

## 固态聚合物电解质力学-电化学耦合特性与仿真设计

李 聪<sup>1</sup>, 张立发<sup>1</sup>, 孙 豪<sup>1</sup>, 贺耀龙<sup>1,2,3</sup>, 胡宏玖<sup>1,2</sup>

(1. 上海市应用数学和力学研究所, 上海大学力学与工程科学学院, 上海 200072; 2. 上海市能源工程力学重点实验室, 上海 200072; 3. 上海市力学信息学前沿科学研究基地, 上海 200072)

**摘 要:** 固态聚合物电解质的工程化应用面临室温离子电导率低、力学性能差的突出问题。本工作针对聚氧化乙烯-双氟磺酰亚胺锂(PEO-LiTFSI)体系系列电化学、力学实验, 提出了不同温度和机械预变形下材料离子电导率和弹性模量的统一描述方法, 并据此开展了含机械预变形处理聚合物电解质的全固态锂电池电化学、力学仿真模拟。结果表明, 固态聚合物电解质存在显著的力学-电化学耦合特性。对固态聚合物电解质施加机械预变形, 可显著提升材料的离子电导率、弹性模量和屈服强度, 且预压缩更为有效, 机械预变形下材料内部自由体积增加是其重要微观机制。同时, 与未经机械预变形处理的工况相比, 经 10%~20%机械预压缩处理后的聚合物电解质, 其在服役时电解质/电极界面附近的拉应力分布相对更均匀, 可使得材料在更大的弹性范围工作, 并在保障结构机械完整性的前提下显著提升聚合物基全固态锂电池可使用的倍率范围。

**关键词:** 固态聚合物电解质; 机械预变形; 力学-电化学耦合; 离子电导率; 服役性能

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1912-08

网络出版时间: 2025-05-26



液态锂离子电池当前已应用于国民经济各个领域, 但其能量密度已接近上限, 且其中挥发性有机电解液易泄漏、易燃的安全隐患尚无法从根本上消除<sup>[1]</sup>。采用低可燃性、无泄漏的固态电解质, 实现电池从液态到全固态的转变, 由此成为大幅提升锂电池安全性和能量密度的首选解决途径<sup>[2]</sup>。全固态电解质材料分为无机全固态电解质和全固态聚合物电解质两大类。前者在室温下具有相对高的离子电导率, 但存在制备工艺复杂、电解质与电极界面相容性差的缺点<sup>[3]</sup>; 后者具有良好的柔韧性、易于加工成膜, 在电池的形状和可变形设计上自由度更大, 且易于兼容现有聚合物加工工艺和产线, 具有相对更广阔的工业化前景<sup>[4]</sup>。

作为全固态电池的关键组件, 固态聚合物电解质(SPE)在电池服役时需发挥离子传输和结构承载的基本功能。然而, 目前 SPE 的工程化应用仍面临室温离子电导率低、力学性能差的突出问题。尽管, 在各种 SPE 基体材料中, 聚氧化乙烯(PEO)因其化

学性能稳定、性价比高, 被公认为最有发展前途的 SPE 基体, 各种 PEO-锂盐体系也是四十年来研究最广泛的固态聚合物电解质<sup>[5]</sup>, 但是迄今为止这方面的研究大多聚焦于如何提升材料的室温离子电导率, 力学性能仅作为材料改性的辅助信息, 且仅限于关注杨氏模量和拉伸强度 2 个参量<sup>[6-7]</sup>。大量的材料学研究工作表明, 采用迁移速率高或解离能力强的锂盐和增加锂盐含量<sup>[8]</sup>、进行高聚物改性<sup>[9-10]</sup>, 以及在高聚物基体中加入纳米粒子<sup>[11-12]</sup>等手段, 均有助于改善 SPE 的室温导电效能。其中, 以 PEO-双氟磺酰亚胺锂(LiTFSI)为代表的 SPE 室温离子电导率已达到 $\sim 10^{-5}$  S/cm, 接近商用锂电池正常充放电的下限要求( $\sim 10^{-4}$  S/cm)<sup>[5]</sup>。但是, 室温下含锂盐 PEO 高聚物材料的杨氏模量一般为 5~50 MPa, 抗拉强度仅为 1.0~5.0 MPa, 意味着其服役时存在机械强度不足的问题<sup>[13-14]</sup>。

SPE 主要由可变形的聚合物基体、锂盐和用于改性的无机填料组成。考虑到锂离子通过 SPE 链段

收稿日期: 2025-01-14。 修订日期: 2025-03-02。

基金项目: 上海市自然科学基金面上项目(23ZR1421800); 国家自然科学基金面上项目(12272213)。

第一作者: 李 聪(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 贺耀龙(1981—), 男, 博士, 讲师。

胡宏玖(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-14. Revised date: 2025-03-02.

First author: LI Cong (2001—), male, Master candidate.

E-mail: lic2388@shu.edu.cn

Correspondent author: HE Yaolong (1981—), male, Ph.D., Lecturer.

