

# 锂电池中的计算物理学\*

任元<sup>1,2</sup> 罗亚桥<sup>1</sup> 施思齐<sup>1,3,4,†</sup>

(1 上海大学材料科学与工程学院 上海 200444)

(2 内蒙古科技大学机械工程学院 包头 014010)

(3 上海大学 材料基因组工程研究院 上海 200444)

(4 之江实验室 杭州 311100)

2022-04-29收到

† email: sqshi@shu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20220602

## Computational physics in lithium batteries

REN Yuan<sup>1,2</sup> LUO Ya-Qiao<sup>1</sup> SHI Si-Qi<sup>1,3,4,†</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2 School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

(3 Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(4 Zhejiang Laboratory, Hangzhou 311100, China)

**摘要** 从计算物理学角度深入解析与锂电池特性关联的物理基础,对优化锂电池的设计并推动其发展具有重要的指导意义。文章系统总结了锂电池中物理现象与物理原理的对应关系,通过分析物理模型及其作用机制,勾勒出锂电池模型的物理图像,提炼出相关描述因子及其计算物理方法。针对锂电池中科学问题的计算、模拟与仿真多尺度技术的发展,以及近年来基于机器学习与高通量计算方法的研究进展,可以预见多尺度模拟与高智能计算技术的结合将极大地推进锂电池的快速发展。在锂电池的仿真研究中,确立计算方法尺度、科学基础理论、储能机制与系统的物理形态、仿真与实践的物理关系及科学基础与工程应用构造的三维一体化锂电池分析体系,无论对揭示锂电池中基本物理原理、电池本质属性、计算物理学之间的科学关系,还是对发展基于物理基本原理模型的电池体系构效关系和调控方法,都具有里程碑式的意义。

**关键词** 锂电池, 物理基础, 尺度效应, 计算物理学

**Abstract** The physical fundamentals related to the characteristics of lithium batteries are analyzed from the perspective of computational physics, which has important significance for optimizing the design and promoting the development of the batteries. By analyzing and linking the physical model with battery performance, the relevant factors and computational methods are extracted. We also review the development of multi-scale technologies for computing, modeling, and simulating the scientific issues, as well as recent research progress, based on machine learning and high-throughput computing methods. It is foreseeable that the combination of multi-scale simulation and highly intelligent computing technology will greatly promote the rapid development of lithium batteries. Establishing a five-dimensional integrated system to analyze the scale of the calculation, the basic scientific theory, the physical form of the energy storage mechanism and system, the relationship between simulation and practice, and the scientific basis for engineering applications will be of great significance not only for revealing the relationship between the basic

\* 国家自然科学基金(批准号: U2030206, 11874254, 51802187, 51702170)、上海先进陶瓷结构设计与精密制造专业技术服务平台(批准号: 20DZ2294000)、之江实验室科研攻关(批准号: 2021PE0AC02)、内蒙古自然科学基金(批准号: 2020MS05036)资助项目

principles and computational physics of lithium batteries, but also for understanding the structure-performance relationship and developing the regulation of battery systems.

**Keywords** lithium batteries, physical fundamentals, scale effect, computational physics

## 1 引言

电池是利用电化学反应实现化学能与电能相互转化的储能器件。相较于无法实现可逆充放电的一次电池(锌锰干电池、纽扣电池及锂原电池等),可以实现可逆充放电的二次电池(铅酸电池、镍氢电池及锂离子二次电池等)无疑具有更广阔的应用前景。20世纪70年代, M. Stanley Whittingham 教授首次在金属锂负极和  $\text{TiS}_2$  正极材料间实现了可逆充放电, 放电电压达到 2.0 V, 这也构筑了锂离子二次电池(以下简称锂电池)的雏形<sup>[1-4]</sup>。但是, 由于充放电循环过程中金属锂表面极易形成锂枝晶的问题及其伴随的安全隐患一直无法有效解决, 锂电池的商业化随之陷入停滞。1980年, John B. Goodenough 教授将氧化钴正极用于锂电池, 其充电电压可显著提高到 4.0 V<sup>[5, 6]</sup>。同年, M. Armand 教授将锂离子在正负极之间来回脱嵌的过程形象地总结为“摇椅电池”模式<sup>[7]</sup>。1985年, Akira Yoshino 教授发现碳基石油焦负极材料不仅能提供低电压(约 0.5 V)以助锂离子快速脱嵌, 其本身也能保持较高的比容量<sup>[8-10]</sup>。1991年, 基于 Akira Yoshino 教授钴酸锂正极和石油焦负极专利的商用锂电池成功问世, 拉开了锂离子电池大规模应用的序幕。2019年, 瑞典皇家科学院决定将诺贝尔化学奖授予 John B. Goodenough,

M. Stanley Whittingham 和 Akira Yoshino 三位教授以表彰他们在锂电池研发过程(图1)中的突出贡献, 并评价“他们创造了一个可充电的世界”。

物理学基础理论在锂离子电池的研发历程中有着重要的作用。作为物理学博士的 John B. Goodenough 教授就是凭借其深厚的物理学功底, 先后奠定了钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )和磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )三种正极材料体系的根基<sup>[11-13]</sup>。M. Armand 教授总结的“摇椅电池”模式, 也是锂离子电池中经典的物理理论, 其本人更是在 *Nature* 综述论文“可充电电池面临的问题与挑战”中着重强调了物理原理对于锂电池的重要性<sup>[14]</sup>。在我国, 中国科学院物理研究所陈立泉院士也对锂电池的研发做出了重要贡献。早在20世纪70年代陈立泉院士就已在我国提出固态电池的概念, 为我国锂电池的后续发展指明了研究方向。陈立泉还深入并严谨地总结了与锂电池相关的物理理论基础, 开创了国内“固态离子学”的学科方向,

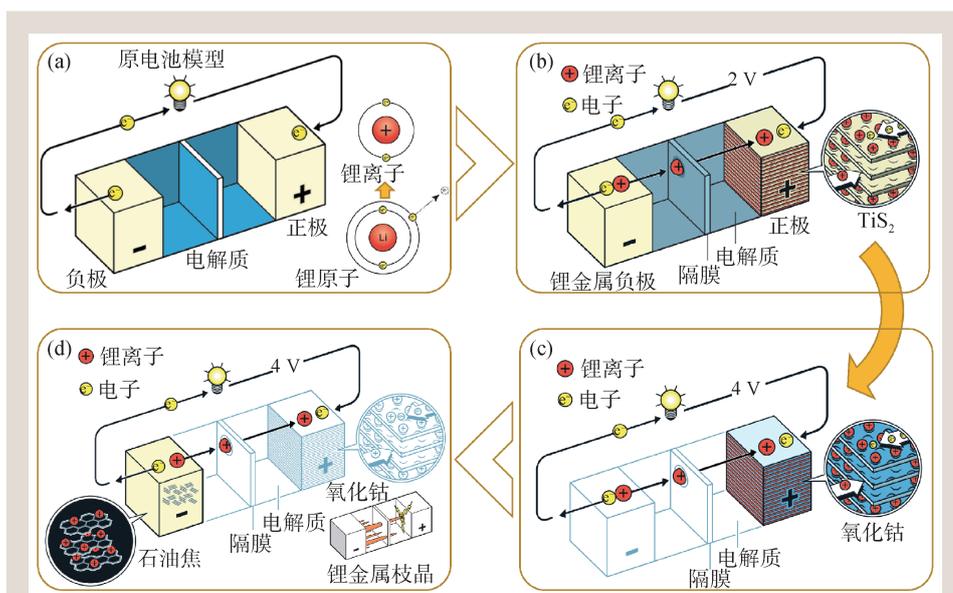


图1 锂离子电池的研发过程 (a)原电池基本模型; (b)由 M. Stanley Whittingham 教授提出的金属锂为负极和  $\text{TiS}_2$  为正极的可逆充放电电池模型; (c)由 John B. Goodenough 教授提出的氧化钴为正极的锂电池模型; (d)由 Akira Yoshino 教授提出的碳基石油焦为负极的电池模型

