

固态电解质电池锂枝晶生长机械应力-热力学相场模拟研究*

耿晓彬 李顶根† 徐波

(华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

(2023 年 5 月 22 日收到; 2023 年 8 月 18 日收到修改稿)

固态电池中的锂枝晶生长问题是困扰其进行商业化应用的重要因素, 锂枝晶在锂金属阳极界面的生长不仅会导致电池能量效率降低, 甚至会产生燃烧、爆炸等安全问题. 为了探究抑制锂枝晶生长的因素和方法, 本文针对聚合物固态电解质电池中锂枝晶的生长问题, 利用相场理论进行模拟研究, 建立了耦合机械应力和热力场的锂枝晶生长相场模型, 讨论分析了环境温度、固态电解质杨氏模量以及外应力等关键物理因素对枝晶生长的影响以及作用原理. 结果显示在高温、高固体电解质杨氏模量和外应力条件下锂枝晶生长缓慢, 长枝晶数量少, 电沉积较为均匀. 此外, 对比了常见范围内的固态电解质杨氏模量和环境温度对锂枝晶生长的影响, 发现固态电解质杨氏模量改变对于最大锂枝晶长度的抑制效果相对于改变环境温度要高出 19%.

关键词: 固态电池, 锂枝晶, 相场模型, 机械应力

PACS: 02.60.Cb, 64.60.A-, 81.10.Aj, 81.30.Bx

DOI: 10.7498/aps.72.20230824

1 引言

随着社会发展和科技进步, 传统的锂离子电池已经无法满足人们对于电池高能量密度的要求, 所以锂金属阳极因其高理论能量容量和低氧化还原电位, 成为了下一代电池理想的阳极材料. 但是锂金属阳极电池的工业化生产还面临诸多困难, 其主要原因之一是阳极界面处锂枝晶的生长很难得到有效的控制, 它的存在会使相界面稳定性变差, 从而降低电池的循环寿命、库仑效率等, 甚至会刺穿电池隔膜导致电池短路引发热失控等安全问题. 因此如何抑制锂枝晶的生长便成为了电池安全研究领域中的重要课题, 其中采用固态电解质来代替液态电解质便是有可能解决这一问题的潜在措施, 因为固态电解质拥有良好的热稳定性和机械稳定性. 此外, 固态电解质还具有较宽的电化学反应窗口并

兼容锂金属负极, 可有效提高电池能量密度.

对于锂枝晶的研究主要分为实验观察法以及多物理场建模研究, 在实验研究方面主要是依靠原位和非原位显微镜^[1]、扫描电子显微镜^[2,3]、低温冷冻显微镜^[4]等仪器来观察研究锂枝晶的微观结构以及电沉积溶解过程. 其次是建立多物理场模型进行研究, Monroe 和 Newman^[5]提出了一个 Li-聚合物体系的电化学校晶生长模型, 并将枝晶尖端曲率的影响耦合到了生长模型中. 然后, Akolkar^[6]在此基础上考虑了电解质中浓度相关扩散系数的影响. 但是这些模型将反应界面设置为边界, 位置是相对固定的, 很难有效地追踪界面在移动过程中因电化学因素所发生的变化.

相场理论是一种介观尺度的模拟方法, 它依靠相场参数的变化来表示物质从一相到另一相的转变, 因此可以依靠这个相场参数来追踪界面的演化. 迄今为止, 已经建立了多个相场模型来模拟电

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0104104) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lidinggen@hust.edu.cn

沉积过程中枝晶生长的动态演化, 来自卡内基梅隆大学的 Hong 和 Viswanathan^[7] 开发了一种基于巨势的非线性相场模型, 表明过电位和界面驱动力成正比. Chen 等^[8] 通过模拟提出了一种关于电压和界面形态的枝晶生长相图, 表明较大的外加电压或者界面处扁平的突起有助于树枝状侧枝的形成. 机械应力对于锂枝晶的生长具有重要的影响, Ely 等^[9] 发现通过加大外应力有助于增加形成锂枝晶的电流密度. 来自伊利诺伊大学芝加哥分校的 Yurkiv 等^[10] 将 Li 固相加入了弹性形变能, 建立了一个可以检测应力场的相场模型, 表明固态电解质层对于锂枝晶的生长形态有重要的影响, 并且此模型发现在枝晶的根部有大量的应力积累. Yan 等^[11] 将相场模型与传热模型耦合, 发现环境温度和温度梯度会影响归一化枝晶的长度和侧枝的生长, 内热分布的不均匀会影响 Li^+ 局部浓度梯度从而导致锂枝晶由树状变为球状等. 丹麦技术大学的 Jeon 等^[12] 提出了一种热效应的非线性相场模型, 验证了界面处锂离子浓度剖面、环境温度和过电位与枝晶形成之间的相关性.

目前关于锂枝晶的模拟研究主要基于单一物理场^[13], 不能全面地研究不同影响因素之间的相互作用. 并且对于固态电池锂枝晶生长的建模中机械应力对枝晶生长方面的研究较少, 因此有必要建立一个同时耦合机械应力以及热力场的枝晶生长模型来探究锂枝晶的动态生长过程.

利用多物理场耦合计算软件 (multiphysics object-oriented simulation environment, MOOSE) 构建对固体电解质锂枝晶生长界面进行追踪的相场模型, 研究机械应力和热力场对锂枝晶生长的共同作用, 并分析环境温度和固态电解质杨氏模量对锂枝晶生长的影响.

2 模拟方法

利用相场模型模拟锂枝晶的生长, 其中包含两相, 分别为锂金属阳极相与聚合物 (PEO+LiTFSI) 固态电解质相.

2.1 耦合机械应力相场模型

在相场模型中, 相场变量 ξ 作为一个非守恒参数来追踪锂枝晶生长界面的变化, 其范围为 0—1, 当 ξ 为 1 时代表纯电极相, ξ 为 0 时代表电解质相.

系统的吉布斯自由能可以表示为

$$F(\xi, c_i, \varphi, u) = \int_V \left[f_{\text{ch}}(\xi, c_i) + \frac{1}{2} \kappa_{\xi} (\nabla \xi)^2 + f_{\text{elec}}(\xi, c_i, \varphi) + f_{\text{mech}} + f_{\text{ns}}(c_i) \right] dV. \quad (1)$$

自由能函数中主要包括 4 个变量: ξ 为描述锂枝晶生长的界面的相场变量; c_i 为化学物质的摩尔分数; φ 是电势; u 是位移. 由这 4 个变量组成了描述不同影响因素的密度泛函, $f_{\text{ch}}(\xi, c_i)$ 为局部化学自由能密度, $\frac{1}{2} \kappa_{\xi} (\nabla \xi)^2 + f_{\text{elec}}(\xi, c_i, \varphi) + f_{\text{ns}}(c_i)$ 表示界面能密度, 其中包括梯度能量密度、电学能量密度以及用于界面附近增加扰动性的噪声项. f_{mech} 则是用来描述系统电沉积发生固相变形所产生的弹性能密度, 因为模型在 Y 轴方向可以延伸, 所以下文所涉及的机械应力均为 X 轴方向应力分布.

根据文献^[14] 的推导, 参数 ξ 关于时间的演化可以表示为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} = & -L_{\sigma} [g'(\xi) - \kappa \nabla^2 \xi] \\ & - L_{\eta} h'(\xi) \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta_{\alpha}}{RT} \right] - \frac{c_{\text{Li}^+}}{c_0} \right. \\ & \times \exp \left(\frac{-\alpha n F \eta_{\alpha}}{RT} \right) \exp \left[\frac{\alpha(1-p)\Omega_M \sigma_{11}}{RT} \right] \left. \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

其中, L_{σ} 和 L_{η} 分别为界面迁移率和电化学反应动力学系数; $g'(\xi)$ 为双陷势函数, 由 $W(\xi)^2(1-\xi)^2$ 表示; W 与转换势垒有关; F 为法拉第常数、 κ 为梯度系数、 α 为电荷转移系数、 n 为电荷转移数、 R 为气体常数、 t 为演化时间, T 为温度, Ω_M 是锂金属摩尔体积的倒数.

弹性能密度 f_{mech} 贡献了电沉积发生固相变形所产生的能量泛函:

$$f_{\text{mech}} = \frac{1}{2} C_{ijkl} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0) (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^0), \quad (3)$$

其中, 弹性常数 C_{ijkl} 为

$$\begin{aligned} C_{ijkl} = & \frac{E}{2(1-\nu)} (\delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{ik}\delta_{jl}) \\ & + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \delta_{il}\delta_{jk}. \end{aligned}$$

这里, E 是杨氏模量, ν 是泊松比; $\delta_{il}\delta_{jk}$ 是克罗内克函数, ε_{ij} 是弹性应变张量, $\varepsilon_{ij}^0 = (1-p)\xi\delta_{ij}$ 为特征应变张量, 其与电化学沉积引起的相关应变有关; p 为聚合物骨架的孔隙率.

为了模拟由缺陷引起的界面非均匀沉积的水平,同时考虑避免模拟中的浓度漂移,保证质量守恒,梯度能量系数的各向异性定义为

$$\kappa = \kappa_0[1 + \lambda], \quad (4)$$

$$\lambda = \delta \cos(\omega\theta). \quad (5)$$

这里, λ 为界面各向异性,其中能量各向异性系数 δ (金属锂的 δ 为 0.05 左右) 和各向异性模态 ω 被用来描述与锂的晶体结构相关的界面能的各向异性. θ 是表面法向量与晶体生长方向之间的夹角,以模拟系统中的因金属阳极缺陷、电极和电解质不完全接触等原因造成的局部不均匀性.

在具体模拟中,局部锂离子摩尔分数表示为

$$c_{\text{Li}^+} = c^l [1 - h(\xi)] \\ = \frac{\exp[(\mu - c^l)/(RT)]}{1 + \exp[(\mu - c^l)/(RT)]} [1 - h(\xi)], \quad (6)$$

其中, c^l 为锂在电解质相中的摩尔分数; μ 为锂的化学势, $\varepsilon_l = \mu^{0l} - \mu^{0N}$ 为电解质相中锂与中性组分的化学势之差.

化学势可以通过求解如下修正的扩散方程得到:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{1}{x} \left[\nabla \cdot \frac{D c_{\text{Li}^+}}{RT} (\nabla \mu + nF \nabla \varphi) - \frac{\partial h(\xi)}{\partial t} \left(c_m^s - c^l \right) \right], \quad (7)$$

其中, c_m^s 和 c_m^l 分别为电极相和电解质相的密度; c^s 是电极相中锂的摩尔分数.

通过求解传导方程,可以得到过电位 φ 的空间分布:

$$\nabla \sigma \nabla \varphi = nF c_m^s \frac{\partial \xi}{\partial t}, \quad (8)$$

其中,有效电导率 σ 与电极相 σ^s 、电解质相 σ^l 的电导率有关.

2.2 耦合热力学相场模型

对于电池温度的变化,本文主要考虑外部传热和内部产热两个方面,其温度控制方程为^[15]

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \kappa \nabla T + Q, \quad (9)$$

其中 C_p , ρ , κ 分别是比热容、密度和有效导热率. Q 为发热率,在本模型中 Q 主要包括欧姆热 Q_{oh} 和极化热 Q_{op} . 欧姆热和极化热可分别表示为

$$Q_{\text{oh}} = \sigma (\nabla \varphi)^2, \quad (10)$$

$$Q_{\text{op}} = a_s \frac{\partial q}{\partial t} \varphi, \quad (11)$$

其中, a_s 是将理论电流密度转换成实验电流密度的经验因子.

温度通过控制 Li^+ 在电解质中的扩散速率来影响锂枝晶在电极上的生长情况. 则扩散系数 D 可以由阿伦尼乌斯经验方程表示为^[15]

$$D = D_0 \exp \left[\frac{-E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right) \right], \quad (12)$$

其中, D_0 是 300 K 时电解质的标准扩散系数; E_d 是 Li^+ 的扩散势垒. 通过扩散系数 D 将温度与锂枝晶生长联系起来,实现了温度场与相场模型的耦合.

2.3 模型实现

利用开源平台 MOOSE 框架建立非线性相场模型来研究锂枝晶的生长. 使用 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 的二维正方形网格,左侧电极相为锂金属,右侧固态电解质相为嵌入 Al_2O_3 纳米填料的聚合物固态电解质 (PEO+LiTFSI),其顺序参数 ξ 分别设置为 1 和 0. 在左右两边设置对流和辐射热边界条件. 在 Y 轴方向将上文提到的变量 ξ , μ 和 φ 应用无通量边界条件. 将 -0.25 V 过电位设置于电极侧,电解质侧的过电位设置为 0 V 使得电解质和电极界面处会产生稳定的激活过电位. 求解类型设置为 PJFKN,模拟时间步长为 0.02 s ,最大模拟时间设置为 50 s ,并将输入参数进行标准化处理. 表 1 列出了模拟过程中用到的部分关键参数^[7,8,10,11,15-21].

3 固态电池中锂枝晶生长的影响因素

3.1 热力场

通过 (12) 式将环境温度与 Li^+ 的扩散速率联系起来,在相场模型中耦合热力场,模拟了在不同环境温度下锂枝晶在固态电池中的生长情况,如图 1 所示.

由图 1 可得,低温环境下,锂枝晶生长速度较快,长枝晶数量多,电沉积均匀性较差,易出现短路等问题;随着环境温度的升高,锂枝晶生长逐渐放缓,长枝晶数量和最大长度均受到明显的抑制,电沉积界面相对均匀. 通过对比图 2 中标准化处理后的模拟数据与实验数据^[22],可以发现实验环境

温度较低时枝晶生长曲线斜率较高, 锂枝晶生长较快与模拟结果一致. 同时, 在环境温度 20 °C 的条件下, 实验和模拟数据锂枝晶生长曲线斜率存在较高的一致性. 这说明本模型能够较好地模拟实验中枝晶生长的相对速率以及环境温度对最大枝晶生长长度的影响, 并具有较高的准确性.

表 1 相场模拟参数

参数名称	值	文献
界面迁移率 $L_\sigma / (10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	2.5	[7]
动力学系数 L_η / s^{-1}	0.1	[15]
梯度能量系数 $\kappa_0 / (10^{-5} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1})$	1.5	[16]
锂离子标准扩散系数 $D_0 / (10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.5	[17]
电极的电导率 $\sigma_s / (10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1})$	1.0	[8]
电解质的电导率 $\sigma_l / (10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1})$	3.5	[18]
电荷转移数 α	0.5	[8]
对流换热系数 $h / (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	10	[11]
热辐射系数 ε_R	0.49	[11]
电极比热容 $C_{ps} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	3.55	[19]
电解质比热容 $C_{pl} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.76	[18]
电极导热系数 $\kappa^s / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	84.8	[20]
电解质导热系数 $\kappa^l / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.45	[18]
电极杨氏模量 E^s / GPa	4.9	[21]
聚合物电解质杨氏模量 E^l / GPa	0.07	[18]
纳米填料杨氏模量 E^f / GPa	300	[17]
泊松比 ν	0.36	[10]

由图 3 可知, 当环境温度为 280 K 时, 长枝晶因为扩散路径短导致 Li^+ 浓度相较短枝晶附近较高, 生长更迅速的同时掠夺消耗了短枝晶附近的 Li^+ , 使得短枝晶附近 Li^+ 浓度降低, 阻碍了短枝晶的生长, 形成较为明显的“尖端效应”. 但当环境温度升高至 350 K 时, Li^+ 的扩散速率提高, 由于温度对于电化学反应速率和电沉积量的影响较小, 使得扩

散运输的 Li^+ 和反应所需的 Li^+ 摩尔量相当, 不会在枝晶界面处形成明显的浓度差, 因此枝晶的横向生长更为明显, 电沉积更加均匀.

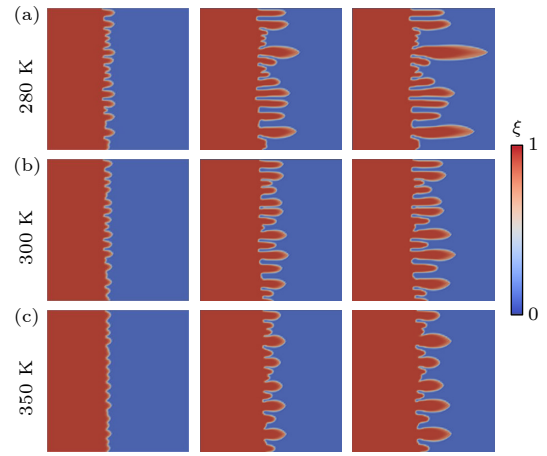


图 1 不同环境温度下锂枝晶生长模型

Fig. 1. Lithium dendrite growth models at different environmental temperatures.

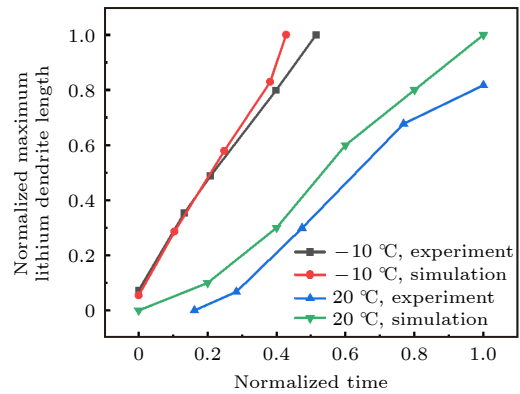


图 2 不同环境温度下最大锂枝晶长度实验模拟对比

Fig. 2. Experimental simulation comparison of maximum lithium dendrite length under different environmental temperatures.

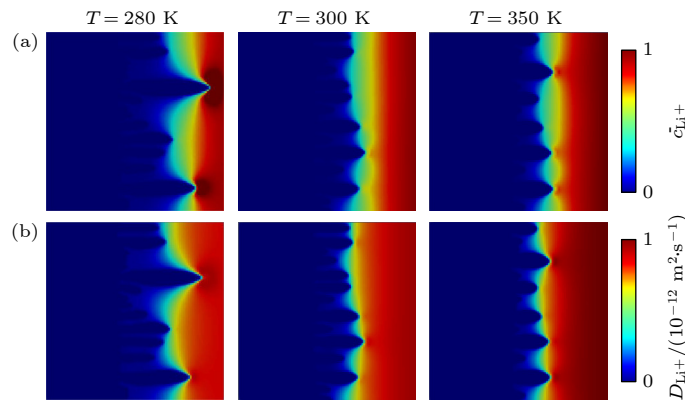


图 3 不同环境温度同一时刻锂枝晶生长 (a) Li^+ 浓度分布; (b) 扩散系数分布

Fig. 3. Lithium dendrite growth at different ambient temperatures at the same time: (a) Li^+ concentration distribution; (b) diffusion coefficient distribution.

