

# 第1章 绪 论

## 1.1 引 言

节能减排与发展新能源是社会发展的必然趋势。随着煤、石油、天然气等不可再生能源逐渐减少,能源危机问题日益凸显。因此,发展新能源、寻求新材料已成为当今重大课题之一。在当今所有的能量转换和能源储存体系中,锂离子二次电池被认为是最高效的器件之一。自20世纪90年代以来,锂离子二次电池在便携式电子产品和电动汽车中的应用使现代生活方式发生了极大的变革,尤其是动力电池的应用必将追求更高的能量密度与更高的安全性。因此,研究开发大容量、高性能、高安全性和低成本的锂电池是世界各国科学家共同追求的目标<sup>[1]</sup>。

针对目前有机液态锂离子二次电池体系存在能量密度限制及安全隐患的现状,固态锂金属电池很可能突破以上两方面的瓶颈,成为下一代锂电池的重要研究方向<sup>[2]</sup>。相比于液态锂离子二次电池,固态锂金属电池兼具高能量密度、高安全性和宽工作温度范围等优势,在未来电动汽车和智能电网等储能领域拥有广阔的发展前景。不幸的是,电极材料与固态电解质材料之间较差的界面兼容性较大的界面阻抗,阻碍了固态锂金属电池的应用<sup>[3-4]</sup>。实现高能量密度固态锂金属电池的有效途径是构建稳定的电极材料/电解质界面,从而实现良好的界面兼容性。然而,如何构造兼具高离子电导率、低电极/电解质界面阻抗及循环过程中稳定的界面仍是现阶段面临的巨大技术挑战<sup>[5]</sup>。因此,基于原位策略,电解质结构与功能化设计是实现稳定界面的有效方法,有望突破当前固态锂金属电池存在的主要技术瓶颈,推动新能源动力电池的发展,具有重要的现实意义和科研价值。

本章首先介绍固态锂金属电池的工作机理及存在的问题,进而综述固态电解质与电极材料界面存在的问题、种类及常用改性策略,并着重讨论原位聚合机理及其在界面改性方面的意义与发展前景,在此基础上提出本书的主要研究内容及研究意义。

## 1.2 固态锂金属电池的构造及工作机理

商品化锂离子二次电池主要由正极、负极、电解液、隔膜、集流体等部分组成,如图 1-1 所示<sup>[6]</sup>。传统液态锂离子二次电池的正极材料一般是嵌锂电位相对较高的金属化合物(如层状结构的  $\text{LiCoO}_2$  (LCO)、尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO)、橄榄石结构的  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) 等),负极一般是石墨等还原电势较低的可嵌锂材料。正负电极之间通过溶解一定量锂盐的液态有机电解质及商业隔膜(如聚丙烯隔膜)来构建离子导电网络通道。

