

· 双清论坛:变革性储能技术的化学工程科学问题 ·

# 全固态电池的研究进展与挑战

——以表征技术和理论机制的突破推动全固态电池的原始创新\*

周静颖<sup>1</sup>      胡晨吉<sup>2,3,4</sup>      郜一蓉<sup>1</sup>      曹庆博<sup>1</sup>  
张熠霄<sup>2,3,4</sup>      薄首行<sup>1,4,5\*\*</sup>      陈立桅<sup>2,3,4,5\*\*</sup>

1. 上海交通大学 密西根学院, 上海 200240
2. 上海交通大学 物质科学原位中心 化学化工学院, 上海 200240
3. 上海交通大学 教育部变革性分子前沿科学中心 化学化工学院, 上海 200240
4. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240
5. 上海交通大学 未来电池研究中心 溥渊未来技术学院, 上海 200240

**[摘要]** 全固态电池作为新一代高能量密度电池的重要发展方向,是能源结构转型的重要支撑。全球各国相继提出固态电池重大科技计划以及规模化生产时间线,竞争趋向白热化。本文梳理了学术与产业界、国内与国外的研究现状,并依据现代交通全面电动化的发展趋势提出了全固态电池的关键性能指标。基于此,本文凝炼了全固态电池发展面临的重要科学问题:固态电解质中的离子输运机制、全固态电池中的锂枝晶生长机制以及多场耦合下的失效、失控机制。未来,建议通过先进表征技术的发展深入理解全固态电池新体系中的基础科学问题,实现理论机制的突破;进而指导关键材料创制,推动全固态电池原始创新,实现我国从二次电池技术的跟跑者到领跑者的跨越式发展。

**[关键词]** 全固态电池;固态电解质;锂枝晶;多场耦合

## 1 全固态电池的研究背景与现状

### 1.1 研究背景

二次电池技术是实现碳达峰、碳中和目标的重要支撑。随着全球经济的快速发展,气候变化与环



**陈立桅** 上海交通大学特聘教授,上海市电化学能源器件工程技术研究中心副主任,上海交通大学物质科学原位中心主任,上海交通大学未来电池中心联席主任。国家杰出青年科学基金获得者,长期从事先进电池材料、表界面调控、高比能电池、原位电化学机理研究,在 *Nature*、*Nature Nanotechnology*、*Nature Communication*、*Journal of the American Chemical Society* 等期刊发表论文两百余篇。担任《物理化学学报》副主编,《科学通报》《电化学》*Nano Research* 等期刊编委,中国化学会电化学专委会委员、固态离子学会理事。



**薄首行** 上海交通大学溥渊未来技术学院院长聘教轨副教授、未来电池研究中心执行主任。获得国家自然科学基金优秀青年科学基金资助。*Material Today Energy* 青年编委。其团队主要围绕固态电池开展超快离子导体、表界面表征以及成像诊断等相关研究。研究成果入围世界科技大奖能源类决选,获得未来储能技术创意大赛最高奖,并应用于新能源龙头企业。获得上海交通大学“唐立新教学名师奖”等奖项。



**周静颖** 上海交通大学博士研究生。研究方向为固态电池微观应力成像方法以及锂枝晶先进表征技术。

收稿日期:2022-11-29;修回日期:2023-04-13

\* 本文根据第 311 期“双清论坛”讨论的内容整理。

\*\* 通信作者,Email:shouhang.bo@sjtu.edu.cn;lwchen2018@sjtu.edu.cn

本文受到科技部国家重点研发计划项目(2021YFB3800300)和国家自然科学基金优秀青年科学基金项目(22222204)的资助。

境问题凸显。为兼顾经济发展和双碳目标,实现社会的高质量发展,以清洁能源代替传统化石能源、优化能源结构势在必行。然而,太阳能、风能、潮汐能等可持续、绿色能源时空分布不均匀。二次电池作为重要的能量存储与转化技术,其应用不受时间与空间的约束,将在节能减排中起到决定性的作用<sup>[1]</sup>。

随着新能源技术的广泛应用,现代交通全面电动化的发展趋势愈发明朗。这对二次电池的能量密度,安全性和循环寿命提出了更高的要求。如今,锂离子电池凭借其高能量密度和稳步下降的制造成本,在3C产品、电动汽车和规模化储能等市场占据主导地位。理想的下一代高能量密度电池应具有彻底解决电动汽车里程焦虑与安全隐忧的能力,并支撑电动重卡、电动飞机等大型电动交通工具的开发<sup>[2]</sup>。具体而言,为了达到1000公里的续航里程,B级电动汽车理论上需装配容量为150度的电池包,电芯的能量密度需达到400 Wh/kg以上,循环寿命应支撑10~20年的服役时长。400 Wh/kg的二次电池还可以打开崭新的应用领域,如驱动双座轻型飞机等。通常,轻型飞机经过几千次飞行后,需要对发动机进行大修<sup>[3]</sup>。因此,理想的航空级电芯循环寿命需达到2000圈以上。400 Wh/kg、2000圈稳定循环可以使二次电池真正成为现代交通电动化进程中的共性关键技术。

然而,现有的锂离子电池体系无法同时满足高能量密度、高安全、长循环的性能要求。目前,150 Wh/kg左右的商用锂离子电池大多以磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)和石墨作为正、负极的活性物质。为了提高电池能量密度,可采用理论容量更高的三元正极材料LiNi<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>(>280 Wh/kg)。但其热分解温度远低于磷酸铁锂,且热分解所产生的氧气会与易燃的有机电解液发生剧烈反应,放出大量热量,引发安全事故<sup>[4]</sup>。因此,在短暂的三元锂离子电池的应用热潮之后,近期电动汽车企业的产品设计和国家政策导向均呈现明显的回归磷酸铁锂之势。在负极侧,锂电池技术的发展也曾经经历相似的妥协式回归。金属锂(Li)负极的理论比容量为3861 mAh/g,是目前采用的石墨负极理论比容量(372 mAh/g)的十倍以上,且电极电势低(-3.04 V vs. SHE),是构筑高能量密度锂电池的“最佳选择”。因此,1976年Whittingham<sup>[5]</sup>在其锂电池开山之作中采用了锂金属负极。1988年,加拿大的Moli公司也曾推出锂金属二次电池,但最终因为严重的安全隐忧放弃了这种电池体系,并随即宣告破产<sup>[6]</sup>。这主要是因为