3.2 机械应力场和热力场对锂枝晶生长的共同影响

为了更贴合固态电池中锂枝晶生长的实际情况,耦合多个不同物理场来探究锂枝晶生长的影响因素是必要的.将机械应力场和热力场同时耦合进相场模型,构建了机械-热耦合电沉积相场模型来探究其对锂枝晶生长的共同作用.

3.2.1 环境温度

图4为机械-热耦合电沉积相场模型,固体电解质杨氏模量为0.67 GPa时不同环境温度下锂枝晶生长情况,对比图1发现,当温度场耦合了机械应力场之后枝晶生长的整体趋势变化不大.由图5可知,随着环境温度的升高,锂枝晶在30 s时的最大长度、平均长度与方差均下降明显,说明此时整体枝晶长度的离散程度降低,电沉积更加均匀.模型耦合机械应力后短枝晶的生长受到了更加明显的抑制,这主要是在锂枝晶生长的过程中会引起SEI残余应力效应,随着电沉积的持续发展,此压应力会逐渐在成核点附近聚集成为锂枝晶生长的驱动力之一,研究表明此压应力会导致界面能上升,促进枝晶由“苔藓状”向“针状”转变^[16],因此锂枝晶更容易在曲率高的部分垂直生长,从而形成了

部分迅速生长的长枝晶,并且抑制了短枝晶的生长.

在环境温度为280和300 K的电沉积相场模型中出现了如图6所示的“空谷”内电沉积速率相对较慢,随着相邻锂枝晶持续的纵向和横向生长,枝晶逐渐变宽最终在某一部分相交形成了“空洞”.此“空洞”彻底闭合了 Li^+ 的传输通道,导致“空洞”内空间无法被电沉积填满,这种“空洞”的出现增加了电极的孔隙度导致其体积出现膨胀,不利于电极的机械稳定性.

由图7可知,锂枝晶生长界面上最大拉应力与最大压应力随着枝晶的生长而不断增加,在枝晶生长的初期最大拉应力曲线斜率较大,拉应力增加较快,25 s之后最大拉应力增长逐渐趋于平缓,因为最大拉应力主要出现在枝晶和枝晶之间的“山谷”处.在锂枝晶生长的初期,枝晶生长界面相对比较平整,枝晶在晶核处的生长形成“尖端”,此“尖端”距离初始生长界面较近,会对枝晶四周“山谷”处产生一部分的牵拉作用.当枝晶生长进入中后期时,其主要生长部位集中在枝晶“尖端”与侧枝,对底部“山谷”处拉应力的影响较小,所以最大拉应力在一段时间后逐渐趋于稳定.最大压应力主要出现在枝晶“尖端”,其与生长过程中来自于固态电解质的压应力有关,所以最大压应力增加的速率则相对恒定.

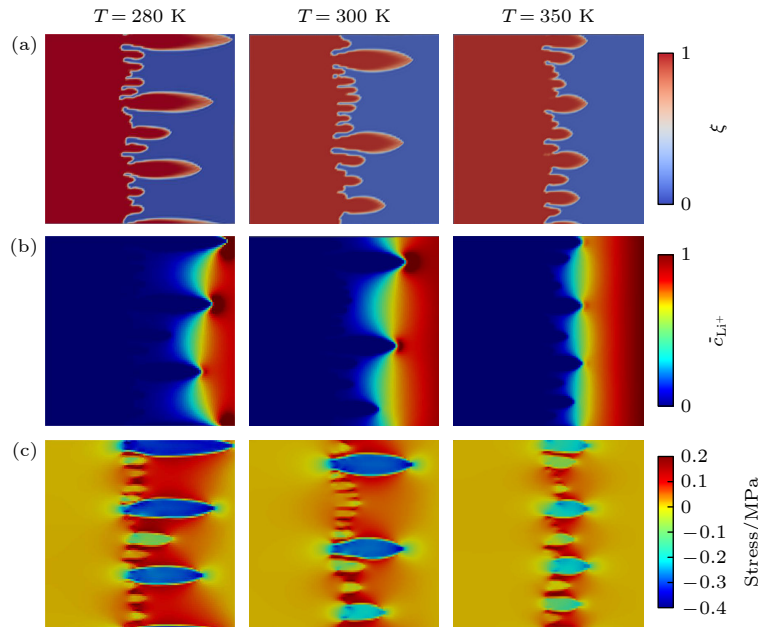


图4 不同环境温度同一时刻机械-热耦合模型锂枝晶生长模型 (a) 锂枝晶生长形貌; (b) 锂离子浓度分布; (c) 锂枝晶X轴方向机械应力分布

Fig. 4. Lithium dendrite growth model with different environmental temperatures and same time mechanical thermal coupling model: (a) Growth morphology of lithium dendrite; (b) lithium ion concentration distribution; (c) mechanical stress distribution in the X-axis direction of lithium dendrite.

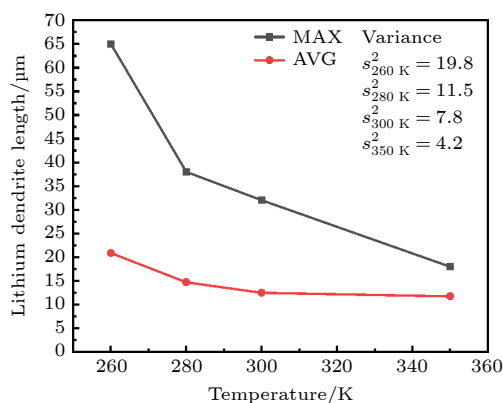


图 5 不同环境温度锂枝晶生长长度统计

Fig. 5. Statistics of lithium dendrite growth length at different environmental temperatures.

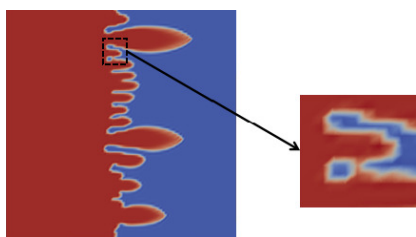


图 6 300 K 条件下, 机械-热耦合枝晶生长模型中的“空洞”

Fig. 6. “Void” in the mechanical thermal coupling dendrite growth model at 300 K.

