

# 透過跨尺度數值模擬探討鋰電池充放電過程之介界穩定性

許栢淇 Pai-Chi Hsu、何睿鈞 Jui-Chun Ho、陳志鴻 Chih-Hung Chen

台灣大學應用力學研究所

## 摘要：

台灣正處於能源轉型的關鍵時刻，創能與儲能都屬於綠能產業關鍵的一環。在電化學儲能系統開發方面，目前政府與產業界積極投入高能量密度鋰電池之開發研究，以確保台灣在國際市場上電池技術的領先地位。由於電極材料與電解質材料與電池工作效能、壽命與安全性有著極密切影響，本研究將投入鋰電池多尺度模擬平台開發，藉由科學模擬方式探討電池材料成份、結構與電池性能之間的關係。研究成果將有助於電池材料改質、界面修飾與新電極材料、電解質材料開發。為了解電池運作時系統全貌並達實驗觀測之精確度，模擬平台將結合影響電池工作效能的關鍵系統，如材料力學、破壞力學，電化學等不同尺度模型，利用高通量 (high-throughput) 模擬計算所得之大量數據，建構一套電極與電解質材料基因資料庫。此模擬平台與建構之基因資料庫將提供新材料的設計準則、組成配方與製程優化條件，有助於新一代電池材料開發。研究期望透過大規模科學模擬計算，在學理上掌握電池關鍵零組件核心技術。由於本研究系統複雜度高，需要的科學運算量與產出數據龐大，數值計算方面藉由 GPU 平行運算架構加速，將能有效縮短新材料的開發週期。

## 一、前言

隨著科技的進步，可充式電池在現今的生活中扮演著不可或缺的角色，大量應用在消費性的電子產品，近年來也使用於電動車及儲能系統上，其中以鋰化合物和石墨所構成正、負極

材料的鋰離子電池成為目前市面上最普遍的可充式電池類型之一。然而，鋰離子電池的能量密度已逐漸不足以應付現階段市場的需求。新一代的電子、通訊產品都以穿戴式的發展為目標，強調輕薄短小等優點，為了製造出更高容量、更輕薄的電池，近年來已有實驗室利用鋰金屬替代石墨作為負極材料，理論上能大幅度地將電池的能量密度從目前的250Wh/kg 提升2-5倍 (Lin et al., 2017; Cheng et al., 2017)。換句話說，在給定相同電池容量的條件下，鋰金屬電池將比現在市面上的鋰離子電池重量輕上2-5倍。雖然高容量的鋰金屬電池看似具備極高的產業潛力，不過因受限於目前鋰金屬電池技術上仍存在低安全性及循環壽命短等重大的缺陷，鋰金屬電池遲遲未能商業化。

鋰電池技術上無法突破的瓶頸，主要是我們對於電極與電解質中間鈍化介面膜之生成機制的了解。這層鈍化膜具有多層結構，在電池初期使用過程中，自發性地在電極與電解質之間形成，經過多次充放電循環使用後，鈍化膜會逐漸劣化變質，導致電池內阻抗增加而使電池效能大幅度下降。同時，在鋰離子還原沈積時，電極表面的體積膨脹會對鈍化膜造成嚴重推擠，導致鈍化膜結構上的損壞。劣化或受損的鈍化膜無法穩定電極表面的電化學反應，導致如同樹枝狀般的鋰枝晶 (lithium dendrite) 不斷增成，最終造成電池短路、起火等安全問題。

在材料的開發過程中，例如金屬、高分子、陶瓷料等新材料，傳統材料科學計算上往往專注於單一尺度的研究。然而電池系統本質上屬於極度複雜的多尺度系統，如果僅僅使用單一尺度的材料計算模型，將過度簡化電池工作時真實充放電的環境，失去了產業應用端的真實性。為了解電池內部複雜系統的全貌，本研究針對電極材料、電解質材料、與其界面電化學穩定性進行研究探討，發展一套多尺度模型，耦合電池內容關鍵系統，如電化學、材料力學與破壞力學等，對電極與電解液界面不穩定導致的鋰枝晶問題，進行微結構動態的研究。針對不同電池工作環境（充放電電流密度、充放電電壓、工作溫度），電極質的種類與其力學性質不同對

