

文章编号: 1001-4888(2024)02-0140-09

全固态锂金属电池充放电内部损伤演化 及刚度衰减实验研究^{*}

辛立攀^{1,2}, 杨思源^{1,2}, 侯亚楠^{1,2}, 李传崑^{1,2}, 王志勇^{1,2}, 李林安^{1,2}, 王世斌^{1,2}

(1. 天津大学 机械工程学院力学系, 天津 300350; 2. 天津大学 机械工程学院, 现代工程力学重点实验室, 天津 300350)

摘要: 全固态锂金属电池(Li-SSB)因具有较高的安全性、灵活的可设计性以及较大的能量密度等优点,近年来受到广泛关注。针对固态电解质在长服役周期中的内部损伤演化及刚度衰减问题,采用高分辨率 X 射线计算机扫描成像重建技术(X-CT)对 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{TaO}_{12}$ (LLZTO) 固态氧化物电解质在 Li-SSB 长周期充放电过程中的损伤演化过程进行研究。分别对 Li/LLZTO/Li 对称电池结构在 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 两种电流密度工况下不同循环次数的内部结构进行三维重建,利用图像的灰度特征提取方法定量得到了 LLZTO 电解质的内部孔隙演化规律;通过建立 LLZTO 固态电解质多孔结构的无量纲弹性模量模型,研究了 LLZTO 固态电解质充放电过程中的模量衰减效应。实验结果表明:Li-SSB 中电解质的力学损伤速度随电流密度增大而增大,电池服役阶段电解质损伤程度与循环极化电压高度正相关,电池短路后电解质损伤演化呈现先剧烈后缓和的演化规律。上述结果揭示了在电化学循环过程中电池的内部损失演化规律,对改进和设计高性能的全固态锂金属电池具有一定意义。

关键词: 固态锂对称电池; X-CT; 固态电解质; 孔隙率; 刚度衰减

中图分类号: O348.1; TM911 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-23-062

0 引言

随着新能源汽车与智能电子设备的快速发展与逐渐普及,人们对锂离子电池的续航与安全性提出了更高的要求。由于有机电解液燃点低且易挥发,因此采用有机电解液的传统锂离子电池存在一定的安全隐患^[1-2]。此外,受限于有机电解液较低的电化学窗口,传统锂离子电池能量密度较低,难以满足使用需求。相比之下,基于固态电解质的全固态锂金属电池,因其兼具高能量密度与高热稳定性等优点,而成为传统锂离子电池的有利替代者,也被公认为是最具前景的下一代锂电储能方案之一^[3-5]。然而,全固态锂金属电池目前仍存在许多问题,如固态电池内部锂枝晶的生长及其引发的力电化学失效、固态电解质和锂金属间的固-固界面力学破坏等,都限制了全固态锂金属电池的进一步发展^[6-8]。固态电池服役过程中,锂在电解质界面的不均匀沉积会产生应力累积,该现象将导致电极/电解质界面产生包括裂纹在内的多种不可逆损伤^[9-11]。此外,在一些多晶氧化物电解质中,由于晶界与晶粒的电化学性能与力学性能存在差异,锂沿着晶界传输时,部分锂在电解质内部沉积成核,使电解质内部产生孔洞、裂纹^[12-16],随着固态电池中的不可逆损伤演化,将影响全固态锂金属电池性能,最终造成电池失效。

^{*} 收稿日期: 2023-04-01; 修回日期: 2023-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(12072229)

通信作者: 李传崑(1982—),男,研究生学历,副教授。主要研究领域为光谱力学实验方法和技术、储能材料中的力电化学耦合。

Email: licw16@tju.edu.cn

面对固态锂电池中力-电化学损伤行为,部分学者利用传统光学显微镜及变形测量方法对电池的力-电化学损伤进行了表征及机理研究。LI 等^[17]利用数字图像相关方法(Digital Image Correlation, DIC)实现了对固态电解质的原位全场应变测量,从而探究了固态电解质应变与充电状态(State of Charge, SOC)的关系。OZDOGRU 等^[18]利用 DIC 技术测量了电池界面的全场表面变形,并证明了变形与电化学性能和损伤机制有关。KAZYAK 等^[19]运用视频显微镜原位观测了固态电解质中锂渗透的不同形态。

