼容性. 为更好地展现三维骨架在复合电解 质中的应用价值, 本文综述了近年来三维骨架在固 态锂电池领域的相关研究工作, 总结分析了三维骨 架对复合电解质性能提升的作用机制, 归纳介绍了 不同的制备方法, 同时在目前的研究基础上提出可 行的优化策略.



图 2 三维多孔陶瓷骨架增强的复合电解质概览<sup>[41-44]</sup> Fig. 2. Overview of the three-dimensional porous ceramic framework reinforcing composite electrolyte<sup>[41-44]</sup>.

2 三维骨架的增强功能

有机-无机复合电解质结合了有机聚合物电解 质和无机陶瓷电解质的各自优势,克服了两种电解 质单独使用时的局限性.在具有三维连续结构的复 合电解质中,刚性无机电解质作为三维骨架,在确 保复合电解质具有良好的机械性能和热稳定性的 同时,极大地提高了复合电解质的室温离子电导 率,而聚合物电解质作为基体保持了复合电解质的 柔韧性.本部分将分析三维骨架对复合电解质电导 率提升的机理,总结三维骨架对复合电解质电导率 和热稳定性的提升功效.

#### 2.1 大幅提高复合电解质电导率

有机-无机复合电解质由三相组成,即柔性有 机相、刚性无机相和有机-无机界面相. 添加少量无 机填料 (零或一维) 的复合电解质, 如图 3(a) 所示, 无机相和有机--无机界面相都被有机基体隔离,仅 有有机聚合物为连续相. 该类复合电解质与未添加 无机填料的聚合物电解质 (10-8 — 10-6 S·cm-1) 相 比, 电导率可以提高 1-2个数量级 (10-6-10-5 S·cm<sup>-1</sup>)<sup>[23-28]</sup>. 相关研究认为, 无机填料的添加, 会 降低填料周围聚合物的玻璃化转变温度,降低其结 晶度并提高有机物链段的流动性,从而促进锂离子 的迁移<sup>[23,45]</sup>. 此外, Wieczorek 等<sup>[46,47]</sup>应用路易斯 酸碱理论对电导率的提高进行解释:无机填料的添 加会促进锂盐的分解,增加有机-无机界面相中游 离锂离子的浓度,提高离子的迁移速率.比如在 PAN(LiClO<sub>4</sub>) 体系中添加 LLTO 纳米纤维<sup>[23]</sup>, LLTO 表面的酸性基团对ClO<sub>4</sub>具有较强的亲和力,从而

促进 LiClO<sub>4</sub> 的分解,提高锂离子浓度.增加无机 填料的含量,会形成连续的有机-无机界面相,如 图 3(b) 所示,将会进一步提高复合电解质的离子电 导率.然而,在界面面积相同的 PEO/LLZO 和 PEO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质中,导电活性的 LLZO 颗粒修饰 的 PEO 的离子电导率 (2.7 × 10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup>) 比导电 惰性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒修饰的 PEO 的离子电导率 (2.48 × 10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1</sup>) 高 1 个数量级<sup>[24,48]</sup>.因此,无 机填料电导率的高低同样决定着复合电解质的离 子电导性能.高电导率的无机填料是制备高性能复 合电解质的第一选择.

然而,无论是单相连续(图 3(a))还是双相连续(图 3(b))的复合电解质,无机相都被有机相或 有机-无机界面相隔离,在此情况下,离子在高电导 率的无机相中的传输受阻,无法形成连续的快速传 输通路.为此,不同于在聚合物基体中添加零维或 一维无机填料,可将聚合物电解质浇铸到无机三维 多孔骨架中,形成具有三相连续的复合电解质,即 柔性有机相、刚性无机相和有机-无机界面相.如 图 3(c)所示.三维骨架的引入,使得无机填料在有 机-无机复合电解质中的占比超过 50 vol.%<sup>[41]</sup>,且 无团聚现象发生.具有三维骨架的复合电解质的电 导率可达到 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>,相比于纯相聚合物电解质 的电导率提高 2 个数量级,几乎与无机电解质的电 导率相当.



图 3 刚柔并济的有机-无机复合电解质的不同微观结构及其锂离子传输通道的示意图<sup>[41]</sup> (a) 单相传输:有机相连续; (b) 双相传输:有机相、有机/无机界面相连续; (c) 三相传输:无机相、有机相、有机/无机界面相连续

Fig. 3. Schematic view of rigid-flexible coupling composites with different microstructures and various Li<sup>+</sup> transportation pathway<sup>[41]</sup>: (a) Single-phase percolation: percolated organic phase; (b) double-phase percolation: percolated organic/in-organic interfacial phase; (c) triple-phase percolation: percolated organic, inorganic, and organic/inorganic interfacial phase.

为体现三维骨架对复合电解质电导率提升的 优势,图4对比了不同复合电解质的电导率.如图4 所示,复合电解质中的聚合物基体室温离子电导率 较低,在10-5至10-7 S·cm-1之间,而零维或一维无 机填料的添加对聚合物基体的电导率提高效果不 显著. 例如, Liu 等<sup>[23]</sup> 在 PAN 基体中添加 LLTO 纳米颗粒, 30 ℃下电导率由 3.62 × 10<sup>-7</sup> S·cm<sup>-1</sup> 提 升至 1.02 × 10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1</sup>, 电导率提高 2.8 倍. 即使 添加定向排列的 LLTO 纳米纤维, 其电解质电导 率也仅可提高 14.9 倍, 为 5.4 × 10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1</sup>. Zhai 等<sup>[25]</sup> 以 LATP 颗粒为无机填料, 与 PEO-聚乙二 醇复合,将其室温离子电导率由 7.7 × 10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1</sup> 提升至 1.5 × 10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup>, 电导率提高低于 2 倍. 随着填料含量的增加,颗粒(纤维)之间发生团聚 甚至会导致电导率下降. 例如, Li 等<sup>[28]</sup>在 PEO 中 添加 70 wt.% 的 LATP 无机颗粒, 导致 PEO 的离 子电导率在 20 ℃ 时由 3.1 × 10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1</sup> 下降至 5.4 × 10<sup>-7</sup> S·cm<sup>-1</sup>, 下降近一个数量级. 因此, 零维 和一维无机填料难以实现对复合电解质电导率的 明显提高.

相比零维和一维无机填料,三维骨架作为无机 填料可以大幅提高聚合物基体的电导率.如图 4 所 示,三维骨架可将聚合物基体电导率提高 2 个数量 级,得到的复合电解质电导率均大于  $10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup>. Yu 研究组<sup>[48]</sup>将 Li<sub>6.28</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0.24</sub>O<sub>12</sub> 自支撑三维 骨架与 PEO 复合,将 PEO 基体的室温电导率由  $1.8 \times 10^{-6}$  S·cm<sup>-1</sup>提高至  $8.5 \times 10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup>,提高 了 47 倍.若使用电导率更高的无机陶瓷电解质 为原料制备三维骨架,可以将复合电解质的电导 率进一步的提高.如 Guo 研究组<sup>[28,50]</sup>报道了一种 Ga 掺杂的 LLZO 陶瓷电解质 (Ga-LLZO),具有  $1.46 \times 10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup>的超高室温离子电导率. 该团 队将其制备成三维骨架,与 PEO 复合,得到的复 合电解质室温离子电导率为  $1.2 \times 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup>,相 比于纯 PEO,其电导率提高了 120 倍.

如图 3(c) 所示, 三维骨架对聚合物基体电导率的大幅提高归因于锂离子可通过连续的无机快离子通道快速传输. Palmer 等<sup>[51]</sup> 通过实验发现, 三维陶瓷骨架与其参与制备的复合电解质具有相近的活化能及电导率, 证明了连续的无机陶瓷相是 基体电导率提高的主要原因. 此外, Zekoll 等<sup>[52]</sup> 以 不导锂的环氧树脂作为聚合物基体, 以 Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ge<sub>1.6</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LAGP) 为原料制备三维骨架, 得到的复合 电解质具有高的室温离子电导率 (1.6 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>), 与 LAGP 无机电解质 (2.8 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>) 相当, 也 证明了连续的无机相是锂离子的快速传输通道, 是 复合电解质电导率得到大幅提高的原因.

三维骨架大幅提高电导率的同时,会显著提高 复合电解质的锂离子迁移数.常用的添加双三氟甲 基磺酰亚胺锂 (lithium bis-trifluoromethanesulfonimide, LiTFSI) 的 PEO 聚合物电解质的锂离子 迁移数通常小于 0.21, Cai 等<sup>[53]</sup>制备 Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub> Al<sub>0.2</sub>O<sub>12</sub> 三维骨架与 PEO/LiTFSI 复合,得到的复 合电解质具有 0.53 的高锂离子迁移数. Xie 等<sup>[54]</sup> 也将 PEO/LiTFSI 与 Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub> 三维骨 架复合,同样得到了具有 0.52 锂离子迁移数的复 合电解质.复合电解质离子迁移数提高的原因:一 方面,无机陶瓷电解质的离子迁移数接近 1,三维 骨架在复合电解质中较大的占比是离子迁移数提 高的关键;另一方面,无机三维骨架和有机聚合物 基体的分子间相互作用可以促进局部弛豫和链段 运动,抑制锂盐中阴离子的迁移,从而促进锂离子



图 4 不同固态电解质离子电导率及提升因子的比较[23-27,42,48-50].提升因子:复合电解质电导率与聚合物电导率之比

Fig. 4. Ionic conductivity and the promotion factor comparison of different solid electrolytes<sup>[23-27,42,48-50]</sup>. The promotion factor is defined as the ratio of the conductivity of composite to the conductivity of polymer.

迁移. 较低的离子迁移数会形成严重的锂离子浓度 梯度, 从而产生较大的过电位, 容易引起锂枝晶的 生长, 较高的离子迁移数可以抑制浓度梯度的产生 和锂枝晶的生长, 从而提高复合电解质与锂金属的 相容性. 较高的电导率和较大的离子迁移数, 使得 离子能够在正负极之间进行快速的迁移, 从而保证 了全固态电池具有良好的循环和倍率性能.

#### 2.2 增强复合电解质的热稳定性

聚合物电解质热稳定性较差,而无机电解质具 有优异的热稳定性.具有三维连续结构的复合电解 质,由于无机陶瓷相占比较大,因而继承了无机陶 瓷材料良好的热稳定性. Bae 等<sup>[48]</sup> 成功制备出以 三维 Li<sub>6 28</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0 24</sub>O<sub>12</sub> 为骨架, 以 PEO 为基体 的复合电解质. 其中, Li<sub>6 28</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0 24</sub>O<sub>12</sub> 在复合 电解质中质量占比高达 62 wt.%. 在 400 ℃ 加热 2h后,如图 5(a) 所示,三维复合电解质仍具有完 整的结构, 仅在表面发生轻微变色. 相较之下, 以 零维 Li<sub>6 28</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0 24</sub>O<sub>12</sub> 粉体为无机填料制备的 复合电解质,其中无机相仅占比10 wt.%,热处理 后发生了严重的分解. 热重分析显示纯 PEO 聚合 物电解质的质量在 350—400 ℃ 之间发生急剧下 降,最终残余量仅为1.9 wt.%.相比之下,具有三 维骨架的复合电解质在热处理后保留了 62 wt.% 的无机陶瓷相,因而保持了复合电解质的完整性. Nan 研究组<sup>[55]</sup>同样在 PEO/LiTFSI 固态聚合物 电解质中引入 LLTO 三维骨架. 在 150 ℃ 加热 2h后,如图 5(b)所示,具有三维骨架的复合电解 质热处理后表面保持平整,体积基本没有变化.然 而,不添加无机填料的聚合物电解质经过热处理发 生严重收缩.

此外,无机电解质不燃烧的特性,使得三维复 合电解质具有良好的阻燃性能. Fu 等<sup>[38]</sup> 通过静电 纺丝成功制备了以三维 Li<sub>64</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>02</sub>O<sub>12</sub> 为骨 架,以 PEO 为基体的复合电解质. 对比了该三维 复合电解质与填充零维颗粒的 PEO 复合电解质的 阻燃性能. 如图 6(a) 所示, 含有零维颗粒的复合电 解质膜遇火迅速燃烧分解,而具有三维骨架的复合 电解质明火加热后仍能够保持完整的结构. Jiang 等<sup>[43]</sup> 报道了一种高阻燃性复合电解质, 在 Li<sub>6.75</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.75</sub>Ta<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub> 粉料中添加聚四氟乙烯制 成自支撑的三维骨架,与丁二腈基聚合物电解质形 成复合电解质 (聚四氟乙烯: Li<sub>6.75</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.75</sub>Ta<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub>: 丁二腈 = 5:100:16), 其中无机相具有 80.4 wt% 的高质量占比.图 6(b)对比了该复合电解质和商 用隔膜的阻燃性能.如图 6(b) 所示, 商用隔膜在靠 近火源时完全分解,相比之下,复合电解质膜在明 火加热5s后几乎没有发生变化,有力证明了其优 异的阻燃性能...

本部分对三维骨架对复合电解质的增强功能 进行了详细阐述.在聚合物基体中引入三维骨架, 可以制备出具有高电导率、良好热稳定性的有机--无机复合电解质.与零维及一维无机填料相比,三 维骨架可以在复合电解质中形成连续的无机相,连 续的无机相是保证锂离子快速迁移的关键.因此, 具有三维骨架的复合电解质能够将聚合物基体的 电导率提高 40 倍以上.同时,三维骨架固有的不 可燃性,使得复合电解质具有良好的耐高温性能, 甚至在明火环境下能够维持结构完整.综上,三维 骨架对复合电解质电化学性能及热稳定性的提高 有显著功效.



图 5 (a) 以零维颗粒和三维骨架为无机填料的复合电解质在 400 ℃下加热 2 h 前后对比图<sup>[48]</sup>; (b) 150 ℃ 加热 3 h 对具有三维 骨架的复合电解质 (上) 和纯聚合物电解质 (下) 进行加热测试<sup>[55]</sup>

Fig. 5. (a) Photographs of composite electrolytes with 0 dimensional particles and three dimensional framework before and after heating at 400 °C for 2 h<sup>[48]</sup>; (b) heating experiments operated at 150 °C for 3 h on the three dimensional composite electrolyte (top) and pure polymer electrolyte (bottom)<sup>[55]</sup>.



图 6 (a) 以零维颗粒和三维骨架为无机填料的复合电解质进行燃烧测试<sup>[38]</sup>; (b) 对商用隔膜和具有三维骨架的复合电解质进行燃烧测试<sup>[43]</sup>

Fig. 6. (a) Flammability test of composite electrolytes with 0-dimensional particles and three-dimensional framework<sup>[38]</sup>; (b) flammability test of commercial separator and composite electrolyte with three-dimensional framework<sup>[43]</sup>.

# 3 三维骨架的制备方法

三维骨架是具有大孔隙率的立体网络结构,其 独特的形貌需要特殊的方法进行制备.理想的制备 方法应具有操作简便、原料成本低、可大批量制 备、可调控三维骨架形貌和环境友好等特点.目前 较为成熟的方法包括模板法、静电纺丝法和溶胶-凝胶法等,本部分将对不同制备方法的过程和特点 进行介绍并总结.

#### 3.1 模板法

模板法是制备三维无机电解质骨架的一种相 对普遍的方法.模板法首先要寻找一种合适的模 板,模板应具有成本低、易获得、环境友好的特点 及优良的吸液性能,同时可以在无机电解质成相烧 结温度下完全分解,不残余杂质.将模板浸渍到含 有无机填料的前驱体溶液中,待浸渍饱和后进行高 温烧结,模板在高温下分解消失,三维骨架被保留, 三维骨架高温下烧结成型,具有与模板微观形貌相 似的三维连续多孔结构.

Xie 等<sup>[49]</sup>利用细菌纤维素作为模板制备了 LLZO 三维骨架,如图 7(a) 所示,细菌纤维素是一 种具有高度网状结构的纳米膜,并具有显著的吸液 能力.利用其吸液能力,将其放入 LLZO 前驱体溶 液中,经过浸渍、干燥、烧结后,细菌纤维素被除 去, LLZO 连续骨架被保留. 制备的 LLZO 三维骨 架具有连续多孔的微观结构,与 PEO 聚合物形成 的复合电解质具有良好的柔韧性,同时具有1.12× 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> 的高电导率以及高达 6 V 的电化学窗 口.复合电解质的厚度约为 70—100 µm,相比通常 的固态无机致密电解质 (200-400 µm), 减少了无 机电解质的质量,从而提高全电池的能量密度. Cai 等<sup>[53]</sup> 选择海绵作为模板,海绵具有疏松多孔 的性质,如图 7(b) 所示,扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 显示出模板具有 高孔隙率,同时海绵具有较强的吸液能力,将海绵 浸渍到充分搅拌的 Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>12</sub> 前驱体溶液 中至饱和,在800 ℃下烧结2h,海绵分解消失, Li<sub>64</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>02</sub>O<sub>12</sub>前驱体经过烧结形成三维骨架, SEM 照片显示无机电解质骨架保持了类似海绵体 模板孔隙的多边形形貌. 采用该复合电解质的 LiFePO<sub>4</sub>-Li全固态电池,在室温下 0.2 C下放电 比容量为 165.9 mAh·g<sup>-1</sup>, 100 次循环后容量保持 率高达 80%(图 7(c)). 低成本的聚氨酯泡沫也是作 为模板的典型材料, Li 等<sup>[28]</sup> 在异丙醇中加入 Ga 掺杂的 LLZO 粉料形成前驱体悬浊液, 然后将聚



图 7 模板法制备三维骨架 (a) 以细菌纤维素为模板制备三维骨架的合成过程示意图<sup>[49]</sup>; (b) 以海绵作为模板制备三维骨架的 合成过程示意图<sup>[53]</sup>; (c) 采用 Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>12</sub>/PEO 的 LiFePO<sub>4</sub>-Li 全固态电池在 0.2 C 下的循环性能<sup>[53]</sup>

Fig. 7. Template method to prepare three-dimensional skeleton: (a) Schematic demonstrating of the procedure to prepare three-dimensional skeleton with bacteria cellulose as a template<sup>[49]</sup>; (b) schematic illustration for the synthesis of three-dimensional skeleton with sponge as a template<sup>[53]</sup>; (c) cycle performance of LiFePO<sub>4</sub>|Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>12</sub>/PEO|Li battery at 0.2 C<sup>[53]</sup>.

氨酯泡沫放入前驱体中, 经过反复的超声–离心过 程得到充满 Ga-LLZO 的模板, 在空气氛围中 1000 ℃ 煅烧 6 h, 除去模板得到 Ga-LLZO 骨架. 三维骨架 孔径约 20  $\mu$ m, 加入聚合物基体形成复合电解质, 组成的 LiFePO<sub>4</sub>-Li 全固态电池, 0.5 C(60 ℃) 下 放电比容量为 138 mAh·g<sup>-1</sup>, 50 次循环后容量保持 率高达 92.4%, 库伦效率近 100%.

#### 3.2 静电纺丝法

静电纺丝法也是制备三维骨架的常用方法.该 方法是将无机陶瓷电解质混合在纺织液中进行静 电纺丝,得到含有陶瓷填料的纳米线,高温煅烧后 纺织液消失,即可得到连续的无机三维骨架. Hu研究组<sup>[38]</sup>在聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 纺织液中加入 LLZO 粉料制备纳米 纤维 (图 8(a)),随后将含有 LLZO 的纳米纤维在 800 ℃ 下煅烧 2 h. 煅烧后 PVP 消失,形成三维 LLZO 陶瓷骨架 (图 8(b)). 煅烧前后的 SEM 图显 示 (图 8(c) 和图 8(d)), 煅烧前的纳米纤维表面光 滑且相互接触,但是没有形成连续的网状结构,通 过高温烧结,分支烧结为一体,形成三维连续骨架. Nan 研究组<sup>[55]</sup> 同样利用静电纺丝法,将含有无机 填料的纺织液制备成纳米纤维网络,为得到均匀的 纳米纤维,必须严格控制好纺织液的锂盐浓度、黏


图 8 (a) 静电纺丝陶瓷-聚乙烯吡咯烷酮纳米纤维的装置示意图<sup>[38]</sup>; (b) 静电纺丝法制备纤维增强的聚合物电解质示意图<sup>[38]</sup>; (c) 纺织纳米纤维网络的扫描电子显微镜图像<sup>[38]</sup>; (d) 三维骨架网络的扫描电子显微镜图像<sup>[38]</sup>; (e) 溶液喷涂法制备复合电解质膜示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 8. (a) Schematic setup of electrospinning garnet-PVP nanofibers<sup>[38]</sup>; (b) schematic procedure to fabricate the FRPC lithiumion –conducting membrane<sup>[38]</sup>; (c) SEM images of the as-spun nanofiber network<sup>[38]</sup>; (d) SEM image of the garnet nanofiber network<sup>[38]</sup>; (e) schematic illustration of the fabrication procedure of the composite electrolyte film prepared by solution spraying method<sup>[51]</sup>.

度、消泡时间和滚筒转速等参数, 3.5 h 后得到 20 μm 厚的纳米纤维网络, 然后在 330 ℃ 下热处理除去 有机粘结剂 PVP, 最后在高温 850 ℃ 下烧结成相, 得到 LLTO 三维骨架. 添加 PEO 聚合物基体后, 得到具有三维骨架的高柔性复合电解质. 对该复合 电解质在室温下 (25 ℃) 进行对锂的恒电流极化测 试, 在 0.1 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下, Li|复合电解质 [Li 对称电池可以稳定循环 800 h.

#### 3.3 溶液喷涂法

溶液喷涂法是将无机陶瓷电解质混合在喷涂 液中,使用自动喷涂机进行喷涂,经过多次喷涂/ 干燥过程, 无机陶瓷颗粒堆积成膜, 高温煅烧后即 可得到连续的无机三维骨架. Palmer 等<sup>[51]</sup>利用自 动喷涂机制备了 LATP 三维骨架, 如图 8(e)所示, 将含有 LATP 的悬浮溶液喷涂在加热的氧化铝基 板上 (110 ℃), 静置 1 min 使溶剂挥发, 在基板上 形成很薄的一层陶瓷无机颗粒, 经过反复的喷涂/ 干燥过程, 直至厚度约为 20 µm, 在 1000 ℃ 下烧 结 3 h 陶瓷颗粒经过高温烧结紧密接触, 形成 LATP 三维骨架, 与 PEO 聚合物形成约 25 µm 厚的复合 电解质薄膜. 复合电解质中无机相占比 61 vol.%, 在 20 ℃ 下离子电导率为 1.12 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>.

#### 3.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法利用水凝胶特有的交联网络结构 即可制备三维骨架. 该方法将无机填料与添加剂形 成纳米水凝胶,由于水凝胶可以在一定的条件下维 持形状和体积,经过高温处理,无机填料烧结为一 体,即可形成三维连续结构.Yu研究组<sup>[42]</sup>使用 LLTO 前驱体、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)、 交联剂戊二醛、引发剂 HCl 形成水凝胶. 如图 9(a) 所示,添加剂降低前驱体的流动性、提高材料粘度, 无机电解质在水凝胶中能够形成连通网络.水凝胶 维持三维连续结构,经过800 ℃烧结3h,添加剂 受热分解, LLTO 三维骨架烧结成型. 浇铸 PEO/ LiTFSI 形成的复合电解质具有 8.8 × 10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup> 的高室温离子电导率.同年,该研究组使用同样 的方法制备了 Li<sub>6.28</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Al<sub>0.24</sub>O<sub>12</sub> 三维骨架, 与 PEO/LiTFSI 形成柔性复合电解质,其中无机相质 量占比高达 62 wt.%, 具有较高的室温离子电导率  $(8.5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}).$ 

#### 3.5 流延成型法

流延成型法<sup>[56-58]</sup> 通过在无机电解质前驱体溶 液中添加造孔剂, 刮膜后高温处理, 造孔剂高温下 分解, 形成三维多孔骨架. Hitz 等<sup>[56]</sup> 将陶瓷电解 质粉料 Li<sub>6.75</sub>La<sub>2.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>Zr<sub>1.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 添加至溶剂 (异丙醇、甲苯)中, 同时添加分散剂 (鱼肝油)、塑 化剂邻苯二甲酸丁基酯苄基酯、粘结剂聚乙烯醇缩 丁醛、造孔剂聚甲基丙烯酸甲酯. 充分搅拌后真空 脱气, 在基体 (聚酯薄膜)上浇铸刮膜, 最后经过高 温处理制得具有多孔结构的三维骨架.

#### 3.6 3D 打印法

3D 打印法相较于模板法、静电纺丝法、溶胶-凝胶法等制备方法,可精准调控框架构型、孔径大小、孔壁厚度等参数.通过 3D 打印技术,将高温分解材料打印成具有特定形貌的模板,然后将无机填料填充到模板孔隙中,高温烧结后模板分解,三维骨架保留.如图 9(b)所示,Zekoll等<sup>[52]</sup>使用三维



图 9 (a) 溶胶-凝胶法制备复合电解质的示意图<sup>[42]</sup>; (b) 3D 打印法制备复合电解质的示意图及各阶段相应的 SEM 图像<sup>[52]</sup> Fig. 9. (a) Schematic representation of the synthesis of composite electrolytes generated by sol-gel method<sup>[42]</sup>; (b) schematic of the templating procedure used for the synthesis of structured composite electrolyte, generated by 3D printing. Corresponding SEM images of each synthesis stage are included below each schematic<sup>[52]</sup>.

立体印刷聚合物为材料, 计算设计立方型、金刚石 型等不同构型的模型, 使用 3D 打印技术制得与模 型相同的模板, 通过 3D 打印技术得到的模板平均 孔径为 67 µm, 远大于烧结后的 LAGP 颗粒直径 (小于 5 µm). 将 LAGP 粉料分散在甲醇溶剂中, 经过反复的离心和超声处理后填入模板孔隙中. 最 后在空气中 900 ℃ 烧结 5 h, 模板分解的同时 LAGP 烧结成相, 得到具有不同构型不同孔隙率的三维 LAGP 骨架.

不同的制备方法都具有其各自的优势.如表1 所列,模板法制备三维骨架工艺简单、成本低、可 大批量制备. 但是, 该方法难以对三维骨架形貌进 行调控,模板的形貌特征决定了三维骨架的微观结 构,因此,寻找合适的牺牲模板是该方法制备三维 骨架的关键.静电纺丝法可以对无机相锂离子传输 通道的直径及三维骨架的致密度进行调控,但是调 控精度较低,相比之下,3D打印法具有精准调控 框架构型、孔径大小、孔壁厚度等参数的能力,但 对设备等硬件条件要求较高. 溶液喷涂法可以控制 三维骨架的厚度,可以制备出较薄的三维骨架,但 是操作过程繁琐, 需要重复的喷涂/干燥过程. 而 溶胶-凝胶法具有操作工艺简便的特点,无机填料 与添加剂形成纳米水凝胶后仅经过高温处理,即可 制得三维骨架,但是该方法难以形成均匀分布的孔 隙结构.对于具有三维多孔结构的柔性固态电解质 薄膜而言, 流延成型法是合适的制备方法, 但制备 的复合电解质薄膜要应用到全电池中还存在挑战. 不同的制备方法都具有各自的优缺点,可根据制备 需求选择合适的制备方法.

尽管不同制备方法的工艺流程存在差异,但是 都需要经过高温处理过程才能得到三维骨架.无机 陶瓷电解质原料在高温下成相并形成完整的三维 骨架,骨架通过高温烧结具有良好的机械性能,需 要注意的是,烧结温度影响陶瓷电解质的晶相,影 响电导率的大小,比如 LLZO 电解质在不同的烧 结温度下会生成四方相和立方相,立方相 LLZO 的电导率比四方相 LLZO 电导率高两个数量级<sup>[49]</sup>, 所以高温处理过程也是保证高电导率的重要步骤. 不同的制备方法对三维骨架孔隙的调控方式不同, 孔隙大小对复合电解质的性能影响较大.孔隙较 小,三维骨架机械性能优异,但聚合物基体浇铸困 难,电解质趋于致密;孔隙较大,聚合物基体容易 浇铸,但是三维骨架难以形成连续网络,机械性能 较差,复合电解质电导率提升效果较差.因此,调 控孔隙大小对电解质性能产生最优影响,也是制备 三维骨架的重要目标.

# 4 三维骨架增强的复合电解质优化

近年来, 刚柔并济的有机-无机复合电解质在 全固态锂电池中得到了越来越广泛地研究和应用, 其中三维骨架作为无机填料可在复合电解质中形 成锂离子的快速传输路径, 大幅度提高复合电解质 的电导率. 同时, 不可燃的无机相极大地增强了复 合电解质的热稳定性. 虽然三维复合电解质具有优 异的综合性能, 但是, 要将三维复合电解质成功应 用于可商业化的全固态电池, 还存在很大的挑战. 为此, 本部分将从全固态电池制备与应用的角度出 发, 提出三维复合电解质的优化发展方向.

#### 4.1 三维骨架尺寸优化

目前具有三维骨架的固态复合电解质厚度通 常为 100—300 µm<sup>[38,48,53,59]</sup>,相比单一无机固态电 解质 (200—400 µm)厚度有所降低<sup>[49,60]</sup>,但是明显 大于单一聚合物电解质 (30—100 µm)<sup>[20,61-64]</sup>及液 态电池中常用的隔膜 (20—40 µm).虽然三维复合 电解质电导率较高,但厚度增加必然导致其电导降 低,从而增大电池的欧姆阻抗.降低三维骨架的厚

表 1	不同方法制备三维骨架的优缺占	ŝ
11.1		~

Table 1.	Advantages and disadvantages of three-dimensional framework prepared by different methods.			
 常用制备方法	优点	缺点	文献	
模板法	工艺简单、成本低、可大批量制备	微观形貌受限于模板	[28, 49, 53]	
静电纺丝法	可调控三维骨架的微观形貌	调控精度低、操作过程复杂	[38, 55]	
溶液喷涂法	可调控三维骨架的厚度、无机相占比较大	工艺繁琐、机械性能差	[51]	
溶胶-凝胶法	工艺简便、三维骨架孔隙率大	微观形貌难以调控	[42]	
流延成型法	可制备薄的三维骨架、可调控厚度	所需粘结剂浓度高	[56-58]	
3D打印法	可较精准地调控三维骨架微观形貌	成本高、制备过程繁琐	[52]	

度是使复合电解质变薄,从而减小电池欧姆阻抗的 关键.同时,电池的能量密度与其质量密切相关, 无机陶瓷电解质与有机聚合物电解质相比,材料密 度较大,在电池中有较高的质量占比.因此,减小 三维骨架的厚度可以减小复合电解质的质量,提高 全固态电池的能量密度.

然而, 连续的多孔结构使得三维骨架机械性能 严重下降, 难以获得大尺寸的骨架. 因此, 制备薄 且完整的三维骨架是制备实用全固态电池的第一 步, 也是三维复合电解质的优化方向之一. 在目前 常用的制备方法中, 流延法是制备薄而机械性能优 异的三维骨架的有效方法. 流延成型法<sup>[56-58]</sup> 是将 具有无机填料的前驱体溶液进行刮膜, 可通过改变 刮刀高度来调控三维骨架的厚度, 此外, 通过热压 技术, 增加热压压力, 有望实现多层薄膜的叠加, 在制备薄的三维骨架的基础上增强其机械性能.

#### 4.2 原位聚合

将三维骨架与聚合物复合,目前常使用的方法 是将三维骨架浸泡至聚合物基体中,或者多次地将 聚合物基体滴加至三维骨架上.利用毛细作用,将 聚合物基体灌入三维骨架的孔隙中,直至基体将三 维骨架完全包覆.然而,该类方法难以确保聚合物 能够充满三维骨架内部孔隙.此外,通过多次浸润 干燥的方式将聚合物灌入三维骨架,操作过程繁琐 且会影响复合电解质的表面平整度.不致密的复合 电解质具有较大的欧姆阻抗,而不平整的表面不能 与电极形成良好的接触,产生较大的界面阻抗,从 而影响电池的性能.此外,固态电解质在"常温"下 通常表现出较高的离子电导率,但是其组装成的全 电池却无法在相同温度下稳定工作,其根本原因是 固态电解质与电极的固固界面具有较大的界面电 阻,从而阻碍了离子的传输,最终影响全电池的电 化学性能.因此,一种能够形成致密复合电解质且 能够形成一体化电极/电解质界面的策略对制备高 性能全固态电池至关重要.

原位聚合为此提供了一个开创性思路. 将聚合物前驱体溶液 (单体)填充到三维骨架中,提供聚合环境或添加引发剂,使单体溶液能够直接在孔隙中发生原位聚合,聚合后形成的固态聚合物电解质将三维骨架紧密包覆,形成致密的有机-无机复合电解质. 同时,因为液态前驱体具有较好的流动性及浸润性,能够与电极形成紧密的界面接触,原位聚合后的固态电解质保留了液态时的特征,与电极形成了一体化固固界面. Ju 等<sup>[44]</sup>证明了原位聚合改善固固界面的极大优势,如图 10(a)所示,含有



图 10 (a) LFMP |PVCA-LSnPS|Li和 LFMP|LSnPS|Li电池扫描电子显微镜截面图<sup>[44]</sup>; (b) LFMP |PVCA-LSnPS|Li和 LFMP|LSnPS|Li电池恒电流充放电曲线<sup>[44]</sup>

Fig. 10. (a) The SEM cross-sectional view of LFMP |PVCA-LSnPS|Li cell and LFMP|LSnPS|Li cell<sup>[44]</sup>; (b) galvanostatic charge-discharge curves of LFMP|PVCA-LSnPS|Li cell and LFMP|LSnPS|Li cell<sup>[44]</sup>.

无机电解质 Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 粉料的聚碳酸亚乙烯酯 (poly(vinyl carbonate), PVCA) 聚合物液相单体, 通过原位聚合与电极形成了紧密的一体化界面. 相 比之下,通过冷压法制备的电池其电解质与电极之 间具有极差的界面接触,存在较大的间隙. 因此, 如图 10(b) 所示,通过原位聚合的方式制备的 LiFe<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.8</sub>PO<sub>4</sub>(LFMP)|PVCA-LSnPS|Li 全电池,即使 在室温1C倍率下仍具有 89 mAh·g<sup>-1</sup>的放电比容 量. 而通过冷压法制备的电池几乎无法正常工作. 因此,原位聚合是制备高性能全固态电池的有效 策略.

# 5 总结与展望

随着人们对电池能量密度和安全性不断提高 的要求,对可持续能源储存和应用技术的不断追 求,全固态电池代替传统的储能体系是必然道路. 刚柔并济的有机-无机复合电解质兼具高室温离子 电导率及良好的机械性能,在固态电池中的应用备 受关注. 然而通过在聚合物基体中添加零维或一维 无机填料难以对复合电解质的性能大幅地提高. 三 维骨架具有高比表面积、高孔隙率的结构优势,同 时具有良好的机械性能和热稳定性,在有机-无机 复合电解质中具有巨大的应用前景.近年来,较多 的研究工作已经证明了三维骨架在提高复合电解 质性能方面具有显著功效,作为无机填料,可以在 复合电解质中形成连续的无机相,从而提供了锂离 子的快速传输通道,极大地提高了复合电解质的离 子电导率.此外,三维骨架的不可燃性质极大地提 高了复合电解质的热稳定性.要实现三维骨架在全 固态电池中的应用,必然要开发一种成本低廉、操 作简便、参数可控、可批量生产的制备方法,本文 对常用的制备方法进行归纳对比,为开发更具有应 用价值的制备方法提供基础. 虽然目前三维骨架在 有机-无机复合电解质中的应用实现了对性能的提 高,但是仍存在可优化的方向,降低三维骨架的尺 寸及聚合物基体原位聚合,都为进一步实现高能量 密度的全固态电池提供有效的改进策略.本综述总 结了近年来三维骨架在有机-无机复合电解质中的 研究工作,以期望推动固态复合电解质的进一步发 展,实现更高能量密度、更大功率、更安全的全固 态电池. 在未来, 需要进一步探究锂离子在三维有 机-无机复合电解中的输运机制,开发可商业化的

制备工艺,探索具有更优性能的复合电解质体系, 实现全固态电池的商业化.

#### 参考文献

- [1] Goodenough J B, Park K S 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 1167
- [2] Ellingsen L A W, Hung C R, Majeau Bettez G, Singh B, Chen Z, Whittingham M S, Strømman A H 2016 Nat. Nanotechnol. 11 1039
- [3] Manthiram A, Yu X W, Wang S F 2017 Nat. Rev. Mater. 2 16103
- [4] 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
- [5] Sun C W, Liu J, Gong Y D, Wilkinson D P, Zhang J J 2017 Nano Energy 33 363
- [6] Wu X H, Pan K C, Jia M M, Ren Y F, He H Y, Zhang L, Zhang S J 2019 Green Energy Environ. 4 360
- [7] Yue L P, Ma J, Zhang J J, Zhao J W, Dong S M, Liu Z H, Cui G L, Chen L Q 2016 Energy Storage Mater. 5 139
- [8] Zeng X X, Yin Y X, Li N W, Du W C, Guo Y G, Wan L J 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 15825
- [9] Zhu P, Yan C Y, Dirican M, Zhu J D, Zang J, Selvan R K, Chung C C, Jia H, Li Y, Kiyak Y, Wu N Q, Zhang X W 2018 J. Mater. Chem. A 6 4279
- [10] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B 1998 Nature 394 456
- [11] Wu J F, Guo X 2017 Solid State Ionics 310 38
- [12] Wu J F, Pang W K, Peterson V K, Wei L, Guo X 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 12461
- [13] Yang L Y, Wang Z J, Feng Y C, Tan R, Zuo Y X, Gao R G, Zhao Y, Han L, Wang Z Q, Pan F 2017 Adv. Energy Mater. 7 1701437
- [14] Xuefu S, Nemori H, Mitsuoka S, Xu P, Matsui M, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N 2016 Front. Energy Res. 4 1
- [15] Dietrich C, Weber D A, Sedlmaier S J, Indris S, Culver S P, Walter D, Janek J, Zeier W G 2017 J. Mater. Chem. A 5 18111
- [16] Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Tsuchida Y, Hama S, Kawamoto K 2013 J. Power Sources 233 231
- [17] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 Nat. Mater. 10 682
- [18] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 Nat. Energy 1 16030
- [19] Li Y T, Xu B Y, Xu H H, Duan H N, Lü X J, Xin S, Zhou W D, Xue L G, Fu G T, Manthiram A, Goodenough J B 2017 Angew. Chem., Int. Ed. 56 753
- [20] Zhou W D, Wang S F, Li Y T, Xin S, Manthiram A, Goodenough J B 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 9385
- [21] Zhang J J, Zhao J H, Yue L P, Wang Q F, Chai J C, Liu Z H, Zhou X H, Li H, Guo Y G, Cui G L, Chen L Q 2015 Adv. Energy Mater. 5 1501082
- [22] Yu X R, Wang L L, Ma J, Sun X W, Zhou X H, Cui G L 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903939
- [23] Liu W, Lee S W, Lin D C, Shi F F, Wang S, Sendek A D, Cui Y 2017 Nat. Energy 2 17035
- [24] Gong Y, Fu K, Xu S, Dai J, Hamann T R, Zhang L, Hitz G T, Fu Z, Ma Z, McOwen D W, Han X, Hu L B, Wachsman E

D 2018 Mater. Today **21** 594

- [25] Zhai H W, Xu P Y, Ning M Q, Cheng Q, Mandal J, Yang Y 2017 Nano Lett. 17 3182
- [26] Ban X Y, Zhang W Q, Chen N, Sun C W 2018 J. Phys. Chem. C 122 9852
- [27] Li D, Chen L, Wang T S, Fan L Z 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 7069
- [28] Li Z, Sha W X, Guo X 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 26920
- [29] Kotobuki M, Suzuki Y, Munakata H, Kanamura K, Sato Y, Yamamoto K, Yoshida T 2010 J. Electrochem. Soc. 157 A493
- [30] Gowda S R, Reddy A L M, Shaijumon M M, Zhan X B, Ci L J, Ajayan P M 2011 Nano Lett. 11 101
- [31] Xie X, Hu L B, Pasta M, Wells G F, Kong D, Criddle C S, Cui Y 2011 Nano Lett. 11 291
- [32] Jia H P, Gao P F, Yang J, Wang J L, Nuli Y, Yang Z 2011 Adv. Energy Mater. 1 1036
- [33] Bonnet Mercier N, Wong R A, Thomas M L, Dutta A, Yamanaka K, Yogi C, Ohta T, Byon H R 2014 Sci. Rep. 4 7127
- [34] Chen K, Shen Y, Zhang Y B, Lin Y H, Nan C W 2014 J. Power Sources 249 306
- [35] Xu J T, Chou S L, Zhou C F, Gu Q F, Liu H K, Dou S X 2014 J. Power Sources 246 124
- [36] Zhu X B, Zhao T S, Wei Z H, Tan P, An L 2015 Energy Environ. Sci. 8 3745
- [37] Zhu X B, Zhao T S, Wei Z H, Tan P, Zhao G 2015 Energy Environ. Sci. 8 2782
- [38] Fu K, Gong Y H, Dai J Q, Gong A, Han X G, Yao Y G, Wang C W, Wang Y B, Chen Y N, Yan C Y, Li Y J, Wachsman E D, Hu L B 2016 Proc. Natl. Acad. Sci. 113 7094
- [39] Fu K, Gong Y H, Hitz G T, McOwen D W, Li Y J, Xu S M, Wen Y, Zhang L, Wang C W, Pastel G, Dai J Q, Liu B Y, Xie H, Yao Y G, Wachsman E D, Hu L B 2017 Energy Environ. Sci. 10 1568
- [40] Jiang Z Y, Xia C R, Chen F L 2010 Electrochim. Acta 55 3595
- [41] Cui G L 2020 Matter 2 805
- [42] Bae J, Li Y T, Zhang J, Zhou X Y, Zhao F, Shi Y, Goodenough J B, Yu G H 2018 Angew. Chem., Int. Ed. 57 2096
- [43] Jiang T L, He P G, Wang G X, Shen Y, Nan C W, Fan L Z 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903376
- [44] Ju J W, Wang Y T, Chen B B, Ma J, Dong S M, Chai J C, Qu H T, Cui L F, Wu X X, Cui G L 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 13588
- [45] Liu W, Liu N, Sun J, Hsu P C, Li Y Z, Lee H W, Cui Y 2015 Nano Lett. 15 2740
- [46] Wieczorek W, Such K, Wyciślik H, Płocharski J 1989 Solid

State Ionics 36 255

- [47] Wieczorek W, Florjanczyk Z, Stevens J R 1995 Electrochim. Acta 40 2251
- [48] Bae J, Li Y T, Zhao F, Zhou X Y, Ding Y, Yu G H 2018 Energy Storage Mater. 15 46
- [49] Xie H, Yang C P, Fu K, Yao Y G, Jiang F, Hitz E, Liu B Y, Wang S, Hu L L 2018 Adv. Energy Mater. 8 1703474
- [50] Wu J F, Chen E Y, Yu Y, Liu L, Wu Y, Pang W K, Peterson V K, Guo X 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 1542
- [51] Palmer M J, Kalnaus S, Dixit M B, Westover A S, Hatzell K B, Dudney N J, Chen X C 2020 Energy Storage Mater. 26 242
- [52] Zekoll S, Marriner Edwards C, Hekselman A K O, Kasemchainan J, Kuss C, Armstrong D E J, Cai D, Wallace R J, Richter F H, Thijssen J H J, Bruce P G 2018 *Energy Environ. Sci.* 11 185
- [53] Cai D, Wang D H, Chen Y J, Zhang S Z, Wang X L, Xia X H, Tu J P 2020 Chem. Eng. J. 394 124993
- [54] Xie Z H, Wu Z J, An X W, Yue X Y, Xiaokaiti P, Yoshida A, Abudula A, Guan G Q 2020 J. Membr. Sci. 596 117739
- [55] Wang X Z, Zhang Y B, Zhang X, Liu T, Lin Y H, Li L L, Shen Y, Nan C W 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 24791
- [56] Hitz G T, McOwen D W, Zhang L, Ma Z, Fu Z, Wen Y, Gong Y, Dai J, Hamann T R, Hu L, Wachsman E D 2019 *Mater. Today* 22 50
- [57] Xu S M, McOwen D W, Zhang L, Hitz G T, Wang C W, Ma Z H, Chen C J, Luo W, Dai J Q, Kuang Y D, Hitz E M, Fu K, Gong Y H, Wachsman E D, Hu L 2018 Energy Storage Mater. 15 458
- [58] Liu B, Zhang L, Xu S, McOwen D W, Gong Y, Yang C, Pastel G R, Xie H, Fu K, Dai J, Chen C, Wachsman E D, Hu L 2018 Energy Storage Mater. 14 376
- [59] Yao P, Zhu B, Zhai H, Liao X, Zhu Y, Xu W, Cheng Q, Jayyosi C, Li Z, Zhu J, Myers K M, Chen X, Yang Y 2018 *Nano Lett.* 18 6113
- [60] Han X G, Gong Y H, Fu K, He X F, Hitz G T, Dai J Q, Pearse A, Liu B Y, Wang H, Rubloff G, Mo Y, Thangadurai V, Wachsman E D, Hu L B 2017 Nat. Mater. 16 572
- [61] Judez X, Eshetu G G, Li C, Rodriguez Martinez L M, Zhang H, Armand M 2018 Joule 2 2208
- [62] Wang C, Wang T, Wang L L, Hu Z L, Cui Z L, Li J D, Dong S M, Zhou X H, Cui G L 2019 Adv. Sci. 6 1901036
- [63] Huo H Y, Chen Y, Luo J, Yang X F, Guo X X, Sun X L 2019 Adv. Energy Mater. 9 1804004
- [64] Chen L, Li W X, Fan L Z, Nan C W, Zhang Q 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1901047

# SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Three-dimensional porous ceramic framework reinforcing composite electrolyte<sup>\*</sup>

Cui Long-Fei $^{1)2)}$  Ju Jiang-Wei $^{1)}$  Cui Guang-Lei $^{1)\dagger}$ 

 (Qingdao Industrial Energy Storage Research Institute, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

2) (Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 18 September 2020; revised manuscript received 28 October 2020)

#### Abstract

All solid-state lithium batteries demonstrate excellent characteristics of high safety and energy density, which make them very promising energy storage devices. Among various kinds of solid electrolytes, rigid-flexible coupling composite electrolyte combines the advantages of rigid solid inorganic ceramic electrolytes, i.e., excellent room temperature ionic conductivity, and of flexible solid polymer electrolytes, i.e., the flexibility, and thereby is considered to be one of the most ideal electrolyte candidates for all solid-state lithium batteries. Dispersing 0- or 1-dimensional inorganic fillers is a widespread method to fabricate rigid-flexible coupling composite, where the ionic conductivity of polymer can be improved by one order of magnitude mainly due to the decreased degree of crystallinity. However, aim to further increase the ionic conductivity by increasing the filler content cannot be accomplished because of the fillers' tendency to aggregation. what's more, the highly conductive inorganic fillers are separated by the polymer phase and thus cannot form fast and continuous Li<sup>+</sup> transportation channels. Accordingly, inorganic fillers which can provide percolated pathway for Li<sup>+</sup> transportation and avoid aggregating are highly desirable. To this end, different from adding 0- or 1dimensional inorganic fillers into polymer matrices, polymers can be cast into porous inorganic substrates, that is, 3-dimensional porous ceramic framework, to obtain organic-inorganic composite electrolyte, in which organic phase, inorganic phase, and organic/inorganic interfacial phase are all continuous for fast Li<sup>+</sup> transportation. And meanwhile, its self-supported structure prevents the agglomeration of inorganic particles. In recent years, the 3-dimensional porous ceramic framework has been more and more frequently used in rigid-flexible coupling composite electrolytes. To have a deep insight into the positive function of 3-dimensional porous ceramic framework, in this review, we firstly reveal the mechanism of the huge improvement in the ionic conductivity and thermostability of the composite electrolyte. Then, we summarize the frequently used preparation methods of the 3-dimensional porous ceramic framework reported recently. Finally, for the future perspective of rigidflexible coupling composite electrolyte development, we propose two feasible improvement strategies. This review can thereby provide great significance of designing solid electrolytes with comprehensive performance for all solid-state lithium batteries with high energy density and superior safety.

**Keywords:** three-dimensional porous ceramic skeleton, organic-inorganic composite electrolyte, all-solid-state lithium battery, in-situ polymerization

PACS: 82.45.Gj, 82.47.Aa, 88.80.F-, 88.80.ff

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201552

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51902325).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn





Institute of Physics, CAS

#### 金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征

曹文卓 李泉 王胜彬 李文俊 李泓

Mechanism, strategies, and characterizations of Li plating in solid state batteries Cao Wen-Zhuo Li Quan Wang Sheng-Bin Li Wen-Jun Li Hong 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228204 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201293 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201293 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

## Articles you may be interested in

玉米淀粉固态电解质质子\电子杂化突触晶体管

Corn starch solid electrolyte gated proton/electron hybrid synaptic transistor 物理学报. 2017, 66(16): 168501 https://doi.org/10.7498/aps.66.168501

# 专题: 固态电池中的物理问题

# 金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征\*

曹文卓1)2) 李泉1) 王胜彬3) 李文俊3) 李泓1)2)†

(中国科学院物理研究所,可再生能源重点实验室,北京 100190)
 2)(中国科学院大学,材料科学与光电技术学院,北京 100049)
 3)(北京卫蓝新能源科技有限公司,北京 102402)

(2020年8月8日收到; 2020年10月26日收到修改稿)

全固态金属锂电池的能量密度有望达到现有商业化锂离子电池的 2—5倍,且有可能从本质上解决现有 液态电解质锂离子电池的安全性问题.要想实现全固态金属锂电池这一颠覆性技术,克服金属锂/固态电解 质界面存在的副反应严重、界面接触差、锂枝晶生长等一系列挑战至关重要.本文探讨了金属锂在有机、无 机固态电解质中的沉积机理及其控制策略,以及金属锂负极的表征手段等,为固态锂电池的实用化研究提供 了建议.在固态电池中,电解质与负极之间固-固接触不良、缺陷、晶界、裂纹、孔隙、尖端附近较强的电场以 及固态电解质自身的电子电导都可导致金属锂沉积,进而演变成锂枝晶.针对这些诱因,可以通过提高固态 电解质的机械强度,增大并改善固态电解质和负极的界面接触,减少固态电解质内部及表面的缺陷、杂质和 孔隙,限制固态电解质内部的阴离子运动,诱导锂的均匀沉积,修复不均匀沉积形成的锂枝晶等方法均匀化 锂沉积.固态锂电池走向应用仍然存在诸多挑战,需要扎实的基础研究,有目标导向的设计思路和全面、系 统、创新的综合解决方案.

关键词:金属锂,沉积,固态电池,固态电解质 PACS: 82.47.Aa, 81.15.Pq, 82.45.Qr

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201293

# 1 引 言

锂离子电池自 Sony 公司 1991 年成功商业化 以来大规模应用于消费电子、医疗电子、电动汽 车、电动自行车、电动工具、无人机、规模储能、数 据中心和国家安全等领域.目前商业化锂离子电池 一般采用液态电解质,然而电芯级别负极析锂、固 态电解质界面层 (SEI) 持续生长、正极过渡金属溶 解、析氧、电解液氧化分解等化学、电化学以及热 的不稳定性使得液态电解质的使用存在固有的安 全隐患.固态电解质具有较高的热稳定性和化学稳 定性,有望从根本上解决锂电池的安全性问题.然 而通常固态电解质相对于液态电解质密度较高,采 用相同的正负极材料和相同体积的电解质时,固态 电池电芯的能量密度将显著低于液态电池<sup>[1]</sup>.为了 提升固态电池体系能量密度,我们通常采用以下措 施:1)降低固态电解质在电池体系中的占比,这 涉及到材料及电芯层面的固态电池设计和制造; 2)利用固态电解质化学稳定性高的特点,使用更 高比容量、更高电压的正负极材料体系.金属锂负 极由于其极高的理论比容量 (3860 mAh/g)和最 负的电极电势 (相对标准氢电极为-3.04 V)被认为 是锂电池发展史中的终极负极.相比其他负极材 料,例如石墨、硅、钠、镁、铝等,匹配相同的正极 材料时,由金属锂作负极构成的电池体系能量密度 最高<sup>[2,3]</sup>.经计算固态金属锂电池的能量密度是现 有锂离子电池能量密度 2—5 倍.

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0100100) 和北京市科技计划 (批准号: Z191100004719001) 资助的课题.

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: hli@iphy.ac.cn

相比液态电池,金属锂负极在固态电池中更有 实用化的潜力. 液态电池中金属锂负极与电解液严 重的副反应、循环过程中的巨大体积变化、锂枝 晶、死锂等问题给金属锂电池的安全性和循环性等 带来严峻挑战.固态电解质具有更高的机械强度、 部分固态电解质匹配金属锂负极较液态更加稳定, 从宏观尺度考虑有可能阻挡锂枝晶的穿透,抑制锂 与电解质的副反应. Monroe 和 Newman<sup>[4]</sup>提出, 聚合物固态电解质的剪切模量超过金属锂的两倍 即能阻挡枝晶的穿透. 但大量研究表明, 在诸多高 机械强度的聚合物固态电解质和无机固态电解质 中,锂枝晶仍然可能刺穿电解质造成短路,特别是 在较高的电流密度下.固态电解质中锂离子的输运 行为与液态电解质不同, 而现有的关于锂枝晶生长 的理论仍不足以阐明锂在固态电池中的沉积行为. 此外,金属锂在固态电解质体相和界面处不同空间 和时间尺度下的沉积行为也不同,需要从热力学、 动力学、材料应力、结构稳定性等角度有更系统更 深入的理解.

本文聚焦于有机、无机固态电解质中金属锂的 沉积机理讨论,以及在固态电解质中如何控制金属 锂的沉积,总结了固态电池中的锂沉积行为的表征 方法,最后简述了产业化中固态电池负极侧的设计 方法,为固态电池的发展提供了一定的指导.

# 2 不同固态电解质中的锂沉积机理

固态电解质可以分为有机固态电解质, 无机固 态电解质和有机-无机复合固态电解质三大类.其 中有机固态电解质主要有聚氧化乙烯 (PEO)、聚 乙二醇 (PEG)、聚环氧丙烷 (PPO)、聚丙烯腈 (PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚偏二氟 乙烯 (PVDF) 及它的衍生共聚物聚偏二氟乙烯-六 氟丙烯 (PVDF-HFP) 等. 无机固态电解质主要有锂 磷氧氮 (LiPON)、氮化锂 (Li<sub>3</sub>N)、钙钛矿型固态电 解质 (perovskite 型, 例如 Li<sub>3a</sub>La<sub>2/3-a</sub>TiO<sub>3</sub>(LLTO))、 石榴石型固态电解质 (garnet 型, 例如 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub> O12(LLZO))、钠超离子导体型 (NASICON 型, 例如  $\operatorname{Li}_{1+x}\operatorname{Al}_{x}\operatorname{Ti}_{2-x}(\operatorname{PO}_{4})_{3}(\operatorname{LATP}), \quad \operatorname{Li}_{1+x}\operatorname{Al}_{x}\operatorname{Ge}_{2-x}(\operatorname{PO}_{4})_{3}$ (LAGP)) 和锂超离子导体型电解质 (LISICON 型, 例如 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS))等. 有机-无机复合固 态电解质通常为上述有机和无机固态电解质的 复合材料,能兼具二者的优势.不同种类的固态电 解质锂沉积的机理也不尽相同,下面将分类进行 讨论.

#### 2.1 有机固态电解质

有机固态电解质通常由极性聚合物和锂盐络合而成.高分子中的极性基团,例如-O-,=O,-S-,-N-,-P-,C=O,C=N等,能与锂离子(Li+)发生配位,通过高分子链段运动,Li+不断与极性基团发生络合和解络合,从而实现锂离子的传导<sup>⑤]</sup>.相比无机固态电解质,有机固态电解质具有一定的柔性和黏弹性,通常与正负极材料有更好的界面接触,且易于成膜和加工,能与当前的锂离子电池制造工艺相兼容,被认为是下一代高能量密度固态电池最具潜力的电解质之一.

聚合物固态电解质中锂大多沉积在金属锂/聚 合物界面处,主要有三种模式:1)尖端生长,突起 处存在更强的局部电场强度和离子扩散,引发尖端 生长模式;2)径向生长,锂离子可能会穿过已经析 出的锂枝晶表面的SEI,导致侧向生长,锂枝晶直 径变粗;3)多方向生长,局部存在杂质,缺陷等诱 导锂形核的位点,导致锂在电极底部,乃至已经析 出的锂结晶的各个部位沉积并向各个方向生长.

锂的尖端生长模式是最早且最广为接受的一种锂沉积的机制,且已被多个实验所证实.如早在1962年,扫描电子显微镜 (SEM)观测就表明了枝晶生长速率由离子在枝晶尖端沉积动力学决定,且会受到枝晶尖端半径大小的影响<sup>[6]</sup>.有多种模型试图对这种现象做出解释.有模型认为电荷倾向于在尖端富集,形成较强的局部电场,诱导锂离子在尖端附近沉积.Monroe和Newman<sup>[7]</sup>提出了一种表面能控制的模型,描述了尖端曲率对于枝晶生长动力学的影响.Akolkar<sup>[8,9]</sup>在这个模型的基础上进行简化,分析了枝晶尖端和电极平面的过电势大小.如图1所示,尖端的锂离子的半球扩散消除了浓差极化,因此锂沉积在尖端仅受电化学极化的控制,极化相比沉积在电极平面更小,因此锂趋向于在尖端沉积析出.

扫描电子显微镜观测表明, 锂不仅会趋于尖端 生长, 还可能在枝晶的中部区域呈现横向生长的模 式<sup>[10]</sup>. 锂枝晶生长过程中可能会与固态电解质失 去接触, 锂离子无法再在尖端富集, 此时会穿过 SEI 沉积在锂枝晶的侧面, 导致牙膏状卷曲生长, 如图 2 所示.





Fig. 1. Schematic of the electrode surface on which lithium is electrode posited  $^{[9]}.$ 



图 2 枝晶横向生长的示意图<sup>[10]</sup>

Fig. 2. Schematic drawing showing a lateral growth for dendrites<sup>[10]</sup>.

除了尖端生长和横向生长,锂还可以从聚合物/ 电极界面以下的电极底部开始生长,同步硬 X 射 线显微断层扫描切片曾经证明过这一点(图 3)<sup>[11]</sup>. 造成这一现象的原因可能是电极中存在杂质,杂质 边角可能有更高的电场强度和离子迁移速率,加速 了锂的形核,也可能是杂质与聚合物发生反应产生 空洞,诱导锂在其附近析出<sup>[12]</sup>.此外,锂沉积带来 的 SEI 应力累积可能导致裂纹的生成,诱导锂从根 部开始结晶生长<sup>[13]</sup>.除了根部生长模式,锂还可能 会在锂枝晶的中部区域,例如扭结处沉积生长.原 位光学显微镜观测表明,锂沉积的位置和生长方向 并不是特定的,很可能是一种缺陷诱导的机制<sup>[14]</sup>.

#### 2.2 无机固态电解质

无机固态电解质主要有两大类:氧化物和硫化 物固态电解质.硫化物相比氧化物固态电解质有更 高的离子电导率,室温下能达到 10<sup>-2</sup>—10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>, 且加工性能优良,但是在空气中的稳定性低,易发 生水解产生有毒的硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 气体,因此在生产 应用方面有一定难度<sup>[15]</sup>.氧化物固态电解质具有 较高的机械强度,有望抑制锂枝晶,但是其刚性也 导致与极片的接触较差,容易产生较高的界面阻抗.

无机固态电解质中锂沉积的机制相比聚合物 固态电解质更为复杂.除了与聚合物固态电解质类 似的在固态电解质/负极界面的锂沉积模式,锂还 可以在无机固态电解质内部析出,例如晶界、颗粒 之间的空隙等等部位.





Fig. 3. Subsurface structures underneath dendrites detected by synchrotron hard X-ray tomography slices: (a)–(d) X-ray tomography slices showing the cross-sections of symmetric lithium cells cycled to various stages; (e)–(h) magnified, 3D reconstructed volumes of cells shown in the top panel<sup>[11]</sup>. 通常认为无机固态电解质与锂负极之间是"点 对点"式接触,增大了界面阻抗,如图4所示<sup>[16]</sup>.这 种不均匀的接触可能会导致不均匀的锂离子传导 和局部电流密度分布,从而导致锂在固态电解质/ 负极界面处形核生长.



图 4 无机固态电解质与锂负极之间的"点对点"式接触<sup>[16]</sup> Fig. 4. Point-to-point contact between the inorganic solid state electrolyte and Li anode<sup>[16]</sup>.

此外,无机固态电解质的晶界也是重要的形核 位点,如图 5 所示<sup>[17,18]</sup>. 锂在晶界处形核生长主要 有以下几种机制解释: 1) 晶界处相比体相具有更 大的局部离子传导阻抗,诱导锂沉积<sup>[19,20]</sup>; 2) 晶界 处相比体相机械强度更低,分子动力学模拟表明晶 界处杨氏模量比体相低 50%<sup>[21]</sup>. 因此,锂更倾向于 在晶界处沉积,而非体相; 3) 晶界处化学组成与体 相不同,影响了锂的沉积. 有研究表明镓 (Ga) 掺杂 的 LLZO 的临界电流密度比铝 (Al) 掺杂的 LLZO 高 60%<sup>[22]</sup>. 化学分析显示,掺杂元素 Ga 均匀地分 布在整个体相和晶界,而 Al 则倾向于在晶界处富 集. 此外, Al 掺杂 LLZO 中锂枝晶是锂和铝的混合 物,而 Ga 掺杂的 LLZO 中锂枝晶很仅由锂组成. 这 说明了晶界处不同的化学组成也会影响锂的沉积.



图 5 锂枝晶沿晶界生长的 SEM 图像 (a) 未循环和 (b) 循环后的 Li<sub>6.25</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub><sup>[18]</sup>

Fig. 5. SEM image of dendrite propagation through the grain boundary: (a) Uncycled and (b) cycled  $Li_{6.25}Al_{0.25}$  $La_3Zr_2O_{12}^{[18]}$ .

除了无机固态电解质的表面和晶界, 锂还可以 在固态电解质内部的孔隙沉积<sup>[23,24]</sup>. 无机固态电解 质自身较高的电子电导和无机固态电解质内部被 束缚的剩余电荷可能是导致这种沉积行为的原因. 王春生课题组<sup>[25]</sup>研究了三种不同的固态电解质 LLZO, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>,和 LiPON 的锂沉积行为,得出结论,体相沉积锂的 LLZO和 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的电子电导(10<sup>-9</sup>—10<sup>-7</sup> S·cm<sup>-1</sup>)显著高于无枝晶的 LiPON (10<sup>-15</sup>—10<sup>-12</sup> S·cm<sup>-1</sup>).此外,密度泛函理论 (DFT) 计算也表明,无机固态电解质内部被孔结构、裂纹、缺陷等束缚的剩余电子还原锂离子是热力学有利的<sup>[26]</sup>.

