

全固态锂金属电池的体积膨胀效应与调控

王子轩^{1,2}, 赵辰孜³, 张 睿^{2,4}, 黄佳琦^{1,2}

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081;

3. 清华大学化学工程系, 北京 100084; 4. 北京怀柔实验室, 北京 101400)

摘 要: 全固态锂金属电池(ASLMB)因其高能量密度和安全性等优势, 成为下一代电池技术的研究热点。然而, 尽管全固态锂金属电池在理论上展现了巨大的潜力, 实际应用中仍面临诸多挑战, 尤其是由体积膨胀引发的力-电耦合效应。在充放电过程中, 活性材料的体积变化导致电芯整体体积变化, 不仅对电池模组设计带来挑战。同时, 还会引发高达 GPa 级的应力响应。由此导致的界面失效及离子传输路径阻塞等问题, 严重影响电池的性能和循环寿命。此外, 随着能量密度的提高, 该问题将愈发突出。因此, 深入理解全固态锂金属电池中体积膨胀行为及其缓解策略, 对于推动全固态电池实用化进程至关重要。本文综述了全固态锂金属电池中力-电耦合原理, 并从多个视角深入探讨电池循环过程中体积膨胀效应及其对电化学性能的影响。随后, 总结了缓解体积膨胀效应的最新研究进展, 包括材料设计、界面调控和结构优化等。最后, 展望了未来研究方向, 分析当前技术挑战及解决方案, 旨在为研究人员和工程师提供理论支持和实践指导, 推动全固态锂金属电池技术的发展与应用。

关键词: 全固态锂金属电池; 体积膨胀; 应力响应; 力-电耦合

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1638-17

网络出版时间: 2025-05-16



当前全球能源结构正逐步向可持续和绿色能源转型, 以减少对传统化石燃料的依赖和应对气候变化。在这一背景下, 高效的电化学储能器件成为实现可再生能源规模化利用的关键。锂离子电池作为现有技术的代表, 已在便携式电子设备和电动汽车领域发挥了重要作用。然而, 近年来频发的锂离子电池爆燃事故引发了公众对其安全性的广泛担忧^[1-2]。此外, 其有限的能量密度也严重制约了在电动飞机、高性能无人机和长距离电动汽车等对能量要求更高的领域的应用。因此, 开发兼具高安全性和高能量密度的新型电池体系成为当务之急^[3-4]。

全固态锂金属电池(ASLMBs)作为新一代高能量密度储能器件, 通过将易燃的液态电解质替换为固态电解质, 有效减少了热失控的风险, 显著提高了电池的安全性^[5-7]。同时, 该电池引入了具有超高理论比容量(3860 mA·h/g)和低电位(-3.04 V vs. SHE)的锂金属作为负极材料, 大幅提升了其理论能

量密度^[8-11]。因此, 全固态锂金属电池近年来受到了科研界和工业界的广泛关注, 被视为实现下一代高性能电化学储能器件的有力候选。

尽管全固态锂金属电池在理论上具有诸多优势, 但是实际应用中仍面临诸多挑战, 其中由于体积膨胀诱发的力-电耦合行为尤为突出。在全固态锂金属电池的充放电过程中, 活性材料通常会经历显著的体积膨胀和收缩。其中正极材料的体积变化率在 2%~10%, 而当 N/P=1.1 时(N/P 为负极容量与正极容量的比值), 充电过程中金属锂负极的体积膨胀率高达 1000%^[12-14]。此外, 为了追求更高的能量密度, 通常需要采用容量更高的活性材料, 而这类活性材料往往也有较大的体积变化率, 这进一步加剧了体积变化带来的问题。通过计算可知, 具有约 600 W·h/kg 的富锂锰基全固态锂金属电池的体积变化率为 18%。这一显著的体积变化不仅对电池外部模组的设计提出了更高要求, 并且由于全固态

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-02-06。

基金项目: 国家自然科学基金(22425901)。

第一作者: 王子轩(2000—), 男, 博士研究生。

通信作者: 赵辰孜(1994—), 女, 博士, 助理研究员;

黄佳琦(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-02-06.

First author: WANG Zixuan(2000—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 976326109@qq.com

Correspondent author: ZHAO Chenzi (1994—), Ph.D., Assistant Researcher.

HUANG Jiaqi (1984—), Ph.D., Professor.

E-mail: zcz@mail.tsinghua.edu.cn; jqhuang@bit.edu.cn

电池体系中缺乏能够有效缓解这些体积变化的弹性组分,这种体积变化将引发 MPa 级的堆栈应力响应^[15]。在实际应用中,非理想的电化学反应导致的电流密度分布不均匀造成锂枝晶生长等引发的局部体积膨胀,将产生高达 GPa 级别的局部应力^[16-18]。这些应力可能导致界面失效、活性颗粒破裂以及离子传输路径的阻塞,从而显著降低电池的电化学性能^[19-20]。电池内部的堆栈应力与局部应力相互耦合,而电化学过程诱发的应力反过来又进一步影响电化学行为,形成复杂的力-电化学反馈回路^[21]。因此,深入理解全固态电池内部的由于体积膨胀诱发的力-电化学耦合行为,并采取有效的管理和缓解策略,成为提升电池稳定性和循环寿命的关键挑战,也是推动全固态电池技术进一步发展的核心课题。

本综述将系统梳理全固态锂金属电池中力-电化学耦合的基本原理,并从多个视角深入探讨电池循环过程中体积膨胀效应及其对电化学性能的影响。随后,讨论针对这些效应的有效缓解策略,涵盖材料设计、界面调控和电池结构优化等方面的最新研究进展。最后,综述将展望未来的研究方向,探讨当前面临的技术挑战及其潜在的解决方案,旨在为研究人员和工程师提供全面的理论依据和实践指导,推动全固态锂金属电池领域的发展与技术应用。

1 力-电化学耦合原理

全固态锂金属电池在工作过程中,电化学反应和力学行为之间存在复杂的耦合作用。这种耦合来源于体系在工作过程中的应力响应,并且直接影响电池的化学反应速率、离子迁移路径以及界面稳定性,特别是在高能量密度条件下表现得尤为显著^[22-24]。本节从系统能量和化学势方面入手,阐释了全固态锂金属电池的力-电化学耦合原理。

电化学反应与力学行为的耦合可以通过自由能密度来系统描述。全固态锂金属电池的总自由能密度 ψ 的变化是材料体系演化的驱动力,包括化学自由能 $\psi_{\text{chem}}(c)$ 、力学自由能 $\psi_{\text{mech}}(\epsilon)$ 以及两者的耦合能 $\psi_{\text{coupling}}(c, \epsilon)$, 即

$$\psi = \psi_{\text{chem}}(c) + \psi_{\text{mech}}(\epsilon) + \psi_{\text{coupling}}(c, \epsilon) \quad (1)$$

式中: $\psi_{\text{chem}}(c)$ 为材料中离子浓度 (c) 变化引起的化学自由能变化。例如,锂离子嵌入或脱嵌会改变局部的化学势,推动电化学反应进行; $\psi_{\text{mech}}(\epsilon)$ 为材料在外力或内应力作用下发生弹性或塑性形变时的能量变化,因体积变化产生的应变能是这一项的主要贡

献来源; $\psi_{\text{coupling}}(c, \epsilon)$ 为离子浓度梯度 (c) 与应变 (ϵ) 之间的相互作用,也称为化学膨胀效应。浓度梯度的变化引起的体积变化会导致应力产生,而应力场的变化又会改变离子的迁移路径或扩散速率,形成一个复杂的反馈机制^[25]。自由能的这种分解反映了电化学反应与力学行为的整体耦合关系。从能量视角进行分析,电化学反应不仅驱动离子迁移,还通过浓度梯度诱发体积变化和应力响应。而这些应力会进一步影响电化学性能,特别是在固态体系中缺乏缓冲能力时,影响更加显著。

化学势 (μ) 是描述离子迁移和电化学反应动力学的核心参数,它不仅取决于离子活度,还会受到应力场的显著影响。应力对化学势的修正可以用以下公式表示:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \alpha + V \sigma \quad (2)$$

式中: μ_0 为理想状态下的标准化学势; $RT \ln \alpha$ 为活度项; α 为离子的活度; R 为摩尔气体常数 ($8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为温度,体现离子迁移的驱动力; $V \sigma$ 为应力修正项; V 为材料的摩尔体积; σ 为应力。在全固态锂金属电池中,体积变化导致的应力通过化学势修正对电化学反应产生反馈^[26-27]。如在金属锂沉积过程中,在应力较小的区域,化学势较低,锂离子更倾向于迁移并沉积到这些区域,从而加剧锂枝晶的生长。因此,化学势与应力的耦合关系直接体现了力学行为对电化学性能的调控作用。

综合上述,全固态锂金属电池的力-电化学耦合是一种双向反馈机制:电化学反应导致体积变化和应力产生,而应力场通过化学势和自由能分布反过来影响电化学反应速率、离子迁移路径和界面稳定性。这种反馈随着电池能量密度的提升变得更加剧烈。体积膨胀是电化学诱导应力产生的主要来源,因此,深入理解电池内各组成部分的体积变化行为,是解析这一复杂机制的关键。

2 电芯整体体积变化

电芯整体体积变化的主要来源在于活性材料在充放电过程中体积的膨胀和收缩^[28-29]。对于正极材料,当锂离子嵌入和脱出时,晶胞参数会发生变化,导致材料的体积也发生变化^[30]。例如,镍钴锰三元材料(NCM)在充放电过程中表现出显著的晶胞参数变化。Jürgen Janek 团队^[31]通过原位 X 射线衍射(XRD)技术探究了不同 NCM 三元正极材料在充放电过程中晶胞参数 a 与 c 的变化,结果表明,随着

锂离子的脱出, 晶胞参数 a 逐渐减小, 而与层间距相关的晶胞参数 c 先增大后减小, 通过晶胞参数 a 、 c 计算获得的晶胞体积 V 逐渐减小, 并且随着 NCM 三元材料中 Ni 含量增高, 材料比容量越大, 晶胞体

积收缩的比例越大(见图 1a)。除 NCM 三元材料外, 钴酸锂(LCO)、磷酸铁锂(LFP)、镍酸锂(LNO)等正极在充放电过程中都存在由于晶体结构变化而导致的体积变化行为(见图 2a)^[12–13]。

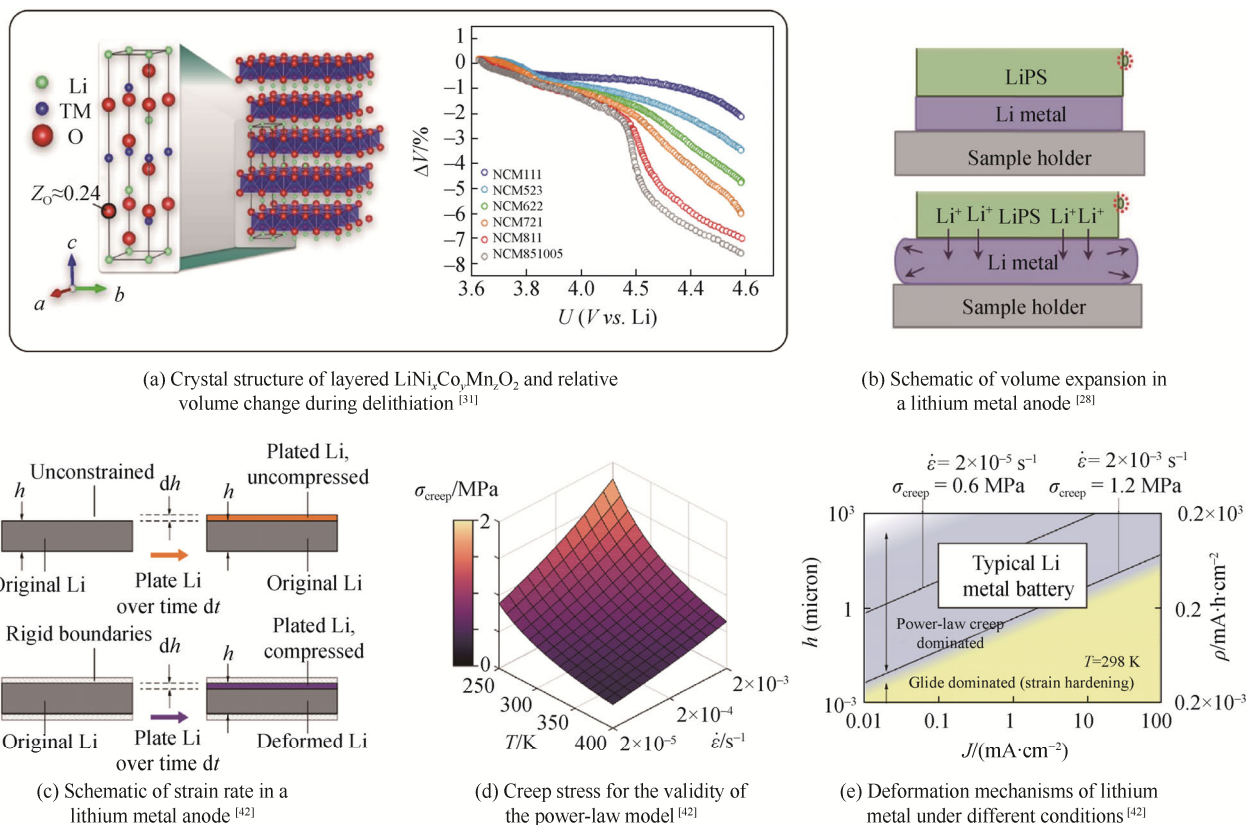


图 1 活性物质的体积变化及诱发的应力响应
Fig. 1 Volume changes of active materials and the induced stress responses

金属锂负极在充放电过程中会发生比正极更加剧烈的体积变化, 每沉积或剥离 $1 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的容量, 在厚度方向会产生约 $4.85 \mu\text{m}$ 的增加或减小(见图 1b)^[32]。当电芯 N/P 比为 1.1, 则金属锂负极在充电过程中的体积膨胀率为 1000%。在限域的电芯系统内, 由于体积膨胀被抑制, 金属锂负极将经历弹性形变, 塑性形变及黏性形变三种形变方式并产生应力响应^[33–34]。在本章节, 首先站在宏观的角度, 以块状金属锂负极为对象讨论由于其机械属性与体积变化产生的力-电化学耦合行为。在弹性形变阶段, 金属锂的杨氏模量为 7~10 GPa, 且屈服强度不超过 1.5 MPa ^[35–38]。但由于该阶段仅在应变小于 2%~3% 以下进行, 因此, 弹性形变并非金属锂负极在应用场景中经历的主要形变^[39]。由于金属锂的低熔化温度(453.65 K), 在室温下其同源温度高达 0.66, 蠕变形变被认为是金属锂负极在工作过程中

发生的主要形变^[40]。金属锂中存在 2 种主要的蠕变机制, 分别为扩散蠕变和幂律蠕变^[41]。当原子在晶界之间扩散时, 扩散蠕变发生在非常低的应力下, 其特征是应力和应变速率之间的线性关系。幂律蠕变在较高应力下优于扩散蠕变, 因为它对应力的依赖性较高。幂律蠕变中的单轴应变速率($\dot{\epsilon}$)与单轴应力(σ)相关, 方程为:

$$\dot{\epsilon} = A_c \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (3)$$

其中: A_c 为特定于材料的蠕变参数; n 为幂律蠕变指数; Q_c 位错蠕变的活化能。William 等^[42]在惰性气体环境中使用电池级箔测量块状锂通过拉伸测试测算出 A_c 的值为 2.9×10^6 , Q_c 为 $56.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, n 为 6.4。假设电池负极侧是空间限域的, 则锂沉积过程会发生金属锂负极的体积压缩, 如图 1c 所示。其应变速率的计算公式为:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (4)$$

其中: h 为金属锂负极厚度, 根据 Faraday's 定律将负极厚度随时间的变化与电流密度 J 与物质的量 N 联系起来, 将上式转变为:

$$\dot{\epsilon} = \left(\frac{JA}{hF} \right) \left(\frac{dh}{dN} \right) \quad (5)$$

其中: F 为 Faraday's 常数; A 为金属锂负极界面面积。由此式(3)和式(5)联立可知, 在幂律蠕变主导的形变范围内, 电流密度越大, 负极厚度越小(N/P 比越低)时, 由于金属锂沉积发生的应力响应越大。图 1d 为金属锂负极在幂律模型有效范围的蠕变应力。随着温度的降低以及应变速率的进一步提高, 金属锂的形变机制向滑移主导转变(见图 1e)^[42]。在此过程中, 由于位错的堆积金属锂发生加工硬化, 应力

响应将进一步增大。金属锂的力学属性由于特殊性以及在电池领域的重要性受到了越来越多的关注, 但是对其机械特性的测试场景并不完全符合全固态锂金属电池中空间限域的实际应用情况, 因此, 需要设计更先进的测试方法揭示负极侧力-电化学耦合行为。

在高能量密度的电池体系中, 力-电化学耦合现象更加凸显。图 2 为不同活性材料的比容量与体积变化率之间的关系^[43-50]。通过统计发现电极材料的比容量与其体积变化之间存在显著的正相关关系。高比容量的材料, 如金属锂, 会在单位质量下提供更多的容量, 但也伴随着显著的体积变化。这一趋势表明, 在选择高比容量电极材料以提高电芯能量密度时, 由体积变化诱发的力-电化学行为变得更加突出且不可忽视。

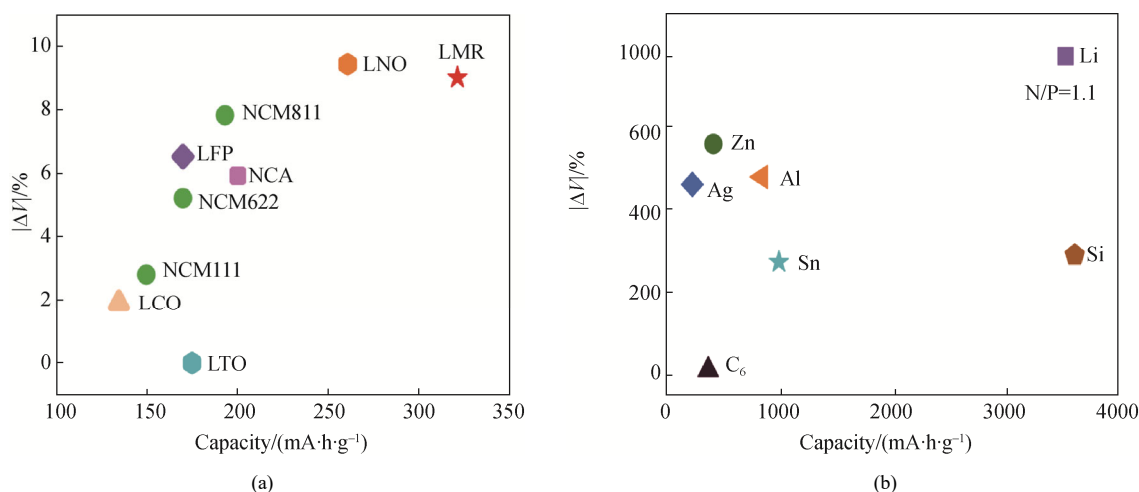


图 2 不同正极材料(a)和负极材料(b)的比容量及其对应的体积变化率^[43-50]

Fig. 2 Specific capacities and corresponding volume change rates of different cathode (a) and anode (b)^[43-50]

为了探究电芯能量密度与体积变化之间的关系, 计算了不同能量密度下富锂锰基全固态锂金属电池在充放电过程中的体积变化率。本节量化了电芯各组成部分对体积变化的贡献, 以期为理解电池整体行为提供思路。由图 3a 可见, 随着电解质厚度的减薄, 电池能量密度逐渐升高, 但体积变化率也随之增大。在电芯能量密度达到 $650 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 时, 体积变化率高达 18.4%。此外, 详细分析了能量密度约为 $600 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 的全固态锂金属电池和全固态锂硫电池中正负极活性物质对电芯体积变化的贡献(见图 3b)。

表 1 为计算所用的参数。由表 1 可知, 采用富锂锰基正极材料的全固态锂金属电池在充电过程中, 金属锂负极的体积膨胀导致电芯厚度增加 20.64%, 虽然于此同时正极活性材料的体积收缩抵

消了部分膨胀, 但是电芯整体体积膨胀仍高达 17.80%。而在全固态锂硫电池中, 归因于在充电过程中正极体积收缩抵消了约 9.09% 的体积膨胀, 使得在相同的能量密度下其体积膨胀率降低到 16.49%。这些数值均超出了电芯和模组设计可承受的体积膨胀阈值, 分别为 6% 和 10%^[15]。在如此巨大的体积变化诱发的力-电化学耦合行为会引起电极与电解质界面的失效, 如接触损失和裂纹产生, 从而增加界面电阻, 降低离子传输效率, 导致电池的内阻增大, 容量衰减, 显著削弱全固态电池的容量发挥和循环寿命^[12-13]。此外, 体积变化还影响电池外部结构设计和模块化封装的稳定性。过度的体积变化可能导致封装变形甚至破裂, 威胁电池的整体性能和安全性。

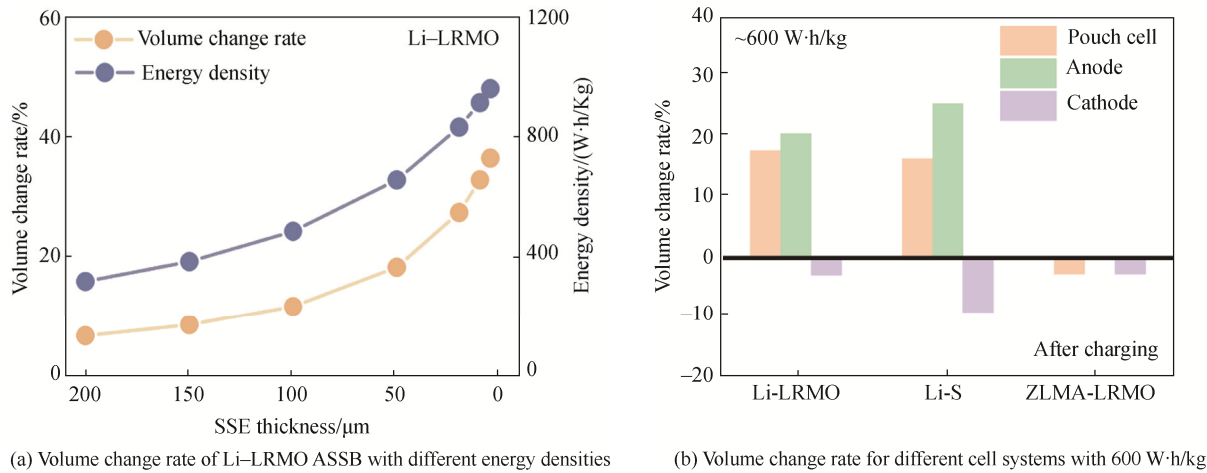


图 3 高能量密度电芯的体积变化分析
Fig. 3 Analysis of volume change in high energy density cells

表 1 不同电芯系统充放电体积变化衡算参数及计算结果

Table 1 Parameters and calculated results of volumetric changes during charge and discharge in different cell systems