HU Hongjiu (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yaolonghe@shu.edu.cn; huhongjiu@shu.edu.cn

运动实现迁移,而 SPE 的力学性能也与其链段状态有关,那么能否通过机械变形调控链段状态实现对 SPE 离子电导率和力学性能的同步提升?在这方面, Golodnitsky 等<sup>[15-18]</sup>早在 2000 年就研究发现,对 PEO-LiI 进行拉伸可使其拉伸方向的  $\text{Li}^+$  传输能力提升约 40 倍,机制在于拉伸载荷会使 PEO-LiI 结晶微相优先沿变形方向取向,从而降低离子沿该方向的迁移阻力。2016 年, Kelly 等<sup>[13]</sup>研究了 PEO-LiClO<sub>4</sub> 拉伸时的原位阻抗谱变化,发现拉伸变形会使得该 SPE 离面和面内离子电导率均增加,且增强系数基本相同。他们认为这种现象主要是由于拉伸变形后聚合物链发生了解缠,增强了链段运动能力,无定形区域得到了增长和延伸。2019 年, Patra 等<sup>[19]</sup>分析了循环压缩和拉伸后 PEO-LiClO<sub>4</sub> 的离子电导率,发现循环压缩会软化聚合物基体,从而使材料离子电导率得以提升。在 SPE 热预变形研究方面, Zhou 等<sup>[20]</sup>发现热压处理会改变 PEO-LiTFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂)-EC(碳酸乙烯酯)SPE 膜中的结晶相状态,从而使得电解质面内离子电导率提高 14 倍。以上研究着重关注了 SPE 变形-离子电导率关联而忽视了 SPE 变形与其力学特性变化间的关系,对此本课题组以 PEO-LiTFSI 体系为对象开展了系列实验研究。结果表明,对熔融温度以上的 SPE 试样进行 50%~80%机械预拉伸或 10%~20%预压缩再降至常温(变形预处理)可同步提升电解质材料的离子电导率(3~37 倍)、弹性模量及屈服强度(~1.5 倍),从而系统提升 SPE 的综合性能。

由此可见,固态聚合物电解质变形-电化学特性间存在重要关联,机械变形预处理是有效提升 SPE 服役性能的重要途径。本工作综合 PEO-LiTFSI 体系机械预拉伸和预压缩的系列实验结果,进一步给出机械预变形-SPE 特性变化统一规律,分析电化学服役时 SPE 中的应力分布及其演化,获得变形预处理工艺下 SPE 服役设计方法,从而为高性能固态聚合物电解质的设计和应用提供理论支撑。

## 1 实验

### 1.1 SPE 制备

称取适量质量比为 1 : 0.404 的 PEO( $M_w = 600\,000$ )和 LiTFSI,用无水乙腈(ACN, 99.8%)在 60 °C 磁力搅拌 24 h 获得均匀透明的溶液,除泡后(真空环境下, 15 min)将溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)板上并在 60 °C 干燥 24 h,得到厚度分别为~120  $\mu\text{m}$ (拉伸试样)和~200  $\mu\text{m}$ (压缩试样)的 PEO-LiTFSI 电解质

膜。由于添加锂盐后的 SPE 极易吸水,故上述制备过程均在真空手套箱内( $\text{H}_2\text{O} \leq 0.1 \text{ mg/L}$ )进行。以上材料均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 SPE 机械预变形方法

在手套箱中将上述 PEO-LiTFSI 样品切割成矩形试样(拉伸样品: 3 cm×1 cm; 压缩样品: 2 cm×2 cm),在高于样品熔融温度下对其加热 30 min,随后分别以 0.01 s<sup>-1</sup>和 0.1 s<sup>-1</sup>的应变速率对其进行拉伸(C610M, 济南兰光智能电子拉力试验机)和压缩(WDW-20, 济南方圆电子万能试验机)。达到所需预应变后,以液氮将其快速冷却至室温(20 °C)并贮存于手套箱内待用。

### 1.3 电化学、力学特性测试方法

电化学特性主要关注 SPE 的离子电导率,通过电化学阻抗谱方法获得。首先,在手套箱内使用测厚仪对预变形后的 SPE 试样厚度进行测量。其次,通过液压封口机以 3.0 MPa 的压力封装阻塞电池并静置。随后,在干燥箱控制的环境温度下采用电化学工作站(CHI660E, 上海辰华电化学工作站)进行阻抗测试,测试频率范围为 0.1 Hz~1.0 MHz,振幅为 5 mV。最后,对测试所得 Nyquist 结果进行分析,提取其阻抗,由  $\kappa^+ = t / (SR_b)$  计算材料的离子电导率,其中:  $t$  为试样厚度,  $S$  为电解质与电极的接触面积,  $R_b$  为电解质的阻抗。

力学特性关注 SPE 的弹性模量和屈服应力,通过准静态拉伸测试获得。首先,在手套箱内利用测厚仪测量预变形后的 SPE 试样厚度。其次,利用定制的加热装置对试样进行温度控制,并以 0.01 s<sup>-1</sup>的拉伸速率对试样进行准静态单轴拉伸(C610M, 济南兰光智能电子拉力试验机)。最后,对拉伸应力-应变曲线进行分析,提取材料弹性模量  $E$  和屈服应力  $\sigma_y$ 。

### 1.4 自由体积分析方法

自由体积是影响 SPE 电化学和力学性能发挥的关键微观因素,通过正电子湮灭实验对其进行分析。样品静置于包覆放射性 <sup>22</sup>Na 的 Kapton 箔片之间(单晶硅-样品-放射源-样品-单晶硅的层合结构),多层叠合厚度 ≤ 1 mm。为避免样品吸水,材料提前置于自制玻璃腔中并进行真空处理。通过基于 IRI-TU Delft 的快速计数电路记录正电子湮没寿命光谱(PALS),使用设备附带的 PATFIT 程序分析确定材料的 o-Ps 寿命( $\tau_3$ )和强度( $I_3$ )。

### 1.5 基本模型

本工作在构建不同温度下 SPE 离子导电特性和

力学特性随机械预应变的模型的同时, 进一步对电化学加载下带有机械预应变效应的 SPE 应力进行分析, 进而获得材料设计和使用方法。相应的建模分为 2 部分:

