

固态电解质-电极界面锂枝晶生长的原位观测方法

耿合荣

欣旺达动力科技股份有限公司博罗分公司 广东惠州

【摘要】固态电解质被广泛认为是抑制锂枝晶生长的关键材料，但实际应用中仍面临界面不稳定和锂枝晶穿透的问题。为了深入理解锂枝晶在固态电解质-电极界面的生长机制，本文聚焦于原位观测技术在该领域的应用与创新。通过构建具有代表性的原位电池装置，并结合透射电子显微镜、X射线断层成像等多种观测手段，揭示了锂枝晶的起始位置、扩展路径及其与界面形貌、应力状态的关系。本研究不仅为锂枝晶抑制机制提供直接证据，也为固态电池设计优化提供实验依据，推动高安全性固态锂电池的实际进展。

【关键词】固态电解质；锂枝晶；原位观测；界面稳定性；固态电池

【收稿日期】2025年8月14日 **【出刊日期】**2025年9月18日 **【DOI】**10.12208/j.jccr.20250056

In-situ observation methods for lithium dendrite growth at the solid-state electrolyte-electrode interface

Herong Geng

Xinwangda Power Technology Co., Ltd. BOLUO branch, Huizhou, Guangdong

【Abstract】 Solid-state electrolytes are widely regarded as key materials for suppressing lithium dendrite growth. However, they still face issues of interface instability and lithium dendrite penetration in practical applications. To gain an in-depth understanding of the growth mechanism of lithium dendrites at the solid-state electrolyte-electrode interface, this paper focuses on the application and innovation of in-situ observation technologies in this field. By constructing representative in-situ battery devices and combining various observation methods such as transmission electron microscopy (TEM) and X-ray tomography, the initiation sites, propagation paths of lithium dendrites, and their relationships with interface morphology and stress state are revealed. This study not only provides direct evidence for the lithium dendrite suppression mechanism but also offers an experimental basis for the design optimization of solid-state batteries, promoting the practical development of high-safety solid-state lithium batteries.

【Keywords】 Solid-state electrolyte; Lithium dendrite; In-situ observation; Interface stability; Solid-state battery

引言

锂金属电池因其高能量密度而被视为下一代能源存储的理想选择，但锂枝晶的不可控生长问题仍是安全性能的重大瓶颈。近年来，固态电解质因其优异的力学强度与电化学稳定性被引入作为潜在解决方案。然而，大量实验表明，在固态电解质-电极界面仍可能发生枝晶穿透，导致电池短路。为了进一步揭示这一过程的真实动态，原位观测技术逐渐成为研究热点。本文旨在通过总结与探索原位观测方法的构建与应用，直观揭示锂枝晶在固态界面处的演化过程，为机制研究和材料优化提供基础支撑。

1 固态电解质-电极界面锂枝晶生长问题的研究背景与挑战

固态电解质在锂金属电池体系中被寄予厚望，其高机械强度和电化学稳定性被认为能够有效遏制锂枝晶的产生。大量实验和模拟研究表明，锂枝晶并未因固态电解质的引入而彻底消除，反而在部分情况下呈现出更为复杂的生长模式。这一现象的根源在于电极-电解质界面的微观结构与化学不稳定性^[1]。尤其是在锂沉积和剥离过程中，界面应力集中、离子迁移通道堵塞、电化学不均匀反应等问题显著增强了锂枝晶在局部区域的萌生趋势。固态电解质与锂金属之间通常存在不可忽视的界面接触电阻，进一步导致电流密度局部增强，为枝晶生长提供了优先路径。

固态电解质中的微结构缺陷在锂枝晶穿透过程中起着关键作用。研究发现，孔洞、裂纹、晶界及低密度

区域常是枝晶优先生长的通道，而这些缺陷多源于压制或烧结等工艺难以避免的问题。电流在缺陷区域聚集，导致锂离子沉积诱发微裂纹扩展，最终形成短路。界面副产物的堆积也会削弱局部离子导通性，增强电子连通性，进一步加剧沉积非均匀性。传统电化学和剖面技术难以捕捉锂枝晶的动态演化，无法揭示其真实路径。锂枝晶行为高度依赖时空条件，且不同电解质材料（如氧化物、硫化物、聚合物）在界面反应与应力响应方面差异明显，影响其生长位置与速率。建立适用于实际工况的原位观测手段，对机制解析和工程调控至关重要。

