

國立臺灣大學工學院應用力學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

鋰離子電池之人工薄膜界面脫層力學分析

On the Mechanical Analysis of the Delamination of the Artificial
Solid Electrolyte Interface (SEI) in Lithium-Ion Batteries

李國任

Kuo-Jen Lee

指導教授：陳國慶 博士

Advisor : Kuo-Ching Chen, Ph.D.

中華民國 108 年 7 月

July, 2019

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

鋰離子電池之人工薄膜界面脫層力學分析

On the Mechanical Analysis of the Delamination of
the Artificial Solid Electrolyte Interface (SEI) in
Lithium-Ion Batteries

本論文係李國任君（學號：R06543005）在國立臺灣大學應用力學研究所完成之碩士學位論文，於民國 108 年 7 月 23 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳國慶 陳國慶
(指導教授)

郭志禹 郭志禹

林揚善 林揚善

林祺皓 林祺皓

周鼎羸 周鼎羸

所

長

沈弘俊 沈弘俊

致謝



在碩士生涯兩年中首先感謝指導教授 陳國慶教授，老師總是提醒我們世界的弱肉強食，勉勵我們不斷的提升自我能力，對於未知的事物努力學習，並保持著縝密的邏輯思考。在每次的討論過程中老師都能有不同的思考觀點，逐漸的也讓我常常回想，為什麼對於同一個問題老師能從這麼多的角度上去思考，慢慢的也學習著老師的思考方式，相信對於未來的生活與工作上有很大的幫助。另外對於人生觀點上老師也時常提出了許多想法與分享，讓我對未來人生的更為期待。同時感謝口試委員林揚善老師、周鼎羸老師、林祺皓老師、郭志禹老師，在百忙之中抽空前來應力所，對於本論文的研究與寫作給予保貴的建議，讓論文更為完整

感謝實驗室中李哲峰學長、施華儒學長、郭逸仁學長、盧冠丞學長、洪鈺葳學長，在我的碩士生涯中提供各種的幫助與建議。不論是課業上的指導與生活上的陪伴，或對於研究上的討論都讓我獲益良多，激盪出許多不同的觀點與思考方向。感謝同學蔡汶峰、林渙承、蘇良昇、楊忻融、簡鈺霖，不僅僅是在課業與生活上的互相幫助與勉勵，對於研究上也時常討論很晚，感謝學弟楊晉豪、林均實、林家緯在口試時的幫助，讓我們能順利完成口試。

特別感謝父母、姐姐、女友對我的支持與鼓勵，同時體諒我不常回家，使我能全心全力的讀書與研究，在生活上無後顧之憂，順利完成學業，最後感謝在我求學生涯中曾經陪伴與幫助過我的朋友、同學與學長，有了你們在生活上的分享與經驗，讓我能擁有更開闊的視野與寬廣的胸襟面對未來的挑戰

摘要



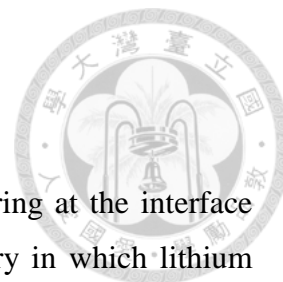
本論文主要為探討人工 SEI 膜與電極界面上發生的脫層行為。在鋰金屬做為負極材料的鋰離子電池中，為了抑制枝晶生長而利用人工方式於電極表面製造人工 SEI 膜，提供良好的機械強度與均勻結構，並同時擁有高離子導電率與化學穩定性。然而在循環充放電過後鋰金屬於電極表面不均勻的沉積，造成枝晶的生長，隨著循環次數不斷增加慢慢累積增大，進而推使人工 SEI 膜與電極間發生脫層行為。

本論文主要利用有限元素軟體對人工 SEI 膜的脫層行為進行模擬，同時將人工 SEI 膜與電極間的界面性質以黏著層模型描述。在模擬模型中主要以兩個主軸進行討論，分別為利用不同的界面性質進行模擬、不同枝晶大小與人工 SEI 膜厚度進行模擬，由不同的模型假設下模擬人工 SEI 膜與枝晶間的抑制關係。

由本論文所提供的人工 SEI 膜脫層力學模型進行研究，對於不同界面性質的模擬結果，可歸納出於人工 SEI 膜對於枝晶的抑制能力可完全反應在脫層半徑上。對於不同的枝晶大小與人工 SEI 膜厚度模擬結果，可以建構出抑制力(SF)與脫層半徑的關係式和枝晶大小與抑制均佈力(SDF)的關係式。從模擬結果可以更進一步了解到人工 SEI 膜、枝晶、脫層行為三者之間的關係。

關鍵字:鋰離子電池、人工 SEI 膜、枝晶生長、黏著層模型

ABSTRACT



This thesis mainly discusses the delamination behavior occurring at the interface between artificial SEI film and electrode. In the lithium ion battery in which lithium metal is used as a negative electrode material, artificial SEI film is artificially fabricated on the surface of the electrode in order to suppress dendrite growth, providing good mechanical strength and uniform structure, and at the same time having high ionic conductivity and chemical stability. However, after the charge and discharge cycle, the lithium metal deposits unevenly on the surface of the electrode, causing the growth of dendrites, which gradually accumulates as the number of cycles increases, and then causes the delamination behavior between the artificial SEI film and the electrode.

In this thesis, the delamination behavior of artificial SEI film is simulated by finite element software, and the interface properties between artificial SEI film and electrode are described by cohesive zone model. In the simulation model, two conditions are mainly discussed, which are simulated by different interface properties, different dendrite sizes and artificial SEI film thickness.

The artificial SEI film delamination mechanical model provided by this paper is studied. The simulation results of different interface properties can be summarized as the artificial SEI film can completely react to the delamination radius. For the simulation results of different dendrite size and artificial SEI film thickness, the relationship between suppressing force (SF) and delamination radius and the relationship between dendrite size and suppressing distribution force (SDF) can be constructed. From the simulation results, the relationship between artificial SEI film, dendrites and delamination behavior can be further understood.

Keywords: lithium-ion battery, artificial SEI film, dendrite growth, cohesive zone model.

