

本文引用格式:马君. 锂电池中串扰行为的研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(1): 34-42.

Citation format: MA Jun. Research progress of crosstalk behavior in lithium batteries[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(1): 34-42.

文章编号 1672-6634(2025)01-0034-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024070001

锂电池中串扰行为的研究进展

马君^{1,2,3}

(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, 山东 青岛 266101;

2. 山东能源研究院, 山东 青岛 266101; 3. 青岛新能源山东省实验室, 山东 青岛 266101)

摘要 高安全和高能量密度的锂电池是加快能源转型的重要支撑技术。但是锂电池存在电、化、力和热失效行为, 导致电池容量损失、寿命下降和安全性降低, 严重阻碍了高能量密度和高安全锂电池的发展。本文从正极与负极协同作用的视角, 阐述了锂电池中电/化/力/热串扰行为的最新研究进展及相应的解决策略, 对比分析了使用电解液的常规锂电池与使用固态电解质的全固态锂电池在电/化/力/热串扰失效行为方面的相似之处与不同之处, 并且总结了电/化/力耦合串扰行为的新观点, 展望了进一步深刻认识并解决锂电池电/化/力/热耦合串扰行为的重要研究方向。

关键词 锂电池; 全固态; 正极; 负极; 串扰

中图分类号 O341

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research Progress of Crosstalk Behavior in Lithium Batteries

MA Jun^{1,2,3}

(1. Qingdao Industrial Energy Storage Research Institute, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology,

Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China; 2. Shandong Energy Institute, Qingdao 266101, China;

3. Qingdao New Energy Shandong Laboratory, Qingdao 266101, China)

Abstract Lithium batteries with high safety and high energy density are important energy storage technologies supporting the speeding-up of energy transformation. However, the electrical, chemical, mechanical, and thermal failure behaviors of lithium batteries decrease the capacity, cycle life, and safety, which seriously hinders the development of high energy density and high safety lithium batteries. Herein, the latest research progress of electrical/chemical/mechanical/thermal crosstalk behavior in lithium batteries and the corresponding solution strategies are summarized from the perspective of synergistic effect between cathode and anode. Furthermore, the similarities and differences of electrical/chemical/mechanical/thermal crosstalk failure behaviors between conventional lithium batteries using liquid electrolyte and all-solid-state lithium batteries using solid electrolyte are compared and analyzed. Moreover, a new view of electrical/chemical/mechanical coupling crosstalk behavior is summarized. Finally, the important research directions to further understanding and solving the electrical/chemical/mechanical/thermal coupling crosstalk

收稿日期: 2024-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(22379155); 山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202306308)资助。

通信作者: 马君, 女, 汉族, 博士, 副研究员, 山东省泰山学者青年专家, 研究方向: 电化学储能材料与器件, E-mail: majun@qibebt.ac.cn.

behavior of lithium batteries is prospected.

Key words Lithium battery; all-solid-state; cathode; anode; crosstalk behavior

0 引言

高安全和高能量密度的锂电池为发展新能源汽车、智能电网和无人机等提供重要技术支撑,这对于加快实施可再生能源替代行动,大幅提升新能源在能源结构中的比重,构建以新能源为主体的新型电力系统具有重要的意义。近年来,“安全焦虑”和“里程焦虑”促使人们对锂电池的安全性和能量密度提出了更高的要求。现有的锂电池关键材料和技术路线已经难以满足应用需求,开发新型高电压电解液^[1]/固态电解质材料^[2]和优化高比能电极材料(高镍正极^[3]、富锂锰基正极^[4]、硅负极^[5]和锂金属负极^[6]等)的综合性能,成为提升锂电池安全性和能量密度的重要研究方向。其中,采用固态电解质的全固态锂电池被认为是动力电池的最佳技术路线之一,成为世界各国竞相布局的前瞻技术^[7]。

无论是液态锂电池,还是全固态锂电池,工作原理都是在充电过程中,锂离子从正极材料晶格中脱出后,经过电解质到达负极,同时电子经外电路从正极到达负极。放电时,锂离子和电子的运动方向与充电时相反。锂离子在正负极之间的往复穿梭行为,确保了能量的可逆存储和释放。然而,液态锂电池在实际工作过程中,并不仅仅发生锂离子在正负极之间的穿梭,还会发生过渡金属离子、副反应产物和气体等在正负极之间的穿梭或串扰行为^[8]。这种化学串扰行为不仅导致电池性能下降和寿命缩短,甚至引发热失控等安全问题。在全固态锂电池中,虽然固态电解质可以有效阻挡过渡金属离子和副反应产物在电极之间的串扰行为,但是不能完全解决气体的串扰问题^[9]。更重要的是,固体材料独特的力学性质,使固态电解质等材料在受到正极或负极因体积变化而产生的不均匀应力时,容易因应变不均匀而产生裂纹和孔洞,增加了电池极化,降低电池容量^[10,11]。近期的研究工作还进一步指出^[12],固态电解质与电解液不同的锂离子传输能力,导致正极不均匀的锂离子分布直接决定了负极的锂枝晶生长行为,不利的电学行为也会在正负极之间发生串扰。然而,目前关于锂电池电/化/力/热失效的研究工作主要集中于正极或负极,而同时兼顾正极和负极之间相互作用的研究还比较少,关于锂电池正负极之间的串扰失效机制也未明晰。

为了深入了解锂电池的串扰失效行为及其对电池性能的重要影响,本文将分别从电学、化学、力学和热学串扰的角度,阐述锂电池串扰失效的研究进展及相应的解决策略,然后分析电学、化学、力学和热学耦合作用下的串扰失效行为,最后总结和展望了解决锂电池串扰失效的研究方向。

