

斯坦福大学揭秘固态电池中锂枝晶的起源与调控

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21723.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

斯坦福大学揭秘固态电池中锂枝晶的起源与调控。

北京时间2023年1月31日，美国斯坦福大学的William Chueh教授团队在Nature Energy期刊上发表了一篇题为Mechanical regulation of lithium intrusion probability in garnet solid electrolytes的新研究。

该团队报道了在固态电池领域中对锂枝晶起源与调控的最新工作成果。研究证明在陶瓷固态电解质中纳米裂纹是锂枝晶出现的主要原因，并发现0.070%的微弱应变足以控制并改变锂枝晶的传播方向。此项关于锂枝晶机理的基础研究，对安全设计和生产固态电池提供了重要的理论指导。

论文通讯作者为Geoff McConohy，胥新，William C. Chueh(阙宗仰);第一作者为Geoff McConohy，胥新，崔腾。

固态电解质中产生的锂枝晶是影响固态电池安全和效率的重要因素之一(固态电解质中枝晶并不是唯一形态，然而为简化讨论，本文统一使用锂枝晶作论述)。尤其在快充的过程中，锂枝晶的形成会造成电池的早发型失效甚至短路，从而引发严重的安全隐患。然而，对于为何如此软的锂金属会生长进硬的陶瓷电解质中这一科学问题，尚无定论。当前流行的两种假说认为锂枝晶的主要诱因在于1)电解质中预先存在的机械缺陷;2)电解质中过高的电子电导率。然而相关的研究缺乏定量的实验数据支持，锂枝晶产生的机理有待考证。

研究者使用了一种基于聚焦离子束/扫描电子显微镜(FIB/SEM)的微探针平台，该平台具有同时进行压力控制和电化学测量的功能。研究者对石榴石型固态电解质(LLZO)进行了超过60次的原位锂金属生长实验。通过对实验数据的统计分析发现，锂枝晶的产生概率与锂沉积直径符合最薄弱环节模型(Weakest Link Model)，这表明诱发锂枝晶的主要因素在于沉积区域内存在的材料缺陷。此外，增加探针与电解质的接触压力，锂枝晶出现的概率显著提高。这显示新的缺陷因更高的针尖压力而产生(5 mN vs. 0.1 mN)，并且这种缺陷的本质是机械性的。最后，研究者设计了一种悬臂弯曲实验平台，证明了仅0.070%的微弱应变足以改变锂枝晶的传播方向，对电解质施加外界力场被发现可以实现对锂枝晶的有效操控。

具体工作如下：

1. 微探针平台与悬臂弯曲平台

图1中研究者设计了两种原位电-化-力耦合实验平台，用于探究在受到局域和全域应力的条件下锂枝晶产生和传播的动态过程。其中微探针平台配备了金属片弹簧(spring table)用于测量针尖施

加在电解质表面的压力。在悬臂弯曲平台中，电解质一端固定，另一端人为施加一个向上的压力，从而在电解质表面产生一个全域并且具有梯度变化的表面压应变(固定端应变最大，自由端应变为零)。实验中对探针(working electrode)施加一个相对于锂金属(counter electrode)的负电压，锂离子会在电解质表面还原成金属锂并沉积在电解质表面。当电压增加到一定数值后，锂枝晶开始产生并导致固态电解质破裂。

图1：微探针操作平台和悬臂弯曲实验平台，以及锂沉积动态过程的扫描电镜图像(0.1 mN接触压力)。

2. 锂枝晶的发生概率与机理

图2中研究者对在两种不同压力条件下(5 mN vs. 0.1 mN)观测到的锂沉积直径进行统计分析，研究发现锂枝晶的发生概率与锂沉积直径满足韦伯分布(Weibull Distribution)，符合最薄弱环节理论(Weakest Link Model)，这表明诱发锂枝晶的主要因素在于沉积区域内存在的缺陷，且其行为符合脆性材料的断裂力学理论；此外，高压条件下(5 mN)锂枝晶能在更小的沉积区域下产生(即锂枝晶更早出现)，说明来自于针尖的压力在接触面诱发了新缺陷的产生。