为锂电池的发展奠定了深厚的基础。他还提出将固态化技术应用于锂电池，推动了高安全性固态电池的发展。由此可见，从锂电池电极、电解质材料的开发，到电池中的关键科学问题，再到锂电池体系的安全性及优化设计，均离不开物理理论基础。

基本物理理论是研究锂电池各项特性和宏观性能的基础。例如，输运物理理论是研究电解质与电极中电子或离子的输运与扩散行为的基础；晶体场理论是研究过渡金属氧化物储锂性能的基础；缺陷化学理论是研究缺陷对离子输运以及储锂性能影响的基础。有效介质理论、晶格动力学、相变平均场理论、空间电荷层理论及渗流原理等基本物理理论更是研究和设计电化学储能材料和器件的重要理论依据。在不同物理尺度下，通过计算设计与仿真的方法，以基本物理量和物理原

理作为纽带，锂电池中涉及宏观问题与背后的基本物理原理具有密切的联系，其全景如图2所示。

从基本物理原理角度对锂电池进行研究也具有重大当代价值和时代意义。首先，锂电池具有便携、清洁、地域限制少和能量转化效率高等特点，这注定了其在转变能源结构、实现“双碳”目标过程中的重要价值。其次，提高锂电池材料的能量/功率密度、循环寿命和安全性能，是当前主要的研究方向。建立能够反映锂电池体系基本物理机理的模型，对开发高效安全的锂电池材料与储能体系具有重要意义。再则，以物理理论构建的能量转化模型为基础，通过计算仿真挖掘锂电池储能体系中深层次的物理本质，是实现碳循环的关键。以下，本文将基于物理尺度分别从锂电池中的基本物理理论和计算物理学两方面进行论述。



## 2 锂电池中的基本物理理论

为调控锂电池体系中基本物理性质，通常采用基于物理基础的理论方法深度地理解与分析其中涉及的关键科学问题，比如，根据配位场理论调控电极费米能级<sup>[15]</sup>、通过解析离子输运机制提高离子电导率<sup>[16]</sup>、通过空间电荷层理论研究相间界面与电化学窗口<sup>[17]</sup>、采用相变平均场理论分析枝晶生长<sup>[18]</sup>等(图3—图6)。以下将对锂电池研究中涉及的主要物理基础理论进行简要介绍。

### 2.1 配位场理论

配位化合物是指由过渡金属的中心原子或离子与周围具有孤对电子和一定对称性的分子或离子(即配位体)通过配位键结合形成的化合物。配位体对中心离子作用的静电势场就是配位场。配位的对称性和配位场的强度决定了配位场效应。说明和解释配位化合物的结构和性能的理论被称为配位场理论。配位场理论可清晰描述含 $d$ 轨道电子过渡金属化合物中局域结构配位环境相互作用对其轨道能级的影响，并阐释此类材料费米能级、电荷转移、离子输运等属性的相应变化。中心过渡金属离子引起的变化取决于周围配位体的类型、位置 and 对称性。

锂电池中，锂离子的电化学嵌入/脱嵌过程涉及到的耦合离子—电子耦合转移反应、客体离子迁移和费米能级变化，均可通过配位场理论进行理解和描述(图3)。如锂电池的正极材料多为含 $d$ 轨道电子的过渡金属氧化物，其存在较明显的配位场效应。从配位场理论方法出发，结合第一性原理计算研究分子轨道的能级特征和电子填充特征，将有助于理解上述过程，并揭示其与电化学性能之间的相互作用机制，为设计新的高性能电极材料提供系统而独特的视角。从物理理论基础推导关键的电化学性能(电极电压平台、结构稳定性、比容量和离子迁移)调节模型，将在锂电池的新型电极设计中发挥重要作用<sup>[15]</sup>。

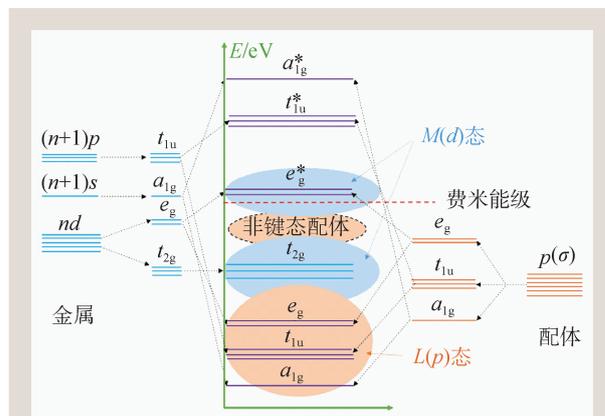


图3 锂电池系统配位场理论中典型金属中心原子与配体轨道之间的 $\sigma$ 键重叠能带结构图<sup>[15]</sup>

### 2.2 输运物理

有别于“扩散”、“迁移”、“传导”等物理名词，“输运”特指离子在介质中主动或被动运动的特性。离子输运特性通常采用离子电导率、离子迁移数、扩散系数以及离子迁移扩散能垒等物理量来进行描述。离子的输运图像对于物质传输和离子传导至关重要<sup>[16]</sup>。

离子电导性是全固态锂电池中电极与电解质最重要的性质之一，其物理本质就是做布朗运动的离子在外加电场作用下发生定向移动并引起总体浓度梯度发生改变。通过离子输运相关信息获得离子的快速扩散路径，是有效改良固体电解质中离子电导率的基础。深入了解输运的原理也是改良离子电导、物质传输的基础。而输运现象本质上是原子、分子运动的微观现象，并与材料的微观结构密切相关，因此，我们需要立足于微观现象对输运进行论述(图4)。

### 2.3 晶格动力学

位于晶体点阵中的原子，在 $T > 0$  K时总围绕其平衡位置发生振荡。对这一振荡现象规律的描述即为晶格动力学。将晶格动力学关联到固体电解质中的离子输运行为的研究可追溯到20世纪七八十年代<sup>[19]</sup>，其较好地解释了原子振动对离子输运的影响。结合多尺度理论模拟和计算来解析原

