

## 锂电池自生热对枝晶的影响需要辩证看

### 研究背景

锂电池的发展满足了人们对可移动储能设备的需求，极大地丰富了人们的生活水平。但是，锂电池所带来的安全隐患为其发展敲响了警钟，主要源于锂金属在电化学反应中生成的锂枝晶会刺穿隔膜导致电池短路，发生严重的燃爆。为此，对锂金属的保护得到越来越广泛的关注。表面工程、机械应力、复合材料等方面都可有效抑制枝晶的生长。最近研究发现增加电流密度或升高反应温度可以有效抑制枝晶的生长，但相关反应机理还不太清晰，也无法了解具体反应过程。鉴于此，对电流密度和温度对锂枝晶影响的理论研究显得尤为迫切。

### 成果简介

2019年3月29日，ACS Energy Letters在线发表了题为“Prospect of Thermal Shock Induced Healing of Lithium Dendrite”的论文。该工作是由卡耐基梅隆大学Venkatasubramanian Viswanathan教授（通讯作者）和Zijian Hong（第一作者）共同完成。长久以来，锂枝晶严重阻碍了可充电锂电池的发展。然而根据最新发现，电池的自生热可以抑制锂枝晶的生长。为了探讨这一现象，研究者结合非线性相场模型以及能量平衡方程，使用MOOSE开放软件包对这一过程进行仿真模拟。研究发现，自生热与电化学反应势垒和离子扩散势垒有关，较大的电化学反应势垒会加速枝晶的生成，较大的扩散势垒则会减缓枝晶的生成。