1 锂电池中的串扰行为

1.1 电学串扰行为

锂枝晶生长导致的电池短路是一种典型的电学串扰行为。锂电池在正常工作时,电子只能通过外电路在正负极之间进行输运,一旦电子从内电路经过锂枝晶在正负极之间形成通路,就会导致电池短路。目前,电解液设计、人工固态电解质界面层(SEI)设计、集流体设计和固态电解质设计等解决方法已被证明在抑制锂枝晶生长方面具有显著的效果^[13-15]。

近年来,Mukherjee 等人^[16,17]从电极工程的角度对全固态锂电池正极和负极之间存在的电学串扰行为提出了新的见解。首先,Mukherjee 等人^[17]通过理论模拟的方法确认了正极微观结构的不均匀性不仅影响复合正极的离子传输动力学,而且对固态电解质中的锂离子传输行为也有重要的影响,这种影响使得正极和负极之间通过离子场发生串扰,导致当结构均匀的负极与结构不均匀的正极搭配时,仍然会发生局部锂沉积。基于正负极之间存在离子场串扰的观点,Mukherjee 等人^[16]进一步采用理论模拟的方法考察了正极的活性物质负载量、正极材料颗粒粒径、固态电解质粒径和固态电解质层厚度等对负极反应均匀性的影响,发现随着正极负载量的增加、正极和固态电解质颗粒粒径的增加以及固态电解质层厚度的降低,负极界面的反应均匀性和界面稳定性均随之下降。因此,Mukherjee 等人提出,在兼顾正极高负载量和较薄电解质层厚度的前提下,通过对正极进行结构化设计来改善正极/固态电解质的反应均匀性,可显著改善金属锂负极/固态电解质界面的反应均匀性,理论计算结果也证明了这一观点。图1为正极结构特征对负极影响的理论模拟

结果图,其中图 1(a)和 1(b)分别为随机分布正极和结构化正极的材料分布图、正极/固态电解质界面电流密度分布图和负极/固态电解质界面电流密度分布图。模拟结果显示,当正极具有随机分布结构时,金属锂负极/固态电解质界面的反应均匀性遵循正极/固态电解质界面反应均匀性的随机性特征,并且金属锂负极/固态电解质界面电流密度较高的区域与正极侧固态电解质分布较多的区域具有空间上的对应关系。当对正极进行结构化设计改善正极/固态电解质的反应均匀性后,金属锂负极/固态电解质界面的反应均匀性也得到显著改善。图 1(c)反映了负极/固态电解质界面的反应不均匀性($i_{\max} - i_{\min}$)随电解质层厚度的变化情况,可以看出负极/固态电解质界面的反应不均匀性随着电解质层厚度的下降非线性增加,其中随机分布正极对应的固态电解质的临界厚度为 $150\ \mu\text{m}$,结构化正极对应的固态电解质的临界厚度为 $75\ \mu\text{m}$ 。

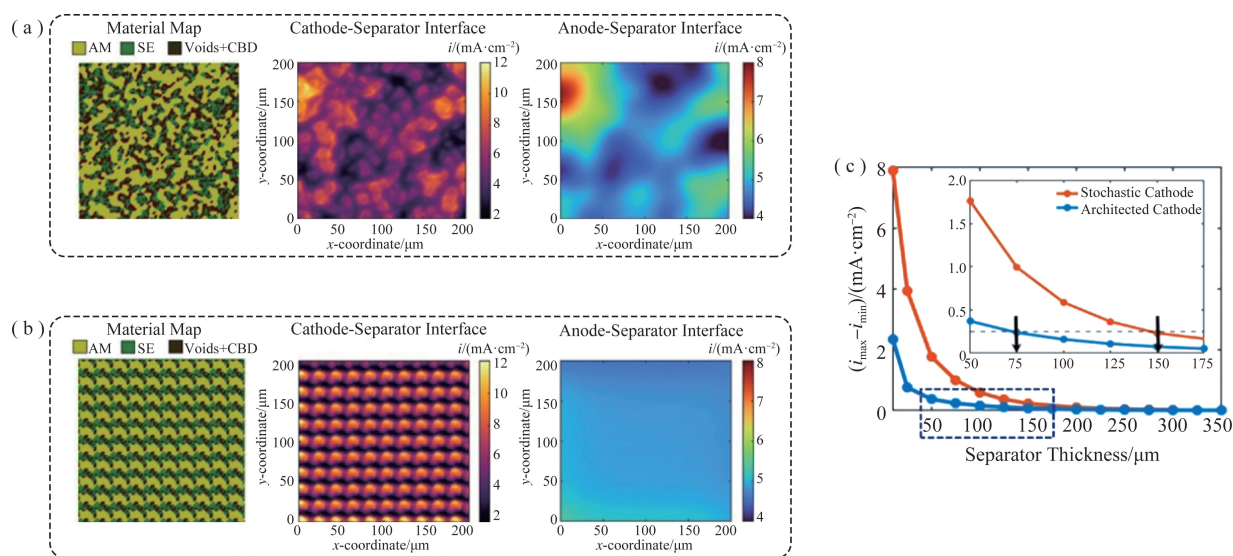


图 1 (a) 随机分布正极和(b) 结构化正极的材料分布、正极/固态电解质界面电流密度分布和负极/固态电解质界面电流密度分布的理论计算结果(正极的组成为活性物质体积分数为 60%, 固态电解质体积分数为 20%, 电解质层厚度 $25\ \mu\text{m}$, 施加的电流密度为 $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$); (c) 根据(a, b)中的随机分布正极和结构化正极得到的负极/固态电解质界面的反应不均匀性($i_{\max} - i_{\min}$)与电解质层厚度的函数关系(黑色箭头为固态电解质的临界厚度)^[16]