鋰枝晶的成核、成長以及型態之影響，建立一套有效準確之模擬平台。所產生的研究分析結果，能建構一套電池材料基因資料庫，作為電池材料開發之依據，藉由電極電解液界面穩定性的研究，有利於電池開發時新電極材料與電解質材料的選擇以及元件結構之優化，有效縮短高能量密度電池的開發週期。

## 二、鋰電池多尺度研究介紹

鋰金屬電池在充電過程中，鋰離子還原沈積的穩定性和電池效能有著極大的關聯性。當鋰電池初期充放電過程中，電解質和電極材料會透過電化學反應生成一層固體電解質介面膜 (solid electrolyte interphase, SEI)。SEI 膜的成份跟電解質有關，一般為  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Polyolefins 與 semi-carbonates 所組成，靠近電極一端緻密，遠離電極的一端則為多孔隙的多層結構。初期形成的 SEI 膜厚度約為數十奈米，結構完整地包覆在電極表面。良好的 SEI 膜具有固體電解質的特徵，具有高離子導電性卻對電子絕緣體，在充電過程中離子能順利地穿透這層 SEI 膜，進入到電極表面與電子進行還原反應。當電池過度充放電或多次循環使用後，SEI 膜結構會逐漸劣壞增厚，加大電解質與電極之間的阻抗。另一方面，鋰離子在負極表面還原成鋰金屬產生龐大的體積變化，對負極材料與 SEI 層會造成不可忽略的擠壓，嚴重破壞了原本 SEI 膜的結構。

負極材料的選擇對於電化學反應時所帶來的體積變化影響相當顯著。若考慮使用石墨為負極材料的傳統鋰離子電池，在充電過程中體積膨脹率約在 10% 之內，對 SEI 膜結構破壞有限。當負極選用以磷(P)為主的材料時，充電造成的體積膨脹率可為 300%，以矽(Si)為主的負極體積膨脹率甚至可高達 420%，倘若用鋰金屬為負極材料，鋰離子在電極表面還原沈積時的鋰金屬所佔的體積是從無到有，其體積膨脹率理論上是無限大 (Sun et al., 2016)。對鋰金屬電池

而言，這劇烈的體積變化足造成 SEI 膜上受力強或結構弱的部分產生破裂。SEI 膜破裂而暴露出來的電極與電解質在接觸後，透過電化學反應會再形成新的 SEI 膜，再次損耗電池中鋰離子和電解液。於是在電池長期的循環使用後，SEI 膜加厚、破裂與新生，伴隨而來都是一連串不可逆的內電阻增加以及電容量損失。除此之外，我們發現鋰金屬在電極表面的沈積速率受到許多因素的影響，包括電場和鋰離子分佈以及新舊 SEI 膜對電子與離子的導通性差異。在電極表面曲率大的地方，電場和離子濃度分佈較強 (Monroe and Newman, 2003)，會有較高的沈積速率。劣化的 SEI 膜在曲率大的電極表面也容易受到較強應力擠壓破裂而新生成性質較佳的 SEI 膜。上述的原因解釋了為何鋰在尖端部分有較高的電化學沈積速率，以及枝晶狀的鋰金屬的形成。當鋰枝晶過度生長，刺穿隔離層接觸到另一端電極時，則會引起電池內部短路起火等安全疑慮 (Li et al., 2014; Harry et al., 2014)。

