

综述

全固态锂电池热安全性研究进展

冯振华¹, 邱祥云^{1,2,3*}, 张涛¹, 戴作强^{1,2}, 郭向欣⁴

[1. 青岛大学 机电工程学院, 山东 青岛 266071; 2. 电动汽车智能化动力集成技术国家地方联合工程研究中心(青岛), 山东 青岛 266071; 3. 山东威能环保电源科技股份有限公司, 山东 潍坊 262700; 4. 青岛大学 物理科学学院, 山东 青岛 266071]

摘要: 随着液态锂电池的广泛应用, 热失控现象时有发生, 其热安全性成为亟待解决的问题。全固态锂电池以其优异的安全性显示出巨大的应用潜力。该文简要介绍了全固态锂电池的基本概念及组成结构, 重点阐述了氧化物、硫化物以及聚合物固体电解质的最新研究进展, 并对这3类全固态锂电池的热安全性差异进行了总结, 包括固体电解质材料级别、固体电解质与活性材料或锂金属负极混合时界面级别以及全电池级别的热安全性。此外, 锂枝晶现象对全固态锂电池安全性的影响仍不可忽视。目前, 针对材料和界面级别的热安全性研究众多, 但全电池级别的研究较少, 且多集中在小容量电池, 针对全电池级别的热安全性仍需进一步探究。最后, 指出了未来高安全性全固态锂电池的商业化应用应着力于解决全固态锂电池中的关键界面问题以及锂枝晶问题。

关键词: 全固态锂电池; 高比能; 热安全性; 固体电解质; 锂枝晶

中图分类号: TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-0960-11

Research progress on thermal safety of all solid-state lithium batteries

FENG Zhenhua¹, QIU Xiangyun^{1,2,3*}, ZHANG Tao¹, DAI Zuoqiang^{1,2}, GUO Xiangxin⁴

[1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China; 2. National and Local Joint Engineering Technology Center for Intelligent Power Integration Technology of Electric Vehicles (Qingdao), Qingdao 266071, Shandong, China; 3. Shandong WINA Green Power Technology Co., Ltd., Weifang 262700, Shandong, China; 4. College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China]

Abstract: With the wide application of liquid lithium batteries, thermal runaway phenomenon occurs from time to time, and their thermal safety has become an urgent issue to be solved. The all-solid-state lithium batteries show great application potential due to their excellent safety. The basic concept and structure of all-solid-state lithium batteries were briefly introduced, especially the latest research progress on oxide, sulfide and polymer solid electrolytes. Meanwhile, the differences in the thermal safety of these three types of all-solid-state lithium batteries, including thermal safety at level of solid electrolyte material, the level of the interface between solid electrolyte and mixing of active material or lithium metal cathode, and the thermal safety at the level of full-cell battery were summarized. In addition, it was pointed out that the influence of lithium dendrite phenomenon on the safety of all-solid-state lithium batteries was still not negligible. At present, there were many studies on the thermal safety at the material and interface levels, but only a few studies at the full-cell level with most focused on small-capacity batteries, therefore, the thermal safety at the full-cell battery level still needed to be further investigated. Finally, it was suggested that the future commercialization of high-safety all-solid-state lithium batteries should focus on solving the key interface problems and lithium dendrite problems in all-solid-state lithium batteries.

Key words: all solid-state lithium batteries; high specific energy; thermal safety; solid electrolytes; lithium dendrite

收稿日期: 2023-06-03; 定用日期: 2023-07-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230445

基金项目: 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)资助项目(2021CXGC010401)

作者简介: 冯振华(1998—), 男, 硕士生, E-mail: fengzhenhua@163.com. 联系人: 邱祥云(1986—), 男, 副教授, E-mail: qiuxiangyun@qdu.edu.cn.

近年来, 伴随新能源汽车及大规模储能产业的快速发展, 国家政策层面对于动力电池能量密度的提升导向愈发明确——《中国制造 2025》中指出: “到 2025 年、2030 年, 中国动力电池单体能量密度分别需达到 400、500 (W·h)/kg”。然而, 上述指标已达到甚至超出当前液态锂电池能量密度的上限, 同时液态电解液易燃、易腐蚀和热稳定性差等特性也带来高能量密度下突出的安全问题^[1]。采用固体电解质代替液态电解液的全固态锂电池可从根本上解决安全隐患, 且匹配高比容量正极和金属锂负极有望实现更高的能量密度^[2-4]。

全固态锂电池的能量密度高达 350~500 (W·h)/kg, 是锂离子液态电池体系的 2~3 倍, 应用于电动交通领域, 续航里程可轻松达到千公里级, 并且全固态锂电池热安全性更高, 在未来储能行业应用中具有重要意义。目前, 全固态锂电池的产能多基于聚合物类型, 应用市场多集中在高端行业, 随着生产制造成本的降低, 全固态锂电池的产能将大幅提升。

全固态锂电池尚处于发展阶段, 其热安全性受到广泛关注。鉴于此, 本文从当前主要研究的氧化物、硫化物和聚合物固体电解质出发, 针对材料、界面和全电池级别, 分别总结全固态锂电池热安全性的研究进展, 并指出锂枝晶的生长对其安全性的影响, 旨在为全固态锂电池的安全性研究提供全面的认识, 对全固态锂电池的热安全性研究与推动构建高安全性全固态锂电池体系提供指导。

1 全固态锂电池及固体电解质分类

1.1 全固态锂电池概述

如图 1 所示, 全固态锂电池相比液态电池最大的区别就是将液态电解质换成固体电解质, 同时取消了隔膜部件^[5]。固体电解质是全固态锂电池的核心部件之一, 其性能的优劣直接关系到电池的电化学性能以及安全性。此外, 全固态锂电池负极可以使用锂金属取代石墨, 与传统的液态锂电池相比可大大提升能量密度, 而且不存在液态电解液易挥发、易燃的问题, 具有较好的安全性。但全固态锂电池目前也存在缺点, 例如: 固态电池中存在的界面问题会导致内阻增加, 甚至造成电池内短路^[6-7]。首先, 热安全测试下, 固-固接触的界面可能会由于温度的变化发生复杂的界面反应 (包括正极/电解质界面、负极/电解质界面以及电解质晶粒之间的反应, 是一个综合的界面反应); 其次, 界面上形成的空间电荷层 (SCL) 阻碍了离子的迁移, 从而导致界面阻抗增加, 上述两方面的因素都会降低全固态锂电池的性能以及安全性^[8-10]。此外, 从单体全电池来看, 不同的电池荷电状态以及散热条件会影响电池的热

安全甚至导致热失控, 对于电池模组而言, 其热失控传播特性受到电池间热阻和电池与环境之间的对流换热的影响^[11-12]。因此, 全固态锂电池的热安全性研究应从材料到单体全电池、电池模组多个维度进行综合评价。

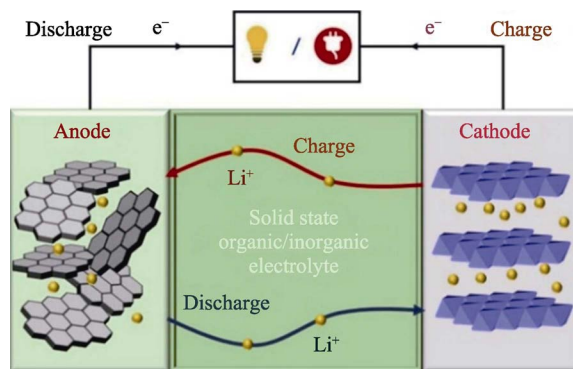


图 1 全固态锂电池基本组成结构示意图^[5]

Fig. 1 Schematic diagram of composition of all solid-state lithium-ion battery^[5]

1.2 固体电解质分类

目前, 固体电解质的研究主要集中在氧化物固体电解质、硫化物固体电解质和聚合物固体电解质。固体电解质的主要性能标准有高离子电导率、低单位面积电阻 (ASR)、宽电化学稳定性窗口等。图 2 为几种主要的固体电解质材料的详细性能^[13]。