目錄



致謝	I
摘要	II
ABSTRACT	III
目錄	IV
圖目錄	VI
表目錄	VIII
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	2
1.3 論文架構	3
第二章 鋰離子電池與文獻回顧	4
2.1 鋰離子電池	4
2.1.1 鋰離子電池工作原理	4
2.1.2 鋰離子電池材料	5
2.2 天然 SEI 膜	9
第三章 黏著層模型(COHESIVE ZONE MODEL)	12
3.1 CZM 模型	13
3.2 牽引力-位移法則:TRACTION-SEPARATION LAW(TSL)	15
3.3 TSL 參數定義	17

第四章 解析界面脫層模型	19
4.1 模型一(張裂型)	21
4.2 模型二(剪力型)	22
4.3 模型三(混合型)	24
第五章 人工 SEI 膜脫層力學模型	27
5.1 人工 SEI 膜脫層力學模型	27
5.2 不同彈簧的組成	30
5.2.1 模型設置	30
5.2.2 模擬結果	33
5.3 不同初始脫層半徑與人工 SEI 膜厚度	40
5.3.1 模型設置	40
5.3.2 模擬結果	41
第六章 結論與未來展望	48
6.1 結論	48
6.2 未來展望	49
參考資料	50



圖目錄

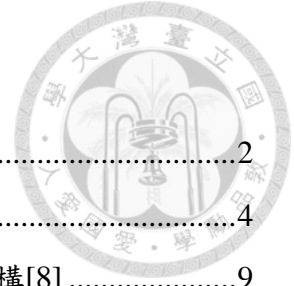


圖 1.1 鋰離子電池電極材料比電容量與電位[42].....	2
圖 2.2 鋰離子電池示意圖[20]	4
圖 2.2 SEI 膜示意圖:(a)SEI 膜中的肖特基缺陷 (b)SEI 膜鑲嵌結構[8]	9
圖 2.3 鋰金屬負極表面(a)俯視圖(b)側視圖(c)局部放大圖[21].....	10
圖 2.4 天然 SEI 膜與人工 SEI 膜示意圖[19]	10
圖 2.5 不同材料的人工 SEI 膜(a) r-Go(b) Li_3N (c)HCN(d)APL	11
圖 3.1 黏著層模型虛擬脫層區示意圖	13
圖 3.2 連續體元素與黏著層示意圖	14
圖 3.3 種基本破裂模式[22]	14
圖 3.4 黏著層撕裂位移示意圖	15
圖 3.5 TSL 的型式示意圖(a)雙線性型(b)梯形型(c)平滑型(d)指數型	16
圖 3.6 黏著強度試驗示意圖[1]	17
圖 4.1 模型示意圖	19
圖 4.2 樑於微小長度 dx 的自由體圖	20
圖 4.3 垂直位移與垂直牽引力關係圖	21
圖 4.4 水平位移與水平牽引力關係圖	22
圖 4.5 牽引力與位移關係圖	24
圖 5.1 枝晶生長造成人工 SEI 膜凸起與脫層	27
圖 5.2 人工 SEI 膜力學模型示意圖	27
圖 5.3 人工 SEI 膜邊界與受力圖	28
圖 5.4 彈簧組成邊界示意圖與彈簧組成	29
圖 5.5 三種最大牽引力為 70 GPa 的平滑曲線彈簧組成	30
圖 5.6 三種最大牽引力為 50 GPa 的平滑曲線彈簧組成	31
圖 5.7 三種最大牽引力為 30 GPa 的平滑曲線彈簧組成	31
圖 5.8 最大牽引力為 70 GPa 的雙線性彈簧組成(共 11 組).....	32
圖 5.9 最大牽引力為 50 GPa 的雙線性彈簧組成(共 11 組).....	32
圖 5.10 最大牽引力為 30 GPa 的雙線性彈簧組成(共 11 組).....	33

圖 5.11 模擬模型 P 點位移為 0.32 μm 的位移場.....	34
圖 5.12 模擬模型 P 點位移為 1 μm 的位移場	34
圖 5.13 模擬模型 P 點位移為 2 μm 時的位移場.....	34
圖 5.14 最大牽引力為 70 GPa 的脫層面積與受力關係圖	35
圖 5.15 最大牽引力為 50 GPa 脫層面積與受力關係圖	36
圖 5.16 最大牽引力為 30 GPa 脫層面積與受力關係圖加箭頭	36
圖 5.17 不同彈簧組成與脫層面積關係圖(P=2 μm).....	37
圖 5.18 人工 SEI 膜抑制力與脫層半徑關係圖	38
圖 5.19 人工 SEI 膜抑制力與脫層半徑關係圖	39
圖 5.20 脫層模型示意圖與標準彈簧組成	40
圖 5.21 初始與最終脫層半徑關係(厚度為 2 μm)	42
圖 5.22 <i>SDF</i> 與初始脫層半徑關係圖(厚度=2 μm).....	42
圖 5.23 初始與最終脫層半徑關係(厚度為 6 μm)	43
圖 5.24 <i>SDF</i> 與初始脫層半徑關係圖(厚度=6 μm).....	43
圖 5.25 <i>SDF</i> 與初始脫層半徑關係圖(厚度=6 μm).....	44
圖 5.26 <i>SDF</i> 與初始脫層半徑關係圖(厚度=10 μm).....	44
圖 5.27 不同 P 點位移下 <i>SDF</i> 與初始脫層半徑關係圖.....	45
圖 5.28 不同厚度和 P 點位移下最終脫層面積與 SF 的關係圖	47

表目錄

表 2.1 負極材料性質表	7
表 2.2 正極材料性質表	8
表 2.3 有機溶液性質表[6]	8
表 5.1 模型參數表	29
表 5.2 模型參數表	40



第一章 緒論



1.1 前言

在過去鋰離子電池的發展已經在行動裝置上如手機、筆記型電腦、智慧型手環...等電子產品扮演著非常重要的儲能角色，然而現在更超越了產品尺寸的限制，應用於交通運輸上如混合動力電動車（PHEV）和電動車（EV）上。對於商業化的電動車來說，鋰離子電池必需具備重量輕、尺寸小、成本低、高可靠度、能量密度高與安全性，特別是在能量密度上，鋰離子電池的儲能效率與電動車單次充電後的行駛距離有直接的相關。目前鋰離子電池所能提供電動車約為 160 公里的巡航範圍，對移動性和自由度上施加了不少的限制，這同時也是商業化電動車能否更為廣泛使用的因素之一，因此對於是否能提升鋰離子電池的能量密度，成為了關鍵的技術。而在提升電池能量密度的同時又不能失去鋰離子電池原有的優點，如低成本、高循環電容量、安全性與穩定性，這又將成為一個困難的客題。

