

# 通过数值仿真抑制电池内的枝晶生长

数值仿真推动锂离子电池研究新方法的发展。

作者 SARAH FIELDS



锂离子电池的形式多种多样,既有用于移动电子设备的叠片式锂离子电池,也有用于工业电动工具的圆柱形电池,还有用于储能系统的其他圆柱形电池等。村田制作所(Murata Manufacturing Co., Ltd.)的研发部门正在利用多物理场仿真来检验使用锂金属作为负极材料的电池。

枝晶(一种针状生长物)是高效锂离子电池最大的安全隐患。当电流作用于锂金属电极时会形成枝晶,从而可能引起不必要的副反应导致短路,严重影响电池的使用寿命。

抑制枝晶形成是电池行业的一个重要研究领域。大多数研究人员通过以某种化学的方式抑制枝晶形成,以此来解决这一现象带来的安全隐患和电池寿命问题。然而,相关研究的进展一直非常缓慢,促使一些研究人员另辟蹊径,以尽快解决这个问题。

村田制作所的研发工程师 Jusuke Shimura 在检验使用锂金属作为负极材料的电池时,研究了充电模式对枝晶形成的影响。

电池行业正在飞速发展,以满足电气化和可再生能源时代的需求,这种方法在电池和储能领域的应用越来越广泛。

## ⇒ 使用多物理场研究尽可能减少枝晶

当电流作用于锂金属电极时,可能产生锂枝晶而导致短路。Shimura 评论道:“为了使采用锂金属电极的锂离子电池走上商业化道路,我们必须解决这个问题。”

在他的方法中,最关键的一点是确定可以最大限度抑制锂枝晶生长的充电模式。这是因为在脉冲间隔期间,电极界面上的浓度梯度减小,从而削弱了枝晶的堆积。此外,在电流模式中引入反向脉冲对反复溶解已形成的枝晶也起着重要的作用。

为了在几何模型中分析电化学反应,Shimura 利用了 COMSOL 多物理场仿真软件的电池建模功能得到仿真结果,并结合实验数据确定了最佳的充电模式。

一直以来,许多研究人员都从化学和材料的角度来探索这一问题的解决方案。为了在这一领域取得进展,Shimura 想通过实验理解他所研究的物理系统背后蕴含的原理。对他来说,了解枝晶形成过程中枝晶的形状变化非常重要。为了实现这一目标,他制作了一种可以与 X 射线计算机断层扫描(CT)兼容的叠片电池。这种电池的电解质膜中含有造影剂,因此可以直观地测量枝晶形成随时间的变化情况(图 1)。

“我创建了一个可以用 CT 进行成

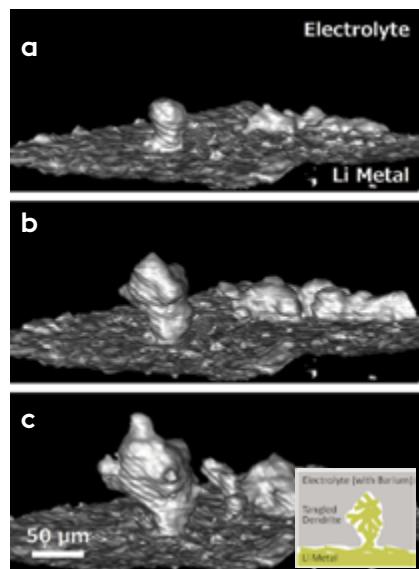


图 1. CT 结果显示,在  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的流动电流下分别作用 6 h (a)、13 h (b) 和 20 h (c) 后,电解质膜表面被产生的锂枝晶推高的情况。图注: Electrolyte - 电解质; Li Metal - 锂金属; Electrolyte (with Barium) - 电解质(含钡); Tangled Dendrite - 缠绕的枝晶