极度活泼的锂金属化学稳定性差,且在循环过程中锂金属不均匀沉积和剥离可能形成锂枝晶刺穿隔膜,造成电池短路,从而引起火灾甚至爆炸。1991年索尼公司以容量更低但安全性显著提高的石墨为负极制备了锂离子电池。该体系在三十多年内不断改进,但石墨负极一直沿用至今。通过以上分析不难看出,现有锂离子电池体系难以解决高能量密度与高安全隐患的内在矛盾。亟需构筑变革性电池体系以满足新兴应用更为严苛的性能需求。

全固态电池采用不可燃的固态电解质取代易燃、易爆的有机电解液,虽有望在高能量密度的条件下实现高安全和长循环,但也面临不同于传统锂离子电池的全新挑战。高机械强度、高电化学稳定性、高安全性的固态电解质为高比容三元正极及锂金属负极的应用奠定了基础;但也从根本上改变了电池体系中的物质运输、界面电化学、应力演化等物理、化学与力学过程。因此,需要从表征技术与理论机制出发,夯实全固态电池发展的科学根基,推动全固态电池的原始创新。

## 1.2 全固态电池研究现状

近年来,固态电解质材料性能日渐提升,全固态电池技术也有显著进步。从20世纪70年代开始,具有高离子导电率的固态电解质被陆续报导<sup>[7-9]</sup>。1983年,Knutz<sup>[10]</sup>使用Li<sub>3</sub>N作为固态电解质构建了循环寿命超过200圈的固态锂金属电池。同年,Kanehori等人<sup>[11]</sup>制备了基于Li<sub>3.6</sub>Si<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>的固态薄膜电池,并实现了2000圈长循环。随后,多种氧化物、硫化物及聚合物固态电解质材料被相继提出。其中,2011年发现的硫化物电解质Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS)具有与液态电解质相当的离子导电率,是全固态电池发展历史上的重要里程碑<sup>[12]</sup>。2016年,Kato等人<sup>[13]</sup>利用高电导率及高稳定性的Li<sub>9.54</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>C<sub>10.3</sub>作为电解质组装了全固态纽扣电池,能够支持18C高倍率循环。2021年,Ye和Li<sup>[14]</sup>使用“三明治”结构的固态电解质制备出在20C倍率下循环寿命高达10000圈的全固态纽扣电池。2022年,刘思捷等人<sup>[15]</sup>制备了柔性、高电导的复合固态电解质薄膜,实现了全固态纽扣电池的超长循环(20000圈),全固态软包电池的循环寿命也在500圈以上。

全固态电池的研发和产业化正处于关键的机遇期,也面临着前所未有的全球性竞争。法国波诺雷集团是第一家也是目前唯一一家真正实现全固态电池量产的公司。2011年,该集团以聚合物作为固态

电解质,锂金属作为负极成功制备全固态电池,并以此为供能装置,批量生产了 250 辆电动汽车。但此款电动汽车仅装配 30 度电,续航约为 250 公里,还需要将电池运行环境温度维持在 60 °C 左右。2020 年,美国 Solid Power 公司宣布第一代全固态锂金属软包电池产线已进入试验阶段,可制备能量密度为 320 Wh/kg 的全固态电池,预计在 2025 进行批量生产。2021 年,Quantum Scape 公司发布了单层全固态锂金属电池,此电池支持快充及低温环境使用。该公司计划进一步开发多层软包电池,将体积能量密度提高至 1 000 Wh/L 以上,并计划于 2024 年开始量产。2020 年,日本丰田汽车的固态电池产品已装车运行。该公司已完成了车辆的道路测试,希望在 2025 年正式量产搭载全固态电池的混合动力汽车。韩国三星集团已于 2022 年开始建设全固态电池试产线,计划于 2027 年正式投产。中国赣锋锂业同样具有固态化锂金属电池生产线,其产品能量密度为 360 Wh/kg,循环 200 次后容量保持率为 96.0%。2020 年,北京卫蓝新能源的固液混合电池产线正式投入使用,产品能量密度为 270 Wh/kg。此外,该公司还研发了以三元材料为正极的固液混合电池,能量密度高于 300 Wh/kg,循环寿命长于 1 200 圈。清陶(昆山)能源于 2021 年底推出了固态动力电池,能量密度为 368 Wh/kg。2022 年,蜂巢能源成功研发了能量密度在 350 Wh/kg 以上的全固态原型软包电池<sup>[16-21]</sup>。

全固态电池技术的进步离不开先进表征技术的应用。准弹性中子散射、自旋晶格弛豫核磁共振谱、muon-弛豫谱、脉冲场梯度核磁共振谱、电化学阻抗谱等技术已被应用于研究固态电解质中不同时间尺度的离子输运行为<sup>[22]</sup>。光学显微镜和电子显微镜是观察锂金属负极和固态电解质形貌演化的有效手段,如锂沉积和固体电解质裂纹扩展等过程<sup>[23-26]</sup>。对于电解质—电极界面,已有工作利用透射电子显微镜、冷冻电子显微镜直接观察到了全固态电池的固体电解质中间相(SEI)<sup>[27, 28]</sup>。X 射线光电子能谱和飞行时间二次离子质谱通常用于研究电解质—电极界面的化学成分<sup>[29-31]</sup>。全固态电池热失控研究主要采用热重分析、差示扫描量测试和绝热加速量热仪等表征电池材料及体系的热稳定性<sup>[32, 33]</sup>。