目前對於提升鋰離子電池能量密度的方式，主要為改變電極材料與改善電池幾何結構。然而在本質上的提升獲得較有效率的成果，如改變電池負極材料為矽、特殊碳結構材料、鋰金屬等方式提升負極本身的比電容量。其中以鋰金屬的比電容量最高，因而衍生出了許多以鋰金屬做為負極的研究，其目標都是為了能利用鋰金屬高比電容量的優點與降低其本身易於生長枝晶的缺點，以利於應用上能實現高電容量、高安全性與高循環效能。



1.2 研究動機

為了提升鋰離子電池的性能而選用鋰金屬做為負極，鋰金屬具有較高的比電容量和最低的還原電位，如圖 1.1 所示。然而鋰金屬做為負極時，充放電過程中容易產生不均勻的鋰金屬沉積，如蘚苔狀或樹枝狀的金屬沉積物，其中稱樹枝狀的鋰金屬沉積為枝晶。枝晶的生成對於鋰離子電池的循環效率與安全性有很大的影響。

目前對於減緩與抑制枝晶生長的方法，主要為改變電解液成分與添加其他物質，已利於形成緻密且均勻穩定的天然 SEI 膜，或是利用人工方式於電極表面沉積人工 SEI 膜。而人工 SEI 膜在循環過程中因枝晶生長所造成的脫層現象，會對鋰金屬電極產生更大的不均勻性表面，加劇枝晶生長和副反應，造成電池性能下降。因此本研究將對人工 SEI 膜於電極界面上的脫層型行為建立力學模型，探討人工 SEI 膜變型與受力，同時可以了解到人工 SEI 膜對於枝晶生長的抑制能力。

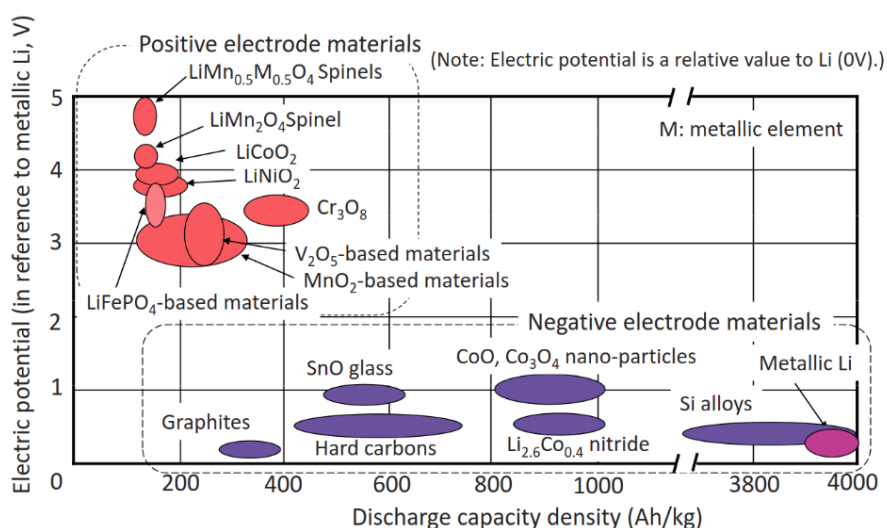


圖 1.1 鋰離子電池電極材料比電容量與電位[42]



1.3 論文架構

本論文主要分為六個章節，其中第一章為緒論，第二章為鋰離子電池與文獻回顧，主要為介紹鋰離子電池的工作原理與 SEI 膜的成形機制，還有文獻上對於人工 SEI 膜的研究，第三章為黏著層膜型，主要為介紹 CZM 模型與 TSL，用來描述人工 SEI 膜與電極界面間的性質，第四章為解析介面脫層模型，主要為討論三種不同的脫層機制與力學模型，第五章為人工 SEI 膜脫層力學模型，主要為建立人工 SEI 膜脫層力學模型並在不同假設下進行模擬與討論，第六章為結論與未來展望。

第二章 鋰離子電池與文獻回顧



2.1 鋰離子電池

2.1.1 鋰離子電池工作原理

鋰離子電池主要由正極、電解液、隔離膜、負極組成，如圖 2.1 所示。鋰離子電池的工作原理主要藉由鋰離子在正負極材料中的嵌入與遷出，來將電能儲存或釋放於化學能中。以電池充電時為例，電子從正極經由外部電路到達負極，負極獲得電子後在負極與電解液交界面上，鋰離子發生還原反應還原成鋰原子(嵌入負極)，與此同時在正極與電解液交界面上，鋰原子發生氧化反應氧化成離離子(遷出正極)，失去電子。電池將外部獲得的電能轉化為化學能儲存於電池材料內。

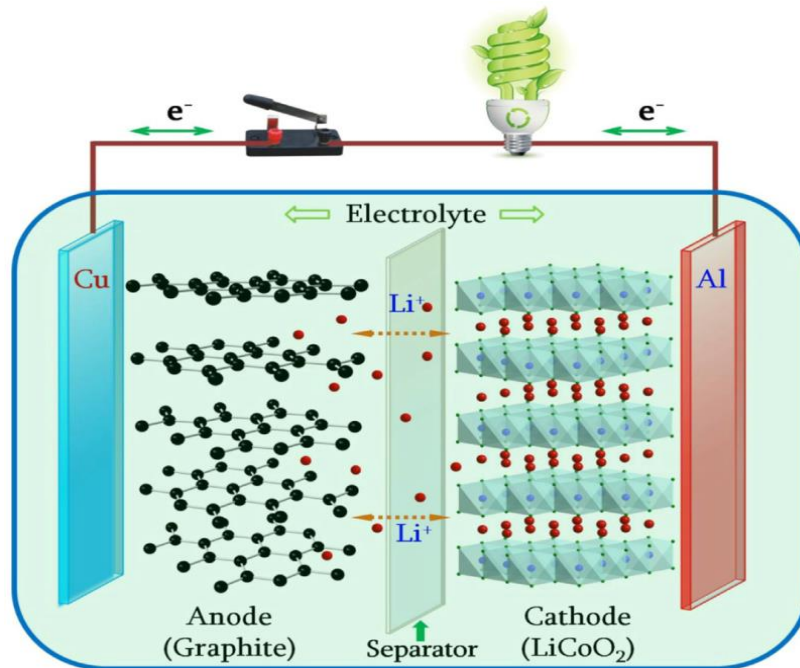
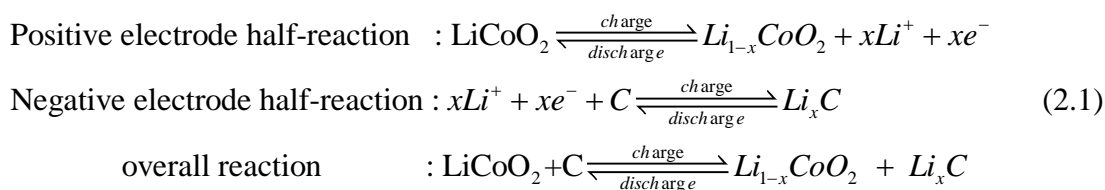