**“感谢 COMSOL 让我们能够通过基本原理的仿真方法优化充电模式,以改善电池的使用寿命。”**

——JUSUKE SHIMURA, 村田制作所的研发工程师

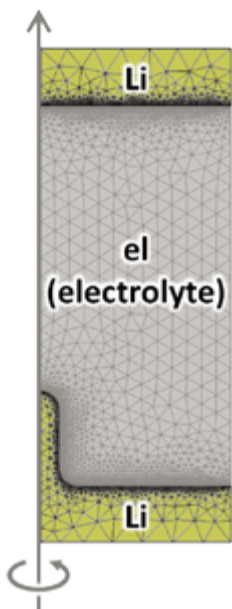


图 2. 锂离子电池几何形状的网格。图注:electrolyte-电解质

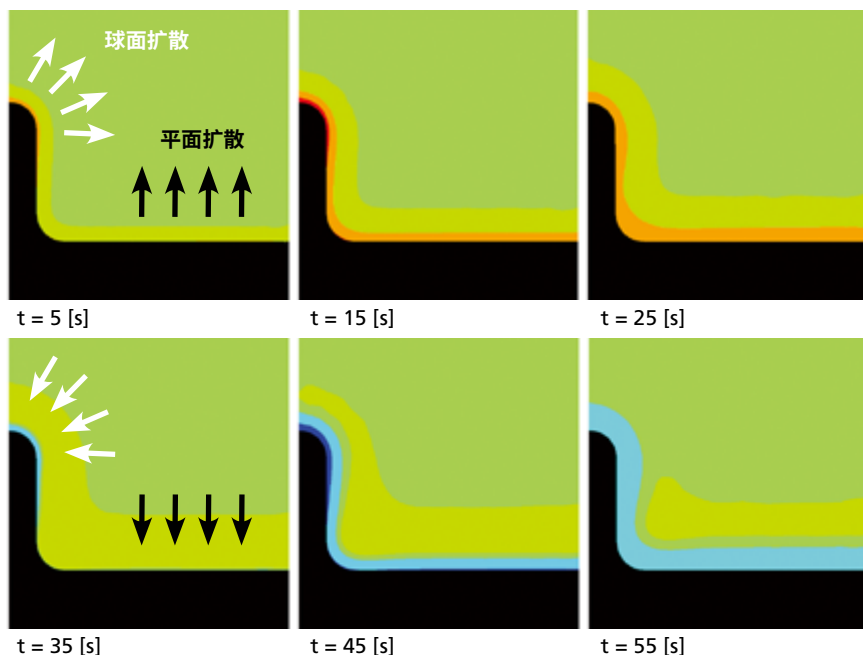


图 3. 不同脉冲充电模式下,枝晶生长的仿真结果。

像的叠片电池,这样我就能知道枝晶的形成位置。然后,我使用 COMSOL 多物理场仿真软件根据枝晶的形状和大小找到最佳的充电脉冲模式来限制枝晶的生长。”Shimura 解释道。

Shimura 通过基于 CT 数据创建的锂金属电池模型,分析了改变电流模式所产生的效果。仿真结果可以清晰显示金属锂枝晶的沉淀量(图 2)。

Shimura 利用多物理场建模对各种电流模式进行了评估,找出了将枝晶形成速度降至最低的电流模式(图 3)。这种方法使他能够通过脉冲模式的一个周期来确定哪里有更多的锂沉积:是具有平面扩散的电极表面(图 3 底部),还是具有球面扩散的枝晶(图 3 左侧部分)。

他最终发现,在施加反向脉冲 20 秒,间隔时间 10 秒;正向脉冲 20 秒,间隔时间 10 秒的模式下,如此循环往复,可以最大程度地抑制枝晶生长(图 4)。

“通过使用这种模式,枝晶的生长速度不到原来的三分之一。这一改进仅仅是通过改变充电模式实现的,其化学成分仍

保持不变,” Shimura 解释说。

Shimura 的仿真以实验确定的枝晶大小为依据,使用了 COMSOL 多物理场仿真的电池建模功能,通过浓度相关的 Butler-Volmer 方程模拟电极反应,并使用耦合的扩散-迁移方程模拟电解质内的锂离子传输。

### ➔ 开发面向未来的电池

借助仿真分析,Shimura 找到了为锂离子电池充电的最佳脉冲模式。与施加直流电相比,这种方法使电池寿命延长了三倍。“在 COMSOL 多物理场仿真软件的帮助下,我们能够通过基于第一性原理的仿真,验证优化的充电模式可以改善电池的使用寿命”Shimura 说道。

展望未来,Shimura 认为在他们的研究持续快速发展的过程中,多物理场仿真将继续发挥积极作用。他总结道:“我们会继续使用 COMSOL 多物理场仿真软件将优化的充电模式带入整个电池市场。”❖

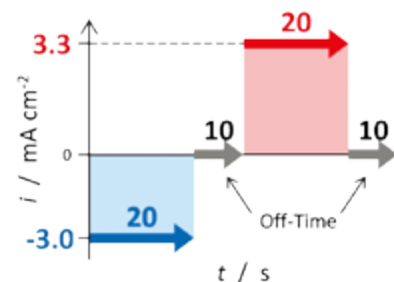


图 4. 通过有限元法对叠片式电池进行仿真,确定了这种脉冲模式为最佳模式。在优化的充电模式下,枝晶中锂的溶解变得更加容易,而沉积则变得困难。图注:Off-Time - 间隔时间



Jusuke Shimura 博士是村田制作所的一名研发工程师。