根据全固态电池体系特征,前期研究已初步提出了与固态电解质离子输运、全固态电池中枝晶生长及电池失效、失控相关的理论机制。例如,利用不同表征技术和计算手段,固态电解质中的离子输运

过程得到了初步解释,但晶格动力学(声子)、表界面对离子输运的影响还需深入研究<sup>[22, 34]</sup>。此外,全固态电池中仍存在锂金属不均匀沉积形成锂枝晶的问题,目前研究认为全固态电池中锂枝晶的生长主要与电解质内部缺陷及电解质部分区域电子电导过高有关<sup>[35, 36]</sup>,但对电极—固态电解质界面处的锂离子输运及电化学反应过程的研究仍很有限。基于锂对称全固态模型电池研究结果表明,活泼的锂金属负极和固态电解质的热分解可能会造成全固态电池的热失控<sup>[32, 33]</sup>,但对于锂对称模型电池与全固态电池热失控机理间的一致性仍然存疑。

总体而言,全固态电池的单项性能有所突破,但其综合性能距离现代交通全面电动化发展需求仍有较大差距。纵观国内外发展态势,美国在基础研究方面仍然处于领先地位,且多家初创企业拥有核心专利技术,但产业化方面仍存在比较大的挑战。日韩产学研结合紧密,研发起步早,在全固态电池特别是关键材料上积累了大量的基础、核心专利,引领了全固态电池技术的发展。我国是电池生产的第一大国,且拥有完备的产业链,但在理论机制及关键材料方面的原始创新仍有发展空间。

## 2 全固态电池发展面临的科学问题

如图 1 所示,全固态电池的发展亟需解决三个核心科学问题。首先,固态电解质作为全固态电池的核心材料,研究其体相与界面的锂离子输运机制至关重要。这是进一步提升离子导电率、创制新型固态电解质材料、改善全固态电池性能、推动固态离子学科发展的科学基础。其次,高机械强度的固态电解质仍然难以抑制锂金属枝晶的生长,造成全固态电池的快速容量衰减与安全隐患。不同于传统锂离子电池中的(脱)溶剂化与离子迁移过程,全固态体系中锂离子如何跨越固固界面发生电化学反应,又如何在固态电解质内部形核生长并刺穿固态电解质?厘清锂金属在固固界面的界面电化学反应及其枝晶生长过程是实现高比容锂金属负极长效稳定循环的先决条件。最后,全固态电池中的离子输运、界面电化学反应等物理化学过程具有鲜明的多场耦合特征。因此,全面考量多场耦合效应,建立真实工况下全固态电池复杂体系的物理化学模型,揭示其多场耦合下的失效、失控机制是优化全固态电池电化学反应性能的重要科学支撑。然而,我们如何捕捉多场耦合下的锂离子输运、锂金属还原和固态电解质开裂等复杂物化与力学行为的动态过程?这对表征



技术的发展提出了新的重大挑战。因此,实现先进表征技术的突破,从而推动新型理论机制的确立,是我国在未来引领全固态电池原始创新的必由之路。

### 2.1 固态电解质中的离子运输机制

作为全固态电池的重要组成部分,固态电解质的最大优势在于其不可燃性,能够解决传统锂离子电池的安全隐患问题,同时也可以提高电池的能量密度。固态电解质一般又称为快离子导体,需要同时具有较高的离子电导率、极低的电子电导率和低活化能。全固态电池发展最关键的环节是开发制备出具有优异性能的固态电解质,推动全固态电池的性能提升。目前,正在研究的固态电解质包括氧化物、硫化物、卤化物、聚合物等<sup>[12, 37-39]</sup>。通过图2对比各类固态电解质,固态电解质的综合性能与液态电解质还有一定差距,无法支撑全固态电池的实际应用。

全固态电池的主要应用瓶颈在于较慢的充放电速度和较快的容量衰减<sup>[40-42]</sup>。这些与固态电解质自

身的物理化学性质紧密相关。与液态电解质不同,固态电解质中离子间相互作用力强,其离子迁移能垒是液体的10倍以上、离子电导率低。因此明确高离子电导率的实现条件是发展高性能固态电解质、提高全固态电池充放电速度的关键。

固态电解质中的离子运输性能由离子在体相、表界面中的运输过程共同决定,但针对体相中晶格动力学(声子)和表界面的研究还缺乏有效实验表征技术和计算手段。体相中电导率的优化可以通过调控晶体结构特点实现,比如晶格体积、运输瓶颈尺寸、配位环境、无序排列、晶格畸变、缺陷等<sup>[22]</sup>。近些年,关于离子运输与晶格动力学相关性的研究已经取得了一定进展<sup>[43, 44]</sup>。例如,郜一蓉等人<sup>[45]</sup>结合Meyer-Neldel规则从晶格动力学角度对固态电解质设计原则进行了修正,但是如何通过选择性的调控声子模式来优化固态电解质的电导率仍处于初步的研究阶段<sup>[34]</sup>。在多晶固态电解质中,表界面离子运输(晶界和跨晶界离子运输)通常被认为是离子运输