圖 2.1 鋰離子電池示意圖[20]



以正負極分別為 $LiCoO_2 / Li_xC$ 的鋰離子電池為例，電池半反應式如(2.1)式。充電時正極釋出鋰離子與電子，鋰離子利用電解液在電池內部由正極擴散到負極，而電子經由外部電路傳輸到負極，鋰離子與電子在負極嵌入石墨中，完成一充電循環。放電時則依相反的循環方向，電子只會利用外部電來傳導而離子只會藉由電解液來擴散。



2.1.2 鋰離子電池材料

鋰離子電池的正極材料主要為鋰嵌入化合物，如層狀結構的鋰鈷氧化合物(LCO)、尖晶石結構的鋰錳氧化合物(LMO)、橄欖石結構的磷酸鋰鐵(LFP)以及三元材料的鋰鎳鈷鋁化合物(NCA)[1]與鋰鎳鈷錳化合物(NMC)[2]，不同材料除了結構與工作電壓的差異外，最重要的在於實際電容量的大小，如表 2.2 為正極材料性質表，而現今商業化鋰離子電池中主要的差異也在於正極材料的不同。

鋰離子電池的負極材料一般為天然石墨、人工石墨，而負極材料的研究主要以下幾種方向為主：石墨化碳材料、矽基材料、錫基材料、新型鋰合金、鋰金屬。主要朝向高電容量密度與低氧化還原電位(相對於鋰金屬)，而由表 2.1 負極材料性質表，可以明顯發現鋰金屬負極具有高電容量密度(3860mAh/g)與低氧化還原電位(-3.04V)的特性。但鋰金屬活性非常強，能與許多無機和有機物發生反應，做為鋰離子電池負極材料時充電過程中容易形成枝晶，並刺破隔膜導致電池內部短路造成危險。為了克服鋰金屬負極因支晶生長所導致安全性問題，研究人員提出利用建立人工 SEI 膜的來抑制與減緩支晶生長，這部分將於 2.3 節做詳細介紹。



隔離膜為鋰離子電池正負極中間的聚合物薄膜，主要成份為聚乙烯與聚丙烯(PE/PP) [3]，其主要功能為隔離正負極並阻擋電池內的電子不能自由通過隔離膜，防止電池內部短路引起電池失效，同時讓電解液中的離子能在正負極間自由通過。隔離膜性質也會影響整體電池性能如離子導電率、孔隙率、透氣率、熱性質、力學性質。

鋰離子電池中電解液成分主要為鋰鹽與有機溶液組成，其主要功能為電池正負極之間的離子導體，讓離子能在電池內部傳輸。常見鋰鹽如過氯酸鋰($LiClO_4$)、六氟砷酸鋰($LiAsF_6$)、六氟磷酸鋰($LiPF_6$) [4][5]，其中以六氟磷酸鋰應用最為廣泛。常見有機溶液如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)，通常還必須考慮有機溶劑的介電常數和粘度(參照表 2.3 有機溶液性質表)以確保鋰鹽在溶劑中有足夠的溶解度和良好的離子解離度。因此常由低粘度的溶劑如(碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC))和高介電常數的溶劑(如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC))按一定的比例混合作為溶劑。有時因不同特性需求如高低溫性能的要求(沸點/溶點)、SEI 膜性質改善、化學穩定性等性質，而加入少量添加劑如二氟磷酸鋰($LiPO_2F_2$)、二氟草酸硼酸鋰(LiODFB)、四氟草酸磷酸鋰(LiOFTP)、四氟硼酸鋰($LiBF_4$)、二草酸硼酸鋰(LiBOB)、雙(三氟甲基磺醯)氨基鋰(LiTFSI)、雙氟磺醯亞胺鋰(LiFSI)。



表 2.1 負極材料性質表

負極材料	工作電壓(Li / Li^+)	理論電容量密度 (mAh / g)	實際電容量密度 (mAh / g)
天然石墨(C)	0.3~0.005	372	360
錫(Sn)	0.5	994	940
氧化亞錫(SnO)	0.5	910	>500
氧化錫(SnO_2)	0.5	810	>600
硫化亞錫(SnS)	0~0.5	782	600
硫化錫(SnS_2)	0~0.5	645	891
錫鈷合金($Sn-Co$)	0.5	891	776
矽(Si)	0.3	4200	950
一氧化矽(SiO)	0.25	1275	950
鈦酸鋰($Li_4Ti_5O_{12}$)	1.5	172	170
鋰金屬(Li)	0	3860	3860



表 2.2 正極材料性質表

正極材料	工作電壓(Li/Li^+)	理論電容量密度 (mAh/g)	實際電容量密度 (mAh/g)
鋰鈷氧 ($LiCoO_2$)	3.9	274	150
鋰鎳鈷鋁 ($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$)	3.8	275	163
鋰鎳鈷錳 ($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$)	3.8	277	140
鋰錳酸 ($LiMn_2O_4$)	4.1	148	110
磷酸鋰鐵 ($LiFePO_4$)	3.45	170	160

表 2.3 有機溶液性質表[6]

有機溶液	溶點($^{\circ}C$)	沸點($^{\circ}C$)	介電常數($25^{\circ}C$)	黏度(cP)
EC	36.4	248	89.78	1.93
EMC	-53	110	2.95	0.65
DMC	4.6	90	3.10	0.59
MA	-98	57	6.68	0.40
EA	-85	77	6.0	0.46
MB	-85.8	102.8	5.48	0.54
MP	-87.5	79.8	6.2	0.43