基于可见光成像技术进行观测,其空间分辨率受限于光学衍射极限而无法实现更小的尺度。更为重要的是,现有的可见光成像技术只能对全固态锂金属电池的表面进行观察,而对人们普遍关注的界面及电解质内部损伤表征则无能为力。因此,有一些学者将注意力转移到更为先进的观测手段和设备上,如扫描电子显微镜^[16,20]和 X-射线计算机断层扫描成像技术,以突破可见光成像所带来的局限性。X-射线计算机断层扫描成像技术(X-Ray Computed Tomography, X-CT)^[10-12, 21-25]是一种功能强大的无损检测方法,通过 X-射线扫描旋转的样品可得到样品的内部三维结构信息,随着 X-CT 技术分辨率的提高,近年来这项技术也逐渐被运用在锂电池领域重现电池内部微结构演化过程。HARRY 等^[26]率先使用 X-CT 技术观测了锂金属聚合物电池中锂金属电极层的变化,SUN 等^[27]使用 X-CT 技术探究了液态锂离子电池中锂枝晶的几何性质,YERMUKHAMBETOVA 等^[21]利用 X-CT 技术在 Li-S 固态电池中观测电池循环前后的内部微结构变化,KASEMCHAINAN 等^[28]通过 X-CT 技术探究了电极/电解质界面演化与导致锂枝晶传播的临界电流的关系,此后,NING 等^[10]运用 X-CT 分析了 Li/Li₆PS₅Cl/Li 电池中从裂纹出现至贯穿电解质的过程。VISHNUGOPI 等^[12]利用 X-CT 技术观测到了 Li/LLZO/Li 电池充放电循环前与短路后电池内部孔隙的变化。上述基于 X-CT 技术的固态电池研究主要集中在对电解质局部微结构演变进行定性观测,而对微结构损伤的力学定量分析鲜有报道。

综上所述,尽管近年来针对全固态锂金属电池的研究已取得了长足的进展,但在针对全固态锂金属电池力-电化学失效的先进实验方法和表征技术方面仍存在极大挑战。此外,现有的固态电解质损伤研究大都基于弹/塑性断裂力学理论,而面向全固态锂金属电池长周期、多损伤模式力-电化学疲劳过程的研究明显不足。本文针对全固态锂金属电池在充放电过程中电解质损伤累积所导致的刚度衰减效应开展研究,利用高分辨 X-CT 技术对全固态锂金属电池充放电过程中的内部结构及损伤演化进行在线测量,通过建立电解质刚度演化模型,实现了对电池服役阶段中电解质损伤状态的定量分析,从而得到了不同电流密度下,电解质随时间的衰减规律。本文创新点如下:(1)采用 X-CT 技术对电解质内部损伤进行三维全场测量。(2)基于固态电解质的孔隙率、弹性模量对固态锂电池电解质内部损伤演化进行定量分析。

1 电解质模量衰减模型

电池在充电和放电期间,由于力-电化学耦合作用,部分锂离子在电解质内部传输过程中与电解质中的自由电子结合,还原为锂金属沉积在电解质内部,电解质内部逐渐出现孔洞、裂纹等结构缺陷,进而使电解质的孔隙率增加,导致其模量衰减。本文将电解质内部缺陷简化为具有无限小刚度的球形颗粒夹杂物,通过复合材料颗粒夹杂物的模量计算方法^[29-30]来计算电解质的弹性模量变化。

对于含有孔洞的固态电解质,其表观弹性模量可表示为

$$\frac{1}{E} = \int_0^1 \frac{dx}{E_1 + (E_d - E_1)A_d} \quad (1)$$

式中: E 为具有孔洞的固态电解质的弹性模量; E_1 为理想均匀固态电解质的弹性模量; E_d 为孔洞的弹性模量,考虑到孔洞中不存在固体物质,因此假设模型中 $E_d=0$; A_d 为孔洞导致的固定电解质的应变集中系数,与孔洞截面积有关。

$$A_d = \pi \left[\sqrt[3]{\frac{3V_d}{4\pi}} \right]^2 \quad (2)$$

式中: V_d 为电解质中孔洞的体积分数。将 A_d 代入式(1),有

$$E = \frac{1}{\int_0^1 \frac{dx}{E_1 + (E_d - E_1) \pi \left[\sqrt{\frac{3V_d}{4\pi}} \right]^2}} \quad (3)$$

对式(3)计算整理,即可得到具有孔洞的电解质的无量纲弹性模量为

$$\frac{E}{E_1} = \frac{\sqrt{\pi - \pi^2 \left(\frac{3V_d}{4\pi} \right)^{2/3}}}{\left[1 - 2 \left(\frac{3V_d}{4\pi} \right)^{1/3} \right] \sqrt{\pi - \pi^2 \left(\frac{3V_d}{4\pi} \right)^{2/3}} - \ln \left[\left(\sqrt{\pi \left(\frac{3V_d}{4\pi} \right)^{1/3}} + \sqrt{1 - \pi \left(\frac{3V_d}{4\pi} \right)^{2/3}} \right) / \left(\sqrt{\pi \left(\frac{3V_d}{4\pi} \right)^{1/3}} - \sqrt{1 - \pi \left(\frac{3V_d}{4\pi} \right)^{2/3}} \right) \right]} \quad (4)$$