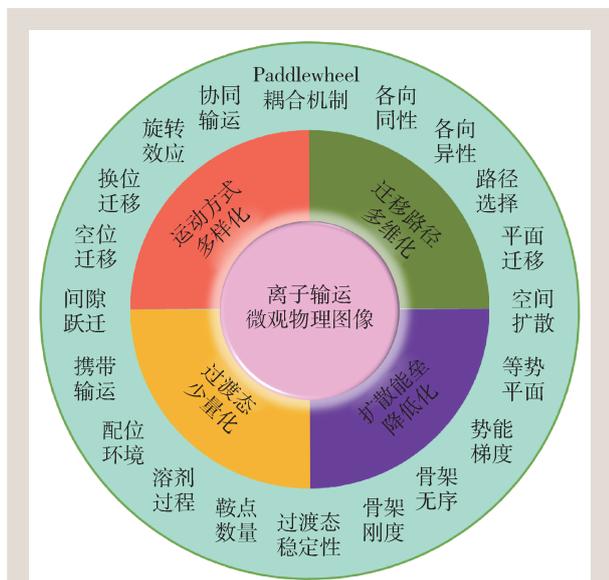


图4 锂电池系统中刻画离子运输微观物理图像的运输机制与描述因子<sup>[16]</sup>

子的这一振动现象，提取相关物理参数，包括高频介电常数、横光学声子频率、声子振幅、振子强度等成为晶格动力学描述符来理解固态电解质材料的离子输运行为。研究晶格动力学的方法包括：拉曼光谱、密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算、脉冲回声声速测量(测得晶格德拜频率)、非弹性中子散射(测得声子态密度、声子能带中心)等<sup>[20]</sup>。

高安全性全固态锂电池中无机固态电解质材料的离子电导率由前置因子和活化能决定，如 Arrhenius 方程所示：

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right),$$

其中 $\sigma$ 为离子电导率， $\sigma_0$ 为前置因子，其数值在数量级上与晶格振动频率( $10^{13}$ — $10^{14}$  Hz)一致， $E_A$ 为活化能， $T$ 为热力学温度， $k_B$ 为玻尔兹曼常数。晶格极化或软化是指用一种更软、极化性更强的阴离子替换原有阴离子并减弱阴阳离子之间的成键作用，从而降低迁移离子的振子强度，为离子迁移提供一个平坦的能量变化过程，即降低活化能( $E_A$ )；同时，减小前置因子( $\sigma_0$ )<sup>[21]</sup>。由于这两个参数对离子电导率的影响相反，所以需要调整合适的晶格软度，以获得最佳的离子电导率<sup>[22]</sup>。晶

格动力学通常与晶格极化或软化等现象联系在一起。Sokseiha 等人<sup>[23]</sup>将声子能带中心作为晶格动力学的描述符，已经实现了含锂无机电解质材料的高通量筛选。

## 2.4 空间电荷层理论

空间电荷层理论通常用来描述存在电势差的两相界面处的电子、离子输运特性。在离子输运过程中，为了补偿由于带正电的电荷在局域电中性等离子体中造成的额外电荷，电子通过重新排布形成有效屏蔽正电荷的空间电荷层。空间电荷区域的厚度取决于自由载流子的浓度。金属因具有较高的自由电荷密度(约 $10^{22}$   $\text{cm}^{-3}$ )，其屏蔽距离约为原子间距数量级，即几埃。而大多数半导体的自由载流子浓度较低(约 $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ )，其屏蔽距离可达几百埃。为解释半导体两相界面导电效应，Wagner<sup>[24]</sup>提出在两相之间的界面处存在一个电荷载流子浓度变化的区域，并将其定义为空间电荷层。基于空间电荷层理论，Jow<sup>[25]</sup>等人研究了界面对离子导体电导率的影响。Maier<sup>[26]</sup>将缺陷化学量化分析方法融入到空间电荷层理论中研究了固态离子输运过程。如今，基于空间电荷层理论的研究已涵盖对半导体两相界面导电效应的研究，对离子导体中界面性能的解析，以及对纳米尺度下固态离子传导中界面空间电荷效应现象的探索。

在全固态锂电池中，正极材料是既可输运离子又可传导电子的氧化物，电解质是快离子导体硫化物，两者之间较大的化学势差驱动锂离子从电解质向电极扩散，由此在两者界面处形成一个离子空间电荷层。由于正极对电子与离子的输运，锂离子持续从电解质向电极扩散，直至电极电荷达到局域平衡，进而造成电解质出现贫锂层。一方面，空间电荷层产生的锂离子浓度差将引发较大的界面电阻并阻碍锂离子输运(图5)<sup>[17]</sup>。Takada 等发现在固态电池中几纳米厚度的空间电荷层将形成高达 $1 \times 10^4$   $\Omega$ 的界面电阻，极大地降低了电池的倍率性能<sup>[27]</sup>。相反， $\text{LiF}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 界面缺陷处的空间电荷层会耗尽电子载流子并导致大量离子载

流子积累，为搭建供离子输运的人工固体电解质界面膜(SEI)提供了理论基础<sup>[28]</sup>。另一方面，空间电荷层与过渡金属化合物材料反常的额外容量密切相关。基于自旋电子学理论和原位磁性监测技术，研究者揭示了过渡金属化合物 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的额外容量主要来源于Fe纳米颗粒表面的自旋极化电容，其中费米面处 $3d$ 电子较高的电子态密度发挥了关键作用。该研究首次在实验上直观地证实了空间电荷层存储机制<sup>[29]</sup>，并证明这种新型储锂机制广泛存在于各种过渡金属化合物中，突破了人们对传统锂电池储能方式(包括插入储锂、合金储锂和转化储锂)的认知。

## 2.5 有效介质理论

在多孔介质的研究中，假设一种单相介质的性质与多相介质在宏观平均相同，这种假设的单相介质即为有效介质，基于此假设的理论称为有效介质理论。有效介质理论是基于微纳颗粒分布于介质基体中所构成的纳米微结构模型的理论，其最早由布鲁格曼(Bruggeman)于1935年提出<sup>[30]</sup>，随后朗道尔(Landauer)于1952年用举例法对其做了阐明<sup>[31]</sup>，Nan<sup>[32]</sup>在1993年通过格林函数对其进行了深入的数学解释。

有效介质理论主要被应用于复合固态电解质离子电导率的研究<sup>[33]</sup>。例如，聚环氧乙烷(PEO)常被用作高能量密度锂离子电池的复合固体聚合物电解质基质材料。由于所涉及组物的复杂性，目前对固态复合聚合物基电解质进行高效的实验筛选仍是一个巨大的挑战。有效介质理论结合Halpin—Tsai的耦合模型可精确预测填料体积分数和介质粒径对固态复合聚合物基电解质的电导率和杨氏模量影响。该理论框架的应用可以扩展到其他基于聚合物固态电解质的研究中，通过建立数据库进行数据挖掘可进一步加快筛选过程<sup>[34]</sup>。结合有效介质理论和Halpin—Tsai模型可构建离子输运物理图像刻画方法，综合固体电解质的机械性能与致密度等对离子输运特性的影响因素，提出改善固态复合聚合物电解质离子电导率的有效策略并进行高效筛选。