Parameter	LRMO-Li	Li-S	LRMO-ZLMA
Cathode type	LRMO	S	LRMO
Cathode density/(g·cm ⁻³)	4.50	2.07	4.50
Cathode charging volume change/%	-9.00	-26.30	-9.00
Solid electrolyte type	Li ₃ InCl ₆	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	Li ₃ InCl ₆
Solid electrolyte density/(g·cm ⁻³)	2.59	2.04	2.59
Conductive additive	CNT	CNT	CNT
Conductive additive density/(g·cm ⁻³)	2.10	2.10	2.10
Cathode specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	300.00	1000.00	300.00
Active material ratio	0.63	0.48	0.64
Solid electrolyte ratio	0.36	0.32	0.35
Conductive additive ratio	0.01	0.20	0.01
Areal capacity/(mA·h·cm ⁻²)	2.50	3.00	2.50
Cathode mass/(mg·cm ⁻²)	13.23	6.25	13.02
Calculated thickness of cathode/μm	18.52	14.49	18.52
Calculated thickness of solid electrolyte/μm	18.39	9.80	17.60
Calculated thickness of conductive additive/μm	0.63	5.95	0.62
Calculated thickness of composite cathode/μm	37.53	30.25	36.73
Composite cathode thickness change after charging/μm	-1.67	-5.17	-1.67
Anode type	Li	Li	ZLMA
Li metal density/(mg·cm ⁻³)	0.53	0.53	0.53
Specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	3860.00	3860.00	2000.00
Areal capacity/(mA·h·cm ⁻²)	0.25	3.30	0.25
N/P ratio (w/ cathode Li)	1.10	1.10	1.10
Anode mass/(mg·cm ⁻²)	0.06	0.85	0.13
Anode density/(g·cm ⁻³)	0.53	0.53	0.20
Anode thickness/μm	1.21	16.01	6.25
Anode thickness change after charging/μm	12.13	14.55	0.00
Solid electrolyte type	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl
Solid electrolyte density/(g·cm ⁻³)	1.70	1.70	1.70
Solid electrolyte thickness/μm	20.00	20.00	20.00
Solid electrolyte mass/(mg·cm ⁻²)	3.40	3.40	3.40
Cell median voltage/V	4.00	2.10	4.00
Theoretical energy density(W·h·kg ⁻¹)	599.08	599.72	604.38
Cell thickness (discharged)/μm	58.75	58.65	62.98
Cell thickness (charged)/μm	69.20	66.25	61.32
Cathode volume change proportion/%	-2.84	-9.09	-2.65
Anode volume change proportion/%	20.64	25.58	0.00
Cell volume change rate during charging/%	17.80	16.49	-2.65

Current collectors and cell packaging were not considered in this calculation process.

通过核算电池各组分的体积变化,发现正极材料引发的电芯体积变化相对较小,相比之下电池的整体体积变化主要来源于金属锂负极的体积波动。如果用富锂锰基正极(LRMO)匹配具有零应变属性的金属锂负极(ZLMA),该电芯的体积变化率仅为 2.65%。因此,解决金属锂负极在充放电过程中的体积变化是缓解电芯力-电化学耦合行为的关键。

电芯整体的体积变化为深入研究电池的力-电化学耦合行为提供了宏观视角,而局部体积变化则揭示了微观层面的复杂特性。这些微观变化常常对界面稳定性、粒子传输及电池循环性能产生关键影响。下一章将详细探讨局部体积变化的特征与机制。

3 局域体积变化

与理想情况下的整体体积变化不同,实际工作中全固态锂金属电池经常面临局部体积变化的挑战。由于电池内部的电化学反应并非完全均匀,局部区域可能会出现不均匀的锂沉积或脱嵌,引发局部体积的膨胀或收缩。例如,金属锂负极的沉积过程中,锂枝晶的形成往往导致局部体积剧烈变化,而正极材料的锂离子脱嵌也可能表现出局部不均匀的体积变化^[51-54]。这些局部体积变化不仅导致应力集中,还会影响电池的机械性能,进而影响电池的电化学稳定性和循环寿命。本节将重点讨论在实际应用条件下,局部体积变化的根源及其对电池性能的影响。

3.1 锂枝晶生长

金属锂负极在全固态锂金属电池中因其极高的比容量和最低的电极电位被广泛关注,但枝晶生长问题始终是限制其发展的主要挑战之一^[55-58]。全固态电解质被认为在抑制枝晶生长方面存在一定潜力,但并不能完全消除这一问题。诱导锂枝晶生长的因素包括固态电解质与锂金属的界面缺陷,这些缺陷可能导致电流密度分布不均,从而促进锂枝晶的形成^[59];电解质晶界区域较高的电子导电性可能加速电子传输,进而在晶界区域使锂离子过度还原,加剧枝晶生长^[60];此外,电解质颗粒界面的低机械强度也可能引发局部裂纹或结构变形,为锂枝晶生长提供了更多有利条件^[61]。

据报道,块状多晶锂的杨氏模量约为 7 至 10 GPa,屈服强度在 0.4 MPa 至 0.9 MPa 之间^[36-39, 62]。然而由于“尺寸效应”,纳米尺度的单晶锂枝晶机械强度明显升高。Zhang 等^[63]通过原子力显微镜与环境透射电子显微镜结合的测试技术,测试了原位长的单

晶锂枝晶的机械强度。在室温下,亚微米锂枝晶的屈服强度可以达到 244 MPa,特定晶向的杨氏模量甚至可达 21 GPa,这将导致金属锂生长产生不容忽视的局部应力。Peter 团队^[52]通过 X 射线计算机断层扫描技术原位观察到由于枝晶生长产生的局部应力导致电解质内产生裂纹,并先于锂枝晶贯穿电解质层(见图 4a)。枝晶生长在其尖端产生强烈的局部应力在热力学上由镀锂金属的过电位 $\Delta\phi$ 决定,表达式为:

$$\sigma = \frac{F}{V_m^{\text{Li}}} \Delta\phi \quad (6)$$

式(6)将电化学驱动力与应力响应联系起来,其中: V_m^{Li} 为锂金属的摩尔体积($13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。这种关系表明,即使相对较小的过电位也会导致相当大的应力。当 $\Delta\phi = 10 \text{ mV}$ 的过电位时,对应于 $\sigma \approx 75 \text{ MPa}$ 。Lukas 等^[61]根据此式,并结合金属锂优先在预先存在的缺陷中镀锂产生尖端应力驱动裂纹扩展理论,提出了过电位诱导枝晶生长的电化学-力学模型(见图 4b)。当金属锂沉积诱发的局部应力大于电解质承受极限时,即

$$\sigma > \frac{K_{\text{Ic}}}{\gamma \sqrt{\pi \alpha}} \quad (7)$$

其中: K_{Ic} 为断裂韧性; γ 为裂纹形状几何因子; α 为缺陷尺寸。负极界面处的裂纹发生扩展,进一步诱导金属锂侵入,直至电池发生短路失效。Xu 等^[64]通过多物理场模型模拟了全固态电池中由于枝晶生长导致的电解质裂纹生长行为,实验结果发现由于枝晶生长产生的局部体积膨胀将在电解质内部产生兆帕级的局部应力,这将导致电解质层裂纹的产生与延伸。因此,由于枝晶生长产生的局部体积膨胀会对电池寿命产生严重威胁,如何抑制锂枝晶生长带来的局部体积膨胀,缓解电解质裂纹生长是防止全固态电池发生短路失效的重点。

3.2 锂孔洞生长

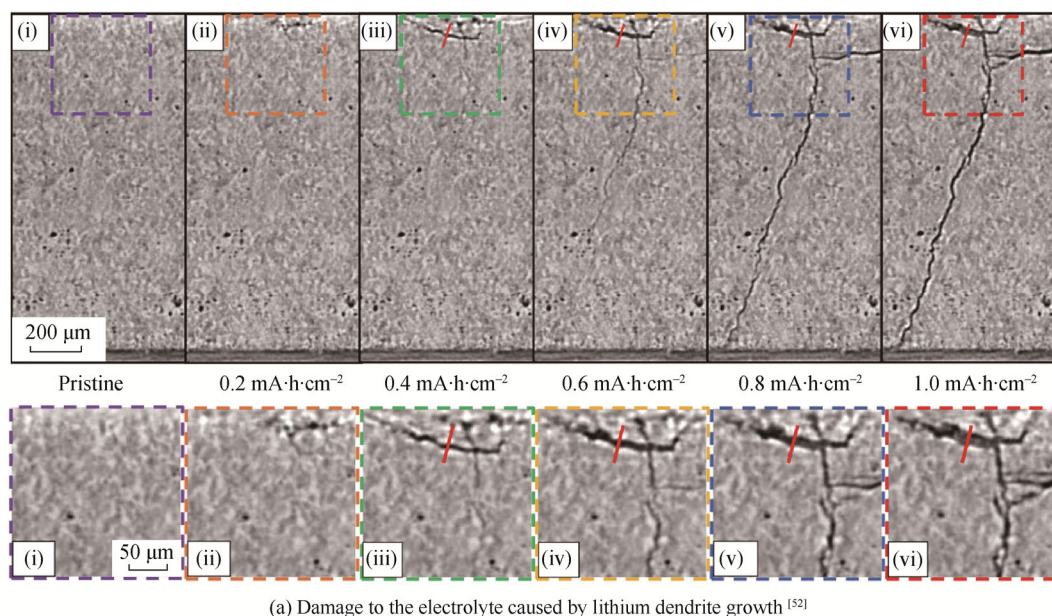
在放电过程中,负极界面处的锂原子被剥离,并在原位置形成锂空位。在大电流密度下,由于金属锂负极本征锂扩散速度有限($< 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),锂空位无法被及时填充而逐渐累计,导致金属锂在负极界面发生局部体积收缩产生锂孔洞^[65-67]。由电流诱导的体积收缩应变率可由公式表达为:

$$\varepsilon = \frac{JM}{\rho Fh} \quad (8)$$

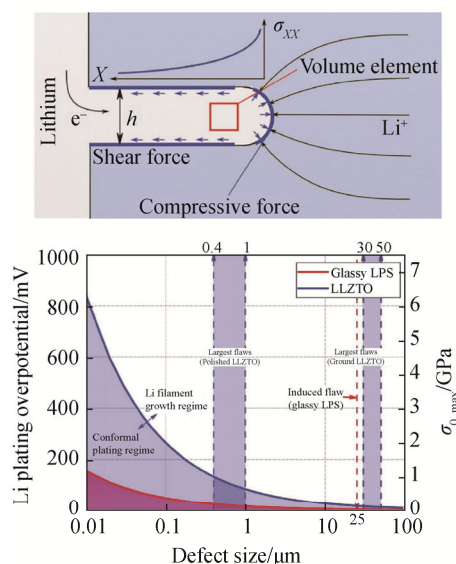
其中: M 和 ρ 分别为锂金属的摩尔质量以及质量密度。由式(8)可知,电流密度越大,金属锂体积收缩

速率越快。体积收缩导致的孔洞生长将破坏负极界面接触，增大界面阻抗，导致电池容量衰减。与此同时，绝缘的锂孔洞会影响负极界面电流分布，由于边缘效应而诱导锂枝晶生长^[68]。Peter 团队^[69]通过原位 X 射线计算机断层扫描技术以及三电极技术不仅观察到了由于锂孔洞生长带来的局部体积收缩现象，并且展示了由此带来的极化电压增长诱导的枝晶生长问题。Zhang 团队^[70]采用原位阻抗测试以及