# 3 控制固态电池的锂沉积的方法

控制固态电池中锂的均匀沉积是固态电解质 走向应用的主要挑战之一.由第2章节的内容可 知,锂的沉积需要满足以下两个条件:1)达到锂沉 积的热力学平衡电位,这是锂沉积必须具备的热力 学条件;2)锂离子和电子能在空间某处结合形核 生长,锂离子传输完整、快速的通路是锂沉积必须 具备的动力学条件.控制锂在固态电解质/负极界 面处均匀沉积是理想的情况.但实际情况下由于表 界面不均匀,且固态电解质体相也可以诱导锂沉 积,因此保障固态电池安全应用的最低标准是控制 负极侧锂沉积不超过固态电解质/正极界面层.控 制锂沉积以满足上述最低标准,既需要诱导锂在固 态电解质/负极界面处均匀沉积,又需要锂不均匀 沉积后的抑制锂枝晶的措施.一般需要遵循以下几 个基本原则:

1)提高固态电解质的机械强度,以防止锂枝 晶形成后刺穿固态电解质到达正极;

 2) 增大并改善固态电解质和负极的界面接触, 减小接触阻抗,降低局部电流密度;

3) 减少固态电解质内部及表面的缺陷,杂质和孔隙;

4)限制固态电解质内部的阴离子运动,提高锂离子迁移数,减少空间电荷效应诱导锂枝晶形成;

5) 诱导锂的均匀沉积;

6) 修复不均匀沉积形成的锂枝晶.

#### 3.1 提高固态电解质的机械强度

在固态电解质研究的早期阶段,研究者普遍认为固态电解质较高的机械强度可以杜绝液态电池中的锂枝晶刺穿问题.理论计算表明,当聚合物固态电解质的剪切模量高于金属锂的两倍以上,即室

温下达到 10 GPa 以上时,可以抑制锂枝晶的刺穿<sup>[4]</sup>.因此很多工作通过引入机械增强嵌段,如聚苯乙烯、合成嵌段共聚物和接枝共聚物提高聚合物的机械强度,抑制锂枝晶的生长<sup>[27-29]</sup>.

但也有研究表明,一种交联聚乙烯/PEO复 合聚合物固态电解质 90 ℃ 下杨氏模量仅有 1.0 × 10<sup>5</sup> Pa,仍然有较强的抑制锂枝晶的能力<sup>[30]</sup>.另 外很多无机固态电解质虽具有超高的杨氏模量 (> 100 GPa)<sup>[31-33]</sup>,但仍无法抑制锂枝晶的生长. 因此较高的机械强度并不能绝对抑制锂枝晶,仍需 要与其他的一些诱导锂沉积,抑制锂枝晶的方法结 合起来.

# 3.2 增大并改善固态电解质和负极的界面 接触

增大并改善固态电解质与负极的界面接触可 以降低界面阻抗和局部电流密度,有利于延缓枝晶 的生长. LLZO 容易与空气中的水,二氧化碳反应, 在表面生成富含 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的钝化层,破坏原有的对 锂较好的润湿性<sup>[34,35]</sup>. 通过抛光、热处理和酸处理 等手段可以消除 LLZO 表面的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,改善其与 锂负极的界面接触,抑制锂枝晶的生长<sup>[36–39]</sup>.

在固态电解质与锂负极之间引入中间界面层 也是一种常见的方法.中间界面层可以通过人工的 方法制备,例如磁控溅射、单原子层沉积、化学气 相沉积和旋涂等.人工界面层可以较精确地控制中 间界面层的厚度及组成,具有较高的一致性.Liu 等<sup>[40]</sup>利用磁控溅射在 LAGP 表面均匀地镀了一 层无定形纳米锗薄膜,抑制了 Ge<sup>4+</sup>与金属锂的还 原反应,改善了 LAGP 与金属锂之间的界面接触, 实现了准固态锂空气电池的稳定循环 (0.1 mA·cm<sup>-2</sup> 下循环 100 周).此外,也可以通过锂与电解质自发 的化学反应制备中间界面层<sup>[41]</sup>,其中原位固态化 是一种能同时结合液态和固态电解质优势的改善 界面接触,增强界面稳定性的策略<sup>[42]</sup>.如图 6 所示, 注入含有单体和 Li 盐的液态前驱体会渗透到电解 质/电极界面的孔隙中,并在某些条件 (例如加热、 辐射或电化学处理)下聚合,以实现固态电解质和 电极之间接近原子级别的紧密接触,均匀化锂离子 传输,抑制枝晶生成.

构建三维结构固态电解质和三维结构负极也 是基于这一设计原则来均匀化锂沉积<sup>[43-45]</sup>.例如 有文献报道多孔-致密-多孔三层结构的 LLZO 可 以使对称电池在高达 10 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下循 环<sup>[46]</sup>,远远超过大部分文献报道的固态电池中的 临界电流密度 (< 1 mA·cm<sup>-2</sup>)<sup>[47-49]</sup>.

此外,通过控制外部条件,例如适当增加压力, 提高温度,使用熔融锂代替锂负极等都可以改善界 面接触,促进锂的均匀沉积<sup>[50-53]</sup>.

# 3.3 减少固态电解质内部及表面的缺陷、 杂质和孔隙

如 2.2 部分所述, 锂除了会在无机固态电解质/ 负极界面处沉积, 还会在电解质内部的晶界、空 隙、裂纹和杂质等附近析出生长. 因此改良制备工 艺, 减少固态电解质内部的缺陷、杂质和孔隙也是 一种重要的减少锂枝晶在固态电解质体相沉积的 策略. 将无机固态电解质烧结成单晶可以有效地消



图 6 原位聚合过程的示意图<sup>[42]</sup>

Fig. 6. Schematic illustration of in situ polymerization processes<sup>[42]</sup>.

228204-5

除晶界、空隙诱导锂沉积的现象<sup>[54,55]</sup>. 然而单晶的 合成工艺相对复杂,且成本较高,因此实际应用多 采用多晶的烧结工艺. 增加多晶无机固态电解质的 致密度可以大大提高离子电导,抑制枝晶生长<sup>[56-58]</sup>. 例如采用热等静压的方法将 1.0 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 的 LLZO 陶瓷片的致密度从 91.5% 提高到 99.1% 时,在 0.5 mA·cm<sup>-2</sup>下循环也不会发生短路现象<sup>[59]</sup>. 此外,在热等静压过程中引入聚合物,构建复合固 态电解质,可以将 LLZO 陶瓷片的致密度提高到 99% 以上<sup>[58]</sup>.

#### 3.4 限制固态电解质内部的阴离子运动

限制固态电解质内部的阴离子运动,减少空间 电荷效应诱导锂枝晶形成.根据 Brissot 等<sup>[60]</sup>和 Chazalviel<sup>[61]</sup>提出的模型,当阴离子可以在电解质 中自由移动时,会向正极侧富集,而锂离子则向负 极侧迁移,造成阴阳离子浓度差异.这种现象会导 致负极表面局部空间电荷累积,形成较强的电场, 诱导锂离子形核生长.基于这一模型,锂开始形核 的时间可以用桑德时间 (Sand's time) 7 预测.

$$\tau = \pi D \left(\frac{eC_0}{2Jt_a}\right)^2,\tag{1}$$

$$t_{\rm a} = \frac{\mu_{\rm a}}{\mu_{\rm Li^+} + \mu_{\rm a}}, \qquad (2)$$

其中, D是扩散系数; e是元电荷量;  $\mu_{Li}$ +和 $\mu_a$ 是锂 离子和阴离子迁移能力;  $t_a$ 是阴离子迁移数;  $C_0$ 是 锂盐起始浓度; J是电流密度. (1) 式中, 当电解质 中阴离子迁移数 $t_a$ 接近零时, 锂枝晶出现的时间 $\tau$  趋于无穷大,即锂枝晶的出现将无限延后.

基于上述设计原理,单离子聚合物被开发出来 以抑制锂枝晶.单离子聚合物是指阴离子与聚合物 或无机骨架共价成键,或是与电解质中的阴离子受 体结合而无法自由移动,因而阴离子迁移数很小的 聚合物<sup>[62,63]</sup>.有研究表明,固定一小部分阴离子, 即使在比较大的电流密度下,也可以在杨氏模量只 有数十到数百 MPa 的聚合物电解质中实现稳定的 锂沉积<sup>[64]</sup>.

此外,多层复合固态电解质的设计也借鉴了这一设计思路.无机固态电解质中阴离子迁移数近似为零,因此可以通过设计聚合物-无机固态电解质-聚合物三明治结构大大提高复合固态电解质的锂离子迁移数.中国科学院化学研究所郭玉国和万立 骏团队发现,PAN-PEO 双层固态电解质锂离子迁移数仅有 0.41. 然而如下图 7 所示,在 LATP 两侧涂覆 PAN 和 PEO 之后,锂离子迁移数提高至 0.82,且电池长循环极化更小,锂沉积的形貌更加均匀平整.该团队认为性能提升的原因在于,LATP 能够引导离子均匀分布,抑制了固态电解质/锂负极界面上形成的空间电荷层,从而抑制了锂枝晶的产生<sup>[65]</sup>.

#### 3.5 诱导锂的均匀沉积

利用亲锂涂层和位点诱导锂的均匀沉积也是 一种常见的策略. Yan 等<sup>[66]</sup>发现不同的基底材料 具有不同的锂的形核过电势. 相比不能与锂反应形 成合金的基底 (例如铜、镍和碳), 能与锂反应形成



图 7 PAN/LATP/PEO 三层复合固态电解质示意图 (a) LATP; (b) PAN/LATP/PEO; (c) PAN/LATP/PEO 固态电解质的 SEM 图像<sup>[65]</sup>

Fig. 7. Schematic diagram of PAN/LATP/PEO three-layer composite solid electrolyte. Illustrations of the solid full battery: (a) Pristine LATP; (b) PAN/LATP/PEO solid electrolyte; (c) SEM image of PAN/LATP/PEO solid electrolyte<sup>[65]</sup>. 合金的基底 (例如金、银、锌、镁和铝) 具有更小的 锂的形核过电势, 更容易诱导锂形核析出.此外, 其他一些能与锂发生化学反应的金属化合物也展 现出亲锂的特性, 如氧化锌 (ZnO) 和氧化铜 (CuO) 等, 能诱导锂率先在其表面沉积<sup>[67,68]</sup>. 还有文献报 道了亲锂官能团在诱导锂沉积中的作用, 例如在石 墨烯中掺杂氮、氧和硼等都可以提高亲锂性<sup>[69,70]</sup>.

利用上述亲锂材料和官能团可以实现对于锂 沉积位点的调控,例如实现"自下而上","自上而 下"或"由内而外"式的锂沉积位置先后顺序. 三星 报道了一种使用硫化物作为固态电解质的银碳复 合负极<sup>[71]</sup>. 如图 8 所示,纳米银颗粒可以诱导锂均 匀沉积在靠近不锈钢 (SUS) 集流体一侧. 碳充当 固态电解质 (SSE) 和沉积的 Li 之间的分隔层,以 避免界面副反应,从而实现长循环.

#### 3.6 修复不均匀沉积形成的锂枝晶

自愈合式的材料也被设计用于修复或抑制不 均匀沉积形成的锂枝晶. 文献报道了一种亚胺基自

修复聚合物,可以通过调控温度和电流密度,优化 锂和固体电解质颗粒之间的界面<sup>[72]</sup>. 如图 9 所示, 金属锂析出后将沿着固态电解质颗粒边界的孔隙 生长. 加入亚胺基自修复聚合物后, 沿着固态电解 质颗粒边界生长的锂产生的应力迫使聚亚胺变形, 并填充入固态电解质边界的孔隙,阻碍锂枝晶的进 一步生长. 文献还报道了一种导电/介电薄层周期 性多层设计容纳金属锂沉积的骨架材料,以实现锂 不均匀沉积后的自修复[73]. 该骨架材料分别选择 了 PAN 膜和碳纳米纤维膜作为介电层和导电层. 如图 10 所示,对于无骨架结构的锂负极,枝晶的 生长无法避免. 而在导电/介电薄层周期性多层骨 架材料中,当Li沉积在介电层中并生长到导电层 中时,由于导电层的等电势效应,原本枝晶尖端较 大的局部电场强度和电流密度将显著减小,显示出 "自我校正"行为,从而让锂沉积的总体形貌更加平 滑.此外,还有文献表明,在较高的电流密度 (~9 mA·cm<sup>-2</sup>)下的自产热效应会导致锂枝晶的自 俞合现象<sup>[74]</sup>



Fig. 8. Schematic of Li plating–stripping on the current collector with a Ag–C nanocomposite layer<sup>[71]</sup>.





Fig. 9. Schematic of the self-healing mechanism for inter-particle lithium growth prevention using polyimine<sup>[72]</sup>.



图 10 锂在 (a) 无骨架结构和 (b) 具有"自我校正"行为的周期性导电/介电骨架材料中的沉积行为示意图<sup>[73]</sup>

Fig. 10. Schematic diagram of Li metal evolution in (a) hostless configuration and (b) periodic conductive/dielectric host with a "self-correction" behavior<sup>[73]</sup>.

# 4 固态电池中锂沉积的表征方法

探索多种先进的表征技术旨在更全面更深入 地理解不同固态电解质体系中金属锂的电化学行 为,以期达到调控固态电解质中金属锂沉积的目 的,为解决固态金属锂电池商业化问题提供多维度 的视角.固态电池由于制样困难和表征仪器限制, 直接观察锂离子的输运、金属锂的形核及长大较为 困难. 固态电解质与电极在充放电过程中原位形成 的界面使得制样时很难无损地将两者分开,因此大 部分适用于液态电解质的非原位表征方法并不适 用于固态电解质. 无损检测能更加真实地反映电池 内部的信息,可以提高电池测试方法的准确性和可 靠性. 然而由于无机固态电解质不透明, 原位无损 表征方法无法正面观察二维平面的界面演化,因此 无损原位表征是一大挑战.金属锂由于原子序数、 密度和晶体结构等因素在 X 射线下几乎"透明", 因此金属锂无法被一些常规的表征方法直接探测,如 能量散射 X 射线谱 (EDS), X 射线光电子谱 (XPS), X 射线衍射 (XRD) 等. 目前对固态电池中多空间 多时间尺度下的锂沉积问题的研究仍然只是冰山 一角,所以探索全面的表征方法和技术十分重要. 这一小节主要介绍几种有效观测金属锂生长过程 及原理的表征方法,包括非原位和原位的表征方

法,其中原位表征方法可以兼顾非原位的表征.下 面主要论述几种原位表征方法,分别为电化学表 征、光学显微镜、扫描电子显微镜、原位中子深度 谱、同步 X 射线断层扫描法、核磁共振和冷冻电镜等.

## 4.1 电化学表征方法

电化学表征方法是电化学领域常用的方法,常 见的包括充放电循环测试、电化学阻抗谱、循环伏 安扫描、高精准定量库伦分析法和微分电容法等. 电化学方法无需拆解电池,方法简单、高效、成本 低. Burns 等<sup>[75]</sup>利用高精准定量库伦分析法, 通过 对比不同倍率下库伦效率的微小差异,预测了石墨 负极析锂的问题. 更进一步, 该研究组提出了电化 学量热法分析负极的析锂问题,将负极侧金属锂沉 积的行为、电化学行为和热学行为关联起来<sup>[76]</sup>. Campbell 等<sup>[77]</sup> 和 O'Kane 等<sup>[78]</sup> 则利用差分电压 法分析了不同锂的沉积溶解反应速率常数下的析 锂行为.这些电化学的检测方法原理上也可以应用 于分析固态金属锂电池体系. 除此以外, 锂锂对称 电池应用恒流循环测试可以得到固态电解质的临 界电流密度、沉积电压及过电势等信息. 图 11 显 示了 Li|LLZO|Li 锂对称电池在不同电流密度下的 极化曲线,电压突降到0V表示锂枝晶刺穿固态电 解质,发生了短路<sup>[18]</sup>. 电化学阻抗谱 (EIS) 可以得 到金属锂-固态电解质界面及锂离子的扩散动力学

等信息, 是一种无损的检测手段. 如图 12 所示, Zhang 等<sup>[79]</sup>利用 EIS 系统研究了全固态锂金属电池体系的界面过程. 电化学阻抗谱结合直流极化方法可以测试电解质的迁移数. 采用阻塞电极可以测试固态电解质的电化学窗口. 大量结果表明, 聚合物固态电解质较窄的电化学窗口是制约高电压正极材料使用的瓶颈, 目前成功商业化的仅有 LiFePO<sub>4</sub> 一种正极材料.



图 11 室温下 Li/LLZO/Li 对称电池的恒电流循环 (插图 显示最后两个循环)<sup>[18]</sup>

Fig. 11. Galvanostatic cycling (the inset shows the last two cycles) of a Li/LLZO/Li symmetric cell at room temperature<sup>[18]</sup>.



图 12 有 LiNb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 涂层的 LiCoO<sub>2</sub> 首次充电后全固态电池的奈奎斯特图<sup>[79]</sup>

Fig. 12. Nyquist plots for all-solid-state battery after the initial charge with  $LiNb_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ -coated  $LiCoO_2^{[79]}$ .

#### 4.2 原位光学显微镜和扫描电镜

电化学测试是通过电学测试间接推测电极内 部的行为,直接观测固态电解质中的枝晶生长对于 理解金属锂的沉积更加准确可靠,光学显微镜和扫 描电子显微镜是两种常见的形貌学测试方法,两者 都具有较大的景深,可以横跨大空间尺度观察样品 形貌.由于金属锂对空气敏感,两种方法测试样品 均需在惰性气氛中进行.此外,固态电解质的不透明性对样品的制备也提出了一定的挑战.图 13(a)展示了 Westover 研究组<sup>[80]</sup>利用光学显微镜观察的 LiPON 中的锂枝晶生长.由于 LiPON 是透明的,因此锂沉积是可以观测到的.李泉等<sup>[81]</sup>利用原位 SEM 研究了锂枝晶穿透 LLZO 电解质的过程,研究发现金属锂在沉积侧平坦电极界面处由于不均匀沉积和巨大体积变化会形成大的空隙,如图 13(b),锂枝晶生长起始于沉积侧.



图 13 (a) 光学显微照片显示 Li 枝晶沿着两个 Cu 集流体 之间的 LiPON 界面生长<sup>[80]</sup>; (b) 无 3D Ti 电极的全固态锂 金属电池沉积锂后的截面图 (23 μAh/cm<sup>2</sup>)<sup>[81]</sup>

Fig. 13. (a) Optical micrograph showing Li dendrites growing along lithium phosphorus oxynitride (LiPON) interface between two Cu current collectors<sup>[80]</sup>; (b) cross-sectional view of all-solid-state lithium metal battery w/o 3D Ti electrode after lithium plating  $(23 \ \mu Ah/cm^2)^{[81]}$ .

# 4.3 中子深度谱技术 (NDP)

NDP 是一种无损的中子分析技术 (如图 14), 对轻元素的灵敏度高, 在 z 方向上具有极高的分辨 率, 可达几十纳米. 它通过与原子核发生中子反应 来定量锂离子的数量, 不同的出射能量范围可以定 位锂离子的空间位置并原位观察锂离子浓度的动 态变化, 不破坏化学环境, 是一种无损检测方法.





Fig. 14. Schematic diagram of the experimental set-up for operando NDP<sup>[25]</sup>.

因此, NDP 是研究固态电解质体相和界面处金属 锂沉积行为的一种有效方法.

Wang<sup>[82]</sup> 课题组研究了 Li |LLZO| Li 对称电 池和 Li |LLZO|碳纳米管不对称电池中金属锂的沉 积行为,发现对固态电解质内形成的锂枝晶的探 测, NDP 曲线的响应要早于电压曲线. Wang 课题 组<sup>[25]</sup> 还报道了用 NDP 检测不同固态电解质中锂 枝晶的生长行为,揭示了体相电子电导率对于锂在 固态电解质体相沉积的重要影响.

#### 4.4 同步辐射 X 射线断层扫描法

虽然金属锂对于 X 射线几乎"透明", 然而仍 然可通过同步辐射 X 射线断层扫描技术对固态电 池中的锂沉积行为进行研究. 一方面同步辐射源允 许近连续选择单色光束能量和具有宽带能谱的多 色白光束, 这样可以通过调节对应的能量范围精细 化探测金属锂; 另一方面可以通过低亮度区域反向 研究金属锂的体相和界面行为. Harry 等<sup>[11]</sup> 利用 X 射线断层扫描技术探测了 Lil聚合物电解质 [Li 的对称金属锂电池体系中锂枝晶的结构, 由于 聚合物与金属锂在 X 射线下的衬度差别较大, 因 此可以清晰地展示其结构演化形貌. Shen 等<sup>[83]</sup> 应 用同步辐射 X 射线断层扫描技术,研究亚微米尺 度原位探测固态电解质中的微观结构变化及失效 机理. X 射线在穿过样品后强度呈指数下降,其中 束流能量和样品厚度对透射比和图像对比度有很 大影响. 如图 15 所示,厚 LLZO 中的重元素 Zr 阻 挡了 35 keV 单色光束等低能光束.而使用多色光 束确保了固态电解质和空洞 (Li 金属) 之间的良好 对比度.

#### 4.5 其他表征方法

冷冻电子显微镜也被广泛用于金属锂负极及 SEI的探测中<sup>[84,85]</sup>. 冷冻电镜可以达到原子级别的 分辨率, 辐照损伤小, 可以观察更接近真实体系下 的锂负极形貌和体积变化. 冷冻电镜观察碳酸酯电 解质中的锂枝晶结果显示, 单晶纳米线枝晶倾向于 沿着 〈111〉, 〈110〉或 〈211〉方向生长<sup>[86]</sup>. 预期未来冷 冻电镜也可以应用于固态金属锂沉积和溶解以及 界面的演化的研究.

核磁共振 (NMR) 是一种通过检测外加磁场引起原子核自旋态变化信号的分析方法, 故也是一种无损的分析方法, 例如二维锂离子交换 NMR 可以用来研究固态电解质/电极界面的锂离子传输行为<sup>[87]</sup>.



图 15 (a) 同步辐射 X 射线断层扫描装置图; (b) 含有重元素的石榴石电解质会使得 X 射线衰减,无法成像.相比之下,使用 APS(白光束)的高能 X 射线,可以独立识别孔和陶瓷相; (c) 使用高能 X 射线获取孔隙率,晶粒和纹理细节<sup>[83]</sup>

Fig. 15. (a) Diagram of the synchrotron X-ray tomography setup; (b) garnet electrolytes dominated by heavy elements attenuate X-rays, and thus, imaging is impossible. In contrast, using high-energy X-rays at APS (white beam), the pore phase and ceramic phase can be identified independently; (c) the porosity, grain, and textural details can be extracted using high-energy X-rays<sup>[83]</sup>.

# 5 固态锂电池负极侧设计思路

目前文献中很多对于固态金属锂电池的研究 中的电池设计远远偏离高能量密度的应用要求. Richter 和 Janek 课题组<sup>[88]</sup> 发表文章测评了数十 种迄今报道的全固态金属锂电池的性能,并指出大 多数文献使用了相比正极厚度过于厚的固态电解 质和远远过量的锂负极,导致整体能量密度远远低 于商业化锂离子电池.此外,固态金属锂电池的循 环性、动力学性能和安全性方面仍然与实用化有很 远的距离.因此要想减小学术界固态金属锂电池研 究与产业化要求之间的鸿沟,需要建立更贴近实用 化要求的电池设计、组装和测试规范,例如采用较 大的正极面容量 (≥4 mAh/cm<sup>-2</sup>), 较小的 N/P 比 (2-4), 较薄的金属锂片 (≤50 µm), 较薄的固态电 解质 (< 100 μm) 等. 此外, 除了扣式电池的表征, 更贴近实用化的软包电池的电化学性能,热安全行 为也有待进一步系统研究.

实用固态锂电池负极侧的设计不仅需要材料 和电极层级的设计,还需要电芯模组、管理系统等 系统全面的解决方案.从材料设计出发,直接使用 金属锂会造成电芯难以承受的体积变化,因此需要 设计可容纳金属锂的多孔材料,从而抑制金属锂沉 积造成的体积膨胀.其中,孔的大小、分布、结构设 计、诱导锂均匀沉积的亲锂材料的均匀分散是锂复 合负极的关键.从极片设计出发,在负极表面或隔 膜负极侧设计具有引导锂传输作用的涂层也很重 要.除此之外,不仅要考虑与金属锂、固态电解质 接触的化学、电化学、热稳定性因素,还要考虑非 活性物质引入带来的质量、体积能量密度下降和成 本等问题,考虑实际应用的需求,可能需要同时满 足十几个应用指标,例如杂质含量、复合负极材料 孔隙率等. 固态锂电池由于金属锂沉积过程中体积 变化较大的问题,可能导致电芯形变较大,电极/ 固态电解质界面接触变差,需要采用合适的电极结 构设计,以及电芯、模组层级的加压设定和缓冲机 制.此外,即使固态电解质相比电解液对金属锂热 稳定性更好,仍然需要各种传感器的智能植入,例如 对于金属锂电池"软短路"的监控,温度、压力监控等.

## 6 总结与展望

本文综述了锂金属负极在固态电池中沉积行

为,为实现更高能量密度、高安全性的固态锂电池 提供了建议和指导.本文系统总结了聚合物和无机 固体电解质中锂沉积的机理,并对控制锂沉积,预 防锂枝晶刺穿的策略和锂金属负极的表征进行了 深入探讨.在固态电池中,电解质和金属锂界面接 触不良、缺陷、晶界、裂纹、孔隙、尖端较高的电场 强度和离子传导速率,以及固态电解质体相较高的 电子电导等原因都会导致锂沉积,继而演化为锂枝 晶.控制锂沉积主要有以下几种策略:

 1) 锂沉积前,利用材料自身性质和结构设计 诱导锂的均匀沉积,例如改善并增大固态电解质/ 负极界面接触,采用亲锂涂层或位点,设计三维结 构电极和固态电解质等;

2) 锂沉积过程中, 破坏可能导致枝晶生成的 条件, 抑制锂枝晶的产生. 例如限制固态电解质, 尤其是聚合物固态电解质中阴离子的自由移动, 减 少局部空间电荷效应诱导锂枝晶的现象. 此外, 优 化固态电解质合成工艺, 减少缺陷带来的锂枝晶生 长也是一种重要的策略;

3) 锂沉积后, 要修复不均匀沉积形貌, 抑制已 生成的锂枝晶的刺穿. 枝晶状的沉积形貌是锂的本 征性质, 因而锂枝晶的生长很难完全避免, 尤其是 在大电流密度循环条件下. 防范锂枝晶生成的策略 有提高固态电解质机械强度, 或者使用自愈合, 自 修复式材料、结构、充放电条件设计, 避免其刺穿 造成严重的安全隐患.

本文重点讨论了控制锂沉积的相关内容,抑制 锂枝晶只解决了金属锂负极应用的一小部分问题. 未来,为了在实用全固态电池中使用锂金属作为负 极,很多重大挑战需要解决,例如锂与其他材料不 可逆的副反应,含锂负极的安全性,体积膨胀等问 题.此外,为了让实验室的研究成果能更快地向应 用转型,建立更贴近实用化要求的电池设计、组装 和测试规范也十分必要.总之,全固态锂电池距离 实用化仍然有相当的距离,但是对于未来实现安 全、高性能、低成本的储能体系来说具有很大的潜力.

#### 参考文献

- Li H 2018 Energy Stor. Sci. Technol. 7 188 (in Chinese) [李泓 2018 储能科学与技术 7 188]
- [2] Zu C, Li H 2011 Energy Environ. Sci. 4 2614
- [3] Cao W, Zhang J, Li H 2020 Energy Stor. Mater. 26 46
- [4] Monroe C, Newman J 2005 J. Electrochem. Soc. 152 A396
- [5]~ Xue Z G, He D, Xie X L 2015 J. Mater. Chem. A 3 19218

- [6] Bockris J L B a J O M 1962 Proc. R. Soc. London, Ser. A 268 485
- [7] Monroe C, Newman J 2003 J. Electrochem. Soc. 150 A1377
- [8] Akolkar R 2013 J. Power Sources 232 23
- [9] Akolkar R 2014 J. Power Sources 246 84
- [10] Dollé M I, Sannier L, Beaudoin B, Trentin M, Tarascon J M 2002 Electrochem. Solid-State Lett. 5
- [11] Harry K J, Hallinan D T, Parkinson D Y, MacDowell A A, Balsara N P 2014 Nat. Mater. 13 69
- [12] Harry K J, Liao X, Parkinson D Y, Minor A M, Balsara N P 2015 J. Electrochem. Soc. 162 A2699
- [13] Kushima A, So K P, Su C, Bai P, Kuriyama N, Maebashi T, Fujiwara Y, Bazant M Z, Li J 2017 Nano Energy 32 271
- [14] Steiger J, Kramer D, Mönig R 2014 J. Power Sources 261 112
- [15] Zheng B, Wang H, Ma J, Gong Z, Yang Y 2017 Sci. Chin. Chem. 47 (in Chinese) [郑碧珠, 王红春, 马嘉林, 龚正良, 杨勇 2017 中国科学: 化学 47]
- [16] Han X, Gong Y, Fu K, He X, Hitz G T, Dai J, Pearse A, Liu B, Wang H, Rubloff G, Mo Y, Thangadurai V, Wachsman E D, Hu L 2017 Nat. Mater. 16 572
- [17] Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M, Kanetsuku T, Tsuda T, Kuwabata S 2013 Phys. Chem. Chem. Phys. 15 18600
- [18] Cheng E J, Sharafi A, Sakamoto J 2017 Electrochim. Acta 223 85
- [19] Yu S, Siegel D 2017 Chem. Mater. 29
- [20] Raj R, Wolfenstine J 2017 J. Power Sources 343 119
- [21] Yu S, Siegel D J 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 38151
- [22] Pesci Federico M, Brugge R H, Hekselman A K O, Cavallaro A, Chater R J, Aguadero A 2018 J. Mater. Chem. A 6 19817
- [23] Ren Y, Shen Y, Lin Y, Nan C W 2015 Electrochem. Commun. 57 27
- [24] Aguesse F, Manalastas W, Buannic L, Lopez Del Amo J M, Singh G, Llordes A, Kilner J 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 3808
- [25] Han F, Westover A S, Yue J, Fan X, Wang F, Chi M, Leonard D N, Dudney N J, Wang H, Wang C 2019 Nat. Energy 4 187
- [26] Tian H-K, Xu B, Qi Y 2018 J. Power Sources 392 79
- [27] Singh M, Odusanya O, Wilmes G M, Eitouni H B, Gomez E D, Patel A J, Chen V L, Park M J, Fragouli P, Iatrou H, Hadjichristidis N, Cookson D, Balsara N P 2007 Macromolecules 40 4578
- [28] Sadoway D R 2004 J. Power Sources 129 1
- [29] Trapa P E, Won Y Y, Mui S C, Olivetti E A, Huang B, Sadoway D R, Mayes A M, Dallek S 2005 J. Electrochem. Soc. 152 A1
- [30] Khurana R, Schaefer J L, Archer L A, Coates G W 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 7395
- [31] Wolfenstine J, Allen J L, Sakamoto J, Siegel D J, Choe H 2018 Ionics 24 1271
- [32] Jackman S D, Cutler R A 2012 J. Power Sources 218 65
- [33] Ni J E, Case E D, Sakamoto J S, Rangasamy E, Wolfenstine J B 2012 J. Mater. Sci 47 7978
- [34] Wu J F, Pu B W, Wang D, Shi S Q, Zhao N, Guo X, Guo X 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 898
- [35] Huo H, Luo J, Thangadurai V, Guo X, Nan C-W, Sun X 2020 ACS Energy Lett. 5 252
- [36] 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
- [37] Cheng L, Liu M, Mehta A, Xin H, Lin F, Persson K, Chen G, Crumlin E J, Doeff M 2018 ACS Appl. Energy Mater. 1 7244

- [38] Sharafi A, Kazyak E, Davis A L, Yu S, Thompson T, Siegel D J, Dasgupta N P, Sakamoto J 2017 Chem. Mater. 29 7961
- [39] Huo H, Chen Y, Zhao N, Lin X, Luo J, Yang X, Liu Y, Guo X, Sun X 2019 Nano Energy 61 119
- [40] Liu Y, Li C, Li B, Song H, Cheng Z, Chen M, He P, Zhou H 2018 Adv. Energy Mater. 8 1702374
- [41] Wenzel S, Leichtweiss T, Krüger D, Sann J, Janek J 2015 Solid State Ionics 278 98
- [42] Cui G 2020 Matter 2 805
- [43] Xu S, McOwen D W, Zhang L, Hitz G T, Wang C, Ma Z, Chen C, Luo W, Dai J, Kuang Y, Hitz E M, Fu K, Gong Y, Wachsman E D, Hu L 2018 *Energy Stor. Mater.* **15** 458
- [44] McOwen D W, Xu S, Gong Y, Wen Y, Godbey G L, Gritton J E, Hamann T R, Dai J, Hitz G T, Hu L, Wachsman E D 2018 Adv. Mater. 30 1707132
- [45] Thomas-Alyea K E 2018 J. Electrochem. Soc. 165 A1523
- [46] Hitz G T, McOwen D W, Zhang L, Ma Z, Fu Z, Wen Y, Gong Y, Dai J, Hamann T R, Hu L, Wachsman E D 2019 *Mater. Today* 22 50
- [47] Sharafi A, Meyer H M, Nanda J, Wolfenstine J, Sakamoto J 2016 J. Power Sources 302 135
- [48] Cheng L, Chen W, Kunz M, Persson K, Tamura N, Chen G, Doeff M 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 2073
- [49] Liu H, Cheng X B, Huang J Q, Yuan H, Lu Y, Yan C, Zhu G L, Xu R, Zhao C Z, Hou L P, He C, Kaskel S, Zhang Q 2020 ACS Energy Lett. 5 833
- [50] Doux J M, Nguyen H, Tan D H S, Banerjee A, Wang X, Wu E A, Jo C, Yang H, Meng Y S 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903253
- [51] Duan J, Wu W, Nolan A M, Wang T, Wen J, Hu C, Mo Y, Luo W, Huang Y 2019 Adv. Mater. 31 1807243
- [52] Yang X G, Liu T, Gao Y, Ge S, Leng Y, Wang D, Wang C Y 2019 *Joule* **3** 3002
- [53] Tomaszewska A, Chu Z, Feng X, O'Kane S, Liu X, Chen J, Ji C, Endler E, Li R, Liu L, Li Y, Zheng S, Vetterlein S, Gao M, Du J, Parkes M, Ouyang M, Marinescu M, Offer G, Wu B 2019 *eTransportation* 1 100011
- [54] Kataoka K, Nagata H, Akimoto J 2018 Sci. Rep. 8 9965
- [55] Swamy T, Park R, Sheldon B W, Rettenwander D, Porz L, Berendts S, Uecker R, Carter W C, Chiang Y M 2018 J. Electrochem. Soc. 165 A3648
- [56] Patra S, Krupa B R V, Chakravarty S, Murugan R 2019 Electrochim. Acta 312 320
- [57] Botros M, Djenadic R, Clemens O, Möller M, Hahn H 2016 J. Power Sources 309 108
- [58] Sugata S, Saito N, Watanabe A, Watanabe K, Kim J D, Kitagawa K, Suzuki Y, Honma I 2018 Solid State Ionics 319 285
- [59] Suzuki Y, Kami K, Watanabe K, Watanabe A, Saito N, Ohnishi T, Takada K, Sudo R, Imanishi N 2015 Solid State Ionics 278 172
- [60] Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N, Lascaud S 1999 J. Power Sources 81-82 925
- [61] Chazalviel J N 1990 Phys. Rev. A 42 7355
- [62] Zhang H, Li C, Piszcz M, Coya E, Rojo T, Rodriguez-Martinez L M, Armand M, Zhou Z 2017 Chem. Soc. Rev. 46 797
- [63] Cao C, Li Y, Feng Y, Peng C, Li Z, Feng W 2019 *Energy Stor. Mater.* **19** 401
- [64] Tikekar M D, Archer L A, Koch D L 2016 Sci. Adv. 2 e1600320
- [65] Liang J Y, Zeng X X, Zhang X D, Zuo T T, Yan M, Yin Y X, Shi J L, Wu X W, Guo Y G, Wan L J 2019 J. Am. Chem.

Soc. 141 9165

- [66] Yan K, Lu Z, Lee H W, Xiong F, Hsu P C, Li Y, Zhao J, Chu S, Cui Y 2016 Nat. Energy 1 16010
- [67] Zhang Y, Luo W, Wang C, Li Y, Chen C, Song J, Dai J, Hitz E M, Xu S, Yang C 2017 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A 114 3584
- [68] Zhang C, Lv W, Zhou G, Huang Z, Zhang Y, Lyu R, Wu H, Yun Q, Kang F, Yang Q H 2018 Adv. Energy Mater. 8 1703404
- [69] Zhang R, Chen X R, Chen X, Cheng X B, Zhang X Q, Yan C, Zhang Q 2017 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 56 7764
- [70] Chen X, Chen X R, Hou T Z, Li B Q, Cheng X B, Zhang R, Zhang Q 2019 Sci. Adv. 5 eaau 5 eaau7728
- [71] Lee Y G, Fujiki S, Jung C, Suzuki N, Yashiro N, Omoda R, Ko D S, Shiratsuchi T, Sugimoto T, Ryu S, Ku J H, Watanabe T, Park Y, Aihara Y, Im D, Han I T 2020 Nat. Energy 5 299
- [72] Whiteley J M, Hafner S, Zhu C, Zhang W, Lee S-H J J o T E S 2017 J. Electrochem. Soc. 164 A2962
- [73] Zou P, Chiang S W, Zhan H, Sui Y, Liu K, Hu S, Su S, Li J, Kang F, Yang C 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1910532
- [74] Li L, Basu S, Wang Y, Chen Z, Hundekar P, Wang B, Shi J, Shi Y, Narayanan S, Koratkar N 2018 *Science* 359 1513
- [75] Burns J C, Stevens D A, Dahn J R 2015 J. Electrochem. Soc. 162 A959
- [76] Downie L E, Krause L J, Burns J C, Jensen L D, Chevrier V L, Dahn J R 2013 J. Electrochem. Soc. 160 A588
- [77] Campbell I D, Marzook M, Marinescu M, Offer G J 2019 J.

Electrochem. Soc. 166 A725

- [78] O'Kane S E J, Campbell I D, Marzook M W J, Offer G J, Marinescu M 2020 J. Electrochem. Soc. 167
- [79] Zhang W, Weber D A, Weigand H, Arlt T, Manke I, Schröder D, Koerver R, Leichtweiss T, Hartmann P, Zeier W G, Janek J 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 17835
- [80] Westover A S, Dudney N J, Sacci R L, Kalnaus S 2019 ACS Energy Lett. 4 651
- [81] Li Q, Yi T, Wang X, Pan H, Quan B, Liang T, Guo X, Yu X, Wang H, Huang X, Chen L, Li H 2019 Nano Energy 6 3
- [82] Wang C, Gong Y, Dai J, Zhang L, Xie H, Pastel G, Liu B, Wachsman E, Wang H, Hu L 2017 J. Am. Chem. Soc. 139 14257
- [83] Shen F, Dixit M B, Xiao X, Hatzell K B 2018 ACS Energy Lett. 3 1056
- [84] Zachman M J, Tu Z, Choudhury S, Archer L A, Kourkoutis L F 2018 Nature 560 345
- [85] Wang X, Zhang M, Alvarado J, Wang S, Sina M, Lu B, Bouwer J, Xu W, Xiao J, Zhang J G, Liu J, Meng Y S 2017 Nano Lett. 17 7606
- [86] Li Y, Li Y, Pei A, Yan K, Sun Y, Wu C L, Joubert L M, Chin R, Koh A L, Yu Y, Perrino J, Butz B, Chu S, Cui Y 2017 Science 358 506
- [87] Yu C, Ganapathy S, Eck E R H v, Wang H, Basak S, Li Z, Wagemaker M 2017 Nat. Commun. 8 1086
- [88] 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

# SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Mechanism, strategies, and characterizations of Li plating in solid state batteries<sup>\*</sup>

Cao Wen-Zhuo<sup>1)2</sup> Li Quan<sup>1</sup> Wang Sheng-Bin<sup>3</sup>

Li Wen-Jun<sup>3</sup>) Li Hong<sup>1)2)†</sup>

1) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Beijing WeLion New Energy Technology Co., LTD, Beijing 102402, China)

(Received 8 August 2020; revised manuscript received 26 October 2020)

#### Abstract

Commercial lithium-ion batteries have inherent safety problems due to the usage of non-aqueous electrolyte as the electrolytes. The development of solid state lithium metal batteries is expected to solve these problems while achieving higher energy density. However, the problem of lithium plating still exists. This article reviews the deposition behavior of lithium metal anodes in solid-state batteries, and provides suggestions for highenergy-density and high-safety solid-state lithium batteries. This paper systematically summarizes the mechanism of Li deposition in polymers and inorganic solid state electrolytes, and discusses the strategies of controlling lithium deposition and preventing lithium dendrites and the characterization of Li metal anodes. In solid-state batteries, poor solid-solid contact between the electrolyte and the anode, defects, grain boundaries, cracks, pores, enhanced electric and ionic fields near the tip, and high electronic conductivity of the solid state electrolyte can all lead to lithium deposition, which may evolve into lithium dendrites. There are several strategies to control lithium deposition: 1). Use functional materials and structure design to induce uniform deposition of lithium, such as improving the solid state electrolyte/anode interfacial contact, using lithiophilic coatings or sites, and designing three-dimensional structure electrodes and solid state electrolytes. 2). Suppress the generation of lithium dendrites, such as limiting the free movement of anions in solid state electrolytes (especially polymer solid electrolytes), to reduce local space charge which induces lithium dendrites. In addition, optimizing the solid electrolyte synthesis process to reduce lithium dendrites caused by defects is also an important method. 3). Strategies for dendrites already formed are essential for safety concern. The dendritic deposition is one of the intrinsic properties of lithium. Thus, there is no guarantee that there will be no lithium dendrites, especially at high current density. Once lithium dendrites are formed, countermeasures are required. For example, improving the mechanical strength of solid state electrolytes, and using self-healing materials, structures, and cycling conditions are proposed to avoid safety hazards caused by lithium dendrites piercing. This article focuses on the control of lithium deposition. Suppressing lithium dendrites only solves a little problem of the application of lithium metal anodes. In the future, in order to use lithium metal as a negative electrode in practical all-solid-state batteries, many challenges need to be overcome, such as irreversible side reactions between lithium and other materials, safety and volume change of composite lithium anodes. In addition, in order to allow the laboratory's research results to be quickly transformed into applications, it is also necessary to establish battery design, assembly, and test standards that are in agreement with practical requirements. In short, all-solid-state lithium batteries still have a long way to go, but they have great potential for safe, high-performance, and low-cost energy storage systems in the future.

Keywords: lithium metal, deposition, solid state battery, solid state electrolyte

**PACS:** 82.47.Aa, 81.15.Pq, 82.45.Qr

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201293

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFB0100100) and the Beijing Municipal Science and Technology Program, China (Grant No. Z191100004719001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: hli@iphy.ac.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

## 电解液及其界面电化学性质的机理研究进展

邢丽丹 谢启明 李伟善

Research progress on electrochemical properties of electrolyte and its interphase Xing Li-Dan Xie Qi-Ming Li Wei-Shan 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228205 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201553 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201553

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

基于电化学--热耦合模型研究隔膜孔隙结构对锂离子电池性能的影响机制

Mechanism of influence of separator microstructure on performance of lithium-ion battery based on electrochemical-thermal coupling model

物理学报. 2019, 68(1): 018201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181726

基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模及其简化方法

Multi-scale modeling and its simplification method of Li-ion battery based on electrochemical model 物理学报. 2017, 66(23): 238801 https://doi.org/10.7498/aps.66.238801

包含液相扩散方程简化的锂离子电池电化学模型

Electrochemical model of lithium ion battery with simplified liquid phase diffusion equation 物理学报. 2019, 68(9): 098801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190159

应力对锂离子电池中空碳包覆硅负极电化学性能的影响

Effect of stress on electrochemical performance of hollow carbon-coated silicon snode in lithium ion batteries 物理学报. 2019, 68(12): 120201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182279

基于扩展单粒子模型的锂离子电池参数识别策略

An extended single particle model-based parameter identification scheme for lithium-ion cells 物理学报. 2018, 67(5): 058201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172171

集流体塑性变形对锂离子电池双层电极中锂扩散和应力的影响

Effects of plastic deformation in current collector on lithium diffusion and stress in bilayer lithium-ion battery electrode 物理学报. 2018, 67(14): 140201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180148

# 专题: 固态电池中的物理问题

# 电解液及其界面电化学性质的机理研究进展\*

邢丽丹† 谢启明 李伟善

(华南师范大学化学学院,广州 510006)

(2020年9月18日收到; 2020年10月21日收到修改稿)

电解液在锂离子电池中不仅起到传导离子的作用,其在电极界面所形成的电解液薄层在很大程度上决定了电极/电解液界面的性质,进而影响电池的循环稳定性、倍率性能和安全性能.锂离子电池得以成功商品化并广泛应用至今,与电解液在电极表面分解形成的固体电解质界面膜息息相关.本文简要综述界面电解液的电化学稳定性、分解规律和影响因素,旨在抛砖引玉,引起更多科学家对电解液及其界面性质研究的关注和重视.

关键词: 锂离子电池, 电极/电解液界面, 电化学稳定性, 固体电解质界面膜, 机理研究
 PACS: 82.47.Aa, 82.45.Gj, 67.30.hp
 DOI: 10.7498/aps.69.20201553

# 1 引 言

2019年诺贝尔化学奖授予从事锂离子电池研究的三位科学家,包括约翰·古迪纳夫 (John B. Goodenough)、斯坦利·惠廷厄姆 (M. Stanley Whittingham)和吉野彰 (Akira Yoshino),以表彰他们 在锂离子电池研究领域所作的突出贡献. 锂离子电 池作为能源储存器件推动了人类社会能源的变革 与创新. 商用锂离子电池一般由含锂过渡金属氧化 物正极、石墨负极、碳酸酯基电解液和聚合物隔膜 所组成<sup>[1]</sup>. 锂离子在正负极材料之间可逆脱/嵌,实 现能量的储存与释放. 因此,锂离子电池的能量密 度理论上由正、负极材料决定. 然而,在实际应用 中,锂离子电池的能量密度能否正常发挥,以及发 挥的稳定性与电解液及其形成的电极/电解液界面 性质息息相关<sup>[2,3]</sup>.

上个世纪五十年代,法国科学家便通过化学反应方法,发现石墨可以嵌入锂离子并形成石墨层间化合物 (GICs),表明石墨可以作为锂离子电池的

理想负极材料<sup>[4]</sup>. 然而, 当时应用广泛的碳酸丙烯 酯 (PC) 基电解液在石墨电极表面发生持续还原分 解 (~0.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>), 导致石墨电极无法到达嵌 锂电位 (~0.01 V vs. Li/Li<sup>+</sup>). 直到九十年代初, 科 学家偶然发现, 采用 PC 的同系物, 碳酸乙烯酯 (EC) 基电解液, 它可以通过在石墨电极表面发生 还原分解, 且还原产物在石墨负极表面形成一层电 子不导、离子可导的不溶物质, 从而有效地钝化石 墨负极, 抑制电解液的后续还原分解, 使得锂离子 可以在石墨负极中可逆嵌入/脱出. 这层钝化层被 称之为"固体电解质界面膜", 简称 SEI 膜. 至此, 第一代以石墨为负极的商品化锂离子电池才得以 问世并应用至今.

最初商品化的钴酸锂/石墨电池工作电压只 有 4.2 V, 电池充电截止电压尚未超过碳酸酯基电 解液的氧化分解电位 (4.3 V), 因此仅需要关注石 墨负极界面 SEI 膜的性质及对电池性能的影响 (如图 1, 电池 2). 然而, 随着高能量密度锂离子电 池的发展, 各类高比容量和高工作电位的新型正极 材料, 以及高比容量负极材料 (例如金属锂, 硅等)

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 21573080) 和广东省杰出青年基金 (批准号: 2017B03030 6013) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xingld@scnu.edu.cn

<sup>© 2020</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

应运而生.由这些材料构成的高能量密度锂离子电 池工作电压已远远超出碳酸酯基电解液的氧化稳 定性;而且,高比容量的负极在嵌脱锂过程体积膨 胀/收缩较为严重.另外,对于锂金属电池(以金属 锂为负极)而言,还存在负极锂枝晶增长的安全问 题<sup>[5]</sup>.因此,这些新电极材料对电池正、负极界面的 电化学稳定性和结构稳定性提出了更高的要求(如 图1,电池4).寻找开发具有更宽电化学稳定窗口 (在电池的工作电压范围内,电解液不发生电化学 分解)的新型电解液是解决这些界面不稳定问题的 根本方案.与此同时,通过在现有碳酸酯基电解液 中引入高效的成膜添加剂,在高电压正极和高比容



图 1 锂离子电池的工作电压窗口与 SEI/CEI 膜的关系 Fig. 1. Relationship between electrochemical window and SEI/CEI film of lithium-ion batteries.

量负极表面分别构筑稳定的 CEI(正极固体电解质 界面) 膜和 SEI 膜, 也有望突破下一代锂离子电池 的应用瓶颈.

由于固体电解质界面膜主要是电解液中的某些组分在电池首次充电过程中,在正/负极表面发生氧化/还原分解原位形成的.参与分解的电解液组分复杂且处于动态演变过程,难以确定;其次,所形成的界面膜组分对环境高度敏感,电池体系高度密封,难以开展原位研究,导致人们对SEI/CEI 膜的形成机制的仍存在许多的问题<sup>[6,7]</sup>,例如,哪些电解液组分参与成膜反应,如何分解,受哪些因素影响等.针对这一研究现状,本文主要对锂离子电池电解液/成膜添加剂在电极表面发生电化学分解的规律和影响因素的相关研究进行简要综述,旨在抛砖引玉,引起更多科学家对电解液及其界面性质研究的关注和重视.

2 界面电解液组分与本体电解液组 分比例的差异

目前应用最广泛的锂离子电池电解液主要是 由六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) 盐溶解在环状和链状碳酸 酯混合溶剂中所组成. 当电解液加入到电池中的时 候,由于电极材料与电解液中的某一组分可能存在 一定的物理/化学特性吸附,而在电极表面形成一 层 (大约13 Å厚) 的界面电解液层,如图 2(a) 所示<sup>[8]</sup>. 当电池进行充放电时,由于正、负极界面开始形成 电场,将进一步促使界面电解液组分与本体电解液 组分比例差异的增大.此时,决定电极/电解液界





Fig. 2. (a) Difference between the interfacial electrolyte and the bulk electrolyte; (b) main structure of the interfacial electrolyte.

面性质的是界面的电解液组分,而不是本体电解 液.如果界面电解液组分的电化学稳定窗口比电池 的工作电压宽,那么电解液在电池充放电过程中不 发生电化学分解,电极/电解液界面达到真正意义 上的稳定;如果电池的工作电压超出界面电解液的 电化学稳定窗口,且界面电解液的分解产物无法钝 化电极表面时,则电解液会发生持续分解,导致电 池无法进行正常充放电;如果界面的电解液发生电 化学分解后,产物可以钝化电极表面,即形成固体 电解质界面膜,则可以使得界面在某种特定的环境 和条件(温度、电压、外力)下达到稳定.

界面电解液组分的结构示意图如图 2(b) 所示. 离子与极性溶剂分子之间通过静电作用形成复杂 的溶剂化层结构,主要包括溶剂分子隔离离子对和 离子接触溶剂化层结构.极性的溶剂分子之间也存 在一定的静电相互作用.由此可见,电解液各组分 之间是相互联系,不存在孤立的组分.研究界面电 解液组分的电化学稳定性和分解机理,必须考虑组 分之间的相互影响.接下来,我们将举一些具有代 表性的研究例子来说明这一认识的重要性.

量子化学计算方法可以从分子层面研究小分子/离子体系的电化学稳定性,已广泛用于电解液组分电化学稳定性和分解机理的研究<sup>[9-12]</sup>.通过优化研究体系的结构,可获得其前线分子轨道能量、电子亲合能和电离能,这些数据可用于判断体系之间的电化学反应活性顺序;通过计算体系失去/得到电子前后自由能的变化,结合 $\Delta G = -nEF$ 公式,可以获得体系的理论氧化/还原电位<sup>[13]</sup>,进而推测发生电化学分解的主要成分.需要注意的是,这类计算忽略了电极材料的影响,因此计算得到的绝对数值 (能量或者电位)不能与实验值直接比较.但

是计算得到的不同体系的电化学活性顺序,可用于 预测/判断电解液体系在惰性电极上的反应活性 顺序.

锂离子电池电解液通常使用碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 混合溶剂. 理论计算结果表 明,不管是否考虑锂盐阴离子的影响,获得的 EC 氧化稳定性都比 DMC 高, 说明后者比前者在电池 充电过程中更容易发生氧化分解[9,14]. 但是, 在电 池的实际循环过程中,实验检测到的电解液分解产 物却大部分来自具有较高氧化稳定性的 EC<sup>[2]</sup>. 为 了解释这一理论与实验研究结果的差异,我们推测 有可能是由于正极界面电解液中 EC 的含量高于 DMC,导致氧化稳定性较高的 EC 成为氧化分解 的主要组分. 计算结果表明, 电解液中的锂盐阴离 子PF<sub>6</sub>与EC溶剂分子的结合能力明显强于DMC. 而带正电的高电压正极表面会富集 PF<sub>6</sub> 阴离子. 这 些PF<sub>6</sub>会携带与其结合能力更强的 EC 富集在正 极表面<sup>[9]</sup>. Vatamanu 等<sup>[15]</sup> 随后模拟含 EC 和 DMC 混合溶剂的电解液,研究电极界面电解液组分与电 极电势的关系,结果如图3所示.与我们预测的结 果一致,在高电压正极表面  $PF_6^-$ 含量高,且 EC 的 含量明显高于 DMC, 进而解释了 EC 成为主要氧 化分解组分的原因. 与此同时, 可以注意到在带负 电的电极界面上, EC 的含量同样明显高于 DMC. EC 这种在带电电极表面富集的行为主要是由于其 分子极性比 DMC 大, 成为锂离子和阴离子溶剂化 层中的主要成分,在充电过程中伴随离子迁移至电 极表面.而且,带电的电极表面吸附极性较大的分 子更稳定(生成能更负).

基于这一认识,我们研究了含环丁砜 (TMS) 和 DMC 混合溶剂的电解液在电极界面形成的组



图 3 (a) 界面电解液中各组分的含量与电极电势的关系; (b) 不同电极电势下的界面电解液图片<sup>[15]</sup>

Fig. 3. (a) Relationship between the component of interfacial electrolyte and the electrode potential; (b) snapshots of interfacial electrolyte at various electrode potential<sup>[15]</sup>.



图 4 (a) 界面电解液中 TMC:DMC 比例与电极电势的关系; (b) 带正电电极界面电解液中 TMS 和 DMC 溶剂的微观结构示意图<sup>[16]</sup> Fig. 4. (a) Ratio of cumulative densities TMS:DMC in the interfacial electrolyte as a function of electrode potential; (b) schematic diagram of the microstructure of TMS and DMC solvents in the electrolyte at the interface of positively charged electrodes<sup>[16]</sup>.

分与电极电势的关系,结果如图 4(a) 所示<sup>[16]</sup>.即便 是在本体电解液中 TMS:DMC = 1:2 的情况下, TMS 在带负电电极界面的含量仍明显高于 DMC (约 1.5 倍).这就解释了在 TMS 基电解液中引入 具有 SEI 成膜功能的共溶剂分子 DMC,却无法解 决 TMS 与石墨负极相容性差的问题.另外,在带 正电的电极表面,TMS 的含量与 DMC 相当,接近 本体电解液中的比例.然而,研究界面层中 TMS 和 DMC 两种溶剂分子的结构可发现 (图 4(b)),TMS 的=O 基团比 DMC 分子的更靠近电极表面,因此 界面性质主要由 TMS 决定.而 TMS 的氧化稳定 性比 DMC 更高,解释了在具有高氧化稳定性的电 解液体系中,引入氧化稳定性较低的 DMC,却不 会降低其高电压电极界面稳定性的实验结果<sup>[17]</sup>.

上述研究结果表明,界面电解液组分的电化学 稳定性才是决定界面性质的关键.通过比较分子极 性大小,可以初步预测含混合溶剂的电解液在带电 电极界面形成的主要成分,利用这一规律,可以解 释在电解液中引入低极性的溶剂体系,仅改变电解 液的本体宏观物理性质,而不影响界面性质的实验 现象<sup>[18]</sup>.更重要的是可以用于指导新型电解液体 系的设计及理想界面的构筑.

# 3 界面电解液组分氧化稳定性的影响因素

电解液中的离子-离子,离子-溶剂分子,极性 溶剂分子-极性溶剂分子之间均存在静电作用,如 图 2(b)所示.我们前期的研究结果表明,这些相互 作用结构对溶剂分子的电化学稳定性具有不可忽 略的影响.当研究界面电解液组分的电化学稳定性 时,如果仅研究其中的一个孤立组分的稳定性(例 如单个溶剂分子/离子),获得的结果有可能是错的.

以碳酸丙烯酯 (PC) 为例, PC 分子失去一个 电子氧化后,发生开环反应,计算得到的氧化电位 是 7.08 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>, 下同), 见图 5. 而当 PC 分 子与PF。或者ClO<sub>4</sub>形成的离子-溶剂分子结构失去 一个电子时, PC 分子结构的变化与单个 PC 发生 氧化的变化截然不同.此时, PC 分子上 CH 基团 H发生转移,分别与 $PF_6^-$ 和 $ClO_4^-$ 结合产生 HF和 HClO<sub>4</sub>, 而且体系的氧化电位由 7.08 V 分别下降 至 6.47 和 5.57 V. PC-ClO<sub>4</sub> 是所研究的三个体系 中氧化电位最低的,这与实验结果检测到含 LiClO<sub>4</sub> 盐的电解液氧化稳定性最差相吻合<sup>[13]</sup>. 如图 5 所 示, EC 的氧化稳定性受锂盐阴离子的影响与 PC 类似<sup>[19]</sup>. 另外, 当溶剂分子周围存在另一个溶剂分 子时(极性溶剂分子间也存在相互作用,如图 2(b) 所示), 其氧化稳定性和分解产物也有差异. 例如, EC-EC结构失去一个电子时,其中一个 EC分子 的-CH2-基团 H转移至另一个 EC 分子的羰基氧 上,体系的计算氧化电位由 7.01 V 下降 5.94 V.由 此可见,阴离子和共溶剂分子对所研究的溶剂分子 氧化稳定性和分解产物均有不可忽略的影响.

寻找开发高氧化稳定性的新型电解液体系是 高电压锂离子电池电解液的重点研究方向.在所报 道的电解液体系中,以丁二腈 (SN)为添加剂的体 系由于具有优异的氧化稳定性而备受关注.在碳酸 酯基电解液中添加少量的 SN,可以有效地抑制碳 酸酯基电解液在 Pt 电极上的氧化分解<sup>[20,21]</sup>.由于 在 LSV 测试曲线中观测不到与 SN 添加剂相应的氧 化峰电流,而且 SN 分子的最高电子占据轨道 (HOMO) 能量明显低于碳酸酯溶剂分子,表明 SN 失去电子 的能力较碳酸酯弱.因此,前期的研究普遍认为, SN





的耐高电压机理是其通过在高电压电极表面吸附 一层单分子 SN 层, 这层 SN 分子具有高氧化稳定 性,可以在高电压条件下保持稳定,且抑制碳酸酯 基电解液的氧化分解,即达到了真正意义上的界面 稳定的效果.

然而,前面研究结果表明,不能简单地通过一 个孤立的溶剂/添加剂分子的前线分子轨道来判断 其在电解液中的电化学稳定性.其次,在LSV测试 中没有观测到相应组分的氧化电流,不一定代表该 组分没有发生氧化分解. 若该氧化反应速率较慢, 反应不受反应物扩散速度的限制,则无法观测到相 应的反应峰电流. 基于上述的认识, 我们采用计算 和实验相结合,详细研究了含 SN 添加剂电解液的 耐高电压机理<sup>[22]</sup>.图 6(a) 表明,单分子体系时, SN 的 计算氧化电位确实明显高于碳酸酯分子,与所报道 的 HOMO 计算结果一致. 但是, 当考虑 PF<sub>6</sub> 以及共 溶剂分子的影响时, SN 分子的氧化电位下降比碳 酸酯溶剂分子还明显,且氧化电位最终低于碳酸酯 分子体系. 与此同时, 我们设计了一系列的验证实验, 如图 6(b) 所示. 理论计算与实验结果最终证明, SN 在电解液中其实是起到成膜添加剂的作用. SN 优先于碳酸酯基电解液发生氧化分解, 产物在 高电压正极表面形成固体电解质界面膜,从而达到 提高高电压电极/电解液界面稳定性的效果(图 6(c)).

值得一提的是,有一部分溶剂的氧化稳定性, 如甲基乙基砜,受锂盐阴离子PF<sub>6</sub>和共溶剂分子的 影响很小,其电解液的表现出来的电化学氧化稳定 性比碳酸酯溶剂体系高<sup>[23]</sup>.因此,耐高电压电解液 的开发方向主要可以从两方面着手,一方面,就是 保留 LiPF<sub>6</sub> 盐, 寻找设计具有对 PF<sub>6</sub> 稳定的耐高电 压溶剂, 如甲基乙基砜一类; 另一方面就是保留碳 酸酯溶剂分子, 寻找设计具有高电压稳定的新型锂 盐 (即对碳酸酯溶剂分子的氧化稳定性没有催化降 低作用).

4 界面电解液组分还原稳定性的影响因素

与电解液的氧化稳定性和分解机理类似, 锂盐 阴离子对碳酸酯溶剂分子的还原稳定性和分解产 物影响非常大. 在研究界面电解液组分的还原分解 时, 务必考虑离子溶剂化层中各组分的影响.

界面电解液的组分对负极界面性质影响最典 型的例子,莫过于"PC-EC"两种溶剂分子结构相 似(相差一个甲基),却引起截然不同的石墨负极界 面电化学行为. PC 基电解液在石墨充电 (电极电 势下降) 过程中, 在 0.7 V 的电位下持续还原分解, 导致石墨负极无法下降至更低的嵌锂电位. 而把 PC 溶剂改为 EC 时, 电解液在 0.8 V 发生还原分 解,并形成稳定的 SEI 膜钝化石墨负极,使得锂离 子可以在更低的电位下可逆嵌入/脱出石墨负极. 前期关于"PC-EC 在石墨负极界面差异"机理的研 究仅关注溶剂分子本身的还原稳定性和分解产物<sup>[24]</sup>, 或者不含阴离子PF<sub>6</sub>的离子溶剂化层的体积大小<sup>[25]</sup>, 导致所提出的机理仍存在一些问题. 另外, 值得一 提的是, SEI 膜的组分除了来自溶剂分子的还原分 解产物,还有一部分来自锂盐的分解产物,例如LiF 和 LiPO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>. 可见, PF<sub>6</sub>参与形成负极的 SEI膜, 只 是在前期的机理研究中均被忽略了.