1) SPE 物理特性随温度和机械预应变的演化关系

本工作讨论不同温度下机械预变形对 SPE 电化学、力学特性的影响, 即材料参数为机械预应变和温度的函数。对于聚合物基 SPE 材料参数的温度依赖性, 考虑用 Arrhenius 关系描述, 有:

$$\Gamma(\varepsilon, T) = \Gamma_{\varepsilon}(\varepsilon) e^{-E_{a_{-\varepsilon}}^{\Gamma}(\varepsilon)/(RT)} \quad (1)$$

式中:  $\Gamma$  为材料物理参数,  $\Gamma(\varepsilon, T)$ 、 $\Gamma_{\varepsilon}(\varepsilon)$  分别表示其与机械预应变  $\varepsilon$  和温度  $T$  的函数依赖关系;  $E_{a_{-\varepsilon}}^{\Gamma}(\varepsilon)$  代表与预应变  $\varepsilon$  相关的活化能;  $R$  和  $T$  分别代表气体常数和开尔文温度。此处, 预应变对材料物理参数的影响通过 Arrhenius 关系系数  $\Gamma_{\varepsilon}(\varepsilon)$  和预应变相关的活化能  $E_{a_{-\varepsilon}}^{\Gamma}(\varepsilon)$  进行关联。本工作关注 SPE 的离子电导率  $\kappa^+$  和弹性模量  $E$ 。相应地,  $\Gamma$  在计算时分别以  $\kappa^+$  和  $E$  代入。

考虑到实验所得离子电导率  $\kappa^+$  会随机械预应变呈指数级变化<sup>[21–22]</sup>, 因此将离子电导率相关参数随机械预应变的变化表示为:

$$\kappa_{\varepsilon}^{+}(\varepsilon) = \kappa_{\varepsilon}^{+}(\varepsilon = 0) e^{-(A_1|\varepsilon|^n + A_2|\varepsilon|)}, \quad (2)$$

$$E_{a_{-\varepsilon}}^{\kappa^{+}}(\varepsilon) = E_{a_{-\varepsilon}}^{\kappa^{+}}(\varepsilon = 0) e^{-(B_1|\varepsilon|^m + B_2|\varepsilon|)}$$

式中:  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $n$  和  $m$  为待定材料参数;  $\varepsilon$  为机械预应变;  $||$  为绝对值符号。

相应地, 弹性模量也可类似表示。考虑实验所得机械预变形对 SPE 弹性模量的影响相比离子电导率要弱, 因此可对活化能项进行简化, 表示为:

$$E_{a_{-\varepsilon}}^E(\varepsilon) = E_{a_{\varepsilon}}^E(\varepsilon = 0) (1 + B_1|\varepsilon|^m) \quad (3)$$

2) 全固态锂电池电化学–力学耦合模型

电化学服役时 SPE 的内应力通过图 1 所示层状模型进行分析。考虑该层状结构具有面内尺寸(通常为厘米级,  $x$  或  $z$  方向)远大于厚度方向尺寸(通常为微米级,  $y$  方向)的特征, 锂迁移着重发生在厚度方向, 固体变形则在面内和厚度方向同时发生。因此, 为降低计算量以提高计算效率, 仿真时结合问题特征将其简化为固态力学平面问题, 通过设置沿厚度方向的通量和面内及表面方向的自由边界, 实现对原问题的求解。尽管原问题是三维问题, 简化后的模型也可捕捉电极沿厚度和面内的变形, 但扩散主要是厚度方向的, 且固体力学分析表明该类电极面内约束远大于厚度方向、面内应力更大, 因此仿真结果将主要展示沿厚度方向的锂浓度变化和面内应力及其峰值应力。此外, 工程上, 为保障服役时的循环稳定性, 通常要求在材料弹性范围内工作。因此, 本文的分析也在线弹性框架下进行, 通过图示平面应变模型获得。计算材料参数如表 1 所示。充放电时, 锂离子从正极中脱出/嵌入并经 SPE 电解质在锂负极表面发生沉积/脱出, 该过程通过扩散方程描述。相应地, 因正极脱锂化收缩/锂化膨胀及 SPE 溶胀变形, SPE 承受相应的结构内应力<sup>[23]</sup>。锂迁移和固体力学边界条件如图 1 所示。

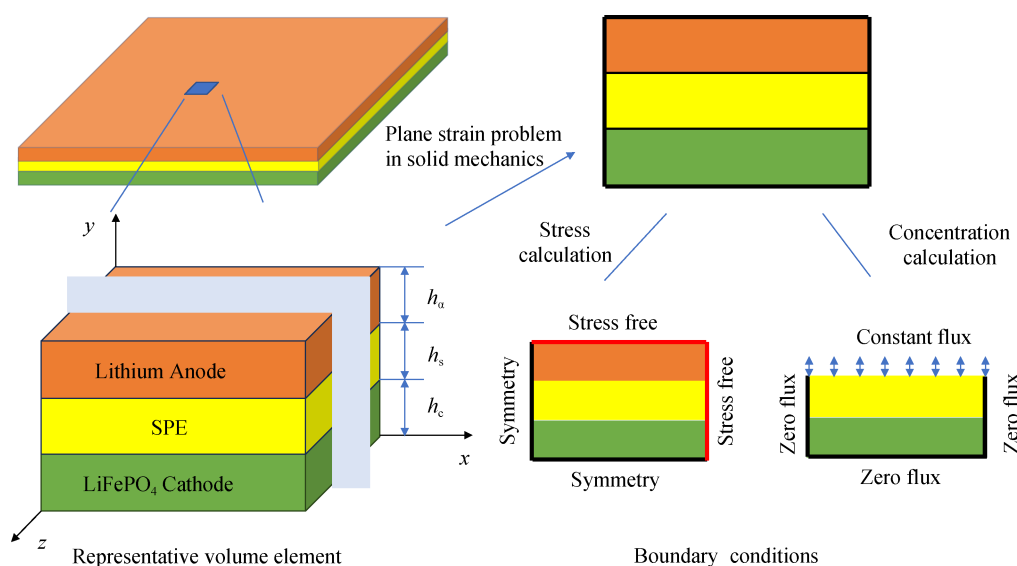


图 1 层状全固态锂电池结构(左上)及其简化所得平面固体力学仿真模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the layered all-solid-state lithium battery structure (upper left) and its simplified planar solid mechanics simulation model