### 三、數值模型

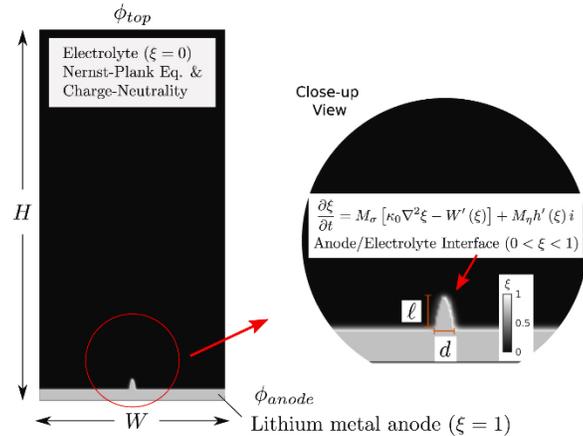
由於 SEI 膜的機械性質、組成結構及成長機制對於電池的壽命和安全性有相當密切的關係，本計畫以理論分析及數值模擬的方式，探討電池內部元件如電極材料與電解質的物、化性及鋰離子還原沈積穩定性。模型主要考慮在電池充放電過程中，電化學反應動力學、應力對 SEI 膜結構的影響以及鋰枝晶的生長。對於鋰在電極表面的沈積速率的描述，模型使用電化學反應動力學中的 Butler–Volmer equation 來描述沈積過程中造成的電流密度 (current density) 和過電壓 (overpotential) 的關係 (Liang et al., 2012; Ely et al., 2014; Jana et al., 2015; Cogswell, 2015)。此模擬系統與破壞力學模型耦合來描述 SEI 膜表結構受應力擠壓時所造成機械性質變化以及裂紋分佈，用以預測新生成 SEI 膜的位置。

本研究透過相場法 (Phase-Field model) (Karma and Rappel, 1998; Boettinger et al., 2002; Liang et al., 2012; Ely et al., 2014; Jana et al., 2015; Cogswell, 2015) 來模擬鋰金屬電池充電過程鋰電化學沉積過程(圖一)。相場法是一套發展成熟，用來描述晶粒成長在固化過程及電化學沈積中的理論模型，對於晶粒的尺寸及結構有很好的預測性。模型引進一純量相場區分鋰金屬與電解質兩相，藉以分析電極與電解質介面生長與微結構演化，並使用修正過之 Butler-Volmer equation 動力方程式描述電極表面不均勻電化學沉積過程。透過 Poisson–Nernst–Planck equation 描述在充放電過程中，電解質中的電場及離子濃度的分佈 (Schuss et al., 2001)。

$$\frac{\partial c^+}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \underbrace{D^+ \nabla c^+}_{diffusion} + \underbrace{\frac{D^+ c^+}{\Phi_T} \nabla \phi}_{E-migr.} \right) - \underbrace{c_{Li} \frac{\partial \xi}{\partial t}}_{reduction},$$

$$\frac{\partial c^-}{\partial t} = \nabla \cdot \left( D^- \nabla c^- - \frac{D^- c^-}{\Phi_T} \nabla \phi \right).$$

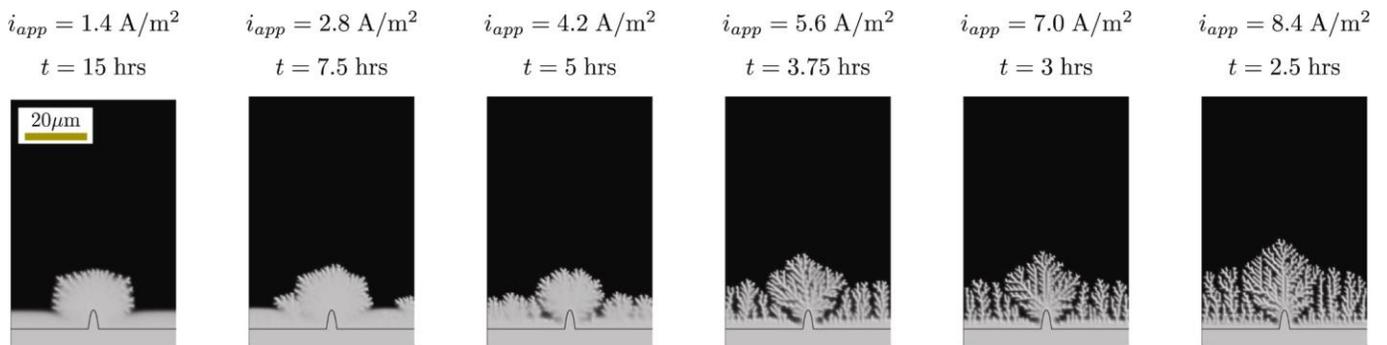
其中， $c^+$  與  $c^-$  代表正負離子的濃度場分布， $D^+$  與  $D^-$  代表正負離子在電解液中之擴散係數， $\xi$  代表是電池系統中之組成相態，電極( $\xi = 1$ )與電解液( $\xi = 0$ )， $c_{Li}$  代表鋰金屬原子在負極上之濃度。