### 图文导读

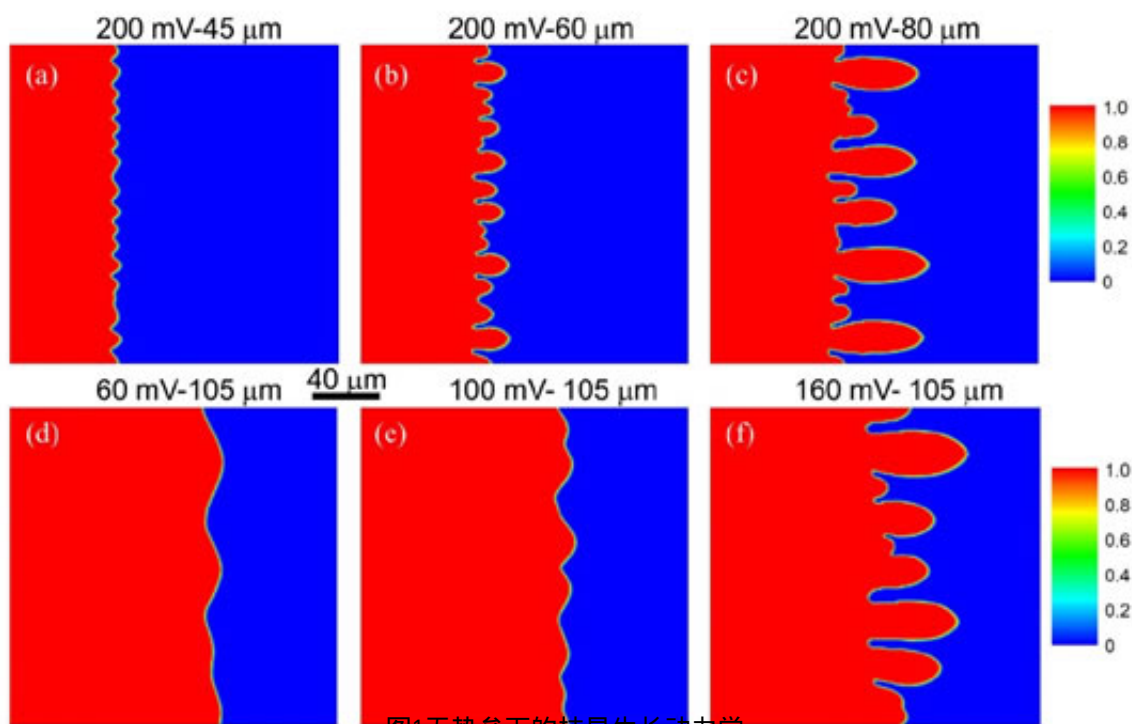


图1无势垒下的枝晶生长动力学

(a-c)200mV过电位下，锂电沉积深度为45，60和80  $\mu\text{m}$ 后的形态；

(d-f)60，100和160mV过电位下电沉积厚度为105  $\mu\text{m}$ 后锂电极的形态。

首先考虑扩散和电化学反应速率均与温度无关的情况。动力学演化结果如图1所示，可以发现，在电沉积平均厚度为45  $\mu\text{m}$ 后，会发生枝晶的成核反应，这些核在较长时间内，首先生长成为紧密的细丝，然后成为针状的长树突。枝晶的生长是由于平均反应速率大于传输速率，局部向上扩散导致凹陷区中离子浓度的不均匀分布，长枝晶的形成将缩短运输路径，进一步促进其生长。在不同过电势下进行模拟发现，具有过电位越大，枝晶的长度也越长，但是其垂直尺寸随着过电位的增加而减小。