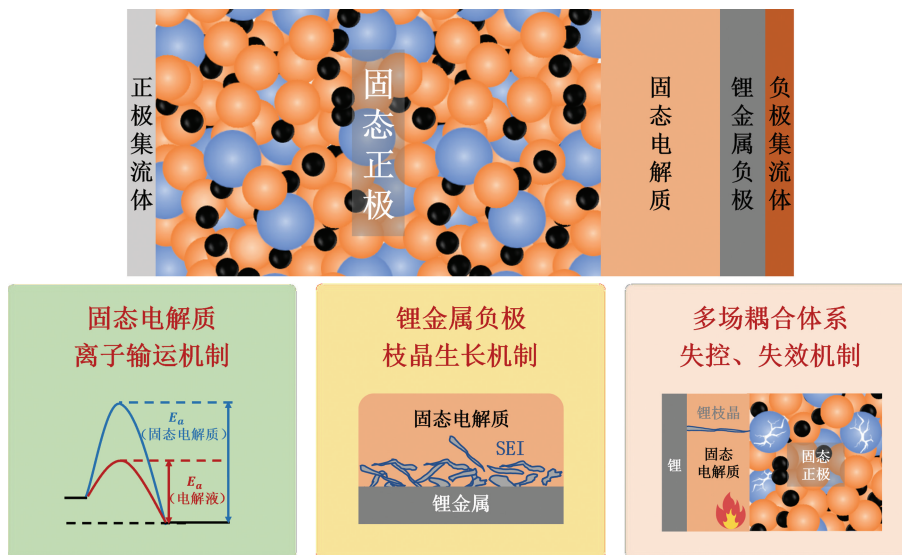


图1 全固态电池发展面临的核心科学问题

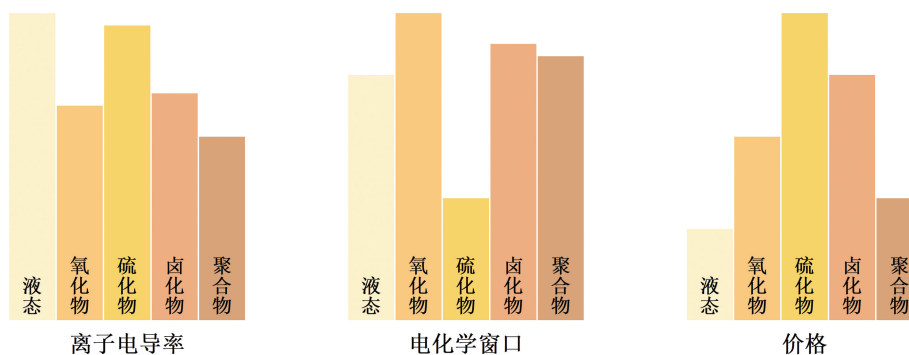


图2 各类电解质的性质对比

过程中的限速步骤。但目前对表界面的结构组分以及输运机理的研究尚浅。因此,为提高固态电解质的离子电导率,发展先进的表征技术和计算方法以深入研究晶格动力学和表界面的离子输运机理十分关键。

在固态电解质中,离子输运需要离子在刚性晶体骨架结构中连续跃迁。目前普遍接受的离子输运机制是基于由 Einstein、Smoluchowski 等人在 1905 年提出的随机运动模型(Random Walk Model)的简单跃迁模型,即离子可以在晶格位点的各个方向进行随机运动,通过邻近的缺陷(空位、间隙位置)完成离子的跃迁。对于具有高自由离子浓度的固态电解质体系,自由离子之间的相互作用以及自由离子与骨架对离子输运的影响不可忽略。因此,在简单跃迁模型的基础上发展了离子的协同效应和明伦效应模型<sup>[46]</sup>。然而,对于离子输运机制的理解还远远不够。首先,离子输运机理的提出大多基于理论计算,缺乏实验的表征与验证。其次,协同效应和明伦效应的理解尚未得到统一的认知;例如,如何定义协同运动的自由运动的离子数、协同扩散是否存在不同的运动方向。第三,不同固态电解质体系的离子输运机制存在较大差异。还需要对离子输运过程进行详尽且全面的研究,从而揭示可在各类固态电解质体系中适用的离子输运机制。

## 2.2 全固态电池中的锂枝晶生长机制

高机械强度的固态电解质仍难以完全抑制锂枝晶生长、实现锂金属均匀沉积。Monroe 和 Newman<sup>[47]</sup>提出在基于聚合物电解质的锂金属电池体系中,当电解质的剪切模量高于锂金属剪切模量( $\sim 4$  GPa)的两倍时,锂枝晶生长会被抑制。依据此理论,高剪切模量的无机固态电解质被认为可有效解决高比容锂金属负极的枝晶问题。然而,近期研究表明高剪切模量的无机固态电解质也不能完全阻止锂枝晶在固态电解质中渗透,锂枝晶仍是阻碍全固态电池实际应用的重要因素。例如,氧化物固态电解质的剪切模量在 50 GPa 以上,是锂金属剪切模量的十倍以上,但锂枝晶仍然穿透固态电解质导致全固态电池短路<sup>[35, 36]</sup>。

对锂金属在固态电解质中生长过程的深入理解和调控是全固态电池开发和应用的推动力。在全固态电池中,锂金属不仅可能在负极表面形成枝晶,还可能在固态电解质内部成核,从电解质内部延伸扩展导致电池短路。与锂离子在固-液界面的输运和界面电化学反应过程不同,在全固态电池中,锂离子

无需经过脱溶剂化即可跨越电极-固态电解质界面被还原为锂金属。锂离子在界面处参与电化学反应的具体过程及其对枝晶形成、生长的作用机理仍不清晰。此外,锂离子在固态电解质内部得电子被还原为锂金属并不断沉积延伸的过程也是全固态电池中的研究重点。

尽管对锂金属成核及生长的研究由来已久,但传统表征方法仍难以实现原位(*in situ*)和工况(*in operando*)表征全固态电池中锂枝晶的生长过程。光学显微镜是一种方便、时间分辨率高的形貌表征方法<sup>[26]</sup>,但其空间分辨率和景深有限,无法捕捉锂金属最初成核过程。电子显微镜可以提供更高空间分辨率的图像,也被应用于锂枝晶的观察<sup>[23-25, 35]</sup>。但对样品的复杂要求使得原位实验的进行非常困难。此外,光学显微镜及电子显微镜都只能获得样品表面的二维结构,而锂枝晶通常在固态电解质内部生长。光子和电子均无法穿过固态电解质以反映锂枝晶的形貌。目前,用于原位实验的电池结构均与实际电池的差别较大<sup>[23-26, 35]</sup>,能够提供的参考信息有限。X 射线断层扫描技术具有三维成像的能力,但耗时较长,难以在工况下进行表征。由于锂金属的电子密度很低,X 射线断层扫描技术对锂金属灵敏度不高<sup>[48]</sup>。基于同步辐射的 X 射线断层扫描技术虽然能提高时间分辨率及其对锂金属的灵敏度,但设备成本极高,资源难以获取。近几年,中子成像技术及磁共振成像技术也被用于锂金属的观察和分析<sup>[49, 50]</sup>,但现有表征技术均难以直接原位观测锂离子在电极-固态电解质界面处的电化学反应。

