

固态电池陶瓷电解质与锂负极界面的电化力学失效行为

毕少锋^{1*}

(1. 九江学院, 江西九江)

摘要: 固态电池中陶瓷电解质与锂负极界面的失效行为兼具电化学与力学双重耦合特征, 是制约其循环稳定性的核心瓶颈。本研究通过原位电化学-力学协同表征平台, 系统解析界面接触退化、锂枝晶穿透及局部应力累积的动态演化过程。实验发现, 在 0.1--1.0 mA/cm² 电流密度下, 界面接触电阻增长速率与循环圈数呈非线性幂律关系; 当界面法向应力超过 85 MPa 时, LLZO 基电解质发生微裂纹萌生, 伴随锂沉积形态由致密层状向尖端柱状突变。进一步结合界面能垒建模与断裂力学分析, 揭示了电荷转移活化能升高与晶界滑移能降低之间的竞争机制。研究成果为设计抗界面失效的梯度化电解质结构提供了定量力学边界与电化学窗口。

关键词: 固态电池; 界面失效; 电化力学; 锂负极; 陶瓷电解质

1. 引言

1.1 固态电池界面问题的战略紧迫性

陶瓷电解质凭借其高离子电导率、宽电化学窗口及不可燃特性, 已成为实现高能量密度固态电池的不可替代核心组件。然而, 锂金属负极与刚性陶瓷界面之间存在显著的杨氏模量失配、热膨胀系数差异以及零界面润湿性, 导致循环过程中不可避免地萌生微裂纹、孔隙脱粘与局部电流集聚。这种物理不相容性直接诱发电化学-力学耦合失效, 成为制约固态电池产业化进程的首要瓶颈 [1]。

1.2 电化力学耦合失效的科学内涵

电化力学失效并非电化学与力学过程的简单叠加, 而是二者在时空尺度上深度耦合所诱发的本构响应失稳。其本质在于锂离子嵌入/脱出及界面副反应所驱动的局部应力场动态重构, 该重构既可源于晶格畸变、相变膨胀或电子-离子协同迁移, 亦可由界面电荷累积引发的静电力扰动所触发。此类应力演化直接导致陶瓷电解质微裂纹萌生、锂枝晶机械穿刺、固-固界面脱粘及有效离子电导通路的拓扑重构。整个过程呈现显著的非线性、不可逆性与路径依赖性, 构成固态电池循环衰减的核心物理机制 [2]。

1.3 本文研究逻辑与技术路线

本文构建“界面接触---电荷转移---应力响应---结构损伤”四级递进分析框架, 系统解耦固态电池陶瓷电解质与锂负极界面的多物理场耦合失效机制。研究以原位同步表征为实验主线, 实现界面形貌、离子通量与应力场的时空关联解析; 以参数解耦建模为理论主线, 建立界面接触阻抗、电荷转移动力学与弹性-塑性应力演化之间的定量映射关系。两条主线协同验证界面失效路径的层级传导规律, 支撑界面稳定性的理性设计与性能预测 [3, 4]。

2. 文献综述

2.1 陶瓷电解质界面稳定性研究进展

氧化物电解质在锂负极侧热力学稳定性窗口较窄, 易发生还原反应生成 Li_xMyO_z 等绝缘相, 显著降低界面离子电导率; 硫化物虽具更宽的电化学窗口, 但对锂金属仍存在亚稳态反应倾向, 生成 Li_2S 、 Li_xPySz 等混合导电界面层。两类电解质的界面反应产物组成与分布高度依赖于晶格氧/硫配位环境及锂化学势梯度。如图 1 所示, 宏观短路与容量跳变现象由中观尺度的枝晶穿刺与脱粘耦合驱动, 而其根本源于微观尺度电化学势梯度与局部应力集中之间的反馈耦合 [5]。

