

电子束辐照对锂镧锆钽氧 ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$) 固体电解质结构的影响

王道喜 石海婷 刘胜凯 邵瑞琪 王硕 曾鸣 徐志伟
(天津工业大学 纺织科学与工程学院 天津 300387)

摘要 通过固相反应法制备出室温下高离子电导率Ta掺杂的锂镧锆钽氧($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$, LLZTO)固体电解质,详细研究了电子束辐照对LLZTO固体电解质结构和性能的影响。结果表明:电子束(250 kGy、500 kGy)辐照后并未产生其他杂相,且晶格间距随着剂量的增加逐渐变大,这有利于降低离子在晶格中的扩散能垒。第一性原理的计算发现,低剂量电子束辐照样样的 Li^+ 扩散能垒比未辐照样降低了0.07 eV,说明辐照产生的缺陷能促进 Li^+ 扩散。辐照前后的电解质交流阻抗测试进一步证实了低剂量的电子束辐照有利于提升电解质的离子电导率。利用电子束辐照探究其对LLZTO氧化物固体电解质结构和电导率的影响对固体电解质的研究具有重要意义。

关键词 电子束辐照, 固体电解质, 氧化物, 第一性原理, 离子传输

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0077

引用该文:

王道喜, 石海婷, 刘胜凯, 等. 电子束辐照对锂镧锆钽氧($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$)固体电解质结构的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, 42(1): 010206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0077.

WANG Daoxi, SHI Haiting, LIU Shengkai, *et al.* Effect of electron beam irradiation on the structure of Ta-doped lithium-lanthanum-zirconium-oxygen ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$) solid electrolytes[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(1): 010206. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0077.



Effect of electron beam irradiation on the structure of Ta-doped lithium-lanthanum-zirconium-oxygen ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$) solid electrolytes

WANG Daoxi SHI Haiting LIU Shengkai SHAO Ruiqi WANG Shuo ZENG Ming XU Zhiwei
(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT Ta-doped lithium-lanthanum-zirconium-oxygen ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$, LLZTO) solid electrolytes with a high ionic conductivity at room temperature were prepared by the solid-phase reaction method, and the effects of irradiated electron beams on their structure and properties were investigated in detail. The results showed that no other heterogeneous phases were produced after irradiation with different doses (250 kGy and 500 kGy) of electron beams, and the lattice spacing became larger with an increase in the dose, which is conducive to the reduction of the

基金资助: 国家自然科学基金(12105202)

第一作者: 王道喜,男,1998年1月出生,2021年于中原工学院获得学士学位,现于天津工业大学主要从事辐照氧化物固体电解质的研究等相关工作

通信作者: 徐志伟,教授, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-09-13; 修回 2023-10-24

Supported by National Natural Science Foundation of China (12105202)

First author: WANG Daoxi (male) was born in January 1998, and obtained his bachelor's degree from Zhongyuan Institute of Technology in 2021. Now he is mainly engaged in the research of irradiated oxide solid electrolyte at Tiangong University

Corresponding author: XU Zhiwei, professor, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

Received 13 September 2023; accepted 24 October 2023

diffusion energy barrier of ions in the lattice. First-principles calculations revealed that the Li^+ diffusion energy barrier of the low-dose electron-beam irradiated sample was reduced by 0.07 eV compared with that of the unirradiated sample, suggesting that the defects created by irradiation can promote Li^+ diffusion. An AC impedance test of the electrolytes before and after irradiation further confirmed that low-dose electron beam irradiation is beneficial for enhancing their ionic conductivity. Exploring the effect of electron beam irradiation on the structure and conductivity of LLZTO oxide solid state electrolytes holds significance in the study of solid state electrolytes.

KEYWORDS Electron beam irradiation, Solid electrolyte, Oxide, First principles, Ion transport

CLC TL13

固态电池是下一代电池的“圣杯”，因为它们具有提高安全性和能量密度的潜力^[1-3]。近年来，含锆的石榴石型锂离子超导体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 由于具有较高的离子电导率、良好的电化学稳定性和致密性而备受关注。受烧结温度的影响，LLZO 具有四方相和高温立方相两种相结构，其中四方相的离子电导率较低，而具有较高电导率的高温立方相在室温下又难以稳定存在。为了在室温下稳定高温立方相，通常利用掺杂的方法将 $\text{Al}^{[4]}$ 、 $\text{Ta}^{[5]}$ 等元素替代 Zr 位，进而提高总电导率。除此之外，LLZO 型固体电解质还易受电子束的影响，进而促进离子传输。

近年来，无论在理论还是实验方面，电子束辐照对电池材料的影响均有所涉及^[6-7]。先前已经有部分学者观察到扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 辐照后的固体电解质 LLZO 表面有锂金属生长的现象^[8-11]。对于锂在 LLZO 表面生长的机制存在几种解释。例如，Krauskopf 等^[8] 将其归因于 SEM 中电子束下的 LLZO 的分解；Xie 等^[9] 认为电子注入 LLZTO 后形成负电场，从而在表面析出锂金属；但 Liang 等^[10] 认为锂的生长是 LLZO 表面的杂质 Li_2CO_3 分解所致。最近，Peng 等^[11] 给出了一个比较合理的解释：锂的生长依赖于电子束剂量率，且与电子注入形成的内部电场有关（电子束发射下的正电荷效应激活了 LLZO 的脱锂），而不是由于 LLZO 的电子束辅助分解反应。上述研究已初步阐明，固体电解质经过电子束辐照后的形貌演化及其与锂枝晶的关系，但它们均侧重研究电子束辐照与锂金属生长的机理，对于辐照后固体电解质晶格内的结构演化及电化学性能却尚未涉及。

本研究利用电子束辐照探究辐照前后电解质结构和性能的变化情况。采用固相反应法制备出 Ta 掺杂的 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 固体电解质，

在室温下具有 9.63×10^{-4} S/cm 的高离子电导率。为了探究电子束辐照前后的影响，尝试利用不同剂量 (250 kGy、500 kGy) 的电子束辐照 LLZTO 固体电解质。XRD 和拉曼光谱发现辐照前后仍均为原始结构相，且 XRD 显示晶格间距逐渐增大，第一性原理证实低剂量的辐照能降低离子传输的扩散能垒。AC 交流阻抗谱进一步证实辐照可以提升 LLZTO 的离子电导率及降低活化能。拟通过对比辐照前后 LLZTO 的结构与性能变化以确定电子束对氧化物固体电解质 LLZTO 电导率的影响程度。

1 方法

1.1 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 固体电解质的合成

采用传统的固相反应法制得立方石榴石 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 固体电解质。根据 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 的化学计量比，在充满氩气的手套箱中称取 La_2O_3 (国药, 99.5%)、 ZrO_2 (阿拉丁, 99.99%)、 Ta_2O_5 (阿拉丁, 99.5%) 和过量的 6% (质量百分数) 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁, 98%)，以弥补煅烧高温下锂挥发造成的损失。以异丙醇 (阿拉丁, > 99.9%) 为溶剂，将适量起始原料和氧化锆球磨珠在尼龙罐中以 180 r/min 球磨混合 6 h。经过干燥分筛后将前驱体粉末进行预烧并球磨，然后对预烧粉末压片并埋于母粉中，在马弗炉中以 1300 °C 烧结。烧结好的 LLZTO 电解质片精抛后置于手套箱中保存。

1.2 电子束辐照参数

所用电子束的能量为 4 MeV，束流为 12 mA，辐照 5、10 圈（每圈吸收剂量 50 kGy，每圈用时 11 min），设定吸收剂量为 250 kGy、500 kGy，在烟台爱邦高能技术有限公司进行自然环境常温常压下辐照。

1.3 材料的表征方法

采用 X 射线粉末衍射仪 (型号为 D8 ADVANCE) 对辐照前后的 LLZTO 电解质粉末进行结构相测试, 使用 Cu 靶 (辐射波长 $K\alpha$ 为 0.154 178 nm) 在 $10^\circ\sim 80^\circ$ 范围内以 $5^\circ/\text{min}$ 速度扫描。采用拉曼光谱仪 (型号为 HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution) 对辐照前后的固体电解质粉末进行拉曼光谱测试, 测试波长为 785 nm, 测试扫描范围为 $50\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 。采用扫描电镜 (型号为 GeminiSEM 500) 观察辐照前后电解质晶粒形貌的变化。