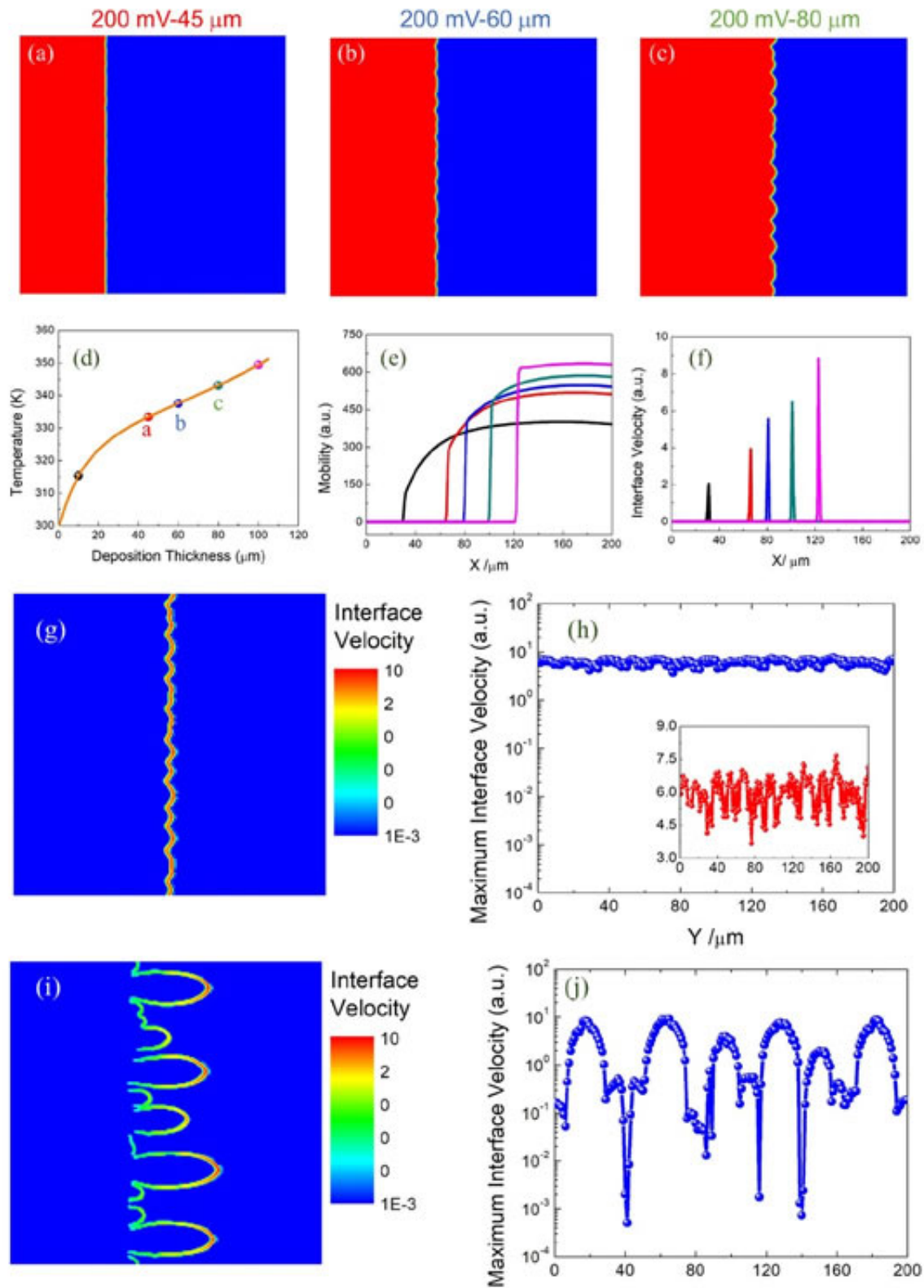


图2扩散势垒为0.15eV，无反应势垒下过电位为200mV的生长动力学

(a-c)锂电沉积厚度为45，60和80  $\mu\text{m}$ 后的形态演变；

(d-f)电池中部，温度、局部锂离子迁移率和界面速度的演变；

(g)电沉积80  $\mu\text{m}$ 后空间分辨的界面速度；

(h)最大界面速度与垂直位置Y的函数。

如图2所示,研究者探究了自生热下,高过电位对枝晶生长动力学的影响。在0.15eV的扩散势垒和0eV的反应势垒下,枝晶的形成时间会大大延迟,同时具有空间均匀的界面生长速度,即使沉积厚度增加到80  $\mu\text{m}$ ,沉积物也是致密的,这表明过电位可以抑制枝晶生长。进一步的结果表明,在200mV的过电位时,反应产生的温度可以高达 $\sim 350\text{K}$ ,随着温度的升高,锂离子迁移率增加了一倍,从而大大提高了离子的输送速率和延迟了局部浓度的消耗时间。因此,通过自加热过程在升高的温度下增加离子的输运可以大大延迟枝晶的生长。在0.15eV扩散势垒下,界面速度的变化很小;当扩散势垒为0eV时,随着枝晶的生长,枝晶尖端具有更大的界面速度,使枝晶的生长更加有利,难以停止。该结果清晰地表明,自生热引起的传输性质的改变可使界面生长速度均匀化,在较高速率/温度下的锂金属能稳定沉积。

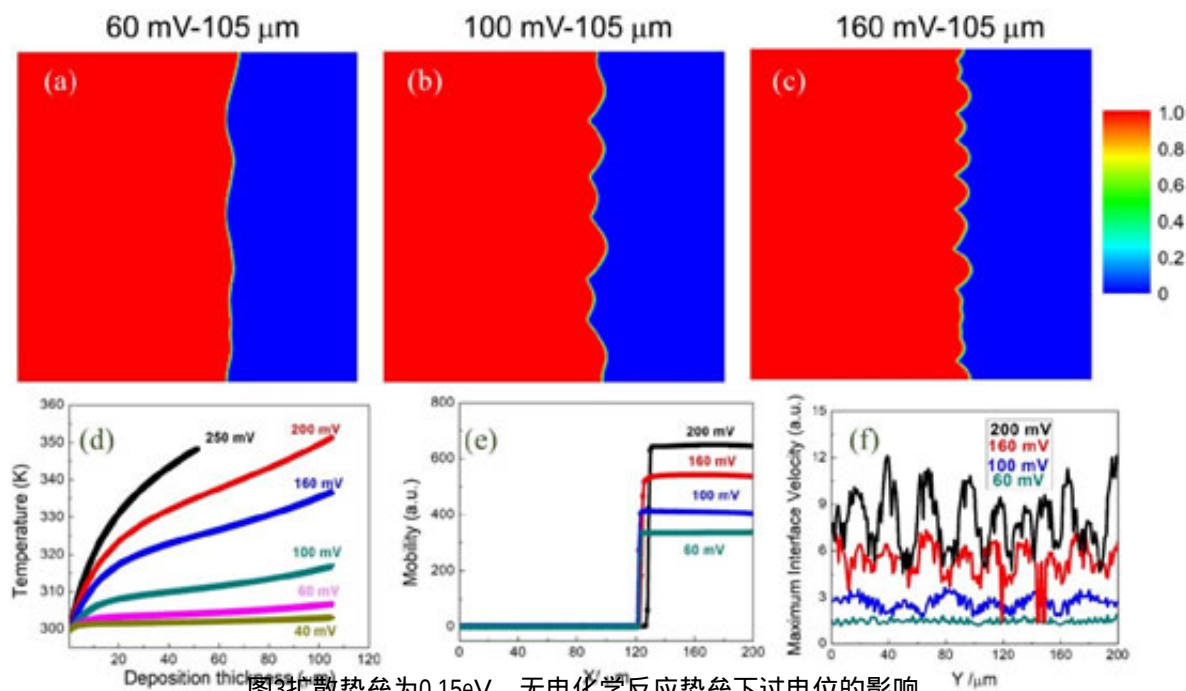


图3扩散势垒为0.15eV,无电化学反应势垒下过电位的影响

(a-c)过电势分别为60, 100和160mV下电沉积厚度为105  $\mu\text{m}$ 的界面形态;