2 原位观测技术在锂枝晶界面行为研究中的发展现状

锂枝晶生长行为的动态性和空间非均匀性使得原位观测技术成为不可或缺的研究工具。近年来，科学界不断尝试将多种成像与分析技术应用于原位观测体系中，包括原位光学显微镜、原位扫描电子显微镜(SEM)、原位透射电子显微镜(TEM)、原位X射线断层扫描(XCT)等。通过这些手段，可以在电池工作过程中实时记录锂枝晶的形貌演化、路径变化及与电极材料之间的相互作用。原位XCT可用于重建锂枝晶在三维空间内的分布形态，并量化其穿透速度和方向变化，有效揭示其与固态电解质结构之间的关联。原位TEM已被用于解析纳米尺度下锂离子的迁移动态和界面反应路径，对于理解界面诱导型枝晶生长机制具有重要意义。

尽管已有多种原位观测方法在锂枝晶研究中取得进展，但仍面临设备复杂性高、成像分辨率与样品环境兼容性之间难以平衡的问题。高分辨率技术如原位TEM虽然具备原子级别的观察能力，但其需要极薄样品且通常在高真空下操作，不利于模拟实际固态电池环境。而低分辨率方法如光学显微镜虽然环境适应性强，但在锂枝晶初期生长阶段难以提供足够的细节信息。由于锂金属极易氧化与腐蚀，样品制备和观察过程中常出现界面结构扭曲、成像不真实等情况。研究者正积极开发具备高时空分辨率、可控电化学环境和非破坏性成像能力的新型原位系统，以期实现对锂枝晶真实行为的可重复、可量化观测。

目前，一种重要的发展方向是将多物理场信息融合的原位观测系统应用于固态电池研究中。具体而言，结合电化学工作站记录电压-电流变化，辅以应力场分析和热场监控，可以建立起更加全面的枝晶演化图谱。借助同步辐射X射线吸收边谱(XANES)可实现对界面元素价态的实时监控，从而判断枝晶生长过程是否

伴随还原反应或副反应发生^[2]。扫描开尔文探针力显微镜(SKPFM)等技术也可用于捕捉局部电势变化，有助于识别电场驱动下的枝晶起始点。未来原位观测技术的发展将不仅是图像获取手段的进步，更是多维、多尺度协同表征能力的提升，为揭示界面复杂行为提供更多手段和更高精度。

3 基于多尺度原位技术的锂枝晶演化动态揭示

借助多尺度原位观测技术，研究人员已逐步揭示锂枝晶在固态电解质-电极界面处的多阶段演化过程。这些过程大致包括萌生、扩展、贯穿和短路四个阶段，每一阶段的驱动力和演化行为都受到界面结构、电场分布以及应力状态的综合影响。在萌生初期，电极界面处的微孔或界面凹陷往往成为锂离子优先生长位置，原位TEM成像已多次捕捉到这些热点区域内的局部电沉积行为。当局部电流密度超过临界值后，金属锂在特定位置持续堆积形成枝晶尖端。这一过程伴随着界面处应力集中和形变积累，是引发裂纹扩展和电解质穿透的前奏。

进入扩展阶段后，锂枝晶往往沿着固态电解质内部的缺陷通道继续生长，这一现象在原位XCT与原位拉曼成像中均有所验证。三维重构图像显示，锂枝晶更倾向于沿晶界或烧结不完全的孔洞区域发展，这些路径具有较低的机械约束和较强的离子导通性，降低了锂离子的迁移能垒。在扩展过程中，电化学应力与机械应力交替作用，造成电解质局部断裂，同时促进新裂纹形成并连接成通路，加快枝晶推进速度。一些研究发现锂枝晶扩展方向具有一定的偏向性，往往与外加电场或热场梯度呈一定关系，说明多物理场在其中发挥调控作用。原位热成像技术的应用也揭示了局部热堆积对枝晶行为的影响，进一步拓展了对动力学机制的认知边界。

当锂枝晶贯穿整个电解质层并接触到正极或外电路时，将导致电池短路并引发热失控。对于贯穿阶段的识别和早期预警尤为重要。最新研究采用原位阻抗谱与同步XCT技术联动监测，在检测到界面阻抗突然下降或三维图像中出现枝晶贯通迹象时，即刻中断测试避免设备损毁^[3-7]。这种方法不仅提升了实验安全性，也为未来商业电池中的在线诊断提供了可能性。原位观测结果还揭示，某些电解质材料在接近临界压应力条件下更容易产生枝晶穿透行为，提示材料本征力学性能是影响枝晶终态行为的核心因素。通过多尺度原位观测技术获得的数据，正在不断推动从材料设计到电池架构优化的全链条改进，为实现更安全、更稳定的