图 6 (a) PF<sub>6</sub>和共溶剂分子对 SN 和碳酸酯计算氧化电位的影响; (b) 不同的实验设计验证 SN 添加剂的作用机理; (c) SN 添加 剂提高高电压电极/电解液界面稳定性的机理图<sup>[22]</sup>

Fig. 6. (a) Influence of  $PF_6^-$  and co-solvent molecules on the calculated oxidation potential of SN and carbonate; (b) different experimental designs verified the mechanism of SN additive: (c) mechanism of SN additive on improving the stability of high voltage electrode/electrolyte interface<sup>[22]</sup>.

基于这一研究现状,我们详细研究了锂盐 LiPF<sub>6</sub>分别在 PC 和 EC 溶剂中的解离过程及后续 形成的溶剂化层结构<sup>[26]</sup>.两种溶剂分子在本体电 解液中所形成的溶剂化层结构没有差异. 这些溶剂 化层的体积明显大于石墨层的层间距,如图 7(a) 所示.因此,在电场及石墨层间距位阻双重作用下, 锂离子在嵌入石墨层之前必须先脱溶剂化. 我们的 计算结果发现, EC 基电解液中, 锂离子溶剂化层 在脱溶剂化过程中,脱去PF<sub>6</sub>所需要克服的能量比 脱去 EC 分子高, 即锂离子会保留  $PF_6^-$ 在其溶剂化 层中,形成"离子接触溶剂化层"的界面电解液结 构, 如图 7(b)(左) 所示. 与 EC 不同的是, PC 分子 由于其烷基基团的电荷密度略低于 EC 子, 这点差 异导致其与 PF<sub>6</sub>的结合能力较弱.因此,在 PC 基 电解液中,锂离子脱溶剂化层过程中保留 PF<sub>6</sub>和 PC分子的能力相当.相比较 EC 体系,后者在界 面电解液中PF<sub>6</sub>的含量较低 (图 7(b), 右). 更重要 的是, EC 体系中含 PF<sub>6</sub> 的"离子接触溶剂化层"得 到电子发生还原反应时直接生成 SEI 膜的主要成

分 LiF. 而 PC 体系由于界面 PF<sub>6</sub>含量低,因此产 生的 LiF 含量少,不足以钝化石墨负极表面. 由此 可见,引起"PC-EC 在石墨负极界面差异"的根本 原因是界面电解液中是否含有足够量的 PF<sub>6</sub>,其形 成的"离子接触溶剂化层"发生还原分解可产生具 有钝化石墨负极 SEI 膜的主要成分 LiF.

锂离子电池在高电压及高温循环过程中,含锂 的过渡金属氧化物正极表面的过渡金属离子溶出 加剧.与锂离子相比较,这些溶解的过渡金属离子 电荷密度更高,因此在电解液中形成比锂离子更加 复杂的溶剂化层结构<sup>[27]</sup>.根据离子的还原活性顺 序可以推测,这些过渡金属离子由于还原活性比锂 离子高,因此,应该在锂离子嵌入石墨负极之前就 被还原为金属,并沉积在负极表面。然而,已报道 的大部分实验却在石墨负极表面检测到+2价的锰 化合物<sup>[28,29]</sup>.基于对溶剂化层中的组分影响溶剂/ 离子电化学稳定性的认识,我们认为这种实验与理 论结果的差异,有可能是由于理论模型中缺乏考虑 溶剂化层对离子还原活性的影响.因此,我们采用



图 7 (a) 锂离子溶剂化层结构与石墨层间距的大小比例示意图; (b) 引起 "PC-EC 在石墨负极界面差异"的机理示意图<sup>[26]</sup> Fig. 7. (a) Schematic diagram of the scale between lithium ion solvation structure and graphite layer; (b) mechanism of "PC-EC disparity in the interface of graphite anode"<sup>[26]</sup>.

理论计算, 详细研究了 Mn<sup>2+</sup>在电解液中形成的溶 剂化层结构,以及它对还原活性的影响[27].结果表 明, Mn<sup>2+</sup>形成的溶剂化层得到电子时, 电子均主要 分布在其溶剂化层的溶剂分子/阴离子上.表明 Mn<sup>2+</sup>催化其溶剂化层中的组分发生还原,而自身 以+2价的化合物伴随溶剂/阴离子的还原产物沉 积在负极表面. 值得一提的是, Mn<sup>2+</sup>离子在水溶剂 中所形成的溶剂化层结构,得到电子时, Mn<sup>2+</sup>离子 优先被还原,因此,溶剂化层的组分对 Mn<sup>2+</sup>离子 还原活性的影响. 随后, 我们采用同样的计算方法 研究了 Co<sup>2+</sup>在碳酸酯基电解液中的还原和沉积行 为<sup>[30]</sup>. 发现与 Mn<sup>2+</sup>不同, Co<sup>2+</sup>既可以催化溶剂化 层中的组分还原,自身以+2价化合物沉积在石墨 负极,也可以自身发生还原,以 Co金属沉积在石 墨负极. 而且后者更容易进行. X 射线光电子能谱 结果证明石墨负极表面沉积的钴既有金属钴也有 二价钴化合物.

综上所述可知, 电解液中的离子以及溶剂分子 的还原活性、分解产物均受到其溶剂化层中的组分 所影响. 这种影响可能会降低研究体系的还原稳定 性和改变还原产物, 例如PF<sub>6</sub> 会降低锂离子溶剂化 层的还原稳定性, 且形成 LiF 的分解产物; 过渡金 属  $Mn^{2+}$ 离子会催化降低其溶剂化层中的碳酸酯分 子/PF<sub>6</sub>发生还原分解. 因此, 在研究电解液的还原 稳定性、分解成膜机理, 或者是设计和预测新型电 解液的还原稳定性时, 必须考虑其溶剂化层的影响.

# 5 实验方法测试电解液电化学稳定 性需要注意的问题

在实验研究中,可以通过测试和比较电解液的 循环伏安 (*C-V*),线性扫描 (LSV),充放电或微分 容量 (d*Q*/d*V*) 曲线,较为直观地判断电解液中某 一组分/成膜添加剂的电化学稳定性.如图 8(a)中, 与空白电解液体系 (不含添加剂)相比较,含苯基 磷酸二甲酯 (DMPP) 添加剂的电解液在锰酸锂电 极上的首次 dQ/dV曲线中出现一个新的氧化峰<sup>[31]</sup>. 因此,该氧化峰可以认为是 DMPP 添加剂的氧化 反应 (其氧化分解是否成膜,以及膜的性质,还需 要结合后续电化学性能说明). 图 8(b)的 LSV曲 线中,与空白电解液体系相比较,含 N-烯丙基-N, N-双 (三甲基甲硅烷基)胺 (NNB)添加剂的电解 液在 Pt 电极上,在 4.2 V 左右出现一个氧化峰. 该 峰可以归结于 NNB 添加剂的氧化分解<sup>[32]</sup>. 与此同 时,还可以发现,该电解液体系在后续高电位的氧 化电流明显低于空白体系,表明 NNB 的氧化分解 产物有效钝化 Pt 电极表面,进而保护本体电解液 在高电位条件下不被氧化.

然而,需要指出的是,有一部分电解液组分/ 成膜添加剂的电化学分解反应速率较慢,采用上述 的电化学研究方法无法检测到其发生电化学分解 的电流峰/电位平台.这种情况下就需要结合其他 的研究进一步验证其作用机理,而不能简单地认为 体系没有相应的电流峰/电位平台就是没有发生电 化学反应. 例如, 二氟磷酸锂 (LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 是一种有 效的成膜添加剂,其构筑的界面膜不仅可以有效地 抑制电解液在高电压条件下的氧化分解,还可以显 著提高离子在界面的扩散速率,进而提高电池的倍 率性能<sup>[33]</sup>. 虽然理论计算结果表明, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的氧 化活性比碳酸酯基电解液的组分都高 (即具有较低 的计算氧化电位)(图 8(c)),理论上会优先于碳酸 酯基电解液发生氧化分解. 但是, 其在 Pt 电极上的 LSV 曲线观测不到相应的氧化峰电流, 在三元正 极上的 C-V 曲线也与空白电解液体系相似 (图 8(d)). 因此, 难以判断 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 是否发生了氧化分解. 因 此,我们测试电解液中的19F核磁共振谱在电化学 测试前后的变化, 以监测 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 在电化学循环 前后含量的变化,证明LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>确实在循环后被



图 8 (a) DMPP 添加剂在锰酸锂电极上的 *C-V*曲线; (b) NNB 添加剂在 Pt 电极上的 LSV 曲线; (c) LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 与电解液其他组分 的计算氧化电位; (d) LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 添加剂在三元正极上的 CV 曲线; (e) 电解液在经过电化学测试前后的 <sup>19</sup>F 核磁共振谱; (f) 三元正 极在不同电解液中的计时电流曲线 <sup>[31-33]</sup>

Fig. 8. (a)  $C \cdot V$  curves of DMPP additive on LMO electrode; (b) LSV curves of NNB additive on Pt electrode; (c) calculated oxidation potential (V vs. Li/Li<sup>+</sup>) of EC, EMC, DEC, LiPF<sub>6</sub> and LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>; (d)  $C \cdot V$  curves of LNCM/Li cells with and without LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>; (e) 19 F NMR spectra of electrolytes before and after electrochemical test; (f) chronoamperometric responses of LNCM/Li cells with and without LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>[31-33]</sup>.

消耗了 (图 8(e)). 更重要的是, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 的"消耗反 应"可以有效地抑制电解液在高电压三元正极材料 表面的氧化分解 (图 8(f)). 因此, 结合上述的理论 与实验结果, 我们提出 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 确实通过优先氧 化分解, 在高电压正极表面形成了稳定的界面膜, 是一种高效的成膜添加剂, 只是由于其在所研究电 极表面的分解速率较慢, 因此难以检测到其相应的 氧化峰电流.

因此,电解液成膜添加剂在电化学测试过程中 能否出现相应的电流峰/电压平台,不仅与其电化 学稳定性相关,还受分解速率的影响.在实验测试 过程中没有出现相应电流峰/电压平台的添加剂, 有可能也参与成膜反应,需要结合多种表征方法研 究其作用机理.

# 6 结 论

界面电解液的电化学稳定性是决定电极/电解 液界面性质及电池性能的关键因素.因此,研究界 面电解液的电化学稳定性及分解反应机理,有助于 解析界面性质及电池性能变化的原因.更重要的 是,为下一代新型电解液体系的设计提供理论指导 依据.根据上述已有的研究结果可知,在分析界面 电解液电化学性质时,必须考虑离子溶剂化层中各 组分之间的影响,特别是溶剂化层中PF<sub>6</sub>的影响. 界面电解液的分解机理和影响因素非常复杂,至今 仍有许多内容需要去进一步研究,例如电极材料如 何影响界面电解液的稳定性和分解机理;界面的分 解产物、结构与界面性质的关系;成膜添加剂电化 学反应速率与其形成的界面性质的关系等.因此, 本文最主要的目的在于抛砖引玉,希望可以引起更 多的科学家关注和重视电解液及其界面性质的 研究.

#### 参考文献

- [1] Nitta N, Wu F, Lee J T, Yushin G 2015 Mater. Today 18 252
- [2] Xu K 2004 Chem. Rev. 104 4303
- [3] Xu K 2014 Chem. Rev. 114 11503
- [4] Winter M, Barnett B, Xu K 2018 Chem. Rev. 118 11433
- [5] Zhang X Q, Chen X, Hou L P, Li B Q, Cheng X B, Huang J Q, Zhang Q 2019 ACS Energy Lett. 4 411
- [6] Chen X, Zhang Q 2020 Acc. Chem. Res. 53 1992
- [7] Winter M 2009 Z. Phys. Chem. 223 1395
- [8] Borodin O, Smith G D 2009 J. Phys. Chem. B 113 1763
- [9] Xing L D, Li W S, Wang C Y, Xu M Q, Tan C L, Yi J 2009 J. Phys. Chem. B 113 16596
- [10] Xing L D, Wang C Y, Xu M Q, Li W S, Cai Z P 2009 J. Power Sources 189 689
- [11] Xing L D, Wang C Y, Li W S, Xu M Q, Meng X L, Zhao S F 2009 J. Phys. Chem. B 113 5181
- [12] Wang Q, Evans N, Zakeeruddin S M, Exnar I, Gra"tzel M 2007 J. Am. Chem. Soc. 129 3163
- [13] Xing L D, Borodin O, Smith G, Li W S 2011 J. Phys. Chem. A 115 13896

- [14] Borodin O, Jow T R 2011 ECS Trans. 33 77
- [15] Vatamanu J, Borodin O, Smith G D 2012 J. Phys. Chem. C 116 1114
- [16] Xing L D, Vatamanu J, Bedrov D, Borodin O, Smith G D 2012 J. Phys. Chem. C 116 23871
- [17] Watanabe Y, Kinoshita S I, Wada S, Hoshino K, Morimoto H, Tobishima S I 2008 J. Power Sources 179 770
- [18] Fan X, Ji X, Chen L, Chen J, Deng T, Han F, Yue J, Piao N, Wang R, Zhou X, Xiao X, Chen L, Wang C 2019 *Nat. Energy* 4 882
- [19] Xing L D, Borodin O 2012 Phys. Chem. Chem. Phys. 14 12838
- [20] Abu-Lebdeh Y, Davidson I 2009 J. Electrochem. Soc. 156 A60
- [21] Kim Y S, Kim T H, Lee H, Song H K 2011 Energy Environ. Sci. 4 4038
- [22] Zhi H Z, Xing L D, Zheng X W, Xu K, Li W S 2017 J. Phys. Chem. Lett. 8 6048
- [23] Wang Y T, Xing L D, Li W S, Bedrov D 2013 J. Phys. Chem. Lett. 4 3992
- [24] Zhuang G V, Yang H, Blizanac B, Ross P N 2015 Electrochem. Solid-State Lett. 8 A441
- [25] Tasaki K, Goldberg A, Winter M 2011 Electrochim. Acta 56 10424
- [26] Xing L D, Zheng X W, Schroeder M, Alvarado J, Cresce A W, Xu K 2018 Acc. Chem. Res. 51 282
- [27] Wang C, Xing L D, Vatamanu J, Chen Z, Lan G Y, Li W S, Xu K 2019 Nat. Commun. 10 3423
- [28] Jarry A, Gottis S, Yu Y S, Roque R J, Kim C, Cabana J, Kerr J, Kostecki R 2015 J. Am. Chem. Soc. 137 3533
- [29] Zhan C, Lu J, Kropf A J, Wu T P, Jansen A N, Sun Y K, Qiu X P, Amine K 2013 Nat. Commun. 4 2437
- [30] Wang K, Xing L D, Xu K, Zhou H B, Li W S 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 31490
- [31] Zhu Y M, Rong H B, Mai S W, Luo X Y, Li X P, Li W S 2015 J. Power Sources 299 485
- [32] Zheng Q F, Xing L D, Yang X R, Li X F, Ye C C, Wang K, Huang Q M, Li W S 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 16843
- [33] Chen J W, Xing L D, Yang X R, Liu X, Li T J, Li W S 2018 Electrochim. Acta 290 568

# SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Research progress on electrochemical properties of electrolyte and its interphase<sup>\*</sup>

Xing Li-Dan $^\dagger$  Xie Qi-Ming Li Wei-Shan

(School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)
(Received 18 September 2020; revised manuscript received 21 October 2020)

#### Abstract

Electrolyte not only plays the role of conducting ions in lithium ion battery, but also the thin layer electrolyte formed on the electrode surface determines the stability of electrode/electrolyte interface to a large extent, thus affecting the cycling stability, rate performance and safety of the battery. The successful commercialization and widespread application of lithium ion battery is closely related to the solid electrolyte interface film formed by the decomposition of electrolyte on the electrode surface. In this paper, the electrochemical stability and decomposition mechanism of the interface electrolyte are briefly reviewed, aiming to draw more scientists' attention to the electrolyte and its interfacial properties.

Keywords: lithium ion battery, electrode/electrolyte interface, electrochemical stability, solid electrolyte interphase film, mechanism study

PACS: 82.47.Aa, 82.45.Gj, 67.30.hp

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201553

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21573080) and the Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars of Guangdong Province, China (Grant No. 2017B030306013).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: xingld@scnu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

## 固态电解质与电极界面的稳定性

冯吴亮 王飞 周星 吉晓 韩福东 王春生

Stability of interphase between solid state electrolyte and electrodeFeng Wu-LiangWang FeiZhou XingJi XiaoHan Fu-DongWang Chun-Sheng引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228206 (2020)DOI: 10.7498/aps.69.20201554在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201554当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

玉米淀粉固态电解质质子\电子杂化突触晶体管

Corn starch solid electrolyte gated proton/electron hybrid synaptic transistor 物理学报. 2017, 66(16): 168501 https://doi.org/10.7498/aps.66.168501

# 专题: 固态电池中的物理问题

# 固态电解质与电极界面的稳定性

冯吴亮1)2) 王飞1)† 周星2) 吉晓3) 韩福东4) 王春生3)‡

1) (复旦大学材料科学系,上海 200433)

2) (复旦大学化学系,上海 200433)

3) (Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Maryland, College Park, MD 20742, USA)

4) (Department of Mechanical, Aerospace, and Nuclear Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY 12180, USA)

(2020年9月18日收到; 2020年11月7日收到修改稿)

相比于有机体系锂离子电池,全固态锂金属电池有望同时提高电池安全性和能量密度,因而受到广泛的研究和关注.固态电解质的电化学窗口决定了电解质在高压电池充放电过程中是否保持稳定.目前的固态电解质,热力学稳定电化学窗口较窄,限制了其与高电压正极以及锂金属负极的匹配.因而能否形成动力学稳定的界面,决定了全固态电池是否能够持续高效工作.本文总结归纳了固态电解质的热力学稳定窗口的实验和理论计算研究进展,并对提高界面稳定性的实验进展进行了简述.在此基础上,提出构建动力学稳定性界面及防止锂枝晶的思路,并展望了全固态电池界面构建的研究方向.

关键词: 全固态电解质, 电化学窗口, 界面稳定性, 全固态电池 PACS: 82.47.Aa, 88.80.ff, 61.20.Qg, 65.40.gk

#### **DOI:** 10.7498/aps.69.20201554

# 1 引 言

电解质在所有形式的电池中必不可少,其基本 作用是在正负极之间作为电荷传递的介质并防止 电池短路.目前的商用锂离子电池主要采用液态有 机电解质,存在易泄露、腐蚀性强、易燃易爆等缺 点<sup>[1,2]</sup>.随着现代科技的发展,新型电子产品及新能 源汽车等对锂离子电池能量密度提出了更高的要 求.不断提高的能量密度使得基于嵌入式正负极的 锂离子电池能量密度逐渐接近其理论极限,并也带 来了日益严重的电池安全隐患<sup>[3-5]</sup>.

全固态电解质相比于液态有机电解质在众多 方面具有显著优势:1)陶瓷基固态电解质不易燃, 可以极大地减弱电池的安全隐患<sup>[6,7]</sup>;2)固态电解 质优异的机械性能有助于阻挡锂枝晶生长,使金属 锂负极的应用成为可能, 能够大幅提高电池的能量 密度<sup>[8,9]</sup>; 3) 全固态电解质没有流动、凝固和挥发的 问题, 可以组装成电堆并在宽电池的工作温度区间 工作<sup>[10]</sup>. 近年来以硫化物<sup>[11]</sup>(Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, LGPS) 和氧化物<sup>[12]</sup>(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, LLZO) 为典型代表的 固态电解质已经实现接近甚至超过商用锂离子电 解液的离子电导率, 引发了近年来的全固态电池研 究热潮. 尽管存在种种优势, 但是其在锂金属全电 池中的表现依然差强人意.

在一个理想状态下的全电池中,正极和负极的 化学性质决定了电池的能量密度;而位于正负极之 间的电解质,其离子传递的快慢则决定了电池的功 率.对于全固态电池来说,在电解质体相离子电导 率已经足够高的情况下,电解质和正负极之间的界 面及锂枝晶已然成为了全电池性能的限制因素.全 固态电解质/电极固-固界面的高阻抗是学界的关

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: feiw@fudan.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: cswang@umd.edu

<sup>© 2020</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

注热点,因此大量研究工作集中于改善电解质与电极之间的接触<sup>[13,14]</sup>.

然而,将全固态电池分为正负极、电解质和界 面的表述仍然过于简化. 早期的大量报道认为全固 态电解质具有优于液态电解质的电化学窗口,在电 解质的热力学稳定性足够好的情况下,电解质在电 池运行期间不发生任何化学或者电化学变化,此时 所有法拉第过程都只在电极内发生,只需要保证界 面接触以便离子传递即可实现全电池性能的发挥. 但是,近年来的报道逐渐提出固态电解质存在电化 学稳定窗口窄的问题[15],在这一认知下,便需要以 动力学方式 (界面钝化) 而非热力学方式实现电解 质的电化学稳定性,来推动实现全电池的稳定工 作. 而动力学稳定性会受到高电压正极的强氧化性 和锂负极的强还原性的挑战,因此如何构建稳定的 电解质/电极界面,是实现全固态电池稳定工作的 关键. 本文总结归纳了关于固态电解质热力学和动 力学稳定性的主要实验结果和理论计算进展,并在 此基础上梳理总结已发表的提高界面稳定性的办 法,提出对界面稳定性构建的思考,为最终开发出 高电压的全固态锂金属电池提供未来的发展方向.

2 固态电解质的热力学稳定性

电解质的热力学稳定性可以通过其发生氧化 和还原反应之间的电压范围来量化,即"电化学窗 口".对于全电池而言,理论上正负极材料的氧化 还原电势都必须落入该电化学窗口内,全电池才可 以正常运行.因此,得到准确的电解质的电化学窗口,是保证电解质材料及界面稳定的第一步.

#### 2.1 固态电解质的电化学窗口

表1所列为几种主流的固态电解质电化学窗 口的报道值与理论计算值. 氧化物基固态电解质的 电压窗口明显高于硫化物与卤化物基电解质,由于 其氧化电位主要取决于 O<sup>2-</sup>离子的氧化, 所涉及的 析氧反应在动力学上比较困难,因此普遍具有较高 的氧化电位. 然而 NASICON 型电解质中的高价 金属阳离子 Ge4+, Ti4+等易被具有较强还原性的 金属锂还原为低价阳离子甚至金属单质,导致此类 电解质还原电位较高. 硫化物电解质由于受限于 S<sup>2-</sup>的氧化与阳离子 (P<sup>5+</sup>, Ge<sup>4+</sup>等) 的还原, 因此电 化学窗口普遍较窄. 材料的氧化/还原电位计算通 常基于材料发生氧化/还原反应时自由能的变化而 非能隙或分子轨道理论中 HOMO-LUMO 能量之 差. 大规模计算发现, 固态材料电化学稳定性主要 受以下三个因素的影响:1) 材料中的阴离子对氧 化和还原电位具有主导性的影响,总体趋势为氮化 物 < 氧化物 < 硫化物 < 氟化物; 2) 高价阳离子 对还原电位具有趋势性的影响; 3) 根据材料中的 锂浓度的不同, 富锂材料通常具有较低的氧化和还原 电位,贫锂材料则通常具有较高的氧化和还原电位[28].

在过去较长一段时间内,无机固体电解质被认 为具有较宽的电化学窗口,以 LGPS 与 LLZO 为 典型代表,其电压窗口分别被认为达到 0—5 V 与 0—6 V,然而理论计算表明其各自的实际电压窗口

表 1 各类固体电解质电化学窗口的理论计算值与报道值概括

Table 1. Summary of the theoretical calculations and the reported values of electrochemical windows for different solidstate electrolytes.

电解质/SEI	理论计算值/V	实验值/V	测试方法
LiF	$0-6.36^{[16]}$		
${ m Li}_2{ m S}$	$0-2.01^{[17]}$	_	
$Li_3N$	$0-0.44^{[18]}$	$0-0.9^{[19]}$	Li/液体电解质/Li <sub>3</sub> N-C-PTFE
$70\mathrm{Li}_2\mathrm{S}\text{-}30\mathrm{P}_2\mathrm{S}_5$	$2.28 - 2.31^{[17]}$	$0-5^{[20]}$	Li/LPS/不锈钢
	1 71 0 01 [17]	$0-7^{[21]}$	Li/LPS/不锈钢
$\mathrm{Li}_6\mathrm{F}\mathrm{S}_5\mathrm{OI}$	$1.71 - 2.01^{(11)}$	$1.25 - 2.5^{[15]}$	Li-In/ LPSC/LPSC-C
L: C.D.S	1 71 0 1 4 [17]	$0-5^{[22]}$	Li/LGPS/Au
$LI_{10}Ger_2S_{12}$	$1.(1 - 2.14^{(1)})$	$1 - 2.7^{[23]}$	Li/LGPS/LGPS-C/Pt
$I : I \circ 7 = 0$	0.05 0.01[17]	$0-6^{[24]}$	Li/LLZO/Au
$\mathrm{Li}_7\mathrm{Lia}_3\mathrm{Zir}_2\mathrm{O}_{12}$	0.05 - 2.91	$0-4^{[25]}$	$\rm Li/LLZO/LLZO-C/Pt$
$\rm Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$	$2.7 - 4.27^{[17]}$	$0-6^{[26]}$	Li/LAGP/Pt
LiPON	$0.68 - 2.63^{[17]}$	$0-5.5^{[27]}$	Li/LiPON/Pt
远低于过去的认知. 例如, 第一性原理计算发现 LGPS 在 0-1.7 V 与 2-2.5 V 具有可逆的还原与 氧化反应,证明了其真实的热力学稳定窗口应远小 于 0-5 V<sup>[29]</sup>. 而 LLZO 在 2.91 V 时便会形成 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>与La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>则会在在高于 3.3 V时从 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解出,在低于 0.05 V时被还原为 Li<sub>2</sub>O, Zr<sub>3</sub>O, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 甚至形成 Zr<sup>0</sup> (<0.004 V)<sup>[17]</sup>. 过去人 们对固体电解质界面问题的关注点主要集中于界 面接触的改善、电极与电解质之间的化学稳定性以 及消除空间电荷层的影响, 而对固体电解质真实电 压窗口缺乏深入研究,导致电解质常在高于各自的 电压窗口的范围下运行,从而引起一系列界面副反 应,尤其是匹配了高压正极后其反应产物多为离子 不良导体, 锂离子传输受到阻碍 [30]. 除此之外, 其 可逆的氧化还原反应亦会引起体积应变,导致界面 接触恶化,界面阻抗进一步增加,故加速了电池的 电化学性能衰减.因此,固态电解质的电化学窗口 到底如何?究竟是像很多文献报道的宽化学窗口, 还是如热力学计算所说的很窄的窗口? 如何解释 理论和实验观测的分歧,以及如何正确测量电化学 窗口需要进一步深入探究.

如图1所示,固态电解质的电化学窗口通常采 用锂作为参比电极和对电极,以铂或金作为工作电 极,采用循环扫描伏安法 (CV) 测试获得. 由于任 何电化学反应的法拉第电流都与电极的面积、氧化 还原活性物质的浓度及扩散系数和转移的电子数 成正比,因此采用平板电极作为半阻塞电极的电池 结构所造成的电解质与集流体之间的接触面积小, 会导致电解质分解的动力学缓慢,因而导致反应电 流过小,无法被直接观测到.如果反应生成的界面 产物产生钝化效应,会进一步减少电流并引起严重 的极化,导致实测值中的还原电位偏低与氧化电位 偏高. 如图 1 中的界面放大示意图所示, 固态电解 质由于表面不是绝对意义上的平整,与电极具有较 大的间隙,电极仅能从有限的点接触位置给予/接 收电子. 而在理想情况下的, 界面接触应为完全的 面接触以保证充分的氧化还原反应.

除此之外,由于阴极与阳极界面接触状态的差 异,以及各自氧化还原产物的离子/电子电导率的 差异,造成了电解质的氧化还原电流远小于锂沉



图 1 (a) 传统固体电解质的循环扫描伏安法测试装置示意图; (b) LGPS<sup>[22]</sup>, (c) LLZO<sup>[24]</sup> 以及 (d) Li<sub>2</sub>OHCl<sup>[31]</sup> 电解质传统 *CV*测 试曲线

Fig. 1. (a) Schematic diagram of conventional cyclic scanning voltammetry device for solid-state electrolyte; CV testing curves for (b) LGPS<sup>[22]</sup>, (c) LLZO<sup>[24]</sup> and Li<sub>2</sub>OHCl<sup>[31]</sup> solid-state electrolyte.

积-剥离电流大小. 平板状半阻塞电极与电解质有限的点接触导致氧化电流通常仅为微安级别, 而当电位负向扫描至零伏以下时, 在阳极处发生锂沉积行为的过程中界面接触有愈加牢固的趋势, 锂沉积电流甚至可达毫安级别, 导致原本微弱的电解质的氧化还原电流更加难以辨别. 如图 1(b)—图 1(d)所示, 由于电解质的氧化还原电流相比锂沉积电流极其微弱, 在整个扫描区间无法被识别出, 因此造成了初期研究中人们对 LGPS, LLZO 以及反钙钛矿型 (Li<sub>2</sub>OHCl) 电解质电化学窗口, 尤其是对氧化电位的误判. 因此, 为了提高测量的准确性, 测量装置的改进点应主要集中于电极/电解质接触面积的增加, 尤其是电解质/半阻塞电极界面的改进, 并保持在大于 0 V 范围内进行分段扫描, 避免较大的锂沉积电流的干扰.

#### 2.2 真实电化学窗口的测试方法

由于电解质/电极的接触面积是导致电解质电 压窗口实测值远大于计算值的主导因素,针对传统 固体电解质电化学窗口测试所面临的问题,在我们 的早期工作中提出,使用固态电解质和导电碳混合 而成的复合电极,将电解质/电极的接触由传统的 平板电极间的二维接触实现了三维接触,可以提高 固-固界面的接触面积和反应动力学,从而测得固 态电解质真实的电化学窗口.此方法测得的窗口与 热力学计算结果相符合<sup>[25]</sup>.相比于半阻塞电极,这 种混合电极能更真实地代表和反映全固态电池中 的界面状况.

图 2 所示为更精确地测试电解质电化学窗口 的电池结构示意图,通过将导电碳与电解质混合, 极大地增加了电解质与电极的接触面积并加速了 电解质分解的动力学过程,电解质氧化后电子被更 加有效地收集,氧化电流获得明显提高,同时牢固 的面接触极大地降低了界面电荷转移电阻,极化作 用受到了有效抑制.首先通过对采用了传统半阻塞 电极的 Li/LGPS/Pt 进行分段扫描 (0—2.5 V 与 2.5—4.0 V)发现了微弱的还原/氧化电流,进而将 LGPS 与导电碳按 3:1 质量比混合,复合电极中电 解质与电子导体的充分接触可有效避免动力学势 垒阻碍 LGPS 分解反应的发生,从而更好地探究了 LGPS 本身的热力学稳定性.通过对 Li/LGPS/LG-PS-C/Pt 进行分段扫描 (0—2.0 V 与 1.0—3.5 V), 分别于 1.6 与 2.1 V 发现了还原/氧化峰.又通过 铂黑代替碳组装了 Li/LGPS/LGPS-Pt/Pt 电池以 排除可能存在的 C 与 LGPS 发生化学反应的干扰, 在同样的扫描区间进行了重复验证,得到了相同的 结果,因此进一步证实 LGPS 的电化学稳定窗口 远窄于 0-5 V. 类似的方法也被 Swamy 等<sup>[32]</sup> 采 用,并获得了类似的结果.由于没有钝化层产生并 且氧化和还原反应的可逆性高,我们进一步发展了 一种基于 LGPS 电解质本身氧化还原反应的单一 材料的全固态电池<sup>[23]</sup>,正负极均采用 LGPS 与导 电剂混合以获得优异的离子/电子电导率以供电池 运行. 通过对比 Au/LGPS/Au 在不同电位下的阻 抗谱发现,其奈奎斯特图由新制备时所表现出的典 型的电解质阻抗谱经充电至 2.7 V 变为了典型的 电池阻抗谱,从另一个角度验证了 LGPS 电解质 较窄的电化学窗口.相应地,我们采用了相同结构 的Li/LLZO/LLZO-C/Pt 电池研究了 LLZO 的真 实电压窗口,由于 LLZO 还原电位接近 0 V,因此 还原电流易受锂沉积电流的影响难以分辨,而在 4.0 V 发现了可辨识的氧化峰, 证实了 LLZO 的真 实氧化电位远低于过去的认知 (6.0 V). 然而相比 理论计算值,测量值依旧存在大于1V的过电位, 尽管 LLZO 与碳的质量比调整到了 2:3, 由于 LLZO 弹性模量较高, 与碳混合后仅靠加压方法难 以达到硫系电解质-碳混合电极的接触状态,同时, LLZO 的氧化过程涉及到动力学较差的固相到气 相 (氧气)的转变,因而造成了较大的过电位.



图 2 电解质电化学窗口测试装置结构示意图 Fig. 2. Schematic diagram of the testing device for the electrochemical stability window.

3 固态电解质的动力学稳定性

#### 3.1 界面稳定性的重要性

相比于针对固体电解质离子电导率的提升,现 今固态电池的研究热点更集中于电解质/电极界面 这一短板.除了界面刚性固-固接触引起的巨大阻 抗外,对界面稳定性的研究更多的还是从抑制空间 电荷层与电解质/电极化学反应副产物的角度入 手,然而对于电解质因电压窗口被严重高估而造成 的界面不稳定现象的研究依旧未引起高度重视. 热 力学计算表明. 大多数固态电解质不具备对锂金属 或高电压正极材料的热力学稳定性. 三个机制可以 导致界面的反应[33]:1)电解质本身的电化学稳定 性; 2) 电解质与电极的化学反应; 3) 电解质和电极 在特定电压下的电化学反应. 界面处的反应会导致 界面层的生成,而不同的界面层性质则决定了不同 的界面兼容性. 当电极/电解质的化学势不匹配时, 即热力学不稳定时,两种材料之间一旦接触则会自 发发生化学反应. 由于动力学稳定性主要关注热力 学不稳定的过程中反应的速率问题.因此本文中提 到的界面动力学稳定则是基于热力学不稳定的前 提下,反应速率较慢的情形.若反应产物为离子导 体而电子绝缘,则只是以增大的电荷转移电阻为代 价换取动力学稳定,从而拓宽了电解质的工作电压 范围. 然而, 若产物为离子电子混合导体, 则两者 之间的化学反应会持续不断地进行.理想情况下, 界面层具有钝化效应,可以延迟甚至阻绝反应的进 一步发生,从而保证了固态电池稳定的循环性能. 这一机制与商用锂电池中的钝化膜 (SEI) 的效应 类似[34].

按电解质/电极界面的化学稳定性可分为如 图 3 所示的三大类:

1) 第一类为热力学稳定的界面,即两者化学 势相同,不存在自发反应,无中间层生成的理想界 面.符合此类界面的电解质材料较少,尤其是对锂 金属稳定的材料大多不具备高离子电导率,或不满 足高氧化电位的要求;

2) 第二类为热力学与动力学均不稳定界面. 此类界面生成的副产物中间层为混合导体界面,即 同时具有电子和离子导电性,从而导致电解质体相 通过此中间层不断地得失电子, 副产物中间层不断 地向电解质一侧生长侵蚀原电解质体相,在负极亦 可能导致锂枝晶的产生造成严重的自放电甚至短 路,故此类界面应当避免. LGPS 或 Li<sub>3</sub> $MX_6(M =$ In, Y, Er, X = 卤素) 型卤化物电解质与金属锂接 触后, 锂金属能够将电解质中的高价阳离子 Ge4+, In<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>等还原, 还原产物除 Li<sub>3</sub>P, Li<sub>2</sub>S, LiX 外还包括 Li-Ge, Li-In(待验证) 等合金. 由于合金 相的存在,其混合导电的性质无法对界面实现钝化 保护,于是分解反应会持续发生.类似的机制也发生 于 NaSICON 型电解质 (Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LATP; Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LAGP) 与金属锂的界面. 而 硫化物固态电解质与氧化物正极材料之间亦存在 不同的化学势,反应产物往往包含电子导电的过渡 金属硫化物 (如硫化钴), 同负极界面所面临的问题 一样,亦无法提供钝化保护,造成不兼容性.热力 学分析发现,界面反应的主要驱动力是两者之间阴 离子的化学不兼容所导致的. 尽管氧化物固态电解 质与氧化物正极材料的化学兼容性相对较好,但为 了改善其较差的物理接触, 高温处理后依然会生成 显著的界面层.

3) 第三类为热力学不稳定而动力学稳定界面. 尽管大多数固态电解质对锂金属不具有热力学稳 定性, 但具有锂离子电导率且电子绝缘的钝化界面 层形成后依旧能够实现界面的稳定, 类似于常见 的 SEI 膜或 CEI(cathode electrolyte interphase) 膜等. LiPON 薄膜虽然本身对锂金属不具有热力 学稳定性, 其被锂还原的反应产物主要为电子绝缘



#### 图 3 三类电解质/电极界面化学稳定性示意图

Fig. 3. Schematic diagram of chemical stability of the three kinds of electrolyte/electrode interfaces.

的 Li<sub>3</sub>N, Li<sub>3</sub>P, Li<sub>2</sub>O 等,这一反应形成的界面层不 仅对锂金属稳定,而且具有钝化作用.此外,Li<sub>3</sub>Ns 等本身亦是快离子导体材料,其高离子电导率有利 于界面层的锂离子输运,从而实现低界面电阻. SEI 膜的物质含有 LiF, Li<sub>3</sub>N, Li<sub>2</sub>O 等常作为动力 学稳定界面.LLZO 由于表面有稳定的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 钝 化层,可一定程度上提高氧化电位,在负极一侧的 还原反应由于其热力学驱动力只有 0.05 eV,在实 际过程中很有可能会被动力学因素所抑制,因此也 可归类为第三类界面层.而硫化物电解质与硫电极 的化学兼容性相对优越,因此基于硫化物电解质的 锂硫电池有很大发展潜力.

#### 3.2 界面的 (电) 化学稳定性

3.2.1 负极界面稳定性

由于金属锂具有很高的锂原子电化学势,除了 常见的以 LiF, Li<sub>3</sub>N, Li<sub>2</sub>O 为代表的 SEI 膜主要成 分外,几乎所有固体电解质对锂均热力学不稳定. 其中 LLZO 具有较低的对锂还原电位,常被认为 是对锂稳定材料.然而 Zhu 等<sup>[35]</sup> 通过 XPS 测试与 理论计算发现,LLZO 与金属锂常温下接触后即发 生了 Zr<sup>4+</sup>→Zr<sup>2+</sup>→Zr<sup>0</sup> 的还原过程,并对比了 Al<sup>3+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>三种掺杂元素的还原行为,发现 Nb<sup>5+</sup> 的还原电位相对最高, Nb<sup>5+</sup>掺杂的 LLZO 出现了明 显的"氧缺失层"(oxygen-defcient interphase, ODI), 但由于 Zr<sup>0</sup> 与 Al<sup>3+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>的还原态产物极其 微量,因此对电解质性质的影响较小,仅有 Nb<sup>5+</sup>掺 杂的 LLZO 在与金属锂接触后,Li/LLZO/Li 对称 电池阻抗随时间推移出现略微的增加.

NASICON型、钙钛矿型、以及LGPS电解质 由于高价阳离子易被金属锂还原为单质后形成合 金,生成上述的第二类界面,常采用引入具备第三 类界面特征的缓冲层或合金负极解决与金属锂的 接触问题.Yan等<sup>[36]</sup>发现除常见锂卤化物外,BN 具有优异的对锂稳定性与合适的机械强度,将其作 为人工引入的SEI 膜修饰金属锂可获得优异的电 化学性能.Cheng等<sup>[37]</sup>通过化学气相沉积法在锂 负极上沉积小于10 nm 的氮化硼薄膜作为界面保 护以隔绝LATP与金属锂(图 4(a)),并分析对比 了LATP 的失效机理和 BN 的保护作用.通过Li/ Li 对称电池发现裸露LATP 在 81 h 后即发生短路, 而在有 BN 保护的情况下,对称电池在 0.3 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下可运行超过 500 h, 界面稳定性大大提高. Zhao 等<sup>[38]</sup>将氟引入到以硫银锗矿型 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (LPSCl)电解质中,制备了氟化的硫化物电解质 LPSCl<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>(图 4(b)), 锂金属兼容性得到了显著 提升的主要原因得益于原位形成致密的 LiF 界 面层.



图 4 (a) 氮化硼 (BN) 中间层稳定 LATP/Li<sup>[37]</sup> 与 (b) LiF 中间层稳定 LPSCl/Li<sup>[33]</sup> 界面示意图 Fig. 4. Schematic diagram of the (a) LATP/Li interface sta-

bilization by BN<sup>[37]</sup> and (b) LPSCl/Li interface stabilization by LiF<sup>[38]</sup>, respectively.

#### 3.2.2 锂枝晶的生长与抑制

固体电解质与锂金属界面反应被认为与锂枝 晶的形成和生长有重要关联. 固体电解质与锂金属 发生反应,既降低锂沉积/剥离的库仑效率,生成 不均匀的界面相以及裂纹,也会导致不均匀的锂成 核,从而为锂枝晶的生长提供了先决条件.如果生 成界面是有电子导电性的,锂枝晶甚至可以直接在 电解质内部晶界或空隙中沉积生长.氧化物电解质 由于易生成Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 疏锂层,其与金属锂界面较高 的表面能导致熔融锂的润湿性较差,因而造成了较 大的界面阻抗. 为减小表面能以增加金属锂在电解 质表面的浸润性,近年来大量关于亲锂层修饰界面 以增加熔融锂在电解质上的浸润性,以及与电解质 亲和性较强的负极材料被广泛报道,包括 Au<sup>[39]</sup>, Ag<sup>[40]</sup>, Si<sup>[41]</sup>, Ge<sup>[42]</sup>, Sn<sup>[43]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[44]</sup>, ZnO<sup>[45]</sup> 等修饰 层, 以及 Li-Al<sup>[46]</sup>, Li-C<sup>[47]</sup>等与 LLZO 表面亲和性 较强的负极材料. 然而由于表面能的降低, 此类材 料在增强了负极浸润性的同时,亦增加了锂枝晶垂 直生长的风险.我们课题组的研究表明,通过调控

界面相与锂金属的界面能,如形成界面能较大的疏 锂 LiF 界面,可以抑制锂沉积的垂直生长,从而有 效抑制锂枝晶的生成[48-52]. 但是疏锂界面又带来 与金属锂的接触问题. 通过金属锂与电解质反应生 成界面层,原位生成紧密接触的疏锂界面,将是解 决这一矛盾最有效的办法,比如直接在锂与电解质 生成疏锂离子导电相 Li<sub>3</sub>N<sup>[53]</sup>, LiF<sup>[54]</sup>, 既可降低界 面阻抗也可抑止锂枝晶.此外,为消除疏锂层的存 在而导致的界面接触不牢固问题,也可以采用金属 锂与修饰层的转化反应以获得一个维持界面牢固 接触的中间层,如近年来报道的基于转化反应的 Cu<sub>3</sub>N<sup>[55]</sup>, SnF<sub>2</sub><sup>[56]</sup>, MoS<sub>2</sub><sup>[57]</sup>等修饰层, 均获得了界 面阻抗的显著降低与临界电流密度的提升.其中, 在 Cu<sub>3</sub>N 与金属锂的转化反应中,作者指出其铜纳 米颗粒产物可均匀地分布在石榴石电解质与金属 锂的界面上. 铜颗粒的均匀分布增强了锂金属负极 表面电势的均匀性,使得锂沉积更加均匀,因而提 高了锂对称电池的电流密度,实现了对锂枝晶的抑 制作用.

#### 3.2.3 正极界面稳定性

在正极界面一侧, Banerjee 等<sup>58]</sup> 将活性物质 LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (NCA) 与硫化物电解质 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub> Cl 物理混合并充电到 4.3 V, 经 XRD 表征发现, 即 使是原始的 NCA 与电解质混合也会产生 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与 Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, 而充电到 4.3 V 的 NCA 更是与 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 发生严重的反应, 生成 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 与 LiCl. 而 Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>具有电子导电性,会使两者之间的界面反应 持续进行. Zhang 等<sup>[59]</sup> 也使用 XPS 技术在循环后 含有 LiCoO<sub>2</sub>, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 与 C65 的复合正极中检 测到了 SO<sub>x</sub>与 GeO<sub>2</sub>. 此外, Auvergniot 等 <sup>[60]</sup> 使 用 XPS 与扫描俄歇电子显微镜 (SAM) 表征了 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 与LiCoO<sub>2</sub>,LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>,LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 三种活性物质之间的界面反应,结果表明,Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 对这三种活性物质的反应性按照以下顺序增加: LiCoO<sub>2</sub> < LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> ≪ LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 为了增 加 LLZO 电解质与 LiCoO<sub>2</sub> 接触, Park 等<sup>[61]</sup>将 LLZO 与 LiCoO<sub>2</sub> 于 700 ℃ 下共烧结后发现 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub> Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>从立方相到四方相的转变与La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>锂离 子绝缘扩散相的生成. Vardar 等<sup>[30]</sup> 发现此扩散相 在 300—500 ℃ 温度下即可生成, 从而导致电化学 性能恶化.

硫化物电解质的氧化电位较低,其不可逆氧化

过程在阻碍离子的传输、增大电荷转移阻抗的同时 也导致了全固态电池的首圈库仑效率低,进而影响 了电池的循环寿命<sup>[17,25]</sup>. Koerver 等<sup>[62]</sup>使用 XPS 表征 NCM811 与硫化物电解质界面时发现, 随着 充电截止电压的升高, S 2p 信号中的峰向高结合 能处位移,表明电解质的电化学分解随着电压的升 高而增加,这也伴随着 Nyquist 图中归因于正极 / 电解质界面的中频半圆逐渐增大. 而随着刻蚀深度 的增加,分解产物逐渐减少,表明靠近集流体处的 电解质分解更加严重. Dewald 等<sup>[63]</sup>使用电位范围 逐渐增加的逐步循环伏安法测定 Li10GePoS12 的电 化学窗口,以铟作为参比电极和对电极,如图5 所示. 当施加较低的反转电位时电解质是稳定的, 当反转电位逐渐增高时出现了归因于电解质氧化 分解的氧化峰, 而在之后的扫描中, 原本稳定的电 位范围内出现了新的氧化还原峰,这表明电解质的 氧化分解产物发生了氧化还原反应. 而新出现的氧 化还原峰可以归为  $S_x = S_x^2$ 之间的氧化还原反应. 而从这种方法得到的 Li10GeP2S12 氧化电势 (约 2.6 V) 要大于理论预测得到的氧化电势 (2.14 V)<sup>[17]</sup>, 这说明电解质的电化学窗口不止由热力学来决定. Schwietert 等<sup>[15]</sup> 通过 XRD 观察到 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 的脱 锂相 (Li<sub>4</sub>PS<sub>5</sub>Cl), 证明电解质是通过电解质的锂化 与去锂化再分解成热力学稳定的产物,而不是直接 分解成热力学稳定的产物.



图 5 分别使用铟和固体电解质/C 复合材料作为对电极 和工作电极,对  $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 进行循环伏安 (0.1 mV·s<sup>-1</sup>)测试图<sup>[02]</sup>

Fig. 5. CV curve (0.1 mV·s<sup>-1</sup>) of  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  with Indium counter electrode and solid electrolyte/C composites working electrode<sup>[62]</sup>.

由于电解质与正极之间 Li+的化学势不同, Li+会自发从化学势高处向化学势低处运动<sup>[64]</sup>,从 而导致界面处 Li+浓度降低甚至形成一个锂耗尽 层,结果是界面处缺乏足够的可移动 Li+导致界面 处的高极化电阻[65,66]. de Klerk 等[67] 建立了描述 空间电荷层的模型,表明了LiCoO2与Li7La3Zr2O12 和 LiCoO<sub>2</sub> 与 Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Ti<sub>1.8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 之间的空间电 荷效应导致了纳米级的空间电荷层,其贡献了小 于1 Ω·cm<sup>2</sup> 的界面阻抗. 但是作者同时也强调, 空 间电荷层所导致的影响在不同材料之间可能会有 很大的差异,例如形成厚的或 Li+完全耗尽的空间 电荷层, 会显著地增强界面阻抗. Zhang 等<sup>[68]</sup>则通 过<sup>6</sup>Li二维核磁交换谱 (<sup>6</sup>Li 2D-EXSY) 验证了空 间电荷层对 Li<sub>r</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 Li<sub>15</sub>Al<sub>05</sub>Ge<sub>15</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>界面 处 Li+跨界面交换的影响, 当无空间电荷层时, Li+ 跨界面交换的活化能为 0.315 eV, 当存在空间电荷 层时这个值会迅速提升到 0.515 eV, 从而额外增加 了电荷转移电阻.

#### 4 界面的力学稳定性

电解质/电极的界面力学稳定性取决于界面接 触的稳定性,由于电极材料在充放电过程中难以避 免地发生体积应变,界面应力的改变有可能导致界 面接触面积降低,使得电荷转移电阻增加,降低电 池的循环性能. 常见电解质与电极材料的杨氏模量 如表2所列,硫化物电解质与反钙钛矿电解质由于 具有较低的杨氏模量,一方面采用简单的常温下加 压方式即可实现电解质/电极牢固的面接触,另一 方面其优异的延展性可对电极材料充放电过程中 产生的局部畸变进行缓冲,因而具有较好的界面力 学稳定能. Li<sub>3</sub> $MX_6(M = \text{In}, Y, \text{Er}, X = 卤素)$ 型 卤化物电解质由于具有较软的质地,因此同样可采 用冷压法制备全固态电池[74-76].由于氧化物型电 解质与氧化物正极材料同时具有较高的杨氏模量, 因此无法通过常温下的加压方式解决其固-固刚性 点接触问题<sup>[12]</sup>.为了增加电解质/电极接触面积, Hansel 等<sup>[77]</sup> 以淀粉为模板剂构筑了 3D 结构的 LLZO 表面, 增加了 LLZO 与 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 以及 LiMn<sub>1.5</sub> Ni05O4的接触面积. Yan 等[78]采用流延法制备了 LLZO与LiFePO4薄膜,通过共烧结后获得了紧 密的接触.小粒径材料具有较高的表面能,尽管通 过高温烧结的方式软化接触界面可一定程度上增 加界面接触面积,提高正极材料致密度,但研究表 明[30,79], 在低于 500 ℃ 的温度下过渡金属氧化物 正极中的过渡金属元素会与 LLZO 发生相扩散, 生成锂离子绝缘相 LaMO<sub>3</sub>(M = Ni, Co, Mn) 与失 锂相 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,并诱发立方相向四方相的转变. NASICON 型电解质采用相同的处理方法亦会导 致 LiMPO<sub>4</sub>(M = Ni, Co, Mn) 扩散相以及分解相 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>与AlPO<sub>4</sub>的生成,增加界面阻抗<sup>[80]</sup>. Ohta 等<sup>[81]</sup> 采用硼酸锂作为助烧结剂实现了 LLZO 与 LiCoO<sub>2</sub>良好的面接触, 硼酸锂具有较低的熔点 (700 ℃), 可降低共烧结的温度, 同时具有一定的 离子电导率 (2 × 10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1</sup>) 以保证锂离子的传 输,此外,助烧结剂的引入可有效隔绝 LLZO 与 LiCoO<sub>2</sub>,抑制了烧结过程中扩散相的生成. Han 等<sup>[82]</sup> 将此方法更进一步,引入的Li23C07B03O3可与 LLZO 和 LiCoO<sub>2</sub> 表面自然生成的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 钝化层 原位反应,生成同样具有一定离子电导率与较低熔 点的 Li<sub>2.3-x</sub>C<sub>0.7+x</sub>B<sub>0.3-x</sub>O<sub>3</sub>, 在保证 LLZO 与活性物 质良好的面接触的同时,亦可实现扩散相的抑制.

固态电解质材料较高的杨氏模量一定程度上 有助于阻挡锂枝晶生长但其缺点除无法直接通过 加压的方法制备全固态电池外,还会面临充放电过 程中因为活性物质体积应变而带来的界面接触的 恶化 (图 6(a)). 以钴酸锂为例<sup>[83]</sup>, 其充电过程中存 在 a 轴变短而 c 轴变长的趋势, 产生较明显的晶格 畸变, 而放电后晶格恢复原状, 因此造成原本牢固 的面接触破裂与粉化,导致界面接触恶化,增大界 面阻抗,加速循环衰减.为解决正极活性物质因体 积应变而带来的界面问题,本课题组尝试采用了具 备较低杨氏模量的反钙钛矿电解质作为助烧结剂, 同时利用其较低的熔点 (267 ℃) 以避免较高的烧 结温度、较高的离子电导率 (6.8 × 10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup>) 以 提供快速的锂离子传输通道,通过热压共烧结方法 获得界面稳定的力学性能,实现全固态电池的稳定 循环[70]. 在负极界面, 金属锂剥离而产生的间隙也

表 2 常见固态电解质、正极材料以及界面修饰层的杨氏模量

Table 2.	The Young's modulus of the	conventional solid-state electrolytes,	cathodes and interface modification layers.
----------	----------------------------	--	---

	LLZO	LPS	Li <sub>2</sub> OHCl	${\rm LiMn_2O_4}$	$LiFePO_4$	石墨	Al	Ge	Si	ZnO
E/GPa	$150^{[12]}$	$19^{[69]}$	$7.8^{[70]}$	100 <sup>[71]</sup>	$124^{[72]}$	$27^{[73]}$	$69^{[73]}$	80 <sup>[73]</sup>	$107^{[73]}$	$135^{[73]}$



图 6 (a) 活性物质循环过程中体积应变对正极界面接触的影响以及低杨氏模量中间层维持界面牢固接触示意图; (b) 负极界面 锂剥离态导致间隙的产生以及加压或合金支架维持界面接触示意图.

Fig. 6. (a) Schematic diagram of the effect of volume changes of the active materials during charge/discharge on the contact of cathode interface, and solid contact maintenance by low Young's modulus interlayer; (b) schematic diagram of the gap generated by Li stripping and solid contact maintenance by pressure or alloy frameworks.

会产生高的界面阻抗.组装后的电池由于外加压力 有限以及氧化物电解质较大的硬度,放电后因金属 锂剥离而产生的间隙无法被外压吸收,导致产生了 远高于充电态的负极界面阻抗(图 6(b)).采用柔 性中间层可有效缓解因锂的沉积-剥离而产生的界 面应力,实现负极界面的力学稳定.Shao等<sup>[73]</sup>采 用铅笔涂画的方式在 LLZO 表面引入具有较低杨 氏模量的石墨中间层,Li/LLZO/Li对称电池获得 了 1000 h 以上的稳定循环.此外,通过对施加压力 的调控,在大于临界组装压力条件下,同样可以有 效地减小放电后因金属锂剥离而产生的间隙<sup>[84]</sup>.

#### 5 提高界面稳定性的策略

#### 5.1 界面稳定性的预测

第一性原理计算以量子力学为基础,无需任何 经验参数,即可对多种材料性质作出预测.这种原 子尺度的模拟计算,一方面能为新材料的机制机理 提供深入的理解,另一方面能为新材料的研发和改 进提供指向性的设计策略.在材料基因组的大背景 下,第一性原理计算在电池领域包括预测反应路 径、电极电位、以及界面稳定性等方面大显身手. 基于材料基因组的高通量计算,能快速涵盖大量材 料,适合从大量数据中提炼总结规律,从而对新材 料的设计提供指导<sup>[16,85]</sup>.在界面稳定性预测方面, 主要通过热力学计算构建稳定的多元相空间,在此 基础上计算被研究相在不同的环境下与热力学稳 定相的能量差,从而确定其在该环境下的稳定性、 热力学反应路径及其相应的反应电位.值得一提的 是,这种基于热力学稳定相的计算,忽略了化学反 应动力学对电化学反应的影响.有些电化学反应在 反应动力学的限制下,通过动力学更优的亚稳态进 行反应甚至部分反应无法发生.

#### 5.2 负极界面的构建

锂金属/负极界面: 在已知的常见固态电解质 中,少数材料不含金属阳离子,因此具有对锂金属 的兼容性 (如 LiPON, Li-P-S 体系材料). 其他固态 电解质中,金属阳离子往往会被锂金属还原.还原 反应生成包含金属或合金态的界面层产物,从而形 成离子电子混合导体的界面,并进一步导致电池性 能降低乃至失效. 解决策略之一是采用涂层的方 式,使用与锂金属兼容的薄层,即类似人工 SEI(solid electrolyte interphase) 膜来实现钝化界面. 解决策 略之二是通过在界面引入高浓度氮或氟掺杂,从而 导致包含氮化物或氟化物的钝化界面层的生成,热 力学计算(图7)发现,很多金属氮化物和氟化物对 锂金属枝晶具有抑止作用. 所以如果金属阳离子的 使用不可避免,使用氮化物和氟化物能实现对金属 阳离子还原的保护,从本质上解决这个问题.界面 疏锂是解决锂枝晶的关键.



图 7 基于材料数据库的热力学计算 (a) 相稳定性: 被研究的亚稳态 γ 相能量与同成分下热力学平衡相的能量差 (energy above hull) 是衡量 γ 相稳定性的重要指标之一; (b) 巨电势相图 (grand potential phase diagram): 衡量相稳定性在不同环境 (比如对锂电位)下的变化; (c) 界面稳定性: 两相在不同比例时的二元相图及其相应的热力学反应焓变

Fig. 7. Schematic illustrations of thermodynamic calculations: (a) Schematic of an energy convex hull, indicating the energy above hull Ehull of a metastable  $\gamma$  phase and its decomposition reaction into the phase equilibria; (b) schematic of a GPPD, illustrating the evolution of phase equilibria under changing Li chemical potential mLi and an applied voltage 4; (c) mutual reaction energy versus composition of a pseudo-binary composed of LiCoO<sub>2</sub> and Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. The star corresponds to the predicted phase equilibria with decomposition enthalpy DHD at the mixing ratio.

#### 5.3 正极界面的构建

在界面处使用氧化物涂层,可以阻隔硫系电解 质与电极的接触,从而解决界面反应造成的化学不 兼容性. 氧化物涂层材料通常具有较宽的电化学窗 口,从而可以极大改善本不兼容的硫化物电解质-正极界面,计算筛选为涂层材料的选择提供了快速 准确的指导.目前常用的涂层包括 LiNbO<sub>3</sub><sup>[86]</sup>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[87]</sup>, Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[88]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[89]</sup>, Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub><sup>[90]</sup> 等. Jung 等<sup>[88]</sup> 使用 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为保护涂层 包覆 LiCoO<sub>2</sub>,不仅可以抑制 LiCoO<sub>2</sub>与 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 之间的化学反应,还可以减小它们之间的空间电荷 层,恒电流充放电与恒电流间歇滴定技术均表明包 覆层显著减小了电池的极化并增大了电池的充放 电容量.此外,还可以使用原子层沉积法/激光脉 冲沉积法在活性物质上包覆固体电解质从而增强 两者之间的接触,并提高电池的能量密度[91,92].例 如, Wang 等<sup>[91]</sup> 在已经包覆了 LiNbO<sub>3</sub> 的 LiCoO<sub>2</sub> 上使用原子层沉积法进一步包覆上 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, 从而最小化两者之间的空隙,减小正极处的界面阻 抗, 使全固态电池拥有更小的极化与更加优秀的电 化学性能. 而根据 Zhang 等<sup>[59]</sup> 的研究结果, 导电 碳的存在实际上是对正极界面稳定性有害的,因此 应对导电碳的使用谨慎对待. Tan 等<sup>[93]</sup>的研究结 果表明,可以通过调整碳的形态与比表面积来控制 电解质分解的动力学.在表面积减小的情况下,固 体电解质将更小地暴露于导电表面,如果没有足够 的电子途径发生氧化还原反应, 电解质分解的动力 学则会大大降低.因此,使用纳米碳纤维 (24 m<sup>2</sup>/g) 替代全固态电池中经常使用的乙炔黑 (80 m²/g) 可以有效抑制电解质的电化学分解.针对氧化物基 电解质与正极较差的物理兼容性,可引入助烧结剂 通过高温烧结增加复合正极致密度,助烧结剂要求 同时兼具:1)较高的氧化电位以保持其化学稳定 性;2)较高的离子电导率以提供锂离子的快速迁 移通道;3)较低的熔点以保证氧化物电解质与活 性物质的黏连以实现充分接触,并将其充分隔绝以 防扩散相的生成;4)较低的杨氏模量以缓冲活性 物质充放过程中的体积应变.

#### 6 总结和展望

基于全固态电解质的固态锂电池已经成为电 池领域最具潜力的技术方向,然而其电化学稳定窗 口窄的问题渐渐得到学术界的正式和重视.在未来 的研究中,解析电解质在电化学过程中的分解反应 有望帮助我们了解其限制因素,通过元素掺杂等方 法可以适当拓宽电化学窗口.除此之外,从多层复 合电解质的构建入手,使正极侧电解质抗氧化性增 强,负极侧电解质抗还原性增强,亦具有实际意义. 在全固态电池的构建中,形成动力学稳定的钝化界 面,是保证高电压正极和锂金属负极能够使用的关 键.为了有效抑制锂枝晶生长,构建兼具高的疏锂 界面能和高机械强度的界面层,将是一个很有潜力 的方向.除此之外,在全固态电池迈向实用化的过 程中,界面的力学稳定性需得到更多的关注,力学 稳定性问题则主要体现在电池循环过程中电解质 与电极的接触损失,为避免或抑制接触损失,一方 面将全固态电池在大于临界组装压力下运行以保 持放电态金属锂与电解质的牢固接触;另一方面, 需考虑杨氏模量的影响,采用低杨氏模量电解质或 电极材料,或引入低杨氏模量缓冲层,以保持界面 的力学稳定性.