## 2.6 渗流模型

流体在多孔介质中的流动称为渗流。1957年Boradent和Hammersley基于保持渗流区原有的边界和渗透流量不变这一假设，把渗流看成是由液体质点充满全部渗流区的连续流动，建立了渗流模型。渗流模型常用来描述流体在随机介质中的运动，其特征是介质具有随机性，而流体运动本身没有随机性。经典的渗流模型主要为格点图上的键渗流和点渗流。其中，键渗流模型将空间划分为一系列独立的点，每个点之间存在连通的可能性，随着连接规模的增加，将会在空间中形成一系列存在连接关系的团簇。键渗流理论可以用来研究随机几何构型中物理过程的连通性，并描述填充物的几何特征与导体离子电导率之间的关系。

在锂电池的研究中，键渗流模型主要被用来解释离子在电解质中连贯性的输运规律。对离子导体进行的渗流模拟主要分为两部分，即“计算某些相邻位点的导通性”和“对导通位点进行连通性分析”。根据离子输运通道堵塞原因，渗流模型可分为两类。第一类渗流模型主要用于描述因非迁移离子所造成的输运通道堵塞<sup>[35]</sup>，第二类渗流模型则用于研究迁移离子本身的某些排布所导

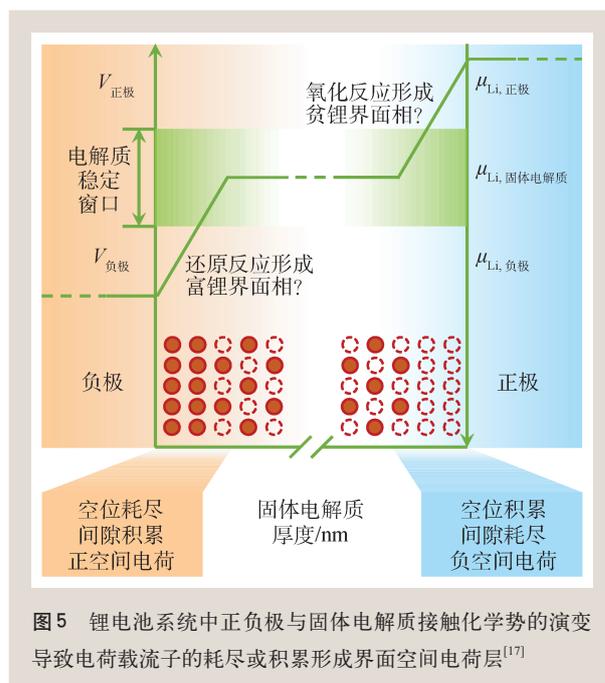


图5 锂电池系统中正负极与固体电解质接触化学势的演变导致电荷载流子的耗尽或积累形成界面空间电荷层<sup>[17]</sup>

致导通位点的动态堵塞<sup>[36]</sup>。钙钛矿结构 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 中La离子对 $\text{Li}^+$ 的堵塞效应就是第一类渗流模型的典型应用，然而该材料中除了La离子的堵塞，迁移离子 $\text{Li}^+$ 的某些排布也会造成运输通道的动态堵塞。Lee等人<sup>[36]</sup>采用第二类渗流模型，搭建了基于迁移离子随机分布与框架结构策略的初始研究模型，解释了无序岩盐材料中迁移离子过量和无序排布等因素可以改善 $\text{Li}_{1.211}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ 电极容量的原因。

## 2.7 相变平均场理论

相变平均场理论就是在相变过程中，将一个单体受到的所有影响近似为一个外部场从而将多体问题分解为多个单体问题(one-body problem)进行求解的范式和理论。这里的相变包含一级相变和二级相变。一级相变的特征是潜热释放并引起自由能对温度和压强不连续的一阶导数。常见的一级相变包括液体凝固和蒸汽凝结，其特征为两相可以在一定温度、密度(纯材料)或杂质浓度(合金)范围内共存。相反，二级相变发生在确定的温度、密度或浓度条件下，因热扰动而自发开始，没有潜热释放。在相变时，序参量是描述从无序

母相到有序子相对称性变化的重要参量，也可以用以区分一级和二级相变。序参量通常在有序状态下取有限值，在无序状态下消失。若相变的母相和子相的结构对称基团没有变化，如蒸汽转化为气相和液相的相变，有效序参量通常可以用子相对于母相的密度差来定义<sup>[37]</sup>。相变平均场理论忽略了因局部分子运动而始终存在的空间起伏。将序参量视为相的平均热力学性质可用来表示系统的自由能，进而确定其后续的热力学性质。随着相变中波动影响长度尺度的增加，起主导作用的空间涨落的贡献应考虑到朗道自由能泛函中，此类空间波动发生在尺度上的空间变化为序参量的梯度。

锂电池充放电过程中离子嵌/脱引起电极与电解质的结构变化，为探究插层、转化、输运及沉积等物理机制而发展的介观尺度相场理论模拟方法(图6)<sup>[18]</sup>，其起源与发展均受到相变平均场理论的影响。在锂电池体系中电极的结构与组分及其复杂性使得电池单元在充放电期间的决速步骤发生变化。它们不仅取决于电解质主体中活性离子(例如 $\text{Li}^+$ 或 $\text{Na}^+$ )的浓度，还取决于电极活性材料表面和内部浓度，以及活性物质与主体之间电解质的电势差。例如，锂离子脱嵌发生在活性材料的纳米尺度，同时电化学过程取决于其化学性质与结构。

## 3 锂电池各物理尺度下的计算仿真方法

锂电池储能系统研究的基本特征包括：多物理场、多尺度及不确定性。其中涉及多个物理场(应力场、电场、温度场等)中的传质以及电化学反应之间的相互耦合，且包括激发链式反应和热失控。同时，涉及多物理尺度(量子力学、分子动力学、统计力学、宏观连续介质力学)与多物理时空尺度下的演进。研究过程中存在不确定性的特征表现在：大量使用经验或半经验公式，内部结构复杂，微观参数众多，且难以测量或准确评估。在锂电池的研究中，可以通过各物理尺度的计算物理方法模拟电化学储能中的相关过程并探索相应机制。其研究思路框架可归纳如下：通过对电

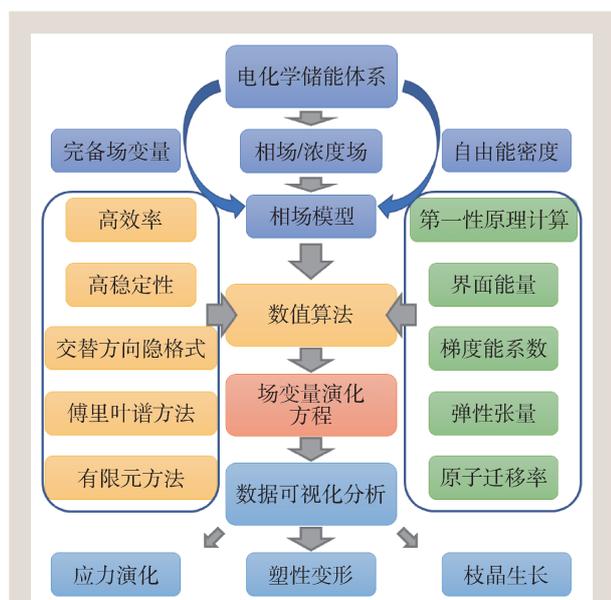


图6 锂电池系统相场模拟中研究电化学储能材料微结构演化的基本框架<sup>[18]</sup>

化学储能实际系统进行分析, 搭建工程模型, 提取相关的影响因素(图4); 对工程模型影响因素的凝练, 进行物理抽象并勾勒出近似的物理模型; 通过对物理模型的定量化分析, 提取相应的物理参量的描述因子, 将描述因子的数学关系进行梳理, 建立与物理模型相适应的数学模型, 并对数学模型进行求解, 获得可描述相关参量的微观物理图像; 通过微观物理图像的清晰刻画, 进而解决电化学储能中的工程实际问题; 建立由工程模型到物理模型, 再到数学模型的研究体系, 通过求解数学模型解决工程实际问题的技术体系, 推动电化学能量存储的系统研究。