Fig. 1 Theoretical calculation results of the material distribution, current distribution at cathode/solid electrolyte and anode/solid electrolyte interfaces for (a) stochastic cathode and (b) architected cathode (compositions of cathode are 60% active material and 20% solid electrolyte, thickness of solid electrolyte is $25\ \mu\text{m}$, the applied current density is $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$); (c) Reaction heterogeneity ($i_{\max} - i_{\min}$) at the anode/solid electrolyte interface as a function of electrolyte thickness for stochastic and architected cathodes taken in (a, b), respectively (black arrows represent the critical separator thickness for stochastic and architected cathodes)^[16]

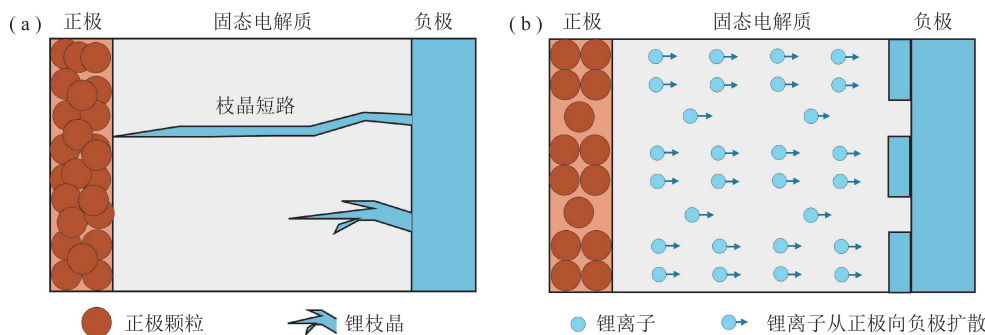


图 2 锂电池中的电学串扰行为示意图(a) 枝晶短路;(b) 正极侧微结构不均匀导致的负极侧锂沉积不均匀

Fig. 2 Schematic diagram of electrical crosstalk behavior in lithium batteries (a) Dendrite short circuit; (b) Uneven lithium deposition on the anode caused by inhomogeneous microstructure of cathode

由此可见,锂电池中的电学串扰行为,既包括锂枝晶生长导致的内部短路,还包括正极侧微结构不均匀

导致的负极侧锂沉积不均匀, 如示意图 2 所示。值得思考的是, 正极侧微结构不均匀导致的负极侧锂沉积不均匀, 可能是导致负极侧局部锂枝晶生长较快的原因之一, 因此两种电学串扰行为之间可能存在相互关联。

1.2 化学串扰行为

锂硫电池中多硫化物的“穿梭效应”是典型的化学串扰行为。图 3 为锂硫电池的结构和“穿梭效应”示意图, 其中正极为硫, 负极为锂金属, 正负极之间为电解液和隔膜。放电时, 锂金属失去电子被氧化为锂离子, 锂离子和电子到达正极后使单质硫逐步还原为多硫化锂 Li_2S_n 和 Li_2S 。充电时 Li_2S 失去电子和锂离子, 逐步氧化为单质硫。其中, 充放电过程中形成的中间产物 Li_2S_n 易溶解在电解液中, 然后从硫正极扩散到金属锂负极并被还原为低价的 $\text{Li}_2\text{S}_{n-x}$ 。在浓度梯度的驱动下, 这些还原产物 $\text{Li}_2\text{S}_{n-x}$ 扩散回到硫正极附近再次被氧化为 Li_2S_n 。锂硫电池中这种中间产物多硫化物在正负极之间来回迁移并反复被氧化还原的行为, 就是“穿梭效应”^[18]。“穿梭效应”会导致活性物质损失、内阻增大和锂金属负极稳定性降低等, 严重影响锂硫电池的循环寿命。目前, 解决多硫化锂“穿梭效应”的策略主要有优化电解液组分降低电解液的 Li^+ 溶剂化能力、使用固态电解质、对硫正极进行碳包覆、使用离子选择性隔膜和开发复合正极材料等^[19,20]。

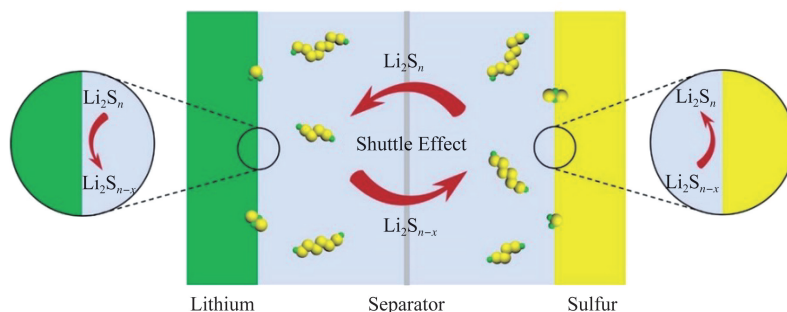


图 3 锂硫电池中多硫化物“穿梭效应”示意图^[18]

Fig. 3 Schematic representation of the polysulfide shuttle effect in Li-S batteries^[18]