2 实验

2.1 锂对称电池样品制备

本文研究对象为陶瓷固态电解质锂金属对称电池。多晶陶瓷 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 在室温下具有电导率高及制备简易等优点,因此选择该材料制备固态电解质。

LLZTO 固态电解质样品的制备过程如下:

首先将 LLZTO(99.99%)纳米粉末(天津新诺仪器科技有限公司)在 500MPa 的压力下压制成规格为 12mm(直径)×1mm(厚度)的圆形电解质片素胚,再将电解质片放置于高温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,型号为 GSL-1700X)中高温烧结。烧结过程为:以 5℃/min 的升温速率升高至 1320℃,在 1320℃ 保温 10min,随后以 5℃/min 降温至 850℃,最后随炉冷却至室温。

将烧结完成的 LLZTO 电解质样品置于氩气手套箱中,用 2000 目砂纸打磨抛光其表面直至光滑;再将 LLZTO 电解质片放置于熔融锂中反复浸润摩擦,使电解质表面全部覆盖熔融锂;最后通过电池封装将电池封装于纽扣电池中,电池如图 1 所示,纽扣电池壳型号为科路得 CR2032。

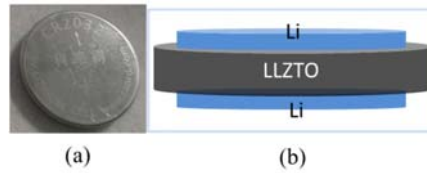


图 1 (a)锂对称纽扣电池;(b)锂对称电池示意图

Fig. 1 (a)lithium-symmetrical coin cell battery; (b)schematic diagram of a lithium-symmetrical battery

2.2 电化学循环实验

本文实验采用蓝电电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司,型号为 CT2001A)对锂对称固态纽扣电池进行恒流充放电测试。首先对固态电池样品的临界电流密度进行标定,得到其实验的电压-时间曲线和电流-时间曲线,如图 2 所示。由图可知,样品电池可以不高于 0.6mA/cm² 的电流密度正常运行。其次,采用 2 组实验对样品在不同电流密度和不同充放电周期长度下的力-电化学性能进行测试。第 1 组实验目标为监测锂对称纽扣电池低电流密度长服役周期的损伤演化,设定测试环境温度为 60℃,每个电化学循环包括充电、静置、放电、静置 4 个环节,测试电流密度为 0.3mA/cm²,单次充电和放电时间均为 60min,每次充电和放电环节结束后保持 2min 开路静置状态。第 2 组实验目标为检测锂对称纽扣电池高电流密度短服役周期后的损伤演化,设定测试环境为室温 25℃,每个电化学循环包括充电、静置 2 个环节,测试电流密度为 0.5mA/cm²,单次充电时间为 30min,每次充电环节结束后保持 2min 开路静置状态。在电化学循环实验过程中,每个循环的电压、电流数据均被记录。2 组实验中每次充电和放电结束后保持 2min 开路静置状态的目的是防止充电、放电环节产生的电池热效应和电压极化现象带来的影响。

充放电测试实验开始前,先对锂对称固态电池样品进行扫描成像,得到电池样品在 x - y 、 x - z 、 y - z 平面的层状扫描截面图,3 个基准平面在电解质中的定位如图 3(a)所示,基于层扫结果可重构电池样品的初始内部三维结构。根据 X-CT 的原理,在扫描成像图中依据物质的密度变化映射为灰度变化进而形

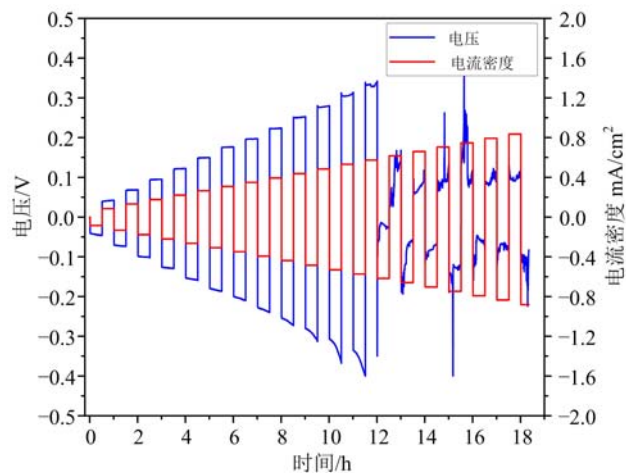


图2 锂对称纽扣电池临界电流密度测试实验电流-时间曲线、电压-时间曲线

Fig. 2 Lithium-symmetrical coin cell battery critical current density test experiment current-time curve, voltage-time curve