#### 参考文献

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M 2011 Nature 334 928
- [2] Janek J, Zeier W G 2016 Nat. Energy 1 1
- [3] Armand M, Tarascon J M 2008 Nature **451** 652
- [4] Goodenough J B 2012 J. Solid State Electrochem. 16 2019
- [5]~Soloveichik G L $2014~Nature~{\bf 505}~163$
- [6] Qu X, Zhang X, Gao Y, Hu J, Gao M, Pan H, Liu Y 2019 ACS Sustainable. Chem. Eng. 7 19167
- [7] Pang Y, Wang X, Shi X, Xu F, Sun L, Yang J, Zheng S 2020 Adv. Energy Mater. 10 1809219
- [8] López-Aranguren P, Berti N, Dao A H, Zhang J, Cuevas F, Latroche M, Jordy C 2017 J. Power Sources 357 56
- [9] Xu W, Wang J, Ding F, Chen X, Nasybulin E, Zhang Y, Zhang J G 2014 Energy Environ. Sci. 7 513
- [10] Zhang Z, Shao Y, Lotsch B, Hu Y S, Li H, Janek J, Nazar L F, Nan C W, Maier J, Armand M, Chen L 2018 Energy Environ. Sci. 11 1945
- [11] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 Nat. Mater. 10 682
- [12] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W 2007 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 46 7778
- [13] Jena A, Meesala Y, Hu S F, Chang H, Liu R S 2018 ACS Energy Lett. 3 2775
- [14] Du M, Liao K, Lu Q, Shao Z 2019 Energy Environ. Sci. 12 1780
- [15] Schwietert T K, Arszelewska V A, Wang C, Yu C, Vasileiadis A, de Klerk N J J, Hageman J, Hupfer T, Kerkamm I, Xu Y, van der Maas E, Kelder E M, Ganapathy S, Wagemaker M 2020 Nat. Mater. 19 428
- [16] Nolan A M, Zhu Y, He X, Bai Q, Mo Y 2018 Joule 2 2016
- [17] Zhu Y, He X, Mo Y 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 23685
- [18] Rabenau A 1982 Solid State Ionics 6 277
- [19] Park K, Yu B C, Goodenough J B 2016 Adv. Energy Mater. 6 1502534
- [20] Seino Y, Ota T, Takada K, Hayashi A, Tatsumisago M 2014 Energy Environ. Sci. 7 627
- [21] Boulineau S, Courty M, Tarascon J M, Viallet V 2012 Solid State Ionics 221 1.1016/j.ssi.2012.06.008
- [22] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K 2011 Nature Materials 10 682
- [23] Han F, Gao T, Zhu Y, Gaskell K J, Wang C 2015 Adv. Mater. 27 3473
- [24] Ohta S , Tetsuro; Asaoka, Takahiko 2011 J. Power Sources 196 3342
- [25] Han F, Zhu Y, He X, Mo Y, Wang C 2016 Adv. Energy Mater. 6 1501590
- [26] Feng J K, Yan B G, Liu J C, Lai M O, Li L 2013 Mater. Technol. 28 276

- [27] Yu X, Bates J B, Jellison G E, Hart F X 1997 J. Electrochem. Soc. 144 524
- [28] Xu K 2014 Chem. Rev. 114 11503
- [29] Mo Y, Ong S P, Ceder G 2014 Chem. Mater. 26 5208
- [30] Vardar G, Bowman W J, Lu Q, Wang J, 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
- [31] Li Y, Zhou W, Xin S, Li S, Zhu J, Lu X, Cui Z, Jia Q, Zhou J, Zhao Y, Goodenough J B 2016 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 128 10119
- [32] Swamy T, Chen X, Chiang Y M 2019 Chem. Mater. 31 707
- [33] Liu H, Ren Z, Zhang X, Hu J, Gao M, Pan H, Liu Y 2019 Chem. Mater. 32 2
- [34] Das S, Ngene P, Norby P, Vegge T, de Jongh P E, Blanchard D 2016 J. Electrochem. Soc. 163 A2029
- [35] Zhu Y, Connell J G, Tepavcevic S, Zapol P, Garcia Mendez R, Taylor N J, Sakamoto J, Ingram B J, Curtiss L A, Freeland J W, Fong D D, Markovic N M 2019 Adv. Energy Mater. 9
- [36] Yan K, Lee H W, Gao T, Zheng G, Yao H, Wang H, Lu Z, Zhou Y, Liang Z, Liu Z, Chu S, Cui Y 2014 Nano Lett. 14 6016
- [37] Cheng Q, Li A, Li N, Li S, Zangiabadi A, Li T D, Huang W, Li A C, Jin T, Song Q, Xu W, Ni N, Zhai H, Dontigny M, Zaghib K, Chuan X, Su D, Yan K, Yang Y 2019 Joule 3 1510
- [38] Zhao F, Sun Q, Yu C, Zhang S, Adair K, Wang S, Liu Y, Zhao Y, Liang J, Wang C, Li X, Li X, Xia W, Li R, Huang H, Zhang L, Zhao S, Lu S, Sun X 2020 ACS Energy Lett. 5 1035
- [39] Alexander G V, Patra S, Sobhan Raj S V, Sugumar M K, Ud Din M M, Murugan R 2018 J. Power Sources 396 764
- [40] Feng W, Dong X, Li P, Wang Y, Xia Y 2019 J. Power Sources 419 91
- [41] Luo W, Gong Y, Zhu Y, Fu K K, Dai J, Lacey S D, Wang C, Liu B, Han X, Mo Y, Wachsman E D, Hu L 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 12258
- [42] Luo W, Gong Y, Zhu Y, Li Y, Yao Y, Zhang Y, Fu K K, Pastel G, Lin C F, Mo Y, Wachsman E D, Hu L 2017 Adv. Mater. 29 1606042
- [43] He M, Cui Z, Chen C, Li Y, Guo X 2018 J. Mater. Chem. A 6 24
- [44] Han X, Gong Y, Fu K K, He X, Hitz G T, Dai J, Pearse A, Liu B, Wang H, Rubloff G, Mo Y, Thangadurai V, Wachsman E D, Hu L 2017 Nat. Mater. 16 572
- [45] Wang C, Gong Y, Liu B, Fu K, Yao Y, Hitz E, Li Y, Dai J, Xu S, Luo W, Wachsman E D, Hu L 2017 Nano Lett. 17 565
- [46] Lu Y, Huang X, Ruan Y, Wang Q, Kun R, Yang J, Wen Z 2018 J. Mater. Chem. A 6 18853
- [47] Duan J, Wu W, Nolan A M, Wang T, Wen J, Hu C, Mo Y, Luo W, Huang Y 2019 Adv. Mater. 31 1807243
- [48] Takano A, Oikawa I, Kamegawa A, Takamura H 2016 Solid State Ionics 285 90
- [49] Yoshida K, Suzuki S, Kawaji J, Unemoto A, Orimo S I 2016 Solid State Ionics 285 192
- [50] Xiang M, Zhang Y, Zhu Y, Guo X, Chen J, Li L 2018 Solid State Ionics 280 44
- [51] Takahashi K, Mackawa H, Takamura H 2014 Solid State Ionics 262 179
- [52] Fan X, Ji X, Han F, Yue J, Chen J, Chen L, Deng T, Jiang J, Wang C 2018 Sci. Adv. eaau92454
- [53] Xu H, Li Y, Zhou A, Wu N, Xin S, Li Z, Goodenough J B 2018 Nano Lett. 18 7414

- [54] Li Y, Xu B, Xu H, Duan H, Lu X, Xin S, Zhou W, Xue L, Fu G, Manthiram A, Goodenough J B 2017 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 129 771
- [55] Huo H, Chen Y, Li R, Zhao N, Luo J, Pereira da Silva J G, Mücke R, Kaghazchi P, Guo X, Sun X 2020 Energy Environ. Sci. 13 127
- [56] Hu B, Yu W, Xu B, Zhang X, Liu T, Shen Y, Lin Y H, Nan C W, Li L 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 34939
- [57] Fu J, Yu P, Zhang N, Ren G, Zheng S, Huang W, Long X, Li H, Liu X 2019 Energy Environ. Sci. 12 1404
- [58] Banerjee A, Tang H, Wang X, Cheng J H, Nguyen H, Zhang M, Tan D H S, Wynn T A, Wu E A, Doux J M, Wu T, Ma L, Sterbinsky G E, D'Souza M S, Ong S P, Meng Y S 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 43138
- [59] Zhang W, Leichtweiss T, Culver S P, Koerver R, Das D, Weber D A, Zeier W G, Janek J 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 35888
- [60] Auvergniot J, Cassel A, Ledeuil J-B, Viallet V, Seznec V, Dedryvère R 2017 Chem. Mater. 29 3883
- [61] Park K, Yu B-C, Jung J-W, Li Y, Zhou W, Gao H, Son S, Goodenough J B 2016 Chem. Mater. 28 21
- [62] Koerver R, Walther F, Aygün I, Sann J, Dietrich C, Zeier W G, Janek J 2017 J. Mater. Chem. A 5 22750
- [63] Dewald G F, Ohno S, Kraft M A, Koerver R, Till P, Vargas-Barbosa N M, Janek J, Zeier W G 2019 Chem. Mater. 31 8328
- [64] Maier J 1995 Prog. Solid State Chem. 23 171
- [65] Takada K, Ohno T, Ohta N, Ohnishi T, Tanaka Y 2017 ACS Energy Lett. 3 98
- [66] Cheng Z, Liu M, Ganapathy S, Li C, Li Z, Zhang X, He P, Zhou H, Wagemaker M 2020 Joule 4 1
- [67] de Klerk N J J, Wagemaker M 2018 ACS Appl. Energy Mater. 1 5609
- [68] Zhang W, Schröder D, Arlt T, Manke I, Koerver R, Pinedo R, Weber D A, Sann J, Zeier W G, Janek J 2017 J. Mater. Chem. A 5 9929
- [69] McGrogan F P S, Tushar B, S R, Eggleton E P L, Chen X W, Chiang Y M, Van V, Krystyn J 2017 Adv. Energy Mater. 7 1602011
- [70] Feng W, Lai Z, Dong X, Li P, Wang Y, Xia Y 2020 iScience 23 101071
- [71] Frank P McGrogan, Shilpa, N R, Yet-Ming Chiang, Krystyn J V V 2018 J. Electrochem. Soc. 165 A2458
- [72] Meethong N, Huang H Y S, Speakman S A, Carter W C, Chiang Y M 2007 Adv. Funct. Mater. 17 1115
- [73] Shao Y, Wang H, Gong Z, Wang D, Zheng B, Zhu J, Lu Y, Hu Y S, Guo X, Li H, Huang X, Yang Y, Nan C W, Chen L

2018 ACS Energy Lett. 3 1212

- [74] Schlem R, Muy S, Prinz N, Banik A, Shao H Y, Zobel M, Zeier W G 2019 Adv. Energy Mater. 10 1903719
- [75] Asano T, Sakai A, Ouchi S, Sakaida M, Miyazaki A, Hasegawa S 2018 Adv. Mater. 30 1803075
- [76] Li X, Liang J, Luo J, Norouzi Banis M, Wang C, Li W, Deng S, Yu C, Zhao F, Hu Y, Sham T K, Zhang L, Zhao S, Lu S, Huang H, Li R, Adair K R, Sun X 2019 *Energy Environ. Sci.* 12 2665
- [77] Hansel C, Afyon S, Rupp J L 2016 Nanoscale 8 18412
- [78] Yan X, Li Z, Wen Z, Han W 2017 J. Phys. Chem. C 121 1431
- [79] Kim K H, Iriyama Y, Yamamoto K, Kumazaki S, Asaka T, Tanabe K, Fisher C A J, Hirayama T, Murugan R, Ogumi Z 2011 J. Power Sources 196 764
- [80] Miara L, Windmuller A, Tsai C L, Richards W D, Ma Q, Uhlenbruck S, Guillon O, Ceder G 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 26842
- [81] Ohta S, Komagata S, Seki J, Saeki T, Morishita S, Asaoka T 2013 J. Power Sources 238 53
- [82] Han F, Yue J, Chen C, Zhao N, Fan X, Ma Z, Gao T, Wang F, Guo X, Wang C 2018 *Joule* 2 497
- [83] Ohzuku T, Ueda A 1994 J. Electrochem. Soc. 141 A2972
- [84] Kasemchainan J, Zekoll S, Spencer J D, Ning Z, Hartley G O, Marrow J, Bruce P G 2019 Nat. Mater. 18 1105
- [85] Shi S Q, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W W, Ouyang C, Xiao R 2016 J. Chin. Phys. B 25 018212
- [86] Ohta N, Takada K, Sakaguchi I, Zhang L, Ma R, Fukuda K, Osada M, Sasaki T 2007 *Electrochem. Commun.* 9 1486
- [87] Ito Y, Sakurai Y, Yubuchi S, Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M 2015 J. Electrochem. Soc. 162 A1610
- [88] Jung S H, Oh K, Nam Y J, Oh D Y, Brüner P, Kang K, Jung Y S 2018 Chem. Mater. 30 8190
- [89] Woo J H, Trevey J E, Cavanagh A S, Choi Y S, Kim S C, George S M, Oh K H, Lee S H 2012 J. Electrochem. Soc. 159 A7
- [90] Wang C, Liang J, Jiang M, Li X, Mukherjee S, Adair K, Zheng M, Zhao Y, Zhao F, Zhang S, Li R, Huang H, Zhao S, Zhang L, Lu S, Singh C V, Sun X 2020 Nano Energy 76 105015
- [91] Wang C, Li X, Zhao Y, Banis M N, Liang J, Li X, Sun Y, Adair K R, Sun Q, Liu Y 2019 Small Methods 3 1900261
- [92] Sakuda A, Hayashi A, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M 2010 Electrochem. Solid State Lett. 13 A73
- [93] Tan D H S, Wu E A, Nguyen H, Chen Z, Marple M A T, Doux J M, Wang X, Yang H, Banerjee A, Meng Y S 2019 ACS Energy Lett. 4 2418

#### SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Stability of interphase between solid state electrolyte and electrode

Feng Wu-Liang  $^{(1)2)}$ Wang Fei  $^{(1)\dagger}$ Zhou Xing  $^{(2)}$ Ji Xiao  $^{(3)}$ Han Fu-Dong  $^{(4)}$ Wang Chun-Sheng  $^{(3)\ddagger}$ 

1) (Deparement of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

2) (Deparement of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

3) (Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Maryland, College Park, MD 20742, USA)

4) (Department of Mechanical, Aerospace, and Nuclear Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY 12180, USA)

( Received 18 September 2020; revised manuscript received 7 November 2020 )

#### Abstract

Compared with the lithium-ion battery based on the non-aqueous electrolyte, all-solid-state lithium battery has received much attention and been widely studied due to its superiority in both safety and energy density. The electrochemical window of solid electrolyte determines whether the electrolyte remains stable during the cycling of the high-voltage battery. Current solid electrolytes typically have narrow electrochemical windows, thereby limiting their coupling with high voltage cathodes and lithium metal anode. Therefore, the formation of the stable interphase determines the stabilities of the all-solid-state batteries. Here in this work, both the experimental and theoretical progress of the electrochemical stability window of solid-state electrolytes are summarized. Besides, the experimental achievements in improving the stability of the interphase are also mentioned. On this basis, the strategies of constructing dynamically stable interphase and preventing the lithium dendrite branch crystal from forming are put forward. The future research direction of the interphase construction in all-solid-state batteries is also presented.

Keywords: all-solid-state electrolyte, electrochemical windows, interface stability, all-solid-state batteriesPACS: 82.47.Aa, 88.80.ff, 61.20.Qg, 65.40.gkDOI: 10.7498/aps.69.20201554

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: feiw@fudan.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: cswang@umd.edu





Institute of Physics, CAS

#### 实用化条件下金属锂负极失效的研究

王鑫萌 石鵰 张学强 陈爱兵 张强

Failure mechanism of lithium metal anode under practical conditionsWang Xin-MengShi PengZhang Xue-QiangChen Ai-BingZhang Qiang引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228501 (2020)DOI: 10.7498/aps.69.20200906在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20200906当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

122型铁基超导线带材实用化研究进展

Recent progress of 122-type iron-based superconducting wires and tapes 物理学报. 2018, 67(20): 207402 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181256

纳米氧化锡负极材料锂化反应机理的原位透射电镜研究

In situ observation of lithiation mechanism of  ${\rm SnO}_2$  nanoparticles

物理学报. 2019, 68(15): 158201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190431

Li离子电池负极材料石墨炔在B,N掺杂调控下的储Li性能优化 Optimized Li storage performance of B, N doped graphyne as Li-ion battery anode materials 物理学报. 2019, 68(21): 213601 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191161

微重力条件下Cu-Zr共晶合金的液固相变研究

Liquid-solid phase transition of Cu-Zr eutectic alloy under microgravity condition 物理学报. 2017, 66(6): 068101 https://doi.org/10.7498/aps.66.068101

锂电池失效分析与研究进展 Progress on the failure analysis of lithium battery 物理学报. 2018, 67(12): 128501 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180757

#### 专题: 固态电池中的物理问题

## 实用化条件下金属锂负极失效的研究\*

王鑫萌1)2) 石鹏2) 张学强2) 陈爱兵1)† 张强2)‡

1) (河北科技大学化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

2) (清华大学化学工程系,北京 100084)

(2020年6月14日收到; 2020年7月15日收到修改稿)

金属锂因其高理论比容量和低电极电势,被视为下一代高比能二次电池理想的负极材料之一.然而,其 表面不稳定的固液界面膜及不均匀锂沉积等问题严重限制着其实际应用.目前,金属锂负极的研究大多采用 温和的实验条件,这对于理解负极表界面的物理化学性质和揭示锂沉积规律等基础研究具有重要意义.但是, 超薄锂负极 (< 50 μm),低负极/正极面容量比 (< 3.0),低电解液量 (< 3.0 g·Ah<sup>-1</sup>)等实用化条件是实现高比 能金属锂电池 (> 350 W·h·kg<sup>-1</sup>)的前提.本文对金属锂负极在温和及实用化条件下的循环稳定性和负极表面 形貌等进行比较,分析造成差异的原因,揭示金属锂负极在实用化条件下面临的挑战,并提出潜在的实用化 金属锂负极的研究策略,以望促进高比能金属锂电池的发展.

关键词: 金属锂负极, 固液界面膜, 二次电池, 实用化条件 **PACS**: 85.40.Qx, 82.47.Aa, 88.05.Hj

#### **DOI:** 10.7498/aps.69.20200906

#### 1 引 言

随着可再生能源的发展,清洁、便携、可持续的生产、生活方式成为社会共同的追求,人们对于 具有更高能量密度的便携式电子产品、电动汽车、 智能电网和储能电站等的需求更加迫切.当下,以 石墨为负极的锂离子电池是高比能便携式储能设 备的主力军.然而,受制于石墨负极的理论比容量 (372 mA·h·g<sup>-1</sup>)和工艺条件等,目前锂离子电池的 能量密度 (260—300 W·h·kg<sup>-1</sup>)上升缓慢,逐渐无 法满足人们日益增长的需要<sup>[1–5]</sup>.金属锂具有极低 的电极电势 (-3.04 V,相对于标准氢电极)和超高 的理论比容量 (3860 mA·h·g<sup>-1</sup>),被认为是下一代 高比能二次电池的理想负极材料之一<sup>[6,7]</sup>.但是,金 属锂化学性质活泼,易与电解液反应并在其表面生 成固液界面膜.固液界面膜的不稳定性及其诱发的 不均匀锂沉积等问题导致金属锂负极循环稳定性 差,并可能引发安全隐患,严重阻碍着金属锂电池 的实用化发展<sup>[8-11]</sup>.

为解决上述问题,前人进行了大量研究工作, 如调控电解液中锂离子的溶剂化<sup>[12-19]</sup>,设计人工 界面层<sup>[20-27]</sup>,构筑三维复合负极<sup>[28-35]</sup>,应用准固 态<sup>[36-40]</sup>和固态电解质<sup>[41-47]</sup>等.这些研究既涉及固 液界面膜形成机制和金属锂沉积规律等基础层面,也 包含策略优化和材料体系创新等面向实用化的应用 层面,对于加深对金属锂负极的认识具有重要意义, 同时也为实用化金属锂负极的发展奠定了基础.

然而,以上工作主要采用温和的实验条件以研 究和评测金属锂负极,如厚锂负极 (> 200 μm)、高 负极/正极面容量比 (N/P > 10.0)、高电解液量 (> 30.0 g·Ah<sup>-1</sup>)等. 但高比能金属锂电池的实现要

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划项目 (批准号: 2016YFA0202500, 2016YFA0200102)、国家自然科学基金 (批准号: 21676160)、国家杰出青年 科学基金 (批准号: 21825501)、国家自然科学基金地区联合基金项目 (批准号: U1801257) 和清华大学自主科研基金资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: chen\_ab@163.com

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

基于实用化条件,如超薄锂负极 (< 50 μm)、低 N/P 比 (< 3.0)、低电解液量 (< 3.0 g·Ah<sup>-1</sup>)等.现 有的一些策略在温和条件下可以提升金属锂电池 的循环性能,但其结果一般难以在实用化条件下的 电池中完全复现<sup>[48]</sup>.因此,为了实现稳定循环的高 比能金属锂二次电池,需要深入认识温和以及实用 化条件下金属锂负极的差异,并分析差异产生的原 因,进而为实用化金属锂负极的发展提供参考.

本文详细探究了金属锂厚度、N/P 比、电解液 量及循环倍率等条件对金属锂负极循环性能、极化 电压和表面形貌的影响,着重分析了差异产生的原 因. 在实用化条件下, 应用超薄锂负极和低 N/P 比 时,活性锂极大减少,金属锂负极的利用深度(即 参与充放电的锂与负极所有活性锂的比例) 大幅提 高,愈加不均匀的沉积锂和巨大的体积形变加剧了 固液界面膜的破坏和再生;少量电解液的快速耗尽 和大量死锂的急剧生成使得电池极化迅速增加.在 高循环倍率条件下,金属锂表面电化学反应加快, 不均匀锂沉积与电解液的消耗加剧,导致锂利用 率(脱出锂量/沉积锂量)进一步降低,电池加速失 效. 而在温和条件下, 应用厚锂负极和高 N/P 比 时,电池的循环容量小、利用深度低,固液界面膜 破坏程度小,在电解液严重过量的条件下,极化电 压增加较小,电池循环稳定.本文揭示了金属锂负 极在实用化条件下面临的挑战,以望促进高能量密 度金属锂电池的发展.

2 实验部分

#### 2.1 材料制备

金属锂购自天津中能锂业有限公司. 正极极 片(镍钴锰酸锂,LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>,NCM523) 购自广东烛光新能源科技有限公司.六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>, > 99.9%)购自苏州多多化学科技有限公 司.氟代碳酸乙烯酯 (FEC,98%)和碳酸二甲酯 (DMC,99%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司. 聚丙烯 (PP)隔膜型号为 Celgard 2400. 所有的材 料都置于水氧值均低于 0.1 ppm 的氩气环境的手 套箱中,并于其中进行电池组装、电解液配制和表 征测试样品制备.

#### 2.2 电池测试

以金属锂为负极, NCM523 为正极 (Li | NCM 523) 的全电池组装为 CR2032 型纽扣电池, 并在蓝

电充放电测试仪(武汉蓝电电子股份有限公司)上 进行充放电性能测试.金属锂负极厚度、正极面容 量及电解液添加量见下面文中说明.

实验中所采用的电解液体系为 1.0 mol·L<sup>-1</sup> Li PF<sub>6</sub>溶解于 FEC/DMC 溶剂中 (FEC/DMC 体积 比为 1:4). 该电解液组成简单并可显著提升锂负 极的循环性能, 更能突显出金属锂负极在温和及实 用化条件下的区别.

电池测试电压范围为 2.8—4.3 V, 在 0.1 C (1 C = 180 mA·g<sup>-1</sup>) 下预循环 2 圈后以 0.4 C 进行 循环 (在探究倍率影响的实验中, 部分电池在 0.2 C 条件下进行循环).

#### 2.3 材料表征

在 5.0 kV 下使用扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子株式会社, JEOL) 对负极表面的沉积形貌进行表征. 表征前用 DMC 纯溶剂对金属锂负极表面进行冲洗, 之后将其置于手套箱内晾干. 在转移到 SEM 的腔室过程中, 样品置于充满氩气的盒子中, 避免与空气的接触.

#### 3 结果与讨论

温和条件和实用化条件的区别主要体现在金 属锂负极厚度、N/P比、电解液量及循环倍率等方 面.前三者是影响金属锂电池能量密度的主要因 素,高倍率是为了满足电池快速充电的基本要求. 下面将从这4个方面详细分析.

#### 3.1 金属锂负极厚度

金属锂作为电池的负极材料,直接影响着电池的循环性能.过量的金属锂可显著提升电池循环性能,但会导致电池能量密度下降,尤其是体积能量密度,同时也会增加电池的安全风险,与实用化金属锂电池的要求不符<sup>[40]</sup>.目前,大多数纽扣电池中采用厚锂负极 (> 200 μm,40 mA·h·cm<sup>-2</sup>).对于实用化金属锂电池,采用超薄锂负极 (< 50 μm, 10 mA·h·cm<sup>-2</sup>)才有望获得高能量密度的新体系电池.因此,分析锂负极厚度对电池循环性能的影响, 解析薄锂条件下电池失效原因非常重要.

本文分别采用 33, 50, 600 µm 金属锂作为电池 负极以探究锂负极厚度对电池循环的影响 (图 1(a)). 在电池其他参数一致的情况下,电池循环性能随着



图 1 金属锂负极厚度对电池循环的影响 (a) 不同锂负极厚度条件下电池结构示意图; (b) Li | NCM523 全电池的循环性能; (c) Li | NCM523 全电池第 3 圈和第 60 圈对应的充放电曲线

Fig. 1. The effect of the thickness of Li metal anode on the cycling of batteries: (a) The schematics of batteries with Li metal anode in different thicknesses; (b) the cycling performance of Li | NCM523 batteries; (c) the corresponding charge and discharge curves of Li | NCM523 batteries at the  $3^{rd}$  and  $60^{th}$  cycle.

金属锂负极厚度的降低显著下降,600 μm 锂负极 可稳定循环 130 圈,50 μm 锂负极可稳定循环 82 圈, 33 μm 锂负极仅循环 65 圈 (以初始容量的 80% 保 持率为基准,下同,图 1(b)). 随循环进行,应用 33 μm 锂负极电池的极化电压增长迅速,循环 60 圈后, 其放电中值电压比应用 600 μm 锂负极电池的放 电中值电压低 68 mV (图 1(c)),表明薄锂负极电 池内阻增加迅速.

为了探究负极厚度对金属锂沉积行为的影响, 本文采用扫描电子显微镜 (SEM) 对循环后的金属 锂表面形貌进行分析.循环 5 次后,薄锂表面有枝 晶状沉积锂出现,且金属锂部分粉化,而厚锂表面 沉积锂形貌平整光滑 (图 2(a) 和图 2(b)).当循环 容量增加到 3.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>,薄锂表面沉积锂的枝 晶行为明显,而厚锂负极表面沉积锂仍然致密,两 者表现出的沉积形貌差异更加显著 (图 2 (c),(d)).

金属锂厚度不同造成的主要区别为活性锂的 剩余量不同<sup>[49,50]</sup>.在相同且过量的电解液和相同的 循环容量条件下,单次循环锂的利用率差别较小. 在超薄锂负极的活性锂耗尽时,厚锂负极仍存在有 大量活性锂.因此,超薄锂负极失效的主要原因为 活性锂的耗尽,而厚锂负极电池失效的主要原因是 死锂积累造成的电池极化增加.另外,在有限体积 内,电池施加在厚、薄锂负极表面的压力不同,厚 锂的应用使得施加在负极表面的压力增大.近期研 究表明,增大电池施加在锂负极表面上的压力有助 于锂的均匀沉积,从而进一步提升电池循环性 能<sup>[51,52]</sup>.因此,薄锂负极失效的真实原因不同于厚 锂负极,采用薄锂评测负极保护策略的可行性符合 实用化金属锂电池的发展要求.

#### 3.2 N/P 比

N/P 比是电池设计和能量密度计算中的一个 重要的参数,在金属锂电池中,N/P 比过大会损失 电池的能量密度<sup>[53,54]</sup>.本文设计 N/P 比分别为 1.6(负极面容量为 6.6 mAh·cm<sup>-2</sup>, 正极面容量为 4.0 mAh/cm<sup>2</sup>)和 120(负极面容量为 120 mAh/cm<sup>2</sup>, 正极面容量为 mAh/cm<sup>2</sup>)两种构型的电池(图 3(a)). 当 N/P 比由 120 缩减到 1.6 时,电池的循环性能 由稳定循环 350 圈锐减至 60 圈(图 3(b)),电池的 循环性能与 N/P 比成正相关.此外,循环 50 圈后, 低 N/P 比电池的放电中值电压比高 N/P 比电池 的放电中值电压低 290 mV(图 3(c)),在低 N/P 比条件下,电池内阻的增加更为迅速.



图 2 金属锂厚度对锂负极沉积形貌的影响 (a) 锂负极厚度为 600 μm, 电流密度为 1.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 循环容量为 1.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌; (b) 锂负极厚度为 50 μm, 电流密度为 1.0 mA· cm<sup>-2</sup>, 循环容量为 1.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌; (c) 锂负极厚度为 600 μm, 电流密度为 3.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 循环容量为 3.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌; (d) 锂负极厚度为 50 μm, 电流密度为 3.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 循环容量为 3.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌; (d) 锂负极厚度为 50 μm, 电流密度为 3.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 循环容量为 3.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌; (d) 锂负极厚度为 50 μm, 电流密度为 3.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌

Fig. 2. The effect of the thickness of Li metal anode on the morphology of Li deposition: The morphology of the deposited Li in Li | Li symmetrical cells at (a, b) a current density of 1.0 mA·cm<sup>-2</sup> and a capacity of 1.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>, and (c, d) a current density of 3.0 mA·cm<sup>-2</sup> and a capacity of 3.0 mA·h·cm<sup>-2</sup>. The thickness of the Li anode is 600  $\mu$ m in (a, c) and 50  $\mu$ m in (b, d).



图 3 N/P比对电池循环的影响 (a)不同 N/P比条件下的电池示意图; (b) Li | NCM523 全电池循环性能; (c) Li | NCM523 全 电池第 3 圈和第 50 圈对应的充放电曲线

Fig. 3. The effect of the N/P ratio on the cycling of batteries: (a) The schematics of batteries with different N/P ratios; (b) the cycling performance of Li | NCM523 batteries; (c) the corresponding charge and discharge curves of Li | NCM523 batteries at the  $3^{rd}$  and  $50^{th}$  cycle.

因循环容量的巨大差异 (4.0 vs. 1.0 mAh/cm<sup>2</sup>), 在低 N/P 比下,负极的利用深度为 61%,远高于 高 N/P 比电池负极 0.8% 的利用深度.在高利用深 度下,金属锂负极承受着巨大的体积形变.在此过 程中,固液界面膜不断破裂重组,持续消耗电解液 和活性锂.此外,高循环容量也会导致锂沉积的不 均匀性加剧,从而造成大量死锂累积,因而极化电 压迅速增长,容量快速衰减.

综上所述,厚锂负极及高 N/P 比条件下,可参与循环的活性锂多,金属锂利用深度低,体积形变小,枝晶行为弱,金属锂保护策略在此条件下可有效地增加电池的循环稳定性.然而,这些策略难以在金属锂利用深度增加、体积形变加剧的苛刻条件下继续发挥原有的作用.因此,在薄锂负极及低 N/P 比条件下进行锂负极保护研究更具实用价值.

#### 3.3 电解液量

电解液在电池中扮演着十分重要的角色,其搭 建了正负极之间的离子通路,除此之外,电解液与金 属锂反应在锂表面分解形成的固液界面膜,对锂沉 积的均匀性具有显著调节作用<sup>[55,56]</sup>.在循环过程中, 伴随着金属锂沉积脱出,负极持续的体积形变使固 液界面膜发生破裂,裸露的金属锂与电解液接触形成新的固液界面膜,不断消耗电解液<sup>[8]</sup>.为了排除或降低电解液消耗的影响,电池测试过程中往往加入大量的电解液 (>30.0 g·Ah<sup>-1</sup>).但电解液质量在电池总质量中的占比不容忽视,为了实现高比能电池,必须要对电解液量加以限制 (<3.0 g·Ah<sup>-1</sup>,图 4(a)).

本文设置3个梯度来探究电解液量对电池循 环影响.由于纽扣电池存在大量的无效体积(相比 于软包电池而言,纽扣电池内部空间利用率低,存 在更多的无效空间), 所以最低电解液用量设置为 5.0 g·Ah<sup>-1</sup>以保证正常循环. 经过实验发现, 电池 的循环性能 (37, 60, 65 圈) 与电解液量 (5.0, 12.0, 20.0 g·Ah<sup>-1</sup>) 呈正相关 (图 4(b)). 这表明电解液量 直接影响着电池的循环性能.循环 40 圈后,少量 电解液 (5.0 g·Ah<sup>-1</sup>)条件下的电池放电中值电压明 显低于添加大量电解液 (20.0 g·Ah<sup>-1</sup>) 电池的放电 中值电压, 两者相差 76 mV (图 4(c)). 这表明在电 解液量较低的情况下,随着循环的进行,电池界面 阻力增加较大. 在相同的电流密度和循环容量条件 下,少量电解液更容易被耗尽,从而导致电池内部 离子传输受阻,因此极化电压增加迅速,电池容量 衰减加快.



图 4 电解液量对电池循环的影响 (a) 不同电解液量下的电池示意图; (b) Li | NCM523 全电池的循环性能; (c) Li | NCM523 电池第 3 圈和第 40 圈对应的充放电曲线

Fig. 4. The effect of the amount of electrolyte on the cycling of batteries: (a) The schematics of batteries with different amounts of electrolyte; (b) the cycling performance of Li | NCM523 batteries; (c) the corresponding charge and discharge curves of Li | NCM523 batteries at the  $3^{rd}$  and  $40^{th}$  cycle.



图 5 循环倍率对电池循环的影响 (a) 不同循环倍率下的电池示意图; (b) Li | NCM523 全电池的循环性能; (c) Li | NCM523 电池第 3 圈和第 70 圈对应的充放电曲线

Fig. 5. The effect of the rate on the cycling of batteries: (a) The schematics of batteries with different rates; (b) the cycling performance of Li | NCM523 batteries; (c) the corresponding charge and discharge curves of Li | NCM523 batteries at the 3<sup>rd</sup> and 70<sup>th</sup> cycle.

此外,当电解液量大于一定量时,如本文实验 条件下的 12.0 g·Ah<sup>-1</sup>,进一步增加电解液量不能有 效提升电池循环性能,这主要是由于此时薄锂负极 先于电解液耗尽,从而导致电池循环容量衰减.电 解液对固液界面膜和锂沉积均匀性具有较大影响, 电解液设计有助于提升电池的循环性能,但其有效 性需要在实用化添加量下的电池中进行评测.

#### 3.4 循环倍率

优异的快速充电性能是快节奏的现代社会对 储能电池的要求之一<sup>[57]</sup>.结合前人所做电流密度 对于金属锂形核及枝晶生长影响的研究工作,本文 进一步揭示了实用化条件下,高倍率测试时金属锂 负极面临的挑战.

本文采用相同构型的电池,分别在 0.2 C 和 0.4 C 条件下进行测试以探究不同倍率对电池循环 的影响 (图 5(a)). 实验发现,在高倍率条件下,电 池的循环性能明显下降 (91 vs. 65 圈,图 5(b)),极 化电压迅速增长,电池的放电平台缩短,放电中值 电压降低 (图 5(c)).同时,根据 SEM 图像分析负 极表面发现,高倍率下金属锂沉积更加不均匀,枝 晶生长和粉化行为更加严重 (图 2).

根据经典成核理论,高电流密度条件下,金属

锂沉积初始阶段会产生较多的形核位点,金属锂沉 积松散,更易促进锂枝晶的生长<sup>[58,59]</sup>.同时,电极 表面反应加快,锂离子浓度降低,与主体相之间形 成较大的浓度梯度,导致浓差极化进一步加大<sup>[60]</sup>. 因此,高倍率条件下电池的极化电压显著增加,循 环容量快速衰减.而在低倍率条件下,金属锂形核 位点较少,枝晶生长缓慢,电极表面浓差极化低, 电池的循环稳定性得以提高.

在高倍率条件下,为了提高电池的循环性能, 可采用合适的手段降低有效电流密度,例如在金属 锂负极中引入导电三维骨架.此外,三维导电骨架 与锂离子间的相互作用可降低金属锂电极表面的 浓度梯度,继而降低离子传输阻力<sup>[29]</sup>.三维骨架的 引入为今后进一步推进金属锂电池快速充点的研 究提供了一种新的思路.

#### 4 结 论

本文对比了在温和及实用化条件下金属锂负 极在循环性能、极化电压及表面形貌等方面的差 异,揭示了实用化条件下金属锂负极面临的挑战. 超薄锂负极 (< 50 μm)、低 N/P 比 (< 3.0)、低电 解液量 (< 3.0 g Ah<sup>-1</sup>) 和高循环倍率 (> 0.4 C)等 实用化条件是实现兼顾快速充电和高比能的金属 锂电池的基础.在实用化条件下,可参与循环的活 性锂总量减少,金属锂负极的利用深度大幅提高. 巨大的体积形变和不均匀的沉积锂导致了固液界 面膜频繁的破坏和再生,快速消耗有限的电解液并 生成大量死锂.因此,极化电压迅速增加,电池循 环容量急剧衰减.此外,高循环倍率使得金属锂表 面电化学反应加快,锂沉积的不均匀性加剧,促进 了失效过程.金属锂负极在实用化条件下的失效原 因明显不同于温和条件下,实用化条件的测试进一 步揭露了金属锂负极实用化面临的挑战.

金属锂负极的研究由温和迈向实用化条件对 于后续的基础和应用研究均有重要意义.在基础研 究方面,实用化条件的测试可进一步揭示金属锂负 极在实用化条件下的失效机理,为提升金属锂负极 循环稳定性提供指导.在应用研究方面,金属锂负极 循环稳定性提供指导.在应用研究方面,金属锂负极 极保护策略的实用化潜力,在实用化条件下测试能 更好地体现出来.在实用化条件下,调控电解液中 锂离子的溶剂化层<sup>[13,14,61]</sup>、构筑三维复合负极<sup>[29,30]</sup>、 设计人工界面层<sup>[62]</sup>等措施对提升金属锂负极循环 稳定性具有显著作用,需要进一步的研究.此外, 实用化条件下的测试可在纽扣或软包电池中完成, 但也应注意纽扣和软包电池的差异.实用化条件下 锂负极的研究将极大促进金属锂电池的发展.

#### 参考文献

- [1] Cheng X, Zhang R, Zhao C, Zhang Q 2017 Chem. Rev. 117 10403
- [2]~Lu Y, Zhang Q, Li L, Niu Z, Chen J $2018~{\it Chem.}~4~2786$
- [3] Sun T, Li Z, Zhang X 2018 Research 2018 1
- [4] Guan P, Zhou L, Yu Z, Sun Y, Liu Y, Wu F, Jiang Y, Chu D 2020 J. Energy Chem. 43 220
- [5] Li H 2019 Joule 3 911
- [6] Xu W, Wang J, Ding F, Chen X, Nasybulin E, Zhang Y, Zhang J 2014 Energy Environ. Sci. 7 513
- [7] Zhang X, Zhao C, Huang J, Zhang Q 2018 Engineering 4 831
- [8] Tikekar M D, Choudhury S, Tu Z, Archer L A 2016 Nat. Energy 1 16114
- [9] Jie Y, Ren X, Cao R, Cai W, Jiao S 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1910777
- [10] Zhang X, Wang X, Li B, Shi P, Huang J, Chen A, Zhang Q 2020 J. Mater. Chem. A 8 4283
- [11] Yang H, Guo C, Naveed A, Lei J, Yang J, Nuli Y, Wang J 2018 Energy Storage Mater. 14 199
- [12] Chen J, Zhang X, Li B, Wang X, Shi P, Zhu W, Chen A, Jin Z, Xiang R, Huang J, Zhang Q 2020 J. Energy Chem. 47 128
- [13] Chen S, Zheng J, Mei D, Han K S, Engelhard M H, Zhao W, Xu W, Liu J, Zhang J G 2018 Adv. Mater. 30 1706102
- [14] Zhang X, Li T, Li B, Zhang R, Shi P, Yan C, Huang J, Zhang Q 2020 Angew. Chem. Int. Ed. 59 3252

- [15] Ma Y, Zhou Z, Li C, Wang L, Wang Y, Cheng X, Zuo P, Du C, Huo H, Gao Y, Yin G 2018 *Energy Storage Mater.* 11 197
- [16] Zhang W D, Zhuang H L, Fan L, Gao L N, Lu Y Y 2018 Sci. Adv. 4 eaar4410
- [17] He M, Guo R, Hobold G M, Gao H, Gallant B M 2020 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 117 73
- [18] Wang Z, Qi F, Yin L, Shi Y, Sun C, An B, Cheng H, Li F 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903843
- [19] Liu J, Wang Y, Liu F, Cheng F, Chen J 2020 J. Energy Chem. 42 1
- [20] Xu R, Xiao Y, Zhang R, Cheng X, Zhao C, Zhang X, Yan C, Zhang Q, Huang J 2019 Adv. Mater. **31** 1808392
- [21] Yuan Y, Wu F, Chen G, Bai Y, Wu C 2019 J. Energy Chem. 37 197
- [22] Li N, Yin Y X, Yang C P, Guo Y 2016 Adv. Mater. 28 1853
- [23] Zhang S, Gao Z, Wang W, Lu Y, Deng Y, You J, Li J, Zhou Y, Huang L, Zhou X, Sun S 2018 *Small* 14 1801054
- [24] Lei D, He Y, Huang H, Yuan Y, Zhong G, Zhao Q, Hao X, Zhang D, Lai C, Zhang S, Ma J, Wei Y, Yu Q, Lü W, Yu Y, Li B, Yang Q, Yang Y, Lu J, Kang F 2019 Nat. Commun. 10 4244
- [25] Ma Q, Sun X, Liu P, Xia Y, Liu X, Luo J 2019 Angew. Chem. Int. Ed. 58 6200
- [26] Liang J, Zeng X, Zhang X, Zuo T, Yan M, Yin Y, Shi J, Wu X, Guo Y, Wan L 2019 J. Am. Chem. Soc. 141 9165
- [27] Zhang H, Liao X, Guan Y, Xiang Y, Li M, Zhang W, Zhu X, Ming H, Lu L, Qiu J, Huang Y, Cao G, Yang Y, Mai L, Zhao Y, Zhang H 2018 Nat. Commun. 9 3729
- [28] Shen X, Cheng X, Shi P, Huang J, Zhang X, Yan C, Li T, Zhang Q 2019 J. Energy Chem. 37 29
- [29] Duan H, Zhang J, Chen X, Zhang X, Li J, Huang L, Zhang X, Shi J, Yin Y, Zhang Q, Guo Y, Jiang L, Wan L 2018 J. Am. Chem. Soc. 140 18051
- [30] Shi P, Zhang X, Shen X, Zhang R, Liu H, Zhang Q 2020 Adv. Mater. Technol. 5 1900806
- [31] Jin C, Sheng O, Luo J, Yuan H, Fang C, Zhang W, Huang H, Gan Y, Xia Y, Liang C, Zhang J, Tao X 2017 Nano Energy 37 177
- [32] Li B, Chen X, Xiang C, Zhao C, Zhang R, Cheng X, Zhang Q 2019 Research 2019 1
- [33] Pei F, Fu A, Ye W, Peng J, Fang X, Wang M S, Zheng N 2019 ACS Nano 13 8337
- [34] Gao Z, Zhang S, Huang Z, Lu Y, Wang W, Wang K, Li J, Zhou Y, Huang L, Sun S 2019 Chin. Chem. Lett. 30 525
- [35] Liu Y, Qin X, Zhang S, Huang Y, Kang F, Chen G, Li B 2019 Energy Storage Mater. 18 320
- [36] Chen J, Yang Z, Liu G, Li C, Yi J, Fan M, Tan H, Lu Z, Yang C 2020 Energy Storage Mater. 25 305
- [37] Xing Y, Chen N, Luo M, Sun Y, Yang Y, Qian J, Li L, Guo S, Chen R, Wu F 2020 Energy Storage Mater. 24 707
- [38] Xu D, Su J, Jin J, Sun C, Ruan Y, Chen C, Wen Z 2019 Adv. Energy Mater. 9 1900611
- [39] Yu X, Wang L, Ma J, Sun X, Zhou X, Cui G 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903939
- [40] Li G, Guan X, Wang A, Wang C, Luo J 2020 Energy Storage Mater. 24 574
- [41] Shen Y, Zhang Y, Han S, Wang J, Peng Z, Chen L 2018 Joule 2 1674
- [42] Zhao Q, Liu X, Stalin S, Khan K, Archer L A 2019 Nat. Energy 4 365
- [43] Zhang Y, Chen R, Wang S, Liu T, Xu B, Zhang X, Wang X, Shen Y, Lin Y, Li M, Fan L, Li L, Nan C 2020 Energy Storage Mater. 25 145

- [44] Zhang J, Zheng C, Li L, Xia Y, Huang H, Gan Y, Liang C, He X, Tao X, Zhang W 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903311
- [45] Shao Y, Wang H, Gong Z, Wang D, Zheng B, Zhu J, Lu Y, Hu Y S, Guo X, Li H, Huang X, Yang Y, Nan C W, Chen L 2018 ACS Energy Lett. 3 1212
- [46] Umeshbabu E, Zheng B, Yang Y 2019 Electrochem. Energy Rev. 2 199
- [47] Xiao R J, Li H, Chen L Q 2018 Acta Phys. Sin. 67 128801 (in Chinese) [肖睿娟, 李泓, 陈立泉 2018 物理学报 67 128801]
- [48] Wang Q Y, Chu G, Zhang J N, Wang Y, Zhou G, Nie K H, Zheng J Y, Yu X Q, Li H 2018 *Energy Storage Sci. Technol.*7 327 (in Chinese) [王其钰, 褚赓, 张杰男, 王怡, 周格, 聂凯会, 郑杰允, 禹习谦, 李泓 2018 储能科学与技术 7 327]
- [49] Xiang J, Yang L, Yuan L, Yuan K, Zhang Y, Huang Y, Lin J, Pan F, Huang Y 2019 Joule 3 2334
- [50] Ghazi Z A, Sun Z, Sun C, Qi F, An B, Li F, Cheng H 2019 Small 15 1900687
- [51] Louli A J, Genovese M, Weber R, Hames S G, Logan E R, Dahn J R 2019 J. Electrochem. Soc. 166 A1291
- [52] Niu C, Lee H, Chen S, Li Q, Du J, Xu W, Zhang J, Whittingham M S, Xiao J, Liu J 2019 Nat. Energy 4 551
- [53]~ Chae S, Ko M, Kim K, Ahn K, Cho J $2017~Joule \ 1 \ 47$

- [54] Zheng H, Li J, Song X, Liu G, Battaglia V S 2012 Electrochim. Acta 71 258
- [55] Huang W, Attia P M, Wang H, Renfrew S E, Jin N, Das S, Zhang Z, Boyle D T, Li Y, Bazant M Z, McCloskey B D, Chuch W C, Cui Y 2019 Nano Lett. 19 5140
- [56] Zhang X, Cheng X, Zhang Q 2018 Adv. Mater. Interfaces 5 1701097
- [57] Liu J, Bao Z, Cui Y, Dufek E J, Goodenough J B, Khalifah P, Li Q, 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, Yang X, Zhang J 2019 Nat. Energy 4 180
- [58] Pei A, Zheng G, Shi F, Li Y, Cui Y 2017 Nano Lett. 17 1132
- [59] Biswal P, Stalin S, Kludze A, Choudhury S, Archer L A 2019 Nano Lett. 19 8191
- [60] Shi P, Cheng X B, Li T, Zhang R, Liu H, Yan C, Zhang X Q, Huang J Q, Zhang Q 2019 Adv. Mater. **31** 1902785
- [61] Liu Y, Lin D, Li Y, Chen G, Pei A, Nix O, Li Y, Cui Y 2018 *Nat. Commun.* 9 3656
- [62] Gao Y, Yan Z, Gray J L, He X, Wang D, Chen T, Huang Q, Li Y C, Wang H, Kim S H, Mallouk T E, Wang D 2019 Nat. Mater. 18 384

SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

### Failure mechanism of lithium metal anode under practical conditions<sup>\*</sup>

 $\label{eq:ang Xin-Meng^{(1)2)} Shi\ Peng^{(2)} \quad Zhang\ Xue-Qiang^{(2)}$ 

Chen Ai-Bing<sup>1)†</sup> Zhang Qiang<sup>2)‡</sup>

1) (College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

2) (Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

( Received 14 June 2020; revised manuscript received 15 July 2020 )

#### Abstract

Lithium (Li) metal is regarded as one of the most promising anodes in the next-generation high-energydensity rechargeable batteries due to its ultrahigh theoretical specific capacity and low reduction potential. Nevertheless, the unstable solid electrolyte interphase on the surface of Li metal anode and the nonuniform Li deposition seriously hinder its practical applications. Currently, mild conditions are employed in the researches of Li metal anode, which is of great significance for fundamentally understanding the physicochemical features of the anode interface and the mechanisms of Li deposition. However, practical conditions including ultrathin Li metal anode ( $< 50 \,\mu$ m), low negative/positive electrode areal capacity ratio (< 3.0), and lean electrolyte ( $< 3.0 \,\mathrm{g \cdot Ah^{-1}}$ ) are the premise to realize high energy density of Li metal batteries (>  $350 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Herein, the gaps of Li metal anode under mild and practical conditions in terms of the cycling stability and surface morphology are compared and the reasons for the gaps are analyzed carefully. The total quantity of active Li metal decreases and the utilization depth of Li per cycle has been greatly improved under practical conditions. Therefore, the huge volume fluctuation and uneven Li deposition result in ceaseless destruction and regeneration of solid electrolyte interphase, and thus consuming the lean electrolyte and generating a large quantity of dead Li rapidly. Consequently, the polarization voltage of Li metal anode increases rapidly and the cycling stability of Li metal batteries deteriorates evidently under practical conditions. Moreover, the electrochemical reaction of Li metal anode is accelerated while fast charge/discharge process is employed, which further aggravates the stability of Li metal anode. This work reveals the challenges of Li metal anode under practical conditions and present the perspectives for the further researches in practical Li metal anode, which conduces to the solid development of high-energy-density Li metal batteries.

Keywords: Li metal anode, solid electrolyte interphase, rechargeable batteries, practical conditionsPACS: 85.40.Qx, 82.47.Aa, 88.05.HjDOI: 10.7498/aps.69.20200906

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Research and Development Program (Grant Nos. 2016YFA0202500, 2016YFA0200102), the National Natural Scientific Foundation of China (Grant No. 21676160), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 21825501), the Fund for Less Developed Regions of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1801257), and the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program of China.

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: chen\_ab@163.com

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

## 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 硫化物固态电解质材料界面及其表征的研究进展

张桥保 龚正良 杨勇

Advance in interface and characterizations of sulfide solid electrolyte materials Zhang Qiao-Bao Gong Zheng-Liang Yang Yong 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228803 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201581 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201581

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

玉米淀粉固态电解质质子\电子杂化突触晶体管 Corn starch solid electrolyte gated proton/electron hybrid synaptic transistor 物理学报. 2017, 66(16): 168501 https://doi.org/10.7498/aps.66.168501

流延法制备高锂离子电导Li1.4Al0.4Ti1.6(PO4)3固态电解质及其环氧树脂改性 Li1.4Al0.4Ti1.6(PO4)3 high lithium ion conducting solid electrolyte prepared by tape casting and modified with epoxy resin 物理学报. 2017, 66(18): 188201 https://doi.org/10.7498/aps.66.188201

#### 专题: 固态电池中的物理问题

## 硫化物固态电解质材料界面及其表征的研究进展\*

张桥保<sup>1)</sup> 龚正良<sup>2)†</sup> 杨勇<sup>3)‡</sup>

1) (厦门大学材料学院, 厦门 361005)

2) (厦门大学能源学院, 厦门 361005)

3) (厦门大学化学化工学院,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

(2020年9月23日收到; 2020年10月7日收到修改稿)

发展高能量密度和高安全性的全固态锂电池技术对于推动我国锂电池产业技术的更新换代,强化我国 在这一领域的技术优势具有重要的现实意义.固态电解质是全固态锂电池的核心组成部分,其中硫化物固态 电解质因其高的离子电导率、较好的机械延展性以及与电极良好的界面接触等优点,被认为是最具商业化潜 力的固态电解质之一.然而其空气稳定性较差,与电极接触的界面存在界面副反应、锂枝晶生长及界面机械 失效等缺点,严重制约了其在高能量密度全固态锂电池中的应用.本文首先综述硫化物固态电解质空气稳定 性的研究方法及其退化机制、提高材料空气稳定性的策略与方法;其次对其与正负极界面的相容性、稳定性 及其解决策略进行了总结与分析;最后总结归纳近年来电极/硫化物固态电解质界面的原位表征技术的研究 进展,并展望了未来硫化物固态电解质材料界面的研究重点和发展方向.

关键词:固态电池,硫化物固态电解质,空气稳定性,电极/电解质界面,原位表征技术
PACS: 88.80.ff, 66.30.Dn, 84.60.Ve
DOI: 10.7498/aps.69.20201581

#### 1 引 言

锂离子电池的商业化应用推动了电化学储能 技术的快速发展,使便携式电子产品和电动汽车得 以广泛使用<sup>[1-8]</sup>.随着电动汽车、分布式能源系统 和智能电网的快速发展,对电池的能量密度、寿命 和安全性能提出了越来越高的要求.与使用液态电 解质的传统锂离子电池相比,使用固态电解质 (SSE)的固态电池 (SSB)有望在提高电池能量密 度的同时维持电池高的安全性能<sup>[9-13]</sup>.与易燃的有 机液态电解质相比,固态电解质具有较高的热稳定 性、不易燃、无泄漏和无挥发等优点,且具有更高 的热失控起始温度,有利于提高电池的安全性和稳 定性<sup>[14-16]</sup>.在改善安全性能的同时,固态电解质的 使用使得金属锂负极的应用成为可能,从而提高电 池能量密度<sup>[9,17]</sup>.作为全固态电池的关键部件,固 态电解质在电池中兼具离子传导和正负极之间的 隔膜的双重作用,对固态电池的开发至关重要<sup>[9,14]</sup>. 长期以来,固态电池的发展受制于缺乏具有与液态 电解质室温离子电导率相当的固态电解质材料.近 十年来,具有高锂离子电导率的固态电解质材料被 不断开发出来,推动了固态电池的快速发展.其中, 无机硫化物固态电解质 (如  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}^{[18]}$ ,  $\text{Li}_3\text{PS}_4^{[19]}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}^{[20]}$ , $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4^{[21]}$ , $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}$  $\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}^{[22]}$ , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}^{[23]}$ 等)由于其高的锂离子电 导率 ( $10^{-4}$ — $10^{-2}$  S·cm<sup>-1</sup>)和良好的可塑性而受到 广泛关注,被认为是最有希望被用来组装成全固态 电池的固态电解质之一.硫元素较小的电负性、与 Li离子较低的结合能以及较大的原子半径有利于

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52072323, 21935009, 21875196) 和国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0905400) 资助的课题.

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zlgong@xmu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: yyang@xmu.edu.cn

获得高离子电导率.目前硫化物固态电解质的离子 电导率已接近甚至超过液态电解质的水平,如 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> (LGPS)<sup>[20]</sup>和 Li<sub>9.54</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> (LSPSC)<sup>[22]</sup>的室温离子电导率分别达到 1.2 × 10<sup>-2</sup> 和 2.5 × 10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>. 然而,基于硫化物固态电解 质的固态电池的开发仍然面临着硫化物对空气稳 定性差、电极/电解质界面的化学和电化学稳定性 等重大挑战.图 1 总结了基于硫化物电解质的固态 锂电池界面面临的主要挑战<sup>[24–26]</sup>.



图 1 基于硫化物电解质的固态锂电池界面面临的主要 挑战<sup>[24-26]</sup>

Fig. 1. Illustration of the interfacial issues in all-solid-state lithium batteries with sulfide solid electrolytes<sup>[24–26]</sup>.

硫化物电解质材料在空气中的稳定性差,对水 分十分敏感,易与之发生反应产生 H<sub>2</sub>S 气体,尤其 是含 P 元素的硫化物电解质. 由于 P-S 键的键能 远低于 P-O 键. 从而使得 P-S 结构容易发生氧化 或者脱硫. 当硫化物固态电解质材料与空气中的氧 气、水蒸气发生不可逆的化学反应时材料会发生结 构变化导致离子电导率降低,因此硫化物电解质材 料的合成及电池组装过程均需在惰性气氛保护下 进行.得益于硫化物固态电解质高的离子电导率, 用其组装的固态电池欧姆电阻得到显著下降,而由 固态电解质和固体电极之间固/固界面引起的高界 面阻抗问题显得十分突出.因此,电池组装及循环 过程中电极/固态电解质界面的形成及演化行为对 固态电池的性能有着至关重要的影响,是固态电池 商业化要解决的关键问题之一. 而电极/固态电解 质界面的有效设计与调控需要深入理解界面的形 成及动态演化机制,这些都有赖于清晰、准确的界面表征手段,除了传统的电化学测试技术之外,近年各种先进的表征技术正逐步被应用到固态电池的固/固界面研究之中,在深入理解和揭示各种界面现象中发挥了非常重要的作用.

本文主要对近年来硫化物固态电解质材料的 空气稳定性以及对金属锂负极和正极材料的界面 稳定性问题的研究进展进行了回顾和总结,详细讨 论了空气不稳定性的起源、电极/固态电解质界面 形成机制、机械应力导致的界面失效问题,以及针 对以上问题的界面优化改性策略,同时对电极/固 态电解质界面形成机制及动态演化过程的先进表 征技术进行了总结与评述.

#### 2 硫化物固态电解质空气稳定性及 改性策略

硫化物固态电解质面临的一大挑战是其在潮 湿空气条件下稳定性差,直接制约了硫化物固态电 解质的发展并阻碍了其大规模实际生产和应用.硫 化物固态电解质可以与空气中微量的水反应, 生成 有毒的硫化氢气体,并导致结构的破坏和性能的衰 减,从而引发一些安全问题.因此,发展具有良好空 气稳定性的硫化物电解质意义重大[27]. Muramatsus 等[28] 报道了硫化物玻璃电解质在空气中的稳定性 及其暴露在空气中的结构变化. 研究表明 (图 2(a)), 相较于 67Li<sub>2</sub>S·33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 玻璃电解质和 Li<sub>2</sub>S 晶体, 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>玻璃陶瓷态电解质具有最高的空气 稳定性, 其产生的 H<sub>2</sub>S 含量最小 (0.01 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>), 而 前两者在空气中会分解产生大量的 H<sub>2</sub>S 气体, 因此 空气稳定性非常差. 拉曼测试的结果表明 (图 2(c)), Li<sub>2</sub>S 晶体暴露于空气中能与 H<sub>2</sub>O 反应分解为 LiOH 和 LiSH, LiSH 进一步水解形成 LiOH 和 HoS 气体 (图 2(g)); 67Li<sub>2</sub>S·33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 玻璃电解质放置在空气中 一段时间后, 拉曼图谱中 P<sub>2</sub>S<sup>4-</sup>的峰强逐渐减弱 (图 2(b)), 并伴随 OH 和 SH 基团的新峰出现, SH 基团进一步水解形成 OH 基团和 H<sub>2</sub>S 气体 (图 2(f)). 然而, 由  $PS_4^{3-}$  单元构成的 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 玻璃陶瓷 电解质暴露在空气中后, 拉曼结果没有显示 OH 和 SH 基团分解产物的峰 (图 2(d) 和图 2(e)), 证明其 结构并没有发生明显变化,显示出最佳的空气稳定 性. 将其在室温下暴露空气中7h, 其自身导电率 (1.5 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>) 几乎保持不变 (图 2(h)), 印证



图 2 (a) 不同 Li<sub>2</sub>S 含量的 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 玻璃硫化物电解质生成的 H<sub>2</sub>S 量; (b), (c) 67Li<sub>2</sub>S·33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 和 Li<sub>2</sub>S 在空气中暴露前和暴露 4 min, 90 min 以及一天后的拉曼光谱; (d) 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 玻璃和 (e) 玻璃陶瓷硫化物电解质在空气中暴露前和暴露一天后的拉曼 光谱; (f) 67Li<sub>2</sub>S·33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 和 (g) Li<sub>2</sub>S 玻璃暴露于空气中的结构变化; (h) 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 玻璃陶瓷硫化物电解质暴露于空气中电导率 随着暴露时间变化图<sup>[28]</sup>

Fig. 2. (a) Amounts of H<sub>2</sub>S generated from pelletized  $Li_2S-P_2S_5$  glasses with different  $Li_2S$  contents; (b) Raman spectra of the 67Li<sub>2</sub>S·33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass before exposure to the atmosphere and after exposure for 4 min, 90 min and 1 day; (c) Raman spectra of the  $Li_2S$  crystal before exposure to the atmosphere and after exposure for 4 min, 90 min and 1 day; Raman spectra of the 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass and glass-ceramic (d) before exposure to the atmosphere and, (e) after exposure for 1 day; structural changes of the (f) 67Li<sub>2</sub>S·33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass and (g)  $Li_2S$  crystal in air; (h) conductivity of the pelletized 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-ceramic as a function of exposure time to air at room temperature<sup>[25]</sup>.

了其优异的空气稳定性.因此, Muramatsu 等研究 结果证实了硫化物电解质的空气稳定性衰减与其 局部结构有关.

为了更深层次地理解硫化物固态电解质在空 气中分解过程的潜在机制, Kim 等<sup>[29]</sup>使用密度泛 函理论 (DFT) 对 β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 玻璃陶瓷电解质表面 结构和电子性质进行模拟来深入研究其空气不稳 定性.基于模拟结果, 他们构建了由 (100), (010), (001), (111), (110) 和 (101) 六个晶面组成的平衡 晶体形状的 β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 模型 (图 3(a) 和图 3(b)). 其 中具有低表面能 (Φ) 的 (001), (111), (110) 和 (101) 四个晶面是主要面, 计算结果表明其稳定性很高, 而具有高 Φ 的 (100) 和 (010) 晶面的稳定性很差. 因此, 通过在电解质合成过程中合理的控制电解质 暴露的晶面, 从而有望改善硫化物固体电解质在空 气中的稳定性. 此外, 采用软硬酸碱 (HSAB) 理论 也能对硫化物晶态电解质在空气中的分解机制进 行分析, 基于 HSAB 理论选择硫化物电解质中的 中心原子,从而设计得到空气稳定性更高的固态电 解质[30,31]. 为了进一步设计具有更好空气稳定性的 硫化物固态电解质,系统性地研究材料的耐潮湿稳 定性与材料化学组分的关系至关重要. Zhu 和 Mo<sup>[32]</sup> 采用第一性原理计算材料数据库的热力学分析,系 统地研究了含锂硫化物的水解反应和耐潮湿稳定 性. 研究发现含锂硫化物潮湿稳定性普遍较差, 但 依然存在一些能够提高其耐潮湿稳定性的阳离子. 他们首先计算了简单二元化合物 Li<sub>2</sub>S 的耐潮湿稳 定性 (图 3(c)). 通过计算水解反应能, 他们发现 Li<sub>o</sub>S 在不同化学势下的稳定相主要为氢氧化物和 氧化物.进一步,他们考察了含锂硫化物的耐潮湿 稳定性 (图 3(d)), 与实验报道一致, 含有 P<sup>5+</sup>的硫 化物耐潮湿稳定性较差.含有第四、五、六周期的 准金属离子的化合物,如 Ga<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Pb4+, Bi3+, 则具有较好的耐潮湿稳定性, 这与传统



图 3 (a) 基于理论模拟预测构建的由 (100), (010), (001), (111), (110) 和 (101) 六个晶面组成的平衡晶体形状的  $\beta$ Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>模型, {100}, {111} 平面分别由红色、黄色和蓝色表示; (b) 平衡晶体形状中六个低指数面的原子结构图, 灰色和蓝色的四面 体分别表示锂离子和 PS<sub>4</sub><sup>3—</sup> 阴离子, 虚线代表表面层<sup>[29]</sup>; (c) 不同水和硫化氢化学势下的优势相图; (d) 硫化物的水解反应能量, 包括 46 个二元金属硫化物 (灰色圆圈), 52 个三元锂金属硫化物 (绿色三角形)和 65 个钠金属硫化物 (橙色三角形), 作为金属阳离 子的函数, 反应能量越负说明耐潮湿稳定性越差 (对湿气敏感), 而正反应能量越高, 表明耐潮湿稳定性越好 (水分稳定). 水平虚 线对应于水解硫化锂 (绿色)和硫化钠 (橙色)的反应能; (e) 52 种锂三元硫化物阳离子选择依据图, 耐潮湿定性 (水解反应能, y轴) 与还原稳定性 (还原与碱金属的反应能, x轴)<sup>[32]</sup>

Fig. 3. (a) The predicted ECS of the  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> structure. The red, yellow, and blue colors represent the {100}, {110}, and {111} planes; (b) atomic images of six low indexed surfaces in ECS. The grey sphere and blue tetrahedron represent the Li-ion and PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> anion molecule, respectively<sup>[29]</sup>. The dotted line represents the surface layer; (c) predominance phase diagrams of Li<sub>2</sub>S-LiOH-Li<sub>2</sub>O under different H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S chemical potentials; (d) hydrolysis reaction energy of sulfides, including 46 binary MS (grey circles), 52 ternary LiMS (green triangles) and 65 NaMS (orange triangles), as a function of cation M. More-negative reaction energy indicates worse moisture stability (moisture sensitive), whereas more-positive reaction energy indicates better moisture stability (moisture stable). The horizontal dashed lines correspond to the hydrolysis reaction energy of Li<sub>2</sub>S (green) and Na<sub>2</sub>S (orange), respectively; (e) guiding charts for cation selection for 52 lithium ternary sulfides. The moisture stability (hydrolysis reaction energy, *y*-axis) versus reduction stability (reduction reaction energy with alkali metal, *x*-axis)<sup>[32]</sup>.