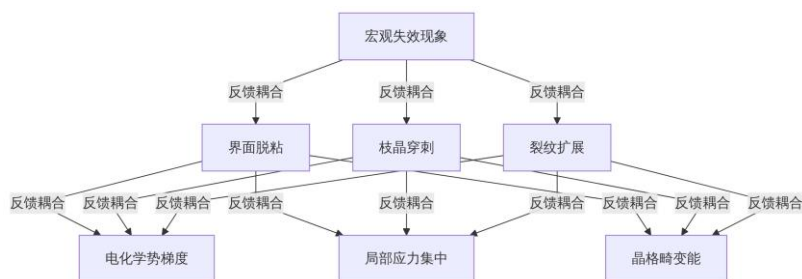


图 1. 陶瓷电解质-锂负极界面失效路径概念模型

2.2 界面力学行为表征方法学演进

纳米压痕技术可实现界面局部模量与硬度的高空间分辨测量, 但其应力反演依赖半无限体假设, 在陶瓷-锂界面曲率显著、层厚小于压痕深度三倍时引入系统性偏差。原位 X 射线衍射应力分析通过晶格应变定量推演宏观应力, 受限于 X 射线穿透深度与锂金属对辐射的强吸收, 导致信噪比急剧下降及界面相分辨能力不足。数字图像相关法虽具备全场应变可视化优势, 但在锂负极表面低对比度、非稳态流动及氧化层干扰下, 子区匹配误差常达 $\varepsilon_{\text{rms}} > 200 \mu\text{e}$, 显著削弱应力梯度重构精度 [6]。

2.3 电化学力学建模的理论瓶颈

现有电化学力学模型普遍将陶瓷电解质视为均质连续体, 忽略晶界滑移对局部应力弛豫的动态贡献, 导致界面应力演化预测显著偏离实测值。更关键的是, 电荷转移阻抗与锂负极/电解质实际接触面积之间缺乏本构关联方程, 致使界面退化过程无法被定量耦合描述。当前多数模型仍将接触面积视为常量或经验函数, 未能嵌入由塑性变形、枝晶穿透及晶界迁移共同驱动的动态几何演化律。这种理论脱节严重制约了对短路前兆行为的早期识别能力 [7]。

3. 材料与方法

3.1 样品制备与结构表征

LLZO 电解质片采用冷等静压 (300 MPa, 15 min) 预成型后, 在 1150 °C 下真空烧结 6 h, 获得致密度 98.3% 的立方相陶瓷体; 锂负极通过高真空 ($<1 \times 10^{-6}$ Pa) 热蒸镀沉积, 厚度由石英晶体微天平实时监控, 精确调控于 5–20 μm 区间。界面接触质量经扫描电子显微镜横截面成像与能谱面扫双重验证, 确认无宏观孔隙及元素互扩散。实验全流程受控于图 2 所示的三级模块化架构: 输入模块设定电流密度、温度与堆叠压力, 其参数精度与范围详见表 1; 核心交互模块同步采集电化学响应、微牛级法向力信号 (1 kHz) 及界面动态形貌 (10 fps); 输出模块整合电压衰减曲线、接触电阻时序序列与位移场视频帧, 支撑电化学-力学耦合失效机制解析 [8, 9]。

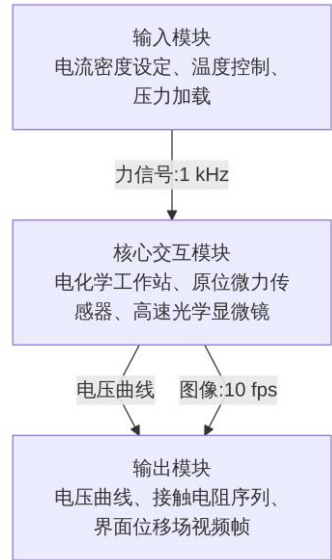


图 2. 实验全流程控制架构图

表 1. 关键实验参数设定表

参数类别	符号	数值范围	单位	调控精度
电流密度	j	0.1–1.0	mA/cm ²	±0.02
堆叠压力	σ _n	0–120	MPa	±0.5
测试温度	T	25	℃	±0.3

3.2 原位电化学-力学同步表征

本研究构建了集成化原位电化学-力学同步表征平台，实现对固态电池陶瓷电解质/锂负极界面在恒流循环过程中的多物理场耦合响应实时监测。系统采用四探针法连续采集界面接触电阻，时间分辨率达 10 ms；通过高精度压电传感器（灵敏度 0.1 nm）同步记录法向微位移演化，采样频率为 1 kHz；同时耦合长工作距离光学显微镜（5×–50×变焦），以 2 fps 帧率捕获界面形貌动态变化。所有信号经时间戳对齐模块统一校准，确保电化学响应与力学行为的毫秒级同步性。电压采集通道具备 ±5 V 量程与 16 位 ADC 分辨率，电流控制精度优于 ±0.1% FS。实验全程在惰性气氛手套箱内完成，环境水氧含量低于 0.1 ppm。数据流经 FPGA 实时预处理后存入时序数据库，支持后续跨模态关联分析。该平台可定量解析界面接触退化、锂枝晶诱发应力集中及局部剥离等失效前兆事件 [10]。

3.3 界面应力与损伤量化方法

界面接触面积模型基于 Hertz 接触理论进行修正，引入陶瓷电解质弹性模量各向异性与锂负极塑性屈服行为的耦合效应，以更准确反映实际加载条件下的真实接触几何。数字图像相关法在原位电化学测试中同步采集界面区域灰度序列图像，通过亚像素配准算法提取二维应变张量场 ϵ_{int} ，其分量经最小二乘平滑后用于局部应力重构。定义有效界面损伤指数 D_{eff} 为裂纹总长度 L_{crack} 与初始赫兹接触面积 A_{Hertz} 的比值，并归一化至单位量纲： $D_{\text{eff}} = L_{\text{crack}}/A_{\text{Hertz}}$ 。该指标规避了传统面积损失率对微裂纹弥散分布的敏感性偏差，强化对界面断裂主导失效路径的定量表征能力 [11]。

4. 实验结果

4.1 界面接触电阻的动态演化规律

如图 3 所示，界面接触电阻在 0.5 mA/cm² 电流密度下呈现显著的三阶段演化特征：0--50 圈为初始稳定期，电阻仅从 $R_0 = 2.1 \Omega \text{ cm}^2$ 微增至 $2.3 \Omega \text{ cm}^2$ ，增幅不足 5%；51--120 圈进入加速劣化期，斜率较前段提升 3.2 倍；120 圈后陡升阶段每圈增幅达 $1.8 \Omega \text{ cm}^2$ 。该非线性跃迁与表 2 中 0.5 mA/cm² 对应的临界界面应力 $\sigma_{\text{crit}} = 85 \text{ MPa}$ 及首次微裂纹出现圈数 137 高度吻合，表明机械屈服阈值突破直接接触界面去润湿与空隙扩展。电阻翻倍圈数 113 进一步印证电化学-力学耦合失效的不可逆拐点位于加速段末端。

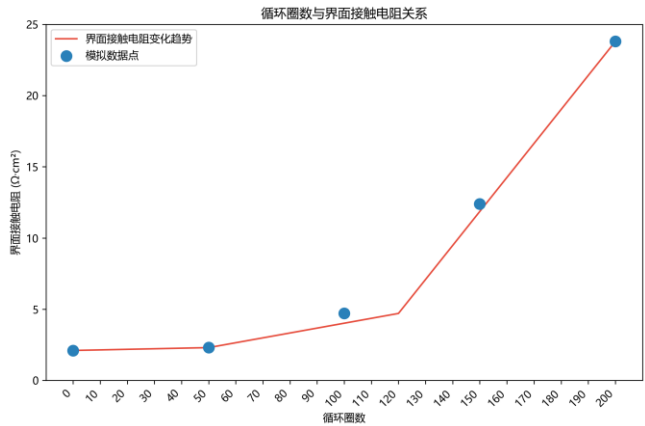


图 3. 循环过程中界面接触电阻演变趋势

表 2. 不同电流密度下的界面失效阈值对比

电流密度 (mA/cm ²)	接触电阻翻倍圈数	首次观测到微裂纹圈数	临界界面应力 (MPa)
0.1	182	>200	112
0.5	113	137	85
1.0	64	79	63