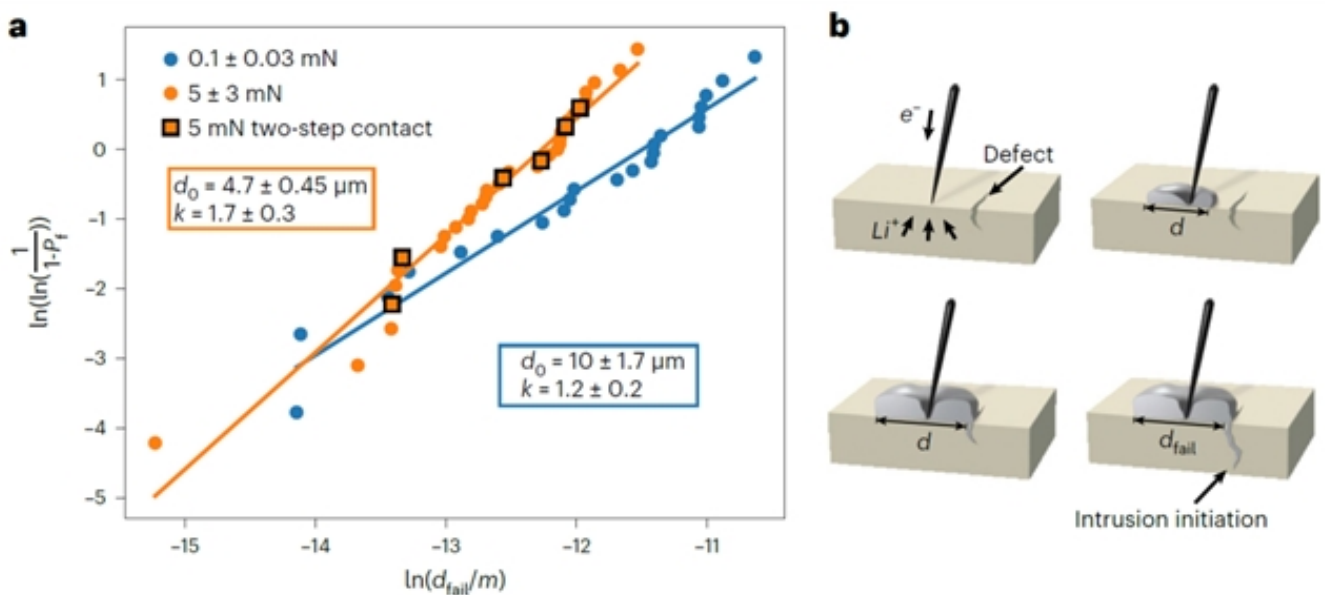


图2：锂枝晶的发生概率与沉积直径满足韦伯分布，局域缺陷是主要诱因。

3. 缺陷类型分析

图3中研究者对缺陷类型进行深入分析，通过纳米压痕和有限元分析，发现由于钨探针自身偏软，其产生的应力无法造成固态电解质LLZO的塑性形变。并且不论是否考虑LLZO的塑性变形，有限元模拟的压力-位移曲线均高于纳米压痕的实验结果，这显示在大的接触压力下(5mN)，LLZO产生的缺陷类型并不是塑性形变，而更有可能是纳米级裂纹。