成图像,因此可以通过对扫描成像图进行图像处理,并借助灰度值对物质结构的变化进行分析。图3(c)为电解质 $y-z$ 截面图,图中 AB 线段灰度值变化如图3(d)所示,从灰度值曲线中可以识别出线段 AB 从 A 点到 B 点物质分别为空气、纽扣电池壳、锂金属电极、电解质及其内部缺陷、锂金属、纽扣电池壳、空气等结构。图3(b)为电解质 $x-y$ 截面扫描成像图,图3(b)中方形框选定区域为后续分析区域。

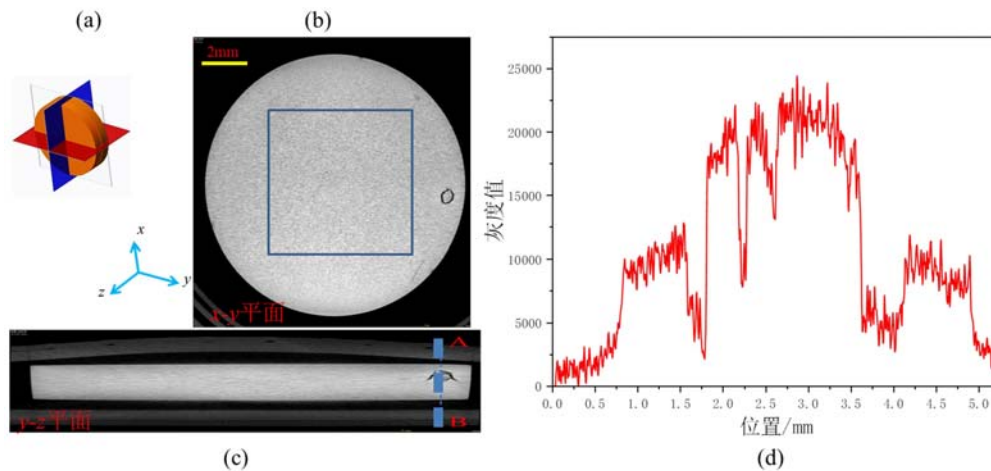


图3 (a)电解质 xyz 轴示意图;(b)电解质 $x-y$ 截面图,方形框为实验分析选定区域;

(c)电解质 $y-z$ 截面图;(d)为(c)中虚线 AB 的灰度值曲线

Fig. 3 (a)schematic diagram of the xyz axis of the electrolyte;

(b)the $x-y$ section of electrolyte where the red box is the selected area for experimental analysis;

(c) $y-z$ cross-section of electrolyte;(d)gray value curve of dashed lines AB in (c)

低电流实验中,在实验开始前进行第1次扫描成像,此后在电池充放电12个循环、24个循环、36个循环、72个循环以及电池短路后进行扫描成像;高电流实验中,在开始充电实验前、充电1个循环后、充电3个循环后、充电9个循环后以及电池充电实验结束后进行扫描成像。每次扫描成像时间约为2h,基于扫描结果可获取固态电池电解质内部损伤演化信息,图4(a)、(b)、(c)为低电流实验电化学实验前、电化学循环中及电池损坏后的电解质局部区域孔洞三维渲染图,图4(d)、(e)、(f)为高电流实验电化学实验前、电化学循环中以及电池损坏后电解质局部区域孔洞三维渲染图。