2.2 天然 SEI 膜

由於鋰金屬的高活性可與大多數有機溶劑反應，因此在充電/放電過程中會於電極與電解液交界面上形成鈍化膜。1979 年 Peled[7]發現了鈍化膜擁有離子導電性和電子絕緣性，並將其命名為固態電解液介面膜(Solid Electrolyte Interface, 簡稱為 SEI 膜)。主要成分為鋰與電解液的產物，包括各種有機和無機物共組成形，形成了複雜的鑲嵌結構如圖 2.2(b)，常見成分有無機的致密內層(靠近負極)如氟化鋰 (LiF)、碳酸鋰(Li_2CO_3)和氧化鋰(Li_2O)，與有機的鬆散外層如的 $ROCO_2Li$ 、 $ROLi$ (R 為烷基，依照有機溶劑有所不同)。天然 SEI 膜的形成本質上雖然消耗了鋰離子與電解液，導致可循環的鋰減少(不可逆的電容量損失)。但 SEI 膜本身不溶於有機溶液中能有效地防止電極與電解液之間進一步的接觸進而達到保護電極的效果，使電極不再與電解液反應。除此之外 SEI 膜還可以調節鋰離子在負極表面的濃度使其趨於一致，讓負極在氧化還原反應交界面上能有均勻的鋰離子通量，調節機制如下：

- (1) 鋰離子於 SEI 與電解液界面進入 SEI 內部的肖特基缺陷(Schottky defect)
- (2) 鋰離子透過晶體缺陷於 SEI 中自我遷移調節鋰離子濃度。
- (3) 最後到達負極並從集電器接受電子還原成鋰金屬。

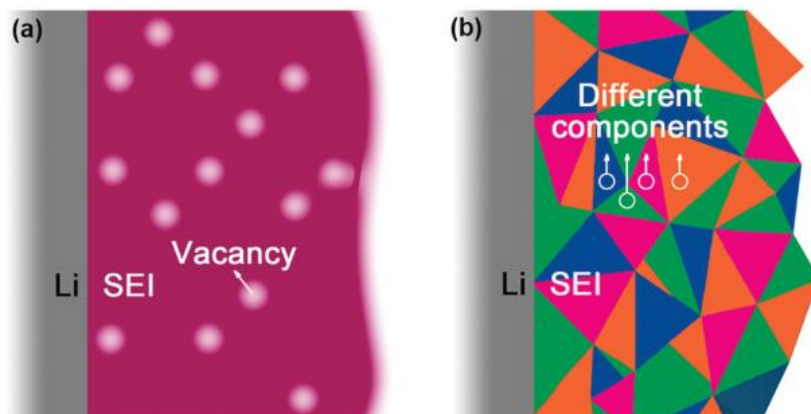
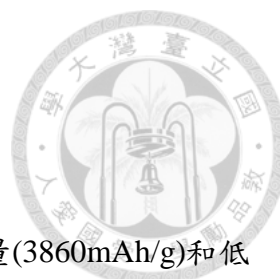


圖 2.2 SEI 膜示意圖:(a)SEI 膜中的肖特基缺陷 (b)SEI 膜鑲嵌結構[8]



2.3 人工 SEI 膜

使用鋰金屬作為鋰離子電池負極材料，雖能擁有高比電容量(3860mAh/g)和低氧化還原電位(-3.04V)的特點，做為鋰離子電池負極材料時充電過程中容易形成枝晶，而當高反應性的鋰金屬與電解液接觸時，在負極表面上的電解液快速與鋰離子形成天然 SEI 膜，導致天然 SEI 膜原本的鑲嵌結構更為脆弱與不均勻，綜合上述多項不利因素下，鋰枝晶會增加鋰金屬負極表面的粗糙度與表面積(未披覆 SEI 膜)並讓天然 SEI 膜繼續生成，如圖 2.3 所示，而使 SEI 膜失去保護電極功能，電解液不斷得與鋰金屬負極反應。在充放電循環後產生死鋰(與負極未接觸和無法提供可循環鋰離子)與多層結構混亂的 SEI 膜，大幅提高了界面阻抗和消耗電解液於此惡性循環下，最終電池容量將嚴重衰減，並伴隨著鋰枝晶生長突破隔離膜而造成鋰離子電池內部短路至電池失效。

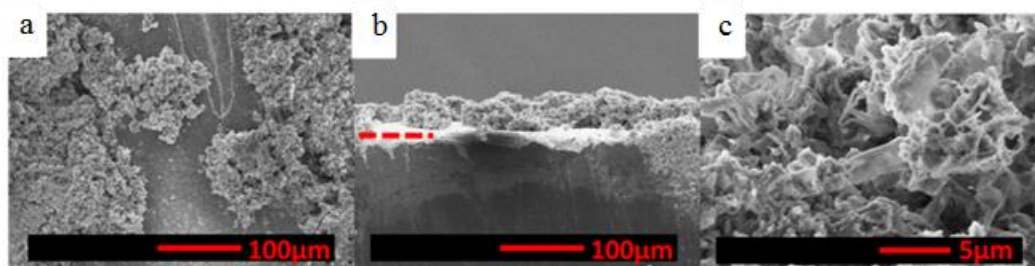


圖 2.3 鋰金屬負極表面(a)俯視圖(b)側視圖(c)局部放大圖[21]

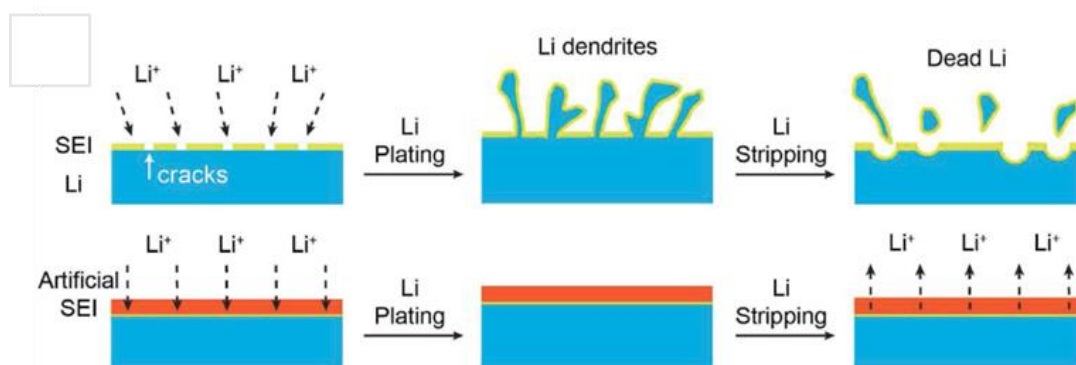


圖 2.4 天然 SEI 膜與人工 SEI 膜示意圖[19]