表 1 全固态锂电池电化学-力学耦合模型参数  
Table 1 Electrochemical-mechanical coupling model parameters for all-solid-state lithium batteries

| Computational parameters                                          | Parameter values                | References   |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------|
| LiFePO <sub>4</sub> Cathode                                       |                                 |              |
| Thickness/ $\mu\text{m}$                                          | 15                              |              |
| Elastic modulus/MPa                                               | $2.5 \times 10^3$               | [24]         |
| Poisson's ratio                                                   | 0.28                            | [24]         |
| Initial lithium concentration/ $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ | $0.05 \times 2.119 \times 10^4$ | [25]         |
| Maximum lithium concentration/ $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ | $2.119 \times 10^4$             | [25]         |
| Diffusion coefficient/ $(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$         | $3.2 \times 10^{-13}$           | [25]         |
| Molar volume/ $(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$                | $2.93 \times 10^{-6}$           | [25]         |
| SPE(PEO-LiTFSI)                                                   |                                 |              |
| Thickness/ $\mu\text{m}$                                          | 9                               |              |
| Initial lithium concentration/ $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ | 1500                            | [26]         |
| Molar volume/ $(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$                | $3.95 \times 10^{-6}$           | [27]         |
| Elastic modulus/MPa                                               | $E(\varepsilon, T)$             | Equation (1) |
| Poisson's ratio                                                   | 0.3                             |              |
| Lithium Anode                                                     |                                 |              |
| Thickness/ $\mu\text{m}$                                          | 15                              |              |
| Elastic modulus/MPa                                               | $1.9 \times 10^3$               | [28]         |
| Poisson's ratio                                                   | 0.3                             | [28]         |

## 2 结果与讨论

### 2.1 机械预变形对固态聚合物电解质的离子导电和力学特性的影响

图 2a~图 2c 为 PEO-LiTFSI 固态聚合物电解质离子电导率、弹性模量和屈服应力随机械预应变和温度的变化情况。由图 2a 可见, 机械预拉伸或预压缩均可提升材料的离子电导率, 其中预压缩效应更为明显。与未预压缩的试样相比, 20% 预压缩应变即可使材料在 20 °C 的离子电导率最大提升 4.43 倍, 且在 50 °C 仍可维持 1.13 倍的提升, 应用前景更为明朗。为方便直观对比机械预处理的效果, 图 2a~图 2c 进一步标注了未施加机械预应变(0%)和施加机械预压缩应变对应的数据标签。

从物理机制看, 机械预变形导致的 SPE 晶相有序化、锂盐重分布及结晶度下降是造成该现象的关键因素<sup>[21-22]</sup>。图 2b 和图 2c 表明, 机械热预压缩还会带来 SPE 弹性模量和屈服应力的提升。与未预压缩的试样相比, 20% 预压缩应变即可使材料在 20 °C 两者分别可提升至 1.61 倍和 1.46 倍。50 °C, 尽管

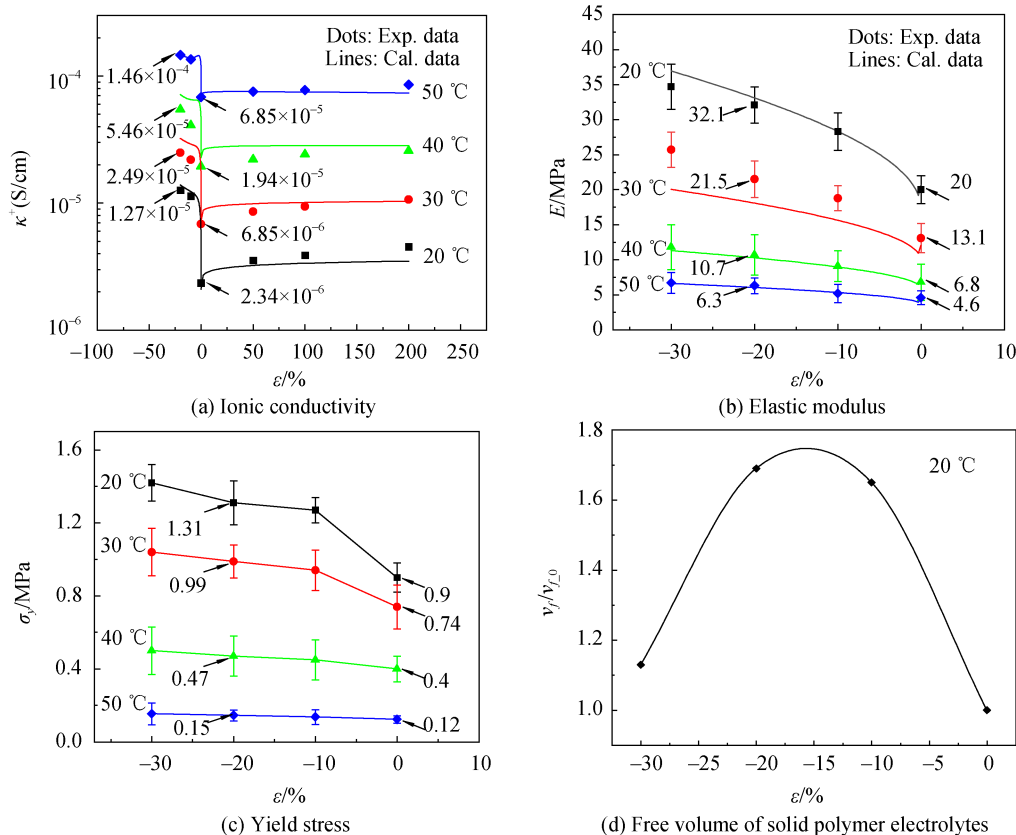


图 2 机械预变形对固态聚合物电解质离子电导率、弹性模量、屈服应力及自由体积的影响

Fig. 2 Effects of mechanical pre-deformation on the ionic conductivity, elastic modulus, yield stress and free volume of solid polymer electrolytes