1.4 电化学性能测试

在德国 Gamry 电化学工作站上测试电解质的交流阻抗。测试的频率为 $2\text{ MHz}\sim 1\text{ Hz}$, 外加交流电压为 10 mV。通过式 (1) 计算电解质的离子电导率。

$$\sigma = L / (R \times S) \quad (1)$$

式中: σ 为离子电导率, S/cm; L 为固态电解片厚度, cm; R 为总电阻, Ω ; S 为固体电解质片面积, cm^2 。

在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行交流阻抗测试, 进而算出不同温度下的离子电导率。以 $1\,000/T$ 为横坐标, $\ln(\sigma T)$ 为纵坐标绘图。根据 Arrhenius 方程计算样品的活化能 E_a , 见式 (2)。

$$\sigma(T) = A \exp(-E_a/KT) \quad (2)$$

式中: T 为绝对温度, K; A 为指前因子; K 为玻尔兹曼常数。

本文主要通过测试辐照前后的电解质的电子电导率判断抑制锂枝晶能力的变化。采用计时电流法测试样品的电子电导率。测试施加偏压为

0.5 V, 稳态时间为 1 800 s。

1.5 第一性原理计算

本文采用的计算方法是基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 通过商业软件 Mede A 中的 VASP 模块实现文中所有计算。采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数的广义梯度近似^[12], 在几何优化中使用了 NCPP-SG15-PEB 赝势, 平面波能量截止设置为 500 eV, 电子自洽迭代能量收敛阈值设置为 10^{-5} eV, 力的计算收敛准则为 $0.01\text{ eV}/\text{\AA}$, 优化了 LLZTO 的结构, 并得到 Li^+ 在其结构中的扩散能垒。

2 结果与分析

2.1 辐照 LLZTO 前后物相表征

将烧结和辐照后的电解质片取断面进行 XRD 测试 (图 1(a))。通过与立方相石榴石标准 PDF#80-0457 卡片对比可以看出, Ta 掺杂能够在室温下稳定立方相 LLZO 的结构。经过不同剂量的电子束辐照后, 仍与标准 PDF#80-0457 卡片对应, 且无杂质相生成, 属于立方相石榴石结构。仔细对比发现, 辐照后的峰强相比于原样随着剂量的增大逐渐增大, 且衍射峰更尖锐, 说明辐照后样品的结晶性得到提高。分析原因可能是随着吸收剂量的提升, 晶粒得到充分增长, 晶胞中 Li 空位浓度得到增大^[13], 有利于 LLZTO 结构相的稳定。此外, 还发现对应 17° 左右的衍射峰随着吸收剂量的增大明显向左偏移 (图 1(b)), 根据布拉格方程 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 分析, 电子束辐照使样品晶格中的离子发生位移, 造成晶格畸变, 晶格间距随之变大, 进而衍射角变小。

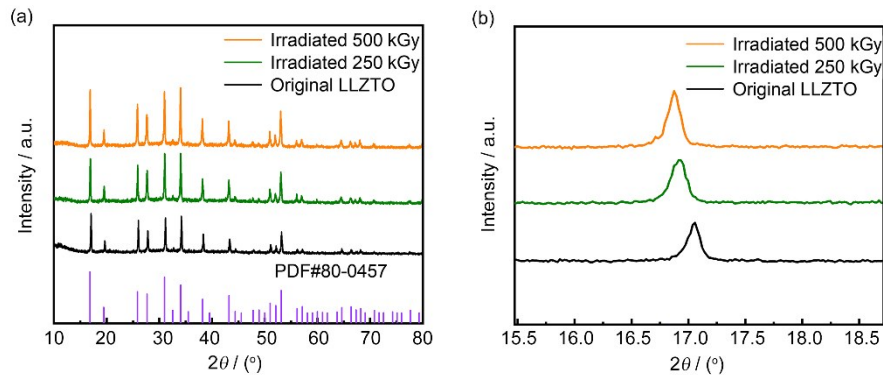


图 1 电子束辐照前后 XRD 图谱(a)和对应 17° 左右的峰图谱(b)(彩色见网络版)

Fig.1 XRD patterns before and after electron beam irradiation (a) and the peak patterns corresponding to about 17° (b) (color online)