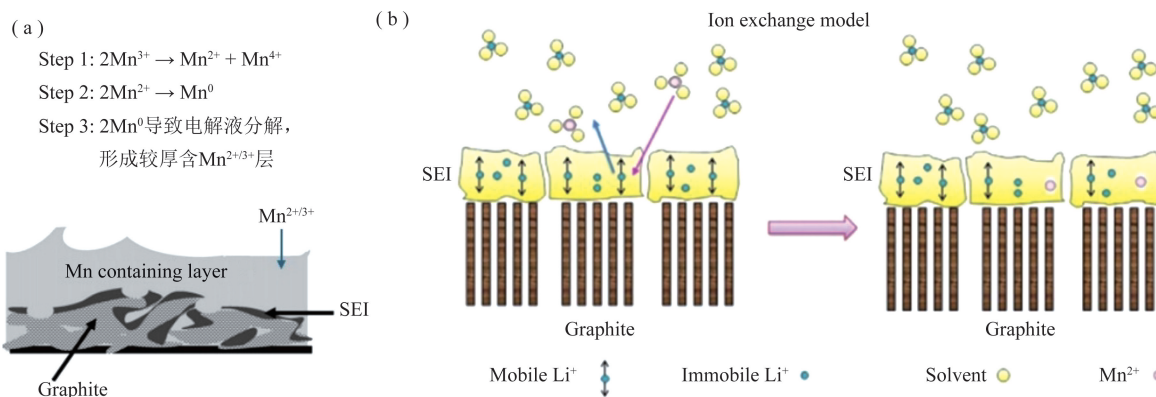


图 4 正极过渡金属离子溶出后在负极的反应模型示意图 (a) 还原-氧化反应模型^[23]; (b) 离子交换模型^[24]

Fig. 4 Schematic diagram of the reaction model on the anode after dissolution of the transition metal ion from cathode

(a) Reduction-oxidation reaction model^[23]; (b) Ion-exchange model^[24]

从 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 等正极溶出的过渡金属离子 (如 Mn、Co、Ni 和 Fe 等) 经过电解液迁移并沉积在负极, 是另一种典型的化学串扰行为^[21,22]。Mn 基氧化物正极材料在应用过程中面临的一个重要挑战是 Mn^{3+} 离子往往会发生歧化反应, 生成 Mn^{4+} 离子和 Mn^{2+} 离子, 其中 Mn^{4+} 离子会留在正极表层, 而 Mn^{2+} 离子则容易溶解在电解液中 [图 4(a) 的 Step 1]。金属离子溶出后迁移到负极, 不仅造成正极活性物质损失和结构破坏, 而且增加了电池内阻, 导致电池容量衰减, 循环寿命降低。关于 Mn^{2+} 离子迁移到负极后的反应过程, 目前主要有两种模型: 还原-氧化反应模型^[23] 和离子交换模型^[24]。在还原-氧化反应模型中, 溶解在电解液中的 Mn^{2+} 离子迁移到负极后, 会被负极首先还原为 Mn 金属 [图 4(a) 的 Step 2], 之后 Mn 金属促使电解液剧烈分解, 形成一层厚的含 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 的界面层, 阻挡了锂离子在电解液和负极之间的传输 [图 4(a) 的 Step 3]。在离子交换模型中, 迁移到负极表面的 Mn^{2+} 离子 [图 4(b) 中的紫色圆形] 不会被还原为金属, 而是与负极表面 SEI 膜 [图 4(b) 中黄色区域] 中的可移动锂离子 [图 4(b) 中带双箭头的绿色圆形] 发生离子交换, 如烷基碳酸锂 ROCO_2Li , 具体的离子交换过程如图 4(b) 中的紫色和绿色箭头所示。离子交换完成之后, Mn 离子留在 SEI 中, 阻碍了锂离子的传输, 导致负极界面阻抗增

加和电池容量下降。目前,解决过渡金属离子溶出和迁移的策略主要有在正极材料表面修饰保护层^[25]、在电解液中添加稳定负极的添加剂^[23]和在电解质中引入过渡金属离子螯合剂^[26]等。

1.3 力学串扰行为

在传统的锂电池中,电解液可以有效地缓解正负极的体积变化产生的应力,并确保在整个电池中的应力是均匀分布的。然而,在全固态锂电池中,正负极体积变化产生的应力会使固态电解质发生变形甚至长出裂纹,而且正负极自身在体积变化过程中也会发生微观结构变化,产生裂纹、孔洞等,影响电池容量的发挥^[10,11]。因此,全固态锂电池中的力学失效问题比液态锂电池更加复杂和严重。近年来,正负极体积变化对彼此的应力串扰作用开始得到关注。Lee 等人^[27]通过对分别采用高应变(Li-In)和零应变 $[\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)]负极组装的硫化物基 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (NCA) 全固态锂电池进行对比实验和模拟研究,提出全固态锂电池中高应变负极会加速正极化学-机械失效的见解。图 5 是循环过程中高应变负极导致正极化学-机械降解的示意图。从示意图中可以看出,高应变负极与正极体积变化的耦合作用扰乱了正极的结构完整性,导致复合正极各组分之间的动态接触随着循环的进行而反复变化,这种动态接触变化使正极表面发生越来越严重且不均匀的副反应,影响锂离子的均匀传输,导致复合正极在循环初期发生持续的降解。随着循环的进一步进行,这种界面反应和锂离子传输的不均匀性会在 NCA 颗粒中产生 GPa 级的局部扩散诱导应力,加速 NCA 颗粒的开裂,从而导致正极的快速降解。电池测试的结果也验证了上述结论,采用高应变 Li-In 负极的全固态锂电池在循环 100 次后容量保持率为 82.5%,但是在循环 120 次后发生了严重的容量损失,并且在第 200 次循环后比容量仅为 $9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}$ 。而采用零应变 LTO 负极的全固态锂电池在循环 100 次后容量保持率为 81.6%,并且在循环 200 次后容量保持率依然高达 75.6%。