圖一：本研究提出之相場數值模型，用以模擬鋰金屬電池中負極表面電化學沉積過程。

#### 四、結果與討論

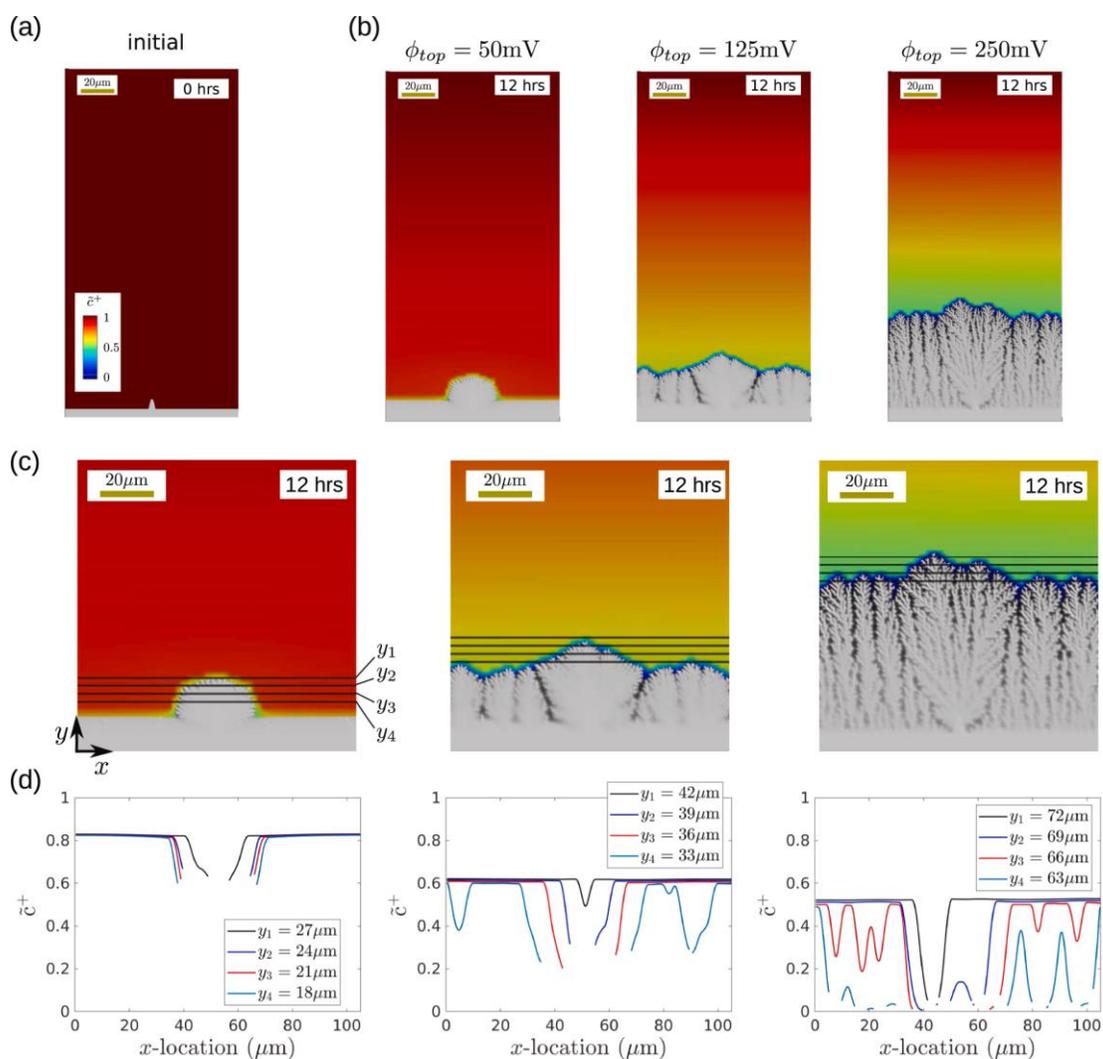
本計畫希望透過跨尺度的數值模擬結果，幫助我們釐清電極材料及 SEI 膜的機械性質對於鋰枝晶生成速率的影響，這不僅有助於我們對電極及電解質新材料的選擇，同時也能電池效能及循環壽命做有效的預測。模擬得到的鋰枝晶成長速率與形態將與實驗室觀測得到的結果相比較。實驗室所觀測得到的鋰枝晶的尺度大小範圍介在數十微米到毫米以上，在標準充電條件下(電流密度為 $1-2 \text{ mA/cm}^2$ )，枝晶生長的特徵時間約為 $12-24$ 小時 (Bai et al., 2016; Wood et al., 2016)。我們將進行實驗室樣品尺度模擬以充分了解鋰離子在電極表面由於不均勻沈積速率所導致枝晶生長及其形態。由於此類大型系統的模擬需要的計算工作較為複雜且龐大，為了提升計算效能，研究計畫所開發的程式將利用圖形處理單元(GPU, Graphics Processing Unit)來加速運算密集的部分，初步估計，藉由 GPU 搭配 CUDA 語言的平行程式設計，能將原本未平行化程式的模擬所需時間有效地由數個月縮短至數小時。