在本实验中,随着吸收剂量的增大,样品的结晶度有所提高且晶粒间距逐渐增大,这将有利于从宏观上降低离子在晶格中的扩散能垒,从而改善离子的扩散动力学。

从图2(a)中可以明显看出,烧结样品形貌完好,由不规则的小颗粒紧密堆积在一起,晶界处较为清晰;图2(b)剂量为250 kGy时晶粒大小开始变得更加均匀,部分晶粒之间的间隙开始消失,排列更加紧密,这更有利于晶粒的接触;图2(c)中剂量500 kGy时大部分晶粒之间的间隙消失,同时还有一个最直观的变化:颗粒与颗粒之间排列越来越紧密,致密程度越来越高,这种紧密排列的晶粒将导致固体电解质片的电阻减小,进而增加离子传输。

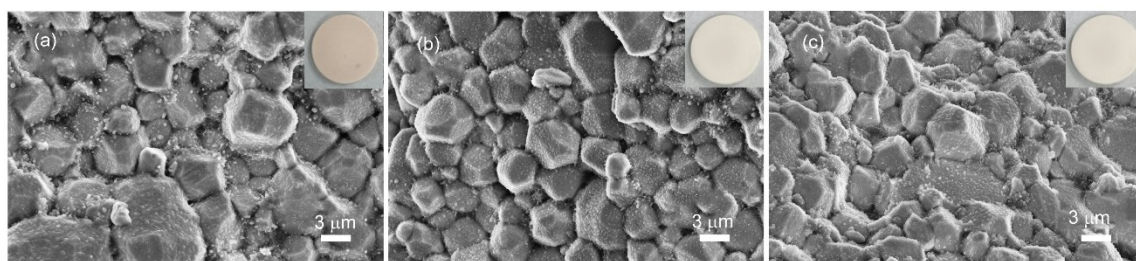


图2 (a)、(b)、(c)分别为原样LLZTO、辐照250 kGy和500 kGy的断面SEM图,插图为分别对应实物的数码图
Fig.2 (a), (b), and (c) are the cross-sectional SEM images of the original LLZTO, irradiated with 250 kGy and 500 kGy, respectively, the illustrations are digital maps of the respective objects

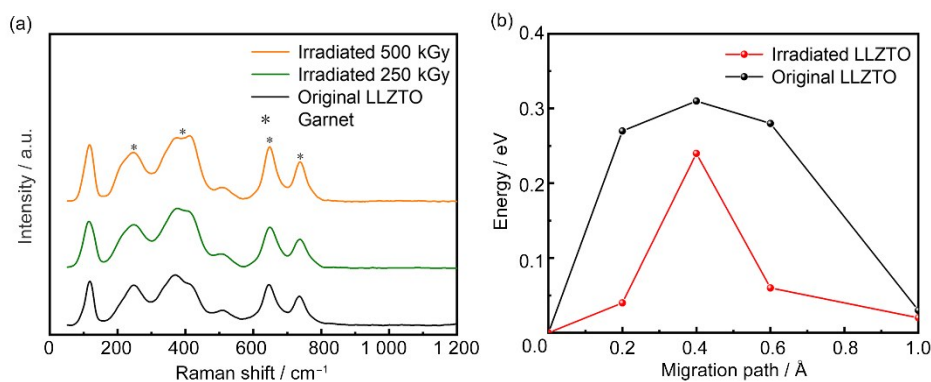


图3 (a)、(b)分别为辐照前后LLZTO电解质的拉曼光谱图和DFT计算下的Li⁺扩散能垒图(彩色见网络版)
Fig.3 (a) and (b) are the Raman spectra of LLZTO electrolyte before and after irradiation and the Li⁺ diffusion energy barrier under DFT calculation, respectively (color online)

2.2 辐照LLZTO前后电化学性能表征

锂金属析出现象从根本上反映了LLZTO作为固体电解质的离子迁移特性。因此,为了探讨合成LLZTO的电导率和辐照后对电导率的影响,进行了AC交流阻抗测试。图4(a)所示为吸收剂量250 kGy、500 kGy和未辐照LLZTO样品在室温下