由图 7(a) 可知, 同一时刻环境温度越高, 锂枝晶生长受到的最大拉应力越低, 趋于平缓的时间也越长. 并且温度越高其在枝晶“尖端”和“山谷”出现的最大应力差越小, 这主要是因为随着温度的升高, 锂枝晶生长较为缓慢, 所以枝晶生长界面“山谷”处所受到来自枝晶根部生长产生的拉应力较低, 此时锂枝晶的生长形貌较粗, 并且枝晶“尖端”曲率较小, 所以来自于固态电解质的压应力也相对较低.

因为枝晶“尖端”压应力和“山谷”拉应力之间的最大应力差越小越不利于电沉积界面的稳定, 但是由图 4 可知, 随着环境温度的增加, Li^+ 的沉积更加均匀, 说明此时环境温度对锂枝晶生长过程所产生影响相对机械应力的变化占据了主导地位.

3.2.2 固体电解质杨氏模量

机械应力是锂枝晶在固态电池生长中不可或缺的条件, 采用聚合固态电解质 (PEO-LiTFSI) 并嵌入 Al_2O_3 纳米填料来改变固态电解质的杨氏模量, 研究了环境温度为 300 K, 聚合物固态电解质不同杨氏模量时锂枝晶的生长和机械应力情况, 如图 8 所示.

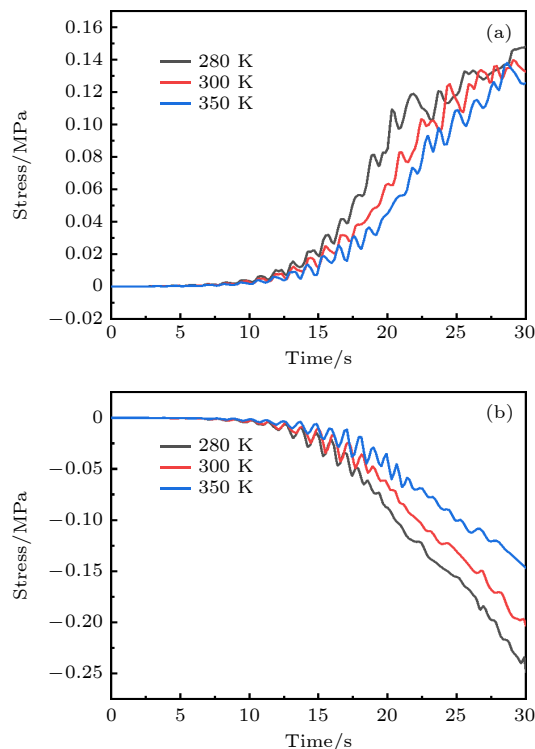


图 7 不同环境温度下锂枝晶生长界面上应力随时间变化 (a) 最大拉应力; (b) 最大压应力

Fig. 7. Stress at the lithium dendrite growth interface changes with time at the different ambient temperatures: (a) Maximum tensile stress; (b) maximum compressive stress.

由图 8(b) 可知, 锂枝晶根部和尖端的应力都稍高于其他部位, 当固态电解质杨氏模量较低时长枝晶生长较快, 出现“尖端效应”. 当固态电解质杨氏模量 $E = 6.70 \text{ GPa}$ 时, 明显枝晶生长更为缓慢, 其主要原因如下.

1) 固态电解质的杨氏模量较大, 在一定程度上抵消了界面上锂枝晶生长的剩余驱动力, 从而抑制了枝晶的生长.

2) 由图 8(b) 所示, 锂枝晶的内应力具有各向异性, 在枝晶生长界面的“尖端”存在压应力, “山谷”存在拉应力, 并且固态电解质杨氏模量越高, 交替出现的拉压应力越大, 易导致枝晶发生塑性形变, 从而降低尖端部分的电流密度, 促进了电沉积的均匀性.

3) 如图 9 所示, 在电沉积初期 ($t = 1 \text{ s}$) 并未有锂枝晶生长时, 在界面处已经有拉压应力交替出现. 这是因为在枝晶生长初期, 电沉积界面上有枝晶生长的趋势, 此预应力的存在抑制了锂枝晶的萌芽和生长, 并且这种抑制作用随着固态电解质杨氏模量的增加而更加明显.

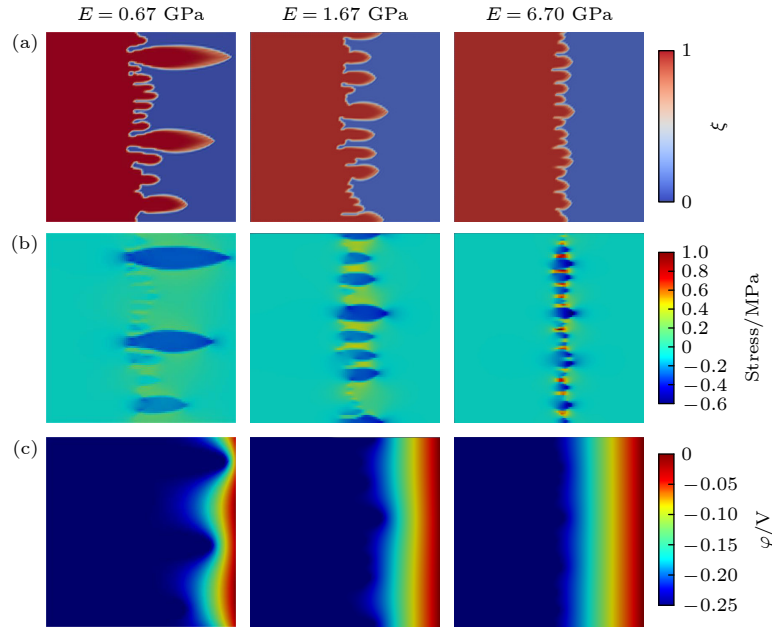


图 8 不同杨氏模量聚合物固态电解质中锂枝晶模型 (a) 锂枝晶生长形貌; (b) 锂枝晶 X 方向机械应力分布; (c) 锂枝晶所在电场电压分布

Fig. 8. Lithium dendrite model in solid polymer electrolytes with different Young's modulus: (a) Morphology of lithium dendrite growth; (b) mechanical stress distribution in X direction of lithium dendrite; (c) electric field and voltage distribution of lithium dendrite.