為解決上述鋰金屬負極枝晶生長與天然 SEI 膜結構脆弱的問題，研究人員除了朝向對電解液的添加物提出新的配方[13]，改善天然 SEI 膜性質之外，也提出了由人為方式針對負極表面建立人工 SEI 膜，藉此提供穩定且高機械強度的 SEI 膜，並在電性上能有均勻的高離子擴散率與機械性質上提供抑制枝晶生長，如圖 2.4 所示。研究人員發展出了多種人工 SEI 膜如無定形碳(Amorphous Carbon)[12]、二維層狀石墨烯(r-Go)[10]、六方氮化硼(h-BN)[9][14]、空心奈米碳球表面結構(HCN)[11]、氮化鋰(Li_3N) [15]、導電聚合物(PEDOT-co-PEG)[16]、複合材料(Al_2O_3 / PVdF-HFP) [17][19]、陶瓷材料(TEOS)[18]等。如圖 2.5 不同材料的人工 SEI 膜所示

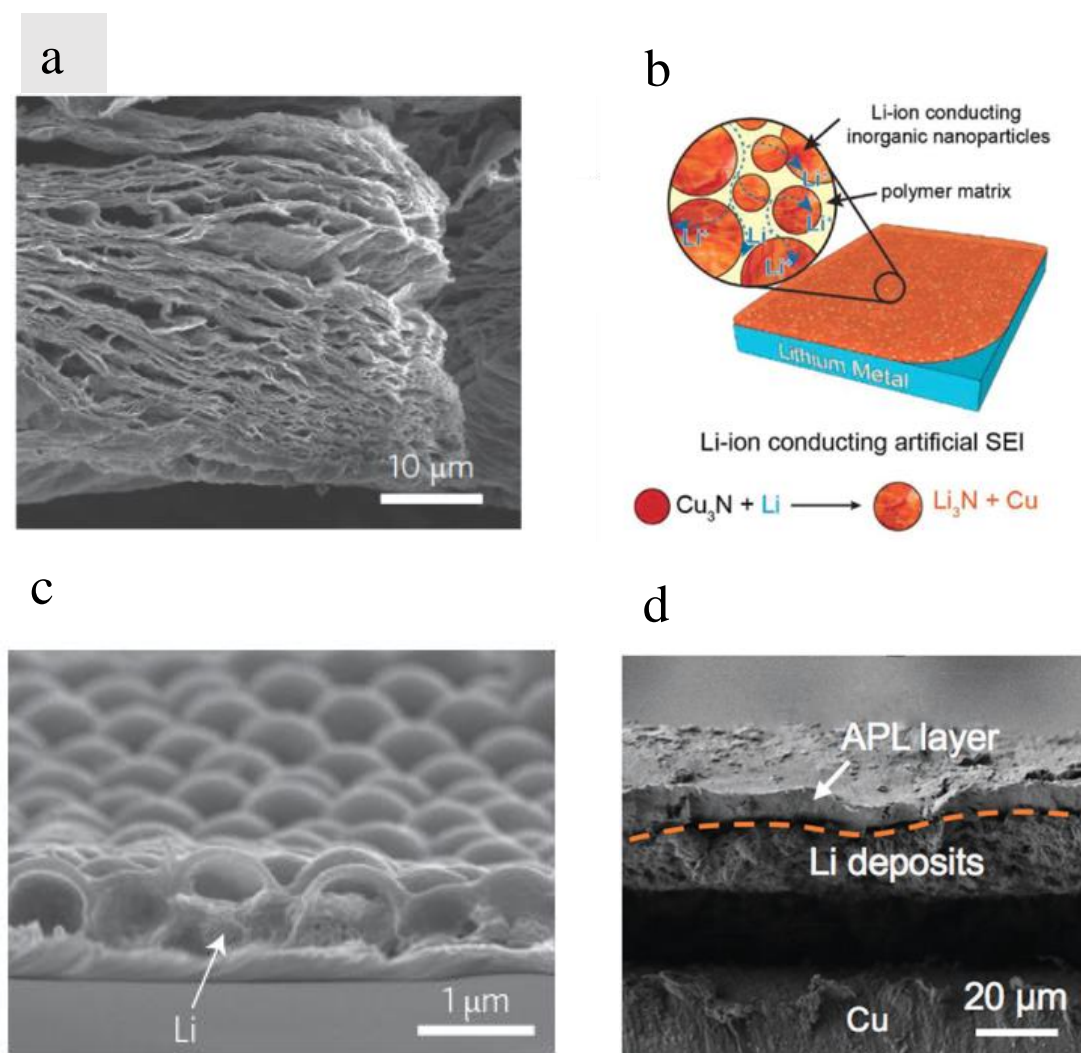


圖 2.5 不同材料的人工 SEI 膜(a) r-Go(b) Li_3N (c)HCN(d)APL

第三章 黏著層模型(Cohesive Zone Model)

層狀結構的剝離與脫層機制，一直以來都是微機電系統與複合層狀材料中重要的課題，其中傳統脫層的原因包括了結構受到不同類型的負載如壓應力所造成的挫曲、彎矩、殘留應力、熱應力、疲勞等因素。大多數分析脫層裂縫的機制都是基於破壞力學的方法，評估能量釋放率 G_c 。使用變分方法描述裂縫附近的應力場，並基於不同的破壞模式(I、II、III)計算能量釋放率。另一種計算能量釋放率的方法是虛擬裂縫閉合技術 (VCCT) [43]。VCCT 假設當脫層裂縫微小生長時，在該過程中釋放的能量等於將裂縫閉合到其原始長度所需的功。利用有限元素模型的計算力與位移關係可以知道元素間是否達到破裂標準，並在不同的模式下的能量釋放率 G_I , G_{II} , G_{III} 都有良好的模擬結果，儘管使用 VCCT 擁有良好的脫層模擬結果，但是在模擬上的使用仍需要複雜的移動網格技術，已利於在局部範圍內計算能量釋放率，並於達到臨界值時推進脫層裂縫。除此之外也必須定義初始脫層裂縫位置，並且對於某些幾何形狀和負載狀態下無法確定脫層斷裂位置。由於以上的兩種方式在計算上都非常複雜，對於模擬使用上較不易實現，演進出了黏著層模型。