从拉曼光谱表征(图3(a))可以看出,掺Ta的LLZTO样品在拉曼光谱峰位于 243 cm^{-1} 、 375 cm^{-1} 、 645 cm^{-1} 和 728 cm^{-1} 处均表现立方石榴石的特征峰^[14]。其中低波数($100\sim 150\text{ cm}^{-1}$)的振动带归因于 LiO_6 八面体单元La-O键的振动伸缩,中波段($150\sim 500\text{ cm}^{-1}$)的伸缩振动归属于 LiO_4 四面体单元的La-O键,而高波数区域($>500\text{ cm}^{-1}$)的振动模式归属于 ZrO_6 八面体单元的Zr-O键^[15]。一般情况下, CO_3^{2-} 对应的拉曼峰会出现在 1090 cm^{-1} 的位置,而本实验在此处并未出现,说明合成的LLZTO样品没有出现 Li_2CO_3 杂质。通过对辐照后样品进行拉曼测试发现均和石榴石立方相LLZO一致,且均没有出现杂质峰,与未辐照样品相比无明显变化。

的交流阻抗谱图。三者均由高频弧和低频斜线(韦伯阻抗)组成,分别代表着晶界阻抗和离子阻塞电极。由于仪器测试频率最高值为2 MHz,所以不能显示明显的高频圆弧,体相阻抗在图谱中显示不出,无法区分晶界和体相电阻,但这并不影响最终总阻抗的确定(Zview软件拟合后获得的高

频弧和斜线的拐点对应横坐标的值), 进而获得离子电导率。本实验未辐照 LLZTO 在室温下离子电导率为 $9.63 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 随着吸收剂量的增大, 材料的总电阻逐渐变小, 对应样品的离子电导率逐渐增大, 这与辐照后电解质内部晶粒与晶粒之间排列越来越紧密相符。由于辐照 500 kGy 的样品厚度较薄, 离子电导率相对 250 kGy 有减小趋势(表 1)。

为了测试辐照前后样品的活化能, 在不同温度下($40 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$)进行 AC 交流阻抗测试。根据阿伦尼乌斯方程, 以 $\ln(\sigma T)$ 为纵坐标, $1000/T$ 为横坐标作图, 如图 4(b) 所示。计算得到原样 LLZTO 的活化能 E_a 为 0.372 eV, 辐照 250 kGy 的活化能 E_a 为 0.357 2 eV, 辐照 500 kGy 的活化能 E_a 为 0.357 eV, 在较高吸收剂量下活化能和电导率变化均不显著, 这可能已经达到辐照促进电解质离子电导率的极限^[11]。此外, 通过 DFT 模拟辐照造成的缺陷检验其能否降低离子的扩散能垒(图 3(b)), 可见, Li^+ 在辐照造成的 LLZTO 缺陷结构中的扩散能垒为 0.24 eV, 与在原样 LLZTO 的扩散能垒相比降低了

0.07 eV, 可见辐照造成的缺陷对 Li^+ 的扩散具有促进作用。

为了检验辐照前后 LLZTO 电解质在低温下的离子电导率, 将样品置于 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中进行 AC 交流阻抗测试。图 4(c) 显示, 辐照前后电解质在 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的电阻与室温相比显著降低, 通过计算得到原样 LLZTO、辐照 250 kGy 和 500 kGy 的离子电导率在 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 时分别为 $2.88 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $2.45 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $2.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。三者与室温下离子电导率相比保持率分别为 29.9%、15.7% 和 20.2%, 可见辐照样品在低温下的离子传导相比于原样有所降低, 可能是低温环境限制了辐照在晶格内部产生的有利于离子传输的缺陷所发挥的作用, 进而导致低温环境下晶格间距的变小。测试辐照前后的电子电导率(EC), 以检验辐照后样品能否抑制锂枝晶在电解质内部的形成。如图 4(d) 所示, 原样 LLZTO 的 EC ($3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) 和文献报道相当^[16], 而吸收剂量为 250 kGy 的样品与原样相当, 剂量为 500 kGy 的样品有明显下降趋势, 说明辐照对锂枝晶在电解质内部的形成具有一定的抑制作用。