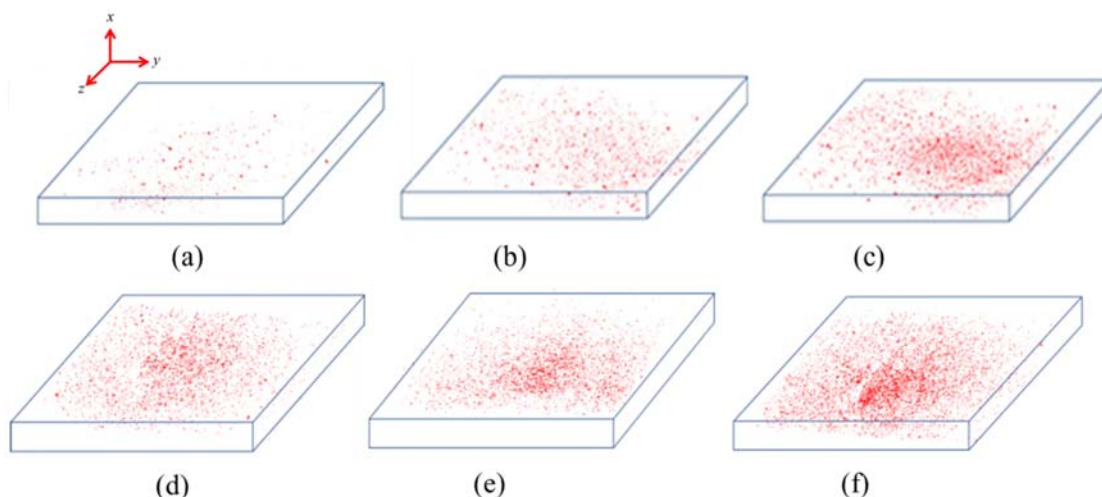


图 4 低电流实验电解质局部区域孔洞渲染图:(a)电化学实验前;(b)电化学循环中;(c)电池损坏后;
高电流实验电解质局部区域孔洞渲染图:(d)电化学实验前;(e)电化学循环中;(f)电池损坏后

Fig. 4 Rendering of localised regional holes in the electrolyte for the low-current experiments:
(a) before the electrochemical experiment; (b) during the electrochemical cycling; (c) after cell damage;
Rendering of holes in localised areas of the electrolyte for the high-current experiments:
(d) before the electrochemical experiment; (e) during the electrochemical cycling; (f) after cell damage

3 实验结果与分析

第 1 组实验为锂对称电池在 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 下进行的低电流电化学循环实验,电化学循环实验的电压-时间曲线如图 5(a)所示,由图可见,在实验中极化电压呈现阶段性增长,在 4 个循环后、14 个循环后、23 个循环后、37 个循环后电压出现增长,从第 70 个循环开始电池极化电压出现明显激增,在第 78 个循环时电池发生短路,停止低电流电化学实验。由图 5(b)中电解质的孔洞体积分数、无量纲化弹性模量随循环时间变化曲线可知,固态锂对称电池在电化学循环中,随着实验充放电时间的增加,电解质内部孔洞逐渐增多,电解质的弹性模量随之下降。电池的电压变化与电解质内部孔洞变化存在联系,随着电池弹性模量的衰减,电池的极化电压上升。而在进行第 3 次、第 4 次扫描观测时电池电化学循环电压处于稳定状态,电解质的孔洞体积分数与弹性模量未产生明显变化。

第 2 组实验为锂对称电池在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 下进行的恒电流循环充电实验,循环充电实验的电压-时间曲线如图 5(c)所示,由图可见在第 1、第 2 个电化学循环中电池正常运行,从第 3 个循环开始,电池电压突然下降,部分区域发生锂枝晶穿透,第 9 个循环中电池彻底短路。由图 5(d)可知,随着电池循环实验的进行,电解质内部孔洞大幅增加,电解质弹性模量急剧减小。在第 3 个循环时电池电压下降,电解质内部孔洞迅速增加。此后,随着充电实验的进行,电解质内部孔洞继续增加,但整体增加速度逐渐放缓。

对比 2 组实验可以发现,电池在充放电循环过程中,由于受到电池内部力-电化学耦合效应的影响,在服役阶段电解质损伤持续演化,损伤演化速度与电池服役阶段的电流密度有关,在低电流密度下电池运行几百小时后电解质损伤演化达到电池短路临界点,而在高电流密度下电解质损伤演化更加剧烈,短短数小时后电池发生短路。结合 2 组实验观察电池演化过程发现,在电池服役阶段(图 5(e)),电解质内部孔洞损伤逐渐增加,电解质力学损伤与电池极化电压高度相关,在电解质内部力学损伤的积累达到一定损伤程度后对电池循环极化电压产生影响,在极化电压多次变化后,力学损伤积累达到临界,电池发生短路情况。此后电池电解质内部孔洞激增,随着电池运行时间的增加,电解质内部孔洞增速逐渐放缓。这一现象表明,电池运行过程中的力-电化学耦合效应会对固态电解质造成不可逆的力学损伤,同时也可以从电池电压-时间曲线中观察到,在电池发生短路后,电池内部力-电化学耦合效应对电解质力