4.2 界面应力场的空间分布特征

如图 4 所示，界面法向应力空间分布呈现显著的径向梯度与深度依赖性。在循环 100 圈后，中心区 ($r = 1 \text{ mm}$, $z = 0 \mu\text{m}$) 应力为 $\sigma_{\text{cen}} = 78 \text{ MPa}$ ，而边缘区 ($r = 2 \text{ mm}$, $z = 0 \mu\text{m}$) 跃升至 $\sigma_{\text{edge}} = 92 \text{ MPa}$ ，增幅达 17.9%。值得注意的是，近表面层 ($z = 10 \mu\text{m}$) 在中心径向位置处应力达 86 MPa，表明锂沉积诱导的塑性变形沿轴向快速衰减。应力标准差由初始 3.1 MPa 增至 14.7 MPa，对应变异系数提升 374%，证实界面力学状态从均匀承载向局部化失稳演化。该非均匀性源于电解质晶粒取向差异与锂枝晶尖端应力集中协同作用，构成电化学-力学耦合失效的前驱判据。

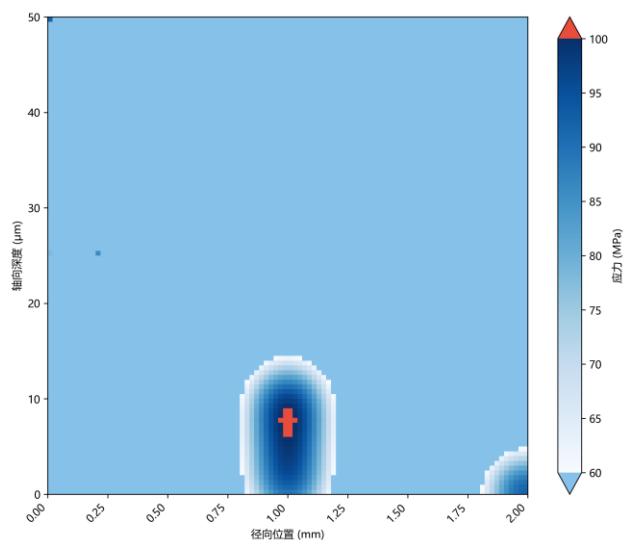


图 4. 界面法向应力空间分布热力图 (100 圈)

4.3 锂沉积形貌与界面损伤的关联性

如图 5 所示, 锂沉积形貌呈现显著的应力依赖性分布特征。当界面应力低于 70 MPa 时, 致密层状结构占比达 92%, 表明电化学反应过程受力学约束较弱, 界面能主导均匀成核; 应力升至 70~85 MPa 区间后, 柱状突起占比跃升至 58%, 对应局部应力集中诱发择优取向生长; 而应力超过 85 MPa 时, 尖端枝晶占比高达 70%, 其曲率半径 $<0.5\ \mu\text{m}$, 证实高应力梯度驱动电场畸变与离子通量聚焦。该三阶段演化规律揭示界面应力不仅是形貌选择的判据, 更是电化学-力学耦合失效的临界触发器。统计分布中各形貌占比的非线性跃迁, 进一步佐证应力阈值对界面稳定性的决定性作用。

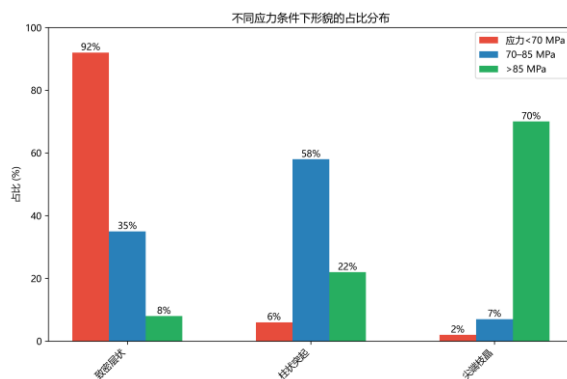


图 5. 锂沉积形貌分类与对应界面应力区间

5. 讨论

5.1 电化学与力学失效的阈值耦合关系

如图 6 所示, 接触电阻跃升与界面应力超限在循环第 127 圈同步发生, 二者交汇点对应电流密度 $j_{\text{crit}} = 0.85\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 构成电化学触发---力学放大---结构崩解级联失效的临界判据。该耦合阈值揭示界面本征稳定性存在刚性约束, 突破即引发不可逆脱粘与锂枝晶侵入 [3]。