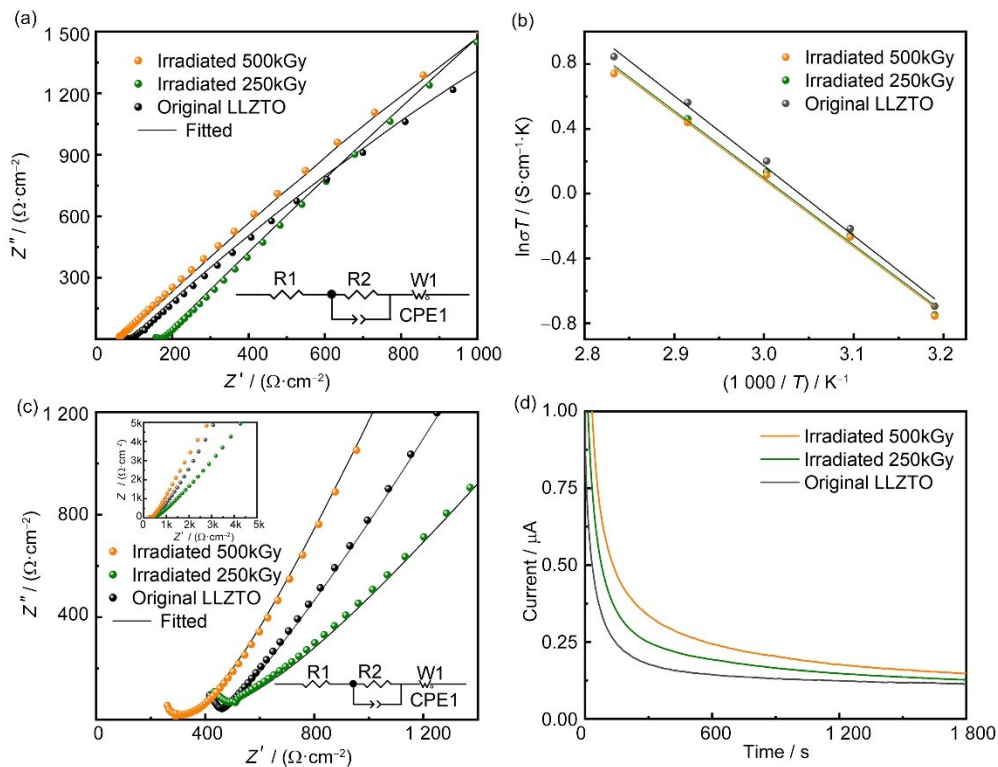


图 4 (a)、(c)分别为原样 LLZTO、辐照 250 kGy、辐照 500 kGy 在室温和 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境下的 EIS 阻抗谱图; (b)、(d)分别为原样 LLZTO、辐照 250 kGy、辐照 500 kGy 离子电导率的阿伦尼乌斯图和电子电导率(EC)图(彩色见网络版)
Fig.4 (a) and (c) are the EIS impedance spectra of the original LLZTO, irradiated 250 kGy, irradiated 500 kGy at room temperature and $5 \text{ }^\circ\text{C}$ respectively; (b) and (d) are the Arrhenius plot and electron conductivity (EC) plot of the ionic conductivity of the original LLZTO, irradiated 250 kGy and irradiated 500 kGy, respectively (color online)

表 1 样品的离子电导率等一些相关数据
Table 1 Some relevant data such as ionic conductivity of the sample

电解质	厚度	面积	阻抗(5 °C、25 °C)	离子电导率	离子电导率(25 °C)	电子电导率	活化能
Electrolytes	d/cm	S/cm^2	R/Ω	$\sigma/(S\cdot cm^{-1})$	$\sigma/(S\cdot cm^{-1})$	$EC/(S\cdot cm^{-1})$	E_a/eV
原样 LLZTO	0.186	1.40	461.30, 138.60	2.88×10^{-4}	9.63×10^{-4}	3.00×10^{-8}	0.372 0
辐照 250 kGy	0.165	1.32	510.90, 76.790	2.45×10^{-4}	1.56×10^{-3}	3.17×10^{-8}	0.357 2
辐照 500 kGy	0.104	1.32	304.20, 61.96	2.60×10^{-4}	1.29×10^{-3}	2.33×10^{-8}	0.357 0

3 结论

总之, 成功通过固相反应法制得 Ta 掺杂的在室温下具有高离子电导率 (9.63×10^{-4} S/cm) 的 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ 氧化物固体电解质。值得注意的是, 利用不同剂量的电子束辐照已被证明不会改变电解质的结构相。室温下辐照后离子电导率的提高 (低剂量 250 kGy 电子束辐照下可达到 1.56×10^{-3} S/cm) 和活化能的降低也充分说明电子束辐照可以优化 LLZTO 的离子电导率。DFT 的计算也进一步证实电子束辐照产生的缺陷可以降低 Li^+ 的扩散能垒。但低剂量辐照后低温下的离子电导率保持率只有 15.7%。此外, 一定剂量的电子束辐照可抑制锂枝晶在电解质内部的形成。这项工作直接证明了电子束辐照对优化氧化物固体电解质的一些性能指标具有重要指导意义。