不同物理尺度下, 研究锂电池的基本理论与计算物理方法可总结如下: 原子尺度下基于密度泛函理论<sup>[38]</sup>研究电化学储能材料中微观尺度电子结构的第一性原理方法; 微观尺度下基于分子力学求解大分子体系结构的分子动力学方法(molecular dynamics, MD)<sup>[39]</sup>; 微观尺度下基于统计力学的概率分配原理求取庞大体系的统计及热力学信息的蒙特卡罗模拟(Monte Carlo, MC)<sup>[40]</sup>方法。介观尺度下基于热力学基本原理仿真电化学反应与沉积过程的相场理论模拟(phase-field model, PFM)<sup>[37]</sup>。宏观尺度下基于连续介质理论进行场分析的有限元分析(finite element analysis, FEA)<sup>[41]</sup>。此外, 通过机器学习还可以将各个尺度仿真计算融会贯通, 实现高通量计算在电化学能量存储中的实际应用, 构筑的智能计算体系从不同的尺度对电化学储能中的材料与器件进行深层次的理论研究, 如图7所示。

### 3.1 原子尺度

原子尺度(约 $10^{-8}$ — $10^{-12}$  m)是通过基础物理学研究材料科学问题的一种重要理论计算维度。通过计算原子、离子和电子间由电荷分布和电荷转移引起的相互作用, 可以获取系统电子基态与原子间作用势函数的特征值, 进而得到基于稳态结构能量的原子运动行为。基于热力学与动力学并充分利用原子尺度的优势, 从电子结构与原子尺度描述锂电池研究中的关键科学问题, 分析计算

原子尺度结构体系的能量数据, 探究材料的物理属性与化学特性, 是进行材料优化与设计的有效手段。锂电池中原子尺度计算方法主要包括基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法, 基于第一性原理的弹性带(nudged elastic band, NEB)和爬坡弹性带(climbing-image nudged elastic band, CI-NEB)计算方法, 第一性原理分子动力学方法和蒙特卡罗模拟(MC)<sup>[42]</sup>。

由多体量子力学基本方程式描述电子基态运动的第一性原理方法与其他经验势的不同之处是不涉及任何经验参数。DFT的第一性原理方法可以求解薛定谔方程并给出足够精确的近似解。根据Hohenberg—Kohn定理<sup>[43]</sup>, 基态能量由电子密度唯一定义。在该理论中, 由许多相互作用的电子组成的真实系统被一组非相互作用的粒子代替, 两者产生的态密度相同。通常情况下, DFT计算通过薛定谔方程的变体Kohn—Sham方程实现, 即将相互作用的电子的实际势能近似为非相互作用粒子的局部有效(虚拟)外部势能。这也是DFT的计算成本远低于基于复杂多电子波函数的高级从头计算方法的原因。实际上, 多电子系统的特性由空间相关电子密度的函数决定。电子密度函数还需对电子交换、相关能项以及虚拟非相互作用系统的动能与实际系统之间的动能之差进行建模。使用基于变分原理的迭代自洽方法可以求解相应的方程式。如今, 在许多领域内, DFT计算已成为准确描述单个原子和分子过程的标准工具<sup>[44]</sup>。在锂电池中, 通过调用DFT可以计算多种关键特性, 包括与点缺陷有关的结构和能量特性以及平衡电压的估计等<sup>[45]</sup>。此外, 在锂电池体系中涉及的过渡金属化合物通常由DFT+U方法来计算相关特性, 其中U为补偿现场库仑相互作用参数, 可通过自洽方法或拟合实验数据得出。

### 3.2 微观尺度

微观尺度(约 $10^{-6}$ — $10^{-10}$  m)下的经典分子动力学(classical molecular dynamics, CMD)可以模拟原子、离子或者分子在体系中的运动行为。经典分子动力学通过牛顿运动定律方程求解各个时间