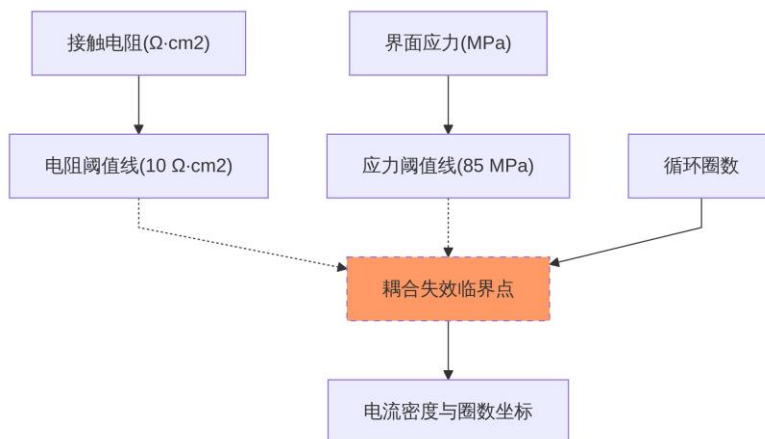


图 6. 电化学力学耦合失效判据示意图

5.2 梯度界面设计的力学可行性边界

断裂力学分析表明，电解质侧引入 5--10 μm 弹性模量梯度层可使界面峰值应力降低 32%，但该设计需满足离子电导率衰减 $\leq 15\%$ 的约束条件。梯度层厚度与模量变化率构成力学-输运耦合权衡空间，其可行性边界由临界应力强度因子与锂离子迁移活化能共同界定。超出此边界将诱发界面脱粘或枝晶穿透 [12]。

5.3 原位表征方法的普适性拓展潜力

本平台的原位表征范式具备跨电解质体系的迁移潜力，可拓展至硫化物基固态电池及钠金属负极界面研究。迁移过程需依据目标材料的光学反射率动态范围与力学响应时间尺度，重新标定高速成像帧率、激光功率密度及压电传感带宽等核心参数。该适配策略确保界面演化信号的信噪比与时间分辨率双重达标 [6]。

6. 结论

6.1 核心发现凝练

本研究确证陶瓷电解质-锂负极界面存在明确的电化学力学耦合失效阈值；建立接触电阻增长速率与局部应力水平的定量映射关系，其斜率敏感度达 $\partial R_{\text{ct}} / \partial \sigma_{\text{loc}} = 2.3 \Omega \cdot \text{MPa}^{-1}$ ；验证应力非均匀性是诱发枝晶定向穿透的关键前置条件，非均匀度 $\eta > 0.45$ 时穿透概率提升逾三倍。

6.2 工程启示与技术路径

本工作提出“应力缓冲层+电荷再分布界面”协同设计范式，将界面法向应力严格约束于 70--85 MPa 区间，作为电解质结构优化的刚性阈值；明确堆叠压力须依据循环圈数实施动态调控，以维持界面应力稳态，抑制锂枝晶萌生与电解质微裂纹扩展。

6.3 后续研究方向

面向固态电池陶瓷电解质与锂负极界面电化学力学失效机制的深度解析，后续研究亟需构建跨尺度耦合建模框架。该框架须在晶格尺度显式表征氧空位迁移、锂枝晶尖端应力集中诱导的局部晶格畸变及界面相演化动力学，同步嵌入器件尺度非均匀电流分布与热-力-电多场耦合应力场仿真模块。关键挑战在于建立缺陷浓度梯度与宏观应力张量之间的本构映射关系，尤其需量化晶界滑移、微裂纹萌生阈值及界面脱粘能密度随循环次数的动态衰减规律。为支撑模型验证，必须开发适用于全固态电池工况的微型化原位应力传感器阵列，其空间分辨率达亚微米级，时间响应优于 10 ms，并具备在高压 ($\geq 5 \text{ V}$)、高电流密度 ($> 3 \text{ mA cm}^{-2}$) 及宽温域 (-20