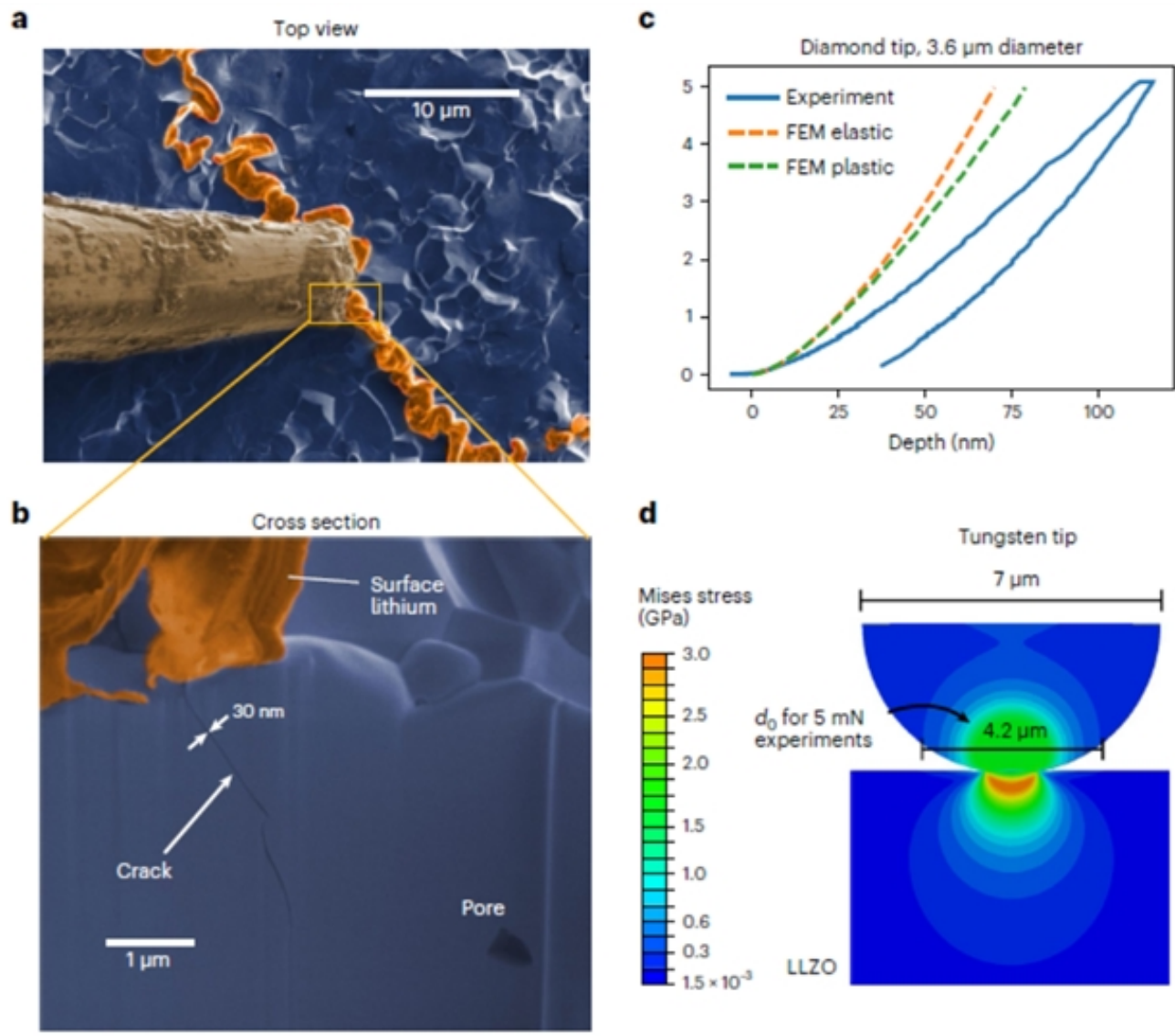


图3：锂枝晶的扫描电镜图像(5mN接触压力)，异位纳米压痕和有限元分析。

4. 调控锂枝晶的传播方向

图4研究者设计的悬臂弯曲实验中，三个不同的区域被用来进行锂金属动态沉积，分别是自由端(0表面压应变)、中端(0.033%表面压应变)和固定端(0.070%表面压应变)。观测发现随着表面压应变的增加，锂枝晶会沿着应变的方向传播，这是因为表面压应变会使得垂直于应变方向的裂缝更加难以打开，从而抑制锂枝晶在垂直于应变方向进行传播。此实验表明了锂枝晶传播的机械本质