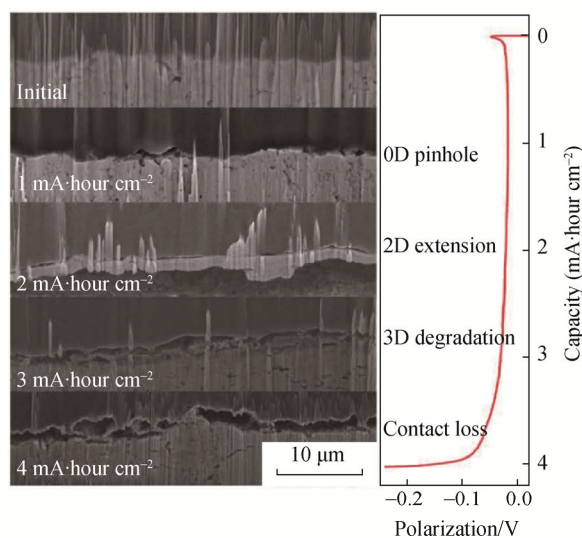
FIB-SEM 技术阐明了在不同电流密度及面容量下负极界面锂孔洞的演变原理。揭示了负极界面锂孔洞从 0D 形核，经历 2D 生长，最后到 3D 延伸的演变过程(见图 4c)。由此导致的负极界面局部体积收缩破坏界面接触，增大电池极化，造成电池失效。金属锂负极界面局部体积收缩是界面失效的关键因素，理解这一现象并提出界面优化设计、对于提升全固态锂金属电池性能具有重要意义。



(a) Damage to the electrolyte caused by lithium dendrite growth^[52]



(b) Local stress induced by dendrite growth^[61]



(c) Local volume shrinkage of the lithium metal anode^[70]

图 4 金属锂负极侧局部体积变化及应力响应

Fig. 4 Local volume changes and corresponding stress responses on the lithium metal anode

3.3 正极侧局部体积变化

在无机全固态电池中，缺乏液态电解液提供的离子传输通路，需要将固态电解质和导电剂与

正极活性物质混合，形成复合正极以实现离子-电子传输^[71–73]。充放电过程中，正极活性物质因晶格变化发生体积膨胀与收缩，从而引起电池整体体积

变化^[74]。除此之外, 由于刚性的固态电解质和导电剂难以适应正极活性物质的体积变化, 使得在复合正极内部产生局部应力, 对复合正极的结构完整性和电化学性能产生负面影响。Giovanna 等^[18]使用有限元模拟分析了复合正极中活性颗粒体积变化对电池结构稳定性的影响, 结果表明, 体积膨胀导致电解质颗粒破裂, 且破裂程度与电解质的断裂能和杨氏模量相关(见图 5a)。Wolfgang 等与 Jürgen 团队^[74]研究发现, NCM811 复合正极在充电过程中, 正极颗粒体积收缩使正极与电解质界面脱触, 影响离子-电子输运并增加极化电压, 导致部分活性物质失活。因此, 正极活性物质体积变化引起的结构衰退问题是全固态电池设计中的一大挑战。

全固态锂金属电池中, 正极颗粒的体积变化不仅表现为整体膨胀与收缩, 还存在显著的不一致性, 这种不一致性源于正极材料的晶体结构特性、锂离子分布的不均匀性以及充放电过程中可能发生的相变。正极颗粒的体积变化不一致会导致活性颗粒内部的局部应力、颗粒裂纹和界面失效, 进而影响电池性能^[75-77]。以下从体积变化各向异性、锂浓度梯度及相变 3 个方面进行分析。

正极材料在脱锂过程中, 体积变化通常具有显

著的各向异性, 主要与材料晶体结构中不同晶面的膨胀与收缩特性相关。例如, NCM 材料在脱锂过程中, 晶胞参数“ a ”减小, 而“ c ”则先增大后减小^[31]。在多晶正极材料中, 晶粒取向的随机性使得相邻晶粒之间的体积变化失配, 从而在晶界处产生局部应力。Seok 和 Yang-Kook 团队^[53]发现, NCA80 正极材料在多次循环后, 由于体积变化各向异性引发的局部应力作用, 产生晶间裂纹, 导致 200 圈循环后的容量保持率仅为 46.9%(见图 5b)。

锂离子分布不均匀是导致正极颗粒体积变化不一致的另一个因素。在高倍率下充放电时, 受限正极颗粒内锂离子的扩散能力, 颗粒内部往往形成明显的径向锂浓度梯度。壳层的锂离子扩散路径较短, 首先完成锂的脱嵌并发生体积变化, 而颗粒核层的锂扩散较慢, 导致核壳层的体积变化不同步。如果壳层首先发生体积收缩, 则在该区域产生拉伸应力, 进而引发裂纹的生成与扩展^[76, 78]。Xia 等^[79]研究表明, 颗粒尺寸和充放电倍率越大, 径向锂浓度梯度越显著, 导致颗粒破碎现象更加严重(见图 5c)。

正极材料在充放电过程中经历复杂的相变行为, 这同样会导致正极颗粒的局部体积变化, 并可能引发结构崩塌, 严重影响电池性能。例如,

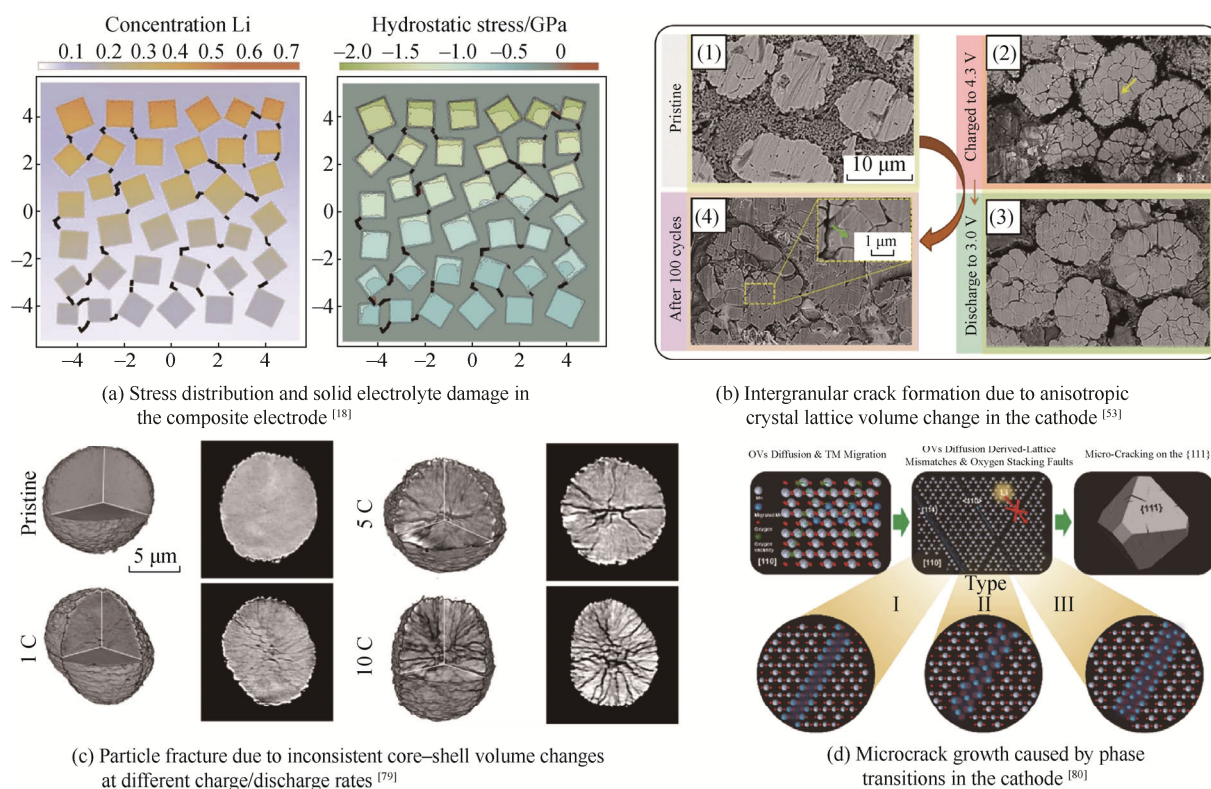


图 5 正极侧局域体积变化及影响

Fig. 5 Local volume changes in the cathode and their impact

在高电压或过充条件下,高镍三元材料(如 NCM、NCA)中氧原子易于释放,导致局部释氧区域的形成,这不仅破坏晶体结构的稳定性,还可能引起过渡金属的迁移,使层状结构转变为尖晶石相或岩盐相。这些相变伴随显著的体积变化,引发颗粒内部高应力集中,导致裂纹生长(见图 5d)^[80]。Mu 等^[81]观察到,NCM 材料中氧释放引发的相变导致的体积变化会引起颗粒内的应力,进而形成晶间裂纹。有限元模拟进一步验证了氧空位的形成、氧释放及相变是裂纹生成的主要原因。

正极颗粒体积变化的不一致性是全固态锂金属电池中导致局部应力和界面失效的重要因素。体积变化的各向异性、锂浓度梯度和相变三者相互作用,进一步加速材料的结构衰退。因此,深入理解并有效解决正极颗粒体积变化不一致性的问题,将为全固态锂金属电池的性能优化和稳定性提升提供关键方向。

4 缓解策略

电芯在模组中的堆叠形式使得电芯膨胀所引发的堆栈压力变化与模组结构密切相关。这种压力变化对电池寿命和安全性具有显著影响^[82]。通过优化电池模组设计,可以有效缓解因电芯体积变化而产生的应力对电化学性能的负面影响。例如,张军等^[83]通过在模组中引入弹簧结构来缓解电芯体积变化带来的应力响应。这种设计能够在一定程度上吸收和释放膨胀压力,与传统的固定约束模组相比,显著降低了电芯内部的机械应力,并延长了电池 22.5% 的使用寿命。盛军等^[84]通过有限元分析技术研究了模组内弹性泡棉厚度变化对压力分布的影响(见图 6a),发现当模组中泡棉厚度由 3 mm 增加至 5 mm 时,端板所承受的最大应力从 234 MPa 降低至 169 MPa。这一改进不仅有效减小了电池组在运行过程中的压力波动,还显著提高了模组在全寿命周期内的结构稳定性。上述研究表明,通过引入具有弹性缓冲功能的结构元件或优化模组组件设计,可以实现对力-电化学耦合效应的调控,从而进一步提升电池的性能与可靠性,这为未来全固态电池模组设计提供了重要的理论基础和工程参考。

电芯体积变化的根源在于电极材料在电池循环过程中的体积变化,而这种变化是导致力-电化学耦合效应的关键因素。因此,通过优化电极材料以缓解其体积变化,可从根本上减轻电芯体积变化对电化学性能的负面影响。针对金属锂负极,研究表明其在锂离子沉积和剥离过程中会产生显著的体积变

化。通过合金化的方法将锂与其他金属(如铝、锡或硅)形成稳定的合金相,可以有效降低体积变化幅度并提高结构稳定性^[85–87]。例如, Hu 等^[32]在金属锂负极中引入 Mg 元素形成 β 相的 LiMg 合金,在工作过程中利用其具有稳定结构的富锂与贫锂合金相之间的转变,抑制了负极的体积变化,使得该负极可以在在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下循环 500 h 后,仍可在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 再工作 500 h。此外,在负极中引入多孔的三维骨架结构同样是抑制其体积的有效策略。Liu 等^[88]开发了一种多孔-致密双层结构石榴石电解质作为锂金属的 3D 离子框架,多孔层为金属锂提供沉积空间,实现了体积稳定的负极(见图 6b)。

正极颗粒的体积变化主要源于嵌锂/脱锂过程中晶格参数的变化。在材料设计层面,开发零应变材料是一种理想的策略。杨勇团队^[89]开发了具有空间群 $Fd3m$ 的富锂阳离子有序岩盐氧化物 $\text{Li}_x\text{V}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ (LVTO, $x=0.97/1.2$),其不仅可提供超过 $250 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高容量,50 次循环后容量保持率高达 89%。重要的是,归因于从八面体到四面体位点的可逆 V 迁移有关, LVTO 在循环过程中表现出几乎零应变行为(见图 6c)。除此之外,掺杂技术是另一种有效手段。通过在正极材料中引入适量的掺杂元素,可以优化晶格结构,抑制体积变化。Zhou 等^[90]发现,在高镍层状氧化物 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$) 中掺入 5.6% 的 Al 后,晶胞参数 c 在充电过程中的最大变化由为掺入 Al 时的 5.3% 缩小到 4.7%。Lee 等^[91]同样证明了 Al^{3+} 的掺杂可以增强金属和氧之间的化学键,提高结构稳定性,减小晶胞体积变化。

在工程应用层面,通过混合使用体积膨胀和体积收缩性质互补的材料,在电化学循环中实现体积变化的部分抵消。例如在全固态锂离子电池中,使用均具有锂的正偏摩尔体积的三元正极匹配石墨负极。或者在复合正极侧,将钴酸锂与三元正极(前者具有锂的负偏摩尔体积,后者具有锂的正偏摩尔体积)组合。Koerver 等^[74]采用压力传感器的方法,测试获得采用质量比为 55: 45% 的 NCM 和 LCO 复合正极的全电池在循环过程中堆栈压力变化值相较于采用单一正极降低约 50%,该方法有效缓解了由于正极活性材料体积变化引发的应力响应(见图 6d)。

通过电池模组设计,开发零应变活性材料以及工程应用优化,可以从多个层面有效缓电芯整体体积变化对全固态锂金属电池力-电化学性能的影响,为高性能电池的设计提供了重要思路和实践路径。

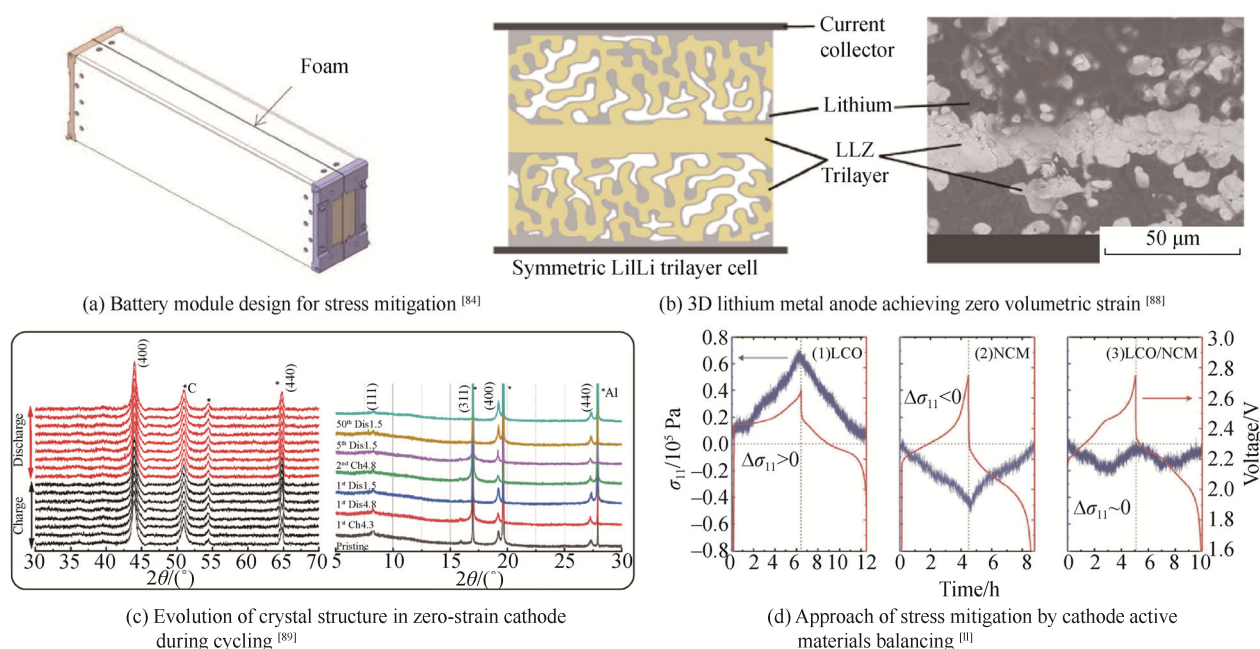


图 6 电芯整体体积变化抑制策略

Fig. 6 Strategies for mitigating cell volume changes

实际应用场景中, 由于不均匀的电化学反应引发的局部体积膨胀产生的应力响应同样是影响电池电化学性能的重要因素。对于缓解金属锂负极侧由于枝晶生长产生的局部体积膨胀, 学者们提出了多种策略, 其中有消除界面缺陷、提高负极锂扩散速度以及诱导金属锯定向沉积。接下来将对这几种策略进行详细介绍。

锂枝晶的生成通常是由不均匀的锂沉积导致的。电极与电解质的界面缺陷会诱导金属锂沉积, 同时缺陷的存在会增加局部电场的均匀性, 进而导致锂金属的不均匀沉积^[59]。通过构筑人工界面层, 改善负极与电解质的润湿性是消除界面缺陷, 抑制枝晶生长的有效策略之一。具有代表性的 Hu 等^[92]通过原子层沉积技术在 LLZCN 电解质表面构筑 Al_2O_3 纳米界面层, 增强了熔融锂与电解质的润湿性, 实现了负极界面共形接触(见图 7a)。除了消除界面初始的缺陷外, 抑制负极界面在工作过程中的锂孔洞缺陷的生长同样是缓解枝晶生长的重要一环。Wang 等^[93]通过构筑 Li-Mg-Gr 复合负极实现了稳定锂扩散路径的构筑, 以及锂扩散速度的提高, 从根源上抑制了由于锂空位累计导致的锂孔洞生长, 稳定了负极界面在循环过程中的界面接触, 使得即使在锂剥离容量高达 $6 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$, 负极界面接触保持率仍为 94.2%。归因于稳定的负极界面动态接触, 锂枝晶生长被显著抑制, 对称电池极限电流密度由 $0.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 提高到 $1.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (见图 7b)。

锂枝晶的生长与锂在负极材料中的扩散速率密切相关。在充电过程中, 锂离子不断向负极迁移并在负极表面得电子形成锂金属。当锂扩散速度不足时, 锂原子在负极界面发生堆积, 最终演变为枝晶生长。通过引入连续的锂扩散增强相, 如 LiZn 合金^[94]、 LiSn 合金^[95]、 Li_3P ^[96]、 LiN_3 ^[97]等可以有效提高负极的锂扩散速度。吴凡团队^[98]采用通过硫脲煅烧制备获得的大层间距软碳构筑的复合负极, 表现出优异的锂扩动力学。该负极可以实现在 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下稳定工作约 900 h 而不发生短路(见图 7c)。

通过诱导金属锂定向沉积抑制枝晶生长的策略近些年来被广泛关注。该方法的核心思想是通过亲-疏调控, 电场调控, 结构设计等方法引导锂金属在特定位置或沿特定方向顺序沉积, 防止金属锂在负极界面堆积而诱发枝晶生长^[99-100]。王春生团队^[101]通过在电解质层中引入导电碳纳米管(CNT), 构筑离子-电子混合导体夹层。在金属锂沉积过程中, 混合导体夹层在电子导体属性的作用下产生梯度过电位, 因此, 诱导金属锂在层内梯度形核和生长, 实现对称电池在 $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $4 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 下稳定循环 650 h。在该理论的指导下, 作者优化夹层设计, 分别构筑双层离子-电子混合导体界面夹层, 以及亲-疏锂双层混合导体界面夹层, 提高金属锂沉积的定向性。优化后对称电池极限电流密度提高到 $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 而不发生短路。证明了定向沉积诱导策略对于抑制枝晶生长的有效性(见图 7d)。表 2 中对近些年报道

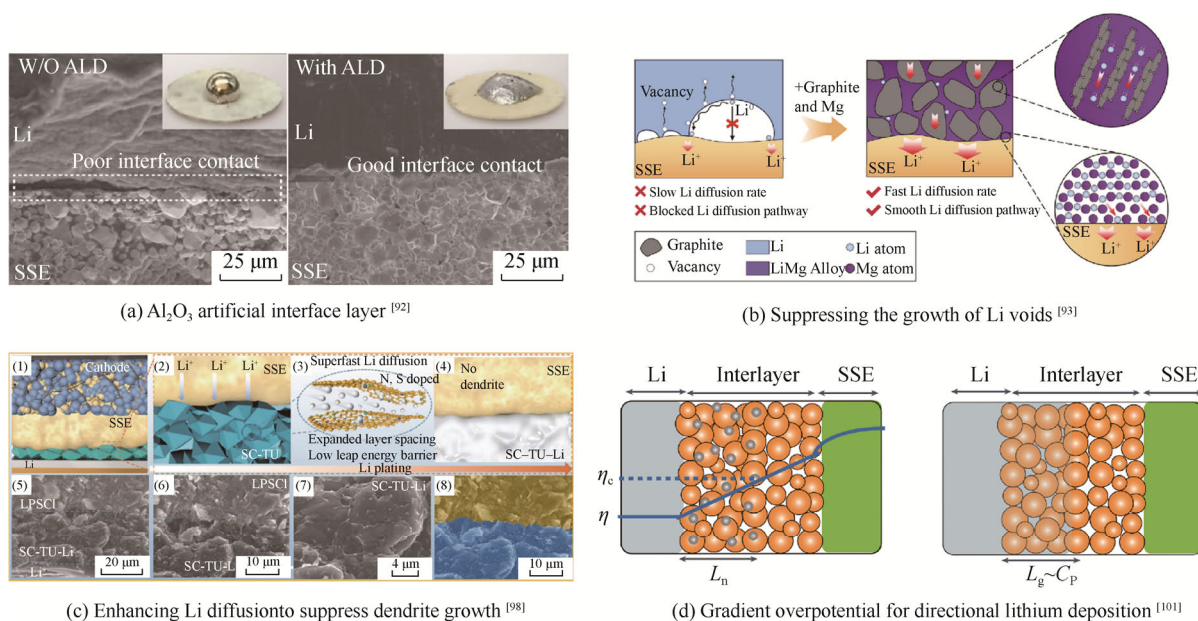


图 7 负极侧局域体积膨胀抑制策略
Fig. 7 Lithium dendrite suppression strategies

表 2 基于不同负极侧局域体积膨胀抑制策略的电化学性能测试结果

Table 2 Electrochemical performance of different local volumetric expansion suppression strategies for the anode

Local volume expansion suppression strategy	Critical current density/(mA·cm ⁻²)	Areal capacity/(mA·h·cm ⁻²)	Solid electrolyte type	Reference
<i>In-situ</i> construction of nano-MgF ₂ anode layer, uniform interfacial flux	1.3	1.3	Li _{6.5} La ₃ Zr _{1.5} Ta _{0.5} O ₁₂	[102]
<i>In-situ</i> formation of Li-Ga/LiCl composite interlayer, high interfacial energy LiCl suppresses dendrite growth	1.5	1.5	Li ₇ P ₃ S ₁₁	[103]
Li ₆ PS ₃ Cl/Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ composite electrolyte interlayer, utilizing internal expansion stress to suppress dendrite penetration	1.4	1.4	Li ₆ PS ₃ Cl	[104]
LiI interlayer-LiAg alloy anode, improving interfacial reaction uniformity	1.6	1.6	Li ₆ PS ₃ Cl	[105]
BaTiO ₃ -modified electrolyte grain boundaries, weakening local electric field, suppressing Li nucleation	2.7(25 °C) 6.1(65 °C)	0.1 0.1	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	[106]
Li/LiC ₆ composite anode improves interfacial contact and enhances Li diffusion kinetics	2.4 4.0	2.4 0.45	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	[107]
Li/Sr ₃ N ₂ molten composite improves interfacial wettability	1.3	1.3	Li _{6.5} La ₃ Zr _{1.5} Ta _{0.5} O ₁₂	[108]
PVCa-coated Li ₆ PS ₃ Cl improves interfacial contact	2.0	2.0	Li ₆ PS ₃ Cl	[109]
Introduction of liquid metal at the anode interface improves interfacial contact	9.8	1.0	Li ₆ PS ₃ Cl	[110]
LiMg/graphite composite anode regulates Li diffusion and stabilizes dynamic interfacial contact	1.3	1.3	Li ₆ PS ₃ Cl	[93]
Li/ZnO nanorod molten composite enhances anode ionic conductivity	2.0	0.1	Li ₆ PS ₃ Cl	[94]
Li/black phosphorus molten composite improves anode ionic conductivity	1.5 2.5	1.5 0.2	Li _{6.4} La ₃ Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂	[96]
Soft carbon-LiN ₃ interlayer enhances Li diffusion at the anode	16.0	0.25	Li ₆ PS ₃ Cl	[97]
Li-SnF ₂ molten composite anode, Li-Sn alloy phase enhances Li diffusion	3.5	3.5	Li ₆ PS ₃ Cl	[95]
Li-MCMB-Sn molten composite anode improves Li transport capability	1.2	1.2	Li ₆ PS ₃ Cl	[111]
Thiourea-calcined soft carbon anode, increases interlayer spacing, enhances Li diffusion kinetics	36.0	0.5	Li ₆ PS ₃ Cl	[98]
LiF-C-Li ₃ N-Bi/LiF-C/Li ₃ N-Li ₃ Bi lithiophobic/lithiophilic interlayer, induces directional Li deposition	3.0	3.0	Li ₆ PS ₃ Cl	[99]
<i>In-situ</i> formation of LiMg-Li ₃ Bi-LiMgS _x , induces 3D Li deposition	6.0(80 °C)	6.0	Li ₆ PS ₃ Cl	[100]
CNT-regulated anode interfacial electric field distribution, induces gradient Li nucleation and growth	4.0	4.0	Li ₆ PS ₃ Cl	[101]

的有关锂枝晶生长抑制策略的极限电流密度测试结果进行了汇总。

在全固态锂金属电池的应用中, 枝晶生长引发的局部体积膨胀和应力响应对电池性能产生了严重的影响。为了解决这一问题, 研究人员提出了多种策略, 包括消除界面缺陷、提高负极锂扩散速度以及诱导金属锂定向沉积等。这些策略均有效提高了电池的倍率性能以及循环稳定性。未来, 结合这些方法的多维度优化将为锂枝晶抑制提供更多可能性, 推动全固态电池技术的进步。

对于正极侧活性颗粒局部体积变化引发的电化学性能衰退, 可以通过优化活性颗粒结构设计和材料改性策略进行有效抑制。首先, 颗粒细化或开发零应变正极材料是缓解由于活性颗粒体积变化引发的局部应力的有效途径。Hao 等^[17]通过计算模拟分析了不同尺寸的活性颗粒(分别为 4.7 nm 和 9.2 nm)在体积变化过程中引发的应力响应。结果表明, 细化颗粒尺寸可以显著减少颗粒内的应力积累, 尤其是当颗粒尺寸为 4.7 nm 时, 相较于 9.2 nm 的颗粒, 体积膨胀对电解质施加的最大压缩应力降低了 20%, 有效减轻了局部应力的产生。同时, 单晶化和晶粒取向设计等活性颗粒结构设计方案。可以有效减缓应力作用下晶间裂纹的产生。Yoon Seok Jung 团队^[54]采用单晶 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 与 40.7%(质量分数) Li_3YCl_6 电解质复配, 成功抑制了活性颗粒的裂纹和界面副反应。在 200 圈循环后, 该复合正极仍保持 96.8% 的容量。此外, 团队通过调控多晶正极的晶粒取向, 制备了径向取向的杆状晶粒, 这些晶粒更能适应正极在充放电过程中所经历的体积变化, 有效抑制了晶间裂纹的扩展^[53]。与随机取向的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}]\text{O}_2$ 相比, 采用径向取向的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ 展现了更优异的性能, 其可逆容量、初始库仑效率以及 200 圈后的容量保持率分别提高了 20%、13.7% 和 32%。对于在快充条件下, 由于锂扩散速度不足在正极颗粒内部形成浓度梯度, 导致不一致的体积变化进而产生应力, 可通过缩小颗粒尺寸可以有效减短锂扩散路径, 缓解浓度梯度的形成。较小的颗粒尺寸可以提高锂离子的扩散速率, 减少因扩散不均引发的应力^[79]。此外, 改善材料的锂扩散性能, 如拓宽或构筑正极颗粒锂扩散通路, 从源头上减轻由于锂浓度梯度不均导致的体积变化不一致问题^[112-114]。

综上所述, 通过结合活性颗粒结构设计优化和材料改性策略, 可以有效抑制由于正极活性颗粒局

部体积变化引发的电化学性能衰退。这些策略为提升全固态锂金属电池的稳定性、提高其循环寿命提供了有力保障。

5 总结与展望

全固态锂金属电池在其发展过程中面临的核心问题之一是体积变化行为引发的力-电化学耦合效应。活性物质在充放电过程中不可避免的体积变化, 尤其在高能量密度条件下, 会对电池结构稳定性和电化学性能产生显著的负面影响, 包括界面剥离、裂纹生成和锂枝晶生长等。这些问题严重限制了全固态锂金属电池的循环寿命和高倍率性能, 成为其实际应用的主要障碍。

为了解决这些问题, 研究者们提出了多种缓解策略, 例如通过电芯模组结构优化、材料改性和结构调控等方法来减少体积变化带来的不利影响。在电芯模组设计方面, 采用压缩支撑结构或动态压力调控装置, 可以有效缓解因体积变化引发的应力集中, 从而提升电池的整体稳定性。在负极侧, 通过构筑三维导电骨架、引入人工界面层、提高界面锂扩散速度以及诱导金属锂定向沉积等策略, 可以显著缓解体积变化对界面稳定性的破坏。在正极侧, 采用活性颗粒的结构优化(如颗粒细化、单晶化和晶粒取向调控)以及材料改性(如掺杂和包覆)等方法, 不仅降低了体积变化引发的应力积累, 还有效抑制了裂纹的生长与延伸。这些策略在一定程度上为全固态锂金属电池的实际应用铺平了道路, 但同时也需要进一步优化和完善, 以应对高能量密度条件下更严苛的工作环境和更长的循环寿命要求。

未来的研究应聚焦于以下几个方向:

1) 深入研究体积变化引发的力-电化学耦合机制。力-电化学耦合效应涉及离子输运、应力分布和电化学反应动力学等多个物理场的交互。未来需要结合先进的实验表征技术和多尺度建模方法, 进一步揭示微观物理化学过程与宏观电池性能之间的关系, 以全面理解其本质。

2) 发展先进的表征与测试方法, 以应对力-电化学耦合效应的复杂性。例如, 结合力学测试与电化学表征的多功能原位装置, 可以同步捕捉体积变化与电化学性能变化的关键数据。此外, 提升时空分辨率的表征技术将有助于揭示动态耦合过程中的瞬态行为。

3) 开发面向实际应用场景的体积膨胀抑制策略。如零应变电极材料开发以及界面工程设计等,

以缓解电芯循环过程中体积变化行为产生的不利影响,同时降低全固态锂金属电池对高堆栈压力需求。实现其在方壳电池中低堆栈压力下稳定运行,推动实用化进程。

4) 借助机器学习和人工智能技术提升研究效率和精确度。通过大规模材料数据挖掘和多变量分析,可以加速高性能材料的发现及电池结构设计的优化。同时,理论模拟应与实验紧密结合,发展更加精准的耦合效应预测模型,为实验研究提供有力指导。

参考文献:

- [1] POIZOT P, GAUBICHER J, RENAULT S, et al. Opportunities and challenges for organic electrodes in electrochemical energy storage[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6490–6557.
- [2] WANG Q S, PING P, ZHAO X J, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery[J]. *J Power Sources*, 2012, 208: 210–224.
- [3] FAN E S, LI L, WANG Z P, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 7020–7063.
- [4] REN D S, LU L G, HUA R, et al. Challenges and opportunities of practical sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *eTransportation*, 2023, 18: 100272.
- [5] SUN C W, LIU J, GONG Y D, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 363–386.
- [6] YANG S J, HU J K, JIANG F N, et al. Oxygen-induced thermal runaway mechanisms of Ah-level solid-state lithium metal pouch cells[J]. *eTransportation*, 2023, 18: 100279.
- [7] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1): 21–34.
CHEN Long, CHI Shangsen, DONG Yuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(1): 21–34.
- [8] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(4): 16030.
- [9] KALNAUS S, DUDNEY N J, WESTOVER A S, et al. Solid-state batteries: The critical role of mechanics[J]. *Science*, 2023, 381(6664): eabg5998.
- [10] LIU L L, XU J R, WANG S, et al. Practical evaluation of energy densities for sulfide solid-state batteries[J]. *eTransportation*, 2019, 1: 100010.
- [11] YU Q J, JIANG K C, YU C L, et al. Recent progress of composite solid polymer electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Chin Chem Lett*, 2021, 32(9): 2659–2678.
- [12] ZHANG F Z, HUANG Q A, TANG Z P, et al. A review of mechanics-related material damages in all-solid-state batteries: Mechanisms, performance impacts and mitigation strategies[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104545.
- [13] SONG Y B, KWAK H, CHO W, et al. Electrochemo-mechanical effects as a critical design factor for all-solid-state batteries[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2022, 26(1): 100977.
- [14] QI Y, HECTOR L G Jr, JAMES C, et al. Lithium concentration dependent elastic properties of battery electrode materials from first principles calculations[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(11): F3010–F3018.
- [15] CHEN Y, YANG L F, GUO F L, et al. Mechanical-electrochemical modeling of silicon-graphite composite anode for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2022, 527: 231178.
- [16] KOERVER R, AYGÜN I, LEICHTWEIß T, et al. Capacity fade in solid-state batteries: Interphase formation and chemomechanical processes in nickel-rich layered oxide cathodes and lithium thiophosphate solid electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(13): 5574–5582.
- [17] HAO F, MUKHERJEE P P. Mesoscale analysis of the electrolyte-electrode interface in all-solid-state Li-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(9): A1857–A1864.
- [18] BUCCI G, SWAMY T, CHIANG Y M, et al. Modeling of internal mechanical failure of all-solid-state batteries during electrochemical cycling, and implications for battery design[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(36): 19422–19430.
- [19] LEWIS J A, TIPPENS J, CORTES F J Q, et al. Chemo-mechanical challenges in solid-state batteries[J]. *Trends Chem*, 2019, 1(9): 845–857.
- [20] 王涛, 王超, 王琛, 等. 固态电池失效分析[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(10): 1404–1414.
WANG Tao, WANG Chao, WANG Chen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(10): 1404–1414.
- [21] DE VASCONCELOS L S, XU R, XU Z R, et al. Chemomechanics of rechargeable batteries: Status, theories, and perspectives[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(15): 13043–13107.
- [22] ZHANG X Y, CHEN H S, FANG D N. Effects of surface stress on lithium-ion diffusion kinetics in nanosphere electrodes of lithium-ion batteries[J]. *Int J Mech Sci*, 2020, 169: 105323.
- [23] SONG Y C, SOH A K, ZHANG J Q. On stress-induced voltage hysteresis in lithium ion batteries: Impacts of material property, charge rate and particle size[J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(21): 9902–9911.
- [24] FU Z H, CHEN X, ZHAO C Z, et al. Stress regulation on atomic bonding and ionic diffusivity: Mechanochemical effects in sulfide solid electrolytes[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(12): 10210–10218.
- [25] LARCHÉ F, CAHN J W. A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress[J]. *Acta Metall*, 1973, 21(8): 1051–1063.
- [26] BAI P, COGSWELL D A, BAZANT M Z. Suppression of phase separation in LiFePO₄ nanoparticles during battery discharge[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(11): 4890–4896.
- [27] SHEN W J, LI K, HUANG J D, et al. Core-shell NCM cathode particles mechanical failure: Particle cracking and interfacial debonding[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7(15): 6384–6399.
- [28] KIM S H, KIM K, CHOI H, et al. *In situ* observation of lithium metal plating in a sulfur-based solid electrolyte for all-solid-state batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(22): 13650–13657.
- [29] DING J F, XU R, YAN C, et al. Integrated lithium metal anode protected by composite solid electrolyte film enables stable quasi-solid-state lithium metal batteries[J]. *Chin Chem Lett*, 2020, 31(9): 2339–2342.
- [30] YOON W S, CHUNG K Y, MCBREEN J, et al. A comparative study on structural changes of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂

- during first charge using *in situ* XRD[J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(8): 1257–1262.
- [31] DE BIASI L, KONDRAKOV A O, GEBWEIN H, et al. Between Scylla and Charybdis: Balancing among structural stability and energy density of layered NCM cathode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(47): 26163–26171.
- [32] YANG C P, XIE H, PING W W, et al. An electron/ion dual-conductive alloy framework for high-rate and high-capacity solid-state lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(3): e1804815.
- [33] ANAND L, NARAYAN S. An elastic–viscoplastic model for lithium[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(6): A1092–A1095.
- [34] DING S C, FAIRGRIEVE-PARK L, SENDETSKYI O, et al. Compressive creep deformation of lithium foil at varied cell conditions[J]. *J Power Sources*, 2021, 488: 229404.
- [35] MASIAS A, FELTEN N, GARCIA-MENDEZ R, et al. Elastic, plastic, and creep mechanical properties of lithium metal[J]. *J Mater Sci*, 2019, 54(3): 2585–2600.
- [36] ROBERTSON W M, MONTGOMERY D J. Elastic modulus of isotopically-concentrated lithium[J]. *Phys Rev*, 1960, 117(2): 440–442.
- [37] WANG Y, DANG D, WANG M, et al. Mechanical behavior of electroplated mossy lithium at room temperature studied by flat punch indentation[J]. *Appl Phys Lett*, 2019, 115(4): 043903.
- [38] FINCHER C D, OJEDA D, ZHANG Y W, et al. Mechanical properties of metallic lithium: From nano to bulk scales[J]. *Acta Mater*, 2020, 186: 215–222.
- [39] 沈馨, 张睿, 赵辰孜, 等. 金属锂电池中力–电化学机制研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(9): 2781–2797.
- SHEN Xin, ZHANG Rui, ZHAO Chenzi, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2022, 11(9): 2781–2797.
- [40] MESSER R, NOACK F. Nuclear magnetic relaxation by self-diffusion in solid lithium: T1-frequency dependence[J]. *Appl Phys*, 1975, 6(1): 79–88.
- [41] CHEN Y M, WANG Z Q, LI X Y, et al. Li metal deposition and stripping in a solid-state battery *via* Coble creep[J]. *Nature*, 2020, 578(7794): 251–255.
- [42] LEPAGE W S, CHEN Y X, KAZYAK E, et al. Lithium mechanics: Roles of strain rate and temperature and implications for lithium metal batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(2): A89–A97.
- [43] OBROVAC M N, CHRISTENSEN L, LE D B, et al. Alloy design for lithium-ion battery anodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(9): A849.
- [44] ZHOU W C, UPRETI S, WHITTINGHAM M S. Electrochemical performance of Al–Si–graphite composite as anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2011, 13(2): 158–161.
- [45] QI Y, GUO H B, HECTOR L G, et al. Threefold increase in the Young’s modulus of graphite negative electrode during lithium intercalation[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(5): A558.
- [46] REIMERS J N, DAHN J R. Electrochemical and *in situ* X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 [J]. *J Electrochem Soc*, 139(8): 2091–2097.
- [47] MEETHONG N, HUANG H Y S, SPEAKMAN S A, et al. Strain accommodation during phase transformations in olivine-based cathodes as a materials selection criterion for high-power rechargeable batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(7): 1115–1123.
- [48] OHZUKU T, UEDA A, NAGAYAMA M. Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 (R3m) for 4 volt secondary lithium cells[J]. *J Electrochem Soc*, 140(7): 1862–1870.
- [49] KATAOKA R, KOJIMA T, TAKEICHI N. Electrochemical property of Li–Mn cation disordered Li-rich Li_2MnO_3 with NaCl type structure[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(2): A291–A296.
- [50] BEAULIEU L Y, EBERMAN K W, TURNER R L, et al. Colossal reversible volume changes in lithium alloys[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4(9): A137.
- [51] OTOYAMA M, SUYAMA M, HOTEHAMA C, et al. Visualization and control of chemically induced crack formation in all-solid-state lithium-metal batteries with sulfide electrolyte[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(4): 5000–5007.
- [52] NING Z Y, JOLLY D S, LI G C, et al. Visualizing plating-induced cracking in lithium-anode solid-electrolyte cells[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(8): 1121–1129.
- [53] JUNG S H, KIM U H, KIM J H, et al. Ni-rich layered cathode materials with electrochemo–mechanically compliant microstructures for all-solid-state Li batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(6): 1903360.
- [54] HAN Y, JUNG S H, KWAK H, et al. Single- or poly-crystalline Ni-rich layered cathode, sulfide or halide solid electrolyte: Which will be the winners for all-solid-state batteries?[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(21): 2100126.
- [55] HARRY K J, HALLINAN D T, PARKINSON D Y, et al. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(1): 69–73.
- [56] LIU J, YUAN H, LIU H, et al. Unlocking the failure mechanism of solid state lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(4): 2100748.
- [57] SHEN X, ZHANG R, SHI P, et al. How does external pressure shape Li dendrites in Li metal batteries?[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(10): 2003416.
- [58] SHEN X, ZHANG R, SHI P, et al. The dead lithium formation under mechano–electrochemical coupling in lithium metal batteries[J]. *Fundam Res*, 2022, 4(6): 1498–1505.
- [59] GAO H W, AI X, WANG H C, et al. Visualizing the failure of solid electrolyte under GPa-level interface stress induced by lithium eruption[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 5050.
- [60] MO F J, RUAN J F, SUN S X, et al. Inside or outside: Origin of lithium dendrite formation of all solid-state electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(40): 1902123.
- [61] PORZ L, SWAMY T, SHELDON B W, et al. Mechanism of lithium metal penetration through inorganic solid electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(20): 1701003.
- [62] ZHANG R, SHEN X, ZHANG Y T, et al. Dead lithium formation in lithium metal batteries: A phase field model[J]. *J Energy Chem*, 2022, 71: 29–35.
- [63] ZHANG L Q, YANG T T, DU C C, et al. Lithium whisker growth and stress generation in an *in situ* atomic force microscope–environmental transmission electron microscope set-up[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15(2): 94–98.
- [64] YUAN C H, LU W Q, XU J. Unlocking the electrochemical–mechanical coupling behaviors of dendrite growth and crack propagation in all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(36): 2101807.
- [65] FRANK W, BREIER U, ELSÄSSER C, et al. First-principles calculations of absolute concentrations and self-diffusion constants of vacancies in lithium[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(3): 518–521.

- [66] JÄCKLE M, HELMBRECHT K, SMITS M, et al. Self-diffusion barriers: Possible descriptors for dendrite growth in batteries?[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(12): 3400–3407.
- [67] LI J L, SHEN L, CHENG Z N, et al. Unveiling solid-solid contact states in all-solid-state lithium batteries: An electrochemical impedance spectroscopy view point[J]. J Energy Chem, 2025, 101: 16–22.
- [68] RAJ V, VENTURI V, KANKANALLU V R, et al. Direct correlation between void formation and lithium dendrite growth in solid-state electrolytes with interlayers[J]. Nat Mater, 2022, 21(9): 1050–1056.
- [69] KASEMCHAINAN J, ZEKOLL S, SPENCER JOLLY D, et al. Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells[J]. Nat Mater, 2019, 18(10): 1105–1111.
- [70] LU Y, ZHAO C Z, HU J K, et al. The void formation behaviors in working solid-state Li metal batteries[J]. Sci Adv, 2022, 8(45): eadd0510. x
- [71] BANERJEE A, WANG X F, FANG C C, et al. Interfaces and interphases in all-solid-state batteries with inorganic solid electrolytes[J]. Chem Rev, 2020, 120(14): 6878–6933.
- [72] ZHOU M M, ZHAO J J, WANG X D, et al. Surface engineering for high stable lithium-rich manganese-based cathode materials[J]. Chin Chem Lett, 2023, 34(6): 107793.
- [73] NA Y, CHEN Z, XU Z K, et al. Novel fast lithium-ion conductor LiTa_2PO_8 enhances the performance of poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes in all-solid-state lithium metal batteries[J]. Chin Chem Lett, 2022, 33(8): 4037–4042.
- [74] KOERVER R, ZHANG W B, DE BIASI L, et al. Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials-on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(8): 2142–2158.
- [75] SINGER A, ZHANG M, HY S, et al. Nucleation of dislocations and their dynamics in layered oxide cathode materials during battery charging[J]. Nat Energy, 2018, 3: 641–647.
- [76] XU R, DE VASCONCELOS L S, SHI J, et al. Disintegration of meatball electrodes for $\text{LiNi}_x\text{MnyCo}_2\text{O}_2$ cathode materials[J]. Exp Mech, 2018, 58(4): 549–559.
- [77] LIU T C, LIU J J, LI L X, et al. Origin of structural degradation in Li-rich layered oxide cathode[J]. Nature, 2022, 606(7913): 305–312.
- [78] MAI W Q, CAO Q Y, ZHENG M T, et al. A fast ionic transport copolymeric network for stable quasi-solid lithium metal battery[J]. J Energy Chem, 2023, 87: 491–500.
- [79] XIA S H, MU L Q, XU Z R, et al. Chemomechanical interplay of layered cathode materials undergoing fast charging in lithium batteries[J]. Nano Energy, 2018, 53: 753–762.
- [80] LEE S H, JIN W, KIM S H, et al. Oxygen vacancy diffusion and condensation in lithium-ion battery cathode materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(31): 10478–10485.
- [81] MU L Q, LIN R Q, XU R, et al. Oxygen release induced chemomechanical breakdown of layered cathode materials[J]. Nano Lett, 2018, 18(5): 3241–3249.
- [82] ZHANG W B, SCHRÖDER D, ARLT T, et al. (Electro)chemical expansion during cycling: Monitoring the pressure changes in operating solid-state lithium batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(20): 9929–9936.
- [83] 张军, 邹舜章, 徐栋, 等. 动力电池包处置电池负极膨胀方案效果对比[J]. 电源技术, 2018, 42(11): 1601–1603.
ZHANG Jun, ZOU Shunzhang, XU Dong, et al. Chin J Power Sources, 2018, 42(11): 1601–1603.
- [84] 盛军, 付一民, 俞会根. 储能软包大模组结构稳定性[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(2): 579–584.
SHENG Jun, FU Yimin, YU Huigen. Energy Storage Sci Technol, 2023, 12(2): 579–584.
- [85] SHI K, WAN Z P, YANG L, et al. *In situ* construction of an ultra-stable conductive composite interface for high-voltage all-solid-state lithium metal batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(29): 11784–11788.
- [86] LEITE M S, RUZMETOV D, LI Z P, et al. Insights into capacity loss mechanisms of all-solid-state Li-ion batteries with Al anodes[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(48): 20552–20559.
- [87] FU K K, GONG Y H, LIU B Y, et al. Toward garnet electrolyte-based Li metal batteries: An ultrathin, highly effective, artificial solid-state electrolyte/metallic Li interface[J]. Sci Adv, 2017, 3(4): e1601659.
- [88] HITZ G T, MCOWEN D W, ZHANG L, et al. High-rate lithium cycling in a scalable trilayer Li-garnet-electrolyte architecture[J]. Mater Today, 2019, 22: 50–57.
- [89] ZHOU K, LI Y N, HA Y, et al. A nearly zero-strain Li-rich rock-salt oxide with multielectron redox reactions as a cathode for Li-ion batteries[J]. Chem Mater, 2022, 34(21): 9711–9721.
- [90] ZHOU K, XIE Q, LI B H, et al. An in-depth understanding of the effect of aluminum doping in high-nickel cathodes for lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2021, 34: 229–240.
- [91] LEE S B, PARK N Y, PARK G T, et al. Doping strategy in developing Ni-rich cathodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2024, 9(2): 740–747.
- [92] HAN X G, GONG Y H, FU K K, et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries[J]. Nat Mater, 2017, 16(5): 572–579.
- [93] WANG Z X, LU Y, ZHAO C Z, et al. Suppressing Li voids in all-solid-state lithium metal batteries through Li diffusion regulation[J]. Joule, 2024, 8(10): 2794–2810.
- [94] KIM C, KIM J, PARK J, et al. Ion-conducting channel implanted anode matrix for all-solid-state batteries with high rate capability and stable anode/solid electrolyte interface[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(40): 2102045.
- [95] WEI C C, LIU C, XIAO Y J, et al. SnF_2 -induced multifunctional interface-stabilized $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ -based all-solid-state lithium metal batteries[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(18): 2314306.
- [96] LI Z Y, TANG D S, WANG W J, et al. Construction of composite lithium with high adhesion work and fast ionic conductivity by black phosphorus for solid-state lithium batteries[J]. Nano Energy, 2024, 132: 110356.
- [97] YANG M, YANG K Q, WU Y J, et al. Dendrite-free all-solid-state lithium metal batteries by *in situ* phase transformation of the soft carbon- Li_3N interface layer[J]. ACS Nano, 2024, 18(26): 16842–16852.
- [98] WANG Z X, MU Z L, MA T H, et al. Soft carbon–thiourea with fast bulk diffusion kinetics for solid-state lithium metal batteries[J]. Adv Mater, 2024, 36(8): e2310395.
- [99] WAN H L, ZHANG B, LIU S F, et al. Interface design for high-performance all-solid-state lithium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2024, 14(19): 2303046.
- [100] WAN H L, WANG Z Y, ZHANG W R, et al. Interface design for all-solid-state lithium batteries[J]. Nature, 2023, 623(7988): 739–744.
- [101] WANG Z Y, XIA J L, JI X, et al. Lithium anode interlayer design for all-solid-state lithium-metal batteries[J]. Nat Energy, 2024, 9: 251–262.

- [102] JIA M Q, WU T T, ZHANG S D, et al. Magnesium fluoride interlayers enabled by wet-chemical process for high-performance solid-state batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024: 2415542.
- [103] SHI Y R, HU L B, LI Q H, et al. An optimizing hybrid interface architecture for unleashing the potential of sulfide-based all-solid-state battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103009.
- [104] LI S, YANG S J, LIU G X, et al. A dynamically stable mixed conducting interphase for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(3): e2307768.
- [105] LIAO Y L, HU J K, FU Z H, et al. Integrated interface configuration by *in situ* interface chemistry enabling uniform lithium deposition in all-solid-state lithium metal batteries[J]. *J Energy Chem*, 2023, 80: 458–465.
- [106] XIONG B Q, LIU X Y, NIAN Q S, et al. Field-responsive grain boundary against dendrite penetration for all-solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(18): 6707–6716.
- [107] LI X B, NING P X, LIU P, et al. Enabling fast mass transport in anode by a smartly built-in LiC_6 phase for high-performance solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2408447.
- [108] ZHU F J, HU X Y, XU L Q, et al. Restrained Li garnet interface contact deterioration manipulated by lithium modification for solid-state batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(22): 2314994.
- [109] YUAN H Y, LIN W J, TIAN C H, et al. *In-situ* coating strategy to synthesize ultra-soft sulfide solid-state electrolytes for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 128: 109835.
- [110] ZHOU S Q, LI M R, WANG P K, et al. Liquid metal as an efficient protective layer for lithium metal anodes in all-solid-state batteries[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(7): e462.
- [111] LI J R, SU H, JIANG Z, et al. Domain-limited laminar lithium deposition behavior mediated by the design of hybrid anode for sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *Acta Mater*, 2023, 244: 118592.
- [112] SUN S, ZHAO C Z, YUAN H, et al. Eliminating interfacial O-involving degradation in Li-rich Mn-based cathodes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(47): eadd5189.
- [113] TREVISANELLO E, RUESS R, CONFORTO G, et al. Polycrystalline and single crystalline NCM cathode materials: Quantifying particle cracking, active surface area, and lithium diffusion[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(18): 2003400.
- [114] YANG G B, HUANG L J, SONG J P, et al. Impact of lithium diffusion paths on electrochemical behavior of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 465: 142990.

Volume Expansion Effects and Mitigation in All-Solid-State Lithium Metal Batteries

WANG Zixuan^{1,2}, ZHAO Chenzi³, ZHANG Rui^{2,4}, HUANG Jiaqi^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101400, China)

Extend abstract

The global energy transition toward sustainable and green energy systems have intensified a demand for advanced electrochemical energy storage technologies. Lithium-ion batteries (LIBs), while being dominant in portable electronics and electric vehicles, face some challenges, including safety risks from flammable liquid electrolytes and limited energy density. These limitations hinder their application in emerging fields such as electric aviation, high-performance drones, and long-range electric vehicles. Recent incidents of LIB thermal runaway and combustion further highlight an urgency for safe and high-energy-density alternatives. In this context, all-solid-state lithium metal batteries (ASSLMBs) emerge as a promising next-generation energy storage solution, offering enhanced safety and superior energy density.

ASSLMBs replace volatile liquid electrolytes with solid-state electrolytes (SSEs), thereby eliminating combustion risks and improving thermal stability. Also, the use of lithium metal anodes with an ultrahigh theoretical capacity (*i.e.*, 3860 mA·h/g) and a minimum electrochemical potential (*i.e.*, -3.04 V vs. SHE) significantly boosts energy density, compared to conventional graphite anodes. These advantages make ASSLMBs a focal point of research and development. However, despite their theoretical potential, ASSLMBs face some practical challenges, particularly the electrochemo-mechanical issues induced by volume expansion during charge and discharge cycles.

Volume changes in ASSLMBs stem from the expansion and contraction of electrode materials during lithium (de)intercalation. Cathode materials, such as lithium-rich manganese-based oxides, typically exhibit volume changes of 2%–10%. In contrast, lithium metal anodes can experience extreme volume expansion of up to 1000% when operating at a low negative-to-positive capacity ratio (*i.e.*, $N/P=1.1$). In high-energy-density configurations, such as ASSLMBs targeting about 600 W·h/kg, the overall cell-level volume change can reach 18%. Unlike conventional LIBs that use liquid electrolytes to accommodate strain, the rigid solid-solid interfaces in ASSLMBs cannot self-adjust to such deformations. This rigidity leads to significant mechanical stresses, including stack-level stresses in the MPa range and localized stress concentrations in the GPa range, caused by heterogeneous current distribution, lithium dendrite growth, and particle cracking. These stresses can result in interfacial delamination, active material fracture, and ion transport blockages, severely degrading the battery performance and cycle life.

This review provides a comprehensive analysis of the electrochemo-mechanical challenges in all-solid-state lithium metal

batteries (ASSLMBs) and explores some strategies to mitigate these issues. First, we examine the fundamental mechanisms of mechanical-electrochemical coupling, emphasizing a relationship between material properties (*i.e.*, modulus, fracture toughness), operational parameters (*i.e.*, current density, pressure), and stress generation. Advanced characterization techniques, such as *in-situ* stress sensors, X-ray computed tomography, and finite element modeling, are employed to reveal multi-scale stress evolution and its impact on the battery performance. These tools enable to visualize and quantify stress distribution in micro- and macro-scale, providing insights into the dynamic interplay between mechanical and electrochemical processes. Second, we analyze the consequences of volumetric strain on key performance metrics, including interface stability, lithium deposition behavior, and cathode degradation.

To address these challenges, we evaluate strategic approaches such as material innovation, interface engineering, and structural optimization. Material innovation focuses on designing SSEs with balanced ionic conductivity and mechanical compliance. Strain-tolerant cathode architectures, including single-crystal particles and composite electrodes with buffer matrices, are also explored to mitigate volume changes. Interface engineering involves introducing functional interlayers, such as Li_3N coatings, to enhance adhesion and redistribute interfacial stresses. Artificial solid-electrolyte interphases (SEI) with self-healing properties are highlighted for stabilizing lithium anodes and preventing dendrite formation. Structural optimization explores cell-level designs, including pre-stress mechanisms and gradient porosity electrodes, to mitigate strain accumulation and improve the overall battery performance. Pressure management strategies for stack assemblies are also discussed to balance contact maintenance with stress relaxation. ASSLMBs with enhanced mechanical stability, improved electrochemical performance and extended cycle life are developed via integrating these approaches, paving a way for their practical application in next-generation energy storage systems.

Finally, we outline future research directions, emphasizing a need for multi-physics models that integrate electrochemical, thermal, and mechanical dynamics across scales. Advanced manufacturing techniques and novel diagnostic tools for real-time stress monitoring are identified as critical enablers for advancing ASSLMB technology. In addition, we also analyze the existing technical challenges and potential solutions, which can provide theoretical support and practical guidance.

Summary and prospects One of the core challenges faced by all-solid-state lithium metal batteries during their development is a mechanical-electrochemical coupling effect caused by volumetric changes. The volumetric changes of active materials during charge and discharge, especially under high energy density conditions, can significantly negatively impact the structural stability and electrochemical performance of the battery, leading to some problems such as interface delamination and crack formation. These problems severely limit the cycle life and high-rate performance of all-solid-state lithium metal batteries, becoming a major obstacle to their practical application. To address these challenges, some strategies such as optimizing cell module structures, material modification, and structural regulation have been proposed. Future research should focus on four key directions, *i.e.*, exploring the mechanical-electrochemical coupling mechanism using advanced experimental techniques and multiscale modeling to better understand the interactions between stress, ion transport, and electrochemical reactions, developing advanced characterization and testing methods to cope with the complexity of mechanical-electrochemical coupling mechanism, developing volumetric expansion suppression strategies for practical applications (*i.e.*, the development of zero-strain electrode materials and interface engineering designs) to mitigate the adverse effects of volumetric changes during cell cycling while reducing the high stack pressure demands of all-solid-state lithium metal batteries, and leveraging machine learning and artificial intelligence to accelerate the discovery of high-performance materials and optimize the battery structure design.

Keywords all-solid-state lithium metal battery; volume expansion; stress responses; mechanical-electrochemical