受热软化效应的影响其提升不如离子电导率那样明显,但仍能分别保持 1.37 倍和 1.25 倍的提升。图 2d 为预压缩应变最为明显时(20 °C)SPE 中归一化自由体积( $v_f/v_{f_0}$ )的影响情况。结果表明,机械预变形导致的自由体积增加是 SPE 电化学和力学特性改变的重要微观因素<sup>[21]</sup>。通常认为自由体积的扩展降低了  $\text{Li}^+$  迁移的活化能,促进了聚合物链段的局部运动能力,使得锂盐解离更充分,从而使得  $\text{Li}^+$  迁移路径的动态连通性增强。对于力学性能,自由体积的增加虽然可能削弱材料的致密性,但机械预压缩同时诱导了聚合物链的取向排列。取向结构会增强链间相互作用力,从而部分抵消自由体积增加对弹性模量的负面影响。图 2b 表明,20%预压缩下模量提升至 1.61 倍,说明该情况下链取向效应占主导地位。对于屈服强度,自由体积的扩展通常会降低局部应力集中、均匀化应力分布从而延缓裂纹萌生和塑性变形。同时,取向排列的链段在拉伸过程中需克服更多缠结阻力,也会提升材料屈服强度。

除上述实验现象和机制外,图 2a 和图 2b 进一步给出了本工作中 SPE 物理特性—预应变统一模型与实验值的比较情况,参数如表 1 所示。计算结果表明,本工作所提的统一模型可以很好地描述现有实验现象,不同温度下离子电导率和弹性模量计算与实验值的平均相对误差分别为 8.4%和 3.6%,均可满足工程小于 10%的分析需求。从物理机制来看,机械预变形可能通过改变材料微观结构(如自由体积、结晶度、链段取向等)影响离子传输与力学性能,

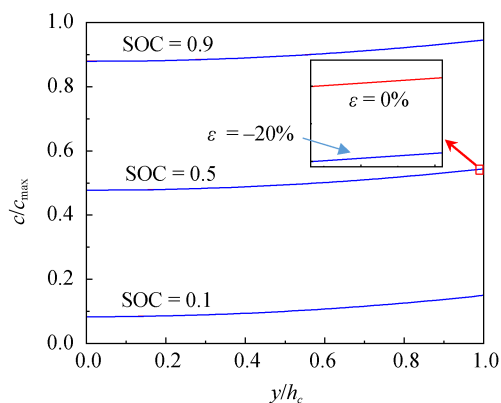
而这些结构的动态响应在不同温度下可能存在差异。例如,高温下聚合物链段运动增强,可能放大预压缩引起的自由体积增加对离子电导率的提升效果。然而,图 2a 和图 2b 理论计算值与实验值对比结果表明,在本工作的温度范围(20~50 °C)及预压缩应变范围(-20%~0%)内, $\kappa^+$ 与  $E$  的应变-温度依赖关系可通过式(1)所示分步建模(即先  $T$  后  $\varepsilon$ )较好地描述。这说明在当前参数范围内,预应变与温度的协同效应可能较弱,或已被活化能的  $\varepsilon$  依赖性部分涵盖。

此外,由表 2 可知,不同温度预拉伸变形下 SPE 的离子电导率仅用 4 个参数即可表达。与之相比,不同温度预压缩变形下 SPE 的离子电导率则须用 6 个。这是因为,预压缩变形下 SPE 的自由体积呈先上升后下降的变化规律,此时仅用一项幂指数无法捕捉这一现象。此外,对杨氏模量的分析结果表明,4 参数即可模拟不同温度下预压缩变形-模量变化关系,且其活化能变化形式较离子电导率更为简洁,仅使用幂指数即可。这是因为,预应变下 SPE 离子电导率值呈数量级变化,而弹性模量则变化相对更为平缓,降低了数学模型的复杂度。

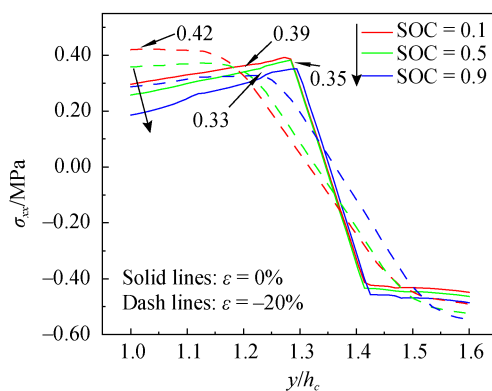
表 2 SPE 离子电导率、弹性模量模型计算参数

Table 2 Calculation parameters for the ionic conductivity and elastic modulus of SPE

| SPE properties               | $A_1$ | $A_2$  | $n$  | $B_1$ | $B_2$ | $m$  |
|------------------------------|-------|--------|------|-------|-------|------|
| $\kappa^+$ (pre-tension)     | 3.42  |        | 0.22 | 0.11  |       | 0.22 |
| $\kappa^+$ (pre-compression) | 24.72 | -27.01 | 0.35 | 0.94  | -0.98 | 0.35 |
| $E$ (pre-compression)        | 1.94  |        | 0.16 | 0.18  |       | 0.25 |



(a) Lithium concentration



(b) SPE stress in all-solid-state lithium batteries (40 °C、0.8 C)

SOC is state of charge.