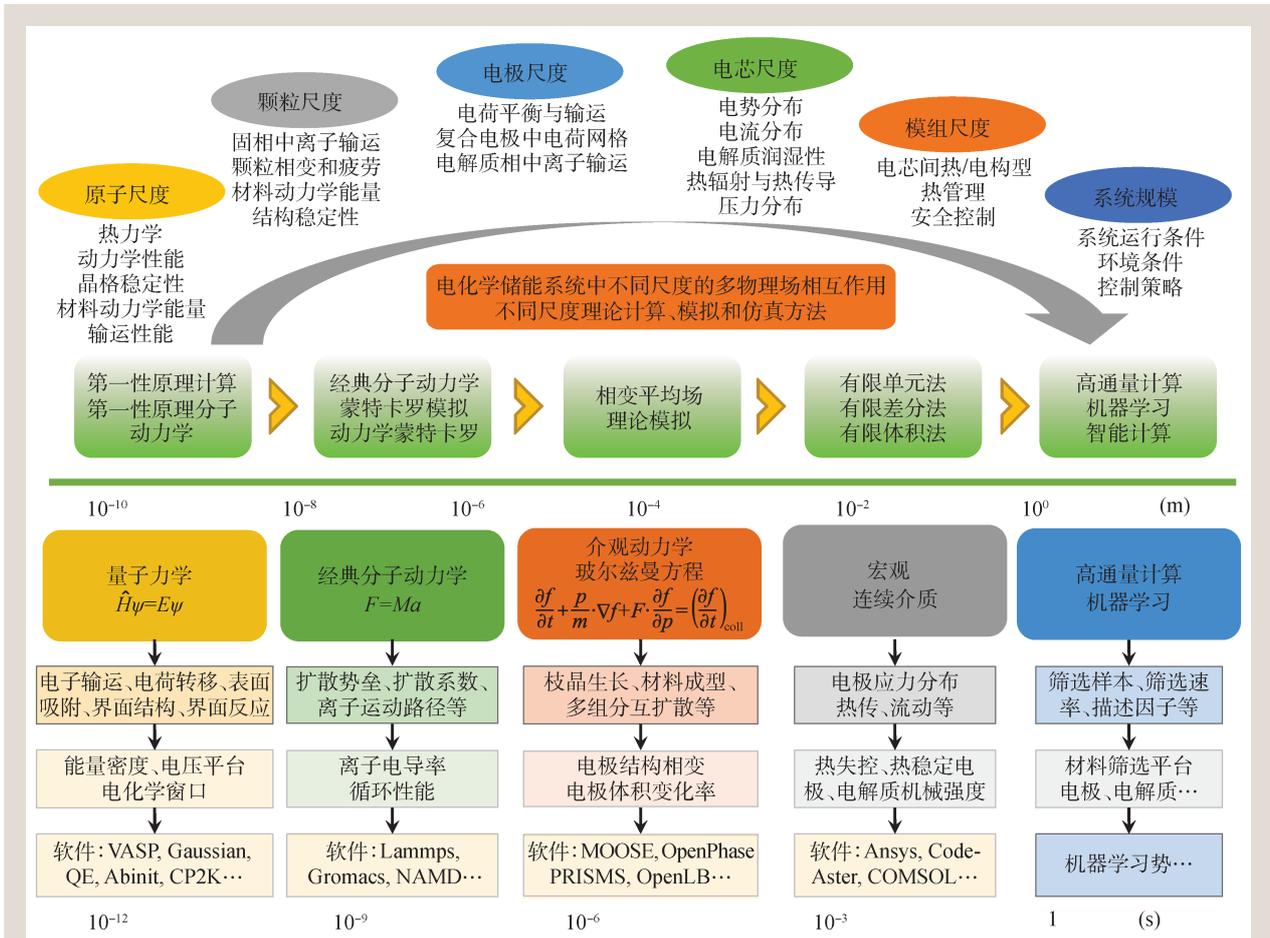


图7 跨尺度多物理场研究电化学储能系统的模型与物理问题，及其中的基本原理与仿真方法

节点粒子的位移矢量与动量关系，从而准确获取体系中各粒子随时间变化的运动轨迹与能量受温度的影响规律。CMD通常通过计算足够长的时间尺度内体系的热力学平衡状态的统计平均值来替代整个系统的统计平均值。这种方式在统计物理学中被定义为遍历假设，通过这种假设可以有效地探究系统结构热力学与动力学行为过程及特征。为探究锂离子电池的倍率性能和充放电速度等，CMD被广泛用于模拟(脱)嵌入过程中锂离子的扩散途径和系数、结构演化和相变<sup>[41, 42]</sup>。

通过模拟获得对锂离子扩散的深入了解的另一种方法是调用从头算分子动力学(*ab initio* molecular dynamics, AIMD)技术，以研究微观扩散机理。为遵循牛顿运动定理，这种方法融入了由量子力学处理的原子力学，以此描述系统中处于输运过程中的离子。由于AIMD模拟的计算成

本比CMD高得多，因此这些计算通常仅限于几百个原子的小型系统，并且仅适用于短时尺度的现象(约10—100 ps)。为解决此限制，一般可依据AIMD较精确的计算结果为参照，从CMD收集的数百至数千条轨迹中筛选可靠统计信息。AIMD在材料建模中的应用实例比较常见，如可以先在高温条件下轨迹估算扩散率(此时所需轨迹范围较低)，再使用外推法了解较低温度下的特征值。

蒙特卡罗(MC)模拟<sup>[46]</sup>在监视运动粒子的运动和轨迹方面与MD相似，不同点在于粒子运动行为的描述方式。前者通过随机采样方式描述而后者通过求解牛顿运动定律方程来模拟。亦可通过判断所计算物理量的确定性与随机性来定义MD与MC所适用的模拟仿真体系。MC通常需要非标准化抽样方法(如Metropolis抽样法<sup>[47]</sup>)来体现物理模型的真实性和真实性。在锂电池的研究中，MC仿真可

以对锂离子扩散过程进行建模, 确定充/放电过程中电极材料的结构稳定性, 计算相图, 甚至预测不同充/放电阶段电极的嵌锂电位<sup>[41, 42]</sup>。

由于第一性原理的计算能力将单位晶胞的大小限制到约 $10^2$ 个原子数量级<sup>[48]</sup>, 其适用范围受到一定限制。另一方面, 为获得相对于系统大小收敛的结果, 需由数百万个原子(或更多)组成的计算系统, 因此必须应用蒙特卡罗模拟。此外, 诸如找到平衡成分分布图, 建立锂离子扩散系数对锂离子电池材料中锂离子浓度的依赖性, 以及构建温度—浓度相图之类的问题, 均需对构造空间进行大量采样, 而仅通过第一性原理计算是无法实现的。作为第一性原理计算和蒙特卡罗模拟之间的链接<sup>[41, 42]</sup>, 团簇展开方法可以很好地解决这些问题。更准确地说, 获得电池材料性能需通过多尺度多方法协助计算完成<sup>[49]</sup>。其研究思路如下: 利用第一性原理电子结构计算, 提取活化能垒; 利用局部团簇展开算法将所有与部分无序状态相对应配置访问迁移的激活项屏蔽<sup>[50]</sup>; 利用动力学MC模拟计算扩散系数数值并表征离子在材料内的迁移。

### 3.3 介观尺度

介观尺度(约 $10^{-3}$ — $10^{-7}$  m)物理弥补了微量子物理与宏观经典物理之间的间隙, 并直接描述了器件性能与材料属性之间的关系。源于相变平均场理论的相场理论模型(PFM)较好地实现了介观尺度的数值表达。PFM基于热力学来研究材料微结构的演化过程。在热力学中, 相是性质比较均匀稳定的空间结构, 场是时空变量的函数, PFM即为用时空变量的函数来描述和预测材料微结构演化<sup>[51]</sup>。与DFT、MD和MC等方法相比, PFM在微观和宏观模拟之间架起了桥梁。Carcia等通过耦合Cahn—Hilliard方程与麦克斯韦方程, 阐明了电磁活性体系的变分原理, 这也是PFM的雏形<sup>[52]</sup>。

在锂电池系统充放电过程中, 锂离子在负极和正极之间的输运过程涉及物质扩散和结构相变, 并影响着电池的循环稳定性。在此过程中, 涉及离子的输运各向异性与结构的相分离、电极弹塑

性变形、颗粒裂纹扩展与电极断裂、表面枝晶生长等影响电池循环寿命与安全性等物理问题。正极材料 $\text{LiFePO}_4$ 在充放电的相分离过程中通过PFM以介观尺度清晰展现了电化学储能材料的相变机制。如Guyer等提出了可模拟电化学界面的双层和Butler—Volmer动力学PFM<sup>[53]</sup>; Han等将Cahn—Hilliard方程引入PFM中用以模拟 $\text{Li}^+$ 在 $\text{LiFePO}_4$ 中的扩散行为<sup>[54]</sup>。介观尺度PFM在锂电池的研究中的应用还包括: 离子嵌入速率和粘弹性行为与电极塑性变形之间的定量关系; 弹性张量与离子浓度在应力模拟中的实际关系; 塑性变形对锂成核的影响; 电极颗粒的形状对离子在电极中的输运和应力分布的影响; 固态电解质和水系杂化电解质对负极枝晶生长的影响; 隔膜的孔径、孔均匀性、层数对离子输运性能及枝晶沉积形貌的影响; 不同电流密度条件下枝晶的演变规律等。这些应用充分说明, 利用PFM可以深度探索电化学储能材料各种微结构演化过程。

### 3.4 宏观尺度

电极、电解质和添加剂等的微观固有特性对电化学储能系统的性能有很大影响。但是, 电化学储能系统是一个整体, 宏观尺度(约 $10$ — $10^3$  m)上的其他特征(例如形态和应变)对其整体性能也有重要的影响。电化学储能系统的主要宏观问题包括颗粒排列对充放电状态、电极孔隙率和系统电导率的影响, 有效载流子浓度与电极应变之间的关系, 以及充放电过程中的热行为和物质损失等。在宏观尺度下, 通常使用连续介质理论、有限元方法和有限差分法对这些问题进行研究。