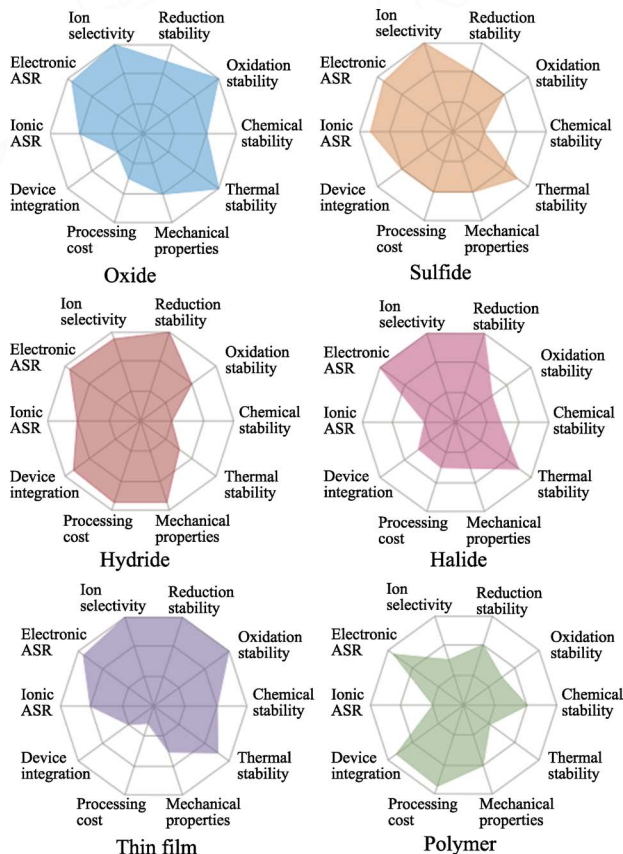


图 2 不同固体电解质材料的性能^[13]

Fig. 2 Properties of different solid electrolyte materials^[13]

其中,氧化物固体电解质和硫化物固体电解质同属于无机固体电解质。氧化物固体电解质由氧元素和金属元素组成,可以适用更高的电压,具有更高的热稳定性,其离子电导率达 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 目前被广泛应用,但是容易在界面处形成接触损失,孔隙率在 3 种类型的固体电解质中最大,因此在生产制造中需要对其共烧结以改善界面,生产工艺要求高;硫化物固体电解质由硫元素和金属元素组成,具有更高的离子电导率 ($1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) 以及较低的孔隙率,界面接触良好,但是对空气和水分敏感,且生产成本较高;聚合物固体电解质通常是在聚合物基体中添加锂盐组合而成,表现出适度的离子电导率 ($1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$), 极片孔隙率低,界面致密度提高,生产工艺相对简单,但是循环性能较差、工作温度范围较窄^[14]。近年来出现了固体复合电解质,其具有优异的机械强度与加工性能,具有广阔的应用前景^[15]。

2 全固态锂电池的热安全性

全固态锂电池的热失控,是指全固态锂电池局部或整体温度急速上升,且产热速率持续大于散热速率,并诱发进一步放热副反应的一种失效行为。当全固态锂电池处于非正常运行条件,如短路、倍率过高、高温等条件下,均有可能发生热失控,且热失控风险会随着材料热稳定性的降低而提高。一般认为,固体电解质大都具有较好的高温稳定性,在高温下抵抗分解或副反应的能力较强,能有效抑制电池发生热失控^[16-17]。LIU 等^[18]通过在固体电解质中添加溶剂型离子液体,得到了一种热稳定性优异的高性能混合固体电解质,其能够在火焰中暴露 30 s 而不着火,在一定程度上证明了固体电解质具有优异的热安全性。但在界面级别上,当固体电解质与正极材料接触时,由于元素间的相互扩散,会形成额外的中间层,这种结构的改变影响了电池的热稳定性。WU 等^[5]指出,当电解质与电极或活性材料接触时,其热失控温度远低于单独电解质的热分解温度,特别是当固体电解质与锂金属电极接触时尤为明显,这是因为,热失控通常是由电池中热稳定性最差的组分分解引起的^[19]。全电池的热安全性由于涉及材料、界面以及整个电池体系而显得更为复杂,而且锂枝晶问题在全固态锂电池中依然存在,枝晶的生长也是影响全固态锂电池热安全性的重要原因。因此,不仅要研究材料级别的安全性,也要重视界面和全电池级别的安全性,热失控仍是全固态锂电池中不可忽视的安全问题。

2.1 氧化物全固态锂电池的热安全性

氧化物固体电解质包括石榴石型、NASICON 型和钙钛矿型,其应用最广的固体电解质分别对应于 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 和 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO), 其结构分别如图 3 所示^[8,20-21]。由于氧化物电解质与电极之间是固-固接触,导致界面浸润性较差,通常采用共烧结工艺来改善接触,这可能会带来新的界面相,也会造成元素相互扩散而产生巨大的界面阻抗,导致热安全性降低。

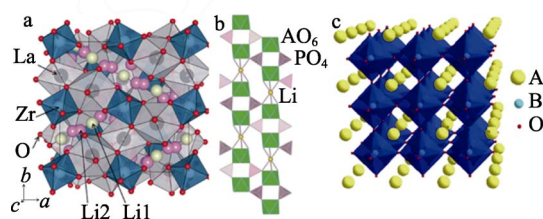


图 3 氧化物固体电解质晶型结构: 石榴石型 (a)、NASICON 型 (A=Ti、Zr、Ge、Hf) (b)、钙钛矿型 (A=Li⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Sr²⁺; B=Fe³⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Hf⁴⁺) (c) ^[8,20-21]

Fig. 3 Oxide solid electrolyte crystal structure: Cubic-type (a), NASICON (A=Ti, Zr, Ge, Hf) (b), cubic perovskite (A=Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺; B=Fe³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺) (c) ^[8,20-21]

LLZO 具有较好的离子电导率 ($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) 及良好的化学稳定性和热稳定性^[22]。引入 La_2O_3 纳米颗粒,进行共烧结,来促进颗粒 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZO-Ta^{0.5}) 的均匀分布,固体电解质的离子电导率达到了 $1.12 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,且对金属锂具有较好的稳定性,被认为是最有前途的氧化物固体电解质^[23]。LLZO 具有立方相和四方相结构,随着烧结温度的升高,晶体结构由四方相转变为立方相。立方相的离子电导率要高于四方相,但其稳定性不如四方相,通过掺杂 Al 元素的方法可以提高立方相的稳定性^[24-25]。但目前 LLZO 也存在不足,研究表明,在锂金属电极与 LLZO 固体电解质界面会由于接触不良导致电荷转移电阻增大,产生的局部电场会促进枝晶的传播,导致电池短路^[26]。而且 LLZO 在含水气的室温环境中不稳定,容易与 H_2O 和 CO_2 反应生成 Li_2CO_3 ,这一反应还可能会引起立方相向四方相转变,降低总离子电导率、造成高界面电阻以及生成枝晶等^[27]。

NASICON 型 LATP 固体电解质具有室温离子电导率高 ($1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)、宽电化学窗口、与正极材料之间化学稳定性高等优点,而且对水分和 O_2 的稳定性高,因此不需要特殊的生产制造环境,生产成本较低^[28]。但 LATP 中的 Ti 对 Li 不稳定,接触会引

起还原反应, 导致晶体结构变化, 限制了其在高能量密度锂电池中的应用^[29]。YANG 等^[30]研究 Li^+ 在 LATP 中的传输机制过程中发现, 第二相和烧结条件是影响 LATP 离子电导率的关键, 同时界面上的阻抗极大地阻碍了 Li^+ 的界面高效传输。因此, 可通过掺杂的形式改善晶体结构或调整烧结条件来调控晶界结构以改善离子运输^[31]。

LLTO 固体电解质可通过多种元素掺杂来提升离子电导率, 但也缩小了电化学窗口, 而宽的电化学窗口是可以采用高压正极材料的重要条件^[20]。因此, LLTO 固体电解质相对于前两者的研究和应用较少。

2.1.1 材料级别的热安全性

氧化物固体电解质具有优异的热稳定性。MIARA 等^[32]报道, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LATP- $\text{Al}^{0.5}$) 固体电解质具有高的热稳定性, 约在 1270 °C 热分解释放 O_2 。SHEN 等^[33]对 NASICON 型复合固体电解质进行了燃烧实验, 其表现出高热稳定性和不可燃性。CHEN 等^[14]也指出, LATP 和 LLZO 固体电解质发生热分解释放 O_2 的初始温度分别高达 1270 和 1600 °C, 即使 LATP 固体电解质在 650 °C 左右发生析晶过程, 但仍具有良好的热稳定性。目前, 对氧化物固体电解质热稳定性研究表明, 氧化物固体电解质系列具有良好的热稳定性, 满足对全固态锂电池高热稳定性的期望, 但对界面级别而言, 由于电解质和正极活性材料或锂金属负极接触时, 会发生一定的副反应, 降低了固态电池的热稳定性, 甚至可能导致热失控。界面级别的热安全也是固态电池安全性的重要一环, 其由于副反应使界面行为变得更为复杂。