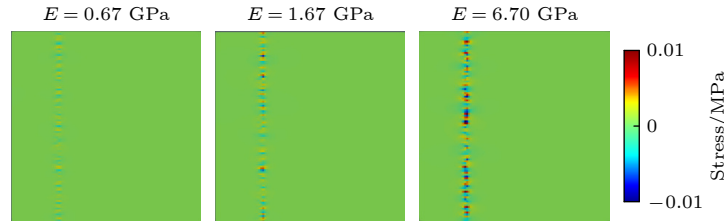


图 9 电沉积初期 $t = 1$ s 时刻, 不同杨氏模量固态电解质中机械应力分布

Fig. 9. Mechanical stress distribution in solid electrolytes with different Young's modulus at $t = 1$ s during the initial stage of electrodeposition.

4) 如图 8(c) 所示, 长枝晶尖端电场变化率较大, 导致附近产生较强的离子迁移, Li^+ 浓度梯度变大, 枝晶生长驱动力较大, 因此促进了长枝晶尖端的持续生长.

由图 10 可知, 随着时间的发展, 锂枝晶生长界面最大应力差逐渐增加, 当固态电解质的杨氏模量在 3 GPa 以下时, 同一时刻固态电解质杨氏模量越大, 最大应力差越大, 并且曲线斜率相对较小, 最大应力差的增加较为平缓; 当固态电解质杨氏模量大于 4 GPa 时, 在枝晶生长初期, 最大应力差较低, 甚至低于杨氏模量为 3 GPa 以下的应力差曲线, 但曲线的斜率相对较高, 最大应力差随时间增加较快, 当时间为 35 s 时, 总体呈现出固态电解质杨氏模量越大最大应力差越大的特点, 但差距较小.

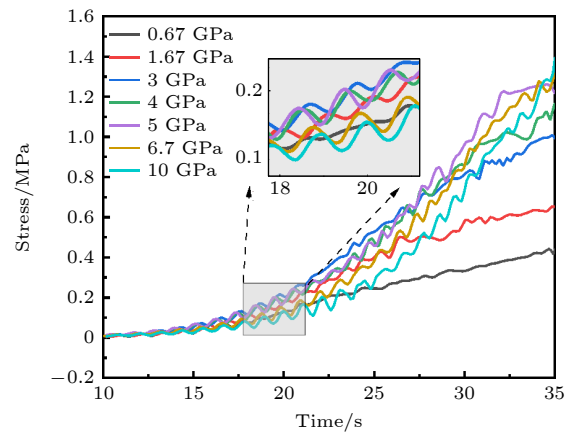


图 10 不同杨氏模量聚合物固态电解质电池锂枝晶生长界面最大应力差

Fig. 10. Maximum stress difference at the interface of lithium dendrite growth in polymer solid electrolyte batteries with different Young's modulus.

图 10 说明固态电解质杨氏模量在 3 GPa 和 4 GPa 之间存在拐点, 使得最大应力差曲线产生了如上文描述的变化. 这主要是因为, 在固态电解质杨氏模量较低时, 枝晶生长阻力较小, 略微调整杨氏模量对枝晶的生长变化影响较大, 使其受到的拉压力变化明显. 当固态电解质杨氏模量较高时, 因为其对枝晶较高的抑制作用使得枝晶生长界面在初期相对均匀, 所以此时最大应力差相对较小, 并且不同杨氏模量条件下最大应力差差别较小, 但随着时间的发展, 枝晶进入生长阶段之后, 较高的杨氏模量的固态电解质会导致枝晶承受较高的压应力, 从而使得最大应力差增加的斜率较大, 最终呈现出杨氏模量越大最大应力差越大的特点. 但是固态电解质较高的杨氏模量对于枝晶均具有较强的抑制效果, 此时杨氏模量小幅度改变对于枝晶影响不大, 所以最大应力差曲线差距较小, 呈现出交错上升的局面.

不同温度和固态电解质杨氏模量条件下最大枝晶长度统计如图 11 所示, 可以看出当固态电解质杨氏模量较低时, 锂枝晶最大长度较高并且不同温度下差距较大, 在固态电解质杨氏模量为 10 GPa 时, 四种温度下锂枝晶最大长度差别很小. 杨氏模量较低时, 温度对锂枝晶的生长起主导作用, 从而导致枝晶长度发生较明显的变化. 在杨氏模量较高的条件下 (如 6.7 和 10 GPa), 固态电解质杨氏模量的大小取代温度成为影响枝晶生长的长度主要因素.

图 11 所模拟的温度条件及固态电解质杨氏模量条件, 可视为大多数工况中可能遇到的条件. 在

保证固态电解质杨氏模量恒定的情况下, 环境温度从 350 K 降至 260 K, 对锂枝晶长度的影响最大为 47 μm . 而在保持温度不变的情况下, 固态电解质杨氏模量从 0.67 GPa 增加至 10 GPa, 对锂枝晶长度的影响最大为 56 μm . 因此, 在图 11 所涉及的环境温度和固态电解质杨氏模量范围内, 固态电解质杨氏模量的变化相对于环境温度对最大锂枝晶长度的影响更为显著.

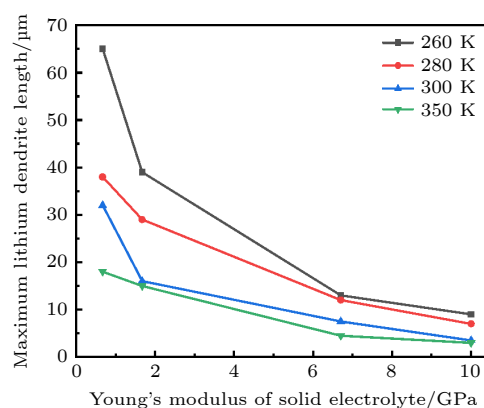


图 11 同一时刻不同温度不同固态电解质杨氏模量条件下最大锂枝晶长度

Fig. 11. Maximum lithium dendrite length under the condition of different Young's modulus of solid electrolytes at the same time and different temperatures.