的软硬酸碱理论是一致的. 含有前过渡金属离子的 材料,如Zr<sup>4+</sup>,Hf<sup>4+</sup>,Ta<sup>5+</sup>,Nb<sup>5+</sup>,Cr<sup>6+</sup>,W<sup>6+</sup>也具有 较差的耐潮湿稳定性, 而 Y<sup>3+</sup>和 Cr<sup>3+</sup>则相对较好. 镧系金属离子的特征较为一致,对潮湿都较为敏 感. 大多数碱金属和碱土金属离子具有较好的耐潮 湿稳定性. 后过渡金属离子, 如 Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag+,则表现出最好的耐潮湿稳定性. 通过进一步 比较二元硫化物 M-S 和三元硫化物 Li-M-S 的稳 定性趋势,发现三元化合物 Li-M-S 的稳定性介于 M-S和Li<sub>9</sub>S之间,这是由于三元硫化物的化学组 分介于 M-S 和 Li2S 之间, 因此其耐潮湿稳定性也 介于两者之间. 最后他们探讨了不同化学组分对锂 金属还原的电化学稳定性和耐潮湿稳定性两方面 的影响 (图 3(e)). 计算结果表明, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> 的掺杂兼具较好的电化学稳定性和耐潮湿稳定性, 是材料设计中可用于掺杂或替换的理想阳离子.因 此,全面系统地理解化学组分对耐潮湿稳定性的影 响,有利于指导和设计具有良好耐潮湿稳定性和电 化学稳定性的硫化物固态电解质材料.

为了提高硫化物固态电解质的空气稳定性,近 年来研究工作者进行了大量的探索工作,已取得一 些进展[27]. 其提高硫化物电解质空气稳定性的方 法可以归纳为:1)利用氧原子或氧化物掺杂,抑制硫 化氢的产生,提高电解质的空气稳定性<sup>[27,32]</sup>. Ohtomo 等[33]研究表明,用氧化锂中的氧来部分取代硫化 物电解质中硫可以抑制其在空气中产生 H<sub>2</sub>S 气体. 他们的实验结果证实,在 $xLi_2O\cdot(75-x)Li_2S\cdot25P_2S_5$ 体系中,暴露在空气中的电解质产生 H<sub>2</sub>S 气体含 量随着 x 值的增加而逐渐降低 (图 4(a)). 这可归因 于随着 O 原子的掺入, 体系形成了非桥键 O, 非桥 键 O 相比于桥键 S 更加稳定, 从而提高了电解质 的空气稳定性. 但是, Ohtomo 等同时发现氧元素 的引入会导致电解质的导电率降低 (图 4(b)). 在  $xLi_2O(75-x)Li_2S(25P_2S_5)$ 体系中,当x = 7时,7Li<sub>2</sub>  $O.68Li_2S.25P_2S_5$ 表现出高的空气稳定性的同时保 持了较高的电导率 (2.5 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>). 因此, 通 过合理调控替换氧化物的含量可以抑制硫化物电 解质在空气中产生 H<sub>2</sub>S 气体的同时维持较高的导 电率. Liu 等<sup>[34]</sup> 通过对 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 玻璃陶瓷电解质 进行 ZnO 掺杂, 首次成功合成了一系列新型的  $Li_{3+3r}P_{1-r}Zn_rS_{4-r}O_r$ 固体电解质 (x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06). X-射线衍射 (XRD) 结果显 示 (图 4(c)), 掺杂后的新型硫化物电解质只有 βLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的特征峰, 而没有 ZnO 特征峰, 这证实了 ZnO 不是与 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 的简单物理混合而是掺杂到其 晶体结构中.理论计算优化的结果也表明 ZnO 掺 杂后的  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 晶体骨架具有与  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 相同的 结构,由排列成锯齿形的孤立的 PS<sub>4</sub> 四面体组成, 具有较高的稳定性 (图 4(d)). 他们的理论和实验 结果证明, 当 x = 0.02 时, 所合成的 Li<sub>3.06</sub>P<sub>0.98</sub>Zn<sub>0.02</sub> S3.98O0.02 可获得最高的离子导电率, 且将其暴露在 空气中3h后产生的H<sub>2</sub>S的浓度仅为0.0175 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 几乎不与空气中的 H<sub>2</sub>O 反应, 表现出了非常好的 空气稳定性 (图 4(e)). 因此, 通过在硫化物电解质 中掺入一定量的 ZnO 能显著改善其空气稳定性. 此外, Hayashi 等<sup>[35]</sup> 发现, 通过在硫化物电解质 (如 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>) 中添加金属氧化物 (如 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO 或 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),可以作为H<sub>2</sub>S吸收剂,从而减少电解质暴 露在空气中产生的 H<sub>2</sub>S 气体含量, 提高电解质的 空气稳定性. 如图 4(f) 所示, Hayashi 等将三种与 H<sub>o</sub>S 反应吉布斯能量变化很负的纳米尺寸的金属 氧化物 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 简单的物理添加到 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>玻璃态电解质中可以显著降低电解质在空 气中产生的 H<sub>2</sub>S 含量. 实验结果发现, 添加氧化物后 的 90Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>·10 $M_x$ O<sub>u</sub> ( $M_x$ O<sub>u</sub>: ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合材料暴露在空气中产生 H<sub>2</sub>S 含量的顺序与金 属氧化物吉布斯能量变化的顺序相对应.对添加 ZnO 后得到的 90Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>·10ZnO 复合材料和无添 加的 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 玻璃电解质在空气中暴露一天后进行 XRD 表征可以看出 (图 4(g)), 添加 ZnO 的复合电 解质显示出 ZnO, ZnS 以及一些从 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 玻璃析 出的未知相的特征峰. ZnO 特征峰的存在证实其 是通过简单的物理方式掺杂到 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 电解质中, 而 ZnS 的形成则表明 ZnO 作为吸收剂与硫化物电 解质中产生的 H<sub>2</sub>S 反应, 除去了电解质中产生的 H<sub>2</sub>S 气体<sup>[36]</sup>.因此,通过添加具有很大的负的吉布 斯能量变化且颗粒尺寸较小的金属氧化物到硫化 物固态电解质中也可以显著提升其空气稳定性.

2) 基于经验性的软硬酸碱理论 (HSAB), 使用 较"软"的阳离子进行掺杂或替代:如 Sn<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, As<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>等, 改善硫化物电解质的空气稳定性<sup>[27,32]</sup>. HSAB 的原理是硬酸优先与硬碱反应, 软酸更易于 与软碱反应.基于 HSAB 理论,相比于 P, Sn 是一 种更软的酸, 与软碱 S 结合会更加稳定, 因此锡基 硫化物电解质 (如 Li<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 和 Li<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>-LiI 等) 表现 出更高的空气稳定性<sup>[27,37,38]</sup>. Kimura 等<sup>[39]</sup> 选择与



图 4  $xLi_2O\cdot(75-x)Li_2S\cdot25P_2S_5$  (x = 0, 4, 7, 11, 17) 在空气中暴露后产生的 (a) H<sub>2</sub>S 气体的含量及 (b) 室温下的电导率<sup>[33]</sup>; (c)  $Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$  (x = 0, 0.02, 0.06) 和 0.98Li\_3PS\_4\cdot0.02ZnO 的 XRD 图; (d) 第一性原理计算得出的  $Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$  (x = 0.02) 结构模型图; (e)  $Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$ 暴露于潮湿空气中产生硫化氢气体量随暴露时间的变化图<sup>[34]</sup>; (f) 90Li\_3PS\_4\cdot10M\_xO\_y (M\_xO\_y; ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合材料和  $Li_3PS_4$  玻璃在空气中暴露后产生的 H<sub>2</sub>S 量随暴露时间的变化图; (g) 90Li\_3PS\_4\cdot10ZnO 复合材料和  $Li_3PS_4$  玻璃在空气中太阳图谱<sup>[35]</sup>

Fig. 4. (a) Amounts of H<sub>2</sub>S gas generated from the  $xLi_2O\cdot(75-x)Li_2S\cdot25P_2S_5$  (x = 0, 4, 7, 11, and 17) glass powders prepared using mechanical milling; (b) electrical conductivities of the pelletized  $xLi_2O\cdot(75-x)Li_2S\cdot25P_2S_5$  (x = 0, 4, 7, 11, and 17) glass powders prepared using mechanical milling at room temperature<sup>[33]</sup>; (c) XRD patterns of  $Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$  (x = 0, 0.02, 0.06) and  $0.98Li_3PS_4\cdot0.02ZnO$ ; (d) structure of  $Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$  (x = 0.02) from DFT calculations; (e) the amount of H<sub>2</sub>S generated from  $Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$  when exposed in the humid air with different duration time<sup>[34]</sup>; (f) H<sub>2</sub>S amount as a function of exposure time to air for the  $90Li_3PS_4\cdot10M_xO_y$  ( $M_xO_y$ ; ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composites and the  $Li_3PS_4$  glass; (g) XRD patterns of the  $90Li_3PS_4\cdot10ZnO$  composite and the  $Li_3PS_4$  glass after exposure to air for 1 day<sup>[35]</sup>.

P处于同一主族,但比 P 更软的酸 Sb 作为电解质 的中心原子,通过机械化学方法合成了 Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 玻 璃态和玻璃陶瓷态电解质.他们的研究结果表明 (图 5(a)),相比于 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 玻璃电解质和 Li<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> 样 品,Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 玻璃电解质暴露于潮湿空气中产生的 H<sub>2</sub>S 气体量很少,且测试后,Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 玻璃变为了液 态,而 Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 玻璃和 Li<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> 研磨样品仍然保持 固态.这说明制备的 Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 显示出了很好的空气 稳定性.此外,Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>玻璃与玻璃陶瓷电解质的拉 曼测试结果都检测出了相同的 SbS<sub>4</sub>单元(图 5(b)), 说明即使暴露在潮湿条件下,SbS<sub>4</sub>单元中的 Sb-S 键也是稳定的,进一步证实了制备得到的 Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> 玻璃态电解质表现出了优异的空气稳定性.因此, 选择 Sb 作为硫化物电解质的中心原子是设计具有 高离子电导率和良好空气稳定性的硫化物固态电 解质的有效策略<sup>[40]</sup>. Zhao 等<sup>[41]</sup>将 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I (LPSI)



图 5 (a) 由 Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>和 Li<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> 粉末放出的 H<sub>2</sub>S 气体的量; (b) 在 200 和 500 ℃ 加热条件下, 合成的 Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>和其玻璃陶瓷 的拉曼光谱图<sup>[30]</sup>; (c) 基于第一性原理计算的 PS<sub>4</sub>和 (P/Sn)S<sub>4</sub>四面体很难被 H<sub>2</sub>O 氧化程度的示意图<sup>[41]</sup>; (d) Li<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>S<sub>12</sub> 的晶体 结构; (e) Li<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>S<sub>12</sub> 固态电解质暴露于 15% 湿度的空气和 2 M 的氢氧化锂溶液前后的 XRD 谱图; (f) Li<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>S<sub>12</sub> 固态电解 质暴露于 15% 湿度的空气和 2 M 的氢氧化锂溶液前后的 XRD 谱图; (f) Li<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>S<sub>12</sub> 固态电解

Fig. 5. (a) Amounts of H<sub>2</sub>S gas generated from the Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> glass, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> glass, and Li<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> milled powders; (b) Raman spectra of the prepared Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> glass and the glass-ceramic heated at 200 and 500  $^{\circ}C^{[39]}$ ; (c) schematic diagram of the difficult degree of being oxidized by H<sub>2</sub>O of PS<sub>4</sub> and (P/Sn)S<sub>4</sub> tetrahedrons based on the DFT calculation<sup>[41]</sup>; (d) crystal structure of Li<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>S<sub>12</sub> viewed along the [100] direction; (e) XRD patterns of Li<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>S<sub>12</sub> before and after exposure in 15% moist air and a 2 M LiOH aqueous solution; (f) comparative Arrhenius plots show a minor change in conductivity and activation energy before and after exposure<sup>[42]</sup>.

电解质 PS<sub>4</sub> 四面体结构中的 P 用更软的酸 Sn 部分 替代,成功制备了具有优异空气稳定性的 LPSI-20Sn 电解质. DFT 计算结果得出, LPSI 和 LPSI-20Sn 电解质的氧置换反应能量 (ΔE) 分别为 2.667 eV 和 9.298 eV, 也就是说用当 S 被 O 替换时, PS4 四 面体中 P-S 的键比 (P/Sn)S<sub>4</sub> 四面体中 (P/Sn)-S 的键能弱得多,即晶格中取代的 Sn 倾向于与 S 而 不是 O 结合, 因此 LPSI-20Sn 电解质具有稳定的 晶体结构 (图 5(c)),显示出更高的空气稳定性. Wang 等<sup>[42]</sup>选择相对更软的酸 Cu(I)和 Ge(IV) 作为硫化物电解质的中心原子,成功合成了一种离 子电导率高达 0.9 × 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> 的硫化物超级导 体 Li<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>3</sub>S<sub>12</sub> (图 5(d)). 这种化合物具有牢固 的共价键和刚性稳定的 Cu-Ge-S 骨架, 强而刚的 共价骨架对空气和水中的氧气具有较低的亲和力. 将其暴露于15%湿度的空气和2M的氢氧化锂溶 液中,其晶体结构未发生任何变化,显示出了电解

质优异的空气或水溶液稳定性 (图 5(e)). 阻抗测试 结果表明 (图 5(f)), 未处理的  $Li_4Cu_8Ge_3S_{12}$ 电解 质, 暴露于 15% 湿度的空气和 2 M 的氢氧化锂溶 液后, 室温离子电导率分别为  $0.9 \times 10^{-4}$ ,  $1.2 \times 10^{-4}$ 和  $1.3 \times 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup>, 离子电导率仅发生了很小的 变化, 说明其晶体结构和电化学性能在潮湿的空气 或水溶液中未发生较大变化, 显示出了高的稳 定性. 上述系列研究结果表明, 基于 HSAB 理论, 通过选择合适的软酸原子作为电解质的中心原子, 有望设计和合成出高空气稳定性的硫化物固态电 解质.

除了上述提到的可以改善硫化物固态电解质 空气稳定性的方法,其他方法如与疏水的聚合物复 合形成硫化物复合固态电解质也可以有效改善其 空气稳定性. Tan 等<sup>[43]</sup>通过粉浆浇注法制备了 Li<sub>7</sub> P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> 与疏水的聚合物 [polystyrene-block-polyethylene-ranbutylene-block-polystyrene (SEBS)] 复合



图 6 (a) 95% 质量分数  $Li_7P_3S_{11}$  硫化物固态电解质和 5% 质量分数的 SEBS 聚合物复合固态电解质的侧面扫描电子显微镜 (SEM) 图; (b) 100 mg $Li_7P_3S_{11}$  硫化物固态电解质在潮湿空气水解产生  $H_2S$  气体量的检测装置; (c) 100 mg 未复合和复合后的  $Li_7P_3S_{11}$  硫化物固态电解质在定量体积潮湿空气中产生的  $H_2S$  气体的量随暴露时间的变化图; (d) 100 mg 未复合和复合后的  $Li_7P_3S_{11}$  硫化物固态电解质随着去离子水中的涌入后的稳定性照片图<sup>[43]</sup>

Fig. 6. (a) Cross-section SEM image of composite electrolyte film fabricated with 95 wt %  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and 5 wt % SEBS; (b) setup used for H<sub>2</sub>S gas measurements from 100 mg of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  hydrolysis in air; (c) H<sub>2</sub>S amount released vs time for fixed volume air exposed to 100 mg of bare  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and 100 mg of composite with hydrophobic SEBS polymer; (d) figures of bare  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and composite electrolyte film before and after flooding in water<sup>[43]</sup>.

制备了复合硫化物固态电解质 (图 6(a)). 研究发 现, 疏水的 SEBS 的引入能显著改善 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> 的空气 稳定性. 他们将 100 mg 未复合和复合后的 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S11 硫化物固态电解质放入一个充入空气 (空气潮湿 度 50%—55%) 的密闭容器中 (图 6(b)), 通过检测 硫化物固态电解质在空气中产生 H<sub>2</sub>S 气体的量来 评价其耐潮湿稳定性. 如图 6(c) 所示, 相比于未复 合的 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> 硫化物固态电解质, 引入 5% 质量分 数的疏水性 SEBS 形成的复合硫化物固态电解质 暴露于一定体积潮湿空气中后能显著降低其产生 的 H<sub>2</sub>S 气体的量. 此外, 将去离子水分别加入装有 100 mg 两者的容器中 (图 6(d)), 可以明显地发现, 未复合的纯样品很快就在水中分解了. 然而, 复合 后的固态电解质即使完全浸泡在水中也未发生明 显改变,显示了很好的耐潮湿稳定性.此项研究证 实,将硫化物固态电解质与合适的一定质量比的疏 水性聚合物复合形成复合硫化物固态电解质也能 显著改善其空气稳定性.

#### 3 电极/硫化物固态电解质界面研究

硫化物固态电解质与电极之间的界面问题主 要源于硫化物固态电解质较窄的电化学稳定窗口、 化学不兼容性、电化学不稳定性及机械力学不稳定 性<sup>[44-53]</sup>.通常,电池充放电循环过程中要求电解质 是稳定性的,这种稳定可以是热力学上的稳定,也 可以通过界面钝化层的形成达到稳定.界面化学反 应可能在电池组装过程或在一定偏压下发生,并导 致在电极/电解质结合处形成相间界面层.另一方 面,界面的机械稳定性也非常重要,因为机械应力 可能会导致电极与固态电解质之间的接触失效,阻 碍锂离子的传输,导致高的界面阻抗.界面机械应 力主要源于充放电过程中锂离子嵌入/脱出导致电 极材料晶格的持续变化 (收缩和膨胀),持续的体 积变化可能导致电极和电解质界面发生分离.

要实现固态电池的高能量密度,对于固态电解

质除了要求有高的离子电导率外,还要具有宽的电 化学稳定窗口. 正极或负极的电势超出电解质的稳 定窗口时,电解质会被氧化或还原而分解,形成电 极/电解质相间界面层.界面层的组成和结构对界 面阻抗和固态电池的性能有着非常重要的影响.目 前,理论计算和实验结果均表明(图7),硫化物固 态电解质的电化学稳定窗口十分有限,约为1.6— 2.3 V vs Li+/Li<sup>[44,45]</sup>. 因此, 几乎所有常用电极材 料都无法与硫化物固态电解质形成热力学稳定的 界面. 为实现固态电池的高性能稳定循环, 要求形 成的相间界面层具有钝化特性的同时拥有高的离 子电导率. 固态电解质的类型和电极材料决定了界 面层的组成、结构以及物理和化学性质[24,48,54].如 果形成的界面相是电子绝缘的,将有利于钝化硫化 物固态电解质,从而抑制电解质的进一步分解,维 持电池的稳定循环.界面阻抗主要取决于相间界面 层的离子电导率. 另一方面, 如果形成的界面相是 混合导体相,电子和离子的同时传输将导致热力学 上有利的电解质分解反应持续发生.因此,混合导 体中间相无法在界面形成必要的钝化层. 持续的分 解反应形成厚而不稳定的界面相,导致界面阻抗不 断增大和电池性能的持续劣化. 为抑制电极材料和 硫化物固态电解质间的副反应,获得稳定电极/电 解质界面,许多界面修饰改性策略被开发出来,最 常见的是在电极和固态电解质之间使用缓冲层.研 究表明,电子绝缘而离子导电的缓冲层可降低电极 和硫化物之间的界面阻抗,改善电池高倍率性能, 并提高固态电池的循环寿命[12,55-60]. 尽管对于硫 化物固态电解质需要使用界面缓冲层已经非常明 确,但是其内在的物理和化学机制仍有待于更深入 的研究,这对于开发新型界面缓冲层以进一步提高 固态电池性能至关重要. 值得注意的是, 界面缓冲 层的引入消除了硫化物固态电解质和电极材料原 始的两相接触界面,同时引入了两个新的界面,即 固体电解质/缓冲层界面和缓冲层/电极材料界面. 因此,需要从物理、化学及机械力学等方面对这两



图 7 (a) LGPS 固态电解质锂化和去锂化时的电势分布和相平衡的第一原理计算结果<sup>[45]</sup>; (b) Li/LGPS/LGPS-Pt/Pt 半阻塞电极的循环伏安图, 扫描速率为 0.1 mV·s<sup>-1</sup>, 电压范围为 0— 2.0 和 1.0— 3.5 V<sup>[45]</sup>; (c) 原始 LSPS 及 (LSPS + 乙炔黑 (AB)) 复合材料在充电至 4.2 V 前、后的 X-射线光电子能谱 (XPS) 谱图<sup>[53]</sup>

Fig. 7. (a) The first principles calculation results of the voltage profile and phase equilibria of LGPS solid electrolyte upon lithiation and delithiation<sup>[45]</sup>; (b) cyclic voltammetry of Li/LGPS/LGPS - Pt/Pt semiblocking electrode at a scan rate of 0.1 mV·s<sup>-1</sup> in the voltage range of 0–2.0 and 1.0–3.5 V<sup>[45]</sup>; (c) X-ray photoelectron spectra of the pristine LSPS, (LSPS+Acetylene black (AB)) composite before and after charged to 4.2 V<sup>[53]</sup>.

个新引入界面的特性及功能进行仔细的表征分析, 揭示其作用机制和动态演化行为,从而为高效界面 缓冲层的理性设计提供新的解决方案和实现途径.

通过调控硫化物固态电解质的组成及结构以 提高其离子电导率,并拓宽电化学稳定窗口,是解 决硫化物固态电解质与正负极界面相容性问题的 重要途径. Wu 等<sup>[61]</sup>和 Fitzhugh 等<sup>[62]</sup>基于机械电 化学效应, 通过控制硫化物固态电解质的合成参数 和相应的核壳微观结构组成, 显著拓宽了硫化物电 解质的电化学稳定窗口(图8). 通过控制合成条件 制备了核/壳结构硫化物电解质, 其中单晶 L<sub>i9.54</sub>Si<sub>1.74</sub> P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> (LSPSC)核被非晶壳包围, 核和壳 部分具有不同的原子组成, 具体取决于合成温度. 随着退火温度的升高(从 450 到 500 ℃), 壳中的



图 8 (a) 450, 460, 480 和 500 ℃ 退火的 LSPS-Cl 粉末的形貌和组成的微观结构, SEM 和透射电子显微镜 (TEM) 图像显示退火的 LSPS-Cl 电解质具有典型的核壳结构, 扫描透射电子显微镜结合能谱分析 (STEM EDS) 分析表明, 随着退火温度的升高, 样品的壳中 Si 浓度不断降低, S 浓度不断提高 <sup>[01]</sup>; (b) 应变对 LGPS 电解质分解的影响机制示意图, 其中  $x_D$  为 LGPS 分解的分数. 橙色虚线表示当施加的压力可以忽略时, 原始 LGPS 和任意一组分解产物 (D) 二元组合的吉布斯自由能 ( $G^0(xD)$ ). 绿色实线表示将机械约束应用于 LGPS 时的吉布斯自由能曲线. 由于 LGPS 在分解时倾向于发生体积膨胀, 因此当施加这种机械约束时, 应变吉布斯自由能 ( $G_{strain}$ ) 增加. 在某个转折点 (表示为  $x_f$ ) 处, 系统的吉布斯自由能量超过了破坏机械约束所需的能量 (蓝色虚线). 突出显示的灰色路径为机械约束 LGPS 系统的基态. 如果 $\partial_{xD}G' > 0$ , 则区域  $x_D < x_f$ 是亚稳的 <sup>[62]</sup>; (c) 在不同温度下退火的 LSPS-Cl 样品的循环伏安 (C-V) 曲线<sup>[61]</sup>

Fig. 8. (a) Microstructural study on the morphology and composition of LSPS-Cl powders annealed at 450, 460, 480, and 500 °C. SEM and TEM images show their typical core-shell structures. STEM EDS analyses of these samples show a continuously decreasing Si concentration and increasing S concentration in the shell of these samples versus the increasing annealing temperature<sup>[63]</sup>; (b) illustration of the impact of strain on LGPS decomposition, where  $x_D$  is the fraction of LGPS that has decomposed. The dashed-orange line represents the Gibbs energy ( $G^0(xD)$ ) of a binary combination of pristine LGPS and an arbitrary set of decay products (D) when negligible pressure is applied. The solid-green line shows the Gibbs when a mechanical constraint is applied to the LGPS. Since LGPS tends to expand upon decomposition, the strain Gibbs ( $G_{\text{strain}}$ ) increases when such a mechanical constraint is applied. At some fracture point, denoted  $x_f$ , the Gibbs energy of the system exceeds the energy needed to fracture the mechanical constraints (the dashed-blue line). The highlighted gray path is the suggested ground state for a mechanically constrained LGPS system. The region  $x_D < x_f$  is metastable if  $\partial_{xD}G' > 0^{[62]}$ ; (c) cyclic voltammetry (C-V) test and analyses of the LSPS-Cl samples annealed at various temperatures<sup>[63]</sup>.

Si 含量从 ≈40% 降低至 10%, 而 S 的含量从≈40% 升高至 ≈80%. 较低的温度下处理的硫化物电解 质 (较高的 Si 含量) 电化学稳定窗口拓宽到了 0.7-3.1 V, 远高于之前报道的 1.7-1 V. 利用第 一性原理模拟,从结构的机械可压缩性角度解释了 这种电压窗口的优化. LSPSC 的机械模量倾向于 随着 Si 含量的增加而增加, 而随着 S 含量的增加 而降低.因为核分解产物的体积大于原始物质,而 刚性壳抑制了膨胀,因此高机械模量壳对核体积膨 胀的约束,抑制了电解质的分解反应,从而拓宽电 化学稳定窗口 (图 8(c)). 在此基础上, Fitzhugh 等提出了广义的应变稳定模型 (图 8(b)), 该模型 表明在哪些电压下,应变诱发的稳定作用可以导致 陶瓷-硫化物相的亚稳定性.显示了在 LGPS 随着 分解而膨胀的情况下,机械约束如何使得材料在显 著拓宽的电位窗口范围内处于亚稳态而不发生分 解. 该模型表明, 界面钝化层通过将锂离子维持在 机械约束的颗粒内,最大化反应应变,从而显著改 善了电化学稳定性. 这为实现基于硫化物电解质固 态电池在高电压下工作获得高比能量密度开辟了 新的广阔空间.

#### 3.1 锂金属负极界面

金属锂由于其高的理论比容量 (3840 mAh·g<sup>-1</sup>) 和低的电化学势(相对于标准氢电极为-3.04 V) 而被认为是锂电池的理想负极. 然而, 在传统液态 锂离子电池中,由于锂枝晶导致电池内短路带来的 严重安全隐患,制约了金属锂负极的应用.得益于 使用固态电解质替代易燃液态电解质带来的安全 性能提升,人们希望在固态电池中使用金属锂负极 以进一步提升电池能量密度. 然而, 研究表明, 金 属锂负极应用于硫化物电解质的固态电池仍面临 着锂枝晶导致短路及界面稳定性差等问题. 与传统 的液态锂电池类似,在固态锂电池中同样面临锂 金属不均匀沉积-溶出导致的锂枝晶生长问题, 锂枝晶穿透固体电解质导致电池性能下降甚至短 路<sup>[64-66]</sup>. 在典型的硫化物电解质, 如 LGPS<sup>[67,68]</sup>, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>(玻璃或陶瓷)<sup>[69-71]</sup>和Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (LPSCl)<sup>[72,73]</sup>, 均观察到了锂枝晶的形成.虽然机理仍不明确,实 际上发现尽管固态电解质的机械强度比锂金属要 高得多,硫化物固态电解质中的锂枝晶生长比液态 电解质中更容易. 通常认为硫化物固态电解质内部 的空隙和晶界以及锂负极和固态电解质之间界面

的不稳定性是导致硫化物电解质中锂枝晶形成的 两个主要原因.由于其较窄的电化学稳定窗口,硫 化物固态电解质对金属锂负极都不稳定,和锂金属 接触时会被还原形成界面层 (图 9)<sup>[24,48,74-76]</sup>. 其中, 含有 Ge, Cl, I 等元素的硫化物电解质与金属锂接 触后会形成含有 Li-Ge, LiCl 和 LiI 等的界面层; Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>在 2.28 V 时会被还原成 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, 在 1.71 V 时被进一步还原形成包含 Li<sub>3</sub>P 和 Li<sub>2</sub>S 的界面层<sup>[44]</sup>. 当硫化物电解质被还原形成的界面层由 Li<sub>2</sub>S, LiCl, Li<sub>3</sub>P, LiI 等电子绝缘产物构成时, 可以阻止电解 质和金属锂的进一步反应,形成稳定的界面,如 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>和Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>电解质 (图 9(d)). 在硫银锗矿 型电解质  $Li_6PS_5X$  (X = Cl, Br, I) 中,  $Li_6PS_5I$  表 现出异常高的界面阻抗增长,具体机制目前仍不清 楚 (图 9(e) 和图 9(f)). 当电解质中含有 Ge, Sn 和 Si 等元素时, 如 Li<sub>10</sub>GePS<sub>12</sub>和 Li<sub>10</sub>SnPS<sub>12</sub> (LSPS), 被金属锂还原后形成含有 Li-Ge, Li-Sn 合金的电 子-离子混合导体界面层,此时界面副反应则会持 续进行,界面层不断增厚,导致电池性能不断下降 甚至失效 (图 9(b) 和图 9(c)). 为此, Yao 等[77] 在锂 负极与 LGPS 电解质之间引入 75Li<sub>2</sub>S·24P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>·1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 组成双层电解质结构稳定负极界面. 双层电解质 中LGPS 提供高的锂离子电导率,而 75Li<sub>2</sub>S·24P<sub>2</sub> S5·1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>可与金属锂负极形成稳定的界面层.

通过锂负极/硫化物固态电解质界面修饰提高 界面稳定性,被认为是抑制固态电解质中锂枝晶生 长的重要途径.虽然具体机理仍不明确,在硫化物 固态电解质中引入 LiI, LiF, ZnO, P2O5 等被证明 在改善金属锂/电解质界面稳定性的同时可有效地 抑制锂枝晶的生长[71,78-80]. 对锂负极/固态电解质 界面进行修饰,提高界面稳定性,也是抑制锂枝晶 生长的有效策略. 为抑制锂枝晶体的生长, 界面层 应具有高的界面能. 通过在硫化物电解质与锂负 极处引入富含 LiF 的界面修饰层可有效改善界面 兼容性,抑制锂枝晶生长<sup>[57,67,81]</sup>. Fan 等<sup>[57]</sup>利用 LiFSI与Li的反应在锂负极与Li3PS4电解质界面 处原位形成一层富含 LiF 的界面层, 有效地抑制了 锂枝晶的生长. 他们认为, 富含 LiF 的界面层能够 抑制锂枝晶向固态电解质内部的渗透, 而其低电子 电导和高机械强度能够提高金属锂与 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 的界 面稳定性. Xu 等<sup>[81]</sup> 将高含氟的 HFE 溶剂渗透至 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>电解质内部与金属锂原位反应形成富含 LiF的界面修饰层,实现了 0.5 mA·cm<sup>-2</sup>电流密



图 9 (a) 用于监测硫化物电解质与金属锂之间反应的原位 XPS 实验装置; (b) 原始 LGPS 样品以及沉积 31 nm 的锂金属后 S 2p, Ge 3d 和 P 2p 的 XPS 谱图和拟合结果. 拟合鉴定的物种以不同的颜色标记. 微弱的氧信号是由 XPS 腔室气氛中的微量的氧 气引起的; (c) Li/LGPS/Li 电池组装后 (0 h) 和组装后 12 h 的阻抗. 插图为用于拟合的等效电路, 拟合过程去除了红色数据点; (d) LGPS/Li 与 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>/Li 界面电阻增加的比较. 拟合的不确定性绘制为误差线, 通常明显小于 5  $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>; (e) Li/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X/Li 电池 组装后 (0 h) 和 20 h 后的界面电阻均增加情况. 在初始的快速增长后, 界面电阻的增加表现出渐近行为; (f) Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br 和 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I 电解质 10 年内界面电阻的模拟结果. 误差线由拟合误差得出<sup>[24,76]</sup>

Fig. 9. (a) Experimental setup of the in situ XPS experiment to monitor the reaction between sulfide and Li; (b) S 2p, Ge 3d, and P 2p XPS spectra and model fits for the pristine LGPS sample and after deposition of 31 nm Li metal. The identified species are marked and labeled in different colors. The small oxygen signal is caused by tiny fractions of oxygen in the atmosphere of the XPS chamber; (c) impedance of a Li/Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>/Li cell directly after assembly (0 h) and after 12 h. The equivalent circuit used as fit model is shown in the inset. Red data points were removed for the fitting process; (d) increase of the Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>/Li interphase resistance, in comparison to Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>/Li. The uncertainty of the fit is drawn as error bars, which are generally significantly smaller than 5  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ; (e) the SEI resistance increase for Li/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X/Li cells directly after assembly (0 h) and after 20 h. The increasing resistance appears to show asymptotic behavior after initial growth; (f) simulation of the SEI resistance over 10 years for Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br and Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I. Error bars were derived from the fit errors<sup>[24,76]</sup>.

度、0.1 mAh·cm<sup>-2</sup> 截止容量下稳定循环超过 200 h. Zheng 等<sup>[58]</sup> 通过在金属锂负极/LSPS 电解质界面 引入极少量的锂盐/离子液体, 在金属锂表面上原 位形成一层只传导锂离子的界面层,很好地抑制 LSPS 与 Li 金属之间的副反应,从而显著改善了界 面稳定性.对比不同锂盐/离子液体修饰 Li/LSPS

界面的结果发现,相比于 LiTFSI 锂盐, LiFSI 锂盐 体系会在锂金属表面形成 LiF 富集的 SEI 层, 导致 电池循环过程中阻抗不断增大 (图 10). Zhao 等<sup>[80]</sup> 对 LPSCl(LPSCl) 电解质进行氟 (F) 取代, 制备了 氟化的硫化物电解质  $LPSCl_{1-x}F_x$ ,显著提升了其 对金属锂负极的界面稳定性 (图 11). LPSCl<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub> 电解质在 Li-Li 对称电池中表现出优异的锂沉积-溶出 稳定性,可在 6.37 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度、5 mAh·cm<sup>-2</sup> 截止容量下稳定循环超过 250 h. 其优异的性能主 要得益于金属锂与 LPSCl<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub> 电解质原位形成 的高度氟化、致密的界面层,不仅可以有效地阻止 界面副反应还可以抑制锂枝晶的生长. Liang 等<sup>[82]</sup> 基于溶液反应在金属锂表面原位沉积一层 Li<sub>x</sub>SiS<sub>w</sub> 中间层,经过修饰的锂金属负极对空气和对 $Li_3PS_4$ 电解质均表现出优异的稳定性,可有效抑制锂枝晶 的生长. Zhang 等<sup>[68]</sup> 通过将 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶解于 THF 中,并与锂金属反应,在锂金属表面原位形成 LiH, PO4保护层. LiH2PO4界面层在保持循环过程中

金属锂与 LGPS 电解质界面紧密接触的同时可有效地抑制界面副反应发生,从而改善了电池的循环性能. Wang 等<sup>[83]</sup>利用分子层沉积技术在锂金属负极和 LSPS 硫化物电解质之间沉积一层有机无机混合界面修饰层,有效避免了 LSPS 和金属锂之间副反应,同时抑制了锂枝晶的生长.此外,原子层沉积技术 (ALD)等方法也被应用来制备界面缓冲层 (如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 以改善硫化物电解质与金属锂负极的界面稳定性<sup>[84–86]</sup>. Wang 等<sup>[87]</sup>将固态塑晶电解质 (PCE) 用作 LGPS 电解质和锂负极的界面修饰层,有效改善了界面兼容性,并抑制了枝晶生长.

Lee<sup>[88]</sup>等设计开发了一种银-碳 (Ag-C) 复合 材料作为金属锂负极和硫化物固态电解质的界面 缓冲层,有效地抑制了锂枝晶生长,改善了负极界 面稳定性.以高镍三元层状氧化物 (LiNi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.05</sub> Mn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>, NCM955)为正极, LPSCI为固态电解 质制备了软包的全固态电池,获得了高的能量密度 和优异的循环稳定性.电池组装过程负极不含锂



图 10 (a) 1.5 M LiTFSI/Pyr<sub>13</sub>TFSI 离子液体修饰前后 Li/LSPS/Li 对称电池在 0.038 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下的锂沉积-溶出曲线; (b) 加纯 Pyr<sub>13</sub>TFSI 离子液体修饰、1.5 M LiTFSI/Pyr<sub>13</sub>TFSI 离子液体修饰和 1.5 M LiTFSI/Pyr<sub>13</sub>TFSI 离子液体修饰的 Li/LSPS/ Li 对称电池循环 140 h 后 Li 金属不同刻蚀时间下的 F 1s XPS 谱图; (c) 不同锂盐/Pyr<sub>13</sub>TFSI 修饰界面的机理示意图<sup>[55]</sup>

Fig. 10. (a) Li<sup>+</sup> stripping/plating curves of Li/LSPS/Li symmetric cells with and without 1.5 M LiTFSI/IL at a current density of 0.038 mA cm<sup>-2</sup> and the cycle performance of Li/LSPS/Li symmetric cell with 1.5 M LiTFSI/IL; (b) F 1s XPS spectra of Li metal at different etching times disassembled from (i) Li/(LSPS + pure  $Pyr_{13}TFSI$ )/Li, (ii) Li/(LSPS + 1.5 M LiTFSI/Pyr\_{13}TFSI)/Li, and (iii) Li/(LSPS + 1.5 M LiFSI/Pyr\_{13}TFSI)/Li symmetric cells after cycling for 140 h; (c) schematic illustration of interfacial modification mechanism of different Li salt/Pyr\_{13}TFSI<sup>[58]</sup>.



Binding energy/eV

图 11 (a) Li/LPSCl<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub>/Li 对称电池中的锂沉积-溶出曲线; (b) Li 金属/LPSCl<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub> 固态电解质界面的 XPS 深度分析; Li/LPSCl<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub> 界面处 Li 1s 和 F 1s XPS 光谱随溅射深度的整体变化情况 (上面栏); 从上图提取的代表性 Li 1s 和 F 1s XPS 谱图<sup>[80]</sup> Fig. 11. (a) Li plating and stripping in Li/LPSCl<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub>/Li symmetric cells; (b) XPS depth profiling analysis of the Li metal/SSE interface. Overall evolution of the Li 1s and F 1s spectra with sputtering depth at the Li/LPSCl<sub>0.3</sub>F<sub>0.7</sub> interface. Representative Li 1s and F 1s XPS spectra extracted from the upper panel<sup>[80]</sup>.
(Ag-C缓冲层涂覆在负极集流体上),以充电过程 沉积的锂为负极。虽然具体机理不明确,他们发 现 Ag-C过渡层能够调节锂的沉积-溶出行为,促 进循环过程中锂的均匀沉积-溶出,从而抑制锂枝 晶生长.

#### 3.2 正极/硫化物固态电解质界面

由于硫化物固态电解质较低的电化学稳定窗 口, 层状氧化物等高电压正极材料 (如 LiCoO<sub>2</sub>, LiNi(1-x-y)Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub>等)与硫化物电解质由于界面 相容性差而产生高的界面阻抗. 硫化物固态电解质 与正极的界面问题主要包括:界面空间电荷层、高 电压下硫化物电解质的氧化分解、界面化学反应 (元素互扩散) 以及充放电过程中产生的界面应力. 空间电荷层的形成是由于 Li+在正极和硫化物电解 质中化学势的较大差异,导致Li+从电解质向正极 材料扩散,从而在界面的电解质侧形成高电阻的 Li+缺陷层<sup>[56,89,90]</sup>. 由于氧化物正极材料为离子-电 子混合导体,界面处氧化物侧 Li+的浓度梯度可以 通过电子传导来平衡,这使得更多的Li+从电解质 向正极扩散以平衡界面两侧化学势差,形成更厚的 空间电荷层,从而产生高的界面阻抗.此外,硫化 物电解质通常在 2.1 V (vs Li+/Li) 以上会发生氧 化分解 (对应于 S(0)/S(-2) 氧化还原对), 而在界 面处生成硫 (S) 和五硫化二磷 (P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) 等具有低离 子电导率的副产物[44,91].因此,硫化物电解质与氧 化物正极直接接触,特别是在充电过程中处于高电 位时,会被氧化分解而形成高阻抗界面层(图 12). 界面化学反应是影响硫化物电解质固态电池电化 学性能的另一个重要因素.由于界面反应,硫化物 电解质与氧化物正极 (如 LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>(1-x-y)</sub>Co<sub>x</sub> Mn<sub>u</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 之间的 界面上会生成硫酸盐、磷酸盐、单质硫、多硫化锂 和硫化物等反应产物<sup>[92-95]</sup>. Richards 等<sup>[47]</sup>的计算 结果表明,由于氧化物电极材料的高电压和高氧化 学势,通常与硫化物电解质之间具有较大的反应 能,如硫化物中的 PS<sub>4</sub> 基团可与氧化物正极反应生 成 PO<sub>4</sub> 基团和金属硫化物. 硫化物固体电解质与 正极材料界面的机械应力对其界面稳定性同样有 着不可忽视的重要影响 (图 11(b))<sup>[52,96]</sup>. Zhang 等<sup>[93]</sup> 结合原位阻抗谱与原位拉曼等表征手段研究了 LPSCl 电解质与 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NCM811) 正 极界面的演化行为,间接揭示了空间电荷层的演 变. 研究表明, 在电池循环初期, 空间电荷层是影 响电池界面阻抗变化的主要因素,而且由于空间电 荷层引起的界面处锂离子迁移与重新分布,同时导 致了界面处 LPSCl 内 P-S 键状态的改变. 随着电 池循环次数增加,空间电荷层、界面反应、界面机 械失效、锂枝晶生长等共同作用导致界面的进一步 劣化和电池性能的衰退. Jung 等 [51] 研究了高镍三 元氧化物正极材料与 LPSCl 电解质之间化学反应 对固态电池性能劣化的影响.研究表明,在荷电状 态 (SOC) 为 0 时, 界面化学反应就已经开始, 生成 了 NiS, LiP<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>和 LiCl 等产物, 严重恶化电池性 能. 化学反应产物与通常在电化学循环后观察到的 分解产物不同,并且它们降低了晶界处的离子传 导.同时化学反应过程会导致正极材料与硫化物电 解质之间的物理接触劣化或裂纹形成. 化学 (电化 学)反应诱导的体积变化在界面处产生巨大的应 力会破坏界面的机械完整性,导致界面阻抗的增加 和电池性能衰退.界面化学反应及其诱导的机械性 能劣化都对电池性能产生非常不利的影响, 增大界 面阻抗,降低初始放电容量和能量效率.对于大多 数电极材料而言,在脱锂/锂化过程中不可避免地 会出现不同程度的体积变化,不同于传统液态锂离 子电池,可以通过液态电解质的自由流动来缓冲/ 吸收这种体积变化. 电极材料充放电过程的体积变 化会在硫化物电解质与氧化物正极的固-固界面处 产生巨大的应力/应变.

因此,对硫化物固态电解质与氧化物正极界面 进行修饰,以消除空间电荷层,阻止硫化物电解质 高电位下氧化分解,抑制界面副反应,以及吸收界 面应力稳定界面机械结构,对于固态电池的稳定循 环显得十分关键.由于硫化物电解质对空气不稳 定,其表面修饰改性受到很大限制.目前,界面修 饰工作主要集中在对氧化物正极材料进行包覆改 性上LiNbO<sub>3</sub>(LNO)<sup>[22,55,97–99]</sup>,Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)<sup>[56,100]</sup>, LiTaO<sub>3</sub><sup>[101]</sup>,Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub><sup>[102,103]</sup>,Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[104]</sup>,ZrO<sub>2</sub><sup>[105]</sup>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[106]</sup>等均被应用于正极材料表面包覆.这些材 料通常具有宽的电化学稳定性窗口,以及与氧化物 正极和硫化物电解质良好的化学稳定性.其中应用 最广泛的是LiNO,其室温离子电导率为10<sup>-6</sup>S·cm<sup>-1</sup>, 且可以通过溶液法方便地制备包覆层.

Jung 等<sup>[107]</sup> 通过水溶液方法在 LiCoO<sub>2</sub> (LCO) 表面包覆 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (LBCO), 显著改善了 LiCO|LPSCl|Li-In 固态电池的电化学性能. 他们



图 12 (a) LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NCM811) 正极和  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固态电解质相间界面形成和化学机械过程的示意图; (b) Li-In| $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>|NCM811/ $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固态电池恒流充放电过程阻抗变化. 左图: 0.1 C下首次充放电曲线显示出与阻抗测量周期相对应的电流中断. 右:充电期间和放电期间的阻抗谱,分别在充电或放电1h后进行测量,红色点表示阻抗谱的选定频率; (c) Li-In| $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>|NCM811/ $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固态电池复合正极中 NCM811和 $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 的 SEM 图. 电池组装后未施加电流或电势的 SEM 图; 电池在 0.1 C下首次充电至 4.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li 后的 SEM 图; 给定电池经过 50 个循环后,在放电状态下的 SEM 图. NCM-811 颗粒在脱锂 (充电)过程中会收缩并失去与 SE 的接触. NCM 形态在电解质上的残留痕迹表明,活性材料和电解质之间最初紧密接触; (d) NCM811 正极和 $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固态电解质界面 XPS 表征. 原始 $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>; NCM811和 $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 的原始混合物,不施加任何电流或电势; 首次充电后 (0.1 C) 正极 NCM811和 $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 复合残留; 50 个循环后正极复合材料的 S 2p 和 P 2p XPS 谱图拟合结果. 蓝色峰归因于 P<sup>&+</sup>—S<sup>&</sup>键, 橙色峰与 P2S<sub>7</sub><sup>4-</sup>单元中的 P—S—P 桥键相关, 红色和绿色峰归属于更高氧化态的硫和磷物种. 尽管在混合 NCM811 活性材料和 $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 电解质时未观察到明显的反应发生,充电后的复合正极 XPS 谱图显示了硫代磷酸盐固态电解质的氧化现象<sup>[52]</sup>

Fig. 12. (a) Schematic illustration of interphase formation and chemomechanical processes in  $\text{LiN}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode and  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> solid electrolytes; (b) impedance spectra recorded intermittently during galvanostatic battery cycling. Left: First cycle charge and discharge profile of a Li–In $|\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> $|\text{NCM811}/\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> cell at 0.1 C showing current interruption corresponding to the periods of impedance measurement. Right: Impedance spectra during charge and discharge periods. Measurements were conducted after 1 h of charging or discharging, respectively. Red points indicate selected frequencies in the spectra; (c) scanning electron micrographs of the cathode composite of NCM811 and  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. As prepared in a solid-state cell but without the application of current or potential; SEM images of a Li–In  $|\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>| NCM-811  $/\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> cell after single charging to 4.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li at 0.1 C; SEM images of a given cell after 50 full battery cycles in the discharged state. The NCM-811 particles shrink during delithiation (charge) and lose contact with the SE. The remaining imprint of the NCM morphology on the electrolyte shows the initially intimate contact between the active material and the electrolyte; (d) peak deconvolution of the S 2 p and P 2 p spectra of pristine  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> for the pristine mixture of NCM811 and  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> without any application of current or potential, the cathode composite of NCM811 and  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> after the first charge (0.1 C), and the cathode composite of NCM811 and  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> after 50 cycles. Blue peaks are attributed to equivalent P<sup>8+</sup>-S<sup>8-</sup> bonds. Orange peaks were correlated to bridged P–S–P in P<sub>2</sub>S<sup>4-</sup><sub>4</sub> units. The red and green peaks are assigned to more oxidized sulfur and phosphorus species. While no reaction appears to take place just upon mixing the SE and the active material, the spectra of the charged cathodes show evidence for oxidation of the thiophosphate solid electrolyte<sup>[52]</sup>.

发现利用 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 水溶液包覆技术, 在高温煅烧过 程中可以将 LCO 表面的 Li2CO3 杂质 (锂离子不 良导体)转化为具有高离子电导率的 LBCO (在 30°C下最高离子电导率为 6.0 × 10<sup>-7</sup> S·cm<sup>-1</sup>). 因此, 与纯的 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 相比, LBCO 包覆材料表现出更好 的效果. 在 0.2 和 2 C 下循环, LBCO 包覆的 LCO 材 料的放电容量分别达到 142 和 94 mAh·g<sup>-1</sup>; 而 未包覆 LCO 材料的放电容量仅为 107 和 18 mAh·g-1. XPS 等分析结果表明, LBCO 包覆层可避免含有 Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>等混合离子-电子导体界面相的形成,同时在 界面处生成磷酸盐有效钝化界面. Zhang 等<sup>[108]</sup>利 用介电谱测试技术结合多种表征手段,研究了 WS2和 LiBr 双重掺杂对 Li7P3S11 电解质离子电 导率和与 LCO 正极界面稳定性的影响. 基于 LCR 数字电桥的介电谱测试测试结果表明, WS2 和 LiBr 双重掺杂后 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> 固体电解质与 LCO 正极之间的界面电容减小,这表明掺杂抑制了 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>电解质与LCO正极界面空间电荷层效应, 改善了界面相容性. Wang 等<sup>[109]</sup> 通过表面双层包 覆调控其与硫化物电解质界面之间的纳米结构,首 先利用 ALD 技术在 LCO 表面包覆了一层 LNO 作为内壳层, 然后通过湿化学分散法将具有高离子 导电率的LGPS电解质包覆在核壳结构的 LNO@LCO 表面,得到了双壳层结构的 LGPS@ LNO@LCO. LNO 内壳层可以稳定 LCO 与硫化 物电解质的界面, 而外壳 LGPS 可以实现 LCO 与 LGPS 之间的良好固-固接触. 得益于双壳层的界 面结构设计, LCO 电极的极化显著降低, 电化学性 能明显改善. 在 0.1 C下, 表现出 125.8 mAh·g<sup>-1</sup> 的首次放电比容量和90.4%的高库伦效率,1C下 放电比容量为 87.7 mAh·g<sup>-1</sup>. Banerjee 等<sup>[110]</sup>结合 多种先进的表征技术和第一性原理计算研究了 LPSCl 电解质与 LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (NCA) 正极 的界面问题. 通过控制材料的荷电状态, 以研究 NCA 与 LPSCl 之间的化学反应以及 LPSCl 的电 化学氧化分解对界面劣化的贡献.研究表明,NCA 与 LPSCl本质上是不稳定的,并且这种不稳定性 在更高荷电状态下会进一步加剧. XRD, X-射线吸 收谱 (XAS), XPS, Raman 和冷冻 TEM (cryo-TEM) 分析表明, NCA 和 LPSCl 接触后会发生自 发化学反应, 生成 Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, LiCl, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和氧化的 LPSCl(oLPSCl)等界面产物. 第一性原理计算和 分子动力学模拟也支持以上结论.引入 LNO 包覆 层后, NCA 和 LPSCl之间的热力学稳定性得到改善. 但包覆层并不能阻止高电位下 LPSCl 自身的电化学氧化分解. LPSCl的电化学分解仅发生在首圈循环过程中, 同时其分解产物可形成自钝化界面层, 从而使得电池可以实现长期稳定循环.

为了进一步提高电池的能量密度,近年来研究 者们越来越关注具有高比容量的高镍正极材料在 固态锂电池中的应用.不同于 LCO 材料,高镍正 极通常为多晶结构,由较小的一次颗粒团聚而成的 微米级二次颗粒组成.高镍材料循环过程中相变引 起的各向异性体积变化会诱导二次颗粒内部微裂 纹的产生,破坏正极颗粒的机械完整性,导致正极 材料二次颗粒内部以及正极和硫化物电解质界面 严重的接触损失,从而加速了电池性能的劣化.因 此,对于多晶高镍材料,在稳定材料表面与硫化物 电解质的接触界面的同时,抑制由于体积变化导致 的正极材料二次颗粒内部晶界及正极和硫化物电 解质界面机械失效也显得十分重要.

Jung 等<sup>[111]</sup> 对比了不同微观形貌的 Li (Ni<sub>0 798</sub> Co<sub>0.160</sub>Al<sub>0.042</sub>)O<sub>2</sub>(NCA80), Li(Ni<sub>0.751</sub>Co<sub>0.101</sub>Mn<sub>0.148</sub>) O<sub>2</sub> (FCG75) 材料在硫化物电解质固态电池中的 电化学性能,研究了电化学循环过程中机械应力对 高镍正极材料电化学性能的影响.NCA80材料中 一次颗粒随机取向堆积,而 FCG75 材料的一次颗 粒则呈规律的放射状堆积更有利于锂离子传输以 及缓冲体积变化. 研究表明, 具有特殊结构的 FCG75 材料表现出更高的容量以及更稳定的循环 性能,且颗粒在循环过程中更易保持完整的结构. 同时由于 FCG75 材料的镍含量呈梯度分布,表面 镍含量低,因此界面处形成的岩盐相更薄,电解质 分解更少. Deng 等<sup>[112]</sup>利用 ALD技术对高镍 NMC811 材料晶界和表面进行了 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(LPO) 双功能分级包覆,以解决 NMC811材料面临的双 重挑战. 首先将 10 nm 厚的 LPO 包覆层注入 NMC811颗粒的内部,然后在其表面沉积 LPO 包 覆层,获得了双功能分级包覆的 HLPO@NMC811. 并利用 XANES, XPS 和 TEM等表征技术研究了 表面化学和结构演变.结果表明, LPO 修饰不仅显 著地抑制了硫化物电解质与 NMC811 的界面副反 应,同时有助于缓解充放电过程中应力导致的机械 失效. 考虑到与其他氧化正极材料相比, LCO 与硫 化物电解质具有较好的界面相容性, Li 等 63 利用 LCO和LNO对NMC811材料进行双重修饰,制

备了 NCM @LCO @ LNO材料. 首先, 利用共沉 淀方法在 NCM 表面涂覆 LCO, 形成表面贫镍的 核-壳结构 NCM@LCO, 其中富 Ni 的 NCM 核可 以提供较高的比容量,贫 Ni 的表面稳定与硫化物 电解质的界面. 然后, 在 NCM@LCO 二次颗粒的 表面包覆少量的 LNO, 以进一步优化界面. 得益于双 重修饰对界面的稳定, Li-In|LGPS|NCM@LCO@ LNO 固态电池显示出高的放电容量, 优异的倍率 性能和循环和循环稳定性.35 ℃下,0.1 C 循环首 圈放电比容量达 182 mAh·g<sup>-1</sup>, 3 C 倍率下首圈容 量为 103 mAh·g<sup>-1</sup>, 0.3 C 下循环 585 圈后容量保 持率为 80%. Wang 等<sup>[113]</sup> 通过控制 LiNb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 包覆层退火温度来调控界面包覆层的离子电导率, 研究了其对 Li-In|LGPS|LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 固态 电池电化学性能的影响.研究表明, 包覆层的离子 电导率决定了界面 Li+的传输动力学,提高界面包 覆层的离子电导率可以显著提高界面 Li+传输, 从 而改善电池性能. Li 等[114] 在 NCA 表面构建双缓 冲层 (电化学活性的厚缓冲层+惰性的薄缓冲层), 显著改善了其在硫化物电解质固态电池中的电化 学性能 (图 13). 他们首先将 NCA 材料设计成具有 核壳结构的 CS-NCA 材料, 该结构由富 Ni 的 LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>核和富 Al 的 LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> 壳组成. 然后, 在 CS-NCA 材料表面包覆上一层薄 的 LNO 惰性缓冲层, 制备了具有双缓冲层结构的 CS-NCA@ LNO 材料. 双缓冲层结构可以更好地 抑制空间电荷层效应, Li-In|LGPS|CS-NCA@LNO 固态电池表现出优异的电化学性能.60 ℃下, 0.06 C 时显示出 184.1 mAh·g<sup>-1</sup> 的高比容量和 90.2% 的库伦效率, 4.2 C放电比容量达 130 mAh·g<sup>-1</sup>, 0.3 C 下循环 400 圈后容量保持率为 89.4%.

## 4 电极/硫化物固态电解质界面原位 表征技术

基于硫化物固态电解质的固态电池中电极/电 解质固/固界面的特性对电池的电化学性能起决定 性作用,严重影响固态电池的倍率性能<sup>[59]</sup>.同时要 构筑良好的界面并对其实施有效的调控,这些都有 赖于清晰、准确的界面表征手段,除了传统的电化 学测试技术之外,近年各种先进的显微和谱学表征技 术正逐步被应用到固态电池的界面研究之中<sup>[115–117]</sup>. 由于硫化物固体电解质对空气的高度敏感性和固

态电池中各个界面往往被固/固的两相接触所"包 埋",在物理和电化学上具有高度复杂性,因此,硫 化物固态电解质与电极固/固界面的表征非常具有 挑战性. 为了获得电池循环过程界面及中相间的形 成和演化机制的关键信息, 深入地揭示界面特性 (组成、结构、形貌及力学性能)及其演化行为对电 池性能的影响及作用机制,电池循环过程中的高时 间/空间分辨原位表征显得十分重要.原位表征技 术可以实时在线监测电极/电解质界面形成及动态 演化行为,并与电化学性能进行直接关联,从而从 原子尺度到宏观尺度对电极/电解质界面在平衡态 与非平衡态过程的电子结构、晶体结构、微观形 貌、化学组成、物理性质的演化进行研究,对理解 全固态电池中各类构效关系至关重要.其中,原位 显微和谱学表征手段可以有效地揭示电池中的界 面动态变化与电化学性能之间的构效关系[118].原 位扫描透射电子显微镜 (in situ STEM) 结合电子 能量损失谱 (EELS) 或者采用原子级分辨率的原 位透射电子显微镜 (in situ TEM), 可实现纳米甚 至原子尺度上的精准表征,具有实时、动态监测固/ 固界面在工况下的结构、形貌、物相以及表/界面 处的原子级结构和成分变化的独特优势,可对电极/ 电解质界面动态演化规律等进行精确表述,从而 为高性能电极/电解质材料的构筑与性能调控提 供微观依据和创新思路<sup>[116]</sup>. Nomura 等<sup>[119]</sup>构筑了 利用标准冷压技术制备得到的块状由 7 nm 厚 LiNbO<sub>3</sub>包覆的多晶 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (NCA) 作为正极, 75Li<sub>2</sub>S-25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (LPS) 玻璃-陶瓷硫化 物作为电解质,金属铟作为负极的全固态电池 (图 14(a)). 随后利用溅射的方法在正极端沉积金 作为集流体,采用聚焦离子束 (FIB) 对正极部分 进行切割减薄,将切片后的电池在氩气气氛下转移 到 TEM 腔体中,利用原位样品杆的钨针尖接触固 态电池正极,进行充放电循环(图 14(b)).在这个 工作中,当样品在1.2 C的电流密度下充电时,他 们采用 in situ STEM 结合半定量的 EELS, 实时 动态观察了从 LPS 端到金集流体端的 NCA 中锂 元素浓度随着充电电压的变化情况 (图 14(c)). 结 果表明, 锂元素的浓度在每一个晶体颗粒的部分均 匀地分布,然而在相邻的晶体颗粒间的晶粒间界部 分发生了很大的改变. 这可能是由于晶体取向失配 导致锂离子在晶体间传输产生高界面阻抗的原因. 因此,他们认为锂离子在晶体颗粒间晶界部分的传

输阻抗是导致正极产生高过电势和在大电流密度 下表现出低容量的重要原因.这项研究结果表明, 利用没有晶界的单晶正极材料可能是提高全电池 倍率性能的一个解决方案.这项利用 STEM 结合 EELS 的原位电镜研究方法为以后设计优异倍率 性能的全固态锂电池提供了直观可靠的证据.



图 13 (a) CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> 材料的结构示意图 (以 LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> 为核心, LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> 作为第一缓冲层, LiNbO<sub>3</sub> 作为 第二缓冲层); (b) CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> 材料的高分辨透射电镜图像; (c) 在 60 °C 下循环 2 周后, 使用 NCA, CS-NCA 和 CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> 正极的全固态锂电池充电态的阻抗谱图. 阻抗测试在 RT 进行; (d) 使用 NCA, CS-NCA 和 CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> 正极的全固态锂电 池中正极/电解质界面 Li 浓度分布的示意图; (e) 在 60 °C 下, 基于 CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> 正极的全固态锂电池的倍率性能和循环性 能曲线. 惰性 LiNbO<sub>3</sub> 缓冲层的包覆量为 1.37 wt%. 1 C = 200 mA·g<sup>-1[114]</sup>

Fig. 13. (a) Illustration of the structure of CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> (LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> as the core, LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> as the first buffer layer and LiNbO<sub>3</sub> as the second buffer layer); (b) HRTEM images of CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> materials; (c) Nyquist plots of charged ASSLB using NCA, CS-NCA and CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> cathodes after 2 cycles at 60 °C. EIS tests are conducted at RT; (d) schematic illustrations of the interfacial Li concentration distribution in ASSLB using NCA, CS-NCA and CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> cathodes; (e) rate performance and cycle performance curves of CS-NCA@LiNbO<sub>3</sub> cathodes in ASSLB at 60 °C. Coating amount of inactive LiNbO<sub>3</sub> buffer layer is 1.37 wt.%. 1 C=200 mA·g<sup>-1[14]</sup>.



图 14 (a) 块体全固态电池示意图, 微米尺寸的多晶 NCA 正极是有很多堆积在一起的纳米晶组成, 紫色虚线矩形出显示用于 TEM 观察的减薄的区域; (b) NCA 正极部分的 ADF-STEM 图像, 标尺是 1 µm; (c) ADF-STEM 图像和 1.2 C 充电下一系列不同 状态下的 NCA 正极中的锂浓度分布图, 标尺是 500 nm<sup>[119]</sup>

Fig. 14. (a) Schematic diagram of the bulk-type SSLIB. NCA forms micrometer-sized polycrystalline particles composed of aggregated nanocrystals (top-left inset). The purple dashed rectangle shows the thinned area for TEM observation; (b) ADFSTEM image around the NCA cathodes. Scale bar: 1  $\mu$ m; (c) ADF-STEM image and series of corresponding Liconcentration maps of NCA acquired during 1.2 C charging. Scale bar: 500 nm<sup>[119]</sup>.