锂枝晶在固态电解质内部生长过程较为复杂,至今仍未揭示其具体机制。固态电解质加工成型后各部分受力不均匀,内部可能存在微裂纹,研究提出微裂纹是锂金属在电解质内部成核的重要诱因<sup>[35, 51]</sup>。锂金属成核生长也会作用于固态电解质,加剧电解质层应力不均匀程度,产生裂纹,为锂枝晶进一步扩展提供空间<sup>[52]</sup>。也有学者认为,固态电解质中部分区域电子电导过高导致锂离子在其内部被还原,导致锂金属沉积<sup>[36]</sup>。近期有研究提出,将多层不同的固态电解质叠加作为电解质层能够提高电池的循环寿命<sup>[14]</sup>,但多层结构固态电解质对于锂枝晶的抑制机理仍无明确解释。目前,对于锂枝晶生长机制的分析还局限在某种的特定的固态电解质中,未将不同电解质体系进行比较分析,总结提出可通用的理论解释。除此之外,电极-电解质界面处锂离子输运及电化学反应过程复杂,难以直接表征

分析,也缺乏相应的理论机制研究。

### 2.3 多场耦合下的失效、失控机制

全固态电池是一个复杂多相体系,其失效、失控是多物理场共同作用的结果。全固态电池内部各组分的化学成分、微观结构在电池的充放电过程中不断发生变化。这些变化并不是独立的,而是相伴耦合进行的。因此深入探索多种过程之间的联系对理清全固态电池的失效、失控机制至关重要。

全固态电池中,电—力耦合作用下固—固界面稳定性降低是导致电池失效的主要原因。全固态电池中,固态电解质完全取代电解液,电池内部固—固界面增加,电—力耦合作用更为显著。循环过程中,正极活性材料及锂金属负极发生电化学反应引起体积变化,影响固—固界面稳定性。在正极活性物质颗粒内部,颗粒多次膨胀收缩致使开裂失活<sup>[53]</sup>,导致电池容量衰减。持续应力累积也可能导致正极和固态电解质层中产生微米级裂纹,正极与电解质之间的接触恶化,加剧电池性能衰减。鉴于锂金属负极的延展性,电解质片与负极间的接触会略优于正极侧,但在循环过程中,锂金属不均匀沉积与剥离可能使得电解质—锂金属负极界面形成孔洞,接触变差<sup>[1]</sup>。在全固态电池循环时一般会借助外加压力使界面接触更紧密,在不同的电池体系中施加的压力从 2 MPa 到 250 MPa 不等<sup>[14, 15]</sup>。虽然外加压力能够在一定程度上解决界面接触问题,促进容量的释放,但会给全固态电池的规模化制备与应用造成阻碍。

电—力—温度耦合作用在全固态电池热失控过程中的作用不容忽视。虽然固态电解质自身不可燃,但无法完全避免全固态电池热失控的风险<sup>[54]</sup>。高比容三元正极材料热分解产氧问题在全固态电池中依然存在。如上文所述,锂金属可能在固态电解质中生长。枝晶持续生长可能穿透电解质、电池短路大量产热、温度升高。高温可能会引起正极发生分解,产生氧气并引发一系列放热反应,最终导致电池热失控。为提高电池的能量密度,固态电解质逐渐变得轻薄,增加了锂枝晶穿透固态电解质、造成电池短路及热失控的风险。因此,随着电池能量密度的提升,深入理解电池热失控过程、发展电池温度监测方法和安全管理策略更为重要。

目前,针对力学场和温度场的表征技术还不成熟。对于力学场,表征技术仅能对宏观应力进行测量<sup>[55]</sup>。已有研究工作实现了对全固态电池外部堆压力的实时监测,并研究其对电解质—电极界面状

态以及电池整体稳定性的影响<sup>[56]</sup>。然而,复合正极内部活性物质开裂失活、电极和电解质片的微裂纹以及电解质—电极界面处的微小孔洞均与微观应力分布密切相关。为深入理解这些微观现象,我们亟需发展可靠的微观应力表征手段,对电池各组分微观应力演化过程进行实时监测。温度表征方法也面临着与应力表征方法相似的挑战。传统的红外测温技术及温度传感器均难以获得电池内部温度分布。Mc Carthy 等人<sup>[57]</sup>利用电化学阻抗谱预测电池内部整体温度,但无法获得温度的微观分布情况。

受限于表征技术,相应的理论机制发展缓慢。全固态电池内部的微观应力难以确定,在负载压力条件下对界面进行原位观察也极具挑战性,这导致无法还原全固态电池界面演变过程,无法为最佳压力的确定提供理论指导,也无法为全固态电池在无压力或是微小压力条件下实现长期稳定循环提供解决方案。目前,对全固态电池热失控过程及机理研究处于起步阶段,研究认为热失控主要有以下几种原因。第一,高温下固态电解质层和三元正极材料分解产生氧气,给锂金属负极提供了不稳定的有氧环境,可能会发生剧烈的放热反应。其次,锂金属熔点较低(180 °C),高温会导致锂金属的流动性增强。锂金属融化后可能直接与正极接触,发生放热反应<sup>[4, 33]</sup>。此外,研究表明锂金属的电化学沉积、锂金属和电解质之间的副反应程度也会受到温度的影响<sup>[51]</sup>。这些反应间的相互作用是否会加速电池的热失控进程仍无定论,还需要进一步研究。

## 3 总结与展望

全固态电池发展受阻的根本原因是对复杂体系的动态演化过程认识有限,缺少有效的电化学与力学行为的表征与调控手段。为了从根本上解决全固态电池发展中面临的多种挑战,需要揭示复杂现象背后的原理机制,并在此基础上寻求高能量密度、高安全、长循环全固态电池体系的解决方案,助力全固态电池的规模化应用(如图 3 所示)。