3.2.3 外应力

为了探究外界压力对于固态电池中锂枝晶生长的影响, 将模型的右侧边界设置为压力边界, 并分别设置了 1, 10 和 20 MPa 的外应力来研究其对于固态电池中锂枝晶生长的影响, 模拟结果如图 12 所示.

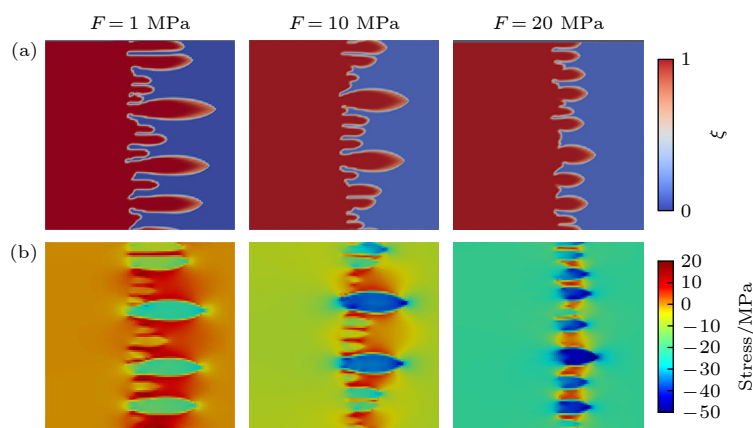


图 12 同一时刻不同外应力锂枝晶模型 (a) 锂枝晶生长形貌; (b) 锂枝晶模型机械应力分布

Fig. 12. Lithium dendrite models with different external stresses at the same time: (a) Morphology of lithium dendrite growth; (b) mechanical stress distribution of lithium dendrite models.

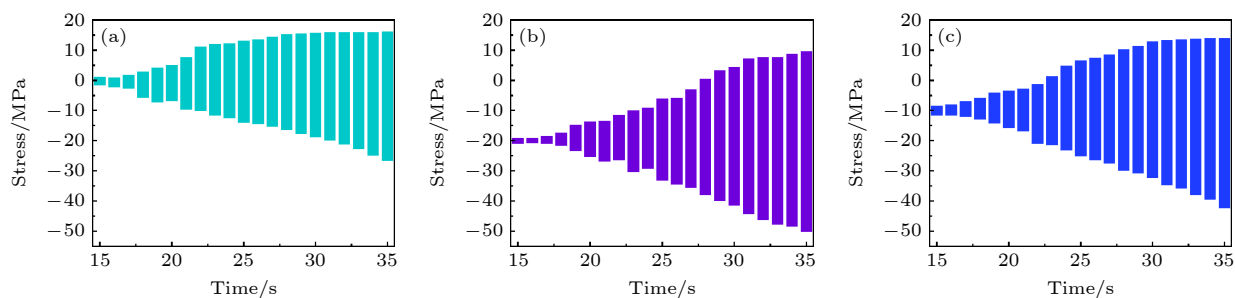


图 13 不同时刻锂枝晶生长界面机械应力范围分布图 (a) 1 MPa; (b) 10 MPa; (c) 20 MPa

Fig. 13. Distribution of mechanical stress range at the interface of lithium dendrite growth at different times: (a) 1 MPa; (b) 10 MPa; (c) 20 MPa.

由图 12 可知, 当右侧外应力较小时, 长枝晶的生长较快, 随着右侧外应力的升高, 当右侧压力达到 20 MPa 时, 已无明显的长枝晶出现, 锂枝晶由细长的“针状”转变为短粗形态. 此模拟结果说明较高的外应力有利于促进固态电解质电池中均匀的电沉积. 其主要原因如下, 首先由图 12(b) 所示, 当外应力较高时, 在 X 轴方向枝晶受到了更大的压应力, 这个压应力一定程度上促进了枝晶的蠕动变形, 改善了界面特征. 其次, 更大的外应力有助于固态电解质与电极更好的接触, 降低了界面阻抗, 促进 Li^+ 的传输, 使得 Li^+ 在电极和固态电解质接触界面上沉积的更加均匀.

对三种情况下锂枝晶生长过程受到的机械应力范围进行统计, 如图 13 所示. 研究发现外界压应力越高, 枝晶生长的过程中所受到最大压应力越大, 这在一定程度上抑制枝晶的生长. 如图 13(a) 所示, 当外应力为 1 MPa 时, 枝晶内部在其生长到 15 s 时同时存在着拉应力和压应力. 但是当外应力提高到 10 和 20 MPa 时, 如图 13(b), (c) 所示, 分别在 23 和 28 s 枝晶生长界面才有拉应力产生, 表明随着外应力的增大, 拉应力的产生时间逐渐后延. 这主要是因为外应力的增大可以促进电沉积界面的均匀性, 当界面较为平滑的时候拉应力较小, 随着枝晶的不断生长形成明显的“尖端”和“山谷”时, 拉应力才有可能抵消外界压应力而表现出来.

4 结 论

本文建立了一个机械-热耦合相场模型来模拟聚合物固体电解质电池中锂枝晶的生长情况, 研究了环境温度、固态电解质杨氏模量、外应力对锂枝

晶生长的影响, 主要得出以下三个结论.

1) 将机械应力场与热力场耦合起来建立了机械-热耦合相场模型模拟锂枝晶生长过程, 发现较高的环境温度会促进 Li^+ 扩散率增加, 从而满足了界面反应对于 Li^+ 的需求, 降低了界面 Li^+ 浓度差, 从而对于枝晶的生长起到了一定的抑制作用, 此时锂枝晶生长界面上的最大应力差较小. 此外在低温下枝晶生长界面容易出现“空洞”, 这种“空洞”的出现增加了电极的孔隙率容易使电极膨胀, 不利于电沉积界面的稳定性.

2) 研究发现固态电解质杨氏模量以及外应力都对枝晶的生长产生了一定的影响. 固态电解质较高的杨氏模量以及外应力抵消了锂枝晶生长的驱动力, 界面上最大应力差较大, 促进了界面上枝晶的蠕动变形, 有利于电沉积的稳定. 并且固态电解质杨氏模量在 3 与 4 GPa 之间存在拐点, 使得枝晶生长界面上的最大应力差随时间发展呈现出两种不同的变化趋势.