黏著層模型透過基於能量觀點的牽引力-位移法則，與事先知道脫層裂縫發生位置和路徑，提供了黏性元素的有限元素方法來預測脫層裂縫在已知的脫層界面上的推展。因此 CZM 模型對於不同幾何形狀上的脫層行為並無所區別，而只針對黏性元素界面上的失效行為進行模擬。



3.1 CZM 模型

在黏著區域內考慮一個牽引與位移得組成關係，根據該關係牽引力隨著上下層間開口的距離增加而變化。CZM 模型基本假設是形成虛擬脫層區如圖 3.1，作為真實脫層區的延伸也可稱為過渡區，其中過渡區內界面間雖然已經分離了但仍然能夠傳遞牽引力。若脫層尖端處的牽引力達到黏著強度時，則脫層範圍擴大。當上下層間的距離增加時，牽引力不會立即降至零，而是隨著上下層間的距離的增加而逐漸變化減小，直到上下層間的距離達臨界位移使牽引力作用降至零。

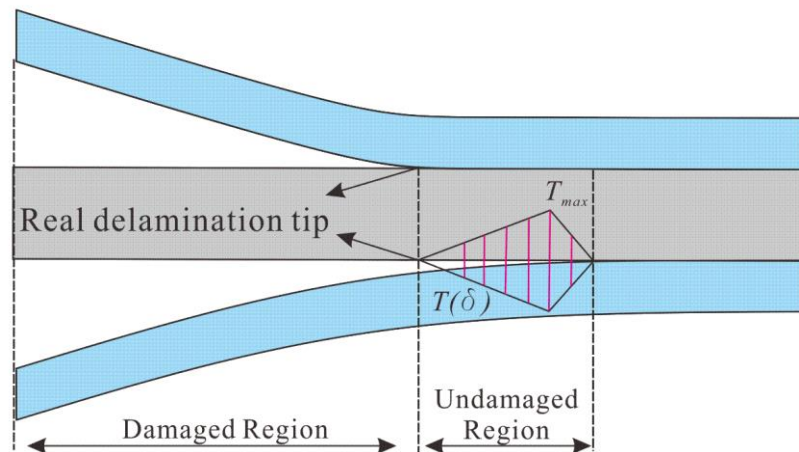


圖 3.1 黏著層模型虛擬脫層區示意圖

在黏著層模型和有限元素的框架中，CZM 模型的基本思想是將材料的變形行為和破壞或分離行為分開，沒有材料發生破壞，材料分離以及結構的損壞藉由界面元素描述。發生損壞的區域為黏性元素層(厚度為零)，在該層中黏性元素模擬材料間的分離，而周圍的材料只會發生變形不發生破壞。同時在材料的連續體元素分界上也就確定了黏性元素層的位置(發生斷裂脫層的界面)，因此脫層破壞行為只能在黏性元素層上發生。在發生脫層時黏性元素之間的位移增加並且在失效時失去其作用力，從而使連續體元素被斷開。如圖 3.2 所示藍色部分為連續體元素，其所對應的組成方程式為連續體元素材料的應力-應變關係，而紅色部分為黏性元素層所對應的組成方程式為牽引力-位移關係。

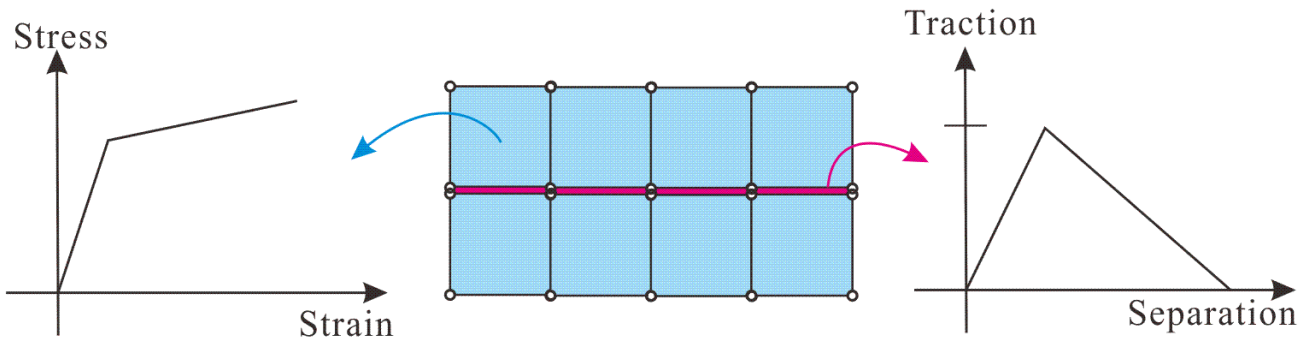


圖 3.2 連續體元素與黏著層示意圖

在黏著層元素中開口牽引力由 TSL 控制，分離位移 δ 可分成法線 (δ^N) 與切線方向 (δ^T)，而牽引力也如同分離位移一樣，牽引力 T 也會在法線與切線方向上作用，導致不同模式的斷裂與破壞。如圖 3.3 所示的三種基本破裂模式，模式 I 為正向開口破裂、模式 II 為邊緣滑動破裂、模式 III 為撕裂。

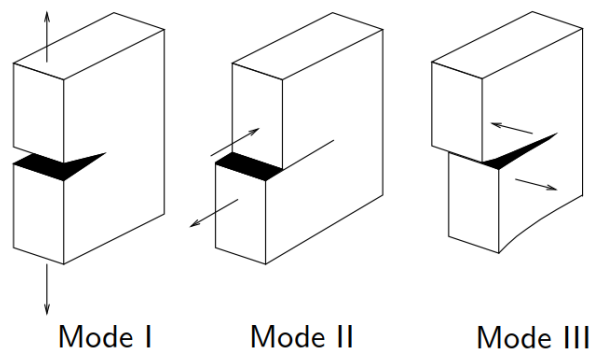


圖 3.3 種基本破裂模式[22]



3.2 牽引力-位移法則:Traction-Separation Law(TSL)

黏著層模型描述界面脫層過程的牽引力-位移法則(Traction-Separation Law)中有兩個關鍵參數，分別為在 TSL 中所能提供的最大牽引力 T_{\max} (也可視為黏著強度) 和黏著層失效位移 δ_{\max} 。當法向或切向位移達到臨界值 $(\delta_{\max}^N, \delta_{\max}^T)$ ，代表黏著層界面已經失效脫層，同時不能再提供任何牽引力。黏著層界的牽引力是根據相鄰連續體元素之間的位移計算如(3.1)式，

$$\begin{cases} \delta^N = u_u - u_d \\ \delta^T = v_l - v_r \end{cases} \quad (3.1)$$