原位近边结构 X 射线吸收光谱法 (in situ XA-NES) 能在电化学和化学反应期间连续监测界面组 分结构的动态变化,从而获得工况下化学/电化学 界面结构和化学信息<sup>[117]</sup>. Wang 等<sup>[120]</sup>和 Li 等<sup>[121]</sup> 利用 in situ XANES 表征手段研究了不同正极和 硫化物电解质间的界面反应机理.例如,他们用 in situ XANES 技术动态观测了 LiNbO<sub>x</sub> 包覆和未包 覆高镍正极 LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NMC811) 与硫 化物固态电解质 Li10GeP2S12 (LGPS) 间的界面演化 行为 (图 15(a) 和图 15(b))<sup>[121]</sup>. 从图 15(c) 和图 15(d) S元素的 K 近边吸收谱及相应的 mapping 图可以 看出, LGPS 与没有包覆的 NMC811 的界面在充 放电过程中处于不稳定的状态. LGPS 在最初的充 电过程中变成了亚稳的中间态,其中部分 LGPS 在随后的充电过程中分解形成了硫化锂杂质相,最 终导致了 NMC811 表面结构重组. 相比之下, LiNbO<sub>x</sub>包覆的 NCM 与 LGPS 的界面在相同的充 放电过程中的 S 元素的 K 近边吸收谱及相应的 mapping 图未发生明显变化 (图 15(f) 和图 15(g)), 说明包覆层能够提升正极和硫化物电解质界面的 化学/电化学稳定性. 然而, 从图 15(e) 和/图 15(h) 可以看出, LiNbO<sub>x</sub>包覆和未包覆 NMC811 正极 中 Ni 元素的 K 近边吸收谱在长时间循环后都向 更高能量的方向偏移, 表明了 NMC811 正极在固 态电池中 Ni 元素不可逆的化学态变化. 采用非原 位 STEM 结合 EELS 表征手段对循环后的样品进 行分析, 他们进一步证实了未包覆的 NMC811 与 LGPS 界面的副反应可以诱导 NCM811 表面晶格 演变. 相比之下, 包覆后的 NMC811 的表面相没有 明显变化. 这项研究证实, 通过对高镍正极表面进 行合理的修饰和改性, 可以有效地抑制与硫化物固 态电解质的界面互扩散, 从而保持固/固界面在循 环过程中的稳定性.

拉曼 (Raman) 效应起源于材料对单色光的非 弹性散射,利用拉曼效应可以得出材料的拉曼光 谱,它与具有拉曼活性的分子的振动模式相关.因 此,所有影响分子振动模式的因素,比如晶体结 构、应力和化学状态,都会影响拉曼光谱.也就说,



图 15 (a) 原位近边结构 X 射线吸收光谱法的基于硫化物固态电解质的全电池实验装置图; (b) 在大光子能量区域获得布拉格 光谱图; (c) 未包覆的 NCA811 的原位 S 元素的 K 近边吸收谱及 (d) 相应的 mapping 图; (e) Ni 元素的 K 近边吸收谱和充放电曲 线, LiNbO<sub>x</sub>包覆的 NMC811 正极的原位; (f) S 元素的 K 近边吸收谱及 (g) 相应的 mapping 图; (h) Ni 元素的 K 近边吸收谱和充 放电曲线<sup>[121]</sup>

Fig. 15. Operando XANES study of SSLIBs with bare and LNO-coated NMC811 cathodes during cycling: (a) Schematic diagram of theoperando cell; (b) Bruker spectrum in a large photon energy region. Operando S K-edge spectra with first derivative mapping, Ni K-edge spectra, and charge/discharge profiles of (c)–(e) bare NMC811-LGPS and (f)–(h) LNO NMC811-LGPS SSLIBs<sup>[121]</sup>.

利用原位拉曼光谱 (in situ Raman) 的变化可以动 态地分析电极/电解质界面处结构和化学状态发生 的改变, 这将有助于揭示充放电过程中的动态界面 反应机理. Zhang 等<sup>[93]</sup> 搭建了原位拉曼检查装置, 动态观测了 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NCM) 与硫化物 固态电解质 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 界面处的拉曼光谱变化 (图 16). 他们首先通过对比不同位置的拉曼变化,确定了界 面处电解质的位置. 结合循环伏安法, 来观察每个 电位下界面处拉曼峰的原位变化. 他们的结果发 现, 和之前的研究一样, 425 cm<sup>-1</sup>位置的拉曼峰可 归结于 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 结构中的 PS<sup>3-</sup>四面体中 P-S 键的 振动. 原位拉曼的结果表明,在 418 cm<sup>-1</sup> 出现了一 个新的拉曼峰,并没有出现常见的峰变化 (由于界 面反应导致的 410 cm<sup>-1</sup> 的 P<sub>2</sub>S<sup>4-</sup> 和 390 cm<sup>-1</sup> 的 P<sub>2</sub>S<sup>4-</sup>). 425 cm<sup>-1</sup> 处的峰并没有完全消失,而是与 418 cm<sup>-1</sup> 处的峰成一定比例发生变化 (图 16(a)—(c)). 同样位置的峰也在一些非原位的测试中出现过,被 解释为其他阴离子改变了 PS<sup>3-</sup> 的振动模式引起的 峰变化. 考虑到拉曼收集的信号在来自于 1—2  $\mu$ m 之间的区域,他们认为 425 和 418 cm<sup>-1</sup> 的峰共同



图 16 (a) 正负电压扫描区间的 NCM/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 界面的原位拉曼光谱; (b), (c) 来自 NCM/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 界面在两个电压 (第一次正 电压扫描时为 3.6 和 3.7 V) 的归一化原位拉曼光谱的拟合结果; (d) 在正电压和负电压扫描期过程中, 两个拉曼峰在 418 和 425 cm<sup>-1</sup>处的归一化峰面积百分比演变; (e), (f) 基于 NCM/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 界面 PS<sup>3-</sup><sub>4</sub> 的 P-S 键的不同振动状态在充放电过程中的界面 演化示意图<sup>[93]</sup>

Fig. 16. (a) In situ Raman spectra at NCM/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl interface during the positive and negative potential sweeps; (b), (c) examples of normalized peak fitting results from in situ Raman spectra at NCM/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl interface at two voltages (3.6 and 3.7 V in the first positive potential sweep); (d) normalized peak area percentages evolutions of two Raman peaks at 418 and 425 cm<sup>-1</sup> during the positive and negative potential sweeps; (e)–(h) schematic illustrations of interfacial evolution during the charge–discharge processes based on different vibration states of P-S bond in  $PS_4^{3-}$  at NCM/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl interface<sup>[03]</sup>.

反映了界面区域的电解质结构变化,其中 418 cm<sup>-1</sup> 是由于锂离子的迁移引起 P—S 键的振动.与阻抗 变化类似,拉曼变化在第一圈充电平台 3.7 V 也出 现了突变.将拉曼峰归一化并对比两者峰的相对强 度后,他们认为界面处的 PS<sup>3-</sup>在充放电过程中存 在三种模式 (图 16(d)). Zhang 等根据阻抗谱变化, 以现有的空间电荷层模型为基础,进一步模拟了整 个循环过程内锂离子浓度分布与迁移过程.原位阻 抗谱与原位拉曼谱相结合的结果表明,在相似的电 位下,都发生了明显变化.这可归因于在界面处, 同样的锂离子迁移方式才会引起两种看似不相干的谱图在同样的电位下发生改变. 从图 16(e)—(h)可以清晰地看出在不同电位区间内, 锂离子的迁移对空间电荷层和界面处电解质 P—S 键的三种振动状态的影响. 这项研究发现在电池循环初期, 正极与硫化物电解质间形成的空间电荷层是影响电池界面阻抗变化的主要因素, 而且由于空间电荷层引起的界面处锂离子迁移与重新分布, 同时导致了界面处硫化物电解质 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 内 P—S 键状态的改变.

中子散射相关技术具有与 X-射线互补的散射 截面,特别是轻元素 (例如 H, Li 和 O 核) 对于中 子具有大的散射截面,相比于 X-射线技术,中子散 射技术在探测轻元素方面显示出独特的优势.中子 散射技术在电池充放电过程中电极材料晶体结构 演变、表/界面结构及形态变化以及监测锂的发布 和传输路径等方面都有着非常重要的应用.中子与 原子核相互作用,因此在低中子能量的情况下可实 现对样品的无损分析.同时其弱的相互作用可获得 高穿透深度,有利于对样品的整体探测和电池的原 位研究.Han 等<sup>[64]</sup>利用时间分辨原位中子深度剖 析技术研究了典型固体电解质中锂枝晶形成机理 (图 17).对锂沉积过程中 Li 浓度分布动态演变的 原位监测表明,Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>电解质高的电子电导率是导 致锂枝晶生长的重要原因.因此,他们认为降低固 体电解质的电子电导率是抑制锂枝晶生长要考虑 的一个重要方向.

除了上述提到的原位表征,其他的原位表征包 括可以表征全固态电池中界面处电势的分布情况的原 位电子全息技术 (quantitative electron holography, EH)与电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS)的联用<sup>[122]</sup>或直接采用原位 开尔文探针力显微镜 (in situ Kelvin probe force microscopy, KPFM)技术<sup>[123]</sup>.分析界面处副产物 的化学价态的原位 XPS 技术<sup>[124]</sup>. 实现无损监测全 固态电池界面和体相处 Li 的分布情况的原位三维 <sup>7</sup>Li 核磁共振成像 (three-dimensional <sup>7</sup>Li magnetic resonance imaging, MRI)<sup>[125]</sup>,以及监测循环过程 中界面组分的结构变化的原位中子衍射技术 (ND)<sup>[126]</sup>等.随着各种先进表征技术在固态电池界



图 17 (a) 电化学原位中子深度分析实验装置示意图; (b) Li/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Pt 电池结构的示意图, Li 沉积在 Pt 上, 在锂沉积过程中从 电池的上表面开始进行深度剖析; (c) 在 100 ℃ 下测试的 Li/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Pt 电池的时间分辨锂浓度曲线, 灰色箭头表示 Li 的连续沉积; (d) 在 100 ℃ 下, Li/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Pt 电池随着放电电流密度阶跃增大的电压-时间曲线; (e) 在 100 ℃ 下锂沉积过程中, 不同时间 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>中的锂浓度分布曲线<sup>[64]</sup>

Fig. 17. (a) Schematic diagram of the experimental set-up for operando NDP; (b) schematic structures of  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{Pt}$  cells. Li is plated on Pt, and the depth profiles are measured from the top surfaces of the cells during plating; (c) time-resolved lithium concentration profiles for  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{Pt}$  cells tested at 100 °C. The grey arrows indicate continuous plating of Li; (d) voltage-time curves of the  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{Pt}$  cells discharged with the magnitude of the current density increased step-wise at 100 °C; (e) lithium concentration profiles in  $\text{Li}_3\text{PS}_4-100$  °C at different times during lithium plating<sup>[64]</sup>.

面研究中的不断应用的发展,将为硫化物电解质各 种界面问题的解决提供理论基础和设计依据,推动 界面设计、优化与调控策略的发展. 但是目前单一 的原位表征技术仍然在动态研究、定量分析和检测 分辨率等方面面临困难和挑战.虽然,固体核磁技 术 (固体核磁共振及其成像技术)具有无损、原位 定量分析的特有优点,但受制于谱仪有限的梯度场 强度,以及固体材料中探测核较宽的谱峰等限制, 目前在空间分辨率和灵敏度上还难以满足固态电 解质/电极界面表征的需求 (<1 µm). 未来需要进 一步提升固体核磁共振谱仪硬件/软件水平,以及 设计新型成像脉冲,不断提高电化学原位核磁共振 (EC-NMR) 及其成像 (MRI) 技术的分辨率和灵敏 度,以实现对固态电池中各界面特性及其动态演化 行为的高精度定量分析. 未来原位动态电子显微学 的方法研究固/固界面问题的发展应注重如下几个 方面:1)发展低加速电压下的球差消除技术,大大 地降低电子束诱导的副反应,进一步提高分辨率, 实现单个空位、表面台阶等固/固界面演变过程的 动态观察及其对电学传输性能影响的原位定量测 量;2)提高时间分辨率,实现动态观察固/固界面 处原子结构变化过程,并确定固/固界面处原子及 外场(热、力、电等)对界面结构演变的影响;3)发 展新型光路系统,能够同时观察固/固界面结构和 整体形貌,并提高电子能量损失谱分析能力,最终 实现原子尺度下观察及分析固/固界面演化过程 (如界面反应位置,反应产物成分),并深入分析不 同电化学条件对界面结构及性能的影响. 而随着具 有更高亮度及相干度的新一代同步辐射光源的建 设和快速发展,基于同步辐射的各种电化学原位表 征技术 (如 X-射线衍射、X-射线吸收及 X-射线衍 射成像等)可以实现更高的时间、空间及能量分辨 率,在固态电池各种界面问题研究中将发挥重要作 用. 可以实现在多时间和空间尺度下, 对处于平衡 和非平衡条件下硫化物固态电解质与电极界面反 应及其动力学特性的高精度实时原位监测. 总而言 之, 通过综合应用多种原位和非原位表征手段, 并 结合理论计算和模拟方法,才能对硫化物电解质与 电极固/固界面的构效关系有清晰准确的认识.需 要不断地发展更高时间/空间分辨、能量分辨以及 更加精确的定量分析表征手段以及各类实验技术 的综合集成,以满足固态锂电池中各界面问题研究 的广泛需求.

### 5 结论与展望

本文综述了硫化物固态电解质空气稳定性以 及与正极、锂金属负极的界面问题和提高其空气稳 定性及改善其与电极的界面问题的策略与方法.同 时总结归纳了研究其与正极、锂金属负极固/固界 面动态演化的原位表征技术,并探讨了硫化物固态 电解质未来界面问题的研究重点和发展方向.希冀 通过本文中的评述能帮助研究人员更深入地理解 硫化物固态电解质的空气稳定性问题以及与固体 电极固/固界面问题, 为构筑基于硫化物固态电解 质的高能量密度、长寿命、高安全的固态锂电池提 供重要的理论基础和实验手段. 总体而言, 固态电 解质的高离子电导率及与电极的界面稳定性是实 现固态锂电池高安全、高比能及长寿命的关键.对 于具有高离子电导率的硫化物固态电解质材料而 言,其空气稳定性以及与正负极的界面兼容性是制 约其应用的关键问题.结合理论和实验研究,深入 剖析硫化物固态电解质空气稳定性、离子传导及界 面稳定性的物理和化学内在机制,对于新型高电导 率、高稳定性硫化物固态电解质材料的开发及其在 固态电池中的应用至关重要. 这需要应用各种先进 表征方法结合理论计算,阐明在电池组装和循环过 程中各界面及中间相的组成和结构,以及它们各自 对电池性能的影响和作用机理. 尽管硫化物固态电 解质的空气敏感性为样品的制备和转移带来了很 大挑战,近年来很多先进的表征技术 (尤其是先进 的原位表征技术) 被应用于硫化物电解质界面研 究中,获得了界面组成、结构及形貌等许多重要信 息. 今后, 开发更高时间/空间分辨率的原位无损 表征技术,揭示界面组成和结构的动态演化行为, 阐明界面反应机理及动力学途径,将是硫化物固态 电解质界面研究的一个重要发展方向.

虽然,大量研究工作表明,通过界面缓冲层的 构建 (如锂负极表面修饰、氧化物正极材料表面包 覆等)可以显著地降低电极/硫化物电解质的界面 接触阻抗,改善固态电池倍率性能,提高循环寿命. 然而,在界面修饰层特性和修饰方法选择等方面仍 有很大的改进空间. 深入研究修饰层的作用机理, 明确修饰层的功能特性,对于开发新型修饰层以进 一步提高电池性能至关重要. 为消除空间电荷层效 应,抑制硫化物电解质分解,正极包覆层首要特性

是要能传导锂离子而阻挡电子,即理想的包覆材料 应该是具有高氧化稳定性的固体电解质材料.在包 覆层有效地实现正极材料和硫化物电解质电子绝 缘的同时,需要在正极材料颗粒之间构建高效的电 子导电网络,显然完整的电子绝缘包覆层对于这一 点是不利的. 如何实现这两者之间的平衡还需在微 观电子和离子输运层面开展更深入的研究工作.同 时,作为正极和电解质的界面缓冲层,包覆层除了 有宽的电化学稳定性窗口外,还应同时与正极材料 和硫化物电解质具有良好的化学兼容性.此外,为 防止充放电过程中电极材料体积膨胀和收缩产生 的应力对界面的破坏,包覆层最好能具有一定柔性 (机械性能), 以通过弹性和/或塑性变形缓冲 (吸 收) 充放电过程的界面应力/应变. 单一包覆材料 往往难以满足以上所有要求,发展多组分的复合功 能界面修饰层是一种可行的解决方案.

#### 参考文献

- Zheng Z, Wu H H, Liu H, Zhang Q, He X, Yu S, Petrova V, Feng J, Kostecki R, Liu P, Peng D L, Liu M, Wang M S 2020 ACS Nano 14 9545
- [2] An W, Gao B, Mei S, Xiang B, Fu J, Wang L, Zhang Q, Chu P K, Huo K 2019 *Nat. Commun.* **10** 1447
- [3] Zheng Z, Li P, Huang J, Liu H, Zao Y, Hu Z, Zhang L, Chen H, Wang M S, Peng D L, Zhang Q 2020 J. Energy Chem. 41 126
- [4] Zhang Q, Chen H, Luo L, Zhao B, Luo H, Han X, Wang J, Wang C, Yang Y, Zhu T, Liu M 2018 *Energy Environ. Sci.* 11 669
- [5] Zhong S Y, Shi J, Luo W W, Lei X L 2019 Chin. Phys. B 28 078201
- [6] Wang Y, Liu B N, Zhou G, Nie K H, Zhang J N, Yu X Q, Li H 2019 Chin. Phys. B 28 068202
- [7] Wang H, Lan X, Huang Y, Jiang X 2019 Chin. Phys. Lett. 36 098201
- [8] Jiang L W, Lu Y X, Wang Y S, Liu L L, Qi X G, Zhao C L, Chen L Q, Hu Y S 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 048801
- [9] Chen R, Li Q, Yu X, Chen L, Li H 2020 Chem. Rev. 120 6820
- [10] Banerjee A, Wang X, Fang C, Wu E A, Meng Y S 2020 *Chem. Rev.* **120** 6878
- [11] 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
- [12] Xiao Y, Wang Y, Bo S H, Kim J C, Miara L J, Ceder G 2020 Nat. Rev. Mater. 5 105
- [13] Liu L, Xu J, Wang S, Wu F, Li H, Chen L 2019 eTransportation 1 100010
- [14] Zhao Q, Stalin S, Zhao C Z, Archer L A 2020 Nat. Rev. Mater. 5 229
- [15] Xu J, Liu L, Yao N, Wu F, Li H, Chen L 2019 Mater. Today Nano 8 100048
- [16] Wang H, An H, Shan H, Zhao L, Wang J 2020 Acta Phys.

Chim. Sin. 36 2007070

- [17] Jin F, Li J, Hu C, Dong H, Chen P, Shen Y, Chen L 2019 Acta Phys. Chim. Sin. 35 1399
- [18] Minami K, Mizuno F, Hayashi A, Tatsumisago M 2007 Solid State Ionics 178 837
- [19] Tachez M, Malugani J P, Mercier R, Robert G 1984 Solid State Ionics 14 181
- [20] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 Nat. Mater. 10 682
- [21] Kanno R, Murayama M 2001 J. Electrochem. Soc. 148 A742
- [22] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 Nat. Energy 1 16030
- [23] Deiseroth H J, Kong S T, Eckert H, Vannahme J, Reiner C, Zaiss T, Schlosser M 2008 Angew. Chem. Int. Ed. 47 755
- [24] Wenzel S, Randau S, Leichtweiß T, Weber D A, Sann J, Zeier W G, Janek J 2016 Chem. Mater. 28 2400
- [25] Culver S P, Koerver R, Zeier W G, Janek J 2019 Adv. Energy Mater. 9 1900626
- [26] Lian P J, Zhao B S, Zhang L Q, Xu N, Wu M T, Gao X P 2019 J. Mater. Chem. A 7 20540
- [27] Yang W, Tufail M K, Zhou L, Lü L, Chen R, Yang L 2020 Sci. Sin. Chim. 50 1031
- [28] Muramatsu H, Hayashi A, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M 2011 Solid State Ionics 182 116
- [29] Kim J S, Jeon M, Kim S, Lee J H, Kim B K, Kim H 2020 Solid State Ionics 346 115225
- [30] Sahu G, Lin Z, Li J, Liu Z, Dudney N, Liang C 2014 Energy Environ. Sci. 7 1053
- [31] Liang J, Chen N, Li X, Li X, Adair K R, Li J, Wang C, Yu C, Norouzi Banis M, Zhang L, Zhao S, Lu S, Huang H, Li R, Huang Y, Sun X 2020 *Chem. Mater.* **32** 2664
- [32] Zhu Y, Mo Y 2020 Angew. Chem. Int. Ed. 59 17472
- [33] Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Kawamoto K 2013 J. Solid State Electrochem. 17 2551
- [34] Liu G, Xie D, Wang X, Yao X, Chen S, Xiao R, Li H, Xu X 2019 Energy Storage Mater. 17 266
- [35] Hayashi A, Muramatsu H, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M 2013 J. Mater. Chem. A 1 6320
- [36] Hayashi A, Muramatsu H, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M 2014 J Alloys Compd. 591 247
- [37] Brant J A, Massi D M, Holzwarth N A W, MacNeil J H, Douvalis A P, Bakas T, Martin S W, Gross M D, Aitken J A 2014 Chem. Mater. 27 189
- [38] Park K H, Oh D Y, Choi Y E, Nam Y J, Han L, Kim J Y, Xin H, Lin F, Oh S M, Jung Y S 2016 Adv. Mater. 28 1874
- [39] Kimura T, Kato A, Hotehama C, Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M 2019 Solid State Ionics 333 45
- [40] Zhang Z, Zhang J, Sun Y, Jia H, Peng L, Zhang Y, Xie J 2020 J. Energy Chem. 41 171
- [41] Zhao F, Liang J, Yu C, Sun Q, Li X, Adair K, Wang C, Zhao Y, Zhang S, Li W, Deng S, Li R, Huang Y, Huang H, Zhang L, Zhao S, Lu S, Sun X 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903422
- [42] Wang Y, Lü X, Zheng C, Liu X, Chen Z, Yang W, Lin J, Huang F 2019 Angew. Chem. Int. Ed. 58 7673
- [43] Tan D H S, Banerjee A, Deng Z, Wu E A, Nguyen H, Doux J M, Wang X, Cheng J H, Ong S P, Meng Y S, Chen Z 2019 ACS Appl. Energy Mater. 2 6542
- [44] Zhu Y, He X, Mo Y 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 23685
- [45] Han F, Zhu Y, He X, Mo Y, Wang C 2016 Adv. Energy Mater. 6 1501590

- [46] Sang L, Haasch R T, Gewirth A A, Nuzzo R G 2017 Chem. Mater. 29 3029
- [47] Richards W D, Miara L J, Wang Y, Kim J C, Ceder G 2016 Chem. Mater. 28 266
- [48] Wenzel S, Leichtweiss T, Krüger D, Sann J, Janek J 2015 Solid State Ionics 278 98
- [49] Woo J H, Trevey J E, Cavanagh A S, Choi Y S, Kim S C, George S M, Oh K H, Lee S H 2012 J. Electrochem. Soc. 159 A1120
- [50] Takada K, Ohta N, Zhang L, Xu X, Hang B T, Ohnishi T, Osada M, Sasaki T 2012 Solid State Ionics 225 594
- [51] Jung S K, Gwon H, Lee S S, Kim H, Lee J C, Chung J G, Park S Y, Aihara Y, Im D 2019 J. Mater. Chem. A 7 22967
- [52] Koerver R, Aygün I, Leichtweiß T, Dietrich C, Zhang W, Binder J O, Hartmann P, Zeier W G, Janek J 2017 Chem. Mater. 29 5574
- [53] Zheng B Z, Liu X S, Zhu J P, Zhao J, Zhong G M, Xiang Y X, Wang H C, Zhao W M, Umeshbabu E, Wu Q H, Huang J Y, Yang Y 2020 Nano Energy 67 104252
- [54] Wu X, Villevieille C, Novák P, El Kazzi M 2018 Phys. Chem. Chem. Phys. 20 11123
- [55] Ohta N, Takada K, Sakaguchi I, Zhang L, Ma R, Fukuda K, Osada M, Sasaki T 2007 *Electrochem. Commun.* 9 1486
- [56] Ohta N, Takada K, Zhang L, Ma R, Osada M, Sasaki T 2006 Adv. Mater. 18 2226
- [57] Fan X, Ji X, Han F, Yue J, Chen J, Chen L, Deng T, Jiang J, Wang C 2018 Sci. Adv. 4 eaau9245
- [58] Zheng B Z, Zhu J P, Wang H C, Feng M, Umeshbabu E, Li Y X, Wu Q H, Yang Y 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 25473
- [59] Zhang Q, Cao D, Ma Y, Natan A, Aurora P, Zhu H 2019 Adv. Mater. **31** 1901131
- [60] Culver S P, Koerver R, Zeier W G, Janek J 2019 Advanced Energy Materials 9 1900626
- [61] Wu F, Fitzhugh W, Ye L, Ning J, Li X 2018 Nat. Commun.
  9 4037
- [62] Fitzhugh W, Wu F, Ye L, Su H, Li X 2019 Small 15 1901470
- [63] Li X, Sun Q, Wang Z, Song D, Zhang H, Shi X, Li C, Zhang L, Zhu L 2020 J. Power Sources 456 227997
- [64] Han F, Westover A S, Yue J, Fan X, Wang F, Chi M, Leonard D N, Dudney N, Wang H, Wang C 2019 Nat. Energy 4 187
- [65] Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M, Kanetsuku T, Tsuda T, Kuwabata S 2013 Phys. Chem. Chem. Phys. 15 18600
- [66] Ma J, Chen B, Wang L, Cui G 2018 J. Power Sources 392 94
- [67] Gao Y, Wang D, Li Y C, Yu Z, Mallouk T E, Wang D 2018 Angew. Chem. Int. Ed. 57 13608
- [68] Zhang Z, Chen S, Yang J, Wang J, Yao L, Yao X, Cui P, Xu X 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 2556
- [69] Garcia-Mendez R, Mizuno F, Zhang R, Arthur T S, Sakamoto J 2017 *Electrochim. Acta* 237 144
- [70] 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
- [71] Han F, Yue J, Zhu X, Wang C 2018 Adv. Energy Mater. 8 1703644
- Schlenker R, Stepien D, Koch P, Hupfer T, Indris S, Roling B, Miss V, Fuchs A, Wilhelmi M, Ehrenberg H 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 20012
- [73] Kasemchainan J, Zekoll S, Jolly D S, Ning Z Y, Hartley G O, Marrow J, Bruce P G 2019 Nat. Mater. 18 1105
- [74] Ong S P, Mo Y, Richards W D, Miara L, Lee H S, Ceder G

2013 Energy Environ. Sci. 6 148

- [75] Wenzel S, Weber D A, Leichtweiss T, Busche M R, Sann J, Janek J 2016 Solid State Ionics 286 24
- [76] Wenzel S, Sedlmaier S J, Dietrich C, Zeier W G, Janek J 2018 Solid State Ionics 318 102
- [77] Yao X, Huang N, Han F, Zhang Q, Wan H, Mwizerwa J P, Wang C, Xu X 2017 Adv. Energy Mater. 7 1602923
- [78] Chen T, Zhang L, Zhang Z X, Li P, Wang H Q, Yu C, Yan X L, Wang L M, Xu B 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 40808
- [79] Tao Y, Chen S, Liu D, Peng G, Yao X, Xu X 2015 J. Electrochem. Soc. 163 A96
- [80] Zhao F P, Sun Q, Yu C, Zhang S M, Adair K, Wang S Z, Liu Y L, Zhao Y, Liang J W, Wang C H, Li X N, Li X, Xia W, Li R Y, Huang H, Zhang L, Zhao S Q, Lu S G, Sun X L 2020 ACS Energy Lett. 5 1035
- [81] Xu R, Han F, Ji X, Fan X, Tu J, Wang C 2018 Nano Energy 53 958
- [82] Liang J, Li X, Zhao Y, Goncharova L V, Li W, Adair K R, Banis M N, Hu Y, Sham T K, Huang H, Zhang L, Zhao S, Lu S, Li R, Sun X 2019 Adv. Energy Mater. 9 1902125
- [83] Wang C, Zhao Y, Sun Q, Li X, Liu Y, Liang J, Li X, Lin X, Li R, Adair K R, Zhang L, Yang R, Lu S, Sun X 2018 Nano Energy 53 168
- [84] Davis A L, Garcia-Mendez R, Wood K N, Kazyak E, Chen K H, Teeter G, Sakamoto J, Dasgupta N P 2020 J. Mater. Chem. A 8 6291
- [85] Sang L, Bassett K L, Castro F C, Young M J, Chen L, Haasch R T, Elam J W, Dravid V P, Nuzzo R G, Gewirth A A 2018 Chem. Mater. 30 8747
- [86] LePage W S, Chen Y, Kazyak E, Chen K H, Sanchez A J, Poli A, Arruda E M, Thouless M D, Dasgupta N P 2019 J. Electrochem. Soc. 166 A89
- [87] Wang C, Adair K R, Liang J, Li X, Sun Y, Li X, Wang J, Sun Q, Zhao F, Lin X, Li R, Huang H, Zhang L, Yang R, Lu S, Sun X 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1900392
- [88] Lee Y G, Fujiki S, Jung C, Suzuki N, Yashiro N, Omoda R, Ko D S, Shiratsuchi T, Sugimoto T, Ryu S, Ku J H, Watanabe T, Park Y, Aihara Y, Im D, Han I T 2020 Nat. Energy 5 299
- [89] Haruyama J, Sodeyama K, Han L, Takada K, Tateyama Y 2014 Chem. Mater. 26 4248
- [90] Takada K 2013 Langmuir 29 7538
- [91] Chen S, Xie D, Liu G, Mwizerwa J P, Zhang Q, Zhao Y, Xu X, Yao X 2018 Energy Storage Mater. 14 58
- [92] Otoyama M, Ito Y, Hayashi A, Tatsumisago M 2016 J. Power Sources 302 419
- [93] Zhang J, Zheng C, Li L, Xia Y, Huang H, Gan Y, Liang C, He X, Tao X, Zhang W 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903311
- [94] Auvergniot J, Cassel A, Ledeuil J B, Viallet V, Seznec V, Dedryvère R 2017 Chem. Mater. 29 3883
- [95] Zhang W, Richter F H, Culver S P, Leichtweiss T, Lozano J G, Dietrich C, Bruce P G, Zeier W G, Janek J 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 22226
- [96] Yang J, Huang B, Yin J, Yao X, Peng G, Zhou J, Xu X 2016 J. Electrochem. Soc. 163 A1530
- [97] Park K H, Oh D Y, Choi Y E, Nam Y J, Han L, Kim J Y, Xin H, Lin F, Oh S M, Jung Y S 2016 Advanced Materials 28 1874
- [98] Park K H, Bai Q, Kim D H, Oh D Y, Zhu Y, Mo Y, Jung Y S 2018 Adv. Energy Mater. 8 1800035
- [99] Li X, Jin L, Song D, Zhang H, Shi X, Wang Z, Zhang L,

Zhu L 2020 J. Energy Chem. 40 39

- [100] Kitaura H, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M 2011 Solid State Ionics 192 304
- [101] Takada K, Ohta N, Zhang L, Fukuda K, Sakaguchi I, Ma R, Osada M, Sasaki T 2008 Solid State Ionics 179 1333
- [102] Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M 2010 Chem. Mater. 22 949
- [103] Sakuda A, Kitaura H, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M 2008 Electrochem. Solid-State Lett. 11 A1
- [104] Jin Y, Li N, Chen C H, Wei S Q 2006 Electrochem. Solid-State Lett. 9 A273
- [105] Machida N, Kashiwagi J, Naito M, Shigematsu T 2012 Solid State Ionics 225 354
- [106] Woo J H, Travis J J, George S M, Lee S H 2014 J. Electrochem. Soc. 162 A344
- [107] Jung S H, Oh K, Nam Y J, Oh D Y, Bruener P, Kang K, Jung Y S 2018 Chem. Mater. 30 8190
- [108] Zhang N, Ding F, Yu S, Zhu K, Li H, Zhang W, Liu X, Xu Q 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 27897
- [109] Wang C, Li X, Zhao Y, Banis M N, Liang J, Li X, Sun Y, Adair K R, Sun Q, Liu Y, Zhao F, Deng S, Lin X, Li R, Hu Y, Sham T K, Huang H, Zhang L, Yang R, Lu S, Sun X 2019 Small Methods 3 1900261
- [110] Banerjee A, Tang H, Wang X, Cheng J H, Nguyen H, Zhang M, Tan D H S, Wynn T A, Wu E A, Doux J M, Wu T, Ma L, Sterbinsky G E, D'Souza M S, Ong S P, Meng Y S 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 43138
- [111] Jung S H, Kim U H, Kim J H, Jun S, Yoon C S, Jung Y S, Sun Y K 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903360
- [112] Deng S, Li X, Ren Z, Li W, Luo J, Liang J, Liang J, Banis M N, Li M, Zhao Y, Li X, Wang C, Sun Y, Sun Q, Li R, Hu Y, Huang H, Zhang L, Lu S, Luo J, Sun X 2020 Energy Storage Mater. 27 117
- [113] Wang C, Liang J, Hwang S, Li X, Zhao Y, Adair K, Zhao C,

Li X, Deng S, Lin X, Yang X, Li R, Huang H, Zhang L, Lu S, Su D, Sun X 2020 Nano Energy **72** 104686

- [114] Li X, Liang M, Sheng J, Song D, Zhang H, Shi X, Zhang L 2019 Energy Storage Mater. 18 100
- [115] Lu J, Wu T, Amine K 2017 Nat. Energy 2 17011
- [116] Yuan Y, Amine K, Lu J, Shahbazian-Yassar R 2017 Nat. Commun. 8 15806
- [117] Xiang Y, Li X, Cheng Y, Sun X, Yang Y 2020 Mater. Today 36 139
- [118] Boebinger M G, Lewis J A, Sandoval S E, McDowell M T 2020 ACS Energy Lett. 5 335
- [119] Nomura Y, Yamamoto K, Hirayama T, Igaki E, Saitoh K 2020 ACS Energy Lett. 5 2098
- [120] Wang C, Li X, Zhao Y, Banis M N, Liang J, Li X, Sun Y, Adair K R, Sun Q, Liu Y, Zhao F, Deng S, Lin X, Li R, Hu Y, Sham T K, Huang H, Zhang L, Yang R, Lu S, Sun X 2019 Small Method. 3 1900261
- [121] Li X, Ren Z, Norouzi Banis M, Deng S, Zhao Y, Sun Q, Wang C, Yang X, Li W, Liang J, Li X, Sun Y, Adair K, Li R, Hu Y, Sham T K, Huang H, Zhang L, Lu S, Luo J, Sun X 2019 ACS Energy Lett. 4 2480
- [122] Yamamoto K, Iriyama Y, Hirayama T 2017 Microscopy 66 50
- [123] Masuda H, Ishida N, Ogata Y, Ito D, Fujita D 2017 Nanoscale 9 893
- [124] Koerver R, Walther F, Aygün I, Sann J, Dietrich C, Zeier W G, Janek J 2017 J. Mater. Chem. A 5 22750
- [125] Chien P H, Feng X, Tang M, Rosenberg J T, O'Neill S, Zheng J, Grant S C, Hu Y Y 2018 J. Phys. Chem. Lett. 9 1990
- [126] Wang C, Gong Y, Dai J, Zhang L, Xie H, Pastel G, Liu B, Wachsman E, Wang H, Hu L 2017 J. Am. Chem. Soc. 139 14257

### SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

## Advance in interface and characterizations of sulfide solid electrolyte materials<sup>\*</sup>

Zhang Qiao-Bao <sup>1)</sup> Gong Zheng-Liang <sup>2)†</sup> Yang Yong <sup>3)‡</sup>

1) (College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2) (College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

3) (State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry

and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

( Received 23 September 2020; revised manuscript received 7 October 2020 )

#### Abstract

The development of high-energy density and high-safety all-solid-state lithium battery (ASSLB) technology has important practical significance for promoting the upgrading of lithium battery technology and the strengthening of technological development in this field. The solid electrolyte is a core component of the ASSLB. The sulfide solid electrolyte is regarded as one of the most promising solid electrolyte candidates for practical application in ASSLBs due to its high ionic conductivity, better mechanical ductility, and good interface contact with the electrode. However, its practical application is severely hampered by the issues of poor air stability and interface problems, including interface side reactions, lithium dendritic growth, and interface mechanical failure. In this review, we first summarize the research methods and degradation mechanisms of the air stability of sulfide solid electrolytes, and the strategies and methods to improve their air stability. Then, the electrochemical stability, interface compatibility and related interfacial modification strategies for sulfide electrolyte/electrode interface are summarized and discussed. Further, the research progress of *in-situ* characterization technologies for sulfide solid electrolyte/electrode interfaces in recent years is analyzed and summarized. Finally, an outlook on the future research and development of stable interfaces in sulfide solid electrolyte based ASSLBs is highlighted.

Keywords: solid-state batteries, sulfide solid electrolyte, air stability, electrode/electrolyte interfaces, *in-situ* characterization techniques

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

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201581

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52072323, 21935009, 21875196) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB0905400).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: <a href="mailto:zlgong@xmu.edu.cn">zlgong@xmu.edu.cn</a>

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: yyang@xmu.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 石榴石型固态锂电池中的物理问题

赵宁 穆爽 郭向欣

#### Physical issues in solid garnet batteries

Zhao Ning Mu Shuang Guo Xiang-Xin

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228804 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201191

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201191

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

玉米淀粉固态电解质质子\电子杂化突触晶体管

Corn starch solid electrolyte gated proton/electron hybrid synaptic transistor 物理学报. 2017, 66(16): 168501 https://doi.org/10.7498/aps.66.168501

## 专题: 固态电池中的物理问题

## 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)

(2020年7月24日收到; 2020年8月4日收到修改稿)

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 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(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
 DOI: 10.7498/aps.69.20201191

#### 1 引 言

近年来,随着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<sup>[1-4]</sup>.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<sup>[5-10]</sup>.2007年,Weppner课题组<sup>[11]</sup>率先报道了石榴石型Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(LLZO),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<sup>-3</sup>S/cm

的致密 LLZO 陶瓷电解质 (相对密度 > 99.6%)<sup>[12]</sup>, 电化学窗口大于 5 V. 由于 LLZO 的剪切模量 (56-61 GPa) 是金属锂 (约 8.5 GPa) 的 7 倍以上<sup>[13]</sup>, 按 照 Newman 理论<sup>[14]</sup> 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

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 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, 52002197, 22005163)、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)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xxguo@qdu.edu.cn

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输运能力的方法; 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

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 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (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 1(a)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<sup>[17]</sup>,其中 LLZO 的电化学窗口为 0.05 — 2.91 V. 从图 1(b)中可以看出,LLZO 在 0.05 V 以 下被还原成 Li<sub>2</sub>O、Zr<sub>3</sub>O 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>3</sub>O 可能进一 步被还原成 Zr;在 2.91 V以上, LLZO 被氧化成 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[18]</sup>. 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 × 10<sup>-3</sup> S/cm<sup>[22]</sup>.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



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<sup>[17]</sup>; (b) Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>的热力学稳定窗口第一性原理计算结果<sup>[18]</sup> Fig. 1. (a) The thermodynamics stable window of oxide and sulfide solid electrolytes<sup>[17]</sup>; (b) the first principles calculation results of the thermodynamics stable window of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub><sup>[18]</sup>.

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.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.

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<sup>[23]</sup> 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 × 10<sup>-4</sup> S/cm. 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 1/3, 却远高于 PEO-LiTFSI (5.2 × 10-7 S/cm), 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 2(a) 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 体积百分比的增大,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 2(b)), 该界面是锂离 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 2(c) 或 2(e)), 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 2(d)) 或 小于 (图 2(f)) 该阈值,离子电导率均低于极大值<sup>[24]</sup>. 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 2(a)), 这是因为 LLZO 颗粒尺寸的减小带来 LLZO/PEO 界面的增大. 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<sup>[25]</sup> 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 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<sup>[23]</sup>; (b) LLZO-PEO 复合电解质内部界面结构示意图; (c) LLZO 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; LLZO-PEO 复合电解质内形成渗流通道的过程: LLZO 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<sup>[24]</sup>

Fig. 2. (a) The Li<sup>+</sup> conductivity of LLZTO/PEO composite electrolytes as a function of different particle sizes and volume fractions of LLZTO<sup>[23]</sup>; (b) schematic diagram of LLZO nanoparticle in the PEO composite electrolyte; (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<sup>[24]</sup>.

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 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>反应形成碳 酸锂薄层[26, 27],导致离子电导率下降和界面阻抗 增大.针对这一问题,研究人员提出快速酸处理<sup>[28]</sup>、高 温热处理<sup>[29]</sup>和机械抛光<sup>[30]</sup>等方法有效清除 LLZO 表面的碳酸锂等污染物. 近期, Huo 等<sup>[26]</sup> 采用酸处 理法获得了表面无碳酸锂的 LLZO, 并系统对比 了 LLZO 颗粒表面有无 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 3(d) 所示的变化. 无 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的复合电解质膜 的离子电导率 (图 3(a)) 和电化学稳定性 (图 3(b)) 均高于有 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的复合电解质膜. 另外, 由于无 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的 LLZO-PEO (约 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 3(c)), 无 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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, 增大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 数等参数需要从 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 μm 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. 崔光磊研究课题组[31] 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.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 4(a) 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<sup>[32]</sup>.



图 3 有无 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对复合电解质中锂离子传输途径影响的示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 3. Comparation of (a) ionic conductivities; (b) electrochemical windows and (c)  $Li^+$  transference numbers of LLZO/PEO composite electrolyte with and without  $Li_2CO_3$  on LLZO surfaces; (d) schematic illustration of the  $Li_2CO_3$  coatings on the  $Li^+$  conduction pathway in the LLZO/PEO composite electrolytes<sup>[26]</sup>.



图 4 (a) "刚柔并济"的有机无机复合电解质膜的构建思路<sup>[32]</sup>; (b) "ceramic-in-polymer" (CIP) 和 "polymer-in-ceramic" (PIC) 复合电解质膜的结构示意图<sup>[33]</sup>; (c) 以 CIP 为外层、以 PIC 为内层的 "外柔内刚"分级复合电解质膜<sup>[34]</sup> Fig. 4. (a) Schematics illustration of the rigid-flexible organic/inorganic composite electrolyte<sup>[32]</sup>; (b) "ceramic-in-polymer" (CIP)

Fig. 4. (a) Schematics illustration of the rigid-flexible organic/inorganic composite electrolyte<sup>[32]</sup>; (b) "ceramic-in-polymer" (CIP) and "polymer-in-ceramic" (PIC) composite electrolyte<sup>[33]</sup>; and (c) hierarchical sandwich-type composite electrolytes<sup>[34]</sup>.

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等<sup>[35]</sup> 提出 PIC 型复合电解质. 传统的 ceramic-in-polymer (CIP)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 PIC 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<sup>[33]</sup>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.如图 4(b)所示,20 wt% 添加 量的 CIP 具有很好的柔韧性.随着 LLZO 添加量 的提高, PIC 脆性逐渐增强,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<sup>[34]</sup>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 4(c) 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<sup>2</sup> 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关键问题及改善策略.

(1) 界面稳定性

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 子共导通网络<sup>[36-38]</sup>. 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<sup>[38,40]</sup>等. Du 等<sup>[12,41]</sup>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 的黏合作用下, 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 5(a) 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 5(b) 所示, Goodenough 课题组<sup>[13]</sup> 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 h 后, 由于 LLZO 中的掺杂 元素 Al 扩散至 LiCoO<sub>2</sub>, 界面处的 LLZO 由立方 相转变为四方相. Ren 等<sup>[43]</sup> 采用更加苛刻的煅烧 条件 (烧结时间 10 h), 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 LiNi0.33 Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>)的反应临界温度略高 (约 700 ℃), 橄榄石 (LiFePO<sub>4</sub>) 和尖晶石 (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 结构的正 极材料约为 500 ℃. 为解决这一问题, Han 等<sup>[36]</sup> 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 LCBO. 在烧结过程中, LCBO 与 LiCoO2 和 LLZO 表面的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 5(c)). 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<sup>2</sup>). 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<sup>[37]</sup> 采用脉冲激光沉 积在 LLZO/LiCoO<sub>2</sub> 界面引入了 10 nm 的金属 Nb 中间层 (图 5(d)), 大幅降低界面阻抗并有效抑制 了界面元素互扩散. Bi 等<sup>[38]</sup> 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 PP13 TFSI. 如图 5(e) 所示, PP13 TFSI 在电池循环过程中发 生分解生成 LiF, Li<sub>2</sub>N 和 Li<sub>2</sub>S 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

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大,导致 固体电解质与正极界面阻抗过高. Takada 团队<sup>[44]</sup> 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 6(a) 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 LiCoO,开始脱锂, LiCoO,界面的富锂 区域消失,导致空间电荷层厚度进一步增大.在硫 化物/氧化物界面引入两者化学势接近的中间层 LiNbO<sub>3</sub>,可以降低Li<sup>+</sup>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<sup>[45]</sup> 采用第一性原理定量研究了 LLZO 与 LiCoO, 之 间的空间电荷层效应. 模拟结果预测 LLZO/LiCoO2 空间电荷层的厚度为纳米级,除非界面处的 Li+被



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<sup>[12]</sup>; (b) LLZO/LiCoO<sub>2</sub> 界面发生元素互扩散形成四方相 LLZO<sup>[13]</sup>; (c) 引入低熔点助烧剂 Li<sub>2.3</sub>C<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>(LCBO) 后, LLZO 与 LiCoO<sub>2</sub> 形成离子导电的稳定界面<sup>[36]</sup>; (d) 金属 Nb 中间层有效 抑制 LLZO 与 LiCoO<sub>2</sub> 间的元素互扩散<sup>[37]</sup>; (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<sup>[38]</sup>

Fig. 5. (a) Galvanostatic charge/discharge curves and cross-sectional SEM of the solid garnet batteries with the slurry-casting composite cathodes<sup>[12]</sup>; (b) three-dimensional element mapping of the LLZO /LiCoO<sub>2</sub> interface enabled by TOF-SIMS<sup>[13]</sup>; (c) Ionic-conducting LLZO/LiCoO<sub>2</sub> interfaces were achieved by introducing low melting-point  $\text{Li}_{2.3}\text{C}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$  (LCBO) <sup>[36]</sup>; (d) cross-sectional STEM image of a Nb-modified interface between LLZO and  $\text{LiCoO}_2^{[37]}$ ; (e) illustration of the composite cathode configuration with garnet partially coated LiCoO<sub>2</sub> and ionic liquid intermediate layer<sup>[38]</sup>.

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 6(b)).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<sup>[46]</sup> 合作,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/ Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)界面的空间电荷层效应对界面处 Li<sup>+</sup>交 换活化能和交换电流密度的影响.如图 6(c)和 6(d) 所示,锂化学势相差较大的 Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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  $Li_xV_2O_5$  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

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,



图 6 (a) 硫化物电解质/氧化物正极材料界面<sup>[44]</sup>; (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<sup>[45]</sup>; (c) LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/LAGP 和 (d) Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/LAGP 界面的空间电荷层与对应的固态核磁共振交换谱<sup>[46]</sup>

Fig. 6. Schematics of the space-charge layer effect at the interface between (a) sulfide electrolyte and oxide cathode<sup>[44]</sup>; (b) the interface between oxide electrolyte and oxide cathode<sup>[45]</sup>. Illustration of space-charge layer effect on Li<sup>+</sup> transport between (c) LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/LAGP and (d) Li<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/LAGP interfaces with the determination of activation energy of Li<sup>+</sup> exchange enabled by <sup>6</sup>Li 2-D exchange NMR spectrum<sup>[46]</sup>.

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 7(a) 所示, LLZO 陶瓷片与 LiCoO2 固态复合正极之间的界面 在数圈循环后发生开裂, 阻抗随之增大[47, 48], 作者 提出在 LLZO 陶瓷型固态电池应当使用如 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的零应变电极材料<sup>[49]</sup>. 另外, 理论计算表明 LLZO 与LiCoO2之间由于晶格失配导致界面产生11.9% 的压应变<sup>[50]</sup>,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<sup>[29]</sup>,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[48]提出采用具有弹性的低熔点助烧剂 Li<sub>2985</sub>B<sub>0005</sub>OCl吸收正极与LLZO之间的应力. 如图 7(b) 所示,将反钙钛矿结构的固体电解质 Li<sub>2.985</sub>B<sub>0.005</sub>OCl原位生长在 LiCoO<sub>2</sub>和 LLZO 表 面, 在高于 Li<sub>2.985</sub>B<sub>0.005</sub>OCl 熔点、低于 LiCoO<sub>2</sub> 和 LLZO 反应温度的 400 ℃ 进行热压烧结, 获得界面 接触紧密的固态复合正极. 与 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 或 LiF 作为助 烧剂的固态复合正极相比, Li<sub>2,985</sub>B<sub>0,005</sub>OCl 复合正 极表现出更高的库仑效率和更好的循环稳定性.

#### 3.2 电解质/负极界面

#### (1) 锂金属贯穿机制

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 [1]. 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 8(a) 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



图 7 (a) LiCoO<sub>2</sub> 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<sup>[47]</sup>; (b) 以具有弹性的无机离子 导体 Li<sub>2.985</sub>B<sub>0.005</sub>OCl 作为低熔点助烧剂制备的块体陶瓷型固态锂电池<sup>[48]</sup>

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-1 elastic Li<sub>2.985</sub>B<sub>0.005</sub>OCl solder<sup>[48]</sup>.



图 8 (a) 低致密度且有晶格缺陷的 LLZO 陶瓷电解质示意图<sup>[52]</sup>; (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<sup>[53]</sup>

Fig. 8. (a) Illustration of low-dense LLZO ceramic with lattice defects<sup>[52]</sup>; (b) the wettability of Li metal against LLZO ceramic electrolyte with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  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<sup>-</sup> infiltration, which is effective to inhibit the Li-penetration through LLZO ceramic pellet<sup>[53]</sup>.

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<sup>[53]</sup>,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[55,56]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<sup>-</sup>和 Li<sup>+</sup>在 LLZO 界面的聚集, 多次循环 后仍会出现锂金属贯穿. 如图 8(c) 所示, 离子导电 中间层可以阻挡 e<sup>-</sup>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, 高健等<sup>[53]</sup> 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 8(d) 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 8(d)). 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

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<sup>[57]</sup>采用原位光学显微成像技术等技术详细研究了锂贯穿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 9(a)), 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<sup>[58]</sup> 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 9(b) 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.并且, Monroe 和 Newman<sup>[14]</sup>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, Qi 课题组<sup>59]</sup> 基于第一性原理模拟结果提 出如图 9(c) 的分析模型. 在充电过程中, LiCoO<sub>2</sub> 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, LiCoO2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<sup>[60]</sup> 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 9(d) 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.

#### (3) 热稳定性

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



图 9 (a) 锂贯穿 LLZO 陶瓷电解质的微观形态分析<sup>[57]</sup>; (b) LLZO/Li 负极界面应力累积程度的简化模型<sup>[58]</sup>; (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<sup>[50]</sup>; (d) 柔性复合固态电解质缓解硅负极产生的应力应变问题<sup>[60]</sup> Fig. 9. (a) Morphology of LLZO ceramic pellet after Li penetration<sup>[57]</sup>; (b) simplified model of a Li filament in a solid electrolyte which predicts the aggerating stress at Li/LLZO interface<sup>[58]</sup>; (c) chemo-mechanical coupling mechanism that cause strain/stress at the interface between Si anode and solid electrolyte<sup>[59]</sup>; (d) illustration of the flexible and rigid interfaces between Si anode and flexible composite electrolyte which alleviate the interfacial strain/stress <sup>[60]</sup>.

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 Ti4+和 Ge4+易被还原, 不能直接与金 属锂负极接触. Kang 等<sup>[61]</sup>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 10(a) 所示, LAGP/Li 的界面阻抗随着时间延长而持续 增大,对Li/LAGP/Li对称电池进行直流偏压测 试后 (4 V) 陶瓷片出现碎裂, 作者推测界面处生成 了由Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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 ℃ 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 10(a)). 相比之下, LLZO 表现出优异的对锂稳定性<sup>[62]</sup>. Wolfenstine 等<sup>[63]</sup> 将 LLZO(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) 浸没于在 300—350 ℃ 的 熔融金属锂中,未发生热失控现行.浸没24h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<sup>-</sup>和 Li+会扩 散至 LLZO 中, e<sup>-</sup>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,李泓课题组<sup>[62]</sup>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. 如图 10(b) 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



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<sup>[61]</sup>; (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<sup>[62]</sup>

Fig. 10. (a) Thermal stability between lithium metal and NASICON-type LAGP solid electrolyte<sup>[61]</sup>; (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<sup>[62]</sup>.

氧化物电解质在 ARC 测量过程中的最大自加热速 率dT/dt(℃/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

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400Wh/kg,500Wh/kg".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500Wh/kg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400Wh/kg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<sup>[64]</sup>提出图11和图12(b)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[65-70].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<sup>[69]</sup>设计了一种输出电压为12 V 的双极性准固态电池. 如图 12(a) 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 电解质质量百分比为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



Dendrite-free lithium metal anode

图 11 能量密度大于 400 Wh/kg 的石榴石型固态电池开发策略<sup>[64]</sup>

Fig. 11. Development strategies of solid garnet batteries with energy density higher than 400 Wh kg<sup>-1[64]</sup>.





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<sup>[69]</sup>; (b) the electrochemical stable window of Al foil and Cu foil, and the schematics of Cu/Al bipolar current collector<sup>[65,69]</sup>.

能力,由LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>(LMFP) 正极和Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (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—80 ℃,在 60 ℃ 循环 200 圈的容量保持率为 85%.由于LTO 的工作电 压约 1.5 V高于Li-Al 合金电位,LTO 可与LMFP 共用 Al 箔作为集流体,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 12(b) 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<sup>[68]</sup>首次使用 Al/Cu(10 μm/10 μm)集流体,组 装出以金属锂为负极以 LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>为正 极、输出电压 12 V 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<sup>[71]</sup>.

基于双极性电池结构, Jia 等<sup>[64]</sup>提出如图 13(a) 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 的能量密度需要达到的厚度不同. 在图 13(a) 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 μm 的 NCM811 固态复合正极和厚度为 50 nm 的金属锂箔, 以 15 µm 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<sup>3</sup>, 对应的载量为 30 mg/cm<sup>2</sup>, 面容量为 6.3 mAh/cm<sup>2</sup>. 如图 13(b) 所示, 为了满足 400 Wh/kg 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 μm, 41 μm, 16 μm 和 30 μm. 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16μm; 对于 LLZO 复合电解质膜, 30 µm 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<sup>[72]</sup>指出尽管 LiPON 室温离子电导 率只有2×10<sup>-6</sup> S/cm,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1μm、面电阻低于 50 Ω·cm<sup>2</sup>,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.

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<sup>2</sup>,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 μm 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 13(c)). 由图可见,实验室常用的低载量正极 (< 3 mg/cm<sup>2</sup>) 远低于高能量密度固态电池的要求.当固态复合正



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<sup>[64]</sup>

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<sup>[64]</sup>.

极的载量达到 30 mg/cm<sup>2</sup>以上时,质量能量密度 密度才能突破 400 Wh/kg,按照 3 g/cm<sup>3</sup>的压实密 度换算出正极厚度约为 100 μm. 然而,提高正极厚 度不仅增大了离子/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大和锂枝晶生长加剧等 问题<sup>[73,74]</sup>.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<sup>2[75]</sup> 和 217.9 mg/cm<sup>2[76]</sup>,低温共烧法制备的固态复合 正极的厚度最高可达 1300 μm. 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

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.

1) 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.

2) 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表征方法,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<sup>[77,78]</sup>,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.

3) 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



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).

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

- 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 (in Chinese) [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 (in Chinese) [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] Khokhar W A, Zhao N, Huang W L, Wang H, Bi Z J, Guo X X 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces
- [52] 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
- [53] Gao J, Zhu J X, Li X L, Li J P, Guo X X, Li H, Zhou W D 2020 Adv. Funct. Mater. 2001918
- [54] 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
- [55] 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
- [56] Sharafi A, Kazyak E, Davis A L, Yu S, Thompson T, Siegel D J, Dasgupta N P, Sakamoto J 2017 Chem. Mater. 29 7961
- [57] 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
- [58] 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
- [59] Tian H-K, Chakraborty A, Talin A A, Eisenlohr P, Qi Y 2020 J. Electrochem. Soc. 167 090541
- [60] 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
- [61] Chung H, Kang B 2017 Chem. Mater. 29 8611
- [62] 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
- [63] Wolfenstine J, Allen J L, Read J, Sakamoto J 2013 J. Mater. Sci. 48 5846

- [64] Jia M Y, Zhao N, Huo H Y, Guo X X 2020 Electrochem. Energy Rev.
- [65] Jung K N, Shin H S, Park M S, Lee J W 2019 ChemElectroChem 6 3842
- [66] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 Nature Materials 18 1278
- [67] 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
- [68] Shin H S, Ryu W G, Park M S, Jung K N, Kim H, Lee J W 2018 ChemSusChem 11 3184
- [69] Yoshima K, Harada Y, Takami N 2016 J. Power Sources 302 283
- [70] Gambe Y, Sun Y, Honma I 2015 Sci. Rep. 5 8869
- [71] Kim S W, Cho K Y 2015 J. Electrochem. Sci. Technol. 6 1
- [72] Zhao N, Khokhar W, Bi Z J, Shi C, Guo X X, Fan L Z, Nan C W 2019 *Joule* **3** 1190
- [73] Yang X F, Zhang H Z, Chen Y Q, Yu Y, Li X F, Zhang H M 2017 Nano Energy 39 418
- [74] Yang X F, Chen Y Q, Wang M R, Zhang H Z, Li X F, Zhang H M 2016 Adv. Funct. Mater. 26 8427
- [75] 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
- [76] 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
- [77] 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
- [78] Wang L G, Wang J J, Zuo P J 2018 Small Methods 2 1700293

## SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

## Physical issues in solid garnet batteries<sup>\*</sup>

Zhao Ning Mu Shuang Guo Xiang-Xin<sup>†</sup>

(College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071, China)(Received 24 July 2020; revised manuscript received 4 August 2020)

#### Abstract

Solid-state lithium batteries with solid electrolytes have the potential to achieve high energy density and safety, which promise to be used in the electric vehicles and wearable devices. The garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2O_{12}$  (LLZO) has attracted a great deal of attention due to its high ionic conductivity and good chemical stability to lithium metal. Here in this paper, based on recent progress, this review provides a fundamental understanding of garnet-based electrolytes by evaluating the thermodynamic/kinetics stability and analyzing the  $\text{Li}^+$  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 is discussed in terms of interface matching, charge transfer, strain/stress, 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 provides an insight into the physical parameters affecting the performance of garnet-based electrolytes, to guide one in carrying on more target-oriented researches of developing high-performance solid-state batteries.

Keywords: solid-state batteries, garnet-based solid electrolytes, electrolyte/electrode interfaces, solid-state battery design

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

DOI: 10.7498/aps.69.20201191

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB0104300), National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1932205, 51771222, 52002197, 22005163), Natural Science Foundation of Shandong Province (Grant 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).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: xxguo@qdu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

#### 全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略

余启鹏 刘琦 王自强 李宝华

Anode interface in all-solid-state lithium-metal batteries: Challenges and strategies Yu Qi-Peng Liu Qi Wang Zi-Qiang Li Bao-Hua 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228805 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201218 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201218

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

## 专题: 固态电池中的物理问题

## 全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略\*

余启鹏1)2)3) 刘琦1)2) 王自强3) 李宝华1)†

1) (清华大学深圳国际研究生院, 深圳动力电池安全研究重点实验室, 深圳 518055)

2) (清华大学材料学院,北京 100084)

3) (麻省理工学院材料科学与工程系, 剑桥 02139, 美国)

(2020年7月29日收到; 2020年9月4日收到修改稿)

全固态金属锂电池有望提高当前商用锂离子电池的安全性及能量密度,被广泛认为是下一代电池的重要研发方向.其中的负极-电解质界面与电池性能紧密相连.本文将该界面存在的问题划分为静态及动态两方面,静态问题包括化学不稳定及物理接触差,体现在电池循环前的巨大阻抗,动态问题包括枝晶生长及孔洞形成,体现在电池循环过程性能的快速衰退.本文就静态及动态问题的起因及其解决策略进行分析,并对高性能全固态金属锂电池的设计策略作出展望.

关键词: 固态电解质, 金属锂负极, 固态电池, 电极-电解质界面 **PACS**: 88.80.ff, 66.30.H-, 82.35.Rs, 68.35.-p

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201218

### 1 引 言

锂离子电池在便携式电子产品、电动汽车及智能电网等领域占据越来越重要的地位<sup>[1-5]</sup>,然而使用石墨负极及有机电解液的锂离子电池能量密度逐渐达到瓶颈,其安全问题也倍受关注<sup>[6,7]</sup>.金属锂作为负极材料拥有极高的理论比容量 3860 mAh/g(石墨为372 mAh/g),极低的氧化还原电位(-3.04 V相对于标准氢电位)<sup>[8]</sup>,且能够与不含锂的高容量正极(硫、氧气等)匹配使用<sup>[9-11]</sup>,能够显著提高电池的理论能量密度<sup>[12]</sup>.然而,金属锂在商用有机电解液中易呈枝晶状沉积,从而引起电池短路等一系列问题,且商用有机电解液易燃的特性极大地降低了电池的安全性<sup>[13,14]</sup>.

使用固态电解质替代电解液具有许多优势: 1) 固态电解质燃点高,甚至不可燃<sup>[15]</sup>; 2) 固态电解 质不流动的特性使得固态电池无漏液现象且能够 在电池内部串联,简化电池的成组设计;3)固态电 解质拥有良好的机械性能,具有抑制枝晶形成的潜 力<sup>[16]</sup>;4)固态电解质可能比商用电解液具有更宽 的电化学窗口,有利于提高电池的工作电压;5)固 态电解质还可以支持电池在更宽的温度范围内工 作;6)某些固态电解质在室温下的离子电导率可 以超过液态电解质<sup>[17,18]</sup>.因此,开发全固态金属锂 电池有望在提高电池性能的基础上解决安全问 题<sup>[19-28]</sup>.