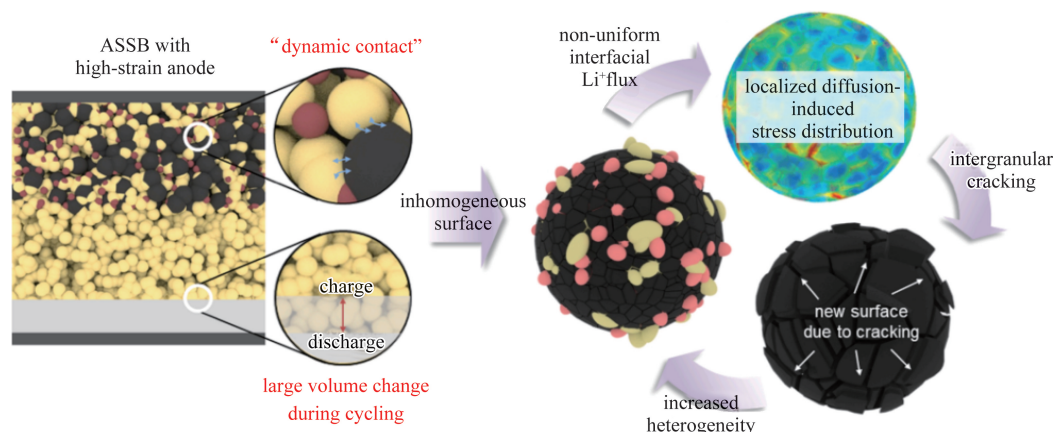


图 5 循环过程中高应变负极导致正极化学-机械降解的示意图(黄色球为固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 颗粒,黑色球为 NCA 正极颗粒,红色球为导电剂炭黑,灰色长方形为 Li-In 负极;右侧绿色圆形为应力分布图)^[27]

Fig. 5 Schematic illustration of the chemo-mechanical degradation of the cathode caused by the high-strain anode during cycling (yellow ball, black ball, red ball, and gray rectangle represent solid electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ particle, NCA cathode particle, conductive carbon black, and Li-In anode, respectively. The green circle on the right is the pattern of stress distribution)^[27]

Yang 等^[28]采用原位压力测试和基于内聚力单元模型的有限元分析,研究了三种具有不同体积变化的正极材料 $[\text{S}, \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)和 LiCoO_2 的体积变化依次为 -80% 、 -7.8% 和 $+2\%$]对锂金属负极微短路行为的影响,提出了一种关于正负极力学串扰引起电池微短路的新见解。在全固态锂电池循环过程中,S 和 NCM811 的体积变化方向与锂金属负极的体积变化方向相反,对应的体积变化情况分别如图 6(a)和 6(c)所示。X 射线计算机断层成像结果证明,正负极之间的体积变化相反的应力串扰作用导致固态电解质发生了严重的机械破坏,形成了明显的横向和纵向裂纹[图 6(b)和 6(d)中红色虚线标记区域],容易引发电池微短路。与之相反, LiCoO_2 在循环过程中与锂金属负极的体积变化方向一致,因此对固态电解质的机械损伤相对较弱,没有出现微短路。为了解决正负极材料收缩-膨胀行为不同引发的电极应力串扰问

题, Yang 等人^[28]提出了一种主动压力控制系统, 该系统不仅可以在电池循环过程中实时测量电池压力, 还可以根据测量压力与预设堆叠压力的偏差来调整当前压力, 当确定需要调整的压力后, 控制系统向电动马达提供反馈信号, 从而实现精确控制堆叠压力。主动压力控制系统有助于减轻应力串扰并提高全固态锂电池的循环寿命, 这对于开发高性能全固态锂电池具有重要的意义。

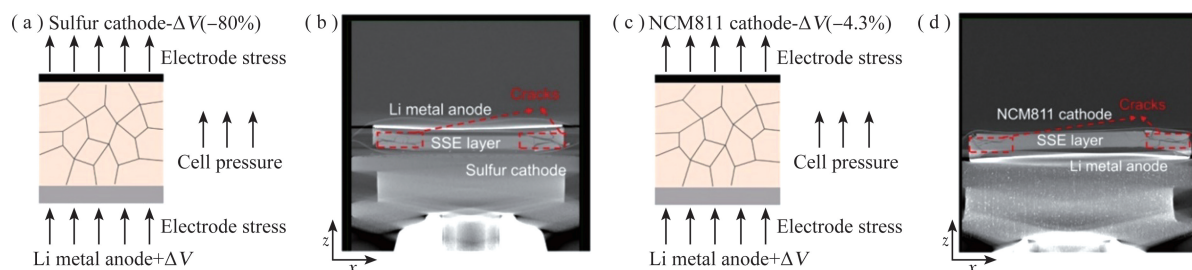


图 6 S|Li₆PS₅Cl|Li 和 NCM811|Li₆PS₅Cl|Li 全固态电池(a,c)充电过程中电极应力变化

示意图和(b,d)循环后的 X 射线计算机断层成像结果^[28]

Fig. 6 (a, c) Schematic diagram of electrode stress changes during the charging process of S|Li₆PS₅Cl|Li and NCM811|Li₆PS₅Cl|Li all-solid-state batteries and (b, d) the X-ray computed tomography measurement results of cycled S|Li₆PS₅Cl|Li and NCM811|Li₆PS₅Cl|Li all-solid-state batteries^[28]

1.4 热学串扰行为

液态锂电池在过充/过热条件下或者是采用阴离子氧化还原正极材料时, 正极产生氧化物种(O_{22}^- 、 O^{2-} 和 O_2)^[29], 负极产生还原物种(H_2 、 CH_4 和 C_2H_4)。这些危险的反应产物在电极之间产生串扰, 会引发一系列放热反应, 导致电池热失控^[8]。然而, 目前对于全电池中热串扰的起源仍然缺乏清晰的认识。Cui 等人^[30]采用同位素滴定-质谱在线气体检测和加速量热仪等测试技术, 率先研究了全电池中热串扰行为的起源及发展路径, 为认识电池热失控过程提供了新的观点。他们发现在 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ |石墨软包电池负极侧 LiH 引起的产热以及负极释放的 H_2 向正极的扩散, 是导致电池热失控的根本原因, 而石墨负极锂化过程中的相变以及 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 正极去锂化过程中的 O_2 释放是导致热失控的加速因素, 基于该发现他们绘制了全电池的热失控路线图(图 7), 详细展示了在不同时间和温度时, 电池中发生的热反应行为, 为预防 and 解决锂电池热失控提供了重要的指导。