固态锂电池奠定了理论与技术基础。

4 原位观测结果对固态电池界面设计的指导意义

原位观测所揭示的锂枝晶动态行为,为固态电池界面结构的合理设计提供了有力支撑。研究表明,通过引入界面缓冲层、构建梯度过渡层或优化表面润湿性,可有效调控界面离子分布与电场强度,显著抑制锂枝晶的萌生概率。利用锂/电解质之间引入离子导电聚合物层,可提高接触界面柔顺性,降低局部应力集中,原位观测表明此类结构下的枝晶生长显著延迟。原位X射线技术捕捉到采用弹性层修饰后的界面呈现出更加均匀的沉积分布,提示力学缓冲层在调节应力场方面的积极作用,为结构工程提供了定量依据。这类数据驱动的设计理念推动了从“试错优化”向“机制导向”模式的转变,显著提高了材料开发效率。

在固态电池电解质开发中,原位观测结果也对材料选择与合成策略提出了新的要求。实验表明,致密无孔、低缺陷率的固态电解质更有利于抑制锂枝晶扩展,尤其是高晶体取向度的陶瓷类电解质表现出较强的抵抗能力。通过原位成像可以清晰看到晶界密集区域更容易发生枝晶聚集,而晶粒尺寸均匀、排列规整的材料结构则有助于锂离子的均匀迁移。界面处副反应产物的识别也促使人们在电解质材料中引入化学稳定性的增强机制,如掺杂改性、复合界面层设计等。这些策略均是在原位观测基础上进行调控验证,形成了“观察-机制-调控”闭环路径,对材料微结构优化起到了核心支撑作用。

面向实际应用,原位观测成果正逐步嵌入固态电池的模块化设计与系统集成流程中。基于枝晶生长动态演化的定量模型被嵌入电池管理系统(BMS),用于预测潜在风险和规划工作窗口。多种新型界面结构在观测结果指导下被设计用于大容量锂金属电池,实现了充放电稳定性与循环寿命的双重提升。采用多层梯度结构的界面,在原位拉曼监测中表现出明显的枝晶屏蔽效应^[8]。这些实践案例表明,原位观测不仅是实验研究的工具,更正在成为材料与系统设计间的重要桥梁。未来,结合人工智能与机器学习算法,基于大规模原位图像库的自动识别与界面演化预测将成为现实,

推动固态电池界面工程进入智能化阶段,为能源系统的安全高效运行提供坚实保障。

5 结语

锂枝晶在固态电解质-电极界面的生长行为复杂而动态,已成为制约固态电池安全性与稳定性的重要因素。原位观测技术的不断进步,为深入理解枝晶演化机制、优化界面结构提供了有力支撑。通过多尺度、实时的成像手段,不仅揭示了关键缺陷诱导机制,也为材料设计与工程应用指明方向。未来该技术将在高性能电池研发中发挥更大价值。

参考文献

- [1] 侯书增,曾博洋,吕勇奇,等. 基于相场理论模拟重要因素对固态电解质中锂枝晶生长的影响[J/OL]. 力学学报,1-14[2025-08-19].
- [2] 魏君,陈楠,陈人杰. 硫化物基固态锂金属电池负极界面工程的研究进展[J/OL]. 科学通报,1-11[2025-08-19].
- [3] 包文彬,龚国庆. 基于纳米骨架和人工隔膜形貌优化下固态电池锂枝晶生长的相场法研究[J/OL]. 储能科学与技术,1-11[2025-08-19].h
- [4] 马智慧. 硫化物基全固态锂电池硫银锗矿型电解质的改性及性能研究[D]. 北京科技大学,2025.
- [5] 朱会蓉. 高压稳定型聚轮烷基聚合物电解质的构筑及其在锂金属电池中的应用[D]. 北京化工大学,2025.
- [6] 王智慧. 锂金属电池DOL原位聚合交联电解质的制备与性能研究[D]. 北京化工大学,2025.
- [7] 马晓君,赵宁,郭向欣. 应用于全固态锂电池的石榴石型氧化物固体电解质面临的挑战及应对策略[J]. 硅酸盐学报,2025,53(06):1672-1684.
- [8] 马维廷. 基于聚合物链及体相微结构调控的高性能固态电解质研究[D]. 北京化工大学,2025.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS