

摘 要

固态电解质界面相是指金属负极与电解液在第一次充放电时形成的一层同时具备一定导电能力与防止电池内部反应致使电池分解的膜状物质,其性质特点是科研工作者研究的热点,而在其中固态电解质界面相热导率是提升锂离子电池综合性能的重要一环,也因此成了在传统锂离子电池能量密度受限的情况下电池性能提高的重要突破口。在这项工作中,我们将采用机器学习力场使用 MTP 势能从分子层面对固态电解质界面相的热导率变化进行模拟分析,通过对于氟化锂、氧化锂和硫化锂这三种固态电解质界面相常见组分的细致分析,发现声子的变化对热导率的大小有着重要影响,其具体表现为随着温度上升其热导率在不断降低。提高声子寿命、降低声子散射率、增加低频去声子态密度、降低高频区声子态密度,适当增加固态电解质界面相厚度均有利于提高热导率。这为日后提高固态电解质界面相热导率研究提供理论参考。

关键词: 固态电解质界面相; 热导率; 声子; 机器学习

Abstract

Solid electrolyte interface phase refers to a film like substance formed by the metal negative electrode and electrolyte during the first charge and discharge, which simultaneously has certain conductivity and prevents internal reactions in the battery from causing battery decomposition. Its properties and characteristics are a hot research topic for researchers, and the thermal conductivity of the solid electrolyte interface phase is an important link in improving the comprehensive performance of lithium-ion batteries. Therefore, it has become an important breakthrough for improving battery performance under the limited energy density of traditional lithium-ion batteries. In this work, we will use machine learning force fields and MTP potential energy to simulate and analyze the thermal conductivity changes of the solid electrolyte interface phase from the molecular level. Through detailed analysis of the common components of lithium fluoride, lithium oxide, and lithium sulfide in the three solid electrolyte interface phases, it is found that the changes in phonons have a significant impact on the magnitude of thermal conductivity, which is manifested by the continuous decrease of thermal conductivity as temperature increases. Improving phonon lifetime, reducing phonon scattering rate, increasing low-frequency phonon density of states, reducing high-frequency phonon density of states, and appropriately increasing the thickness of the solid electrolyte interface phase are all beneficial for improving thermal conductivity. This provides a theoretical reference for future research on improving the interfacial thermal conductivity of solid electrolytes.

Key words: Solid electrolyte interface phase; Thermal conductivity; Phonon; Machine learning

目 录

摘 要	II
Abstract	III
目 录	IV
1 绪论	1
1.1 锂离子电池简介及组成	1
1.1.1 锂离子电池简介	1
1.1.2 锂离子电池主要组成简介	2
1.1.3 锂离子电池的应用	4
1.2 固态电解质界面相	6
1.3 分子动力学模拟	7
1.3.1 分子动力学模拟简介	7
1.3.2 力场模型简介	8
1.4 机器学习力场	8
1.5 本论文的研究内容	9
2 基于机器学习力场的固态电解质界面相的热传导的分子模拟研究	10
2.1 引言	10
2.2 模拟细节	10
2.3 MTP 数据生成及验证	10
2.4 热导率的模拟计算	12
2.5 热导率变化的影响因素	13
2.5.1 声子	13
2.5.2 平均自由程	16
3 结果与讨论	18
4 结论和展望	19
4.1 结论	19
4.2 展望	19

参考文献.....	20
致谢.....	23

1 绪论

1.1 锂离子电池简介及组成

1.1.1 锂离子电池简介

锂离子电池作为目前最主流的二次电池已被广泛应用于电子设备、电动工具和交通工具等领域^[1-3]。如图 1-1 所示：锂离子电池的结构通常包括正极材料、负极材料、电解质和隔膜等部分。其中，正极材料^[4-6]常使用的是氧化物，最常见的是钴酸锂、三元材料和钛酸锂等，而负极材料通常使用的是石墨。电解质^[7-8]锂离子电池中锂离子传输的重要媒介，通常使用有机溶剂、聚合物或无机盐类。隔膜则用于隔离正负极材料，防止短路，通常采用聚合物材料。

锂离子电池的工作原理是通过锂离子在正负极之间移动实现的，在充电时，正极锂离子向负极移动并负极锂离子嵌入负极材料中，而在放电时，则是负极锂离子朝向正极移动，同时正极锂离子嵌入正极材料中。就像一个摇椅摆动的过程一样，因此锂离子电池也被称之为“摇椅电池”^[9]。

尽管锂离子电池具有高能量密度和长寿命等优点，但其电解液的燃烧性、正极材料的稳定性和电池寿命等方面仍存在着一定的挑战^[10]。因此，研究人员一直致力于开发更高性能、更安全可靠锂离子电池技术。