尽管近年来在固态电解质研究上取得了许多 突破,但在实际应用中同时满足以下条件并实现稳 定循环的全固态金属锂电池鲜有报道<sup>[24,29,30]</sup>:1)正 极面容量高于 1.5 mAh/cm<sup>2</sup>;2)使用较薄的金属 锂负极 (50 μm 以下)以控制负极过量<sup>[31]</sup>;3)整体 电池内不加入可燃/易燃的液态电解质或完全无流 动态.全固态金属锂电池中的金属锂负极-固态电

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 51872157)、广东省珠江人才计划地方创新科研团队项目基金 (批准号: 2017BT01N111)、深圳市工信局 科技基金 (批准号: 20170428145209110) 和深圳市科创委科技计划 (批准号: JCYJ20170817161753629, JCYJ20170412170911187) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: libh@mail.sz.tsinghua.edu.cn

解质界面对电池性能有着至关重要的影响<sup>[32-34]</sup>, 本文将该界面存在的问题根据电化学过程划分为 静态及动态问题 (见图 1).静态问题主要包含化学 不稳定及物理接触差<sup>[35,36]</sup>,而动态问题主要是金属 锂在固态电池中不均匀沉积/剥离所致,包括:枝 晶生长及孔洞形成<sup>[36-38]</sup>.本文就静态及动态问题 的起因及其解决策略进行分析,并对高性能全固态 金属锂电池的设计策略作出展望.

### 2 静态问题

本文将全固态金属锂电池在循环前的界面问 题归为静态问题,其中的物理接触差将会导致全固 态金属锂电池在组装后存在巨大界面阻抗, 而化学 不稳定可能会引发持续的副反应,导致电池阻抗随 着静置时间的增长而持续增大,以上情况都会造成 电池倍率性能、库伦效率及循环稳定性衰退<sup>39</sup>. 对于聚合物固态电解质,由于其具有柔性,通常与 金属锂负极接触较好,且线性高分子在一定温度下 具有流动性,可通过加热预处理改善接触.许多常 用的聚合物固态电解质如聚氧化乙烯 (PEO)、聚 甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚偏氟乙烯 (PVDF) 等对金属锂稳定<sup>[40]</sup>. 而聚碳酸丙烯酯 (PPC) 在金 属锂表面残余碱的作用下会发生降解反应,在一定 条件下会完全降解形成液态的碳酸丙烯酯 (PC), 导致电池短路<sup>[41]</sup>. Wang 等<sup>[41]</sup> 通过引入纤维素膜 能够有效地抑制降解反应持续发生,并借助该反应 有效地构建与金属锂紧密接触的界面.因此,聚合 物固态电解质的静态问题不显著,本文主要针对无 机固态电解质的静态问题进行讨论.

#### 2.1 化学不稳定问题

金属锂负极的极低电极电位能够提高电池的

工作电压, 然而, 这也导致了固态电解质在热力学 上对金属锂不稳定. Wenzel 等<sup>[42]</sup> 通过原位 X 射线 光电子能谱 (XPS) 对金属锂-固态电解质界面进行 研究后, 根据固态电解质与金属锂直接接触时其热 力学及动力学稳定性, 划分为三种电极-电解质界 面: 1) 非反应及热力学稳定型界面 (I 型界面); 2) 反应及生成混合导体型界面 (II 型界面); 3) 反 应及生成亚稳态型界面 (II 型界面)

一些二元组分的化合物,例如 LiI, Li<sub>3</sub>N 可以 与金属锂形成 I 型界面.这种界面虽然是最理想的 稳定界面,然而,这些二元化合物存在电化学窗口 窄或离子电导率较低等问题<sup>[42,43]</sup>.固态电解质与金 属锂形成的界面普遍属于 II 或 III 型界面.

对于Ⅱ型界面,一些固态电解质在热力学上对 金属锂不稳定,金属锂能够嵌入其中,并且形成离 子-电子混合导体. 这种界面形成后能够使锂离子 及电子不断地渗透,最终造成电池的自放电甚至是 短路,这些固态电解质一般包含多价阳离子,能够被 金属锂还原. 例如钠离子快离子导体型 (NASICON) 的磷酸锗铝锂 (LAGP) 及磷酸钛铝锂 (LATP)<sup>[44]</sup>, 当金属锂与其接触便会发生反应,锂离子扩散进入 其结构中,四价的金属阳离子 (Ge4+, Ti4+) 被还原 成低价态的氧化物甚至是成为金属单质;钙钛矿型 的锂镧钛氧 (LLTO) 中 Ti4+离子也容易被还原至 低价态的氧化物 (Ti2O3 和 TiO) 及金属钛<sup>[42]</sup>; 硫 化物 Li10GeP2S12(LGPS)的界面层除了产生 Li2S 和 Li<sub>3</sub>P, 还有少量的金属 Ge 及 Li<sub>15</sub>Ge<sub>4</sub> 出现<sup>[45,46]</sup>. 因为形成了局部电子传导通路,界面层将逐渐变 厚.即使这些产物的量很小,由于界面层不是完全 电绝缘的,界面层会不断地向深处渗透.这些固态 电解质理论上不能与金属锂电极直接匹配使用[27].

与金属锂电极形成Ⅲ型界面的固态电解质本 质上也是对金属锂不稳定的,然而其能够形成具有



图 1 全固态金属锂电池中金属锂负极-固态电解质界面的静态问题及动态问题示意图[25-28]

Fig. 1. Schema of static and dynamic challenges of anode/electrolyte interface in all-solid-state lithium-metal batteries<sup>[25-28]</sup>.
传导锂离子而阻碍电子传导的动力学稳定界面层, 作为钝化层阻止固态电解质被不断地腐蚀,与锂离 子电池中的固态电解质界面 (SEI) 层类似<sup>[8]</sup>. 立方 相锂镧锆氧 (LLZO) 与金属锂接触后通过在其表 面形成非常薄的四方相 LLZO<sup>[47]</sup>,保护原始 LLZO 不被金属锂进一步反应<sup>[48]</sup>; Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>和硫银锗矿 (Argyrodite) 型锂离子导体 Li<sub>6</sub> PS<sub>5</sub>X(X=Cl, Br, I) 在接触金属锂后被还原,均产 生了电子绝缘的 Li<sub>2</sub>S 和 Li<sub>3</sub>P<sup>[45,49–51]</sup>. LiPON 与金 属锂接触时,会被分解成较小的电子绝缘单元,例 如 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>P, Li<sub>3</sub>N 和 Li<sub>2</sub>O<sup>[52]</sup>. 因此,上述固态 电解质与金属锂产生的界面是Ⅲ型界面. 与Ⅱ型界 面相比,其厚度更薄. 可以认为这些固态电解质是 对金属锂稳定的.

通常,较大的界面阻抗可以认为来自以下三个 方面:首先,与原始固态电解质相比,大多数界面 产物具有相对较低的锂离子电导率.对于立方相 LLZO, 界面层的离子电导率降低了约一个数量级<sup>53</sup>. Li<sub>9</sub>S 是硫化物类固态电解质界面层的主要产物, 而 Li<sub>2</sub>S 的离子电导率仅为 10<sup>-8</sup> S/cm, 远低于 LGPS (约为 10<sup>-2</sup> S/cm), Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(10<sup>-3</sup>—10<sup>-2</sup> S/cm) 和 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(10<sup>-4</sup>—10<sup>-3</sup> S/cm)<sup>[46,50,51]</sup>. 界面相与原始固 态电解质之间的离子电导率差异,将导致界面上的 锂离子流不均匀,并带来较大的电荷转移阻抗,降 低了电池的倍率性能及循环稳定性;其次,即使这 些反应产物的电子电导率相对较低,仍不能完全抑 制与金属锂的反应,界面层仍会继续缓慢地增长, 带来界面阻抗的增加<sup>[46,51,54]</sup>. Wenzel 等<sup>[46]</sup> 通过对 扩散控制的金属锂-固态电解质界面反应模拟发现: LGPS 的界面层在一年后估计厚度约为 370 nm, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>的约为 23 nm, 从而导致 LGPS 的界面阻 抗约为 4600 Ω/cm<sup>2</sup>, 而 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> 的约为 280 Ω/cm<sup>2</sup>. Argyrodite 型硫化物固态电解质的界面阻抗在 1年后约为 300 Ω/cm<sup>2</sup>, 在 10 年后则高达约 1000  $\Omega/cm^{2[51]}$ ; 最后, 固态电解质和金属锂之间的润湿 性也会影响界面阻抗.

#### 2.2 物理接触差问题

许多无机固态电解质是陶瓷,而锂是金属<sup>[55]</sup>. 对于陶瓷-金属体系,通常会出现两种浸润方式<sup>[56]</sup>: 1) 非反应型浸润 (溶解性浸润):液态金属通过溶 解固体降低液体的表面张力,在没有任何化学反应 的情况下浸润固体;2) 反应型浸润:通过在液-固界 面处形成新相来实现浸润. 然而, 还存在一些反应 型体系, 其中反应产物不被液体浸润, 产物将成为 浸润屏障, 从而抑制液体在固体上扩散. 立方相 LLZO 固态电解质与液态金属锂则属于此体系.

液态电解质具有液体的流动性,能够有效地填 充隔膜及电极的孔隙,赋予电极材料良好的离子通 路.而固态电解质与金属锂在室温下均不具有流动 性,且例如 LLZO 陶瓷电解质与金属锂浸润性较 差,通过 SEM 发现,在其界面处很多地方仅仅是 点接触,存在许多微孔 (见图 2),这不仅会带来极 高的界面阻抗,且可能会促使后续金属锂的不均匀 反应,严重恶化固态电池的电化学性能.



图 2 石榴石型 LLZO 固态电解质-金属锂界面的扫描电 子显微镜 (SEM) 图像<sup>[54]</sup>

Fig. 2. Scanning electron microscope (SEM) image of cross-section garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO)|lithium metal interface<sup>[54]</sup>.

### 3 静态问题解决策略

### 3.1 加压/加热处理

通过施加较高的外部压力来改善某些体系的 物理接触能够在一定程度上降低界面阻抗. Rangasamy 等<sup>[57,58]</sup> 报道了在 300 MPa 压力下将 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 固态电解质或 LLZO-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 复合电解质粉末直接 压实在锂箔上实现低界面阻抗 (100—200 Ω/cm<sup>2</sup>). 界面阻抗的降低可归因于有效接触面积增大及良 好的物理黏附性. Ishiguro 等<sup>[59,60]</sup> 通过在 150 MPa 的压力下将锂箔压在致密的 LLZO 上, 也可以实 现较低的界面电阻.

加热的预处理方法在固态电池中非常常见<sup>[61]</sup>, 加热可以使金属锂流动性增加,从而有效地增大负 极与电解质之间的接触面积,利于构建更加紧密接 触的界面.然而,对于疏锂性的 LLZO 陶瓷电解质, 即使将金属锂加热至 300—350 ℃,24—168 h 后 仍不能有效降低其界面阻抗<sup>[62]</sup>.

### 3.2 掺杂或纯化

通过掺杂和对化学组成调整能够在一定程度 上减小界面阻抗. El Shinawi 等<sup>[63]</sup> 报道了 0.9 wt% Al 掺杂的 LLZO 固态电池的面阻抗 (ASR) 为 2800  $\Omega/cm^2$ , 而 Ga 掺杂的 LLZO 固态电池的 ASR 则 接近 6000  $\Omega/cm^2$ . Thangadurai 和 Weppner<sup>[64]</sup> 的 工作表明, 石榴石型 Li<sub>6</sub>ALa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (A = Sr, Ba) 具有最小的电极-电解质界面电阻. 然而, 这些组分 的固态电解质的室温离子电导率相对较低, 为 10<sup>-6</sup>— 10<sup>-5</sup> S/cm, 因此应用前景不如 LLZO. Buschmann 等<sup>[65]</sup> 证明了用最佳量的 Ta 和 Al 共掺杂取代得到 的 LLZO 可以比 Al 取代的界面阻抗低一个数量级.

烧结后的陶瓷电解质表面存在一些杂质、缺陷、孔隙等不平整,通过打磨的方式可以提高表面 平整度,祛除杂质,从而降低界面阻抗. Cheng等<sup>[66]</sup> 发现当 Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub>(LLZTO)颗粒暴露在 空气中时,Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>会在表面形成,估算的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 厚度约为 10 nm. 第一性原理计算证实,LLZO 在 空气中有较高的趋势形成 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 是导致 金属锂电池中高 ASR 的主要原因. 表面抛光可以 有效祛除 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,从而显着降低 ASR.

高温热处理、酸处理被认为是从 LLZO 表面 祛除污染物的有效方法<sup>[67,68]</sup>. 然而,该方法会暴露 出非化学计量的 LLZO,带来电子导电缺陷<sup>[69,70]</sup>. 此外 LLZO 若重新暴露于空气中,仍可能会出现 表面污染物的再生. Duan 等<sup>[67]</sup> 在低于 180 ℃ 的 中等温度下使用 NH<sub>4</sub>F 处理 LLZTO,实现祛除污 染物并形成 LiF 层 (见图 3). 处理后的 LLZTO 显 示出疏水性,可防止与空气中的湿气发生副反应,显著 提高固态电解质的空气稳定性,且处理后的 LLZTO 能够与金属锂更好地浸润.

### 3.3 固态电解质界面修饰

胡良兵课题组<sup>[62]</sup> 最早提出了在 LLZO 陶瓷电 解质表面通过原子层沉积的方式沉积一层超薄的 氧化铝 (5—6 nm) 来降低金属锂电极-固态电解质 的界面阻抗.因为氧化铝能够与金属锂发生反应, 形成锂化的氧化铝,实现反应型浸润,从而将 LLZO 表面由疏锂转变为亲锂状态.锂化的氧化铝能够作 为有效的界面层,成为高效的锂离子传导路径.此 外,氧化铝也能够作为钝化层阻碍 LLZO 直接接 触金属锂发生分解反应.这个方法显著地将金属锂 电极 [LLZO 的界面阻抗降低了三个数量级.此后, 该课题组还研究了一系列亲锂材料作为过渡层修 饰陶瓷电解质,例如 ZnO<sup>[28]</sup>, Al<sup>[55]</sup>, Ge<sup>[71]</sup>, Si<sup>[72]</sup>等.

Hasegawa 等<sup>[73]</sup> 通过将能够形成Ⅲ型界面的 LiPON 溅射在 NASICON 型固态电解质 LATP 的表面, 避免了 LATP 与金属锂直接接触形成不 稳定的Ⅱ型界面. 在 NASICON 型固态电解质与 金属锂之间, 引入对金属锂稳定且能够高效传导锂 离子的聚合物电解质, 也被认为是解决界面问题的 有效手段<sup>[74]</sup>.

### 3.4 锂合金负极

合金化能够提高金属负极的电位从而提高界 面的电化学稳定性. Sakuma 等<sup>[73]</sup> 通过研究 LGPS 与 Li-*M* (*M* = Sn, Si) 合金负极的界面发现, 界面 处的阻抗变化取决于电解质的组成和负极材料的 氧化还原电势. 固态电解质中的 Ge 含量较低且使 用具有较高氧化还原电势的 Li-M 合金, 可以形成 电化学稳定的 SEI 层, 保持较低的阻抗; 相反, 使 用具有较高 Ge 含量的固态电解质和较低的氧化 还原电势的合金负极的组合会导致 SEI 层的厚度 及阻抗的快速增大.



图 3 NH<sub>4</sub>F 处理表面污染物转化为 LiF 包覆层示意图<sup>[67]</sup>

Fig. 3. Schematic illustration showing the conversion from contaminated  $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$  (LLZTO) to LiF-coated LLZTO by  $NH_4F$  treatment, and the surface stability against air exposure and hostless evolution of Li metal<sup>[67]</sup>.

完全合金化将在充电和放电过程中引起负极 较大的体积变化,导致较差的循环性能<sup>[76]</sup>.为了使 固态电解质的界面区域合金化,在负极和固态电解 质之间引入可以与锂合金化的薄膜材料,例如 Al, Si 或 Ge 等能够有效提高电池性能<sup>[55,71,72]</sup>. Nagao 等<sup>[77]</sup> 发现与使用在锂箔上蒸镀铟的结构相比,将 金属铟蒸镀在 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 固态电解质表面上能够获 得更高的容量和更低的过电势.由于锂铟合金具有 高的锂离子扩散系数,金属铟提高硫化物固态电解 质的界面稳定性应用广泛.

### 4 动态问题

本文将动态问题划分为:电化学充放电过程中 的枝晶生长及孔洞产生问题<sup>[30,49]</sup>.此外,金属锂负 极通过沉积/剥离反应发挥容量,不同于石墨负极 的锂离子嵌入/脱出反应<sup>[13]</sup>,没有支撑主体的金属 锂负极在电化学过程中体积变化巨大.如果金属锂 发生不均匀沉积,极易出现巨大的局部应力,导致 固态电解质破裂或穿透,引起电池短路或失效等情 况;金属锂剥离过程中,如果从界面剥离金属锂的 速度快于其补充速度将会在界面处产生孔洞,甚至 导致固态电解质与金属锂负极由面接触转变为点 接触,造成界面阻抗的急剧增大<sup>[38]</sup>.

理想的金属锂沉积是平面型均匀沉积,然而由 于金属锂本身的特性以及界面的不均一性,金属锂 负极易出现不均匀沉积<sup>[78]</sup>.这种现象无论是在固 态电解质还是液态电解质中都比较常见,最常见的 形貌主要有针状、苔藓状及树枝状,"锂枝晶"则被 广泛地用于描述上述不均匀沉积形貌<sup>[13]</sup>.枝晶状 沉积被认为是阻碍金属锂实际应用的一大根本问题,研究人员发现在液态电解质中锂枝晶生长非常严重,并提出固态电解质具有较高的机械强度有望解决金属锂的枝晶生长问题<sup>[79]</sup>.然而实际上,在固态金属锂电池中,锂枝晶生长问题也十分常见,并且有时候还会导致固态电解质的穿透及破裂.由于不同固态电解质物理化学性质不同,金属锂在其中沉积/剥离的行为有所差异.Hatzell等<sup>[30]</sup>总结了金属锂负极与固态电解质界面表征的研究历史(见图4),可以看出先进的表征技术使得分辨率得到提高,对金属锂的信息获取越来越精确,且逐渐由非原位表征手段转变为原位表征手段,为金属锂负极与固态电解质界面的演化提供更多的实时信息.

### 4.1 聚合物电解质

聚合物电解质通常具有较好的柔性及一定的 机械强度且相对稳定,能够实现良好的界面接触, 以及便于大规模制备及组装电池.基于聚合物电解 质的全固态金属锂电池最早实现大规模商业化,且 是目前唯一一种实现较大规模应用的体系<sup>[40]</sup>.然 而,由于聚合物电解质在室温下离子电导率较低 (10<sup>-5</sup> S/cm),需要加热到 60 ℃ 以上使用,在一定 程度上限制了其发展.PEO 体系是最早被研究的 聚合物电解质体系,由于其良好的电化学稳定性得 到了广泛研究<sup>[80]</sup>,下面主要对 PEO 类聚合物电解 质进行讨论.

Dollé等<sup>[81]</sup>通过对聚合物固态金属锂电池在 SEM 进行原位观察发现锂枝晶可以通过非枝晶尖 端处发生沉积的方式生长,并将这种形貌与"牙膏 管"类比. 枝晶持续生长,将聚合物电解质"推开",





Fig. 4. Timeline of imaging and characterization of Li-metal anode|solid electrolyte interfaces<sup>[30]</sup>.

图 4 金属锂负极-固态电解质界面表征的研究历史[30]

导致了固态电解质与金属锂的分层现象.他们还发现了在锂对称电池中电池短路后一段时间电压会恢复,锂枝晶发生了类似保险丝一样的熔化,阻断了持续的短路<sup>[82]</sup>.

Monroe 和 Newman<sup>[83,84]</sup>提出当电解质剪切模 量达到金属锂的两倍时,可以完全抑制锂枝晶的生 长,然而 PEO 均聚物的模量比金属锂低约 4 个数 量级,即使是力学性能相对较强的聚苯乙烯嵌段聚 氧化乙烯 (PS-b-PEO) 的剪切模量仍比金属锂低 2—3 个数量级<sup>[85–87]</sup>,仍不足以完全抑制枝晶的生 长.实验中发现,锂枝晶在纯 PEO 中生长速率比 在嵌段共聚物中快一个数量级,说明电解质的剪切 模量对锂的沉积会有一定的影响. Harry 等<sup>[88]</sup>通 过使用同步辐射硬 X 射线显微断层成像技术发现 锂枝晶形成于金属锂电极内部杂质顶端,随着循环 的进行逐渐突出电极-电解质界面,最终穿透电解 质造成短路. 此后,该课题组<sup>[82]</sup>更为详细地研究了 电沉积过程中电流密度对金属锂不均匀沉积的几 何形状及面密度的影响 (见图 5). 进一步确认了所 有不均匀沉积都是在电子绝缘的结晶杂质 (Li<sub>3</sub>N 或 Li<sub>2</sub>O) 上成核. 突起的缺陷面密度随电流密度的 增大而增大, 而电池的寿命及累计通过的电荷量随 之减小. 因此, 在低电流密度下可完全抑制枝晶形 核和生长. 消除锂电极中的绝缘污染物可在早期解 决金属锂的不均匀沉积, 是解决锂枝晶问题的关键.

理论研究表明<sup>[84]</sup>,当电解质剪切模量达到金 属锂的两倍时,可以完全抑制锂枝晶的生长. Harry 等<sup>[89]</sup>研究了电解质的模量对锂枝晶顶端的局部电 流密度及应力的影响,发现电流密度在枝晶早期形 核阶段的尖端较高(图 6(a)),随着沉积进行枝晶尖 端的电流密度降低而周围的电流密度逐渐升高 (图 6(b)).在生长的后期,枝晶显著变宽,枝晶上的 电流密度降低(图 6(c)和 6(d)).此外,根据聚合物 电解质膜中的应力分布发现坚硬的聚合物电解质



图 5 三种不同金属锂不规则沉积 空隙型的 (a) X 射线断层扫描图, (b) 三维重构图, (c) 生长机理示意图; 球状型的 (d) X 射 线断层扫描图, (e) 三维重构图, (f) 生长机理示意图; 非球型的 (g) X 射线断层扫描图, (h) 三维重构图, (i) 生长机理示意图<sup>[82]</sup>

Fig. 5. Three different irregular deposition of lithium metal: (a) X-ray tomography, (b) three-dimensional reconstruction, (c) schematic diagram of growth mechanism of void type; (d) X-ray tomography, (e) three-dimensional reconstruction, (f) schematic diagram of growth mechanism of globule type; (g) X-ray tomography, (h) three-dimensional reconstruction, (i) schematic diagram of growth mechanism of protruding nonglobular type<sup>[82]</sup>.



图 6 不同阶段锂枝晶生长的局部电流密度分布图 (a) 0—8.27 C/cm<sup>2</sup>; (b) 8.27—6.53 C/cm<sup>2</sup>; (c) 16.53—35.82 C/cm<sup>2</sup>; (d) 35.82—54.72 C/cm<sup>2</sup><sup>[89]</sup>

Fig. 6. Mapping of local current density for different stages during the growth of lithium globule: (a)  $0-8.27 \text{ C/cm}^2$ ; (b)  $8.27-16.53 \text{ C/cm}^2$ ; (c)  $16.53-35.82 \text{ C/cm}^2$ ; (d)  $35.82-54.72 \text{ C/cm}^{2[89]}$ .

膜沉积金属锂时,电解质中的应力不仅会通过减慢 尖端的沉积动力学来抑制枝晶的垂直生长<sup>[84]</sup>,而 且还会导致电流向枝晶周边扩散使枝晶变宽,进一 步放慢了其垂直方向的增长.该工作首次通过实验 显示了局部机械应力 (与聚合物模量相关)对金属 锂沉积动力学的影响.

Golozar 等<sup>[90]</sup> 通过原位和非原位 SEM 发现锂 枝晶还存在空心针状结构 (图 7(a) 和 7(b)). 通过 能量色散光谱 (EDS) 及拉曼光谱分析证明了在循 环过程中聚合物可能发生分解,并推测针状枝晶可 能是 SEI 的残留物. 通过使用钨纳米操纵器推动锂 枝晶发现针状锂枝晶的硬度显著高于纯金属锂的 硬度 (图 7(c)—7(f)), 正是由于针状锂枝晶具有的 碳化物性质. 该工作为金属锂穿透聚合物电解质提 供了其组分改变导致硬度发生变化的证据.

### 4.2 无机固态电解质

无机固态电解质通常具有高的机械强度 (剪切 模量),高锂离子迁移数 (约为1),根据理论分析,无 机固态电解质能够有效阻碍锂枝晶的形成<sup>[84,91-94]</sup>. 然而,最近的报道表明,在几乎所有无机固态电解 质中观测到了锂枝晶生长甚至是穿透电解质引起 电池短路,包括玻璃态<sup>[26,95,96]</sup>、玻璃陶瓷态<sup>[97]</sup>、多 晶态及单晶态<sup>[26]</sup>固态电解质<sup>[98-103]</sup>. Sharafi 等<sup>[102]</sup> 通过恒电流测试,提出了固态电解质存在临界电流 密度 (CCD),当电流密度超过 CCD 时,锂枝晶会 产生并穿过固态电解质,最终导致电池短路.在室 温下,对于无机固态电解质 (LiPON 除外), 电池发生 短路的 CCD 通常小于 1.0 mA/cm<sup>2[95,96,99,101,103]</sup>, 而 液态电解质的 CCD 可以达到 4—10 mA/cm<sup>2[104,105]</sup>. 实际上,许多无机固态电解质中的枝晶形成要比在 液态电解质中容易得多, 这与对锂枝晶的传统理解 相反<sup>[106]</sup>.因此,对于无机固态电解质需要有新的理 论以更好地理解锂枝晶生长机制.

Ahmad 等<sup>[107]</sup>提出了一种动力学模型,该模 型结合了界面处的应力和表面张力的影响,此外还 发现了密度驱动的稳定机制;为了考虑晶界中的金 属形核作用以及界面电阻对 CCD 的影响, Raj 和 Wolfenstine<sup>[108]</sup> 通过将界面应力和电位结合在一 起并借鉴局部化学势的概念引出电化学机械势,对 界面上的锂建立模型进行描述. Porz 等<sup>[26]</sup> 提出了 一种电化学机械模型,认为在已存在的缺陷中进行 锂金属的沉积会产生裂纹尖端应力,从而驱使裂纹 扩展,并提出了一种电沉积诱导的金属锂渗透电化 学机械模型 (见图 8). 实验结果和电化学机械模型 表明,在临界电流密度以上,金属锂沉积的过电势 和相应的机械应力达到足够大的值,能够扩展表面 缺陷,从而随后还可以形成更复杂的网络(图 8(b)). 因此, 脆性固态电解质中普遍存在的失效机理是类 似 Griffith 理论, 不同于液态电解质中金属界面处 的动态扰动放大导致的枝晶生长, 二者存在根本上 的不同过程. 金属锂渗透的开始取决于固态电解质 的表面形貌,特别是缺陷的尺寸和密度. Monroe 和 Newman<sup>[83,84]</sup> 提出的防止枝晶形成的剪切模量



图 7 (a) 金属锂负极边缘上针状枝晶的 SEM 图; (b) 聚 焦离子束 (FIB) 打磨后针状枝晶的 SEM 图; (c) (d) 纳米操 纵器推动针状锂枝晶后弯折的 SEM 图; (e) (f) 纳米操纵器 在金属锂表面刮擦的 SEM 图<sup>[90]</sup>

Fig. 7. SEM images showing (a) dendrite on the edge of the anode; (b) milled dendrite using focused ion beam (FIB) showing hollow morphology; (c) the nanomanipulator shown by red circle before scratching the dendrite; (d) the nanomanipulator after scratching the dendrite showing the bent in the nanomanipulator; (e) the nanomanipulator before scratching metallic Li sheet; and (f) the nanomanipulator after scratching metallic Li sheet showing the accumulation of Li on the tip.

准则对典型的高模量、脆性无机固态电解质并不适用.目前的研究报道主要通过光学显微镜<sup>[109]</sup>、 SEM<sup>[26]</sup>、中子辐射<sup>[110]</sup>、X射线断层扫描<sup>[111]</sup>、核磁 共振波谱<sup>[112]</sup>及声学<sup>[113]</sup>等原位或非原位的表征手 段来研究金属锂在无机固态电解质中的沉积/剥离 现象及机理.

Kim 等<sup>[114]</sup> 通过原位光学显微镜观察了 LLZO 表面金属锂沉积,发现即使在低电流密度(0.1 mA/cm<sup>2</sup>)下,金属锂也往往会优先填充 LLZO 表 面的缺陷,而不是均匀沉积(见图 9),先前的报 道<sup>[26,103,109]</sup> 也指出裂纹会引起电场的集中以及低的 成核势垒,导致锂优先沉积.这种不均匀沉积是电 池内部应力的来源,逐渐导致固态电解质与金属锂 之间形成孔洞及接触减小,最终导致电池失效.而



图 8 (a) 锂枝晶在固态电解质中的简化示意图,其中枝 晶顶部的箭头表示来自金属锂的施加压力,沿着侧面的箭 头表示由于沿该界面的摩擦而产生的剪切力;(b) 锂沉积 过电势及裂纹拓展应力与缺陷尺寸的关系<sup>[26]</sup>

Fig. 8. (a) Simplified schematic of a Li filament in a solid electrolyte matrix; (b) Inverse square root dependence of Li plating overpotential and crack-extension stress ( $\sigma_{0, \text{ max}}$ ) on defect size. Curves for glassy LPS and LLZTO are shown<sup>[26]</sup>.

一般的 LLZO 固态电解质制备工艺不可避免会导 致表面上的形态缺陷形成,因此需要开发出减少表 面缺陷的制备方法.

Marbella 等<sup>[112]</sup> 通过<sup>7</sup>Li 核磁共振波谱的化学 位移成像技术对 LLZTO 对称电池进行了研究,该 方法能够在充放电曲线出现明显变化之前检测到 金属锂微观结构的生长,并对在短路前充放电曲线 的变化提供解释依据.在电流密度为 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 时,在沉积及剥离过程都出现了不均匀反应,在沉 积电极上逐渐积累的锂枝晶会导致短路,在两侧电 极之间形成网状结构.

Kazyak 等<sup>[115]</sup> 通过原位光学显微镜和非原位 SEM 来研究金属锂在 LLZO 中沉积/剥离现象.发 现金属锂的扩散行为与相应的电化学曲线存在一 定的相关性.此外还总结了锂枝晶的四种不同形 貌,分别称为直线型、分枝型、剥离型及扩散型.说 明了单一的机理或失效模式不足以描述金属锂在 固态电解质中穿透的复杂现象.研究发现这些在内 部生长的锂枝晶可以可逆地循环.在相对较高的电





Fig. 9. Schematic descriptions of uneven lithium-ion flux induced by surface morphological fluctuations and the corresponding inhomogeneous lithium deposition<sup>[114]</sup>.

流密度下, 锂枝晶通过机械开裂机制生长, 且生长 速率与电流密度成正比.

枝晶的生长会破坏固态电解质机械强度,且带 来电池短路.因此对固态电解质的机械强度进行监 测可以为电池短路提供预警. Schmidt 等使用脉冲 反射波传感器开发了一种无损的原位声学检测装 置,能够在不同电流密度下实时获得 LLZO 固态 电解质的机械强度<sup>[113]</sup>.在电池失效几分钟前可以 检测到 LLZO 的硬度降低,硬度降低的速率取决 于施加的电流密度.

两电极测试方法无法得到每一侧电极的具体 极化信息<sup>[116]</sup>, Kasemchainan 等<sup>[117]</sup> 通过三电极测 试方法研究了 Li|Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl|Li 对称电池的两侧电极 极化情况,发现了沉积/剥离过程都存在一个临界 电流密度,分别称为临界沉积电流密度 (CCP)及 临界剥离电流密度 (CCS),高于该值时,就会出现 枝晶形成及短路.通过实验发现,对于 Li|Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl|Li 电池,压力的增大会增大 CCS, 而 CCP 不变,表明 蠕变是将金属锂传输到界面的主要机制.对于大多 数体系, CCS 是枝晶形成的控制因素,应当受到更 多的关注,在高于该值时,金属锂负极发生不均匀 剥离形成孔洞,导致金属锂与固态电解质的有效接 触面积减小,局部电流密度及内阻增大,造成随后 锂枝晶形成及电池短路的状况.

先前的报道指出相对密度、剪切模量<sup>[118]</sup>、离子 电导率越高则越不利于枝晶生长,而ASR则反 之<sup>[119,120]</sup>.鉴于中子辐射能够有效地对金属锂进行 探测,Han等<sup>[106]</sup>通过中子辐射发现了电化学过程 中,LLZO和Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>内部出现了金属锂的沉积,而 LiPON中并未发现,提出了固态电解质的电子电 导率才是对枝晶形成的关键因素.当电位达到金属 锂沉积的电位时,LLZO和Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的高电子电导 率使电解质内部的锂离子能够与电子结合,直接在 内部形成锂枝晶,以这种方式电沉积的金属锂相互 分离且分布与负极-电解质界面的距离无关.此外, 金属锂沉积发生在较低的电位下,某些杂质/掺杂 物及固态电解质本身可能会被还原<sup>[96,121,122]</sup>,促进 固态电解质的电子电导率进一步提高.因此,降低 固态电解质的电子电导率比进一步提高离子电导 率更为重要,研究固态电解质的高电子电导率起因 也非常有意义.

### 5 动态问题解决策略

### 5.1 固态电解质改性

聚合物电解质与金属锂的界面接触较好,提高 其抑制锂枝晶生长能力是重要的研究方向[83,84,89,123]. 引入机械强度更高的聚合物链段能够有效提高聚 合物的机械性能,然而可能会带来离子电导率的降 低[86]. 引入无机填料能够提高机械性能及离子电 导率, Liu 等<sup>[124]</sup> 发现在 PEO 基固态电解质中加入 纳米二氧化硅可以延长枝晶开始形成和电池短路 的时间. 该课题组[125] 还发现加入离子液体也能通 过提高离子电导率及降低界面阻抗实现抑制锂枝 晶生长. 然而增塑剂的引入会带来聚合物电解质机 械强度的衰退. Zhang 等[126] 对 PVDF 基聚合物固 态电解质与金属锂负极形成的界面进行了系统研 究,发现锂盐会影响 SEI 的成份及分布方式,从而 影响界面稳定性. LiF 能够有效阻碍电子传输. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>拥有高的离子电导率,然而可能会产生漏 电流. Li<sub>2</sub>O 是电子绝缘体, 且能够有效实现锂离子 扩散. Li<sub>2</sub>S 具有高离子电导率、低电子导电性及较 好的力学强度,是抑制锂枝晶的理想 SEI 组分. 然 而,单一组分的 SEI 不足以实现稳定的界面. 对于 LiClO<sub>4</sub>体系, 多孔的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-LiOH 结构导致 低离子电导率及高电子隧穿效应;对于 LiTFSI 体 系,界面主要含有不均匀的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, LiOH 及团聚的 LiF. 不均匀的分布无法有效阻碍枝晶生 长;LiFSI 体系能够形成均匀分布的含有 LiF、硫化 物、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、LiOH的界面,具有高离子电导





图 11 (a) LLCZN 及 (b) LLCZN@LAO 的金属锂对称电池的极化曲线; (c) 稳态电流与施加电压的关系图 (插图: 电流与施加施 加电压的时间关系图); (d) 锂枝晶在电解质内部生长及抑制枝晶生长的示意图<sup>[130]</sup>

Fig. 11. Lithium platting/stripping performance of (a) LLCZN and (b) LLCZN@LAO in Li symmetric cells at different current densities; (c) values of  $I_s$  for LLCZN and LLCZN@LAO with different applied external voltages; chronoamperometry results of LLCZN and LLCZN@LAO with an applied external voltage of 1 V (inset); (d) schematic illustrations of Li formation within LLCZN and how to suppress it through surface coating <sup>[130]</sup>.

率、电子绝缘性及力学强度,能够显著地抑制锂枝 晶生长.Frenck等<sup>[127]</sup>研究了盐浓度对聚合物电解 质中金属锂沉积形貌的影响.发现聚合物电解质无 法通过使用高浓度锂盐来实现抑制锂枝晶生长.设 计及制备一种聚合物电解质兼具高离子电导率、机 械强度、电化学稳定性及良好的附着性,能够有效 阻挡锂枝晶生长,然而极具挑战<sup>[87]</sup>.而提高金属锂 的纯度、降低其中缺陷的面密度或许是一种独辟蹊 径的有效策略.

对于无机固态电解质,表面改性是实现抑制锂 枝晶生长的常用策略. Kim 等<sup>[114]</sup>研究了金界面层 对金属锂沉积的影响,发现即使在表面不规则处, 电场集中导致 LLZO 表面锂离子分布不均匀,金 界面层可以通过合金化反应及层间的锂扩散实 现锂的重新分布 (见图 10).因此通过在固态电 解质表面引入 ZnO<sup>[28]</sup>, Al<sup>[55]</sup>, Ge<sup>[71]</sup>, Si<sup>[72]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[62]</sup>, MoS<sub>2</sub><sup>[128]</sup>及石墨<sup>[129]</sup>等能够与锂合金化或发生嵌入 反应的界面层能够作为缓冲层促进金属锂均匀沉 积.锂在其中扩散的速度越快则该缓冲层越有效.

Song 等<sup>[130]</sup> 通过在 Li<sub>7</sub>La<sub>2.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>Zr<sub>1.75</sub>Nb<sub>0.25</sub> O<sub>12</sub>(LLCZN) 晶粒表面上包覆一层 LiAlO<sub>2</sub>(LAO) 降低了固态电解质的电子电导率,从而提高 CCD (图 11(a)—11(c)).发现电子电导率在高电压下会 增大 (图 11(c)).因此,固态电解质由于枝晶造成

的短路不仅取决于电流密度,还取决于极化电压. LAO 绝缘层可以有效地抑制稳态电流的非线性增 大趋势,从而获得更高的 CCD(图 11(d)).

#### 金属锂的纯化及合金化 5.2

Maslyn 等<sup>[131]</sup> 通过一种"电化学过滤"的处理 方法来减小界面附近金属锂的杂质颗粒浓度(见 图 12). 该方法能够显著提高电池累计通过的电荷 量及循环寿命. 证明了无缺陷的金属锂能有效提高 固态金属锂电池稳定性,亟待研究出新的制备"完 美"金属锂负极方法.

Hiratani 等<sup>[132]</sup> 在 1988 年提出使用锂铋合金 作为固态电池的负极能够有效提高电池性能,这是 因为相对于金属锂在电化学剥离后,完全转化为电 解质中的锂离子留下空位,且金属锂蠕变或扩散的 动力学较差,无法及时填充,带来了孔洞.而锂合 金负极则在界面处会形成贫锂合金层作为支撑骨 架,稳定固态电池的机械结构. Okita 等<sup>[133]</sup>提出通

过在 CulLiPON 界面上引入铂层来改善锂的沉积/ 剥离性能. 锂铂合金的形成增加了反应位点, 从而 降低了薄膜电池的过电势. Krauskopf 等<sup>[134]</sup> 通过 向金属锂中加入金属镁使其合金化,有效地防止金 属锂负极在剥离时产生孔洞. 然而, 锂离子在所得 的锂镁合金中扩散动力学较差,限制了锂镁合金负 极的倍率性能.因此,选择成本低廉且具有较好锂 离子扩散动力学的合金对于实际应用非常关键.

#### 弹性/自修复界面及弹性集流体 5.3

氧化物固态电解质具有较好的机械强度,然而 脆性强,特别是在金属锂不均匀沉积时局部压力不 均匀容易发生破裂. Zhou 等[135] 设计了一种聚合 物-陶瓷-聚合物的三层复合电解质结构,利用了聚 合物具有柔性的特性,在电极与陶瓷电解质之间构 建了良好接触的界面,且具有弹性的聚合物能够有 效消除电极在电化学过程中的体积变化所带来的 应力,避免其直接作用于陶瓷电解质上,而坚硬的



(d) After treatment



(a)"电化学过滤"法示意图;(b)"电化学过滤"法对应的电化学曲线;(c)处理前的X射线断层扫描图;(d)和(e)"电化学过 图 12 滤"法处理后的 X 射线断层扫描图[131]

Fig. 12. (a) Schematic of the electrochemical filtering treatment; (b) Current density and voltage of one electrochemical filtering treatment over time; (c) Slice through a reconstructed volume of a symmetric cell after 14 conditioning cycles. No inhomogeneities were observed at the interfaces, (d) (e) Slices through a reconstructed volume of the symmetric cell in (c) after an electrochemical filtering treatment <sup>[131]</sup>.

陶瓷电解质也弥补了聚合物电解质机械强度较低的缺点.利用聚合物中的动态键,可以赋予材料类 似于生物体的自修复功能,近年来自修复材料在储 能器件中受到越来越多的关注<sup>[136]</sup>. Liu 等<sup>[137]</sup> 通过 紫外光引发原位聚合的方法在 LAGP 电解质表面 构造具备自修复功能的聚合物界面层,该聚合物界 面层是以四重氢键为基础的自修复交联结构,能够 在循环过程中自动修复因电极体积膨胀在界面产 生的裂纹,并且有效地阻止 LAGP 与金属锂负极 的副反应,显著提升电池的安全性和循环稳定性 (见图 13).

Zhang 等<sup>[54]</sup> 将锂箔与超弹性聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 基底集成在一起,构建了一种应力自适应 的金属锂-石榴石固态电解质界面,实现了稳定界 面和抑制枝晶生长的效果.由于 PDMS 具有非常 好的弹性,可以将金属锂沉积时大量的压缩应力存 储起来,并在金属锂剥离时释放 (图 14(b)).而普 通金属锂负极具有塑性而无法存储力,导致在沉积 时应力积累,而剥离后在界面处出现孔洞甚至分 离 (图 14(a)).此外,在锂沉积/剥离过程中反复的 应力积累会导致石榴石电解质破裂.因此,设计具 有弹性的界面或集流体是一种有效策略.

### 5.4 三维结构

相对于传统的三明治平面电池结构,设计具有 三维结构的全固态金属锂电池可以有效地解决动 态问题. 三维结构可以通过固态电解质或集流体实 现,预先为后续沉积的金属锂提供空间,避免应力 积累,稳定固态电解质机械结构.即使金属锂发生 不均匀剥离产生孔洞,三维的电解质/电极结构仍 能保证离子/电子的有效传输路径. Li 等<sup>[138]</sup> 通过 中子辐射研究了金属锂在三维金属钛电极中的沉 积行为,发现大多数的金属锂能够沉积在三维金属 钛的孔洞中. 面容量提高意味着金属锂在沉积/剥 离伴随着巨大的体积变化,通常1mAh/cm<sup>2</sup>对应 5 µm 的厚度变化<sup>[31]</sup>,不具有弹性的无机固态电解 质与移动距离高达数十微米的金属锂极易在界面 处破裂或分层造成阻抗的显著增加<sup>[81]</sup>. Xu 等<sup>[139]</sup> 通过使用流延法结合造孔法制备了具有致密-多孔 复合结构的固态电解质陶瓷片,这种结构使得金属



图 13 基于 LAGP 高性能金属锂电池中自愈合界面的设计与构造: Li |LAGP| LMO 电池在不同界面修饰层作用下循环过程中的界面演变行为示意图 (a) 无界面修饰层; (b) 凝胶电解质修饰层; (c) 自愈合界面修饰层<sup>[135]</sup>

Fig. 13. Design and fabrication of the SHE Janus interfaces for high-performance LAGP-based lithium metal batteries. (a)–(c) Schematic illustrations of the interfacial evolution in Li|LAGP|LMO batteries without interface layers and with GPEs and SHEs as Janus interface layers during cycling, respectively<sup>[135]</sup>.



图 14 (a) 原始金属锂电极和石榴石型固态电解质在剥离/沉积过程相互作用示意图; (b) 金属锂-PDMS 复合电极和石榴石型固态电解质在剥离/沉积过程相互作用示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 14. Schematic illustration of the (a) pristine lithium foil with garnet-type electrolyte; (b) stress self-adapted interface by using compressible PDMS/Li metal anode<sup>[54]</sup>.

锂负极能够在高达 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下循环,并且能够匹配高负载的正极材料,如镍钴锰层状氧化物 (32 mg/cm<sup>2</sup>)及硫 (5.3 mg/cm<sup>2</sup>),提高了全固态金属锂电池的实用可能<sup>[140]</sup>.

Chen 等[141] 通过设计新型三维集流体实现了 全固态金属锂电池的稳定循环以及揭示了金属锂 沉积/剥离的新机制. 通过结合两种对金属锂电化 学稳定的混合离子-电子导体 (MIEC) 材料和离子-电子绝缘 (ELI) 材料, 设计了一种由 MIEC 为管道 主体,并由 ELI 密封的三维管状金属锂负极 (图 15(a)). 原位 TEM 观察发现金属锂可以以单晶形态在 MIEC 小管内前进和收缩(图 15(b)和(c)),在十微米的 尺度范围可逆地进行沉积/剥离,在100个循环内 保持优异的结构完整性. 在该过程中金属锂通过相 界扩散实现流动[142],进一步定量计算确认锂扩散 的主要路径是沿着宽度约为2Å的 MIEC|金属锂 界面发生 Coble 蠕变 (图 15(a))<sup>[143-147]</sup>. 不断移动 的金属锂始终与 MIEC 壁保持接触, 从而保持了 锂离子及电子的传输路径,避免了死锂的产生.因 此,这种结构可以解决动态问题,并且由于大部分 的金属锂沉积/剥离都发生在电化学稳定的 MIEC 小管内,能够减少金属锂与固态电解质的直接接触 产生 SEI, 从而实现具有高可逆性的金属锂负极-固态电解质界面.这种新型三维结构的设计策略为 构建高性能的全固态金属锂电池提供了新思路. 根 据这种 Coble 蠕变机制, 可以拓宽电池结构的设计 策略和材料选择. MIEC 材料应该是良好的锂离子 和电子导体且在电化学上对金属锂绝对稳定.此 外,选择具有亲锂性的 MIEC 有利于电池装配阶 段的预锂化,且有助于维持金属锂与 MIEC 壁之 间的接触,使其以零接触角沿 MIEC 壁扩散. MIEC 材料可以包含锂化后的阳极材料,可以包括具有一 定锂原子互溶度的无序固溶体,也可以包括与金属 锂体相不混溶的存在锂扩散相界通道的金属. ELI 材料作为"惰性黏接剂"位于 MIEC 与固态电 解质接触的位置,以保持固态电解质和 MIEC 之 间的接触.如果没有它,金属锂的沉积将从 MIEC 的根部开始,并且可能会导致 MIEC 根部和固态 电解质之间的机械分离.具有较大带隙 (> 4.0 eV) 且对金属锂热力学稳定的材料可以作为 ELI. 离子 导电性相对较差且电子绝缘的材料可以近似为 ELI. 除了管状结构之外, 还可以使用一般的三维 多孔结构,因为界面/表面扩散机制支持金属锂沉 积/剥离绕过内部障碍物或不光滑部分. 多孔结构 的内径存在尺寸效应,当内径超过某临界尺寸后, 沉积/剥离的主要机理将不再是扩散蠕变.估计而 言, 通过 Coble 蠕变进行金属锂沉积/剥离的临界 尺寸约为 200 nm, 对于 Nabarro-Herring 蠕变其 尺寸约为 200-500 nm, 而在 500 nm 以上, 可能 存在明显的位错蠕变,这是一种混合扩散-位移机 制,应力会累积并升高,甚至可能影响固态电池的 机械稳定性. 多孔结构的厚度和孔隙率决定了负极 的最大可用容量. 多孔基质的壁厚不能太薄以确保 机械稳定性以在沉积/剥离过程中可以保持稳定.

### 6 总结与展望

本文就金属锂负极-固态电解质界面存在的问题划分为静态及动态并进行了探讨.静态问题中的 化学不稳定或物理接触差都会导致界面阻抗大及 固态电池性能衰退.界面修饰是一种普适性较强的 解决策略,可通过反应型浸润有效地解决上述问



图 15 (a) 基于 MIEC 三维管状集流体的金属锂负极结构示意图; (b) 金属锂在碳基小管内以单晶形式沉积的 TEM 图; (c) 碳基 小管在沉积金属锂前后的高分辨 TEM 图<sup>[14]</sup>

Fig. 15. (a)Schematic process of creep-enabled Li deposition/stripping in an MIEC tubular matrix, where Coble creep dominates via interfacial diffusion along the MIEC/Li<sub>bcc</sub> incoherent interface; (b) TEM images of the Li metal deposition inside the carbon tubule as a single crystal; (c) high-resolution TEM imaging of a tubule before plating <sup>[141]</sup>.

题<sup>[148]</sup>. 在阻隔金属锂与固态电解质直接接触的前 提下,均匀地传导锂离子,因此还能在一定程度上 解决动态问题<sup>[114]</sup>. 大多数动态问题是金属锂不均 匀沉积/剥离反应造成的. 静态问题导致的界面不 均匀性会衍生出动态问题. 对于枝晶生长问题: 枝 晶可能会穿透聚合物电解质造成电池失效<sup>[81]</sup>,提 高聚合物电解质的模量可以在枝晶尖端产生抑制 生长的应力<sup>[83,84,89]</sup>;在无机固态电解质中,金属锂 沉积在裂纹内部具有动力学优势<sup>[26]</sup>. 机械应力将 积累在裂纹尖端,导致裂纹进一步扩展,甚至电解 质完全破裂<sup>[115]</sup>. 此外,电解质的电子导电性可能会 导致金属锂直接沉积在其内部,引起电池短路<sup>[106]</sup>. 因此,减少无机固态电解质的缺陷及降低电子电导 率能够解决枝晶生长问题;金属锂内部污染物会驱 使枝晶形成,因此对其纯化也是抑制枝晶生长的有 效策略<sup>[131]</sup>.另一个动态问题是孔洞形成:尽管在电 池制备过程可以构建紧密接触的界面,一旦界面处 的剥离速度大于补充速度,孔洞就会形成,减小后 续沉积时的有效接触面积,造成局部电流密度提 升、枝晶生长等一系列问题<sup>[117]</sup>.因此,CCS应该在 后续研究中受到更多的关注.施加外部压力能够有 效地提高 CCS<sup>[117]</sup>.然而,这种做法在实际应用中 受限.弹性界面/集流体、三维结构设计是解决动 态问题的有效策略<sup>[138,140]</sup>.

近年来,固态电解质的离子电导率可以达到甚 至超过液态电解质<sup>[149]</sup>,固态电池的ASR也通过不

界面 问题	解决策略	优点	不足	参考文献
静态问题	加热	易实现、对聚合物电解质效果显著	对疏锂的无机固态电解质无效、 无法解决化学稳定性差问题	[61,62]
	加压	易实现、效果显著	仅在装配前加压不能解决动态 问题、电池运行加压实用性低、 无法解决化学稳定性差问题	[57—60]
	掺杂	对无机固态电解质有效、能一定 程度解决化学稳定性差问题	易降低离子电导率	[63—65]
	电解质纯化	有望促使金属锂均匀沉积	无法避免杂质再次形成	[66, 68-70]
	NH4F预处理	避免污染物再次形成、 有望抑制锂枝晶	需防范HF污染	[67]
	界面修饰	能同时解决两种静态问题	薄膜制备工艺成本高、 生产效率较低	$[28,\!55,\!62,\!71-\!74]$
	锂合金负极	能同时解决两种静态问题、 对动态问题也有帮助	降低负极比能量密度	[75—77,132—134]
动态问题	聚合物电解质改性	综合提高固态电解质的 离子电导率、机械强度等	影响因素较多且效果相对有限	[86,124—127]
	引入反应界面层	结合界面层与锂合金负极的优点	薄膜制备工艺成本高、生产效率低	$[28,55,62,71,72,\ 114,128,129]$
	晶粒表面包覆	降低固态电解质电子电 导率抑制枝晶生长	热处理时需要避免元素扩散	[130]
	金属锂负极纯化	有效避免金属锂的不均匀沉积及剥离	亟需开发大规模、低成本的生产方法	[131]
	聚合物复合界面	有效解决静态问题及消除 体积变化所带来的应力	引入额外的界面阻碍电荷转移、制备超薄的聚合物界面层难度大 [135,1	
	弹性集流体	可逆地储存及释放应力	降低金属负极的电子电导率	[54]
	三维结构	为金属锂沉积预留体积	大规模制备具挑战	[138—141]

表 1 不同界面问题解决策略的优劣比较

Table 1. Comparison of advantages and disadvantages of different interfacial strategies.

断优化达到与基于液态电解质的电池相近水平<sup>[62]</sup>, 然而在满足实际使用的前提下,固态电池的性能还 相对逊色,逐渐凸显出了动态问题对于实现高性能 固态电池的重要性.三维结构是解决动态问题的有 效策略,然而结合电化学稳定性问题还延伸出了如 下问题值得关注:一般认为Ⅲ型界面对金属锂稳 定.然而,该界面在移动的金属锂作用下可能发生 剥落,导致副反应发生造成容量损失.且电阻性的 Ⅲ型界面层可能会使金属锂完全失去电子传导通 路,形成"死锂"<sup>[141]</sup>.最近的研究工作揭示了金属锂 沉积的新机理,并系统地给出了基于蠕变机制的固 态金属锂电池设计规则<sup>[141]</sup>.用于液态电解质的三 维多孔集流体可以按照前述设计规则改造,应用于 基于蠕变机制的固态金属锂电池.而如何实现大规 模高效的基于蠕变机制的三维结构制备仍具挑战.

实现高性能的全固态金属锂电池必须要在解 决静态问题的基础上解决动态问题,表1总结了金 属锂负极与固态电解质界面问题解决策略的优点 与不足.界面工程可以在不改变金属锂负极及固态 电解质性质的前提下显著提高固态电池的性能,是 重要的研究方向.然而,单一的解决策略很难完全 解决界面问题或是存在实际应用方面的困难.因此,未来的研究应当从固态电解质(材料的选择及成型工艺等)、金属锂电极、电极-电解质界面及电池结构等多方面综合考虑.

#### 参考文献

- Wang S, Zhou G, Yu X Q, Li H 2017 Energ. Stor. Sci. Technol. 6 810 (in Chinese) [王朔, 周格, 禹习谦, 李泓 2017 储能科学与技术 6 810]
- [2] Liao P, Yao Z, Liu Q H, Wang B G 2020 Energ. Stor. Sci. Technol. 9 670 (in Chinese) [缪平, 姚桢, 刘庆华, 王保国 2020 储能科学与技术 9 670]
- [3] Wang Q Y, Wang S, Zhang J N, Zheng J Y, Yu X Q, Li H
   2017 Energ. Stor. Sci. Technol. 6 1008 (in Chinese) [王其钰,
   王朔, 张杰男, 郑杰允, 禹习谦, 李泓 2017 储能科学与技术 6 1008]
- [4] Wang Q Y, Wang S, Zhou G, Zhang J N, Zheng J Y, Yu X Q, Li H 2018 *Acta Phys. Sin.* 67 128501 (in Chinese) [王其 钰, 王朔, 周格, 张杰男, 郑杰允, 禹习谦, 李泓 2018 物理学报 67 128501]
- [5] Xiao R J, Li H, Chen L Q 2018 Acta Phys. Sin. 67 128801 (in Chinese) [肖睿娟, 李泓, 陈立泉 2018 物理学报 67 128801]
- [6] Fan Y P, Yan L Q, Jian D C, Lv T L, Yu M, Wang Z Y, Zhang Q S, Xie J Y 2019 Energ. Stor. Sci. Technol. 8 1040 (in Chinese) [樊亚平, 晏莉琴, 简德超, 吕桃林, 俞梦, 王振宇, 张全生, 解晶莹 2019 储能科学与技术 8 1040]
- [7] Chen X X, Liu K, Wang B G 2020 Energ. Stor. Sci. Technol. 9 583 (in Chinese) [陈晓霞, 刘凯, 王保国 2020 储能

科学与技术 9 583]

- [8] Li M, Lu J, Chen Z, Amine K 2018 Adv. Mater. 30 1800561
- [9] Gao J, Ren W F, Chen J 2017 Energ. Stor. Sci. Technol. 6 557 (in Chinese) [高静, 任文锋, 陈剑 2017 储能科学与技术 6 557]
- [10] Shi K, An D C, He Y B, Li B H, Kang F Y 2017 Energ. Stor. Sci. Technol. 6 479 (in Chinese) [石凯, 安德成, 贺艳兵, 李宝华, 康飞宇 2017 储能科学与技术 6 479]
- [11] Zhang T, Zhang X P, Wen Z Y 2016 Energ. Stor. Sci. Technol. 5 702 (in Chinese) [张涛, 张晓平, 温兆银 2016 储能 科学与技术 5 702]
- [12] Wu J Y, Liu P, Hu Y S, Li H 2016 Energ. Stor. Sci. Technol. 5 443 (in Chinese) [吴娇杨, 刘品, 胡勇胜, 李泓 2016 储能科学与技术 5 443]
- [13] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, Zhang Q 2017 Chem. Rev. 117 10403
- [14] Luo F, Chu G, Huang J, Song Y, Li H 2014 Energ. Stor. Sci. Technol. 3 146 (in Chinese) [罗飞, 褚赓, 黄杰, 孙洋, 李 泓 2014 储能科学与技术 3 146]
- [15] Li Y, Ding F, Sang L, Zhong H, Liu X J 2016 Energ. Stor. Sci. Technol. 5 615 (in Chinese) [李杨, 丁飞, 桑林, 钟海, 刘 兴江 2016 储能科学与技术 5 615]
- [16] Sun Y Z, Huang J Q, Zhang X Q, Zhang Q 2017 Energ. Stor. Sci. Technol. 6 464 (in Chinese) [孙滢智, 黄佳琦, 张学强, 张强 2017 储能科学与技术 6 464]
- [17] Wu J H, Yao X Y 2020 Stor. Sci. Technol. 9 501 (in Chinese) [吴敬华, 姚霞银 2020 储能科学与技术 9 501]
- [18] Yang J F, Li L Y, Wu Z Y, Wang K X 2019 Energ. Stor. Sci. Technol. 8 829 (in Chinese) [杨建锋, 李林艳, 吴振岳, 王 开学 2019 储能科学与技术 8 829]
- [19] Zhang Y L, Xia H L, Lin J, Chen S J, Xu X X 2018 Energ. Stor. Sci. Technol. 7 994 (in Chinese) [张永龙, 夏会玲, 林久, 陈少杰, 许晓雄 2018 储能科学与技术 7 994]
- [20] Xu X, Li H 2018 Energ. Stor. Sci. Technol. 7 1 (in Chinese) [许晓雄, 李泓 2018 储能科学与技术 7 1]
- [21] Wu Y M, Wu X M, Zhu L, Xu D H, Tian W S, Tang W P
   2016 Energ. Stor. Sci. Technol. 5 678 (in Chinese) [吴勇民,
   吴晓萌,朱蕾,徐碇皓,田文生,汤卫平 2016 储能科学与技术
   5 678]
- [22] Xia Q, Sun S, Xu J, Zan F, Yue J L, Xia H 2018 Energ. Stor. Sci. Technol. 7 565 (in Chinese) [夏求应, 孙硕, 徐璟, 咎峰, 岳继礼, 夏晖 2018 储能科学与技术 7 565]
- [23] Zhao Q, Stalin S, Zhao C Z, Archer L A 2020 Nat. Rev. Mater. 5 229
- [24] Li H 2018 Energ. Stor. Sci. Technol. 7 188 (in Chinese) [李 泓 2018 储能科学与技术 7 188]
- Schlenker R, Stepien D, Koch P, Hupfer T, Indris S, Roling B, Miss V, Fuchs A, Wilhelmi M, Ehrenberg H 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 20012
- [26] 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
- [27] Hartmann P, Leichtweiss T, Busche M R, Schneider M, Reich M, Sann J, Adelhelm P, Janek J 2013 J. Phys. Chem. C 117 21064
- [28] Wang C, Gong Y, Liu B, Fu K, Yao Y, Hitz E, Li Y, Dai J, Xu S, Luo W 2017 *Nano Lett.* **17** 565
- [29] Lee Y G, Fujiki S, Jung C, Suzuki N, Yashiro N, Omoda R, Ko D S, Shiratsuchi T, Sugimoto T, Ryu S 2020 Nat. Energy 5 299
- [30] Hatzell K B, Chen X C, Cobb C L, Dasgupta N P, Dixit M B, Marbella L E, McDowell M T, Mukherjee P P, Verma A, Viswanathan V 2020 ACS Energy Lett. 5 922

- [31] Albertus P, Babinec S, Litzelman S, Newman A 2018 Nat. Energy 3 16
- [32] Xu L, Tang S, Cheng Y, Wang K, Liang J, Liu C, Cao Y C, Wei F, Mai L 2018 *Joule* 2 1991
- [33] Zhang Q, Yao X Y, Zhang H Z, Zhang L Q, Xu X X 2016 *Energ. Stor. Sci. Technol.* 5 659 (in Chinese) [张强, 姚霞银, 张洪周, 张联齐, 许晓雄 2016 储能科学与技术 5 659]
- [34] Xiao Y, Wang Y, Bo S H, Kim J C, Miara L J, Ceder G 2010 Nat. Rev. Mater. 5 105
- [35] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 Nat. Mater. 18 1278
- [36] Lewis J A, Tippens J, Cortes F J Q, McDowell M T 2019 Trends in Chem. 1 845
- [37] Wang P, Qu W, Song W L, Chen H, Chen R, Fang D 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1900950
- [38] Liu H, Cheng X B, Huang J Q, Yuan H, Lu Y, Yan C, Zhu G L, Xu R, Zhao C Z, Hou L P 2020 ACS Energy Lett. 5 833
- [39] Huang X, Wu L B, Huang Z, Lin J, Xu X X 2020 Energ. Stor. Sci. Technol. 9 479 (in Chinese) [黄晓, 吴林斌, 黄祯, 林久, 许晓雄 2020 储能科学与技术 9 479]
- [40] Sun X W, Wang L L, Jiang F, Ma J, Zhou X H, Cui G L 2019 Energ. Stor. Sci. Technol. 8 1024 (in Chinese) [孙兴伟, 王龙龙, 姜丰, 马君, 周新红, 崔光磊 2019 储能科学与技术 8 1024]
- [41] Wang C, Zhang H, Li J, Chai J, Dong S, Cui G 2018 J. Power Sources 397 157
- [42] Wenzel S, Leichtweiss T, Krüger D, Sann J, Janek J 2015 Solid State Ionics 278 98
- [43] Alpen U 1979 J. Solid State Chem. 29 379
- [44] Chung H, Kang B 2017 Chem. Mater. 29 8611
- [45] Wenzel S, Weber D A, Leichtweiss T, Busche M R, Sann J, Janek J 2016 Solid State Ionics 286 24
- [46] Wenzel S, Randau S, Leichtweiß T, Weber D A, Sann J, Zeier W G, Janek J 2016 Chem. Mater. 28 2400
- [47] Ma C, Cheng Y, Yin K, Luo J, Sharafi A, Sakamoto J, Li J, More K L, Dudney N J, Chi M 2016 Nano Lett. 16 7030
- [48] Rettenwander D, Wagner R, Reyer A, Bonta M, Cheng L, Doeff M M, Limbeck A, Wilkening M, Amthauer G 2018 J. Phys. Chem. C 122 3780
- [49] Kato A, Kowada H, Deguchi M, Hotehama C, Hayashi A, Tatsumisago M 2018 Solid State Ionics 322 1
- [50] Wood K N, Steirer K X, Hafner S E, et al. 2018 Nat. Commun. 9 1
- [51] Wenzel S, Sedlmaier S J, Dietrich C, Zeier W G, Janek J 2018 Solid State Ionics 318 102
- [52] Schwöbel A, Hausbrand R, Jaegermann W 2015 Solid State Ionics 273 51
- [53] Wolfenstine J, Rangasamy E, Allen J L, Sakamoto J 2012 J. Power Sources 208 193
- [54] Zhang X, Xiang Q, Tang S, Wang A, Liu X, Luo J 2020 Nano Lett. 20 2871
- [55] Fu K K, Gong Y, Liu B, Zhu Y, Xu S, Yao Y, Luo W, Wang C, Lacey S D, Dai J 2017 Sci. Adv. 3 e1601659
- [56] Eustathopoulos N, Voytovych R 2016 J. Mater. Sci. 51 425
- [57] Rangasamy E, Sahu G, Keum J K, Rondinone A J, Dudney N J, Liang C 2014 J. Mater. Chem. A 2 4111
- [58] Liu Z, Fu W, Payzant E A, Yu X, Wu Z, Dudney N J, Kiggans J, Hong K, Rondinone A J, Liang C 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 975
- [59] Ishiguro K, Nakata Y, Matsui M, Uechi I, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N 2013 J. Electrochem. Soc. 160 A1690

- [60] Ishiguro K, Nemori H, Sunahiro S, Nakata Y, Sudo R, Matsui M, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N 2014 J. Electrochem. Soc. 161 A668
- [61] Wan Z, Lei D, Yang W, Liu C, Shi K, Hao X, Shen L, Lv W, Li B, Yang Q H 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1805301
- [62] Han X, Gong Y, Fu K K, He X, Hitz G T, Dai J, Pearse A, Liu B, Wang H, Rubloff G 2017 Nat. Mater. 16 572
- [63] El Shinawi H, Janek J 2013 J. Power Sources 225 13
- [64] Thangadurai V, Weppner W 2005 Adv. Funct. Mater. 15 107
- [65] Buschmann H, Berendts S, Mogwitz B, Janek J 2012 J. Power Sources 206 236
- [66] Cheng L, Crumlin E J, Chen W, Qiao R, Hou H, Lux S F, Zorba V, Russo R, Kostecki R, Liu Z 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. 16 18294
- [67] Duan H, Chen W P, Fan M, Wang W P, Yu L, Tan S J, Chen X, Zhang Q, Xin S, Wan L J 2020 Angew. Chem. 59 1491
- [68] Cheng L, Liu M, Mehta A, Xin H, Lin F, Persson K, Chen G, Crumlin E J, Doeff M 2018 ACS Appl. Energy Materials 1 7244
- [69] Huo H, Chen Y, Zhao N, Lin X, Luo J, Yang X, Liu Y, Guo X, Sun X 2019 Nano Energy 61 119
- [70] Tian H K, Xu B, Qi Y 2018 J. Power Sources **392** 79
- [71] Luo W, Gong Y, Zhu Y, Li Y, Yao Y, Zhang Y, Fu K, Pastel G, Lin C F, Mo Y 2017 Adv. Mater. 29 1606042
- [72] Luo W, Gong Y, Zhu Y, Fu K K, Dai J, Lacey S D, Wang C, Liu B, Han X, Mo Y 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 12258
- [73] Hasegawa S, Imanishi N, Zhang T, Xie J, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O 2009 J. Power Sources 189 371
- [74] Yu Q, Han D, Lu Q, He Y B, Li S, Liu Q, Han C, Kang F, Li B 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 9911
- [75] Sakuma M, Suzuki K, Hirayama M, Kanno R 2016 Solid State Ionics 285 101
- [76] Ogawa M, Kanda R, Yoshida K, Uemura T, Harada K 2012 J. Power Sources 205 487
- [77] Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M 2012 Electrochem. 80 734
- [78] Lin D, Liu Y, Cui Y 2017 Nat. Nanotechnol. 12 194
- [79] Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N 2016 Electrochem. 84 210
- [80] Zhang J J, Dong T T, Yang J F, Zhang M, Cui G L 2018
   *Energ. Stor. Sci. Technol.* 7 861 (in Chinese) [张建军, 董甜 甜, 杨金凤, 张敏, 崔光磊 2018 储能科学与技术 7 861]
- [81] Dollé M, Sannier L, Beaudoin B, Trentin M, Tarascon J M 2002 Electrochem. and Solid State Lett. 5 A286
- [82] Maslyn J A, Loo W S, McEntush K D, Oh H J, Harry K J, Parkinson D Y, Balsara N P 2018 J. Phys. Chem. C 122 26797
- [83] Monroe C, Newman J 2004 J. Electrochem. Soc. 151 A880
- [84] Monroe C, Newman J 2005 J. Electrochem. Soc. 152 A396
- [85] Samsonov G V 2012 Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements (Berlin: Springer Science & Business Media) p394
- [86] Schauser N S, Harry K J, Parkinson D Y, Watanabe H, Balsara N P 2014 J. Electrochem. Soc. 162 A398
- [87] Stone G, Mullin S, Teran A, Hallinan D, Minor A, Hexemer A, Balsara N 2012 J. Electrochem. Soc. 159 A222
- [88] Harry K J, Hallinan D T, Parkinson D Y, MacDowell A A, Balsara N P 2014 Nat. Mater. 13 69
- [89] Harry K J, Higa K, Srinivasan V, Balsara N P 2016 J. Electrochem. Soc. 163 A2216
- [90] Golozar M, Hovington P, Paolella A, Bessette S P, Lagacé

M, Bouchard P, Demers H, Gauvin R, Zaghib K 2018 Nano Lett. 18 7583

- [91] Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N, Lascaud S 1999 J. Power Sources 81 925
- [92] Kerman K, Luntz A, Viswanathan V, Chiang Y M, Chen Z 2017 J. Electrochem. Soc. 164 A1731
- [93] Janek J, Zeier W G 2016 Nature Energy 1 1
- [94] Zhou H, Wei F, Wu Y Q 2020 Energ. Stor. Sci. Technol. 9 1001 (in Chinese) [周洪, 魏凤, 吴永庆 2020 储能科学与技术 9 1001]
- [95] Garcia Mendez R, Mizuno F, Zhang R, Arthur T S, Sakamoto J 2017 Electrochim. Acta 237 144
- [96] Han F, Yue J, Zhu X, Wang C 2018 Adv. Energy Mater. 8 1703644
- [97] Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M, Kanetsuku T, Tsuda T, Kuwabata S 2013 Phys. Chem. Chem. Phys. 15 18600
- [98] Aguesse F, Manalastas W, Buannic L, Lopez del Amo J M, Singh G, Llordés A, Kilner J 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 3808
- [99] Cheng L, Chen W, Kunz M, Persson K, Tamura N, Chen G, Doeff M 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 2073
- [100] Ren Y, Shen Y, Lin Y, Nan C W 2015 Electrochem. Commun. 57 27
- [101] Cheng E J, Sharafi A, Sakamoto J 2017 Electrochim. Acta 223 85
- [102] Sharafi A, Meyer H M, Nanda J, Wolfenstine J, Sakamoto J 2016 J. Power Sources 302 135
- [103] Swamy T, Park R, Sheldon B W, Rettenwander D, Porz L, Berendts S, Uecker R, Carter W C, Chiang Y M 2018 J. Electrochem. Soc. 165 A3648
- [104] Qian J, Henderson W A, Xu W, Bhattacharya P, Engelhard M, Borodin O, Zhang J G 2015 Nat. Commun. 6 1
- [105] Choudhury S, Archer L A 2016 Adv. Electron. Mater. 2 1500246
- [106] Han F, Westover A S, Yue J, Fan X, Wang F, Chi M, Leonard D N, Dudney N J, Wang H, Wang C 2019 Nat. Energy 4 187
- [107] Ahmad Z, Viswanathan V 2017 Phys. Rev. Lett. 119 056003
- [108] Raj R, Wolfenstine J 2017 J. Power Sources 343 119
- [109] Manalastas W, Rikarte J, Chater R J, Brugge R, Aguadero A, Buannic L, Llordés A, Aguesse F, Kilner J 2019 J. Power Sources 412 287
- [110] Wang C, Gong Y, Dai J, Zhang L, Xie H, Pastel G, Liu B, Wachsman E, Wang H, Hu L 2017 J. Am. Chem. Soc. 139 14257
- [111] Seitzman N, Guthrey H, Sulas D B, Platt H A, Al Jassim M, Pylypenko S 2018 J. Electrochem. Soc. 165 A3732
- [112] Marbella L E, Zekoll S, Kasemchainan J, Emge S P, Bruce P G, Grey C P 2019 Chem. Mater. 31 2762
- [113] Schmidt R D, Sakamoto J 2016 J. Power Sources 324 126
- [114] Kim S, Jung C, Kim H, Thomas Alyea K E, Yoon G, Kim B, Badding M E, Song Z, Chang J, Kim J, Im D, Kang K 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903993
- [115] 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
- [116] Koshikawa H, Matsuda S, Kamiya K, Miyayama M, Kubo Y, Uosaki K, Hashimoto K, Nakanishi S 2018 J. Power Sources 376 147
- [117] Kasemchainan J, Zekoll S, Spencer Jolly D, Ning Z, Hartley G O, Marrow J, Bruce P G 2019 Nat. Mater. 18 1105
- [118] Yu S, Schmidt R D, Garcia Mendez R, Herbert E, Dudney N J, Wolfenstine J B, Sakamoto J, Siegel D J 2016 Chem.