3) 对比了在常见温度和常见固态电解质杨氏模量范围内两种因素对于锂枝晶生长的影响, 发现固态电解质杨氏模量改变对于最大锂枝晶长度的影响相对于改变环境温度要高出 19%, 所以在上文所涉及的环境温度和固体电解质杨氏模量范围内, 固体电解质杨氏模量的变化相比于环境温度对最大锂枝晶长度的影响较大.

参考文献

- [1] Krauskopf T, Dippel R, Hartmann H, Peppler K, Mogwitz B, Richter F H, Zeier W G, Janek J 2019 *Joule* **3** 2030
- [2] Steiger J, Kramer D, Mönig R 2014 *Electrochim. Acta* **136** 529
- [3] Porz L, Swamy T, Sheldon B W, Rettenwander D, Frömling T, Thaman H L, Berendts S, Uecker R, Carter W C, Chiang Y M 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1701003

- [4] Li Y, Li Y, Pei A, Yan K, Sun Y, Wu C L, Joubert L M, Chin R, Koh A L, Yu Y, Perrino J, Butz B, Chu S, Cui Y 2017 *Science* **358** 506
- [5] Monroe C, Newman J 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** A1377
- [6] Akolkar R 2013 *J. Power Sources* **232** 23
- [7] Hong Z, Viswanathan V 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1737
- [8] Chen L, Zhang H W, Liang L Y, Liu Z, Qi Y, Lu P, Chen J, Chen L Q 2015 *J. Power Sources* **300** 376
- [9] Ely D R, Jana A, García R E 2014 *J. Power Sources* **272** 581
- [10] Yurkiv V, Foroozan T, Ramasubramanian A, Shahbazian-Yassar R, Mashayek F 2018 *Electrochim. Acta* **265** 609
- [11] Yan H H, Bie Y H, Cui X Y, Xiong G P, Chen L 2018 *Energy Convers. Manage.* **161** 193
- [12] Jeon J, Yoon G H, Vegge T, Chang J H 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 15275
- [13] Zhang G, Wang Q, Sha L T, Li Y J, Wang D, Shi S Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226401 (in Chinese) [张更, 王巧, 沙立婷, 李亚捷, 王达, 施思齐 2020 *物理学报* **69** 226401]
- [14] Hong Z, Ahmad Z, Viswanathan V 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2466
- [15] Hong Z, Viswanathan V 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1012
- [16] Zhang J, Liu Y P, Wang C G, Tan H F 2021 *J. Electrochem. Soc.* **168** 090522
- [17] Ren Y, Zhou Y, Cao Y 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 12195
- [18] Lee J, Howell T, Rottmayer M, Boeckl J, Huang H 2019 *J. Electrochem. Soc.* **166** A416
- [19] Bryden T S, Dimitrov B, Hilton G, Bugryniec P, Brown S, Cumming D, Cruden A 2018 *J. Power Sources* **395** 369
- [20] Li L, Basu S, Wang Y, Chen Z Z, Hundekar P, Wang B W, Shi J, Shi Y F, Narayanan, S, Koratkar N 2018 *Science* **359** 1513
- [21] Ichikawa K, Nozaki H, Komazawa N, Tachibana A 2012 *AIP Adv.* **2** 042195
- [22] Love C T, Baturina O A, Swider-Lyons K E 2015 *ECS Electrochem. Lett.* **4** A24

Mechanical stress-thermodynamic phase-field simulation of lithium dendrite growth in solid electrolyte battery^{*}

Geng Xiao-Bin Li Ding-Gen[†] Xu Bo

(School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 22 May 2023; revised manuscript received 18 August 2023)

Abstract

Growth of lithium dendrites in solid state batteries is an important factor that disturbs their commercial applications. The growth of lithium dendrites at the interface of lithium metal anode will not only lead to the decrease of battery energy efficiency, but also cause combustion, explosion and other safety problems. In order to explore the factors and methods that inhibit the growth of lithium dendrites, the phase-field theory is used to simulate the growth of lithium dendrites in polymer solid electrolyte batteries, and a phase-field model of lithium dendrite growth coupled with mechanical stress and thermal field is established. The effects of key physical factors such as ambient temperature, solid electrolyte Young's modulus and external stress on dendrite growth and their acting principles are discussed and analyzed. The results show that under the conditions of high temperature, high solid electrolyte Young's modulus and external stress, the growth of lithium dendrites is slow, the number of long dendrites is small, and the electrodeposition is more uniform. In addition, the effects of Young's modulus of solid electrolyte and ambient temperature on the growth of lithium dendrites in a common range are compared with each other. It is found that the inhibition effect of changing Young's modulus of solid electrolyte on the maximum length of lithium dendrites is 19% higher than that caused by the change of ambient temperature.

Keywords: solid state battery, lithium dendrite, phase-field model, mechanical stress

PACS: 02.60.Cb, 64.60.A-, 81.10.Aj, 81.30.Bx

DOI: [10.7498/aps.72.20230824](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230824)

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB0104104).

[†] Corresponding author. E-mail: lidinggen@hust.edu.cn



固态电解质电池锂枝晶生长机械应力-热力学相场模拟研究

耿晓彬 李顶根 徐波

Mechanical stress-thermodynamic phase-field simulation of lithium dendrite growth in solid electrolyte battery

Geng Xiao-Bin Li Ding-Gen Xu Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 220201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230824

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230824>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征

Mechanism, strategies, and characterizations of Li plating in solid state batteries

物理学报. 2020, 69(22): 228204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201293>

相场模型及其在电化学储能材料中的应用

Phase-field model and its application in electrochemical energy storage materials

物理学报. 2020, 69(22): 226401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201411>

聚氧乙烯基聚合物固态电池的界面研究进展

Recent research progress of interface for polyethylene oxide based solid state battery

物理学报. 2020, 69(22): 228202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201588>

硫化物固态电解质材料界面及其表征的研究进展

Advance in interface and characterizations of sulfide solid electrolyte materials

物理学报. 2020, 69(22): 228803 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201581>

固态锂电池中的机械力学失效及解决策略

Mechanical failures in solid-state lithium batteries and their solution

物理学报. 2020, 69(22): 226201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200713>

全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略

Anode interface in all-solid-state lithium-metal batteries: Challenges and strategies

物理学报. 2020, 69(22): 228805 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201218>