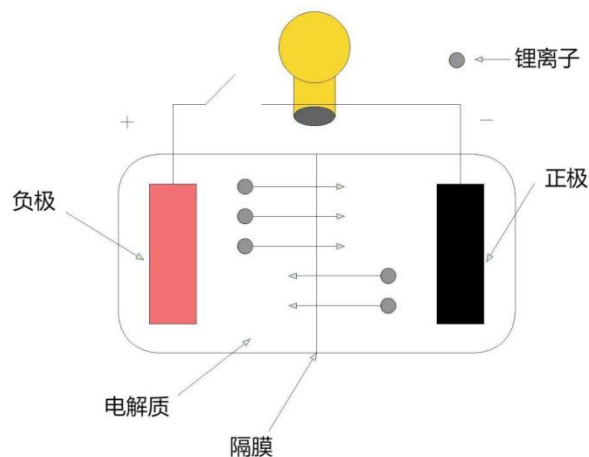


图 1-1 锂离子电池示意

1.1.2 锂离子电池主要组成简介

(1) 正极材料

正极材料是锂离子电池中具有重要作用的组成部分之一，它决定了电池的能量密度、功率密度、寿命和安全性等方面的性能^[5-6]。正极材料有多种种类，包括锰酸锂、钴酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂、锰铁磷酸盐、钛酸盐等，它们的物理和化学性质不同，对电池的性能和应用也有影响。

锰酸锂^[11]是一种相对于其他正极材料而言更安全的材料，因此比较适合在低功率的应用中使用。钴酸锂是正极材料中应用较为广泛的一种，具有很高的能量密度和功率密度。这意味着它能够以相对较小的体积和重量存储更多的能量，并在短时间内输出更大的功率。因此，钴酸锂电池广泛应用于需要高能量密度和高功率密度的电子设备和汽车行业。镍酸锂具有高的比容量和循环寿命，但其存在着安全性和稳定性等问题。

以镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂为代表的三元材料在近年来的发展中表现出了出色的表现^[12]，它们具有高的能量密度、功率密度和寿命等优点，而且相比于钴酸锂，它们在成本和环境友好性上更有优势。因此，三元材料的技术路线逐渐成为锂离子电池的主流。

除了上述材料外，还有不少新型正极材料正在研究当中，并已经开始在实际生产中得到应用。例如，在钠离子电池中，钒酸盐被认为是一种具有潜力的正极材料。此外，石墨烯、锂硫电池等新型材料也在不断的探索中，将为锂离子电池的未来发展提供无限可能性。

(2) 隔膜

隔膜在锂离子电池中扮演着重要的角色^[13]，它通过隔离正极和负极，使锂离子只能通过微小的通道进出电池，从而避免了短路和安全事故的发生。锂离子电池的隔膜通常是以高分子材料制成的薄膜，其微孔结构具有重要的影响，包括电流密度、电化学稳定性和寿命等方面。

除了聚乙烯和聚丙烯这两种常用的材料，还有其他材料在隔膜领域中得到了应用。例如，PVDF（聚偏二氟乙烯）是一种在锂离子电池中广泛使用的隔膜材料。它具有良好的机械性能、化学稳定性和热稳定性，可以有效隔离正负极之间的离子和电子，防止短路和事故发生。此外，PVDF 还具有一定的导电性，在电池的某些部分起到了导电的作用。但 PVDF

隔膜的电导率较低，也容易被溶解而影响其稳定性。因此，为了兼顾隔膜的稳定性和电导率，研究人员还开展了一些新的隔膜材料的研究，如聚丙烯腈、聚酰亚胺、PVDF 共聚物等。

同时，为了提高锂离子电池的性能和安全性，隔膜除了具备阻挡电子的能力，还要具备阻挡非锂离子的能力。例如，一些研究人员探索了新的隔膜骨架结构和表面改性，旨在增强隔膜的离子选择性和质子阻挡能力，以进一步提高锂离子电池的能量密度和安全性。

总之，隔膜在锂离子电池中的作用至关重要，它不仅起到防止电池短路和安全事故的功能，同时还具备防止非锂离子的传输，提高电池效率和安全性的作用。随着材料科学的不断发展和电池技术的不断创新，隔膜材料的研究也将不断进行。

(3) 电解质

在锂离子电池中，电解质是充当电池中正负极之间的介质，它承载着锂离子，并在充放电过程中将锂离子传递给相应的正负极。因此，电解质的质量和性能直接决定了电池的性能表现，例如电池的容量、能量密度、循环寿命、安全性等。同时，电解质也是制约电池制造成本和规模化生产的重要因素之一。因此，电池研发和生产中的电解质选择和优化十分重要。目前常见的电解质包括有机电解质和无机电解质，如碳酸酯、磷酸盐、氟磷酸盐等。不同种类的电解质具有不同的优缺点和适用范围，需要根据应用需求和制造成本进行综合考虑和评估。因此，电解液的研究和开发在锂离子电池中具有重要的意义^[14-15]。

目前，液态电解质^[14]被广泛应用于锂离子电池中，其中最常见的电解质是由锂盐和有机溶剂混合而成的有机液态电解质。锂盐的种类非常多，但常用的锂盐主要分为两大类：无机锂盐和有机锂盐。无机锂盐包括四氟硼酸锂、三氧化二磷锂等，它们具有良好的电化学稳定性和电导率，但存在毒性大、腐蚀性强等缺点。有机锂盐，如三氟甲磺酸锂、硫酸锂等具有毒性小、耐高温、耐低温等优点，但随着其浓度增加，容易导致硬化，降低了电解液的稳定性。同时，有机溶剂也是电解液中的重要组成部分，可以与锂盐形成离子对，提供具有足够活性的离子体系。不同的有机溶剂都具有不同的特性和应用范围，根据需求和性能指标的要求，可以选择不同的有机溶剂或者多种有机溶剂的组合来实现电池的优化设计。常用的有机溶剂主要包括碳酸酯类溶剂和有机醚类溶剂。碳酸酯类溶剂的优点在于离子传导性能和化学稳定性比较好，同时它们通常在电化学窗口内的电压稳定性较高，非常适合用于高能量密度电池的应用。常见的碳酸酯类溶剂有碳酸丙烯酯、乙二醇二甲醚等。这些溶剂具有较高的介电常数、较高的电导率、水分耐受

性强等优点，但在充放电过程中容易分解，产生气体，从而降低电池的使用寿命。
有机醚类溶剂包括 1,2

-二甲氧基乙烷、聚醚等，这些溶剂具有较低的毒性、良好的化学稳定性等优点，但由于电化学窗口较窄，不适合高电压电池的应用。

除了传统的液态电解质之外，固态电解质、凝胶态电解质和高分子电解质等其他类型的电解质都在锂离子电池领域逐渐得到了应用^[16-18]。不同类型的电解质具有自身的优点和缺点，因此需要在实际应用中选择合适的电解质类型来满足具体的应用需求。因此，未来的电解液研发需要在提高电池性能和确保电池安全性之间寻求平衡，并针对不同应用场景和电池类型设计合适的电解液。

(4) 负极材料

在锂离子电池中，负极材料是能够通过锂离子的吸附和脱附来储存和释放能量的部分。负极材料在电池充放电过程中，可以将锂离子嵌入（或吸附）进入负极材料晶格或空隙中，产生电荷差，同时释放电流，实现储能；在放电过程中，锂离子离开负极材料，返回电解质，同时吸收电荷和电流，实现能量释放^[19,20]。碳系材料一直是商用锂离子电池中最常用的负极材料，其代表性代表就是石墨。石墨负极具有价格低廉、稳定性好、寿命长等优点，但其储锂容量有限，同时还存在安全隐患（例如热失控和插针效应等）和不可持续性问题。

非碳系材料是近年来不断研究和开发的负极材料。钛酸锂是一种常见的非碳系负极材料，具有低成本、高容量、稳定性好和无毒性等特点，但在循环寿命和充放电性能方面存在挑战。

除了上述材料外，目前针对硅基和硫基材料作为负极材料的研究仍在继续，并且取得了一些进展。对于硅基材料，研究人员已经提出了一些解决方案。例如，通过控制硅的结构、制备新的形态，如纳米线、纳米颗粒和多层壳等，可以减小硅材料的体积膨胀，从而避免电极结构的破坏和循环寿命的降低。此外，通过引入多孔性结构和柔性基材料，也可以进一步改善硅基电极的性能。针对硫基材料，研究人员正在积极寻找解决方案以提高其利用率和循环寿命。例如，通过构建嵌入式复合纳米结构、添加碳基材料、利用导电性高的炭载体，可以促进硫的电催化反应并减少硫聚集和漂移。此外还有一些针对电极、电解液、粘结剂等方面的改进措施正在被研究，以进一步提高硫基电池的性能和稳定性。

总的来说，负极材料的研究中还存在许多问题，需要科研工作者的不断探索和努力。随着新型材料的出现，未来锂离子电池的负极材料将会更加多样化、安全性更高、能量密度更好，为锂离子电池的应用提供更广阔和更可持续的空间。

1.1.3 锂离子电池的应用

锂离子电池的应用越来越广泛，其能量密度和电化学性能已经逐渐超过了其他类型的电池^[21]。锂离子电池的优点不仅体现在高端产品上，还已经进入到普通消费品市场，如智能手机、平板电脑、笔记本电脑等。锂离子电池的环保性和可循环性也是其优势之一，它可以在多个领域进行循环利用，从而减少环境污染。此外，随着工业智能化的推进，锂离子电池也受益于“工业 4.0”发展趋势的影响，从而为产业升级和转型提供了重要推动力。

第一，交通运输领域。

锂离子电池已经成为交通运输领域中的重要能源，其在电动汽车、电动公交车、电动自行车、电动船舶等领域的应用已经得到广泛的推广和应用^[22]。其中电动汽车是新能源交通工具的主流。锂离子电池以其高能量密度和良好的充放电性能，能够为电动汽车提供强大的动力支持，让电动汽车具有了与传统燃油汽车相媲美的行驶续航里程。同时，锂离子电池的循环寿命较长，电池的使用寿命也相对更加稳定，能够为电动汽车的用户提供更加可靠的使用体验。

在城市公共交通领域，锂离子电池技术的应用也发挥了重要作用。大规模应用的电动公交车减少了公共交通系统对能源的依赖，同时也提高了城市空气质量。利用电动巴士、电动出租车等，能大大减少城市的噪音污染和尾气排放，为城市环境保护作出贡献。

除此之外，锂离子电池还在无人驾驶、智慧交通等领域得到广泛应用。这些技术的发展，需要配备大块、高效的动力电池来支持，而锂离子电池因其能量密度高、体积小、重量轻等特点，符合在这些领域应用的要求。

总之，锂离子电池在交通运输领域的应用对于促进能源的可持续利用、改善城市环境、实现交通方式的智能化和升级都具有重要的意义。

第二，电子领域。

锂离子电池在电子领域应用非常广泛，几乎所有的电子产品都可以使用锂离子电池作为能量存储装置，主要包括智能手机、平板电脑、笔记本电脑、数码相机、无人机、智能穿戴设备等^[23]。相比于传统的镍镉电池和镍氢电池，锂离子电池具有能量密度更高、自放电率更低、寿命更长、环境友好等优点，可为电子产品提供更持久更可靠的电源支持。

在智能手机等移动终端设备领域，锂离子电池已经成为绝对主流。高能密度、快充能力、小体积和较低自放电率使得锂离子电池成为目前移动终端最重要和最广泛应用的电池技术之一。通过电池技术的不断升级和创新，如快充技术、逆变器和智能管理等系统，锂离子电池已经实现了更快速的充电和更长的使用时间，大大提高了用户的使用体验。

在无人机和智能穿戴设备领域，锂离子电池也正逐渐成为主流。无人机等无人驾驶飞行器需要轻量化、高能量密度的动力系统来提供飞行时间和操作效率。而智能穿戴设备如智能手表、智能眼镜等，也需要轻便、小巧的电池方案来实现常规使用。

总之，锂离子电池在电子领域的应用对推动智能产品的创新和发展、提升用户体验、增强人们生活和工作的便捷性和舒适度，具有重要作用。

第三，储能领域。

在储能领域，锂离子电池也得到了广泛应用。其中，主要应用领域包括电力系统备用能源、智能微电网、UPS 不间断电源等，其储能效率高、体积小、重量轻、使用寿命长、能够快速响应和可靠耐用等优点特别适合于储能应用^[24-26]。

随着可再生能源的普及，如风力发电和光伏发电，锂离子电池还可以用于将能源存储在电池中，以解决能源的间歇性和不稳定性问题。当能源供应超过了需求时，锂离子电池可以将能源储存在其中；当能源供应无法满足需求时，锂离子电池可以将储存的能源释放出来。这种能源储存和释放方法不仅有助于实现能源平衡，还可以使能源利用效率更高。

总之，锂离子电池在储能领域的应用领域广泛，如太阳能电池板系统、风力发电等再生能源系统等均采用锂离子电池作为主要的能源储存设备。未来随着技术的不断进步和市场的不断扩大，锂离子电池在储能领域的应用前景也将会更加广阔。

1.2 固态电解质界面相

固态电解质界面相 (Solid Electrolyte Interphase, SEI) 是指在锂离子电池中，正极、负极的电荷/离子交换区域处形成的一层具有一定电导能力，同时能防止电池内部副反应导致的电解质分解的膜状物质^[27]。SEI 的形成主要是由于电解质在正极和负极形成的电极界面上，在外部电压的作用下发生氧化还原反应，生成了一系列的还原产物和氧化产物，这些产物发生聚合反应、结晶和沉淀等过程，

最终形成了 SEI。如图 1-2 所示，SEI 的组成比较复杂，常常包括：氟化锂、碳酸锂、氧化锂、烷基碳酸盐等有机锂盐等^[28]。

SEI 膜在锂离子电池的充放电过程中扮演着非常重要的角色，其质量和稳定性对电池性能、安全性和寿命有重要影响。例如：SEI

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/747105030124006062>