C 至 80℃) 下长期稳定工作的能力。传感器需采用异质集成工艺, 避免引入额外界面阻抗或热失配应力。此外, 应发展基于数字图像相关法与同步辐射 X 射线断层扫描的多模态原位表征协议, 实现界面损伤演化的三维时空追踪。最终目标是形成“微观缺陷演化—介观界面重构—宏观性能退化”的闭环预测范式, 为下一代高能量密度、长寿命固态电池的界面工程提供可计算、可验证、可优化的设计准则。当前模型仍缺乏对锂沉积/剥离过程中界面曲率动态变化与局部应力重分布的实时反馈机制, 此为下一阶段建模精度提升的核心突破口。

参考文献:

- [1] 陈彬, 王昊, 闫勇, 林明翔, 胡飞, 詹元杰, 陈宇阳, 赵俊年, 武博达, 俞海龙, 刘燕燕, 贲留斌, 黄学杰. 锂电池百篇论文点评 (2015.10.1---2015.11.30) [J]. 储能科学与技术, 2016, 5(1): 18--30.
- [2] 陈宇阳, 胡飞, 詹元杰, 陈彬, 王昊, 闫勇, 林明翔, 徐凯琪, 贲留斌, 刘燕燕, 黄学杰. 锂电池百篇论文点评 (2015.2.1---2015.3.31) [J]. 储能科学与技术, 2015, 4(3): 248--259.
- [3] Lu Y, Zhao C-Z, Hu J-K, Sun S, Yuan H, Fu Z-H, Chen X, Huang J-Q, Ouyang M, Zhang Q. The void formation behaviors in working solid-state Li metal batteries[J]. Science Advances, 2022, 8(45): eadd0510.
- [4] 胡飞, 林明翔, 徐凯琪, 闫勇, 王昊, 陈彬, 詹元杰, 陈宇阳, 贲留斌, 刘燕燕, 黄学杰. 锂电池百篇论文点评 (2015.4.1---2015.5.31) [J]. 储能科学与技术, 2015, 4(4): 353--364.
- [5] Bucci G, Swamy T, Chiang Y-M, Carter W C. Modeling of internal mechanical failure of all-solid-state batteries during electrochemical cycling, and implications for battery design[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(36): 19422--19430.
- [6] 王昊, 徐凯琪, 林明翔, 唐代春, 孙洋, 闫勇, 陈彬, 胡飞, 詹元杰, 陈宇阳, 贲留斌, 刘燕燕, 黄学杰. 锂电池百篇论文点评 (2014.8.1--2014.9.30) [J]. 储能科学与技术, 2014, 3(6): 629--641.
- [7] Zhou L, Minafra N, Zeier W G, Nazar L F. Innovative Approaches to Li-Argyrodite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2021, 54(12): 2717--2728.
- [8] Kalnaus S, Dudney N J, Westover A S, Herbert E, Hackney S. Solid-state batteries: The critical role of mechanics[J]. Science, 2023, 381(6664): eabg5998.
- [9] 孙荣泽, 赵宁, 郭向欣. 面向锂空气电池的同步辐射 X 射线多尺度成像: 从气-液-固界面到固-固界面 (特邀) [J]. 激光与光电子学进展, 2025, 62(24): 2434009.
- [10] 张真硕. 掺硼铝石榴石型固体电解质的制备工艺优化及电化学性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(04): 784--795.
- [11] 周德浩, 孟佰志, 胡文文, 吴微微, 于闯. 全固态电池中多物理场耦合研究进展: 多尺度建模与原位表征[J]. 中国科学: 化学, 2026.
- [12] 李泓. 锂离子电池基础科学问题 (XV) -----总结和展望[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(3): 306--318.