(d)不同过电势下,电沉积期间电池的平均温度;

(e)沿着电池中间剖切,电沉积105  $\mu\text{m}$ 后的局部迁移率;

(f)沿电极/电解质界面最大的界面速度。

研究者进一步研究了在扩散势垒为0.15eV,电化学反应势垒为0eV时过电位对发热和物质转移的影响。如图3所示,模拟结果证明枝晶的垂直长度会随着过电位的增加而减少。与60和160mV相比,在100mV的过电位下,枝晶长度略长。这是因为100mV以下的沉积速率远低于160mV下的,这使得要达到相同的沉积厚度,沉积时间会更长,因此造成枝晶更长。在60mV过电位下,枝晶的成核时间更长,减少了枝晶的生产时间。已经证明,过电位低于100mV,温度的升高是最小的,而在较高的过电位下温度会迅速增加。随着温度的升高,扩散迁移率也会迅速增加。在不同的过电势下,研究者绘制了沿金属/电解质界面的最大界面速度,当过电位低于200mV时电沉积期间显示出良好的界面稳定性。总的来说,当电化学反应势垒远小于扩散势垒时,可以实现大的过电位下自生热抑制枝晶的生长。

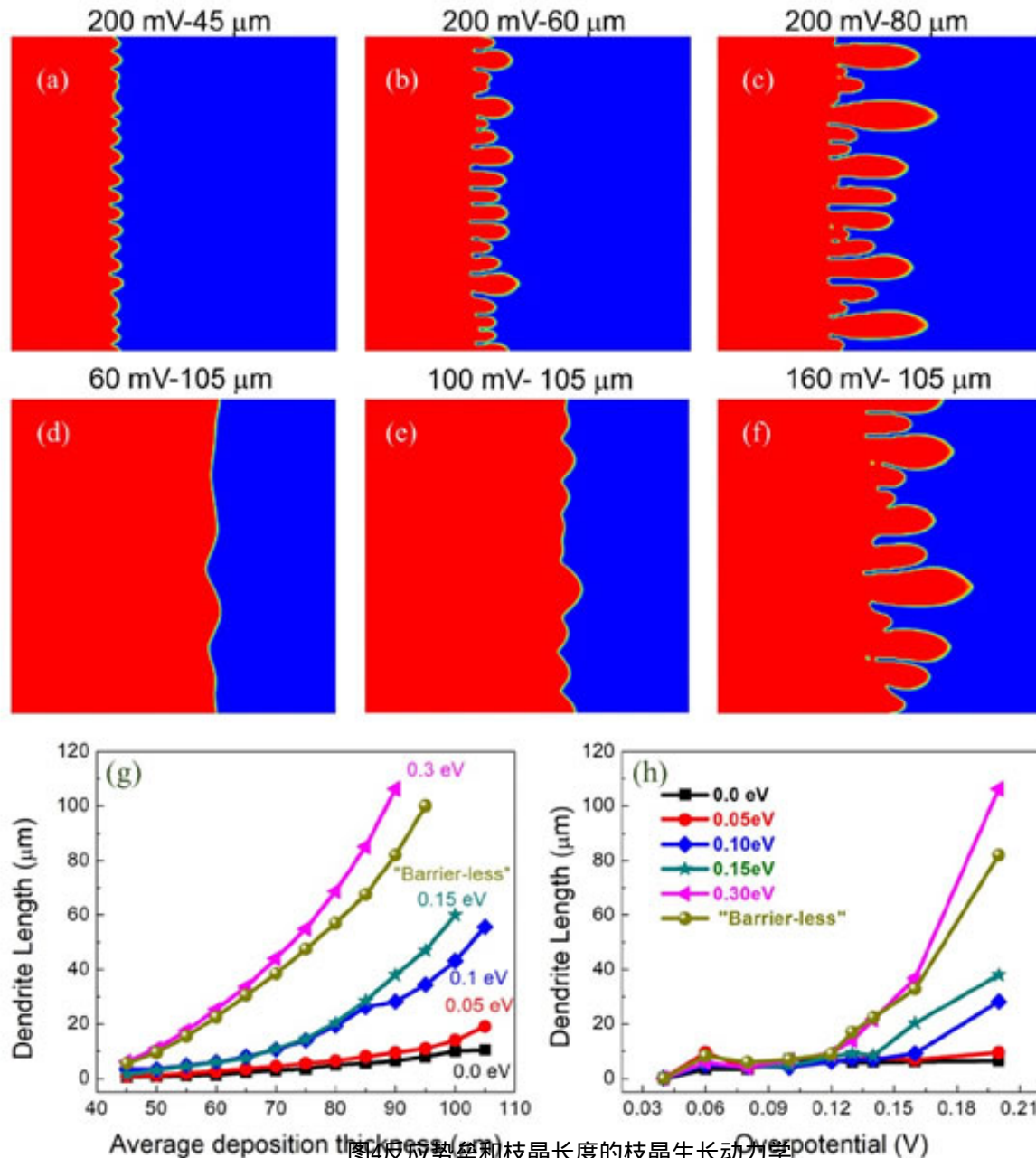


图4反应势垒和枝晶长度的枝晶生长动力学

(a-c) 200 mV 过电位下, 锂沉积厚度为 45, 60 和 80 μm 后的形态;

(d-f) 施加过电势为 60, 100 和 160 mV 下, 沉积厚度为 105 μm 后的形态;

(g) 枝晶长度与不同反应势垒下电沉积长度的关系;

(h) 不同反应势垒、不同过电势下电沉积 90 μm 后的枝晶长度。

根据上述结果, 研究者研究了具有大的电化学反应势垒下枝晶的生长动力学, 如图 4 所示。在大的过电位下, 枝晶比无电化学反应势垒中的更早成核。在平均沉积厚度为 45 μm 后观察到各种致密的枝晶核, 随后迅速生长成长枝晶。在相同的生长条件下, 枝晶的长度和数量甚至大于无势垒下的长度和数量。这是因为此时锂离子的迁移率更大, 可以供应更多的锂以形成更多的树枝状晶体。随着温度的升高, 电沉积速率的增加超过锂离子传输的增加, 导致枝晶长度的大幅增加。如图 4c 所示, 当电化学反应势垒和施加的过电位都相对较高时, 会形成空隙。