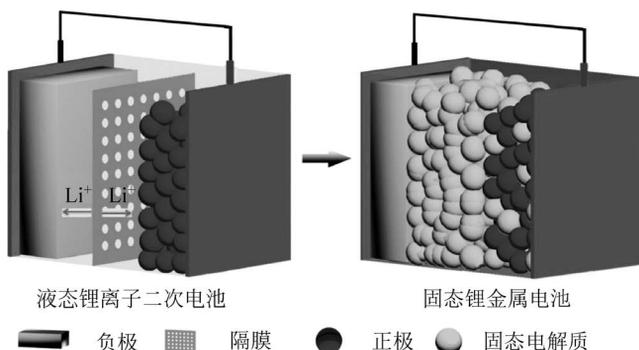


图 1-1 传统液态锂离子二次电池与固态锂金属电池工作机理对比<sup>[6]</sup>

与传统锂离子二次电池不同的是,固态锂金属电池主要是用锂金属负极取代传统的石墨等负极材料,不可燃的固态电解质取代传统隔膜和液态电解质,既可以起到隔离正负极防止电池短路的作用,同时能够有效地传导锂离子。如图 1-1 所示是传统锂离子电池与固态锂金属电池的工作原理对比<sup>[6]</sup>。与传统液态锂离子电池的工作原理不同的是,在放电过程中,在电极化学势差的驱动下,金属锂负极中的锂离子从锂金属表面自发脱出,通过固态电解质迁移到达正极侧,并发生嵌入转化反应;同时基于电中性特性,电子通过外电路迁移到正极表面,形成一个完整的放电过程,伴随着化学能转化为电能。相反,充电时在电场作用下,锂离子从正极中脱出并穿过电解质在金属锂负极表面被还原,伴随着电能转化为化学能。与石墨负极相比,金属锂负极缺少一个稳定的层状结构,因此金属锂的反应伴随着电化学沉积过程。此外,由于大多数固态电解质材料拥有较宽的电化学窗口,因此有望匹配具有较高充放电电压平台的正极材料,从而进一步提高锂金属电池的能量密度<sup>[7]</sup>。

最早报道的固态离子导体可以追溯到 1833 年,迈克尔·法拉第首次发现硫化银 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) 固体中的离子传导现象,并提出法拉第定律<sup>[8]</sup>。随后 1850 年出现的早期固态电池模型为银基电池(如  $\text{Pb-PbCl}_2|\text{AgCl}|\text{Ag}$ <sup>[9]</sup> 和  $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{I}_2$ <sup>[10]</sup>),然而电极材料与电解质之间持续的副反应引起极化电压不断增加,导致该类电池不可充电。20 世纪 70 年代末随着嵌锂插层型正极材料问世,可充电的固态电池首次被提出<sup>[11]</sup>。尤其是早期聚氧乙烯(PEO)聚合物电解质的出现,促进了聚合物基固态电解质(SPE)的发展,实现了 SPE 基固态电池在电动车领域的商业化应用<sup>[12]</sup>。随后具有高离子电导率的无机快离子导体广受关注,如 NASICON 型  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP)<sup>[13]</sup>、钙钛矿型  $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$  (LLTO)<sup>[14]</sup>、石榴石型  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_5\text{O}_{12}$  (LLZO)<sup>[15]</sup> 及硫化物型  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS)<sup>[16]</sup>。尤其是硫化物电解质 LGPS 具有比传统有机液态电解质更高的离子电导率,进一步推动了业界对固态电池的关注,然而 LGPS 存在空气稳定性差、对金属锂不稳定等缺陷,阻碍了其商业化应用。

受限于相对较低的能量密度和可燃有机电解液带来的安全隐患,商品化锂离子电池的发展逐渐进入瓶颈期。由于固态电解质的优势及取得的进展,固态电池重新引起科学家的广泛关注。据报道,在固态电解质与电极材料的界面上添加少量液体电解质或者柔性的高分子聚合物,固态电池可表现出更高的可逆比容量及更长的循环寿命。而基于电池所含液体的量,固态电池可以被分为如下三类。

(1) 液态电解质基电池: 包含电极、隔膜及传统的液态锂离子电池电解质。对于凝胶锂离子电池,将聚合物添加到液态电解质中形成凝胶可以增强其力学性能,但本质上还是液态电解质在传导锂离子,这类凝胶电池也可以被归类为液态电解质基电池。

(2) 固液混合基(准固态基)电池: 该类电池同时包含固态电解质和液态电解质。一般通过滴加少量液态电解质到正极材料侧,可保证多孔正极材料与电解质的充分接触,以及形成连续的离子导电网络。

(3) 全固态基电池: 该类电池中不包含任何液态电解质,正极通常包含固态电解质的复合物以实现正极内部的离子传导,如全无机固态电池、SPE 基电池及有机-无机复合固态电解质基电池等。该类电池被认为是能够完全解决安全问题的电池体系。

固态电池兼具高安全性与高能量密度,有望突破目前商品化液态锂离子

子电池能量密度受限和安全隐患较高(如易漏液、着火、爆炸等)的瓶颈,从而推动新能源动力电池的快速发展。但是固态电解质与电极材料,尤其是与锂金属负极间存在的界面兼容性问题(包括化学稳定性、电化学稳定性、机械稳定性及热稳定性四方面)严重限制了固态锂金属电池的应用。关于固态电解质与电极材料及其界面稳定性问题的讨论与分析将在 1.3 节详细展开。