在连续介质理论中, 物质(固体、液体和气体)被假定为在其所占据的整个空间中连续分布的物体。连续体假设是固体力学和流体力学的基本假设。由此, 系统可以划分为连续无穷小的单元, 且各单元的性质与块体材料性质相同。连续介质理论可用于评估具有确定静止形状的固体的弹性和可塑性, 并描述可能在应变下变形的流体。连续介质模型中使用的参数, 如弹性张量、粘度、扩散率、状态方程等现象学参数, 可以从实验或

原子尺度模拟中获得。连续介质理论也可以研究具有固体和流体特性的材料,在这种情况下,主要步骤是对平衡方程、几何方程及物理方程进行数值求解<sup>[55]</sup>。

有限元法(finite element method, FEM)是一种用于近似求解偏微分方程的数值模拟技术<sup>[56]</sup>,其中边界问题尤为重要。在锂电池充放电过程中,系统的热行为、内应力分布以及电流和电压均与边界问题有关,可以通过在特定边界条件下求解热或物质传输方程来从理论上进行研究。FEM的核心思想是将整个域划分为微单元,通过在这些子域上链接各单元方程,找到整个域上的复杂方程的近似解。FEM求解过程可分为三个阶段,首先是划分单元:通过使用三角形、正方形或其他多边形的网格来离散化问题域;然后是单元分析,确定描述每个子域中状态方程的基本函数;最后是整体分析,将坐标从子域的本地节点转换为域的全局节点,以生成全局方程式并求解单元。FEM已广泛用于宏观尺度的研究中,如机械工程中的设计优化、结构分析、热分析、电磁分析、流场分析和耦合场分析。

有限差分法可通过在网格上创建泰勒展开式来构造函数导数的近似表达式,并求解泰勒展开式的微分。在锂离子电池的宏观尺度模拟中,时空耦合的有限差分法被用来研究多孔电极形态及其对离子扩散的影响<sup>[57]</sup>。

### 3.5 高通量计算与机器学习

发现新的高性能电化学储能材料几乎是每一代科学家的目标。在实际应用场景中,环境往往是较为复杂的,因此提升电化学储能材料某个或某几个性能是远远不够的。以固态电解质为例,材料的相稳定性、输运性质和机械强度等都是评估材料能否作为实际工程应用的评价指标。通过机器学习综合材料的各个性能指标,筛选和设计新材料已成为一个重要的发展方向。通过实验测量、计算模拟或者直接从现有的材料数据库中收集材料的原始数据,并从中提取合适的描述符,这些描述符一般包括材料结构、化学成分和材料

性能等;经过特征选择或者特征转换将描述符数据集转换为学习样本;通过选择合适的机器学习算法并调整最优超参数,模拟条件属性与目标属性之间的映射关系;利用这些模型来预测材料的性质或预测新材料。然而,机器学习在材料领域的应用目前仍处于初级阶段,样本构造、学习效率、泛化能力、可解释性和易用性等五大挑战亟待解决。学习结果和领域知识的矛盾、模型复杂性和易用性的矛盾以及高维度和小样本数据的矛盾等三大矛盾亦急需解决<sup>[58, 59]</sup>。

目前,机器学习在助力电化学储能材料的属性预测、材料发现、材料筛选等方面还处于初期发展阶段,在描述因子的选取与定量计算、数据来源与准确性评估等方面仍然面临着诸多挑战。考虑到材料本身的多样性与复杂性,加之数据本身的不可靠性,实验及计算方法的局限性,可供机器学习的数据通常相对匮乏且不够准确,这严重阻碍了基于机器学习的电池材料筛选进程。传统的材料科学研究方法受限于实验条件和理论基础等因素,往往耗时长,且精度较低。而数据驱动的机器学习不仅能够处理结构复杂的高维度,而且具有计算量少、计算时间短、预测精度高等特点,已经被广泛应用于材料领域。由此,高通量计算平台的搭建势在必行。在材料基因组中,高通量计算的本质是将“组合化学中的构造单元”和“高通量筛选”的思想应用于材料的计算机模拟。高通量计算的核心技术是架构级数据流的思想,其突出高吞吐量、强实时性、低延迟和易于扩展等需求。

### 3.6 跨尺度仿真

电化学储能科学前沿的许多物理问题都涉及到多维度现象。这样的过程可能发生在一定范围的时间和长度尺度上,这些时间尺度或长度尺度很难仅从量子化学模拟中捕获,甚至是从当前的计算资源中难以获得。由于计算上成本很高,所以使用第一性原理计算方法进行的模拟被限制为少量(即几百个)原子,并且模拟时间短于几皮秒。

为了消除这一“现实差距”并最有效地利用当前的计算能力解决实际材料问题，我们必须进一步开发新的方法，尤其是通过对各种尺度建模方法的结合来连接不同的时间和长度尺度形成多尺度建模。在锂电池多尺度建模的背景下，还应考虑到许多过程对局部温度的依赖性。A. Lanjan 等<sup>[60]</sup>通过结合量子力学、分子动力学和宏观数学模型的多尺度方法研究温度和浓度的函数评估 SEI 内部不同晶体结构的扩散能垒和扩散系数层，探索 SEI 层中的扩散机制。此外，将电极视为均质组件可能不适合深入了解与电极实际微结构各向异性相关的特征或特性。因此，成功的尖端计算策略必须保证新开发的仿真工具能够考虑所有这些参数和特定条件。除了热力学量(例如提供估算嵌锂电压窗口)外，电极和电解质中均会发生动力学现象。不同尺度之间的衔接技术、多尺度之间数据的交换以及尺度衔接累积的计算误差等均不容忽视，由此跨尺度计算、建模与仿真成为未来发展的一个重要方向。

基于对锂电池的多尺度模拟、高通量计算与机器学习研究，上海大学材料科学与工程学院与国家超级计算广州中心已建成“电化学储能材料计算与数据平台”(图 8)<sup>[61, 62]</sup>(SPSE, <https://mat-gen.nscg-gz.cn/solidElectrolyte/>)，数万条计算数据已对外开放。基于 SPSE 平台已搭建完成了多种无机化合物的输运特性数据库；平台已实现无人工干预的离子输运高通量计算；通过深度剖析离子输运微观物理图像中所得到的移动离子浓度与位点数差异，及迁移路径是否涉及未被占用间隙位点等信息，亦可预测基本的输运机制。

## 4 总结与展望

锂电池及其材料的研究与发展过程，从本质上说是基于物理学基础理论探索科学问题的过程。运用理论模拟探究锂电池储能过程中能量和物质之间转换的电化学反应机制，可以完善锂离子电池的设计。通过物理基础与理论仿真可以优化其构效关系，解决其生产使用过程中的实际问题，