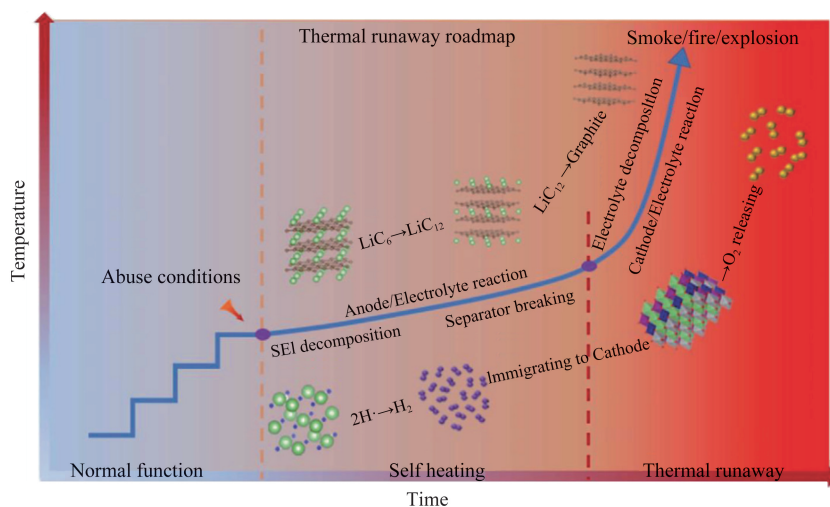


图 7 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ /石墨电池热失控路线图^[30]

Fig. 7 Thermal runaway route map for $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ /graphite cell^[30]

全固态锂电池同样存在产热、产气和热失控的安全问题。Bartsch 等人^[31]采用原位微分电化学质谱(Differential electrochemical mass spectrometry, DEMS)技术研究了 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ | β -Li₃PS₄|In 电池在充放电过程中的产气情况, 探测到来自正极体相的 O_2 和来自正极表面碳酸盐物种(如 Li_2CO_3)分解产

生的 CO_2 信号。Kim 等人^[32]进一步采用原位 DEMS 技术,发现 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2 | \beta\text{-Li}_3\text{PS}_4 | \text{In}$ 电池在充电过程中除了产生 O_2 和 CO_2 ,还会产生 SO_2 。但是,正极产气行为与电池热安全性之间的关系还不清晰,并且正极产生的气体是否会串扰到负极也还缺乏关键证据。针对这一问题,Wu 等人^[33]研究了多种硫化物固态电解质与脱锂态正极材料 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 的热稳定性,发现二者在混合条件下即可发生热失控,而且即使二者不直接接触,也会通过挥发性副产物(如 O_2)引发热化学反应。Cui 等人^[9]采用加速量热仪研究了全固态锂硫软包电池在绝热条件下的热稳定性,发现全固态锂硫电池在高温条件下会发生正极的硫升华,并且升华后的硫会从正极扩散到锂金属负极,在正负极之间形成穿梭反应,加速全固态锂硫电池的热失控。这一工作首次从实验上证明了全固态锂硫电池中存在硫气体串扰导致的热失控行为,对全固态锂电池的热串扰提出了新认识。针对锂电池中的热串扰问题,改进电极、电解液和隔膜等是有效的解决策略^[8]。此外,智能型聚合物电解质也展现了优异的效果,该类聚合物电解质单体可在高温下通过原位聚合自发形成致密的交联聚合物网络来阻断气体在正负极之间的串扰,进而提高电池的热安全性^[34]。

1.5 电/化/力/热耦合串扰行为

锂电池中的电、化、力和热串扰行为并不是孤立的,不同行为之间存在关联,从前文的讨论中也能发现锂电池中存在电/化/力学耦合^[27,28]、电/化/热学耦合^[9,30]等串扰行为,不同串扰行为之间的耦合关系如图 8 所示。电荷传递伴随着反应的发生,而反应会导致材料结构、体积和热量的变化,同时还可能伴随着气体的生成。无论是应力和热量,还是气体,在固体材料中都会发生传递。因此,不同串扰行为之间往往存在相互干扰和耦合,但是其中的耦合机制尚未完全阐明。

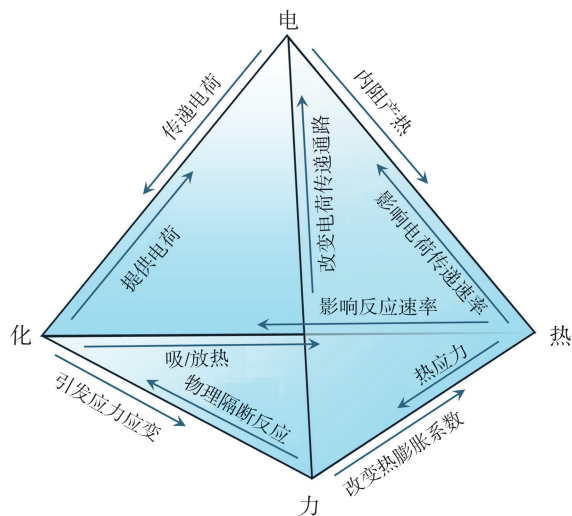


图 8 电、化、力和热串扰行为之间的耦合关系

Fig. 8 Coupling relationship between electrical, chemical, mechanical and thermal crosstalk behavior