图 3 机械预压缩对全固态锂电池中锂浓度分布和 SPE 应力的影响(40 °C、0.8 C)。

Fig. 3 Effects of mechanical pre-compression on lithium concentration distribution and SPE stress in all-solid-state lithium batteries(40 °C, 0.8 C)

## 2.2 机械预变形对锂扩散和 SPE 应力的影响

由图 2 可见,机械预压缩在提升 PEO-LiTFSI

固态聚合物电解质离子电导率和力学特性方面具有相对优势,对此图 3 进一步给出了 0.8 C 电化学服

役时机械预应变效应对电池中锂迁移和 SPE 应力的影响情况,并在图 3b 中对比标注了施加机械预压缩前(0%)后(-20%)时 SPE 中的峰值应力。模型求解在 COMSOL Multiphysics®6.1 中进行,参数如表 1 和表 2 所示。网格采用映射网格,网格数量为 6800,使用瞬态 MUMPS 求解器,相对容差为 0.001。图 2a 和图 3a 表明,尽管机械预压缩可显著提升全固态锂电池中 SPE 的离子电导率,但受限于其服役倍率的限制(见图 4),该工艺虽可降低电极中锂浓度梯度,但影响并不明显。相比而言,受材料弹性模量提升的影响,采用机械热预压缩工艺后的 SPE 在电解质/电极界面处的面内应力相对更高,如图 3b 所示。对易于造成 SPE 拉伸破坏的面内拉应力,该结果表明机械热预压缩会使得正极/SPE 界面( $y/h_c=1$ )

附近的拉应力分布更为均匀,且考虑机械预压缩前(0%)后(-20%)SPE 中的面内峰值应力分别为 0.39 MPa 和 0.42 MPa,意味着机械预压缩工艺会带来服役时 SPE 面内应力约 7.7%的相对增加。与此同时,材料屈服应力则由 0.4 MPa 增加到了 0.47 MPa,相对提升了 17.5%。由此可见,机械预压缩除可提升 SPE 离子电导率、力学特性外,也有助于提升其电化服役时的机械完整性。

### 2.3 机械预变形对 SPE 基全固态锂电池服役倍率的影响

图 3 为 40 °C 0.8 C 倍率服役时机械预变形对聚合物基全固态锂电池中锂扩散和 SPE 应力的影响,为面向工程化应用还需开展综合工况的仿真设计,图 4 进一步展示了这部分结果。

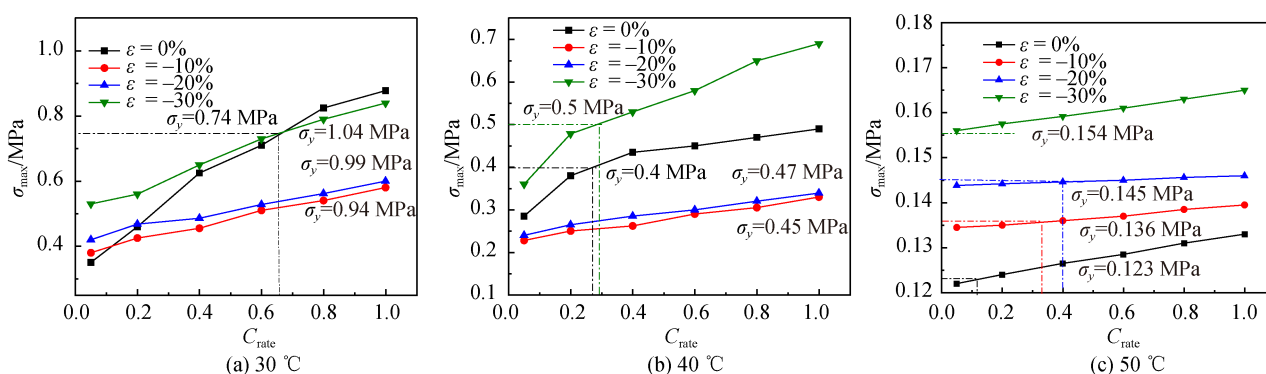


图 4 不同温度下机械预压缩应变和充放电倍率对 SPE 峰值应力的影响情况

Fig. 4 The effect of mechanical pre-compression strain and charge-discharge rate on SPE peak stress at different temperatures

由图 4 可见,10%~20%的机械预压缩有助于显著降低 SPE 服役时的峰值应力  $\sigma_{\max}$ ,使得材料可在更大的弹性范围工作( $\sigma_{\max} < \sigma_y$ ),从而保障材料服役时的机械完整性,并扩大聚合物基全固态锂电池可使用的倍率范围。图 4a 和图 4b 表明,经过该范围的预压缩处理后,电池服役时的可用倍率在 30 °C 和 40 °C 可分别由 0.63 C 和 0.27 C 提升至超过 1 C,带来超过 60%的提升。与此同时,50 °C 未经预压缩( $\varepsilon=0\%$ )的 SPE 其弹性范围内工作对应的倍率仅为 0.12 C,经 20%预压缩后即提升至 0.4 C,提升达 233%。

## 3 结论

1) 综合 PEO-LiTFSI 体系机械预拉伸和预压缩的系列实验结果,提出了不同温度下机械预变形-SPE 离子电导率和力学特性变化统一规律。在预压缩条件下,材料的离子电导率和弹性模量可分别用 6 个

和 4 个参数确定,且计算与实验值的平均相对误差小于 10%。

2) 对经机械预变形处理的 SPE 及其全固态锂电池电化学-力学服役行为进行了仿真模拟,发现机械预压缩处理对服役时 SPE 中的锂浓度影响并不明显,却会改变电解质/电极界面附近的应力分布,并从综合力学性能上提升电池服役时的机械完整性。

3) 10%~20%的机械预压缩有助于削弱 SPE 服役时的峰值应力,扩大聚合物基全固态锂电池可使用的倍率范围。

### 参考文献:

- [1] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. Nat Rev Mater, 2017, 2(4): 16103.
- [2] MARTÍNEZ M A C, BOARETTO N, NAYLOR A J, et al. Are polymer-based electrolytes ready for high-voltage lithium battery applications? An overview of degradation mechanisms and battery performance[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(32): 2201264.