Mater. 28 197

- [119] Iriyama Y, Kako T, Yada C, Abe T, Ogumi Z 2005 Solid State Ionics 176 2371
- [120] Sharafi A, Kazyak E, Davis A L, Yu S, Thompson T, Siegel D J, Dasgupta N P, Sakamoto J 2017 Chem. Mater. 29 7961
- [121] Chen Y T, Jena A, Pang W K, Peterson V K, Sheu H S, Chang H, Liu R S 2017 J. Phys. Chem. C 121 15565
- [122] Han F, Zhu Y, He X, Mo Y, Wang C 2016 Adv. Energy Mater. 6 1501590
- [123] Doyle M, Fuller T F, Newman J 1994 Electrochim. Acta 39 2073
- [124] Liu S, Imanishi N, Zhang T, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Yang J 2010 J. Power Sources 195 6847
- [125] Liu S, Imanishi N, Zhang T, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Yang J 2010 J. Electrochem. Soc. 157 A1092
- [126] Zhang X, Wang S, Xue C, Xin C, Lin Y, Shen Y, Li L, Nan C W 2019 Adv. Mater. **31** e1806082
- [127] Frenck L, Maslyn J A, Loo W S, Parkinson D Y, Balsara N P 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 47878
- [128] Fu J, Yu P, Zhang N, Ren G, Zheng S, Huang W, Long X, Li H, Liu X 2019 Energy & Environ. Sci. 12 1404
- [129] Shao Y, Wang H, Gong Z, Wang D, Zheng B, Zhu J, Lu Y, Hu Y S, Guo X, Li H 2018 ACS Energy Lett. 3 1212
- [130] Song Y, Yang L, Zhao W, Wang Z, Zhao Y, Wang Z, Zhao Q, Liu H, Pan F 2019 Adv. Energy Mater. 9 1900671
- [131] Maslyn J A, Frenck L, Loo W S, Parkinson D Y, Balsara N P 2019 ACS Appl. Energy Mater. 2 8197
- [132] Hiratani M, Miyauchi K, Kudo T 1988 Solid State Ionics 28 1406
- [133] Okita K, Ikeda K i, Sano H, Iriyama Y, Sakaebe H 2011 J. Power Sources 196 2135
- [134] Krauskopf T, Mogwitz B, Rosenbach C, Zeier W G, Janek J

2019 Adv. Energy Mater. 9 1902568

- [135] Zhou W, Wang S, Li Y, Xin S, Manthiram A, Goodenough J B 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 9385
- [136] Mai W, Yu Q, Han C, Kang F, Li B 2020 Adv. Funct. Mater. 190991 2
- [137] Liu Q, Zhou D, Shanmukaraj D, Li P, Kang F, Li B, Armand M, Wang G 2020 ACS Energy Lett. 5 1456
- [138] Li Q, Yi T, Wang X, Pan H, Quan B, Liang T, Guo X, Yu X, Wang H, Huang X 2019 Nano Energy 63 103895
- [139] Xu S, McOwen D W, Wang C, Zhang L, Luo W, Chen C, Li Y, Gong Y, Dai J, Kuang Y 2018 Nano Lett. 18 3926
- [140] Liu B, Zhang L, Xu S, McOwen D W, Gong Y, Yang C, Pastel G R, Xie H, Fu K, Dai J 2018 Energy Stor. Mater. 14 376
- [141] Chen Y, Wang Z, Li X, Yao X, Wang C, Li Y, Xue W, Yu D, Kim S Y, Yang F 2020 *Nature* 578 251
- [142] Herring C 1950 J. Appl. Phys. 21 437
- [143] Frost H J, Ashby M F 1982 Deformation Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics (Oxford: Pergamon press) p11
- [144] Sun J, He L, Lo Y C, Xu T, Bi H, Sun L, Zhang Z, Mao S X, Li J 2014 Nat. Mater. 13 1007
- [145] Tu K N 2007 Solder Joint Technology (Vol. 117) (Berlin: Springer) pp153–181
- [146] Tian L, Li J, Sun J, Ma E, Shan Z W 2013 Sci. Rep. 3 2113
- [147] Mali M, Roos J, Sonderegger M, Brinkmann D, Heitjans P 1988 J. of Phys. F: Metal Phys. 18 403
- [148] He Y, Lu C, Liu S, Zheng W, Luo J 2019 Adv. Energy Mater. 9 1901810
- [149] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K 2011 Nat. Mater. 10 682

### SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

### Anode interface in all-solid-state lithium-metal batteries: Challenges and strategies<sup>\*</sup>

Yu Qi-Peng $^{(1)2)3)}$  Liu Qi $^{(1)2)}$  Wang Zi-Qiang $^{3)}$  Li Bao-Hua $^{(1)\dagger}$ 

 (Shenzhen Key Laboratory on Power Battery Safety Research, Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

3) (Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology,

Cambridge, Massachusetts 02139, United States)

(Received 29 July 2020; revised manuscript received 4 September 2020)

#### Abstract

The developing of all-solid-state lithium-metal batteries promises to improve safety and energy density. The challenges in the anode/electrolyte interface are crucial and divided into static and dynamic issues in this review. The static issues are mainly shown as the huge resistances appearing in the assembled batteries, while the dynamic issues are reflected in the rapid deterioration of cycling performance. The static issues are mainly due to the poor chemical stability and interfacial contact, while dendrite growth and void formation are contained in the dynamic issues. Solving dynamic issues on the basis of static issues can conduce to the construction of stable all-solid-state lithium-metal batteries.

Keywords: solid electrolytes, lithium-metal anodes, solid-state batteries, electrode/electrolyte interfacePACS: 88.80.ff, 66.30.H-, 82.35.Rs, 68.35.-pDOI: 10.7498/aps.69.20201218

<sup>\*</sup> Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 51872157), the Department of Science and Technology of Guangdong Province, China (Grant No. 2017BT01N111), Bureau of Industrial and Information Technology of Shenzhen, China (Grant No. 20170428145209110) and the Science and Technology Innovation Committee of Shenzhen, China (Grants Nos. JCYJ20170817161753629, JCYJ20170412170911187).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: libh@mail.sz.tsinghua.edu.cn





Institute of Physics, CAS

### 石榴石型固态电解质表界面问题及优化的研究进展

张念 任国玺 章辉 周櫈 刘啸嵩

Research progress of interface problems and optimization of garnet-type solid electrolyte Zhang Nian Ren Guo-Xi Zhang Hui Zhou Deng Liu Xiao-Song 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 69, 228806 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201533 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.69.20201533 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展 Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells 物理学报. 2019, 68(15): 158803 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468

### 专题: 固态电池中的物理问题

## 石榴石型固态电解质表界面问题 及优化的研究进展\*

张念1) 任国玺1) 章辉1) 周櫈1) 刘啸嵩1)2)3)†

1) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所,功能材料国家重点实验室,上海 200050)

2) (天目湖先进储能技术研究院, 溧阳 213300)

3) (上海科技大学物质学院,上海 201210)

(2020年9月15日收到; 2020年10月10日收到修改稿)

随着对能源存储设备输出和安全性能等方面需求的不断提升,全固态电池展示了替代传统液态锂离子 电池占据新能源市场的潜力.石榴石型 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 固体电解质具有高离子导率且对于锂金属稳定,是最受 人瞩目的固体电解质材料之一.但是,固-固界面不良接触导致的巨大界面电阻以及由于锂的不均匀沉积和分 解导致的锂枝晶生长等问题严重阻碍了全固态电池的发展.本综述针对石榴石型全固态电池突出的界面问 题,详细论述了 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>表面碳酸锂问题的研究现状;讨论了锂金属负极和固态电解质的界面浸润性以 及锂枝晶生长问题,给出了构建理想界面的关键因素;阐述了优化正极与石榴石型固体电解质界面的具体方 法以及改善界面润湿性的思路.本文还展望了未来石榴石型全固态锂离子电池可能的发展方向,为全固态锂 离子电池的发展和应用提供了借鉴.

关键词: 锂镧锆氧, 全固态电池, 界面修饰, 表征技术 **PACS**: 88.80.ff, 84.60.Ve

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201533

### 1 引 言

近年来,可充放锂离子电池的快速发展为包括 手机、笔记本电脑等消费电子产品带来了革命性的 进步,并且使插电式混合和全电新能源汽车成为可 能.作为最重要的储能装置,锂离子电池在发展国 民经济、减少碳排放、降低对石油等化石能源的依 赖、解决环境污染等方面意义重大.面对应用领域, 特别是新能源汽车市场进一步拓宽的强劲需求,锂 离子电池技术还需要在性能方面得到进一步提升.

要进一步提高动力电池的能量密度和稳定性, 常见的高镍三元正极+硅碳负极锂离子电池很难 有所突破<sup>[1,2]</sup>,其能量密度难以超越 350 Wh/kg, 且采用易燃的液态有机电解质,高集成下安全性存 在巨大隐患.目前,有至少 4 种可以替换硅碳负极 的新材料受到了广泛的关注,分别是热解多孔碳、 合金负极、转换型负极以及锂金属负极<sup>[3-7]</sup>,其中,锂 金属负极拥有超高的理论能量密度 (3860 mAh/g)、 低密度和最低的化学势 (0 V vs Li<sup>+</sup>/Li)等优点, 成为最佳的候选材料.然而,用有机液态电解质组 成的锂金属电池存在巨大安全隐患,电极表面存在 微米尺度下的锂电镀不均匀,诱发锂枝晶的生长, 刺穿聚合物隔膜或者严重损坏电极导致电池短路 甚至起火爆炸<sup>[8,9]</sup>, "死"锂的形成也会导致容量不 可逆地衰减并破环循环稳定性<sup>[10-12]</sup>.针对上诉问

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11905283, U1632269, 11227902) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2019YFA0405600) 资助的 课题.

† 通信作者. E-mail: xliu3@mail.sim.ac.cn

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

题,全固态锂离子电池 (ASSLIBs) 成为近几年研究的热点,无机固态电解质不可燃、无腐蚀、不挥发、不漏液,具有极高的安全性<sup>[13]</sup>,搭载全固态锂电池的新能源汽车自燃概率会大大降低.同时,极其致密的固态电解质极大地抑制了锂枝晶现象,且对于金属锂稳定<sup>[14]</sup>,使得锂金属电池的研发成为了可能.然而,固态电解质低的锂离子传导能力和巨大的界面电阻严重抑制了全固态电池的发展.

目前,全固态电池中研究较多的无机固态电解 质主要包括 LISICON 型<sup>[15,16]</sup>, NASICON 型<sup>[17]</sup>, Garnet 型, Perovskite 型<sup>[18]</sup>, Thio-LISICON 型<sup>[19]</sup>, Argyrodite 型<sup>[20]</sup> 等晶态和 LiPON<sup>[21]</sup> 以及 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 基硫 化物<sup>[22]</sup>等非晶态电解质.其中,立方相 Garnet 型 锂镧锆氧 (Li7La3Zr2O12, 以下简称 LLZO) 因在室 温下具有高达2×10-4S/cm的离子导率,掺杂后 可以达到 10-3 S/cm, 克服了传统固态电解质离子 导率差的缺点,并且对于金属锂稳定,受到了最广 泛的关注和研究<sup>[23-25]</sup>. 目前, 可以通过在正极/LLZO 界面添加少量的液态或者聚合物电解质得到稳定 循环的混合固态电池或准全固态电池[26,27]. 然而, 为了真正实现全固态电池的目标,决定性的挑战依 然存在于固态电解质与两极接触的界面上,主要为 以下三个方面:1) LLZO 材料本身十分坚硬, 暴露 空气后在表面会形成碳酸锂,导致其界面处与两极 材料多为点接触且浸润性差, Li+在界面处输运能 力弱,产生了巨大的界面电阻[5,28];2)界面处电流 密度的不均匀分布,促使锂分解和沉积的不均,枝 晶依然会沿着晶界进行生长,刺穿固态电解质,使 电池发生短路<sup>[29]</sup>; 3) LLZO 对于金属锂和常规正

极材料并没有计算中稳定,两者若直接接触依然会 在高温或者电化学条件下发生副反应,副产物在界 面的积累会破坏电池的循环性能<sup>[27,30]</sup>.因此,深入 研究界面反应和优化机理,对进一步提升全固态电 池性能至关重要.

本综述将结合上述的固态电解质中存在的三 个问题,系统地总结锂镧锆氧固态电解质表界面问 题及优化的最新研究进展,并穿插介绍最新的表界 面表征技术在固态电池研究中的应用.

2 LLZO 固态电解质空气稳定性及 表面碳酸锂问题

起初,研究人员认为 LLZO 固态电解质在空 气中是稳定的,然而 Cheng 等<sup>[31]</sup>发现 LLZO 在空 气中存放两个月后其界面阻抗显著提升.结合扫描 电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能 谱 (XPS) 和 X 射线吸收谱 (XAS) 等多种表征手 段的研究表明, LLZO 暴漏空气后会在表面以及晶 界处生成一层污染的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 层, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 本身离子 导率差 (约 10<sup>-8</sup> S/cm) 且对于金属锂的浸润性差, 是导致界面阻抗提升的根本原因. 密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 计算显示, Li 金属对于 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和 LLZO 界面的黏附功函数分 别为 0.1 和 0.67 J/m<sup>2</sup>, 对应的接触角为 142°和 62°, 并且当 LLZO 表面沉积了 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 层后, 通过 简单的干式抛光或者湿式抛光都不能显著改善界 面的浸润性,如图1所示<sup>[32]</sup>.随着研究的进展,碳 酸锂的存在也越来越受到人们的重视[33].研究表 明,即使是纳米尺度的碳酸锂,也会导致界面阻抗 数量级的提升, Xia 等<sup>[34]</sup> 报道称 Al 掺杂的 LLZO



图 1 (a) 熔融的金属锂在各种界面上的浸润角; (b) 计算得到的 Li-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Li-LLZO 界面的附着功 (W<sub>ad</sub>)、接触角 (θ) 以及 原子结构<sup>[32]</sup>

Fig. 1. (a) The contact angle of molten metallic Li on different surfaces; (b) calculated work of adhesion ( $W_{ad}$ ), contact angle ( $\theta$ ), and atomic structure for the Li–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Li–LLZO interfaces<sup>[32]</sup>.

固态电解质暴露空气 3 个月后,离子导率从 1.81 × 10<sup>-4</sup> 显著降低到 2.39 × 10<sup>-5</sup> S/cm. 后续研究发现, 碳酸锂污染是难以避免的, LLZO 表面的质子化交换有可能在烧结降温的过程中就已经发生了<sup>[35]</sup>. 想要有效抑制消除碳酸锂的影响, 就需要从根本上 理解 LLZO 表面碳酸锂的形成机制.

对于碳酸锂的形成,有研究认为其会直接与空 气中的 CO<sub>2</sub> 发生反应<sup>[36]</sup>,即 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>+xCO<sub>2</sub>→ Li<sub>7-2x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12-x</sub>+xLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DFT 计算显示该反应 在热力学上自发进行的趋势很大,然而实验观测到 其动力学上反应速率却很小,在干燥的空气中,LLZO 表面仅有很少量的 Li2CO3 生成 [37]. 因此, 更被广 泛接受的是两步反应路径: Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>+xH<sub>2</sub>O→  $Li_{7-2x}La_3Zr_2O_{12-x}+2xLiOH; 2LiOH+CO_2\rightarrow Li_2CO_3$ +H2O<sup>[37,38]</sup>. 自发的 Li<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交换作用在石榴石型材 料如 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub> $M_2O_{12}$  (M=Nb, Ta) 和 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub> $M_2O_{12}$ (M=Zr, Sn) 中被发现是广泛存在的<sup>[39,40]</sup>, 但是这 种交换作用并不会破坏立方相的晶格结构,只会降低 锂离子的输运能力<sup>[38,41]</sup>. Sharafi 等<sup>[37]</sup> 提出 Li<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 交换后生成 Li55HLa24Zr16O96 所需的反应能更低, 即真实反应路径应为: Li<sub>56</sub>La<sub>24</sub>Zr<sub>16</sub>O<sub>96</sub>+H<sub>2</sub>O(g)→  $Li_{55}HLa_{24}Zr_{16}O_{96}+LiOH, 2LiOH+CO_2(g)\rightarrow Li_2C-$ O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O(g), 具体各步反应能计算结果如表1所 列. 因此, 到目前为止 LLZO 表界面在空气中化学 组分的衍变以及碳酸锂形成的真实反应路径和机

表 1 计算得到的在 298.15 K下 LLZO 发生水合 以及碳酸化反应所需的吉布斯自由能,其中,前 4项是反应过程中有 Li<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交换作用对应的能量, 后 2项为直接反应对应的能量<sup>[37]</sup>

Table 1. Calculated Gibbs free energy for the hydration and carbonation of LLZO at 298.15 K. The first 4 reactions involve  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  ion exchange and the last 2 reactions assume direct hydration and carbonation of LLZO<sup>[37]</sup>.

LLZO与空气中的水和二氧 化碳可能的反应过程	吉布斯自由能 $\Delta G/{ m kJ\cdot mol^{-1}}$
$ \begin{array}{c} {\rm Li}_{56}{\rm La}_{24}{\rm Zr}_{16}{\rm O}_{96}{\rm +H}_2{\rm O}({\rm g}) \rightarrow \\ {\rm Li}_{55}{\rm HLa}_{24}{\rm Zr}_{16}{\rm O}_{96}{\rm +Li}{\rm OH} \end{array} $	-33
$\begin{array}{l} {\rm LiOH+1/2~CO_2(g)} \rightarrow \\ {\rm 1/2~Li_2CO_3+1/2~H_2O(g)} \end{array}$	-33.6
$\begin{array}{l} \mathrm{Li}_{56}\mathrm{La}_{24}\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{O}_{96}\mathrm{+CO}_{2}(\mathrm{g}) \rightarrow \\ \mathrm{Li}_{54}\mathrm{La}_{24}\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{O}_{95}\mathrm{+Li}_{2}\mathrm{CO}_{3} \end{array}$	+21.5
$\rm{Li}_2O{+}CO_2(g){\rightarrow}\rm{Li}_2CO_3$	-147.6
$\begin{array}{l} \mathrm{Li}_{56}\mathrm{La}_{24}\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{O}_{96}\mathrm{+H}_{2}\mathrm{O}(\mathrm{g}) \rightarrow \\ \mathrm{Li}_{54}\mathrm{La}_{24}\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{O}_{95}\mathrm{+2}\ \mathrm{LiOH} \end{array}$	+82.8
$\begin{array}{l} \mathrm{Li}_{56}\mathrm{La}_{24}\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{O}_{96}\mathrm{+CO}_{2}(\mathrm{g}) \rightarrow \\ \mathrm{Li}_{54}\mathrm{La}_{24}\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{O}_{95}\mathrm{+Li}_{2}\mathrm{CO}_{3} \end{array}$	+15.6

理尚不清楚,急需发展原位的界面深度表征技术,可以在反应气氛下对 LLZO 表面乃至内部实时进 行化学成分以及电子结构演变分析.

想要找到抑制或者消除碳酸锂的方法,还需要 知道碳酸锂在表面的结构和分布. 最近, Liu 等<sup>[42]</sup> 结合中子和电子谱表征手段,证实了 Li+/H+交换 作用的存在,并发现即使将 LLZO 在 0.01 M 的硝 酸中浸泡 30 min, 使得 Li+/H+交换达到 75%, 依 然不会破坏 LLZO 的结构骨架. 该研究表明碳酸 锂很可能不是破坏了 LLZO 的晶格结构进而向 LLZO 内部生长, 而是在表面以及晶界内形成并堆 积. Sharafi 等<sup>[37]</sup> 采用氩离子刻蚀结合光电子能谱 对暴漏空气后 LLZO 表面成分进行了厚度分析,发 现表面纯的碳酸锂和碳氢化合物层只有 5-10 nm, 在深度不到 80 nm 的位置就发现大量未反应的 LLZO 存在. 我们课题组<sup>[43]</sup>利用同步辐射吸收谱 全电子产额模式 (TEY~10 nm) 和全荧光产额模 式 (TFY~100 nm) 探测深度的不同, 观测到在与 空气反应相比陶瓷片更加剧烈的 LLZO 粉末样品 中,长期暴漏空气后在 TEY 模式的探测深度内全 部是碳酸锂的信号,而 TFY 模式下依然可以探测 到 LLZO 的信号, 说明对于颗粒来说, LLZO 表面 碳酸锂的积累厚度难以完全超越 100 nm. 因此, LLZO 表面碳酸锂的分布更趋向于一个球壳模型, 内部是 LLZO, 表面是一层百纳米级别的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (可能还含有 LiOH) 包覆层,在内部 LLZO 与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 接触的界面层,还可能存在一层因为 Li+/H+交换 作用而形成的 LHLZO 层.

如何才能解决 LLZO 表面碳酸锂的问题进而 改善界面接触成为了当下研究的热点之一.如果碳 酸锂如上所述是向外部堆积,那么提高陶瓷片的致 密度 (相对密度>99%)可以有效减少内部孔隙,进 而抑制体相碳酸锂的形成.但是想制备出高密度 的 LLZO 块还是十分困难的,需要对粉末的颗粒 度有很好的把控,同时,高温烧结还极易导致表面 的锂损失.此外,常用的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚在高温下可以 与 Li<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 发生反应,生成 Li-Al-O 杂质进 而阻碍锂离子的传输<sup>[44]</sup>.目前,用石墨模具以及铂 金坩埚替代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚可以有效避免含 Al 杂质带 来的污染,提升致密度并可以提高材料的空气稳定 性,如图 2(a) 所示<sup>[34]</sup>.

要想除去 LLZO 表面的碳酸锂,可以在材料 合成后对其进行二次处理. 打磨抛光的方法不能完 全去除 LLZO 表面特别是位于晶界中的碳酸锂,



图 2 (a)利用铂金坩埚代替传统 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚可以有效减少暴露空气后 LLZO 表面碳酸锂的形成<sup>[34]</sup>; (b)利用快速热脉冲的处理 方法可以有效去除碳酸锂,并且使得锂损失最小化<sup>[48]</sup>; (c)通过添加 LiF, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等疏水添加剂,或者在表面制造缺锂层,都可以 有效抑制碳酸锂的形成<sup>[33,51]</sup>; (d)通过快速酸处理可以除去表面碳酸锂,得到稳定接触的界面<sup>[52]</sup>

Fig. 2. (a) Using Pt crucible instead of alumina crucible can effectively reduce the  $Li_2CO_3$  formation on LLZO after exposed to air<sup>[34]</sup>; (b) the rapid thermal pulsing treatment can effectively remove the  $Li_2CO_3$  impurity and minimize Li loss<sup>[48]</sup>; (c) adding inorganic additives such as LiF and  $Li_3PO_4$ , or creating Li-deficient compounds on the surface can eliminate  $Li_2CO_3$  contaminants<sup>[33,51]</sup>; (d) improving Li/LLZO interface contact by removing  $Li_2CO_3$  via rapid acid treatment<sup>[52]</sup>.

同时,还会在打磨的过程中引入砂纸上的其他杂 质. 高温退火是另外一种方法, 然而, 碳酸锂的分 解温度在 750 ℃ 以上, 高温会导致 LLZO 表面锂 损失和界面副反应的发生,在表面形成其他相阻碍 锂离子的传输[45],因此,降低二次处理的烧结温度 是十分重要的. Goodenough 课题组<sup>[46]</sup>将C涂抹 到 LLZO 片上在氩气中 700 ℃ 进行烧结, 得到了 良好的亲锂性界面. Sharafi 等<sup>[32]</sup>将 LLZO 片湿磨 后在 500 ℃ 进行退火得到了良好的 LLZO 固有界 面. Cheng 等<sup>[47]</sup>提出碳酸锂是因为表面 Li<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交 换作用后形成的, 该交换作用在 250 ℃ 的时候是 可逆的,因此,在保护气氛下 250 ℃ 进行退火即可 以显著减少碳酸锂.如果不降低退火温度,降低退 火时间也是有效的, Wang 等<sup>[48]</sup> 开发出了一套快 速退火的装置,可以将 LLZO 陶瓷片在 1 s 的时间 内快速升温到 1250 ℃, 然后保温 0.4 s, 再用 0.3 s 快速降到 600 ℃ 以下, 如图 2(b) 所示, 该方法也 可以有效减少碳酸锂并避免副反应的发生.

此外,研究人员发现使用添加剂、进行界面构 造以及快速的酸处理也可以抑制或者除去碳酸锂, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示. LiF 和 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 因其良好的疏水性,可以有效防止 LLZO 与空气中的水接触,被广泛用作掺杂材料. Goodenough 课题组<sup>[49]</sup> 报道了添加 2% 质量分数的 LiF 到 Ta 掺杂的 LLZO 中可以显著抑制碳酸锂的形成. Xu 等<sup>[50]</sup> 报道 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的掺入,不仅抑制了碳酸锂的形成,还可以抑制电化学过程中锂枝晶的生长. Wu 等<sup>[51]</sup> 发现在 900 ℃高温退火可以形成一个缺锂层,该层的存在可以有效抑制碳酸锂的形成,也能同时构造一个亲锂的界面. Huo 等<sup>[52]</sup> 报道了通过快速酸处理能有效去除掉 LLZO 表面的碳酸锂,即使是暴露在空气中一个月的 LLZO 片,用 1 M 的盐酸进行 30 s 的处理也可以将其完全去除,不过处理时间不宜过长,过长会导致 LLZO 片的碎裂.

总体来说,碳酸锂问题对于 LLZO 是不可忽 视的,其深刻影响到电解质中的离子传输、与两极 的界面接触以及枝晶生长等固态电池中的关键问 题. 然而,目前其真实形成机理还不明确,需要开 发强有力的研究手段对其进行原位研究,才能从根 本上找出抑制其形成的方法,弥补现有方法中的不足.

### 3 LLZO 固态电解质与锂金属界面 优化及锂枝晶问题

锂金属负极拥有超高的理论能量密度 (3860 mAh/g)、低密度和最低的化学势 (0 V vs Li<sup>+</sup>/Li) 等优点,被认为是高能量密度可充放电池负极的终极目标.但是,用常规的液态或者聚合物电解质组装的锂金属电池,金属锂会与电解质发生反应,生成固态电解质界面 (solid electrolyte interphase, SEI) 膜,电流分布不均匀导致的枝晶生长一直是一个难以解决的问题<sup>[53]</sup>.固态陶瓷电解质 LLZO 等,凭借它们高的机械强度和高的锂离子迁移数,被认为可以有效抑制锂枝晶的生长,使得锂金属电池成为可能.然而,众多最新的实验结果表明,由于 LLZO 材料本身的坚硬性,其与金属锂界面多为点接触,导致了巨大的界面电阻.同时,固态电解质非但没有抑制锂枝晶的生长,反而使枝晶的生长比在传统 液态锂离子电池中更加迅速<sup>[4,54-56]</sup>.

为了改善界面接触并抑制锂枝晶生长, Sharafi 等<sup>[30]</sup>和 Tsai等<sup>[55]</sup>最先尝试了利用高压和加热的 方法改善界面接触并提高界面的 Li+传输能力, 但 是实验条件苛刻难以应用到真实电池上. 2016 年 起,研究人员开始致力于用添加缓冲层的方法降低 界面电阻并提高与锂金属电极的浸润性,Hu课题 组先后报道了通过添加Au,Ge,Si等缓冲层材料, 利用合金化反应将Li金属与LLZTO的接触电阻 由1960Ω/cm<sup>2</sup>分别降低至32,14和5Ω/cm<sup>2</sup>,界 面电流的均匀化使得临界电流密度也得到了一定 的提升,原理如图3(a)所示<sup>[5,57]</sup>.但是,当电流密 度高于临界电流密度时,枝晶依然会刺穿固态电解 质,发生短路.要想更好地抑制锂枝晶的生长,就 必须知道枝晶在固态电解质中生长的本质原因.

中子深度分析技术 (neutron depth profiling, NDP) 是一种无损的探测技术, 因其可以观测到样 品中不同深度的 Li 分布而被广泛应用于固态电池 中, 例如 Li<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>交换作用以及锂枝晶的研究中<sup>[42,58]</sup>. Han 等<sup>[58]</sup> 利用该技术原位研究了电化学过程中锂 的深度分布, 如图 3(b) 所示, 揭示了高的电子导率 是固态电解质中锂枝晶形成的根本原因. 对于 LLZO 来说, 最新的研究发现, 其电子导率在电化 学过程中可以从 1.2 × 10<sup>-7</sup> S/cm 提升至 1.1 × 10<sup>-6</sup> S/cm, 是其临界电流密度不高的重要原因<sup>[59]</sup>. Wang 等<sup>[60]</sup> 通过计算指出: 一个拥有高的离子导 率、低的电子导率并且热力学不稳定但动力学稳定



图 3 (a) 利用 Ge 作为界面缓冲材料优化 Li/LLZO 界面<sup>[5]</sup>; (b) 中子深度分析装置示意图及 LLZO 原位探测结果<sup>[58]</sup>; (c) 利用 MoS<sub>2</sub> 作为界面缓冲材料优化 Li/LLZO 界面,和界面转化反应及极化原理示意图<sup>[0]</sup>

Fig. 3. (a) Using Ge as buffer layer to modify Li/LLZO interface<sup>[5]</sup>; (b) schematic of the experimental set-up for operando Neutron depth profiling and the results for LLZO cell<sup>[58]</sup>; (c) schematic diagram of the conversion reaction and the chemical evolution of the  $MoS_2$ -coating layer in the polarization process<sup>[61]</sup>.

的材料才是最理想的缓冲层材料.我们课题组<sup>[61]</sup> 率先选择 MoS<sub>2</sub> 作为缓冲层材料改善 Li/LLZO 界 面,利用电化学过程中原位转化反应将界面电阻降 低到了 14 Ω/cm<sup>2</sup>,并将临界电流密度提升到了 2.2 mA/cm<sup>2</sup>.更为重要的是,当电流密度高于临界 电流密度后,电池会发生极化而不是短路,通过添 加反向电压,极化可以得到恢复,大大提高了电池 的安全性能,如图 3(c) 所示.Guo 课题组<sup>[62]</sup>和 Sun 课题组<sup>[63]</sup>利用磁控溅射的方法分别在 LLZO 片上 制备了 20 nm 厚的 SnO<sub>2</sub> 缓冲层和 Cu<sub>3</sub>N 薄膜,利 用界面转化反应显著改善了界面,同时抑制了锂枝 晶生长.

综上所述,石榴石型固态电解质和锂金属的搭 配有望实现电池的高安全性和高比能量,其界面电 阻通过合理的优化,已经可以降到接近于液态电池 的水平.然而,在抑制锂枝晶生长方面,石榴石型 固态电解质还远远没有达到人们的期望,其临界电 流密度还远远低于可以实际应用的电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>,需要进一步改善提高.

### 4 LLZO 固态电解质与正极材料的 界面优化

石榴石型固态电解质具有高的硬度和剪切模 量,导致电解质/正极接触面积较小,并在界面处 形成一定的结构缺陷,制约了锂离子的传输,其界 面电阻是目前全固态电池中阻抗的主要来源.此 外,电解质/正极界面并不是那么稳定<sup>[28,64]</sup>,在高温 烧结或者电化学循环过程中,容易发生元素互扩 散,破坏材料的骨架结构并形成第三相<sup>[43,65]</sup>.第三 相的存在往往会阻碍锂离子的传输,增大界面电 阻,并随着电化学循环的进行引入界面应力,应力 的逐渐积累会使得固-固界面断裂分离,最终导致 全固态电池的失效<sup>[66,67]</sup>.

激光脉冲沉积的方法最先用来尝试改善正极/ 石榴石型固态电解质界面. Kim 等<sup>[68]</sup>利用激光脉 冲沉积方法在 LLZO 上沉积 LiCoO<sub>2</sub> 正极薄膜,发 现 Co, La 和 Zr 等元素在沉积过程中由于局部高 温而在界面处发生互扩散,生成了 La<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>高阻 相. Ohta 等<sup>[69]</sup>改进了沉积条件,测得 LiCoO<sub>2</sub>/LLZ-ONb/Li 全固态电池的界面阻抗约为 170 Ω/cm<sup>2</sup>, 电池的首次充放电容量分别为 130 和 129 mAh/g, 性能非常接近于液态电池. Kato 等<sup>[70]</sup> 随后又进一 步优化了沉积方法, 先在 LLZO 上沉积一层约为 10 nm 的 Nb 层, 在 600 ℃ 的 O<sub>2</sub> 气氛下热处理 2 h 形成 Li-Nb-O 无定形界面层, 再进行 LiCoO<sub>2</sub> 的沉积, 如图 4(a) 所示. 无定形的 Li-Nb-O层既起 到缓冲层平缓界面的作用, 还显著抑制了界面元素 的互扩散行为, 其本身较高的 Li+传导率也使得 Li+可以在界面处快速移动. 该方法将 LiCoO<sub>2</sub>/ LLZO 界面电阻从 2600 Ω/cm<sup>2</sup> 降到 150 Ω/cm<sup>2</sup>, 并将全固态电池的容量提升到了 140 mAh/g.

共烧结方法是另外一个改善正极/固态电解质 界面接触的重要方法. Ren 等<sup>[71]</sup>利用 XRD, XPS 和拉曼光谱系统研究了LiCoO2, LiMn2O4, LiNi033 Co<sub>0 33</sub>Mn<sub>0 33</sub>O<sub>2</sub>LiFePO<sub>4</sub>等常见正极材料对于LLZO 的热稳定性, 发现 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub> O2对于 LLZO 的稳定性要远高于 LiMn2O4和 LiFePO4. 我们课题组<sup>[43]</sup>进一步结合软 X 射线吸 收谱技术 (sXAS) 和第一性原理计算, 揭示了 LiCoO2和LiNi033Co033Mn033O2对于LLZO热稳 定性的差异来源于 Ni 与 Li 的交换作用, Li 从电解 质交换到电极材料中,会导致容量的略微增加,然 而,界面处形成的Li耗尽层以及LaNiO3相会破 坏电池的循环稳定性.为了减少界面反应的发生, Liu 等<sup>[72]</sup>设计了一种方法利用加热的碳纸将 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极材料快速退火制备到 LLZO 片上, 将常 温下的界面电阻从  $2.5 \times 10^4$  降低到 71  $\Omega/cm^2$ , 并且全固态电池可以以 97% 的库仑效率循环 100 圈以上, 如图 4(b) 所示. Han 等<sup>[73]</sup> 巧妙地利 用 LLZO 表面存在碳酸锂的特性,将 LiCoO<sub>2</sub>等电 极材料表面也包覆上碳酸锂,引入Li2.3-xC0.7+xB0.3-x O3 在高温烧结过程中与碳酸锂反应生成 LCBO 离 子导电基体,填充了间隙并显著改善了界面接触, 同时,还避免了界面处由于电极材料直接与 LLZO 接触而产生的互扩散现象,如图 4(c) 所示,室温下 全固态电池稳定循环 100 圈后仍表现出了优良的 循环稳定性.

综上所述,目前还没有特别完备的方法改善传统的正极材料与LLZO界面.激光脉冲沉积方法能够精确控制沉积层的厚度,改善界面接触,有效降低界面阻抗,优化电池性能,但成本较高,且电极材料负载量很小,不适合大规模制备.共烧结方法以及缓冲材料的引入从本质上改变了原有的正极/电解质界面结构,改善了界面的相容性,抑制和引导正极、电解质之间的元素互扩散,降低了界



图 4 (a) 利用添加 Nb 缓冲层可以有效改善激光脉冲沉积过程中 LiCoO<sub>2</sub>/LLZO 界面稳定性<sup>[70]</sup>; (b) 利用快速热退火的方法将  $V_2O_5$  电极材料制备到 LLZO 片上<sup>[72]</sup>; (c) 利用 Li<sub>2.3-x</sub>C<sub>0.7+x</sub>B<sub>0.3-x</sub>O<sub>3</sub> 与碳酸锂反应生成 LCBO 改善 LiCoO<sub>2</sub>/LLZO 界面示意图以及全 固态电池在常温下的循环特性<sup>[73]</sup>

Fig. 4. (a) Using Nb as buffer layer can modify the stability of LiCoO<sub>2</sub>/LLZO interface during Pulsed Laser Deposition (PLD) process<sup>[70]</sup>; (b) using rapid thermal annealing to melt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode onto LLZO pellet<sup>[72]</sup>; (c) schematics of the interphase-engineered all-ceramic cathode/electrolyte by using the reaction of Li<sub>2,3-x</sub>C<sub>0,7+x</sub>B<sub>0,3-x</sub>O<sub>3</sub> with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The all sold battery can cycle well over 100 times at room temperature<sup>[73]</sup>.

面阻抗. 但目前对于引入改性材料的成分和结构的 选择、界面反应的方向和机理都有待深入理解和系 统性研究.

### 5 总结和展望

石榴石型固态电解质具有高的离子导率、良好 的化学稳定性以及宽的电化学窗口,在全固态电池 中的应用前景广阔.然而,石榴石型固态电解质与 两极之间依然存在着众多问题,特别是本文中提到 三个主要问题:1)差的空气稳定性导致的碳酸锂 问题;2)对于金属锂界面润湿性差且难以阻止锂 枝晶生长的问题;3)与正极材料间差的界面接触、 元素互扩散形成的高阻抗相以及界面结构应力使 得石榴石型全固态电池的放电比容量低、倍率性能 差、循环寿命短的问题.这些都是制约石榴石型全 固态电池应用的瓶颈.针对上述问题,下一步石榴 石型全固态电池还可以在以下几个方向得到改进, 如图 5 所示.

 为了解决石榴石型固态电解质空气稳定性 及存放问题,利用先进的原位表征技术从本质上理 解石榴石型固态电解质与空气中的水和二氧化碳 反应机理十分重要.针对气-固界面的原位表征、近常压表征技术,如常压/近常压 X 射线谱学技术 (包括近常压光电子能谱和近常压吸收谱),是最强 有力的手段之一<sup>[74,75]</sup>.真空腔体中的样品处理可以 保证样品表面的清洁,不同光谱学手段探测深度的 差异可以实现表界面的深度分析,近常压技术还可 以详细观测到反应的动力学过程.利用该原位表征 技术,将有望排除外界因素的干扰,原位观测到石 榴石型固态电解质与水和二氧化碳反应的真实过 程.目前上海光源 02 B 实验平台正在完善这样一 套原位表征系统<sup>[76,77]</sup>,以后不仅可以用于石榴石型 固态电解质的研究,还可以进一步推广到其他体系 固态电解质气氛稳定性的研究中.

2) 对于 Li/LLZO 界面,目前很多方法已经可 以将界面电阻降低到接近液态电池的地步,下一步 应该研究如何能抑制锂枝晶的生长,提高临界电流 密度.目前大多数的研究都集中在缓冲层材料上, 具有高的离子传输能力、能均匀化界面电阻并隔绝 电子的材料是最理想的材料,目前看来,转化反应 界面层材料<sup>[61,63]</sup> 以及复合电解质材料<sup>[78]</sup> 是最有可 能实现这些目的候选者.此外,临界电流密度还显 著受到工作温度<sup>[30]</sup>、电解质的剪切模量<sup>[79,80]</sup> 以及



图 5 石榴石型全固态电池未来可能的研究方向<sup>[63,78,82]</sup> Fig. 5. Possible research directions for garnet-based all solid battery in the future<sup>[63,78,82]</sup>.

晶界<sup>[36]</sup>的影响,这些方面的研究还比较稀少,有待进一步加强.

3) 采用硫化物作为电极材料组装石榴石型全 固态 Li-S 电池或有望改善固态电解质/正极界面 的问题. 相比于传统氧化物电极材料, 硫化物电极 材料可以更好地附着在 LLZO 片上, 且 Li-S 电池 的工作电压较低, 可以更好地适配 LLZO 电解质 的真实稳定的电化学窗口. 此外, 通过界面转化反 应构建的新型电极/电解质界面使得两者在电化学 过程中稳定. 氧化物电解质材料本身也可以抑制聚 硫化物的穿梭效应, 通过构建新型界面并引入具有 催化性能的金属, 可能会有效固定反应产物并催 化 Li<sub>2</sub>S 的转化<sup>[81]</sup>. 目前, 关于利用硫化物作为正极 材料组装石榴石型 Li-S 电池的报道还比较稀少, 已有的报道称基于 LLZTO 固态电解质的 Li-S 电 池在低倍率下容量可以达到 1200 mAh/g, 并且有 接近 100% 的库仑效率<sup>[82]</sup>.

全固态锂离子电池离真正商业化还有很长的 路要走,随着研究的不断深入,相信未来全固态电 池还是很有希望代替现有的液态锂离子电池,成为 安全高效的能源存储方式.

### 参考文献

- Xu M, Fei L, Zhang W, Li T, Lu W, Zhang N, Lai Y, Zhang Z, Fang J, Zhang K, Li J, Huang H 2017 Nano. Lett. 17 1670
- [2] Xu Q, Li J Y, Sun J K, Yin Y X, Wan L J, Guo Y G 2017 Adv. Energy Mater. 7 1601481
- [3] Yang C P, Yin Y X, Zhang S F, Li N W, Guo Y G 2015 Nat.

Commun. 6 8058

- [4] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, Zhang Q 2017 Chem. Rev. 117 10403
- [5] Luo W, Gong Y, Zhu Y, Li Y, Yao Y, Zhang Y, Fu K K, Pastel G, Lin C F, Mo Y, Wachsman E D, Hu L 2017 Adv. Mater. 29
- [6] Zhou F, Xin S, Liang H W, Song L T, Yu S H 2014 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 53 11552
- [7] Xin S, You Y, Wang S, Gao H C, Yin Y X, Guo Y G 2017 ACS Energy Lett. 2 1385
- [8] Yu B C, Park K, Jang J H, Goodenough J B 2016 ACS Energy Lett. 1 633
- [9] Lin D, Zhuo D, Liu Y, Cui Y 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 11044
- [10] Zheng G, Wang C, Pei A, Lopez J, Shi F, Chen Z, Sendek A D, Lee H W, Lu Z, Schneider H, Safont-Sempere M M, Chu S, Bao Z, Cui Y 2016 ACS Energy Lett. 1 1247
- [11] Sacci R L, Black J M, Balke N, Dudney N J, More K L, Unocic R R 2015 Nano Lett. 15 2011
- [12] Chang H J, Ilott A J, Trease N M, Mohammadi M, Jerschow A, Grey C P 2015 J. Am. Chem. Soc. 137 15209
- [13] Xu R C, Xia X H, Zhang S Z, Xie D, Wang X L, Tu J P 2018 Electrochim. Acta 284 177
- [14] Liu J, Xu J, Lin Y, Li J, Lai Y, Yuan C, Zhang J, Zhu K 2013 Acta Chim. Sinica 71 869
- [15] Kobayashi T, Imade Y, Shishihara D, Homma K, Nagao M, Watanabe R, Yokoi T, Yamada A, Kanno R, Tatsumi T 2008 J. Power Sources 182 621
- [16] Kim H, Ding Y, Kohl P A 2012 J. Power Sources 198 281
- [17] Anantharamulu N, Rao K K, Rambabu G, Kumar B V, Radha V, Vithal M 2011 J. Mater. Sci. 46 2821
- [18] Bonanos N, Knight K, Ellis B 1995 Solid State Ionics 79 161
- [19] Kanno R, Murayama M 2001 J. Electrochem. Soc. 148 A742
- [20] Zhang Z, Zhang L, Liu Y, Yu C, Yan X, Xu B, Wang L M 2018 J. Alloys Compd. 747 227
- [21] Senevirathne K, Day C S, Gross M D, Lachgar A, Holzwarth N 2013 Solid State Ionics 233 95
- [22] Mizuno F, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M 2005 Adv. Mater. 17 918
- [23] Ferraresi G, El Kazzi M, Czornomaz L, Tsai C L, Uhlenbruck

S, Villevieille C 2018 ACS Energy Lett. 3 1006

- [24] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W 2007 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 46 7778
- [25] Awaka J, Kijima N, Hayakawa H, Akimoto J 2009 J. Solid State Chem. 182 2046
- [26] Zhou W, Wang S, Li Y, Xin S, Manthiram A, Goodenough J B 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 9385
- [27] Haruyama J, Sodeyama K, Tateyama Y 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 286
- [28] Han X, Gong Y, Fu K K, He X, Hitz G T, Dai J, Pearse A, Liu B, Wang H, Rubloff G, Mo Y, Thangadurai V, Wachsman E D, Hu L 2017 Nat. Mater. 16 572
- [29] 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
- [30] Sharafi A, Meyer H M, Nanda J, Wolfenstine J, Sakamoto J 2016 J. Power Sources 302 135
- [31] 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
- [32] Sharafi A, Kazyak E, Davis A L, Yu S, Thompson T, Siegel D J, Dasgupta N P, Sakamoto J 2017 Chem. Mater. 29 7961
- [33] Huo H, Luo J, Thangadurai V, Guo X, Nan C W, Sun X 2019 ACS Energy Lett. 5 252
- [34] Xia W, Xu B, Duan H, Guo Y, Kang H, Li H, Liu H 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 5335
- [35] Wagner R, Rettenwander D, Redhammer G J, Tippelt G, Sabathi G, Musso M E, Stanje B, Wilkening M, Suard E, Amthauer G 2016 Inorg. Chem. 55 12211
- [36] Cheng L, Wu C H, Jarry A, Chen W, Ye Y, Zhu J, Kostecki R, Persson K, Guo J, Salmeron M, Chen G, Doeff M 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 17649
- [37] Sharafi A, Yu S, Naguib M, Lee M, Ma C, Meyer H M, Nanda J, Chi M, Siegel D J, Sakamoto J 2017 J. Mater. Chem. A 5 13475
- [38] Ma C, Rangasamy E, Liang C, Sakamoto J, More K L, Chi M 2015 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 54 129
- [39] Truong L, Thangadurai V 2011 Chem. Mater. 23 3970
- [40] Truong L, Thangadurai V 2012 Inorg. Chem. 51 1222
- [41] Brugge R H, Hekselman A K O, Cavallaro A, Pesci F M, Chater R J, Kilner J A, Aguadero A 2018 Chem. Mater. 30 3704
- [42] Liu X, Chen Y, Hood Z D, Ma C, Yu S, Sharafi A, Wang H, An K, Sakamoto J, Siegel D J, Cheng Y, Jalarvo N H, Chi M 2019 Energy Environ. Sci. 12 945
- [43] Zhang N, Long X, Wang Z, Yu P, Han F, Fu J, Ren G, Wu Y, Zheng S, Huang W 2018 ACS Appl. Energy Mater. 1 5968
- [44] Lan W J, Dong L, Lu R Z, Chen H Y 2019 Int. J. Electrochem. Sci. 14 9695
- [45] Rao R P, Gu W, Sharma N, Peterson V K, Avdeev M, Adams S 2015 Chem. Mater. 27 2903
- [46] Li Y, Chen X, Dolocan A, Cui Z, Xin S, Xue L, Xu H, Park K, Goodenough J B 2018 J. Am. Chem. Soc. 140 6448
- [47] Cheng L, Liu M, Mehta A, Xin H, Lin F, Persson K, Chen G, Crumlin E J, Doeff M 2018 ACS Appl. Energy Mater. 1 7244
- [48] Wang C, Xie H, Ping W, Dai J, Feng G, Yao Y, He S, Weaver J, Wang H, Gaskell K, Hu L 2019 Energy Storage Mater. 17 234
- [49] Li Y, Xu B, Xu H, Duan H, Lu X, Xin S, Zhou W, Xue L, Fu G, Manthiram A, Goodenough J B 2017 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 56 753
- [50] Xu B, Li W, Duan H, Wang H, Guo Y, Li H, Liu H 2017 J.

Power Sources 354 68

- [51] 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
- [52] Huo H, Chen Y, Zhao N, Lin X, Luo J, Yang X, Liu Y, Guo X, Sun X 2019 Nano Energy 61 119
- [53] Harry K J, Hallinan D T, Parkinson D Y, MacDowell A A, Balsara N P 2014 Nat. Mater. 13 69
- [54] Ren Y, Shen Y, Lin Y, Nan C-W 2015 Electrochem. Commun. 57 27
- [55] Tsai C L, Roddatis V, Chandran C V, Ma Q, Uhlenbruck S, Bram M, Heitjans P, Guillon O 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 10617
- [56] Aguesse F, Manalastas W, Buannic L, Lopez Del Amo J M, Singh G, Llordes A, Kilner J 2017 ACS Appl Mater Interfaces 9 3808
- [57] Wu B, Wang S, Lochala J, Desrochers D, Liu B, Zhang W, Yang J, Xiao J 2018 Energy Environ. Sci. 11 1803
- [58] Han F, Westover A S, Yue J, Fan X, Wang F, Chi M, Leonard D N, Dudney N J, Wang H, Wang C 2019 Nat. Energy 4 187
- [59] Chen Y T, Jena A, Pang W K, Peterson V K, Sheu H S, Chang H, Liu R S 2017 J.Phys. Chem. C 121 15565
- [60] Wang S, Xu H, Li W, Dolocan A, Manthiram A 2018 J. Am. Chem. Soc. 140 250
- [61] Fu J, Yu P, Zhang N, Ren G, Zheng S, Huang W, Long X, Li H, Liu X 2019 Energy Environ. Sci. 12 1404
- [62] Chen Y, He M, Zhao N, Fu J, Huo H, Zhang T, Li Y, Xu F, Guo X 2019 J. Power Sources 420 15
- [63] Huo H, Chen Y, Li R, Zhao N, Luo J, Pereira da Silva J G, Mücke R, Kaghazchi P, Guo X, Sun X 2020 Energy Environ. Sci. 13 127
- [64] Miara L, Windmuller A, Tsai C L, Richards W D, Ma Q, Uhlenbruck S, Guillon O, Ceder G 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 26842
- [65] Zhang W, Richter F H, Culver S P, Leichtweiss T, Lozano J G, Dietrich C, Bruce P G, Zeier W G, Janek J 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 22226
- [66] Yamada H, Ito T, Hongahally Basappa R, Bekarevich R, Mitsuishi K 2017 J. Power Sources 368 97
- [67] Bucci G, Swamy T, Chiang Y M, Carter W C 2017 J. Mater. Chem. A 5 19422
- [68] Kim K H, Iriyama Y, Yamamoto K, Kumazaki S, Asaka T, Tanabe K, Fisher C A J, Hirayama T, Murugan R, Ogumi Z 2011 J. Power Sources 196 764
- [69] Ohta S, Kobayashi T, Seki J, Asaoka T 2012 J. Power Sources 202 332
- [70] Kato T, Hamanaka T, Yamamoto K, Hirayama T, Sagane F, Motoyama M, Iriyama Y 2014 J. Power Sources 260 292
- [71] Ren Y, Liu T, Shen Y, Lin Y, Nan C W 2016 J. Materiomics 2 256
- [72] Liu B, Fu K, Gong Y, Yang C, Yao Y, Wang Y, Wang C, Kuang Y, Pastel G, Xie H, Wachsman E D, Hu L 2017 Nano Lett. 17 4917
- [73] Han F, Yue J, Chen C, Zhao N, Fan X, Ma Z, Gao T, Wang F, Guo X, Wang C 2018 Joule 2 497
- [74] Salmeron M 2018 Top. Catal. 61 2044
- [75] Liu X, Yang W, Liu Z 2014 Adv. Mater. 26 7710
- [76] Cai J, Dong Q, Han Y, Mao B-H, Zhang H, Karlsson P G, Åhlund J, Tai R Z, Yu Y, Liu Z 2019 Nucl. Sci. Tech. 30 81
- [77] Ren G, Zhang N, Feng X, Zhang H, Yu P, Zheng S, Zhou D, Tian Z, Liu X 2020 Chin. Phys. B 29 016101
- [78] Chen L, Li Y, Li S P, Fan L Z, Nan C W, Goodenough J B 2018 Nano Energy 46 176

- [79] Raj R, Wolfenstine J 2017 J. Power Sources 343 119
- [80] Krauskopf T, Dippel R, Hartmann H, Peppler K, Mogwitz B, Richter F H, Zeier W G, Janek J 2019 Joule 3 2030
- [81] Zhou G M, Tian H Z, Jin Y, Tao X Y, Liu B F, Zhang R F, Seh Z W, Zhuo D, Liu Y Y, Sun J, Zhao J, Zu C X, Wu D S,

Zhang Q F, Cui Y 2017 $PNAS\,114$ 840

[82] Xu S, McOwen D W, Zhang L, Hitz G T, Wang C, Ma Z, Chen C, Luo W, Dai J, Kuang Y, Hitz E M, Fu K, Gong Y, Wachsman E D, Hu L 2018 Energy Storage Mater. 15 458

# SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

# Research progress of interface problems and optimization of garnet-type solid electrolyte \*

Zhang Nian<sup>1)</sup> Ren Guo-Xi<sup>1)</sup> Zhang Hui<sup>1)</sup> Zhou Deng<sup>1)</sup> Liu Xiao-Song<sup>1)2)3)<sup>†</sup></sup>

1) (State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

2) (Tianmu Lake Institute of Advanced Energy Storage Technologies, Liyang 213300, China)

3) (School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China)

( Received 15 September 2020; revised manuscript received 10 October 2020 )

#### Abstract

With the increasing demand for storage devices with higher energy output and better safety performance, all-solid-state batteries show their potential to replace the traditional liquid-based Li-ion batteries in the future storage market. Garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  is one of the most attractive solid electrolyte materials because of its high ionic conductivity and stability to lithium metal. However, the large interfacial resistance originating from the insufficient solid-solid contact and the penetration of the lithium dendrite due to the inhomogeneous dissolution and deposition of lithium, hinder the all-solid-state batteries from developing. Focusing on the main interfacial problems in garnet-type all-solid battery, this review provides a fundamental understanding of the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  issues in  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte and addresses the key factors influencing  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/$ cathode interfacial wettability and the growth of Li dendrite, thus giving the key factors of constructing ideal interfaces. Finally, the possible research direction of garnet-type all-solid-state batteries.

Keywords: Li7La3Zr2O12, all-solid-state battery, interface modification, characterization technologyPACS: 88.80.ff, 84.60.VeDOI: 10.7498/aps.69.20201533

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11905283, U1632269, 11227902) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFA0405600).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xliu3@mail.sim.ac.cn