图 8 基于高通量计算与机器学习及材料数据库的“电化学储能材料计算与数据平台”<sup>[61, 62]</sup>

并提供可靠和宝贵的理论依据。无论是第一性原理计算方法还是采用半经验势或经验势的分子动力学与蒙特卡罗模拟，无论是基于相场理论的模拟还是有限元法，无论计算尺度是微观还是宏观，无论是离散结构还是连续体，其根源都是求解原子或单元之间的相互作用势函数。由于不同物理尺度下计算方法的演变，计算物理模型中逐渐出现的经验参数与修正参数影响着仿真结果的精确度和计算过程的效率。随着仿真数据的增加与对计算效率的关注，机器学习的引入实现了兼顾高效率与高通量的计算需求。研究方法从数据驱动逐渐过渡为智能驱动，新能源的研究范式逐步由定性分析演化为定量预测。从不同尺度的独立研究逐渐转变为多尺度的耦合研究，并实现跨尺度的关联研究，探索电化学储能中的共性原理。

以往的研究成果和案例已经表明，钠离子电池及其他可逆储能器件，虽与锂电池有不同之处，但也存在相似之处，且有诸多相似的物理机制。电化学能量存储器件与材料研究领域的颠覆性研究和发现，与基础科学问题的探索密不可分。因此，基于物理学基础理论的多尺度计算设计与仿真方法是一项变革性技术。以“计算方法尺度”、“科学基础理论”、“储能材料与体系的物理形态”、“仿真与实践的物理关系”、“科学基础与工程应用”五个维度为基础，搭建电化学能量存储材料与器件的多尺度计算设计与仿真研究体系，对于锂电池及其他新能源器件的发展具有里程碑式的意义。

## 参考文献

- [1] Whittingham M S, Gamble F R. *Mater. Res. Bull.*, 1975, 10: 363
- [2] Whittingham M S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 9: 328
- [3] Whittingham M S. Belgian patent, No. 819672, 1975
- [4] Whittingham M S. *Science*, 1976, 192: 1126
- [5] Goodenough J B, Mizushima K. US patent, No. 4,357,215, 1982
- [6] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 1980, 15: 783
- [7] Armand M. Intercalation Electrodes. In: Murphy D W, Broadhead J, Steele B C H. *Materials for Advanced Batteries*, NATO Conference Series, 1980, 2: 145
- [8] Yoshino A, Sanechika K, Nakajima T. US patent, No. 4,668,595, 1987
- [9] Yoshino A, Sanechika K, Nakajima T. Japanese patent, No. 1989293, 1985
- [10] Yoshino A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 5798
- [11] Padhi A K, Nanjundaswami K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 1188
- [12] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G *et al.* *B. Mater. Res. Bull.*, 1983, 18: 461
- [13] Thackeray M M, Johnson P J, de Picciotto L A *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 1984, 19: 179
- [14] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, 2001, 414: 359
- [15] 王达, 周航, 焦遥等. *储能科学与技术*, 2022, 11(2): 409
- [16] 任元, 邹喆义, 赵倩等. *物理学报*, 2020, 69: 226601
- [17] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A *et al.* *Nat. Mater.*, 2019, 18: 1278
- [18] 张更, 王巧, 沙立婷等. *物理学报*, 2020, 69: 226401
- [19] Lucovsky G, White R M, Liang W Y. *Solid State Commun.*, 1976, 18: 811
- [20] Muy S, Bachman J C, Giordano L *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11: 850
- [21] Krauskopf T, Pompe C, Kraft M A *et al.* *Chem. Mater.*, 2017, 29: 8859
- [22] Zhao Q, Pan L, Li Y J *et al.* *Rare Met.*, 2018, 37: 497
- [23] Muy S, Voss J, Schlem R *et al.* *iScience*, 2019, 16: 270
- [24] Wagner C. *J. Phys. Chem. Solids*, 1972, 33: 1051
- [25] Jow T, Wagner J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126: 1963
- [26] Maier J. *Prog. Solid. State Ch.*, 1995, 23: 171
- [27] 吴敬华, 姚霞银. *储能科学与技术*, 2020, 9: 501
- [28] Pan J, Zhang Q L, Xiao X C *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8: 5687
- [29] Li Q, Li H S, Xia Q T *et al.* *Nat. Mater.*, 2021, 20: 76
- [30] Bruggeman D A G. *Annalen Der Physik*, 1935, 24: 636
- [31] Landauer R. *J. Appl. Phys.*, 1952, 23: 779
- [32] Nan C W. *Prog. Mater. Sci.*, 1993, 37: 1
- [33] Gluzman S, Kornyshev A A, Neimark A V *et al.* *Phys. Rev. B*, 1995, 52: 927
- [34] Li Y J, Zha Y, Cui Y H *et al.* *Comput. Mater. Sci.*, 2018, 144: 338
- [35] Rivera A, León C, Santamaría J *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, 14: 5148
- [36] Lee J, Urban A, Li X *et al.* *Science*, 2014, 343: 519
- [37] Wang Q, Zhang G, Li Y J *et al.* *npj Comput Mater.*, 2020, 176: 1
- [38] Ceder G. *MRS Bull.*, 2010, 35: 693
- [39] Andersen H C. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72: 2384
- [40] Stramer O. *J. Am. Stat. Assoc.*, 2001, 96: 339
- [41] Shi S Q, Gao J, Liu Y *et al.* *Chin. Phys. B*, 2016, 25: 018212
- [42] 高健, 何冰, 施思齐. *自然杂志*, 2016, 38: 334
- [43] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev.*, 1965, 140: A1133
- [44] Alejandro A F, Alexis R, Daniel B *et al.* *Chem. Rev.*, 2019, 119: 4569
- [45] Wolverton C, Zunger A. *Phys. Rev. B*, 1998, 57: 2242
- [46] Uebing C, Gomer R. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100: 7759
- [47] Binder K. *Rep. Prog. Phys.*, 1997, 60: 487
- [48] Meng Y, Dompablo M A. *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2: 589
- [49] Wu Q, He B, Song T *et al.* *Comput. Mater. Sci.*, 2016, 125: 243
- [50] Sanchez J M, Ducastelle F, Gratias D. *Phys. A*, 1984, 128: 334
- [51] Van der Ven A, Deng Z, Banerjee S *et al.* *Chem. Rev.*, 2020, 120: 6977
- [52] Garcia R E, Bishop C M, Carter W C. *Acta Mater.*, 2004, 52: 11
- [53] Guyer J E, Boettinger W J, Warren J A *et al.* *Phys. Rev. E*, 2004, 69: 021603
- [54] Han B C, Van der Ven A, Morgan D *et al.* *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 4691
- [55] Yang J, Tse J S. *J. Phys. Chem.*, 2011, 115: 13045
- [56] 王勳成. *有限单元法*. 北京: 清华大学出版, 2003
- [57] Subramanian V R, Diwakar V D, Tapriyal D. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152: A2002
- [58] Liu Y, Zhao T L, Ju W W *et al.* *J. Materiomics*, 2017, 3: 159
- [59] Liu Y, Guo B R, Zou X X *et al.* *Energy Storage Mater.*, 2020, 31: 434
- [60] Lanjan A, Moradi Z, Srinivasan S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13: 42220
- [61] He B, Mi P H, Ye A J *et al.* *Acta Mater.*, 2021, 203: 116490
- [62] Zhang L W, He B, Zhao Q *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30: 2003087