作者贡献声明 王道喜负责 LLZTO 氧化物固体电解质制备、辐照实验及结构表征, 实验数据处理和分析, 论文的撰写和修改; 石海婷和刘胜凯协助指导电解质的电化学性能测试; 邵瑞琪和王硕对本文进行了校对和语言修改; 曾鸣和徐志伟负责本文的研究思路和实验方案。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- Kim K J, Balaish M, Wadaguchi M, *et al.* Solid-state Li-metal batteries: challenges and horizons of oxide and sulfide solid electrolytes and their interfaces[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(1): 2002689. DOI: 10.1002/aenm.202170002.
- Tuo K Y, Sun C W, Liu S Q. Recent progress in and perspectives on emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2023, **6**(1): 17. DOI: 10.1007/s41918-023-00179-5.
- Hu Y, Xie X, Li W, *et al.* Recent progress of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11**(4): 1253-1277.
- Hu Y L, Xie X X, Li W, *et al.* Recent progress of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11**(4): 1253-1277. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c05879.
- 黄丽. 掺杂锂镧锆氧电解质的制备及其空气稳定性研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2022.
- HUANG Li. Preparation of doped lithium-lanthanum-zirconium-oxygen electrolytes and their air stability studies[D]. Qingdao: Qingdao University, 2022.
- 张阳. 固态锂金属电池中石榴石型固态电解质/负极界面的改性研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2020.
- ZHANG Yang. Modification studies of garnet-type solid-state electrolyte/negative electrode interface in solid-state lithium metal batteries[D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Silicate, Chinese Academy of Sciences), 2020.
- Shi H T, Zhang X Y, Min C Y, *et al.* A photolithography tailored undulating configuration to confine nanostructures on microtubes via a "stress-induced" effect for boosting sodium ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10**(36): 13242-13253. DOI: 10.1039/D2TC02151J.
- Li N, Wang Y, Liu L S, *et al.* "Self-doping" defect engineering in $SnP_3@$ gamma-irradiated hard carbon anode for rechargeable sodium storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **592**: 279-290. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.02.060.
- Krauskopf T, Dippel R, Hartmann H, *et al.* Lithium-metal growth kinetics on LLZO garnet-type solid electrolytes [J]. *Joule*, 2019, **3**(8): 2030-2049. DOI: 10.1016/j.joule.2019.06.013.
- Xie X W, Xing J J, Hu D L, *et al.* Lithium expulsion from the solid-state electrolyte $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$ by controlled electron injection in a SEM[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(6): 5978-5983. DOI: 10.1021/

- acsami.7b17276.
- 10 Liang C, Zhang X, Xia S X, *et al.* Unravelling the room-temperature atomic structure and growth kinetics of lithium metal[J]. *Nature Communications*, 2020, **11**(1): 5367. DOI: 10.1038/s41467-020-19206-w.
- 11 Peng X X, Tu Q S, Zhang Y Q, *et al.* Unraveling Li growth kinetics in solid electrolytes due to electron beam charging[J]. *Science Advances*, 2023, **9**(17): eabq3285. DOI: 10.1126/sciadv.abq3285.
- 12 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758-1775. DOI: 10.1103/physrevb.59.1758.
- 13 沈力炜. 石榴石型固态电解质的合成及改性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2020.
- SHEN Liwei. Synthesis and modification of garnet-type solid electrolytes[D]. Suzhou: Soochow University, 2020.
- 14 David I N, Thompson T, Wolfenstine J, *et al.* Microstructure and Li-ion conductivity of hot-pressed cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(4): 1209-1214. DOI: 10.1111/jace.13455.
- 15 Tietz F, Wegener T, Gerhards M T, *et al.* Synthesis and Raman micro-spectroscopy investigation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2013, **230**: 77-82. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.10.021.
- 16 Han F D, Westover A S, Yue J E, *et al.* High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2019, **4**(3): 187-196. DOI: 10.1038/s41560-018-0312-z.