2.1.2 界面级别的热安全性

固体电解质与正极活性材料间的界面热稳定性是全固态锂电池热安全性研究中的重要一环。氧化物固体电解质与正极活性材料接触后, 其热分解温度大大降低, 并分解产生含锂化合物、金属氧化物和气体, 进一步增加了电池的热失控风险。其次,

为了改善不良的界面接触, 通常会采用共烧结的方法, 但新界面相的引入会对电池的热稳定性造成影响。WAKASUGI 等^[34]研究了活性材料 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiFeO_4 分别与 $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al-LLZ) 固体电解质的混合物在 300~800 °C 下的热稳定性, 结果发现, $\text{LiCoO}_2/\text{Al-LLZ}$ 混合物经 800 °C 热处理后, 其 XRD 谱图和充放电性能没有明显改变, 而 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Al-LLZ}$ 和 $\text{LiFeO}_4/\text{Al-LLZ}$ 混合材料则出现了杂质和正极性能下降的现象。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Al-LLZ}$ 混合物在 600 °C 下生成杂质且放电容量下降, 而 $\text{LiFeO}_4/\text{Al-LLZ}$ 混合物中 2 种材料都是在 400 °C 开始分解, 表明活性材料与氧化物固体电解界面级别的热稳定温度很大程度上取决于电极材料的种类。此外, MIARA 等^[32]通过 XRD 和差热分析 (DTA), 研究了 $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ (LLZO-Ta^{0.4}) 和正极材料混合时的热稳定性, 结果发现, 混合物在 600 °C 时发生分解。以上结果表明, 相比单独的氧化物固体电解质, 界面级别的热稳定性均出现了不同程度的下降, 且与活性材料的种类关联较大。

当负极采用更低电位的锂金属时, 由于锂金属有较高的活性, 其与固体电解质接触混合时的热稳定性也受到广泛的关注与研究。如图 4 所示, 即使在氩气环境中熔化的锂金属与氧化物固体电解质接触也可以产生大量的热量, 导致电池温度升高并发生燃烧反应^[35]。CHEN 等^[36]利用加速量热仪 (ARC) 对 4 种常见的氧化物固体电解质分别与金属锂混合后进行了热稳定性研究。如图 5 所示, 与锂金属接触的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP- $\text{Al}^{0.5}$) 和 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP- $\text{Al}^{0.4}$) 发生明显热失控, 图 5a~d 中样品的温度由 T_2 急剧升至 T_3 , 表明热失控的发生; LLTO 与锂金属有轻微的放热反应热失控温度 (T_2'), 而与锂金属接触的 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZO-Ta^{0.6}) 没有明显的热量产生。比较不同材料体系的热失控起始温度和产热速率发现, 4 种固体电解质与锂金属接触时的热稳定性遵循 $\text{LAGP-}\text{Al}^{0.5} < \text{LATP-}\text{Al}^{0.4} < \text{LLTO} < \text{LLZO-Ta}^{0.6}$ 的顺序。

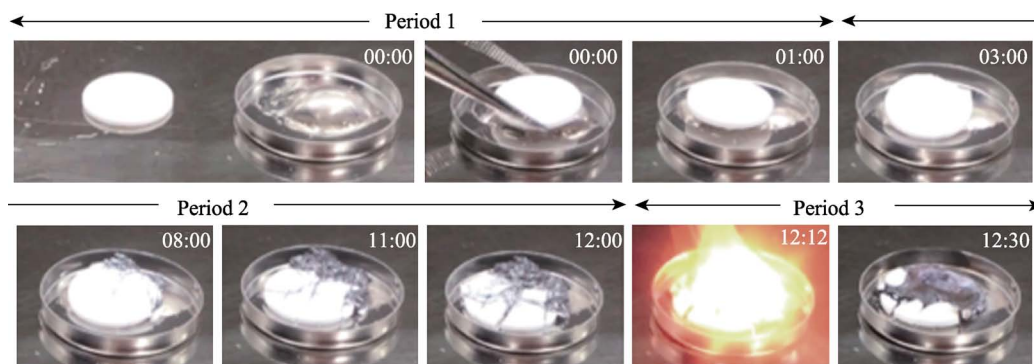
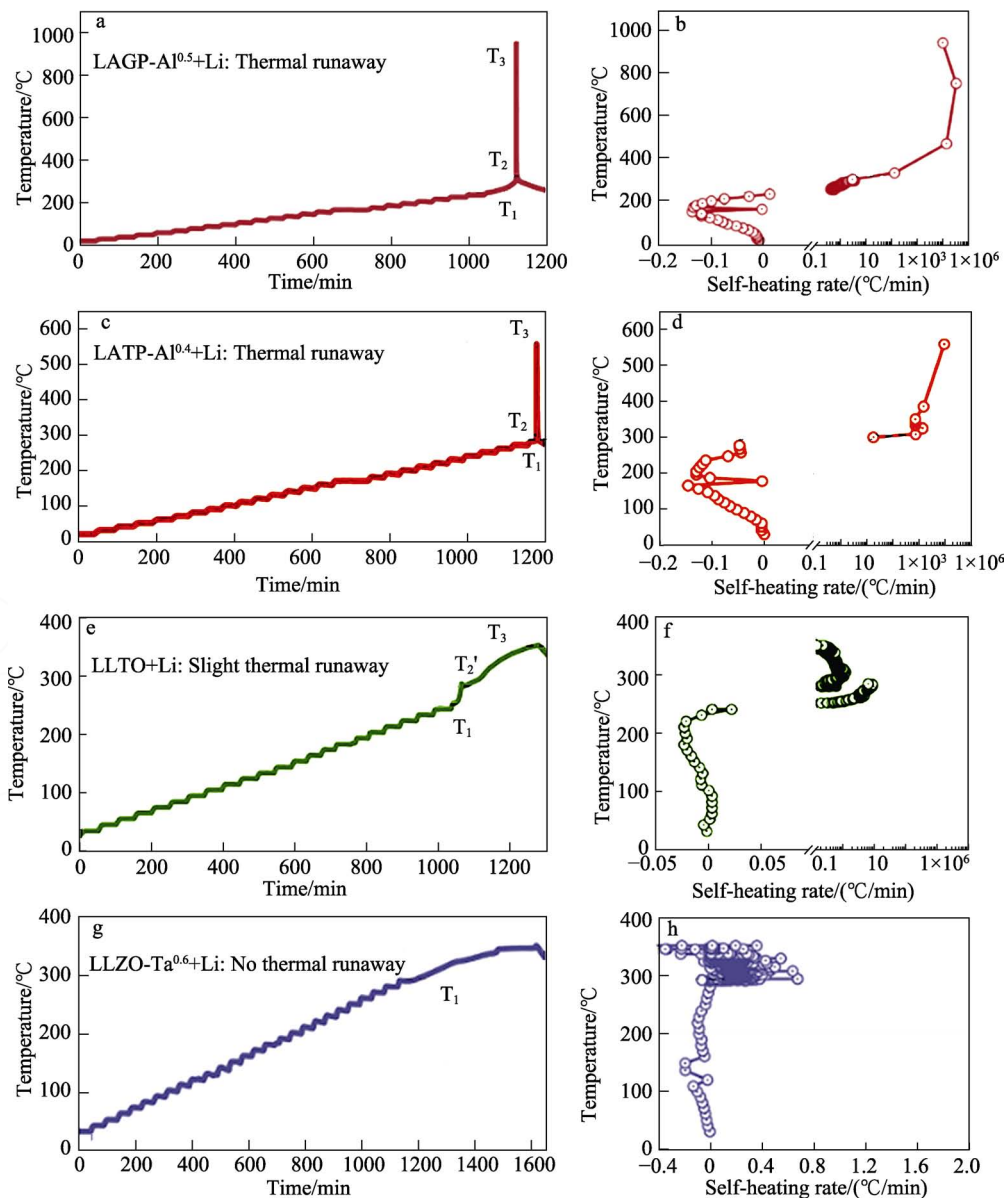