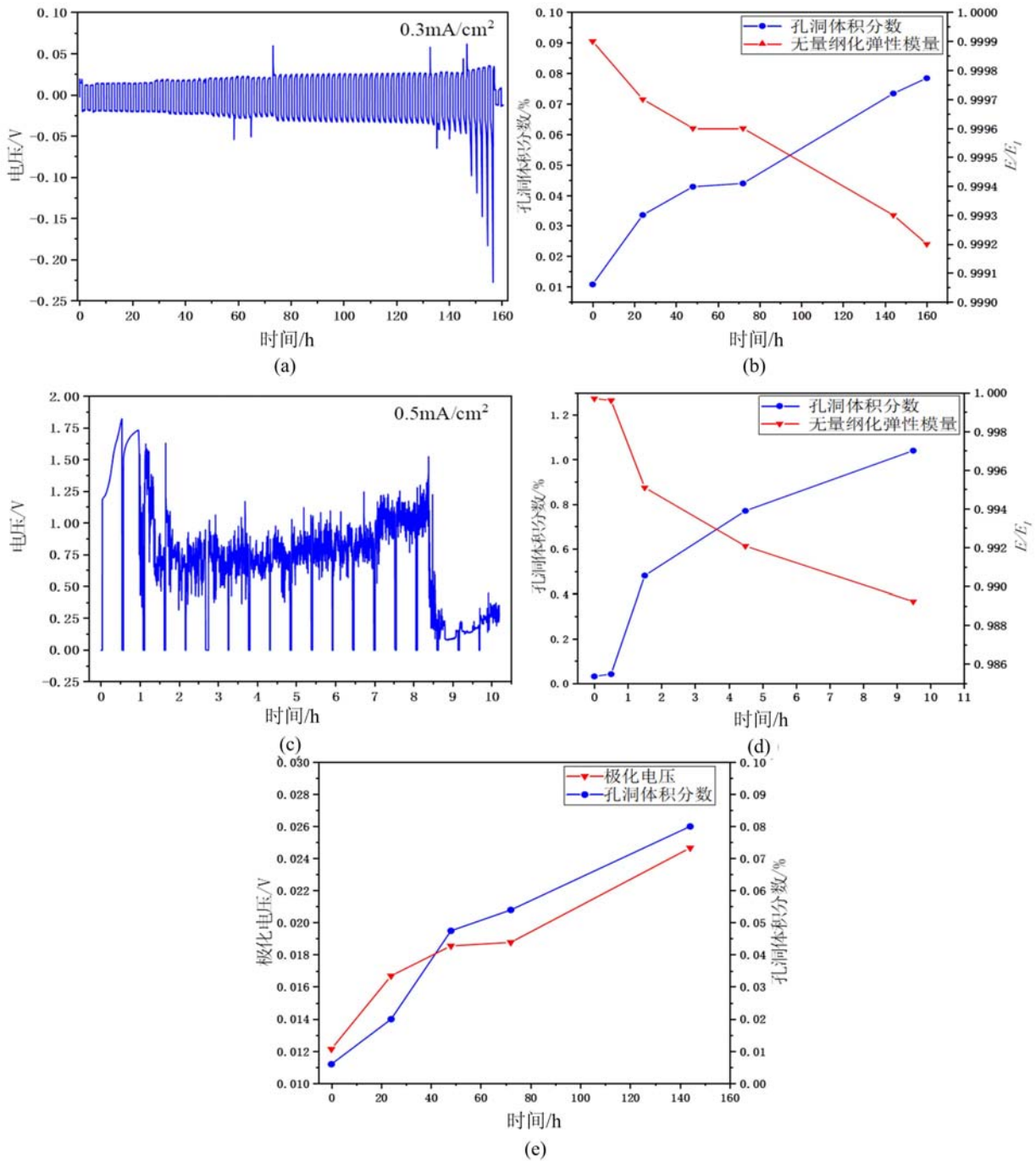


图5 (a)低电流实验电压-时间曲线；(b)低电流实验电解质孔洞体积分数、无量纲化弹性模量随时间变化曲线；
(c)高电流实验电压-时间曲线；(d)高电流实验电解质孔洞体积分数、无量纲化弹性模量随时间变化曲线；
(e)低电流实验极化电压与电解质孔洞体积分数变化曲线

Fig. 5 (a) voltage-time curve for low-current experiments; (b) low-current experimental electrolyte pore volume fraction, dimensionless elastic modulus versus time curves; (c) voltage-time curve for high-current experiments; (d) high-current experimental electrolyte pore volume fraction, dimensionless elastic modulus versus time curves; (e) polarisation voltage versus electrolyte pore volume fraction variation curves for low current experiments