电沉积后 60 秒会成核, 由于离子传输的限制, 只有少数枝晶可以生长, 在这种情况下, 热量可以提升锂离子自扩散和迁移, 枝晶的形态紧凑而致密。沉积 80 秒后, 两个相邻的枝晶在树枝状结构的“瓶颈”处合并形成包含物, 包含物的形成进一步阻挡了离子传

输路径，在内部锂离子耗尽后，空隙不再生长。最初，两个相邻树枝状晶体的边界中界面速度非常大，由于包含物的形成，界面速度由于锂离子的消耗而快速衰减。最终，当传输路径关闭并且锂离子被排出时，空隙区域的界面速度变得可以忽略不计。锂电极中空隙的形成可能会导致“死锂”，从而导致电池容量的衰减。

为了进一步研究锂电化学反应势垒的影响，研究者将枝晶长度绘制为各种过电势下平均沉积厚度的函数。当电化学反应势垒小于扩散势垒时，在高过电位下的自生热可以抑制枝晶的生长。然而，在电化学反应势垒比扩散势垒大得多的情况下，温度的升高将导致枝晶的生长速率大大增加。本文研究者证明了枝晶生长的复杂性，在较高温度/速率下枝晶生长的情况主要取决于势垒的相对大小。锂电化学反应活化势垒可分为三部分：（1）去溶剂化势垒，其中锂离子从溶剂化络合物中出来；（2）沉积势垒，锂离子附着在金属表面的势垒；（3）电荷转移势垒，电子转移到电极表面。这三个势垒很大程度上取决于电解质的组成和浓度，表面粗糙度和表面缺陷/杂质浓度，电极和电解质之间形成的固体电解质界面（SEI）等。

## 结论

研究者确定了一个重要的参数——锂的电化学反应势垒，它控制着锂电池的高过电位/电流稳定性。通常，当该势垒与扩散势垒相比较小时，在高过电位/电流下的自生热将导致离子传输大大增加，减缓枝晶的生长。然而，在大的电化学反应势垒下，反应速率的增加超过离子传输的增加，这将显著增加枝晶生长的速率。同样的，该参数也控制着锂金属的高温性能。由于相邻树枝状晶体的侧向生长可以形成“空隙”，空隙的形成会使电极的机械性能劣化并导致“死锂”的形成。该项研究能够促进关于自生热和电化学反应和扩散势垒的进一步实验/理论研究。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/138918.html>