### 1.3 固态锂金属电池中的材料及其界面稳定性问题

尽管相比于传统的锂离子二次电池,固态锂金属电池具有明显的优势,但是其在实现商业化应用之前还有较多的问题亟须解决,诸多科学家对以上问题的机理及可能的解决方案进行了深入研究。业界早期一致认为固态电解质较低的锂离子电导率是限制固态电池性能的主要原因,然而经研究发现,即使采用高室温离子电导率的硫化物固态电解质,组装而成的固态电池的性能依然较差。因此,为了获得高性能固态电池,如何应对固态电池其他方面(尤其是界面兼容性)的挑战显得尤为重要,如界面持续的副反应、有限的电化学窗口及刚性的固-固接触等问题<sup>[3]</sup>。为了更好地理解固态电池中存在的挑战,可以将其归纳为稳定性问题,如图 1-2 所示,电池的稳定性可以定义为在外部刺激时能够保持或者恢复电池组件原始结构、组分及形态的能力。目前,电解质材料及其界面的稳定性问题通常可归纳为化学稳定性、电化学稳定性、机械稳定性及热力学稳定性四个方面<sup>[5]</sup>。

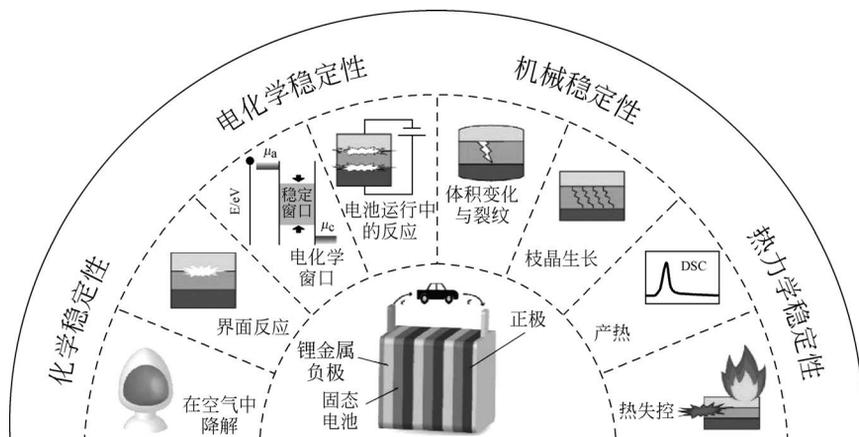


图 1-2 固态电池中电解质材料及其界面稳定性问题示意<sup>[5]</sup>

### 1.3.1 化学稳定性

固态电池的化学稳定性用来描述固态电池在制备及存储过程中(在电池充放电之前),电解质材料及其界面的状态变化。固态电解质材料较差的空气稳定性增加了其制备和储存的难度及成本,而电极/电解质界面的化学不稳定性容易造成电池性能衰减甚至安全隐患<sup>[17]</sup>。

#### 1. 固态电解质化学稳定性

固态电解质化学稳定性指当某些固态电解质材料暴露在空气中时,电解质材料会发生分解,甚至影响其应用,如离子电导率大大降低。不同类型的电解质材料在空气中的失效机制有所差异,如表 1-1 所示。其中硫化物电解质材料中的硫化锂成分对湿气高度敏感,使得该类电解质材料在空气中容易产生硫化氢。Muramatsu 等<sup>[18-19]</sup>通过研究发现,在湿度较高的环境下,硫化物电解质中 67% 的硫化锂发生了结构变化,其中  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  离子在水的侵蚀下分解产生—OH 和—SH 基团,而硫化氢的产生主要取决于  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  组分,但是具体的机制有待进一步研究。相反,氧化物电解质材料则主要是由于发生  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  交换而失效。早期研究提出石榴石型固态电解质 LLZO 在空气中具有良好的稳定性,然而 Cheng 等<sup>[20]</sup>研究发现,LLZO 电解质在空气中暴露 2 个月后,其表面会形成较厚的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  层,从而导致产生较大的界面阻抗。为了进一步深入了解  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  交换机理,Duran 等<sup>[21]</sup>针对钙钛矿型 LLTO 电解质进行了理论和相关实验研究,提出该类电解质浸泡在纯水中不会改变其原始晶体结构,只是晶格参数会有略微变化,类似的现象同样出现在石榴石型电解质中。除外部环境外,材料本身的显微组织和元素组成也会影响上述  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  离子交换过程,如可通过铝掺杂提高 LLZO 的空气稳定性<sup>[22]</sup>。而 SPE(如 PEO)则极易吸潮导致降解,从而影响其电化学性能<sup>[23]</sup>。