学损伤的影响加速,但电解质损伤变化并不是持续的,随着电池的持续运行,电池的力学损伤演化速度逐渐减小。

4 结 论

本文采用 X-CT,对基于 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{TaO}_{12}$ (LLZTO) 固态氧化物电解质的全固态锂金属电池,在不同充放电循环次数下的内部损伤演化过程进行三维全场测量,分别得到了 Li/LLZTO/Li 对称电池结构在 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度工况下不同循环次数的内部结构的三维重建模型,然后利用图像的灰度特征提取方法定量得到了 LLZTO 电解质的内部孔隙演化规律,最后通过建立 LLZTO 固态电解质多孔结构的无量纲弹性模量模型,研究了 LLZTO 固态电解质充放电过程中模量的衰减效应。结果表明:

(1) 电流密度影响固态电解质损伤演化速率,当固态锂电池的电流密度增大时,固态电解质内部的损伤演化速率也随之上升。

(2) 在电池服役阶段,电解质力学损伤与电池极化电压高度正相关,在电解质力学损伤演化达到一定程度后,将导致电池极化电压上升。

(3) 电池短路后,电解质内部力学损伤演化速度呈现先加剧后缓和的演化规律。

参考文献:

- [1] 齐志凤, 马伟皓, 杨思源, 等. 锂离子电池硅薄膜电极充放电形态实验研究[J]. 实验力学, 2020, 35(6):1041—1048 (QI Zhifeng, MA Weihao, YANG Siyuan, et al. Experimental study on charge-discharge morphology of silicon thin film electrode for lithium-ion battery[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2020, 35(6):1041—1048 (in Chinese))
- [2] 杨盼盼, 李凯, 冯捷敏, 等. 锂离子薄膜电极充放电变形的原位实验观测方法[J]. 实验力学, 2018, 33(5):716—724 (YANG Panpan, LI Kai, FENG Jiemin, et al. On the in-situ experimental observation method of lithium-ion thin film electrode for mation in charge-discharge process [J]. Journal of Experimental Mechanics, 2018, 33(5):716—724 (inChinese))
- [3] 赵宁, 穆爽, 郭向欣. 石榴石型固态锂电池中的物理问题[J]. 物理学报, 2020, 69(22):228804 (ZHAO Ning, MU Shuang, GUO Xiangxin. Physical issues in solid garnet batteries[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(22):228804 (in Chinese))
- [4] TANG Y, ZHANG L, CHEN J, et al. Electro-chemo-mechanics of lithium in solid state lithium metal batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(2):602—642.
- [5] 梁宇皓, 范丽珍. 固态锂电池中的机械力学失效及解决策略[J]. 物理学报, 2020, 69(22):226201 (LIANG Yuhao, FAN Lizhen. Mechanical failures in solid-state lithium batteries and their solution[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(22):226201 (in Chinese))
- [6] WANG P, QU W, SONG W, et al. Electro-chemomechanical issues at the interfaces in solid-state lithium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29:1900950.
- [7] ZHANG F, HUANG Q A, TANG Z, 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.
- [8] CAO D, SUN X, LI Q, et al. Lithium dendrite in all-solid-state batteries: growth mechanisms, suppression strategies, and characterizations[J]. Matter, 2020, 3(1):57—94.
- [9] KAZYAK E, WANG M J, LEE K, et al. Understanding the electro-chemo-mechanics of Li plating in anode-free solid-state batteries with operando 3d microscopy[J]. Matter, 2022, 5(11):3912—3934.
- [10] NING Z, JOLLY D S, LI G, et al. Visualizing plating-induced cracking in lithium-anode solid-electrolyte cells[J]. Nature Materials, 2021, 20(8):1121—1129.
- [11] HAO S, DAEMI S R, HEENAN T M M, et al. Tracking lithium penetration in solid electrolytes in 3d by in-situ synchrotron X-ray computed tomography[J]. Nano Energy, 2021, 82:105744.
- [12] VISHNUGOPI B S, DIXIT M B, HAO F, et al. Mesoscale interrogation reveals mechanistic origins of lithium filaments along grain boundaries in inorganic solid electrolytes[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(3):2102825.
- [13] SUN M, LIU T, YUAN Y, et al. Visualizing lithium dendrite formation within solid-state electrolytes[J]. ACS