圖二：不同充電條件下所觀察到鋰枝晶形態變化。

目前初步模擬結果指出，此模型能精確描述與實驗觀測特徵時間與尺度相吻合之不同形態鋰枝晶結構(圖二)，特別是在先前數值模型中尚未成功發現的苔癬狀枝晶結構。此外，我們

也發現到在高電流密度充電過程中，電極表面鋰離子濃度耗竭現象(圖三)，此時鋰枝晶生長由反應限制(reaction-limited)主導的苔癬狀枝晶轉為由擴散限制(diffusion-limited)主導的碎形狀枝晶。本研究釐清電化沉積速率不均與鋰枝晶形態之關係，其成果將有助於電極及電解質開發新材料之選擇，並能對電池效能及循環壽命做有效的預測。



圖三：不同充電條件下負極表面鋰離子濃度分布。低充電電壓，負極表面鋰離子濃度變化幅度小，電化學沈穩過程為反應限制(reaction-limited)主導，而高充電電壓造成表面鋰離子濃度耗竭，電化學沈穩過程轉為擴散限制(diffusion-limited) 主導，而產生碎形狀枝晶結構。

透過上述所得之初步模擬成果，可觀察到同型態鋰枝晶於負極表面生長情況。下一階段，我們將透過分子動力學生成 SEI 介面膜，再對此生成薄膜系統進行機械性質測試與分析，以獲得此相場模型之關鍵機械參數。

## 五、參考文獻

- Bai, Peng, et al. "Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes." *Energy & Environmental Science* 9.10 (2016): 3221-3229.
- Boettinger et al. "Phase-field simulation of solidification." *Annual review of materials research* 32.1 (2002): 163-194.
- Cheng et al. "Implantable solid electrolyte interphase in lithium-metal batteries." *Chem* 2.2 (2017): 258-270.
- Cogswell. "Quantitative phase-field modeling of dendritic electrodeposition." *Physical Review E* 92.1 (2015): 011301.
- Ely et al. "Phase field kinetics of lithium electrodeposits." *Journal of Power Sources* 272 (2014): 581-594.
- Harry et al. "Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes." *Nature materials*, 13.1 (2014): 69.
- Jana et al. "Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries." *Journal of Power Sources* 275 (2015): 912-921.

Karma and Rappel. "Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions." *Physical review E* 57.4 (1998): 4323.

Li et al. "A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries." *Journal of power sources*, 254 (2014): 168-182.

Liang et al. "Nonlinear phase-field model for electrode-electrolyte interface evolution." *Physical Review E* 86.5 (2012): 051609.

Lin et al. "Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries." *Nature nanotechnology*, 12.3 (2017): 194.

Monroe and Newman. "Dendrite growth in lithium/polymer systems a propagation model for liquid electrolytes under galvanostatic conditions." *Journal of The Electrochemical Society* 150.10 (2003): A1377-A1384.

Schuss et al. "Derivation of Poisson and Nernst-Planck equations in a bath and channel from a molecular model." *Physical Review E* 64.3 (2001): 036116.

Sun et al. "Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries." *Nature Energy* 1.7 (2016): 16071.

Wood et al. "Dendrites and pits: untangling the complex behavior of lithium metal anodes through operando video microscopy." *ACS central science* 2.11 (2016): 790-801.