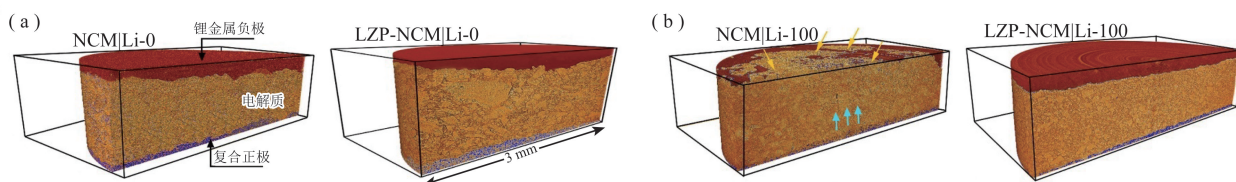


图 9 (a) 循环前 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}(\text{NCM}|\text{Li}-0)$ 和 LZP 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}(\text{NCM}|\text{Li}-0)$ 电池的 3D 渲染重构图；(b) 循环 100 圈后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}(\text{NCM}|\text{Li}-100)$ 和 LZP 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}(\text{LZP-NCM}|\text{Li}-100)$ 电池的 3D 渲染重构图(黄色箭头指向接触负极侧集流体的电解质区域,蓝色箭头指示 NCM 颗粒向电解质漂移的方向)^[36]

Fig. 9 (a) The 3D volume renderings of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}(\text{NCM}|\text{Li}-0)$ and LZP-coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}(\text{LZP-NCM}|\text{Li}-0)$ batteries before cycling; (b) The 3D volume renderings of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}(\text{NCM}|\text{Li}-100)$ and LZP-coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}(\text{LZP-NCM}|\text{Li}-100)$ batteries after 100 cycles (the yellow arrows point out the regions where the electrolyte directly contacts the anodal current collector, the blue arrows point out the direction to which the NCM particles drift)^[36]

在电/化/力学耦合串扰行为的研究方面,Cui 等人^[12,35,36]率先提出并证明全固态锂电池中存在以锂离子通量为媒介的电/化/力学耦合串扰失效机制。为了证明锂离子通量在全固态电池存在串扰行为的可能性,Cui 等人^[12]首先采用有限元模拟的方法,验证了正极反应不均匀产生的不均匀锂离子通量导致锂金属负极锂沉积厚度不均匀,并且正极反应区对应的负极锂沉积厚度更大。为了在实验上验证以锂离子通量为媒介的电/化/力学耦合串扰失效行为,Cui 等人^[5]进一步采用无损三维同步辐射 X 射线计算机断层扫描技术(SXCT),对比了具有正极反应不均匀特性($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}$)和正极反应均匀特性[快离

子导体材料磷酸锆锂($\text{Li}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, LZP)包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{Li}$ 的两种全固态锂电池在循环前后的结构演变, 结果如图9所示。在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{Li}$ 中, 由于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的界面接触不良、副反应和局部应力应变等失效行为, 导致电化学反应不均匀, 在电池反复充放电后导致电池结构发生如下变化: 正极颗粒开裂、向固态电解质迁移, 金属锂负极发生不均匀沉积、溶解和死锂, 固态电解质出现裂纹、孔洞和严重变形, 并且正极颗粒锂损失严重且裂纹较多的区域对应着负极锂剥离程度较严重的区域, 而且正极侧越靠近集流体锂损失的程度越小, 越靠近固态电解质锂损失的程度越大。与之相反, 在 LZP 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{Li}$ 电池中, 由于 LZP 包覆层解决了正极活性材料与硫化物电解质的界面副反应和局部应力应变的问题, 改善了电化学反应的均匀性, 因此, 正极、负极和固态电解质的结构依然保持稳定。上述对比实验不仅验证了全固态锂电池正负极之间存在电/化/力学耦合串扰, 而且还证明了正极界面改性对电池整体性能的改善作用, 这为从整体的角度认识电池失效机制和解决电池失效问题提供了新思路。在电/化/力/热学耦合串扰的研究方面, 目前还处于起步阶段, 在此不作讨论。

2 总结与展望

电/化/力/热串扰行为的研究是揭示电池失效机制的一种重要研究方向, 也是指导开发高能量密度和高安全电池体系的理论基础。电池串扰行为研究的独特之处在于突破了仅研究局部或孤立组分的失效行为难以解决电池整体失效问题的局限性, 为认清并解决电池的整体失效行为提供了新的研究思路。本文通过综述液体锂电池和全固态锂电池在电学、化学、力学和热学串扰角度的失效行为及解决策略的研究工作, 对比分析了液态锂电池和全固态锂电池中串扰行为的差异性, 为开发针对性的解决策略指明了方向。

目前对电池电/化/力/热耦合失效行为的复杂机制还缺乏深刻的认识。主要挑战是: (1) 锂电池中的串扰行为涉及多个组分之间在不同时空尺度下的复杂的物理与化学协同作用, 而且不同电池结构中的串扰行为各不相同, 现阶段还没有合适的表征技术可以同时实现对电池不同组分的电/化/力/热行为的实时研究。(2) 尚未明确电池电/化/力/热耦合串扰失效的根本原因和主要影响因素。因此, 在未来的研究中, 应开发先进的表征技术, 实现对电池多尺度结构电/化/力/热行为的实时表征。另外, 不仅要关注串扰行为的形成原因、影响因素、演化过程以及串扰行为对电池性能的影响规律, 还应阐明电/化/力/热耦合失效机制, 确定不同行为之间的耦合度, 为优化电池结构和解决电池串扰失效问题提供理论指导。