- Energy Letters, 2021, 6(2):451–458.
- [14] YU S, SIEGEL D J. Grain boundary softening: a potential mechanism for lithium metal penetration through stiff solid electrolytes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(44):38151–38158.
- [15] TANTRATIAN K, YAN H, ELLWOOD K, et al. Unraveling the Li penetration mechanism in polycrystalline solid electrolytes[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(13):2003417.
- [16] CHENG E J, SHARAFI A, SAKAMOTO J. Intergranular Li metal propagation through polycrystalline $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2017, 223:85–91.
- [17] LI C, YANG S, XIN L, et al. In-situ characterization for solid electrolyte deformations in a lithium metal solid-state battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(7):070551.
- [18] OZDOGRU B, PADWAL S, BAL B, et al. Coupling between voltage profiles and mechanical deformations in LAGP solid electrolyte during Li plating and stripping[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(3):2655–2662.
- [19] KAZYAK E, GARCIA-MENDEZ R, LEPAGE W S, et al. Li penetration in ceramic solid electrolytes: operando microscopy analysis of morphology, propagation, and reversibility[J]. Matter, 2020, 2(4):1025–1048.
- [20] HAO S, BAILEY J J, IACOVIELLO F, et al. 3D imaging of lithium protrusions in solid-state lithium batteries using X-ray computed tomography[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(10):2007564.
- [21] YERMUKHAMBETOVA A, TAN C, DAEMI S R, et al. Exploring 3D microstructural evolution in li-sulfur battery electrodes using in-situ X-ray tomography[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1):35291.
- [22] 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 Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(4):5000–5007.
- [23] TIPPENS J, MIERS J C, AFSHAR A, et al. Visualizing chemomechanical degradation of a solid-state battery electrolyte[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(6):1475–1483.
- [24] SHEN F, DIXIT M B, XIAO X, et al. Effect of pore connectivity on Li dendrite propagation within llzo electrolytes observed with synchrotron X-ray tomography[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(4):1056–1061.
- [25] PASTA M, ARMSTRONG D, BROWN Z L, et al. 2020 roadmap on solid-state batteries[J]. Journal of Physics: Energy, 2020, 2(3):032008.
- [26] HARRY K J, HALLINAN D T, PARKINSON D Y, et al. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes[J]. Nature Materials, 2014, 13:69–73.
- [27] SUN F, ZIELKE L, MARKOTTER H, et al. Morphological evolution of electrochemically plated/stripped lithium microstructures investigated by synchrotron X-ray phase contrast tomography[J]. ACS Nano, 2016, 10(8):7990–7997.
- [28] KASEMCHAINAN J, ZEKOLL S, SPENCER J D, et al. Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells[J]. Nature Materials, 2019, 18(10):1105–1111.
- [29] NGUYEN B N, KARRI N K, MASON C J T, et al. A mechanistic damage model for solid oxide fuel cell ceramic materials-part I: constitutive modeling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(11):7388–7402.
- [30] R. M. 琼斯. 复合材料力学[M]. 朱颐龄, 陈名甫, 陈云程, 等译. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 74–77 (JONES R M. Mechanics of composite materials[M]. ZHU Yiling, CHEN Mingfu, CHEN Yuncheng, et al Translation. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981: 74–77 (in Chinese))

Experimental study on the internal damage evolution and stiffness decay of all-solid-state lithium metal battery charging and discharging

XIN Lipan^{1,2}, YANG Siyuan^{1,2}, HOU Yanan^{1,2}, LI Chuanwei^{1,2},

WANG Zhiyong^{1,2}, LI Linan^{1,2}, WANG Shibin^{1,2}

(1. Department of Mechanics, School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: All-solid-state lithium metal batteries (Li-SSB) have received a lot of attention in recent years due to their high safety, flexible designability and large energy density. This paper addresses the issue of internal damage evolution and stiffness degradation of solid-state electrolytes during long service cycles, and investigates the damage evolution of $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{TaO}_{12}$ (LLZTO) solid oxide electrolytes during the long-cycle charge and discharge of Li-SSB using high-resolution X-ray computed tomography (X-CT). The internal structure of the Li/LLZTO/Li symmetric cell structure at two current density operating conditions of $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ and $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ with different cycle times was obtained for three-dimensional reconstruction, and the internal pore evolution law of the LLZTO electrolyte was obtained quantitatively by using the grey-scale feature extraction method of the image, and the dimensionless elastic modulus of the porous structure of the LLZTO solid-state electrolyte was studied by establishing the decay effect of the modulus of the LLZTO solid electrolyte with the charging and discharging process was studied by establishing a model. The experimental results show that the mechanical damage rate of the electrolyte in Li-SSB increases with increasing current density, the degree of electrolyte damage in the service phase of the battery is highly positively correlated with the cyclic polarization voltage, and the evolution of electrolyte damage after short-circuiting of the battery shows an evolutionary pattern of intense first and then gentle. The result of this paper further reveals the law of internal cell loss evolution during electrochemical cycling, which has implications for the improvement and design of high-performance all-solid-state lithium metal batteries.

Keywords: solid-state lithium symmetrical batteries; X-CT; solid electrolytes; porosity; stiffness degradation