先进表征技术:对动态演化过程的观察依托于先进的表征手段。如前文所述,全固态电池内部涉及多种化学反应、电化学反应以及机械结构变化。但现有的表征手段难以同时获取多种信息,只能关注复杂过程中的单一物理场的变化,限制了对全固态电池的全面理解。因此,多模态表征是未来的发展趋势。对此,一些新兴的表征手段值得关注。光



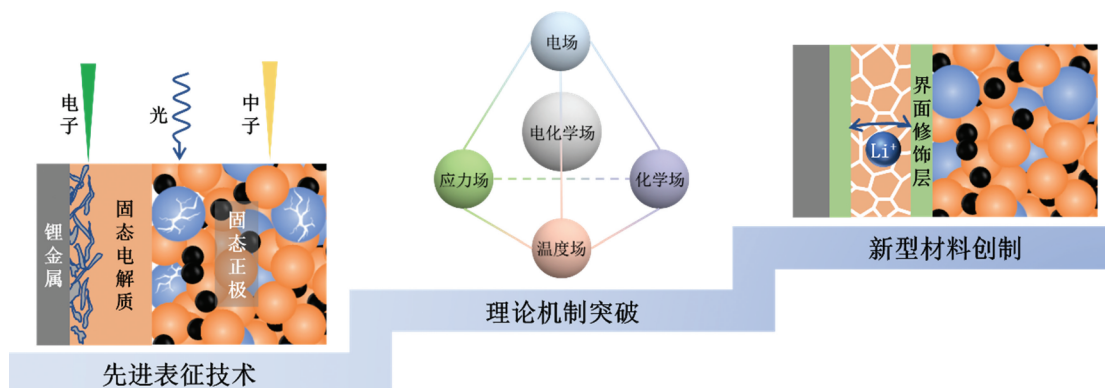


图 3 全固态电池发展建议

声成像技术集非破坏性、高时间分辨率及三维成像等优点于一体,对锂金属、正极材料和电解质均有响应,是观察全固态电池的理想选择<sup>[58-60]</sup>。胡金华等人<sup>[61]</sup>提出共聚焦拉曼成像可反映电池内部的三维应力分布,能够帮助理解应力分布与固体材料裂纹扩展的关系。未来有希望通过此方法同时获取电池的化学成分信息和应力分布情况。

**原理机制突破:**先进表征技术的发展为揭示全固态电池的原理机制奠定了基础。不仅全固态电池的失效、失控过程受多物理场的耦合作用,固态电解质中的离子电导率和锂枝晶生长均受力学场和温度场的影响。硫化物电解质的离子电导率受压力显著影响。锂枝晶生长与电解质裂纹间的相互作用是典型的电—力耦合过程。因此,深入理解多物理场耦合行为并建立多物理场作用下的全固态电池模型是实现高能量密度、高安全、长循环全固态电池道路上的关键环节。

**新型材料创制:**结合先进表征结果和原理机制创新,全固态电池关键材料及制备技术的优化途径将会得到拓展,发展方向也将更为明确。新型固态电解质,如体相界面快离子导体(BISCs)、三元无规共聚单离子快离子导体(SISC)等材料被提出。为今后固态电解质研发提供了极具参考意义的设计方案<sup>[39, 62]</sup>。从调控负极亲锂性出发,欧阳艳等人<sup>[63]</sup>构建了由锂锌合金为骨架的亲锂负极,实现了锂金属的均匀沉积。李静等人<sup>[64]</sup>创造性地将具有锂离子传输能力的有机分子笼引入全固态电池的正极中,解决了固态电解质与活性物质之间不稳定接触的问题,此工作也为今后优化复合正极结构开辟了新方向。为解决固—固界面接触问题,新型聚合物胶水被用于固态电解质与电极界面,此方法显著降低了界面电阻,为界面调控提供了新思

路<sup>[65]</sup>。这些优化的新途径,发展的新方向值得进一步探索。

新能源技术的广泛使用和社会的不断发展给二次电池的能量密度和循环寿命提出了更高的要求。亟需研发一种能够超越锂离子电池的变革性电池体系。构建高能量密度电池体系离不开高比容三元正极和锂金属负极的使用。为了强化此体系的安全性,并满足长循环的性能需求,必须减少易燃、易爆有机电解液的用量,坚持走固态化路线,最终实现综合性能优越的全固态电池。除我国外,欧美日韩多国亦在全固态电池领域投入大量资源,研究成果颇丰。目前已有多家公司宣布固态电池产线已处于试验阶段,将在 2030 年前后正式投产。但是,全固态电池正极、电解质、负极的化学组成和物理、化学、力学性质还需改进,材料间兼容性、界面稳定性仍需提升,电池整体的安全管理策略及工程化制备技术尚不成熟。

纵观电池的发展历程,从铅酸到镍氢,再到锂离子电池,每一次能量密度的飞跃都离不开理论机制的突破与新型材料的创制。身处全固态电池技术发展的关键机遇期,我国迫切需要在全固态电池的表征技术和理论机制层面取得突破,并由此指导关键材料的创制,从而抢占全固态电池科技发展的制高点,引领全球二次电池技术的新一轮变革,为双碳目标的实现注入强大动力。

## 参 考 文 献

- [1] Shen YB, Zhang YT, Han SJ, et al. Unlocking the energy capabilities of lithium metal electrode with solid-state electrolytes. *Joule*, 2018, 2(9): 1674—1689.
- [2] 沈炎宾, 陈立桅. 高能量密度动力电池材料电化学. *科学通报*, 2020, 65(S1): 117—126.