图 4 固体电解质颗粒和熔化锂金属在手套箱中的热行为^[35]

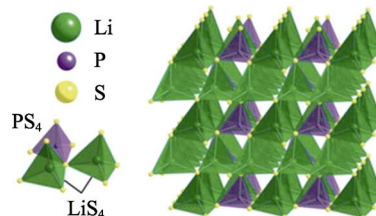
Fig. 4 Thermal behavior of solid electrolyte particles and molten lithium metal in a glove box^[35]

图 5 不同类型氧化物固体电解质与金属锂混合的热失控结果^[36]Fig. 5 Thermal runaway results of mixing different types of oxide solid electrolytes with lithium metal^[36]

从单独材料级别的热安全性可知,氧化物固体电解质表现出优异的热稳定性。对于界面级别的热安全性,由于氧化物固体电解质的关键界面问题仍未解决,采用共烧结等方法改善界面会对电池的热稳定性产生不利影响,相对材料级别的热安全性出现下降。因此,氧化物固态电池界面级别的热稳定性仍需深入探讨。

2.2 硫化物全固态锂电池的热安全性

常见的硫化物固体电解质(Li_3PS_4)的结构如图6所示,其具有 γ 相和 β 相,加热时会由 γ 相转变成离子电导率更高的 β 相^[37]。硫化物固体电解质相对氧化物系列具有更高的离子电导率,且具有良好的延展性。因此,在界面处具有良好的接触,与生产制造过程中的应力适配较好。

图 6 Li_3PS_4 的结构示意图^[37]Fig. 6 Schematic diagram of Li_3PS_4 structure^[37]

但其存在电化学稳定性差、电解质与电极界面不稳定以及产生枝晶等问题^[37],特别是遇水和空气不稳定,导致生产制造的环境控制更为严格^[38]。针对硫化物固体电解质电化学稳定性差的问题,有研究提出,可以通过元素调整或使用人工固体电解质界面来解决^[39];其次可以采用液相润湿方法改善固-

固界面接触, 从而显著降低离子运输的界面阻力, 缓解界面问题以及大规模的材料制备和电池制造问题^[40]。硫化物固体电解质同样存在界面阻抗过大的问题, 可通过表面氧化的方法降低界面电阻^[41]。

2.2.1 材料级别的热安全性

硫化物固体电解质的热稳定性比氧化物固体电解质要低, 但仍比液态电解质要高。WANG 等^[42]通过原位观测硫析出过程和析出温度, 对 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (LSPS-Cl) 和 Li_4SnS_4 硫化物固体电解质的热稳定性进行了比较, 结果表明, Li_3PS_4 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 在 900 °C 下没有明显的硫析出, 而 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 在 300 °C 左右有明显的硫析出, LSPS-Cl 在 600 °C 后有单质硫析出, Li_4SnS_4 在加热到 700 °C 后也出现硫析出。以上结果表明, Li_3PS_4 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 有更高的热稳定性, 而 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 是最不稳定的, 可以通过掺杂的方法提高 Li_3PS_4 的热稳定性。HORI 等^[43]通过 XRD 与 DTA 对 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 固体电解质的热稳定性进行了分析, 结果表明, LGPS 的热分解温度达到 650 °C。

2.2.2 界面级别的热安全性

硫化物全固态锂电池的热稳定性很大程度上取决于固体电解质与电极界面的热稳定性, VISHNUGOPI 等^[44]通过 ARC 测定了 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS) /Li 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCl) /Li 2 种界面在循环前后的热稳定性, 结果发现, 未经循环的 LSPS/Li 界面也表现出热失控, 而且电化学循环过程会加剧这种行为。TSUKASAKI 等^[45]研究了在空气中具有稳定性的 Li_4SnS_4 (LSS) 和稳定性较差的 Li_3PS_4 硫化物固体电解质分别与正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) 混合后的热稳定性, 如图 7 所示, 首次充电后 LSS-NMC 复合材料大约在 260、320 和 420 °C 出现放热峰, 未经充放电和首次放电后的样品没有明显的放热反应, 而对于 Li_3PS_4 -NMC 复合材料, 不管充放电状态如何, 都能检测到放热反应。TSUKASAKI 等^[46]通过原位透射电子显微镜 (*In situ* TEM) 观察了在 20~300 °C 的 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (LPS, NMC 与 LPS 质量比为 75 : 25) 和 NMC 在加热过程中的结构和形态变化 (图 8), 结果表明, 在加热过程中, 只有 LPS 检测到显著的形态变化, 且在 150~175 °C 发生分解, 而 NMC 则无形态变化。

硫化物固态电池材料级别上同样表现出优异的热安全性。虽然硫化物固体电解质的界面接触较好, 但界面级别也表现出热失控和热稳定性下降的趋势。此外, 由于对空气的不稳定性, 硫化物固态电池会产生有毒气体 H_2S , 这种不稳定性还会导致热安全性的下降, 其热稳定相比氧化物系列有所下降^[19]。

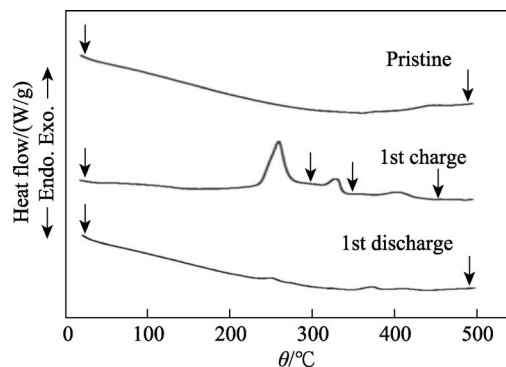


图 7 LSS-NMC 复合材料在初始充放电循环前后的 DTA 曲线^[45]

Fig. 7 DTA curves for LSS-NMC composites before and after the initial charge-discharge cycles^[45]

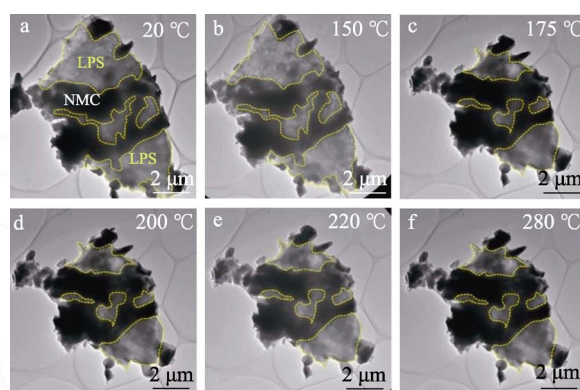


图 8 LPS 和 NMC 的结构和形态变化^[46]

Fig. 8 Structural and morphological changes of LPS and NMC^[46]

2.3 聚合物固态电池的热安全性

固体聚合物电解质 (SPE) 具有界面接触良好、电化学稳定性高、经济实用、柔韧性好、易于制造等优点, 生产工艺相对成熟, 但往往需要添加活性颗粒, 以获得良好的界面稳定性以及快速的离子导电性^[47], 且其较低的室温离子电导率以及电化学窗口限制了其实际应用^[48]。研究表明, 通过掺杂无机填料可降低聚合物链的结晶度, 提高离子电导率, 机械性能也得到额外改善^[49-50]。此外, 固体聚合物电解质的剪切模量通常小于枝晶聚集的临界剪切模量, 无法抑制枝晶生长, 但是和聚四氟乙烯混合后, 在 200 °C 下仍然保持一定的机械稳定性^[51]。LIU 等^[52]通过紫外光固化制备的 SPE 具有较高的室温离子电导率, 能够抑制锂枝晶生长, 所制备的全固态 LiFePO_4 锂电池在 0.1 C 倍率下具有 152.7 mA·h/g 的高初始放电容量, 室温下具有良好的稳定性和倍率性能。ZHANG 等^[53]在聚合物基体中添加 $\text{Li}_{6.7}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ (LLZO-Ta^{0.3}), 并通过静电纺丝的方法制备了复合固体电解质, 其电流密度均匀, 促进循环过程中 Li^+ 的均匀沉积, 抑制了锂枝晶的生长, Li/PPL/Li 对称电池的循环寿命达 4000 h, 在 1.0 C 的倍率下循环 1000 次后, 电池的可逆容量为