- [3] LV F, WANG Z Y, SHI L Y, et al. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 441: 227175.
- [4] ZHAO Q, STALIN S, ZHAO C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 229–252.
- [5] DING W Q, LV F, XU N, et al. Polyethylene oxide-based solid-state composite polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(5): 4581–4601.
- [6] JOHARI S N, AHMAD TAJUDDIN N, HANIBAH H, et al. A review: Ionic conductivity of solid polymer electrolyte based polyethylene oxide[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2021, 16(10): 211049.
- [7] ZHAO S S, WU Q X, MA W Q, et al. Polyethylene oxide-based composites as solid-state polymer electrolytes for lithium metal batteries: A mini review[J]. *Front Chem*, 2020, 8: 640.
- [8] AHMAD S. RETRACTED ARTICLE: Polymer electrolytes: Characteristics and peculiarities[J]. *Ionics*, 2009, 15(3): 309–321.
- [9] JI J Y, LI B, ZHONG W H. Effects of a block copolymer as multifunctional fillers on ionic conductivity, mechanical properties, and dimensional stability of solid polymer electrolytes[J]. *J Phys Chem B*, 2010, 114(43): 13637–13643.
- [10] 易永利, 于冉, 戴哲仁, 等.  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -聚氧化乙烯/聚偏氟乙烯固态复合电解质的制备及全固态电池性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(7): 1756–1762.
- YI Yongli, YU Ran, DAI Zheren, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(7): 1756–1762.
- [11] TANG C Y, HACKENBERG K, FU Q, et al. High ion conducting polymer nanocomposite electrolytes using hybrid nanofillers[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(3): 1152–1156.
- [12] 钟嘉伟, 沈之川, 杨坤, 等.  $\text{SiO}_2$  纳米纤维增强聚合物电解质的电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 1883–1889.
- ZHONG Jiawei, SHEN Zhichuan, YANG Kun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(7): 1883–1889.
- [13] KELLY T, GHADI B M, BERG S, et al. *In situ* study of strain-dependent ion conductivity of stretchable polyethylene oxide electrolyte[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 20128.
- [14] WESTOVER A S, SHABAB F N, TIAN J W, et al. Stretching ion conducting polymer electrolytes: *in situ* correlation of mechanical, ionic transport, and optical properties[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(6): E112–E117.
- [15] GOLODNITSKY D, LIVSHITS E, PELED E. Highly conductive oriented PEO-based polymer electrolytes[J]. *Macromol Symp*, 2003, 203(1): 27–46.
- [16] GOLODNITSKY D, LIVSHITS E, ROSENBERG Y, et al. Stretching-induced changes in ion-polymer interactions in semicrystalline  $\text{LiI-P(EO)}_n$  polymer electrolytes[J]. *Solid State Ion*, 2002, 147(3/4): 265–273.
- [17] GOLODNITSKY D, LIVSHITS E, ULUS A, et al. Highly conductive, oriented polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Polym Adv Technol*, 2002, 13(10–12): 683–689.
- [18] GOLODNITSKY D, PELED E. Stretching-induced conductivity enhancement of  $\text{LiI-P(EO)}$ -polymer electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(8/9): 1431–1436.
- [19] PATRA S, YEDDALA M, DAGA P, et al. Anisotropic mechanical responses of poly(ethylene oxide)-based lithium ions containing solid polymer electrolytes[J]. *Macromol Chem Phys*, 2019, 220(21): 1900348.
- [20] ZHOU X Y, YIN Y J, WANG Z D, et al. Effect of hot pressing on the ionic conductivity of the  $\text{PEO/LiCF}_3\text{SO}_3$  based electrolyte membranes[J]. *Solid State Ion*, 2011, 196(1): 18–24.
- [21] SUN H, YANG Q H, KONG D T, et al. Effect of thermal pre-compressing on ionic conductivity and mechanical properties of PEO-based solid-state electrolytes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2024, 141(44): e56156.
- [22] ZHANG L F, FU L, QIN W S, et al. Enhancing the ionic conductivity and mechanical properties of PEO-based solid electrolytes through thermal pre-stretching treatment[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25(27): 18297–18309.
- [23] HE Y L, LI S F, ZHOU S H, et al. Mechanical integrity degradation and control of all-solid-state lithium battery with physical aging poly(vinyl alcohol)-based electrolyte[J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 1886.
- [24] BABOO J P, YATOO M A, DENT M, et al. Exploring different binders for a  $\text{LiFePO}_4$  battery, battery testing, modeling and simulations[J]. *Energies*, 2022, 15(7): 2332.
- [25] SONG X, LU Y J, WANG F H, et al. A coupled electro-chemo-mechanical model for all-solid-state thin film Li-ion batteries: The effects of bending on battery performances[J]. *J Power Sources*, 2020, 452: 227803.
- [26] BORODIN O, SMITH G D. Mechanism of ion transport in amorphous poly(ethylene oxide)/ $\text{LiTFSI}$  from molecular dynamics simulations[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1620–1629.
- [27] SEDLATSCHKE T, KRÄMER M, GIBSON J S K, et al. Mechanical properties of heterogeneous, porous  $\text{LiFePO}_4$  cathodes obtained using statistical nanoindentation and micromechanical simulations[J]. *J Power Sources*, 2022, 539: 231565.
- [28] NARAYAN S, ANAND L. On modeling the detrimental effects of inhomogeneous plating-and-stripping at a lithium-metal/solid-electrolyte interface in a solid-state-battery[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(4): 040525.