，通过施加外界力场可以实现对锂枝晶传播的有效调控。

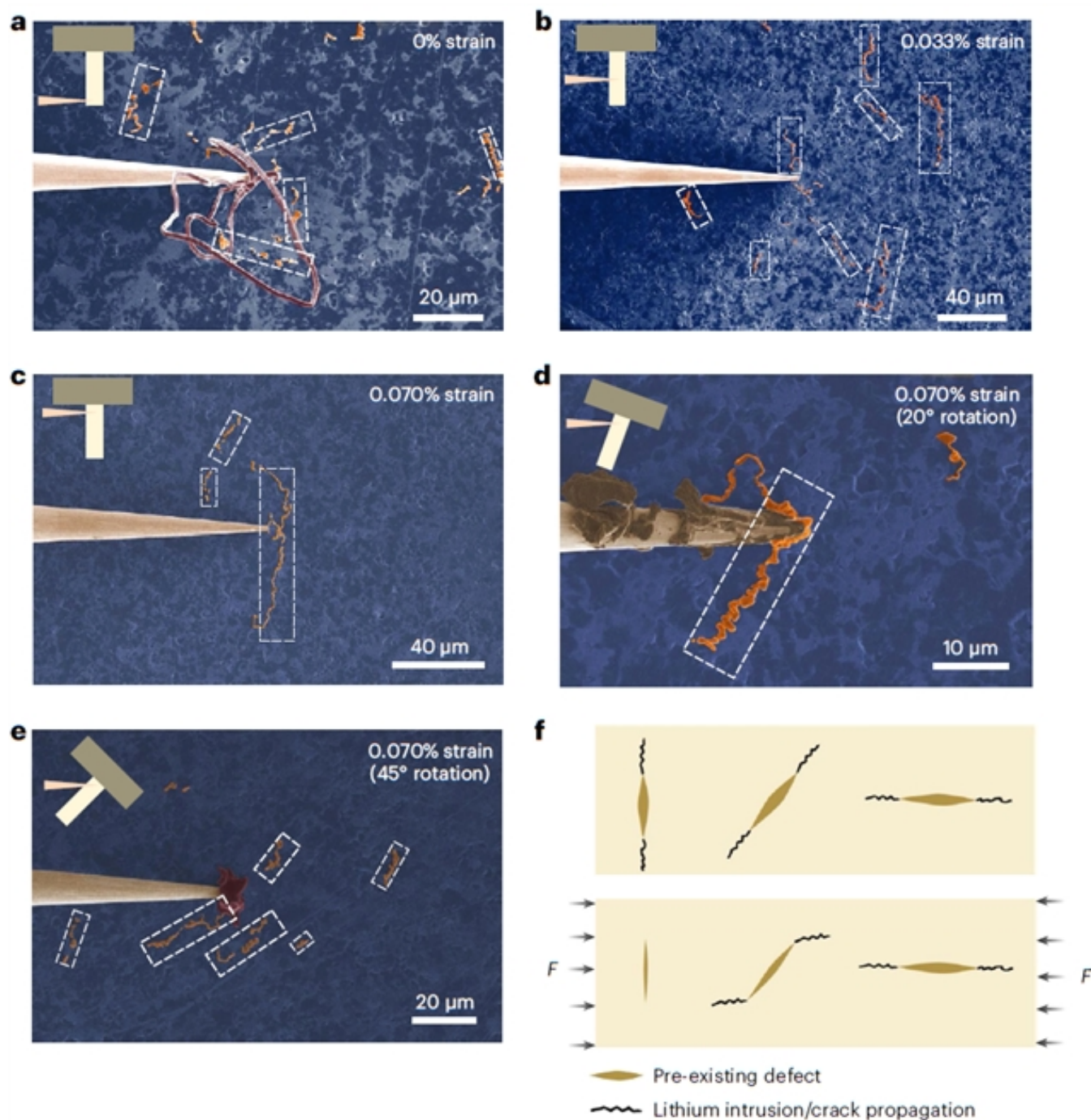


图4：0.070%的的机械压应变可以调控锂枝晶的传播方向，证明了锂枝晶传播的机械本质。

此项工作揭示了固态电解质中锂枝晶的起源与力学可调控性，通过原位探针实验和统计分析，证明了局域纳米级裂纹是造成锂枝晶产生的主要原因。研究中发现局域的压应力可以在固态电解质中产生新的缺陷，从而诱发锂枝晶的产生。这对固态电池的生产过程中有着重要的指导意义，例如：混入电池材料层间的杂质颗粒在电池压制的过程中能产生局部极高的压应力，进而产生微裂纹诱发锂枝晶。此外，全域的压应力被发现可以用来抑制新裂纹的产生，进而阻止锂枝晶的传播。因此，如何减少固态电解质中局域压应力的出现，并引入相应的全域压应力，是阻止锂枝晶传

播、降低电池失效概率的重要举措。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41560-022-01186-4>

作者：胥新等 来源：《自然—能源》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发