此外,相比于固态电解质材料的本征稳定性,固态电池中电极与电解质界面的兼容性是目前亟须突破的技术壁垒。学界通常认为在电极与电解质界面处形成的钝化层有利于拓宽液态电解质的电化学窗口。固态电池中正负极与电解质界面在化学和电化学过程中均会形成类似的过渡层,其中通过化学过程形成的过渡层可以视为在无外部电压下缓慢的静态过程,而电化学过程产生的过渡层伴随着锂的脱/嵌过程而动态演变,本节接下来重点讨论化学过程中形成的界面情况。

表 1-1 固态电解质材料在空气中的稳定性及其失效机制

电解质材料	空气稳定性	反应机制(失效)	参考文献
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}$ )	$\text{Li}^+/\text{H}^+$ 交换	$2\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12} + 7\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 14\text{LiOH} + 3\text{La}_2\text{O}_3 + 4\text{MO}_2$	[24]
$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$	$\text{Li}^+/\text{H}^+$ 交换	(1) $\text{Li}_{6.5-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12} + x\text{LiOH}$ (2) $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) $2\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	[25]
$\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$	$\text{Li}^+/\text{H}^+$ 交换	(1) $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3 + y\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow (\text{Li}_{0.3-y}\text{H}_y)\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3 + y\text{LiOH}(\text{s})$ (2) $2\text{LiOH}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	[26]
$67\text{Li}_2\text{S} \cdot {}_{33}\text{P}_2\text{S}_5$	释放硫化氢	$\text{P}_2\text{S}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PS}_3^{2-} - \text{SH} + \text{PS}_3^{2-} - \text{OH} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	[18]
PEO	容易吸潮,在纯氧中容易氧化	—	[23]
$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$	几乎稳定,缓慢的 $\text{Li}^+/\text{H}^+$ 交换	—	[27]