- [3] Viswanathan V, Epstein AH, Chiang YM, et al. The challenges and opportunities of battery-powered flight. *Nature*, 2022, 601(7894): 519—525.
- [4] Kim T, Kim K, Lee S, et al. Thermal runaway behavior of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  solid electrolytes for  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  and  $\text{LiFePO}_4$  in all-solid-state batteries. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(20): 9159—9171.
- [5] Whittingham MS. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 1976, 192(4244): 1126—1127.
- [6] Vincent CA. Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959–2009. *Solid State Ionics*, 2000, 134(1/2): 159—167.
- [7] Linford RG, Pollock JM, Randell CF. Solid state batteries containing silver sulphonium iodide electrolyte. *Nature*, 1975, 256(5516): 398—399.
- [8] Dahm RH, Hackwood S, Linford RG, et al. Copper-ion solid-state battery systems involving sulphonium iodide electrolytes. *Nature*, 1978, 272(5653): 522—524.
- [9] Farrington GC, Briant JL. Fast ionic transport in solids. *Science*, 1979, 204(4400): 1371—1379.
- [10] Knutz B, Skaarup S. Cycling of  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{N}/\text{TiS}_2$  solid state cells. *Solid State Ionics*, 1983, 9/10: 371—374.
- [11] Kanehori K, Matsumoto K, Miyauchi K, et al. Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics*, 1983, 9/10: 1445—1448.
- [12] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, et al. A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 2011, 10(9): 682—686.
- [13] Kato Y, Hori S, Saito T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nature Energy*, 2016, 1(4): 1—7.
- [14] Ye LH, Li X. A dynamic stability design strategy for lithium metal solid state batteries. *Nature*, 2021, 593(7858): 218—222.
- [15] Liu SJ, Zhou L, Han J, et al. Super long-cycling all-solid-state battery with thin  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -based electrolyte. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(25): 2200660.
- [16] 清陶 QT-360 高能量密度固态动力电池通过国家强检认证—清陶(昆山)能源发展股份有限公司. [2022-11-22]. <http://www.jsqingtiao.com/NewShow.Asp?ID=100>.
- [17] Home Bolloré. [2022-11-08]. <https://www.bolloré.com/en/>.
- [18] Home-Solid Power. [2022-11-03]. <https://www.solidpowerbattery.com/>.
- [19] QuantumScape. QuantumScape's Battery Technology Performance Results. QuantumScape. (2021-01-14)/[2022-11-03]. <https://www.quantumscape.com/resources/blog/a-discussion-of-quantumscape-battery-technology-performance-results/>.
- [20] 丰田中国官方网站—首页. [2022-11-13]. <http://www.toyota.com.cn/>.
- [21] Samsung Li-Ion Battery & Renewable Energy | Samsung SDI Official Site. [2022-11-13]. <https://www.samsungsdi.com/>.
- [22] Gao YR, Nolan AM, Du P, et al. Classical and emerging characterization techniques for investigation of ion transport mechanisms in crystalline fast ionic conductors. *Chemical Reviews*, 2020, 120(13): 5954—6008.
- [23] Gao HW, Ai X, Wang HC, et al. Visualizing the failure of solid electrolyte under GPa-level interface stress induced by lithium eruption. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1—9.
- [24] Sun HM, Liu QN, Chen JZ, et al. *In situ* visualization of lithium penetration through solid electrolyte and dead lithium dynamics in solid-state lithium metal batteries. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19070—19079.
- [25] Wang HC, Gao HW, Chen XX, et al. Linking the defects to the formation and growth of Li dendrite in all-solid-state batteries. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(42): 2102148.
- [26] Kim S, Jung C, Kim H, et al. The role of interlayer chemistry in Li-metal growth through a garnet-type solid electrolyte. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(12): 1903993.
- [27] Lu XZ, Cheng YF, Li MH, et al. A stable polymer-based solid-state lithium metal battery and its interfacial characteristics revealed by cryogenic transmission electron microscopy. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(12): 2212847.
- [28] Wang CY, Lin RQ, He YB, et al. Tension-induced cavitation in Li-metal stripping. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2023, 35(7): e2209091.
- [29] Sun F, Wang C, Osenberg M, et al. Clarifying the electrochemo-mechanical coupling in  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  based all-solid-state batteries. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(13): 2103714.
- [30] Hu ZL, Wang C, Wang C, et al. Uncovering the critical impact of the solid electrolyte interphase structure on the interfacial stability. *InfoMat*, 2022, 4(3): 98—108.
- [31] Wu YF, Bo SH. Interfacial behavior of a thio-LISICON solid-state electrolyte under external pressure. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(11): 13571—13579.
- [32] Yu XQ, Chen RS, Gan LY, et al. Battery safety: from lithium-ion to solid-state batteries. *Engineering*, 2023, 21: 9—14.
- [33] Chen RS, Nolan AM, Lu JZ, et al. The thermal stability of lithium solid electrolytes with metallic lithium. *Joule*, 2020, 4(4): 812—821.