## Mechanical-Electrochemical Coupling Characteristics of Solid Polymer Electrolyte and Simulations for All-Solid-State Lithium Batteries

LI Cong<sup>1</sup>, ZHANG Lifa<sup>1</sup>, SUN Hao<sup>1</sup>, HE Yaolong<sup>1,2,3</sup>, HU Hongjiu<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, School of Mechanics and Engineering Science, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Mechanics in Energy Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 3. Shanghai Frontier Science Center of Mechanoinformatics, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Solid polymer electrolytes (SPEs) are pivotal for advancing all-solid-state lithium batteries (ASSLBs) due to their

flexibility, processability, and compatibility with existing manufacturing processes. However, their practical application is hindered due to their low ionic conductivity and insufficient mechanical strength at room temperature. The existing research focuses on enhancing ionic conductivity through lithium salt optimization, polymer modification, or nanoparticle incorporation, the interplay between mechanical deformation and electrochemical performance remains underexplored. Previous studies reported that the mechanical pre-deformation (*e.g.*, stretching or compression) can alter the microstructure of SPEs, thereby affecting ion transport. A unified understanding of how mechanical pre-deformation synchronously improves both ionic conductivity and mechanical properties (*i.e.*, critical for structural integrity during battery operation) is still lacking. This study was to address this gap *via* systematically investigating the mechanical-electrochemical coupling effects on poly(ethylene oxide)-lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PEO-LiTFSI) SPEs under mechanical pre-deformation. This work was to establish a predictive model for SPE performance optimization and provide guidelines for designing high-performance ASSLBs.

**Methods** PEO-LiTFSI membranes were synthesized by dissolving PEO ( $M_w=600\ 000$ ) and LiTFSI (mass ratio 1.000:0.404) in acetonitrile, followed by casting and drying under controlled humidity ( $H_2O \leq 0.1\ \text{mg/L}$ ). The samples were subjected to tensile or compressive pre-strain (*i.e.*, 10%–20% compression, 50%–80% tension) at elevated temperatures (above melting point) by universal testing machines, followed by rapid cooling to room temperature. The ionic conductivity was determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a CHI660E workstation. The elastic modulus and yield strength were measured *via* quasi-static tensile tests. The free volume changes were analyzed by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). Then, a coupled electrochemical-mechanical model was proposed in COMSOL to simulate the stress distribution and lithium diffusion in ASSLBs. The model incorporated temperature- and strain-dependent material parameters derived from the related experimental data.

**Results and discussion** This study reveals that the mechanical pre-deformation, particularly compression, significantly enhances both the ionic conductivity and mechanical properties of PEO-LiTFSI solid polymer electrolytes (SPEs). The results demonstrate that in the presence of 20% pre-compression, the ionic conductivity is increased by 4.4 times at 20 °C, while the elastic modulus and yield strength can be enhanced by 1.60 times and 1.45 times, respectively. These enhancements are attributed to the microstructural changes induced by pre-deformation. The results by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) confirm an 18% increase in normalized free volume ( $v_f/v_{f0}$ ), which reduces  $\text{Li}^+$  migration barriers and facilitates ion transport. Polymer chain alignment under compression strengthens interchain interactions, countering a potential mechanical weakening from free volume expansion and improving stress distribution homogeneity. The simulations further validate these findings, showing that pre-compressed SPEs exhibit more uniform tensile stress near the electrolyte/electrode interface, thereby delaying the plastic deformation and extending the elastic working range. Despite a modest 7.7% increase in interfacial stress, the concurrent 17.5% increase in yield strength ensures a mechanical integrity during high-rate operation. In addition, a unified Arrhenius-based model incorporating temperature- and strain-dependent parameters accurately predicts the SPE behavior, with average relative errors of 8.4% for ionic conductivity and 3.6% for elastic modulus, confirming its utility for performance optimization. These results highlight the dual benefits of mechanical pre-compression, *i.e.*, enhancing ion transport while fortifying structural robustness, and provide actionable insights for designing high-performance, durable all-solid-state lithium batteries.

**Conclusions** This study demonstrated that the mechanical pre-compression (*i.e.*, 10%–20% strain) could be an effective strategy to simultaneously enhance the ionic conductivity, elastic modulus, and yield strength of PEO-LiTFSI solid polymer electrolytes (SPEs), addressing critical challenges in their engineering application. The improvements could be attributed to the synergistic effects of increased free volume, facilitating  $\text{Li}^+$  ion transport and polymer chain orientation, which strengthening interchain interactions and homogenizes stress distribution. A unified Arrhenius-based model could capture the temperature- and strain-dependent evolution of SPE properties, enabling the predictive optimization for diverse operating conditions. The simulations further revealed that the pre-compressed SPEs exhibited more uniform interfacial stress profiles and higher mechanical resilience, expanding a usable rate capability of all-solid-state lithium batteries while maintaining structural integrity. These findings could establish mechanical pre-deformation as a viable pathway to design high-performance SPEs and advance the development of durable, high-energy-density solid-state batteries.

**Keywords** solid polymer electrolyte; mechanical pre-deformation; mechano-electrochemical coupling; ionic conductivity; service performance