## 2. 电解质与负极界面化学稳定性

针对固态电池中负极侧界面特征,其金属锂|电解质界面可分为3种不同的类型<sup>[28]</sup>,如图1-3所示。

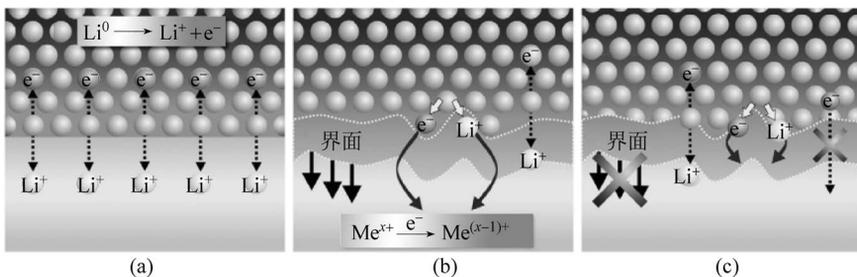


图 1-3 金属锂|固态电解质界面类型

(a) 热力学稳定型界面; (b) 混合离子/电子导体型界面; (c) 固态电解质中间相(SEI)型界面<sup>[28]</sup>

(1) 热力学稳定型界面,即固态电解质与金属锂之间不发生化学反应,形成典型的二维界面;该类型界面在电池循环中既热力学稳定存在又动力学稳定存在,并在界面处有良好的离子电导性,因为固态电解质和金属锂都是优异的离子导体。然而大量的热-动力学分析证明,很少有固态电解质对金属锂本征热力学和动力学都稳定。有些氧化物固态电解质在动力学上容易与金属锂形成该类界面<sup>[29-30]</sup>,如石榴石型固态电解质 LLZO。然而由于较差的热力学稳定性,该界面在高温烧结或者循环过程中容易被破坏进而转变成其他类型界面。此外,该类界面往往需要固态电解质具有较宽的电化学窗口及与金属锂良好的界面兼容性。但是,当固态电解质(如 LLZO)同时满足以上两个条件时,电解质与金属锂之间容易形成刚性接触,如点接触或者不连续接触,其较差的物理接触导致界面阻抗异常,这也是目前 LLZO 基固态锂金属电池难以真正实现商业化应用的主要原因之一。

(2) 混合离子/电子导体型界面,即固态电解质对金属锂不稳定,通过自发的化学反应形成兼具离子和电子导电网络的界面。该界面会持续发生副反应,并形成高阻抗副产物,从而引起界面阻抗增大,同时加剧电池的自放电效应。由于大多数电解质含有高价阳离子,因此具有较强的氧化性,易将金属锂氧化形成混合离子/电子导体型界面;大多数固态电解质与金属锂之间形成的中间过渡界面层类别可以通过界面热动力学计算得出,且在不考虑特殊的电子传导机制的情况下,根据界面上的电子电导率可以确定其界面是混合离子/电子导体型还是固态电解质中间相型。如果形成的界面属于混合离子/电子导体型,那么从热力学上考虑,锂离子和电子的同时传导会引起界面的持续反应,因此混合离子/电子导体型界面无法形成稳定的钝化保护层<sup>[31]</sup>。在 Li-LGPS 和 Li-LLTO 体系下形成的界面一般属于混合离子/电子导体型,其中分别形成电子导电的锂锆合金层和钛酸盐层,该界面的性质较好地解释了 LGPS 和 LLTO 材料在实验中表现出的结果,即界面的持续分解反应导致该类固态锂金属电池中库仑效率较低<sup>[32-33]</sup>。因此,混合离子/电子导体型界面的形成会引起持续的界面副反应及高界面阻抗,在实际应用中应该避免此类界面的形成。界面优化有助于将该类界面转变成 SEI 型界面。

(3) SEI 型界面,即电子绝缘而离子导电型界面层,在固态电解质与金属锂之间形成稳定的 SEI。相比于混合离子/电子导体型界面,SEI 型界面作为稳定过渡层,电子绝缘且在电化学循环过程中可稳定存在,同时界面钝化层的形成可有效抑制界面副反应及固态电解质分解的持续发生<sup>[31-34]</sup>。例如,金属锂与 LiPON 固态电解质之间的界面属于该类界面,两者反应形

成的中间相具有良好的电子绝缘性,主要组分为  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$  和  $\text{Li}_3\text{P}$ 。此外,该 SEI 层中包含的  $\text{Li}_3\text{N}$  和  $\text{Li}_3\text{P}$  是快离子导体,有利于减小界面阻抗<sup>[35-36]</sup>。SEI 型界面的界面阻抗主要由 SEI 层的离子电导率决定。 $\text{Li-LiPON}$  型界面是一种自发形成具有高离子导电性的理想 SEI 型界面。对于那些锂离子导电性差的 SEI 型界面,人工 SEI 层的构筑有利于解决由该自发形成界面引起的高界面阻抗问题。

### 3. 电解质与正极界面化学稳定性

针对固态电池中的正极侧界面,其多孔正极与电解质之间较大的界面阻抗是导致当前固态电池倍率性能不佳的主要原因。本书详细探讨了由于元素互扩散过程及空间电荷层效应引起的高界面阻抗问题。理论计算研究预测了固态电解质与不同正极材料直接接触很可能发生的一系列化学反应,如表 1-2 所示。同时 King 等<sup>[37]</sup>通过透射电子显微镜(TEM)结合 X 射线能谱分析(EDS)发现,自扩散过程导致在 LCO 正极与 LLZO 界面上形成  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  纳米中间相过渡层。但是如果简单地将 LCO 与 LLZO 纳米颗粒混合在一起就很难观测到分解的产物,说明当接触不充分或者在室温时,正极材料与固态电解质之间的副反应具有较慢的动力学过程,很难通过 X 射线粉末衍射仪(XPD)进行物相分析与检测。然而大部分氧化物型固态电解质需要在高温下烧结制备而成,以使两者之间的反应变得更加显著,Gellert 等<sup>[38]</sup>发现即使低于  $500^\circ\text{C}$ ,LATP 与氧化物正极材料混合后仍表现出快速的分解扩散过程,形成  $\text{LiTiPO}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  等中间相。其中,不含锂的分解产物可能会阻碍界面处的锂离子传导过程,导致较高的界面阻抗,从而引起极化增大及固态电池性能衰减。空间电荷层效应是引起正极与电解质界面之间阻抗较大的另一主要原因,特别是基于硫化物的固态电池。Haruyama 等<sup>[39]</sup>通过第一性原理首次对 LCO 与  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  固态电解质之间的空间电荷层效应进行了计算。锂离子通常由于电解质与正极材料之间化学势的不同而迁移到正极材料侧,但是当活性物质同时具备锂离子导电性和电子导电性时,锂离子形成的浓度梯度将被电子补偿,导致锂离子从硫化物电解质不断地传输到正极侧,该过程引起硫化物电解质靠近正极材料侧的载流子被耗尽,形成贫锂层,从而阻碍充放电过程中锂离子在正极与电解质界面处的传导。Yamamoto 等<sup>[40]</sup>研究发现,通过正极与电解质界面处电位的急剧下降可证实空间电荷层的存在,该空间电荷层导致界面阻抗增大。具体的作用机理尚不明确,有待进一步确认,该部分讨论会在 1.3.2 节详细展开。

表 1-2 正极材料与固态电解质之间化学反应的第一性原理计算和实验结果

固态电解质	正极材料	界面反应	温度/ K	方法	参考文献
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	LiCO	$4\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \longrightarrow 4\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + 7\text{O}_2 + 2\text{La}_2\text{O}_3$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{LiFePO}_4$	$10\text{LiFePO}_4 + 3\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \longrightarrow 5\text{Fe}_3\text{O}_3 + 7\text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{LaPO}_4 + 3\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{LiMnO}_2$	$7\text{LiMnO}_2 + 2\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \longrightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 7\text{Li}_2\text{MnO}_3$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_3\text{PS}_4$	$\text{LiCoO}_2$	$3\text{LiCoO}_2 + 2\text{Li}_3\text{PS}_4 \longrightarrow \text{Co}(\text{PO}_3)_2 + 2\text{CoS}_2 + 4\text{S}$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_3\text{PS}_4$	$\text{LiFePO}_4$	$2\text{Li}_3\text{PS}_4 \longrightarrow \text{P}_2\text{S}_7 + \text{S}$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_3\text{PS}_4$	$\text{LiMnO}_2$	$14\text{LiMnO}_2 + 8\text{Li}_3\text{PS}_4 \longrightarrow 3\text{Mn}_2\text{S}_3 + 4\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 23\text{S}$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$\text{LiCoO}_2$	$7\text{LiCoO}_2 + 2\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} \longrightarrow 2\text{GeP}_2\text{O}_7 + 10\text{S} + 7\text{CoS}_2$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$\text{LiFePO}_4$	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} \longrightarrow 3\text{S} + \text{P}_2\text{S}_7 + \text{GeS}_2$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$\text{LiMnO}_2$	$14\text{LiMnO}_2 + 4\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} \longrightarrow 4\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 31\text{S} + 4\text{GeS}_2 + 3\text{Mn}_2\text{S}_3$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$\text{LiNiO}_2$	$17\text{LiNiO}_2 + 22\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} \longrightarrow 22\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 22\text{GeO}_2 + 36\text{Li}_2\text{SO}_4 + 57\text{Ni}_3\text{S}_4$	0	DFT	[41]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{LiCoO}_2$	形成 $\text{La}_2\text{CoO}_4$	298	TEM	[37]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{LiCoO}_2$	四方 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 相变	973	XRD	[42]
$\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{CoO}_4$	$11.6\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12} + 39.9\text{LiMnCoO}_4 \longrightarrow 0.25\text{O}_2 + \text{La}_2\text{MnCoO}_6 + 0.2\text{La}_2\text{O}_3 + 9.3\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 4.7\text{La}_3\text{TaO}_7 + 38.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 + 38.9\text{LiCoO}_2$	873	XRD	[43]
$\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$	$36.9\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12} + 61.3\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8 \longrightarrow 0.25\text{O}_2 + 3.2\text{La}_2\text{O}_3 + 29.5\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 14.7\text{La}_3\text{TaO}_7 + \text{LaMnO}_3 + 182.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 + 61.3\text{NiO}$	873	XRD	[43]
$\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{FeO}_8$	$5.3\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12} + 7.25\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{FeO}_8 + 1.8\text{O}_2 \longrightarrow 4.3\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 2.1\text{La}_3\text{TaO}_7 + \text{LaFeO}_3 + 21.8\text{Li}_2\text{MnO}_3 + 6.25\text{LiFeO}_2$	873	XRD	[43]
$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	形成 $\text{LiMnPO}_4$ 和 $\text{CeO}_2$	873	XRD	[44]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiCoO}_2$	形成 $\text{LiTiPO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4$	873	XRD	[38]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	形成 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3$	973	XRD	[38]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiFePO}_4$	形成 $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{AlPO}_4$	1073	XRD	[38]

### 1.3.2 电化学稳定性

固态电解质的电化学稳定性用来描述固态电池在电化学充放电过程中材料及界面的变化情况。虽然大部分固态电解质拥有足够宽的电化学窗口,但是相关研究表明,当固态电池充电到高压时会出现固态电解质分解及产生非活性界面<sup>[45]</sup>。因此深入解析固态锂金属电池中电极与电解质材料及界面的电化学行为具有十分重要的意义。

#### 1. 固态电解质电化学稳定性

理论上固态电解质的电化学稳定性可以定义为其电解质材料的本征电化学窗口,据报道,大多数固态电解质具有较好的电化学稳定性。其中无机固态电解质由于不包含锂盐及有机组分,因此有望表现出更宽的电化学窗口。基于阻塞电极的循环伏安(CV)或者线性扫描伏安(LSV)对电化学窗口的测试证明,无机电解质的电化学窗口远远优于液态电解质的电化学窗口。然而,对于硫化物电解质,由于其电化学窗口受限,导致由其组装的硫化物基固态锂金属电池显示出不可逆的初始容量损失;此外持续增大的界面阻抗表明正极侧并未形成一个稳定的界面<sup>[45]</sup>。氧化物固态电解质表现出同样的现象,基于 CV 测试得到的较宽电化学窗口,有望匹配高电压正极材料(如镍锰基正极和 LCO),然而匹配的全电池性能难以得到理想的电化学性能,其可能原因是基于目前测试方法得到的固态电解质电化学窗口并非电解质材料真实的电化学稳定性<sup>[46]</sup>。Han 等<sup>[47]</sup>利用碳与碳之间的接触提高了电解质材料之间的接触面积从而实现了快速的反应动力学过程,设计了 Li|固态电解质+碳|铂的方法测试电解质材料的真实电化学窗口。值得注意的是,材料合成过程中引入的杂质等对电解质材料的本征电化学窗口具有较大影响。对于 SPE 体系,目前最大的挑战就是其难以应用在高压固态锂金属电池体系中,如醚基聚合物体系稳定的电化学范围为 3.7~4.5 V<sup>[48]</sup>。相关研究表明,共聚策略有望进一步提高 SPE 的电化学稳定性,实现高压正极材料的匹配,例如, PAN-PEO-LiCO<sub>4</sub> 基共聚物电解质可实现 4.8 V 的稳定电化学窗口<sup>[49]</sup>。然而大多数 SPE 的电化学稳定性上限可能依然是 4 V,其在高压固态电池中的应用有待进一步研究。

#### 2. 电极与固态电解质界面电化学稳定性

实际上,电极与电解质界面的电化学反应决定了固态电解质材料的真