120.7 mA·h/g。

2.3.1 材料级别的热安全性

聚合物固体电解质通常会采用填料、涂覆等方法改善固体电解质的热稳定性^[54]。WU 等^[55]采用示差扫描量热分析法 (DSC) 和加速量热法, 对一种新型聚合物复合电解质的热安全性进行了研究, 结果表明, 采用阻燃改性的聚合物电解质比液态电解质具有更好的热稳定性。LIU 等^[52]采用热重分析 (TGA) 评价了通过紫外光固化得到的固体聚合物电解质 P(GIM-VEC) 的热稳定性, 其中, GIM 为离子液体单体, VEC 为乙烯基碳酸亚乙酯, 并与 PGIM (离子单体的均聚物) 进行了比较。由图 9a 可知, P(GIM-VEC) 和 PGIM 固体聚合物电解质均表现出优异的热稳定性, 在接近 300 °C 的高温下才开始分解。图 9b 燃烧实验表明, 固体聚合物电解质 P(GIM-VEC) 无法点燃, 具有显著的不易燃性和高安全性。ZHANG 等^[56]通过 TGA 分析了聚合物基体、聚合物固体电解质以及聚合物固体电解质添加 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($\text{LLZO-Ta}^{0.25}$) 后的热稳定性, 结果表明, 纯聚偏氟乙烯 (PVDF) 的热降解温度约为 500 °C, 随着 $\text{LLZO-Ta}^{0.25}$ 的加入, 聚合物固体电解质的热稳定性降低, 是 $\text{LLZO-Ta}^{0.25}$ 、聚合物基体和 Li^+ 之间的相互作用导致聚合物电解质中的非晶态含量增加, 但其热稳定依然可以满足锂金属电池的应用。

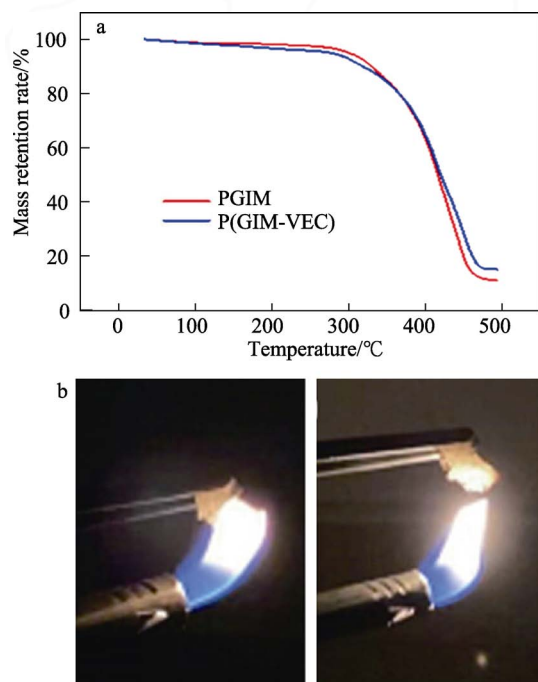


图 9 PGIM、P(GIM-VEC) 的 TGA 曲线 (a); P(GIM-VEC) 的燃烧实验照片 (b)^[52]

Fig. 9 TGA of PGIM and P(GIM-VEC) (a); Photos flammability test of P(GIM-VEC) (b)^[52]

DENNEY 等^[57]采用 TGA 分析了由 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 和聚环氧乙烷 (PEO) 制备的固体电解质

(LAGP x , 其中 x 为 LAGP 的质量分数) 的热稳定性, 图 10a 的热重实验结果表明, 适量的 LAGP 可以显著降低聚合物中有机溶剂的比例, 减少了高温下的质量损失。图 10b 表明, LAGP 的存在降低了 PEO 分解的峰值温度及其分解速率, 表现出良好的热稳定性。但目前聚合物全固态锂电池也存在一定的劣势, 由于较低的室温离子电导率, 其通常需要在 50~80 °C 的环境下才能更好地发挥固有的性能, 限制了常规场景下的应用。通过热压等方式将聚合物固体电解质与金属元素、氧化物或硫化物固体电解质等无机添加剂复合, 得到的复合固体电解质增加了固体聚合物电解质的机械稳定性以及离子传导性, 是改善聚合物固体电解质性能的一个有效手段。

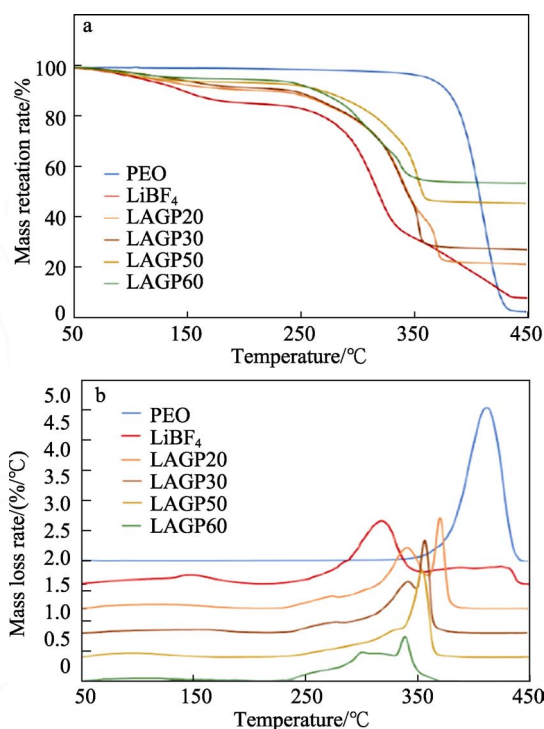


图 10 不同 LAGP 质量分数的固态电解质的质量损失 (a) 及失重速率 (b)^[57]

Fig. 10 Mass loss (a) and mass loss rate (b) of solid electrolytes with different LAGP mass fractions (b)^[57]

2.3.2 界面级别的热安全性

聚合物全固态锂电池具有相对较好的界面稳定性, XIA 等^[58]采用 DSC 与 XRD 相结合的方法, 系统研究了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 和 Li_xMnO_2 等正极材料与 PEO 基固体聚合物电解质混合后的热稳定性。DSC 结果表明, LiNiO_2 和 LiCoO_2 与聚合物电解质混合时有明显的放热反应, 而其余混合物的反应性较差; XRD 结果表明, 活性物质与聚合物电解质之间的氧化反应是主要的放热反应。ABELS 等^[59]采用 TGA、DSC 和质谱对不同的聚合物电解质与镍钴锰氧化物 (NMC622) 的混合物在氩气气氛中的热分解行为进行了分析, 结果

表明, 混合材料在 300 °C 以下都是稳定的, 适用于未来高热稳定性固态电池的应用, 但更高的 NMC 比例会产生更多的 O₂, 会导致更强烈的燃烧。

聚合物全固态锂电池材料级别的热稳定性相对前 2 种类型要低, 而且室温下较低的离子电导率导致不能充分发挥其性能, 所以通常会采用掺杂等形式提升聚合物固态电池的热安全性。聚合物固态电池的界面接触较好, 所以界面级别的热安全性相比材料级别下降得较少, 表现出良好的热安全性, 但其热稳定性仍低于前 2 种无机固体电解质。

2.4 全电池级别的热安全性

目前, 针对全固态锂电池全电池级别的热安全性研究较少, 多数集中在一些小容量的全固态锂电池上。中国科学院宁波材料技术与工程研究所试制了氧化物全固态锂电池, 该电池在弯折、剪切、甚至火烧实验情况下均能正常工作, 展现出十分优异的安全性^[17]。INOUE 等^[60]采用 DSC 研究了不同配置氧化物固态电池的产热行为, 结果表明, 固态电池在 250 °C 以上有 1 或 2 个放热峰, 进一步分析表明, 该放热峰是由于正极释放的 O₂ 与负极中的锂金属反应而产生的, 其安全程度 (DOS) 在 20%~30% 的范围内 (DOS 为 100% 表示与液态锂电池具有相同的热安全性), 虽然通过改性进一步提高了安全性, 但这并不意味着固态电池是绝对安全的。BATES 等^[61]提出一个热力学模型来定量评估采用 LLZO 固体电解质的固态电池, 在外部加热、内部短路以及机械失效场景下的热稳定性。如图 11a 所示, 外部加热场景下添加少量液体电解液 (LE) 的半固态电池 (SSB) 比全固态电池 (ASSB) 产生更多的热量, 但仍比液态锂离子电池 (LIB) 少得多。在其他失控方式下, ASSB 和 SSB 可能不比 LIB 更安全, 例如: 在内短路条件下, 电池热失控释放的热量只取决于电池容量, ASSB、SSB 和 LIB 中释放的热量相同, 即图 11a 中 All-B。如果固体电解质发生机械失效, 正极产生的 O₂ 到达金属锂负极, 所释放的热量是巨大的, 如图 11a 中的空心五角星。另外, 从设计参数方面考察了固态电池的安全性, 如图 11b 所示, 高能量密度的 ASSB 和 SSB 可能不具有显著的安全优势, 其热失控所释放的热量会随着能量密度的提升成比例地增加。因此, 全固态锂电池更安全这一说法存在一定的局限性。

在聚合物全电池热安全方面, PEREA 等^[16]利用 ARC 对 50% 和 100% 2 种荷电状态 (SOC) 的固态锂金属电池的热稳定性进行了评估, 如图 12 所示, 100% SOC 下固态电池的放热反应起始温度为 247 °C, 远高于液态电解质的半电池, 具有更好的热稳定性。杨坤等^[62]也对聚合物全固态电池的热安

全性进行了研究。

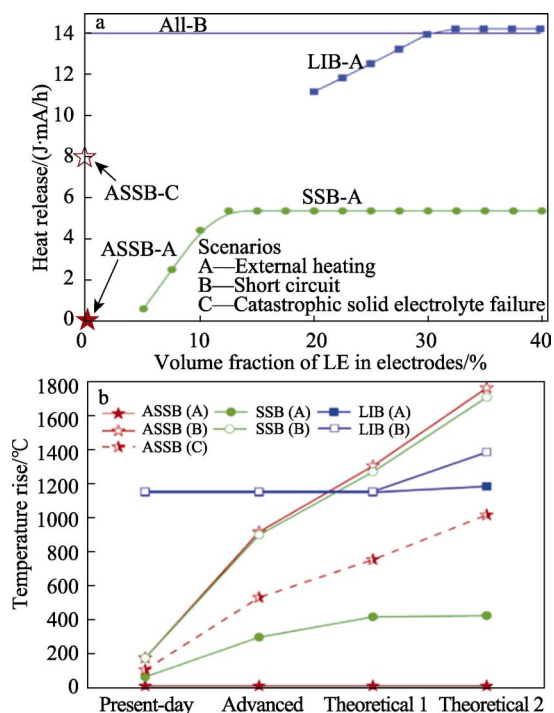


图 11 不同体积分数 LE 电池的热释放量 (a); 不同电池配置在增加能量密度时潜在温度上升变化曲线 (b)^[61]

Fig. 11 Heat release of cells at different volume fractions LE (a); Potential temperature rise curves for different cell configurations as energy density increases (b)^[61]

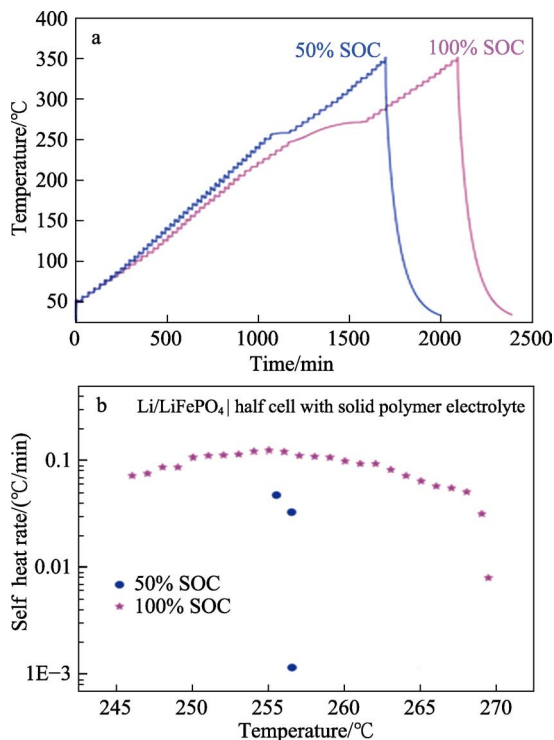


图 12 固态锂金属电池热分解温度与时间的关系 (a) 及自加热速率与温度的关系 (b)^[16]

Fig. 12 Temperature versus time for thermal decomposition rate (a) and a dependence of self-heating rate on temperature (b) of solid state barriers^[16]

如图 13 所示, 电池在热失控初期无短路、汽化和电池壳破裂现象, 当电池温度上升至 220 °C 时, 聚合物电解质与锂金属、正极材料发生反应, 当电池温度上升至 350 °C 时, 正极材料开始大量分解并释放 O₂, O₂ 与电解质和锂金属剧烈反应使电池温度急剧上升, 最终导致电池发生热失控, 热失控最高温度为 450 °C, 相较于液态锂离子电池具有更高的安全性。YAMADA 等^[63]用 125 mA·h 级单电池进行了针刺安全性实验, 并与相同容量的可控液态电解质电池进行了比较, 如图 14 所示, 液态锂离子电池电位下降后电池的温度上升到 35 °C, 固态电池的温度逐渐升高, 最高仅为 28 °C, 且针刺后电池电位未接近 0 V, 相比液态锂离子电池的安全性更高。虽然以上几种基于聚合物的全固态锂电池表现出较好的热稳定性, 但都局限于小容量的电池。也有少量针对大容量电池的研究, 例如: 中国科学院青岛能源研究所基于聚合物型固体电解质制造的软包全固态锂电池经过 6 次针刺实验仍不起火、不爆炸, 表现出极好的安全性^[64]。

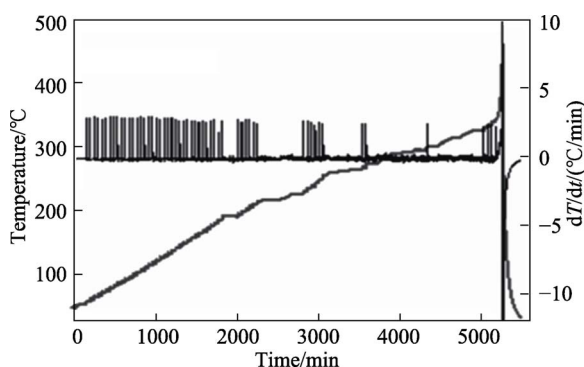


图 13 LFP|SPE|Li 固态电池的 $T-t$ 和 $dT/dt-t$ 曲线^[62]
Fig. 13 $T-t$ and $dT/dt-t$ for LFP|SPE|Li solid-state battery^[62]

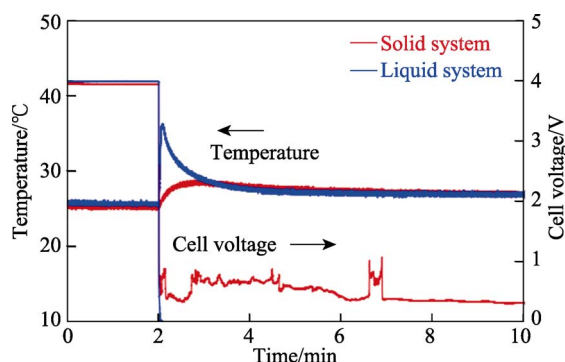


图 14 针刺实验中电池表面温度^[63]
Fig. 14 Battery surface temperature in a nail penetration test^[63]

在全电池体系的热安全性方面, 氧化物全固态锂电池依然存在热失控的现象, 而且在提高能量密度的情况下并不会表现出比液态锂离子电池更高的

安全性, 全电池的热安全性有待进一步研究验证。对于硫化物全电池级别的热安全性研究报道较少, 仍处于研究开发阶段。聚合物全固态锂电池在全电池级别表现出足够的热安全性, 但是目前还存在着循环性能差、室温下性能差等不足。综合以上研究发现, 目前全固态锂电池的研究多集中在小容量电池, 全电池的热安全性有待进一步探索, 未来全固态锂电池的开发应着力于解决界面、循环性问题, 以及推进大容量电池的研发。

2.5 全固态锂电池中的锂枝晶

固体电解质较高的剪切模量被认为可以有效抑制枝晶的生长, 但目前也有研究指出, 锂枝晶在固体电解质中的生长依然存在^[65-67]。枝晶的生长会导致电池短路甚至热失控, 因此, 抑制枝晶的生长是保障固态电池热安全性的重要研究内容。枝晶在固体电解质中生长的原因比较复杂, 不仅与材料属性如电子电导率、材料缺陷、剪切模量等有关, 还与电极与电解质之间的界面接触损失以及不均匀电沉积等因素相关, 但枝晶的生长机理还不完全清楚。高电子电导率首先会引发枝晶的形成, 而随着嵌锂的进行, 较高的电子导电性或材料缺陷致使裂纹数量增加, 导致枝晶在裂纹中进一步生长, 直致电池短路^[68]。固体电解质中的裂纹无法抵消循环过程中活性材料的体积变化, 因此正极界面的应变足以使固体电解质断裂^[69-70]。界面接触问题也是全固态锂电池中枝晶生长的重要原因, 虽然可以通过一定的压力减少这种接触损失, 但是过量的压力会造成电池内部短路^[71]。因表面反应、离子传输、界面应力状态和界面接触特性等^[72-73], 在电解质与电极界面上会发生不均匀电沉积, 这也是引发固体电解质内枝晶生长的重要原因。此外, 不均匀电沉积会导致电极表面不均匀, 产生高界面阻抗, 表现为电池运行过程中性能的下降, 特别是在大电流密度下, 还会极大地降低电池的安全性。

3 结束语与展望

本文从全固态锂电池的基本组成出发, 概述了氧化物、硫化物和聚合物固体电解质的研究进展以及优缺点。重点综述了全固态锂电池在材料级别、界面级别以及全电池级别热稳定性的研究进展, 并分析了全固态锂电池中锂枝晶对电池热安全性的影响。结果表明, 单独的固体电解质表现出足够高的热稳定性, 其中氧化物固体电解质的热稳定性最高, 符合人们对全固态锂电池更高安全性的期望。界面级别的热安全性虽然相较单独固体电解质有所下降, 但仍显著高于当前普遍应用的液态锂电池。全

固态锂电池在理论上是安全的,但全电池体系热安全性因多维的系统反应而变得更加复杂,界面和锂枝晶等问题的存在影响了全电池的热稳定性。当前全固态锂电池热安全性的研究大多集中在固体电解质材料层面和活性材料与固体电解质混合层面,从多级界面或全电池体系的角度探讨热安全性的研究相对较少。

全固态锂电池被认为是新一代电池的发展趋势,对于高安全性电池体系的构建具有重要意义,符合未来电动汽车及储能领域的发展需求,顺应当前国家“碳达峰、碳中和”的理念。虽然全固态锂电池得到了一定的发展,但仍存在一些挑战。未来全固态锂电池的开发在材料层面应着力于实现高离子电导率、宽电压范围、稳定性好的材料,通过表征等手段分析材料的本质特性,以选择更优的固体电解质类型;其次,应更多地关注固体电解质与电极间界面问题,通过添加剂复合等形式形成致密的界面减小孔隙率,并减少界面处的阻抗,探究更加稳定的界面。此外,从锂枝晶的触发与生长机理来抑制锂枝晶的生长扩张,减少固体电解质中的微裂纹,并通过计算、建模与仿真辅助探究新界面相和锂枝晶的产生机理,通过不断的技术突破与成本控制,相信可以实现真正高安全性全固态锂电池的商业化。

参考文献:

- [1] KONG L, WANG L P, ZHU J L, *et al.* Configuring solid-state batteries to power electric vehicles: A deliberation on technology, chemistry and energy[J]. *Chemical Communications (Camb)*, 2021, 57(94): 12587-12594.
- [2] WEI C C, CHEN S Q, YU C, *et al.* Achieving high-performance $\text{Li}_{6.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_7\text{I}$ -based all-solid-state lithium batteries[J]. *Applied Materials Today*, 2023, 31: 101770.
- [3] WANG Z K, LIU J, WANG M F, *et al.* Toward safer solid-state lithium metal batteries: A review[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(5): 1828-1836.
- [4] YU X Q, CHEN R S, GAN L Y, *et al.* Battery safety: From lithium-ion to solid-state batteries[J]. *Engineering*, 2023, 21: 9-14.
- [5] WU C W, REN X, ZHOU W X, *et al.* Thermal stability and thermal conductivity of solid electrolytes[J]. *APL Materials*, 2022, 10(4): 040902.
- [6] WANG T (王涛), WANG C (王超), WANG C (王琛), *et al.* Analysis of solid-state battery failure[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2019, 47(10): 1404-1414.
- [7] XU W, WANG J L, DING F, *et al.* Lithium metal anodes for rechargeable batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(2): 513-537.
- [8] GUO Y, WU S H, HE Y B, *et al.* Solid-state lithium batteries: Safety and prospect[J]. *eScience*, 2022, 2(2): 138-163.
- [9] LOU S F, ZHANG F, FU C K, *et al.* Interface issues and challenges in all-solid-state batteries: Lithium, sodium, and beyond[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): e2000721.
- [10] ZHANG Q, KONG Y Q, GAO K X, *et al.* Research progress on space charge layer effect in lithium-ion solid-state battery[J]. *Science China Technological Sciences*, 2022, 65(10): 2246-2258.
- [11] ZHANG T, QIU X Y, LI M M, *et al.* Thermal runaway propagation characteristics and preventing strategies under dynamic thermal transfer conditions for lithium-ion battery modules[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 58: 106463.
- [12] ZHANG T, QIU X Y, WEI T. The characteristics of thermal runaway and its propagation in large-format LiFePO_4 batteries under overcharging and overheating conditions[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2022, 95(11): 1626-1637.
- [13] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(4): 16103.
- [14] CHEN R S, LI Q H, YU X Q, *et al.* Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6820-6877.
- [15] ZHU X Q, WANG K, XU Y N, *et al.* Strategies to boost ionic conductivity and interface compatibility of inorganic-organic solid composite electrolytes[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 291-308.
- [16] PEREA A, DONTIGNY M, ZAGHIB K. Safety of solid-state Li metal battery: Solid polymer *versus* liquid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 182-185.
- [17] ZHANG Y L (张永龙), XIA H L (夏会玲), LIN J (林久), *et al.* Brief analysis the safety of solid-state lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术)*, 2018, 7(6): 994-1002.
- [18] LIU Q, LIU Y Y, JIAO X X, *et al.* Enhanced ionic conductivity and interface stability of hybrid solid-state polymer electrolyte for rechargeable lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 105-111.
- [19] WU Y J, WANG S, LI H, *et al.* Progress in thermal stability of all-solid-state-Li-ion-batteries[J]. *Infomat*, 2021, 3(8): 827-853.
- [20] LU J Y, LI Y. Perovskite-type Li-ion solid electrolytes: A review[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(8): 9736-9754.
- [21] CAO C, LI Z B, WANG X L, *et al.* Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2014, 2: 00025.
- [22] LIU Q, GENG Z, HAN C P, *et al.* Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 389: 120-134.
- [23] QIN Z W, MENG X C, XIE Y M, *et al.* Fast Li-ion transport pathways *via* 3D continuous networks in homogeneous garnet-type electrolyte for solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 43: 190-201.
- [24] WANG C W, FU K, KAMMAMPATA S P, *et al.* Garnet-type solid-state electrolytes: Materials, interfaces, and batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(10): 4257-4300.
- [25] KIM A, KANG J H, SONG K, *et al.* Simultaneously improved cubic phase stability and Li-ion conductivity in garnet-type solid electrolytes enabled by controlling the Al occupation sites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(10): 12331-12339.
- [26] BASAPPA R H, ITO T, YAMADA H. Contact between garnet-type solid electrolyte and lithium metal anode: Influence on charge transfer resistance and short circuit prevention[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(4): A666-A671.
- [27] RAJENDRAN S, THANGAVEL N K, MAHANKALI K, *et al.* Toward moisture-stable and dendrite-free garnet-type solid-state electrolytes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 6775-6784.
- [28] XIAO W, WANG J Y, FAN L L, *et al.* Recent advances in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid-state electrolyte for safe lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19: 379-400.
- [29] WANG S H, LI S, WEI B, *et al.* Interfacial engineering at cathode/LATP interface for high-performance solid-state batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(10): 100528.
- [30] YANG K, CHEN L K, MA J B, *et al.* Progress and perspective of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolyte in lithium batteries[J]. *InfoMat*, 2021, 3(11): 1195-1217.
- [31] WU J (吴洁), JIANG X B (江小标), YANG Y (杨旻), *et al.* Progress of NASICON-structured $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solid electrolyte[J]. *Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术)*, 2020, 9(5): 1472-1488.
- [32] MIARA L, WINDMÜLLER A, TSAI C L, *et al.* About the compatibility between high voltage spinel cathode materials and solid oxide electrolytes as a function of temperature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 26842-26850.

- [33] SHEN L, DENG S G, JIANG R R, *et al.* Flexible composite solid electrolyte with 80 wt% $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$ for solid-state sodium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 175-181.
- [34] WAKASUGI J, MUNAKATA H, KANAMURA K. Thermal stability of various cathode materials against $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte[J]. *Electrochemistry*, 2017, 85(2): 77-81.
- [35] CHUNG H, KANG B. Mechanical and thermal failure induced by contact between a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and Li metal in an all solid-state Li cell[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(20): 8611-8619.
- [36] CHEN R S, NOLAN A M, LU J Z, *et al.* The thermal stability of lithium solid electrolytes with metallic lithium[J]. *Joule*, 2020, 4(4): 812-821.
- [37] WU J H, LIU S F, HAN F D, *et al.* Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): e2000751.
- [38] LIU L L (刘丽露), WU F (吴凡), LI H (李泓), *et al.* Advances in electrochemical stability of sulfide solid-state electrolyte[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2019, 47(10): 1367-1385.
- [39] LAU J, DEBLOCK R H, BUTTS D M, *et al.* Sulfide solid electrolytes for lithium battery applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1800933.
- [40] YUAN H, LIU J, LU Y, *et al.* Toward practical all-solid-state batteries with sulfide electrolyte: A review[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2020, 36(3): 377-385.
- [41] SASAKI I, HONDA K, ASANO T, *et al.* Enhancement of the rate capabilities for all-solid-state batteries through the surface oxidation of sulfide solid electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 347: 115249.
- [42] WANG S, WU Y J, LI H, *et al.* Improving thermal stability of sulfide solid electrolytes: An intrinsic theoretical paradigm[J]. *InfoMat*, 2022, 4(8): e12316.
- [43] HORI S, KATO M, SUZUKI K, *et al.* Phase diagram of the $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ quasi-binary system containing the superionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98: 3352-3360.
- [44] VISHNUGOPI B S, HASAN M T, ZHOU H W, *et al.* Interphases and electrode crosstalk dictate the thermal stability of solid-state batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 8(1): 398-407.
- [45] TSUKASAKI H, OTOYAMA M, KIMURA T, *et al.* Exothermic behavior and microstructure of a $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ electrode layer using a Li_4SnS_4 solid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 228827.
- [46] TSUKASAKI H, OTOYAMA M, MORI Y, *et al.* Analysis of structural and thermal stability in the positive electrode for sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 367: 42-48.
- [47] CHENG S H S, HE K Q, LIU Y, *et al.* Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries using inorganic lithium garnets particulate reinforced PEO/ LiClO_4 electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253: 430-438.
- [48] SHAJI I, DIDDENS D, EHTESHAMI N, *et al.* Multisalt chemistry in ion transport and interface of lithium metal polymer batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 44: 263-277.
- [49] WU Y X, LI Y, WANG Y, *et al.* Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64: 62-84.
- [50] JUNG Y C, LEE S M, CHOI J H, *et al.* All solid-state lithium batteries assembled with hybrid solid electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(4): A704-A710.
- [51] JOKHAKAR D A, PUTHUSSERI D, MANIKANDAN P, *et al.* All-solid-state Li-metal batteries: Role of blending PTFE with PEO and LiTFSI salt as a composite electrolyte with enhanced thermal stability[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(5): 2229-2235.
- [52] LIU Y, WANG L, LIU L W, *et al.* A highly ion-conductive solid polymer electrolyte with good thermal stability and nonflammability for all-solid-state Li metal batteries[J]. *Energy Technology*, 2023, 11(4): 2201312.
- [53] ZHANG Z, HUANG Y, ZHANG G Z, *et al.* Three-dimensional fiber network reinforced polymer electrolyte for dendrite free all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 631-641.
- [54] REN W H, DING C F, FU X W, *et al.* Advanced gel polymer electrolytes for safe and durable lithium metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 515-535.
- [55] WU Z H, HUANG A C, TANG Y, *et al.* Thermal effect and mechanism analysis of flame-retardant modified polymer electrolyte for lithium-ion battery[J]. *Polymers (Basel)*, 2021, 13(11): 1675.
- [56] ZHANG X, LIU T, ZHANG S F, *et al.* Synergistic coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and poly(vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability of solid composite electrolytes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13779-13785.
- [57] DENNEY J, HUANG H. Thermal decomposition characteristics of PEO/LiBF₄/LAGP composite electrolytes[J]. *Journal of Composites Science*, 2022, 6(4): 117.
- [58] XIA Y Y, FUJIEDA T, TATSUMI K, *et al.* Thermal and electrochemical stability of cathode materials in solid polymer electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 92(1/2): 234-243.
- [59] ABELS G, BARDENHAGEN I, SCHWENZEL J, *et al.* Thermal stability of polyethylene oxide electrolytes in lithium nickel manganese cobalt oxide based composite cathodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(2): 020560.
- [60] INOUE T, MUKAI K. Are all-solid-state lithium-ion batteries really safe?-Verification by differential scanning calorimetry with an all-inclusive microcell[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(2): 1507-1515.
- [61] BATES A M, PREGGER Y, TORRES C L, *et al.* Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries?[J]. *Joule*, 2022, 6(4): 742-755.
- [62] YANG K (杨坤), ZHANG S Y (张诗怡), LEI H J (雷洪钧), *et al.* Research on the safety of all-solid-state polymer battery and its thermal runaway behavior[J]. *Chinese Battery Industry (电池工业)*, 2020, 24(5): 233-240.
- [63] YAMADA T, AIHARA Y, FUJIKI S, *et al.* Safety of high capacity all solid state Li-ion secondary battery[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2013, 1(5): 330.
- [64] CHAI J C, LIU Z H, MA J, *et al.* *In situ* generation of poly(vinylene carbonate) based solid electrolyte with interfacial stability for LiCoO_2 lithium batteries[J]. *Advanced Science (Weinh)*, 2017, 4(2): 1600377.
- [65] SINGH D K, HENSS A, MOGWITZ B, *et al.* $\text{Li}_4\text{PS}_5\text{Cl}$ microstructure and influence on dendrite growth in solid-state batteries with lithium metal anode[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(9): 101043.
- [66] KRAUSKOPF T, RICHTER F H, ZEIER W G, *et al.* Physicochemical concepts of the lithium metal anode in solid-state batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7745-7794.
- [67] SHISHVAN S S, FLECK N A, MCMEEKING R M, *et al.* Growth rate of lithium filaments in ceramic electrolytes[J]. *Acta Materialia*, 2020, 196: 444-455.
- [68] HAN F D, WESTOVER A S, YUE J, *et al.* High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 187-196.
- [69] DAVIS A L, GARCIA-MENDEZ R, WOOD K N, *et al.* Electrochemo-mechanical evolution of sulfide solid electrolyte/Li metal interfaces: Operando analysis and ALD interlayer effects[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(13): 6291-6302.
- [70] LEWIS J A, TIPPENS J, CORTES F J Q, *et al.* Chemo-mechanical challenges in solid-state batteries[J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 1(9): 845-857.
- [71] DOUX J M, NGUYEN H, DARREN D H S, *et al.* Stack pressure considerations for room-temperature all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(1): 1903253.
- [72] BARROSO-LUQUE L, TU Q S, CEDER G. An analysis of solid-state electrodeposition-induced metal plastic flow and predictions of stress states in solid ionic conductor defects[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(2): 020534.
- [73] ZHAO Y (赵莹), YANG J Y (杨佳悦), TIAN J Y (田嘉宇). Review on mechanical failure models for interfaces of all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Chinese Quarterly of Mechanics (力学季刊)*, 2022, 43(3): 471-481.