参 考 文 献

- [1] MA B C, ZHANG H K, LI R H, et al. Molecular-docking electrolytes enable high-voltage lithium battery chemistries[J]. *Nature Chemistry*, 2024, 16: 1427-1435.
- [2] LI Y X, SONG S B, KIM H, et al. A lithium superionic conductor for millimeter-thick battery electrode[J]. *Science*, 2023, 381, 50-53.
- [3] TAN S, SHADIKE Z, LI J Z, et al. Additive engineering for robust interphases to stabilize high-Ni layered structures at ultra-high voltage of 4.8 V[J]. *Nature Energy*, 2022, 7: 484-494.
- [4] GUO W B, WENG Z Z, ZHOU C Y, et al. Li-rich Mn-based cathode materials for Li-ion batteries: progress and perspective[J]. *Inorganics*, 2024, 12(1): 8.
- [5] ZHAO H S, LI J B, ZHAO Q, et al. Si-based anodes: advances and challenges in Li-ion batteries for enhanced stability[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, 7(2): 11.
- [6] LIN D C, LIU Y Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12: 194-206.
- [7] 李泓, 陈立泉. 固态电池关键材料体系发展研究[J]. *中国工程科学*, 2024, 26(3): 19-33.
- [8] SONG Y Z, WANG L, SHENG L, et al. The significance of mitigating crosstalk in lithium-ion batteries: a review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16: 1943-1963.
- [9] HUANG L, LU T, XU G J, et al. Thermal runaway routes of large-format lithium-sulfur pouch cell batteries[J]. *Joule*, 2022, 6(4): 906-922.
- [10] GU J B, LIANG Z T, SHI J W, et al. Electrochemo-mechanical stresses and their measurements in sulfide-based all-solid-state batter-

- ies; a review[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(2): 2203153.
- [11] 梁宇皓, 范丽珍. 固态锂电池中的机械力学失效及解决策略[J]. *物理学报*, 2020, 69(22): 17-32.
- [12] ZHENG Y, ZHANG S, MA J, et al. Codependent failure mechanisms between cathode and anode in solid state lithium metal batteries: mediated by uneven ion flux[J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(8): 813-825.
- [13] 李宛峡, 李新鹏, 陈亚威, 等. 锂金属负极固体电解质界面膜的理解与改性策略[J]. *科学通报*, 2024, 69(10): 1298-1314.
- [14] 石敏, 蒋鹏杰, 徐琛, 等. 抑制锂金属负极枝晶的电解液调控策略[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(5): 1620-1634.
- [15] 曹文卓, 李泉, 王胜彬, 等. 金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征[J]. *物理学报*, 2020, 69(22): 113-126.
- [16] NAIK K G, CHATTERJEE D, MUKHERJEE P P. Solid electrolyte-cathode interface dictates reaction heterogeneity and anode stability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40): 45308-45319.
- [17] MISTRY A, USSEGLIO-VIRETTA F L E, COLCLASURE A, et al. Fingerprinting redox heterogeneity in electrodes during extreme fast charging[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(9): 090542.
- [18] ZHOU L, DANILOV D L, QIAO F, et al. Sulfur reduction reaction in lithium-sulfur batteries: mechanisms, catalysts, and characterization[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(44): 2202094.
- [19] 谷穗, 靳俊, 卢洋, 等. 锂硫电池的穿梭效应与抑制[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(5): 1026-1040.
- [20] 杨洋, 郭东华, 李苗苗, 等. MXene 基复合材料在锂硫电池正极中的研究进展[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(1): 40-51.
- [21] ZHENG H H, SUN Q N, LIU G, et al. Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -based cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 207: 134-140.
- [22] AURBACH D, MARKOVSKY B, SALITRA G, et al. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 491-499.
- [23] KOMABA S, ITABASHI T, OHTSUKA T, et al. Impact of 2-vinylpyridine as electrolyte additive on surface and electrochemistry of graphite for $\text{C}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Li-ion cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(5): A937-A946.
- [24] ZHAN C, LU J, KROPF A J, et al. Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate-carbon systems[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2437.
- [25] WALZ K A, JOHNSON C S, GENTHE J, et al. Elevated temperature cycling stability and electrochemical impedance of LiMn_2O_4 cathodes with nanoporous ZrO_2 and TiO_2 coatings[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4943-4951.
- [26] CHAI J C, ZHANG J J, HU P, et al. A high-voltage poly(methylethyl α -cyanoacrylate) composite polymer electrolyte for 5 V lithium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 5191-5197.
- [27] KANG J, SHIN H R, YUN J, et al. Chemo-mechanical failure of solid composite cathodes accelerated by high-strain anodes in all-solid-state batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63: 103049.
- [28] GU J B, CHEN X X, MA R Q, et al. The insight of micro-short circuits caused by electrochemo-mechanical stress crosstalk in all-solid-state Li metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63: 103052.
- [29] 康若彤, 肖晶, 孙一诺, 等. 阴离子氧化还原反应对富锂层状材料性能影响研究进展[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2021, 34(2): 49-58.
- [30] HUANG L, XU G J, DU X F, et al. Uncovering LiH triggered thermal runaway mechanism of a high-energy $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{graphite}$ pouch cell[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(14): 2100676.
- [31] BARTSCH T, STRAUSS F, HATSUKADE T, et al. Gas evolution in all-solid-state battery cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2539-2543.
- [32] KIM A Y, STRAUSS F, BARTSCH T, et al. Stabilizing effect of a hybrid surface coating on a Ni-rich NCM cathode material in all-solid-state batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(23): 9664-9672.
- [33] WANG S, WU Y J, MA T H, et al. Thermal stability between sulfide solid electrolytes and oxide cathode[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 16158-16176.
- [34] DONG T T, XU G J, XIE B, et al. An electrode-crosstalk-suppressing smart polymer electrolyte for high safety lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(26): 2400737.
- [35] MA J, ZHENG S, ZHEGN Y, et al. Interelectrode talk in solid-state lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(38): 2301892.
- [36] 郑越, 马君, 孙富, 等. 固态锂金属电池中不均匀离子通量介导的正负极串扰失效机制[J]. *科学通报*, 2024, 69(3): 317-319.

(责任编辑:蒲锡鹏)