- [34] Gao YR, Huang JX, Cheng J, et al. Correlate phonon modes with ion transport *via* isotope substitution. *Science China Chemistry*, 2023, 66(3): 768—777.
- [35] McConohy G, Xu X, Cui T, et al. Mechanical regulation of lithium intrusion probability in garnet solid electrolytes. *Nature Energy*, 2023, 8(3): 241—250.
- [36] Biao J, Han B, Cao YD, et al. Inhibiting formation and reduction of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  to  $\text{LiC}_x$  at grain boundaries in garnet electrolytes to prevent Li penetration. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2023, 35(12): e2208951.
- [37] Wu JF, Chen EY, Yu Y, et al. Gallium-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnet-type electrolytes with high lithium-ion conductivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(2): 1542—1552.
- [38] Park KH, Kaup K, Assoud A, et al. High-voltage superionic halide solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(2): 533—539.
- [39] 薛国勇, 李静, 陈俊超, 等. 单离子聚合物快离子导体. *物理化学学报*, 2022, 38(X): 2205012.
- [40] Randau S, Weber DA, Kötzer O, et al. Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries. *Nature Energy*, 2020, 5(3): 259—270.
- [41] Famprakis T, Canepa P, Dawson JA, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries. *Nature Materials*, 2019, 18(12): 1278—1291.
- [42] Janek J, Zeier WG. Challenges in speeding up solid-state battery development. *Nature Energy*, 2023, 8(3): 230—240.
- [43] Kraft MA, Culver SP, Calderon M, et al. Influence of lattice polarizability on the ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X=Cl, Br, I). *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(31): 10909—10918.
- [44] Muy S, Bachman JC, Giordano L, et al. Tuning mobility and stability of lithium ion conductors based on lattice dynamics. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 850—859.
- [45] Gao YR, Li NN, Wu YF, et al. Rethinking the design of ionic conductors using Meyer-neldel-conductivity plot. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(13): 2100325.
- [46] He XF, Zhu YZ, Mo YF. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1—7.
- [47] Monroe C, Newman J. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(2): A396.
- [48] Ning ZY, Jolly DS, Li GC, et al. Visualizing plating-induced cracking in lithium-anode solid-electrolyte cells. *Nature Materials*, 2021, 20(8): 1121—1129.
- [49] Liang ZT, Xiang YX, Wang KJ, et al. Understanding the failure process of sulfide-based all-solid-state lithium batteries via operando nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1—15.
- [50] Song BH, Dhiman I, Carothers JC, et al. Dynamic lithium distribution upon dendrite growth and shorting revealed by operando neutron imaging. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(10): 2402—2408.
- [51] Sun ZT, Zhou JY, Wu YF, et al. Mapping and modeling physicochemical fields in solid-state batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(46): 10816—10822.
- [52] Sun ZT, Bo SH. Understanding electro-mechanical-thermal coupling in solid-state lithium metal batteries via phase-field modeling. *Journal of Materials Research*, 2022, 37(19): 3130—3145.
- [53] Sun XW, Wang LL, Ma J, et al. A bifunctional chemomechanics strategy to suppress electrochemomechanical failure of Ni-rich cathodes for all-solid-state lithium batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(15): 17674—17681.
- [54] Bates AM, Preger Y, Torres-Castro L, et al. Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries?. *Joule*, 2022, 6(4): 742—755.
- [55] Li RH, Li W, Singh A, et al. Effect of external pressure and internal stress on battery performance and lifespan. *Energy Storage Materials*, 2022, 52: 395—429.
- [56] Lee C, Han sang yun, Lewis JA, et al. Stack pressure measurements to probe the evolution of the lithium-solid-state electrolyte interface. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(9): 3261—3269.
- [57] Mc Carthy K, Gullapalli H, Ryan KM, et al. Electrochemical impedance correlation analysis for the estimation of Li-ion battery state of charge, state of health and internal temperature. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104608.
- [58] Zhao YB, Wu YF, Liu HH, et al. Accelerated growth of electrically isolated lithium metal during battery cycling. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(30): 35750—35758.
- [59] Liu HH, Zhao YB, Zhou JS, et al. Photoacoustic imaging of lithium metal batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(2): 1260—1264.

- [60] Zhou JY, Zhao YB, Liu HH, et al. Rapid 3D nondestructive imaging technology for batteries: Photoacoustic microscopy. *Journal of Materials Research*, 2022, 37(19): 3283–3296.
- [61] Hu JH, Sun ZT, Gao YR, et al. 3D stress mapping reveals the origin of lithium-deposition heterogeneity in solid-state lithium-metal batteries. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(7): 100938.
- [62] Hu CJ, Shen YB, Shen M, et al. Superionic conductors *via* bulk interfacial conduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(42): 18035–18041.
- [63] Ouyang Y, Cui C, Guo YP, et al. *In situ* formed LiZn alloy skeleton for stable lithium anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 25818–25825.
- [64] Li J, Qi JZ, Jin F, et al. Room temperature all-solid-state lithium batteries based on a soluble organic cage ionic conductor. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1–11.
- [65] Dong DR, Zhou B, Sun YF, et al. Polymer electrolyte glue: a universal interfacial modification strategy for all-solid-state Li batteries. *Nano Letters*, 2019, 19(4): 2343–2349.

## The Current Status and Challenges of All-solid-state Batteries: Characterization Techniques and Mechanistic Understandings Drive Battery Innovations

Jingying Zhou<sup>1</sup>

Chenji Hu<sup>2, 3, 4</sup>

Yirong Gao<sup>1</sup>

Qingbo Cao<sup>1</sup>

Yixiao Zhang<sup>2, 3, 4</sup>

Shou-Hang Bo<sup>1, 4, 5\*</sup>

Liwei Chen<sup>2, 3, 4, 5\*</sup>

1. *University of Michigan-Shanghai Jiao Tong University Joint Institute, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*
2. *In situ Center for Physical Sciences, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*
3. *Frontiers Science Center for Transformative Molecules, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*
4. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*
5. *Future Battery Research Center, Global Institute of Future Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*

**Abstract** All-solid-state batteries are poised to be the next-generation high-specific-energy energy storage technology, and is an important technology basis for electrified transportation and sustainable energy structure in the future. Many countries have proposed national research plans for all-solid-state batteries and established timelines for their large-scale production. This perspective reviews the global development of all-solid-state batteries in both academic and industrial sectors. Performance metrics of all-solid-state batteries are suggested according to the future requirement of fully electrified transportation. Key scientific issues are proposed including the mechanism of ion transport in solid electrolyte, the mechanism of lithium dendrite growth in all-solid-state battery, and the mechanism of failure and thermal runaway under multi physicochemical fields. It is suggested to focus on the fundamental understanding of all-solid-state batteries through the advances in characterization techniques. These advances can be further used to guide the design and synthesis of materials, leading to innovation in all-solid-state battery technology.

**Keywords** all-solid-state batteries; solid electrolytes; lithium dendrites; multi physicochemical fields coupling

(责任编辑 刘敏 姜钧译)

\* Corresponding Author, Email: shouhang.bo@sjtu.edu.cn; lwchen2018@sjtu.edu.cn