其中 δ^N 為法向位移、 δ^T 為切向位移。如圖 3.4 所示

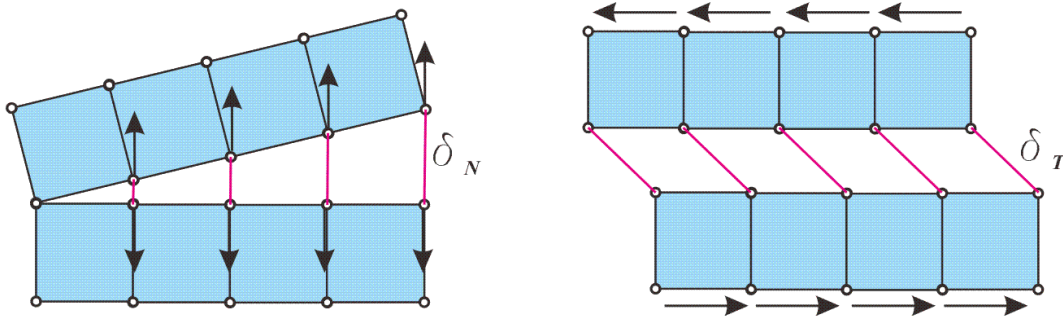


圖 3.4 黏著層撕裂位移示意圖

假設函數 $T(\delta)$ 為牽引力 T 與位移 δ 關係的組成方程式。在 TSL 曲線下面積是黏著層吸收的能量。也可視為斷裂時的耗散總能量，可利用以下方程式導出：

$$G = \int_0^{\delta_{\max}} T(\delta) d\delta \quad (3.2)$$



若已知或假設 TSL 的型式，則利用最大牽引力 T_{max} 和黏著層失效位移 δ_{max} 可以得到 $T(\delta)$ 組成方程式。黏性元素的組成方程式 $T(\delta)$ 對於是否能精確模擬斷裂過程是至關重要的因素。由於黏著層模型為一個現象學模型，這也使得各個研究團隊對於 TSL 的形狀與其輸入的參數都會盡可能簡單，並且同時也能符合實驗結果，因此目前對於 TSL 的型式上沒有明確的選用標準，TSL 型式對於脫層斷裂模型的影響也未得到廣泛的研究。常見的 TSL 型式如圖 3.5 的(a)雙線性型 [27][28][2]、(b)梯形型 [23][24][25]、(c)平滑型 [30][31][32]、(d)指數型 [31][32]。而在不同 TSL 模型中唯一相同的特徵是黏著區域在損壞發生後仍能傳遞作用力。界面上的法向或剪切牽引力達到各自的黏著強度 (T_{max}) 後，牽引力逐漸下，並且在完全失效後(位移達 δ_{max}) 牽引力降為零。

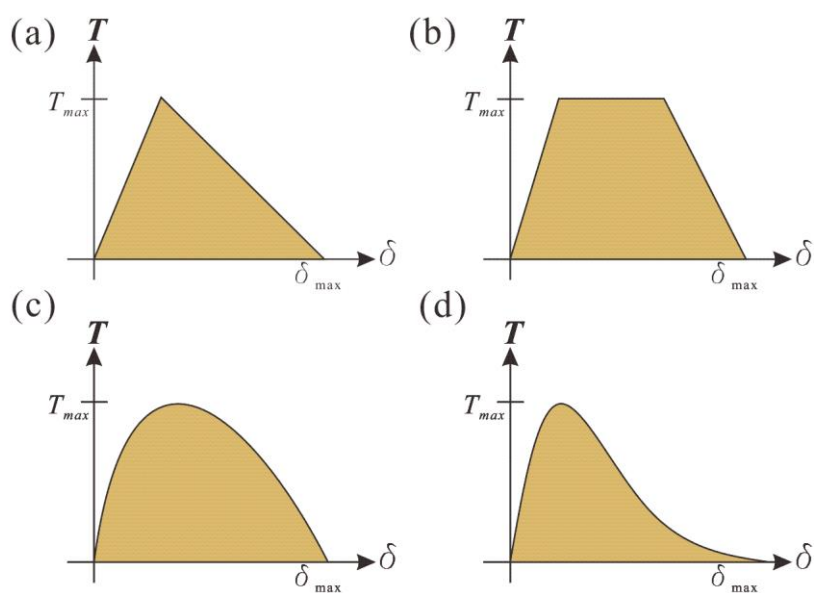


圖 3.5 TSL 的型式示意圖(a)雙線性型(b)梯形型(c)平滑型(d)指數型



3.3 TSL 參數定義

雖然黏著層模型為一個現象學模型，但當材料發生斷裂脫層行為時牽涉到材料斷裂韌性，而可通過實驗獲得能量釋放速率 G_c (材料間形成新界面的能量)，並且利用能量釋放速率 G_c 當作為初始 TSL 假設的基礎，在經由實驗修正 TSL 模式以達到完整的模型。

文獻上 Ines *et al.* 1998 提出複合梁的彎矩模型，並推導出能量釋放率以預測界面剝離破壞與裂縫的成長，而在 Bo *et al.* [33] 和 Luka *et al.* [36] 當中也特別探討了不對稱的脫層模型，在 P.J.J. *et al.* [37] 則考慮殘餘應力下的四點彎矩模型。在 F.Toth *et al.* [34] 提出了由拉應力所造成的薄膜挫曲脫層模型，在 Coraly *et al.* [38] 提出了楔形試驗模型推導出界面接合力(黏著力)與能量釋放率的變化，Jinhyeok *et al.* [39] 利用界面剝離實驗推導界面剝離力學模型，C.Jin *et al.* [40] 利用軸向受力的 Blister test 建立脫層的理论模型。而以上文獻大致可將其分類為四種力學模型來描述與定義剝離脫層，分別為彎矩模型、楔形試驗模型、界面剝離模型、Blister test 模型。藉由力學模型簡化並描述多層結構材料界面間的應變與應變關係、界面剝離機制、界面剝離能量，並可進一步的預測界面剝離的可能性。以下簡述各個模型的架構，

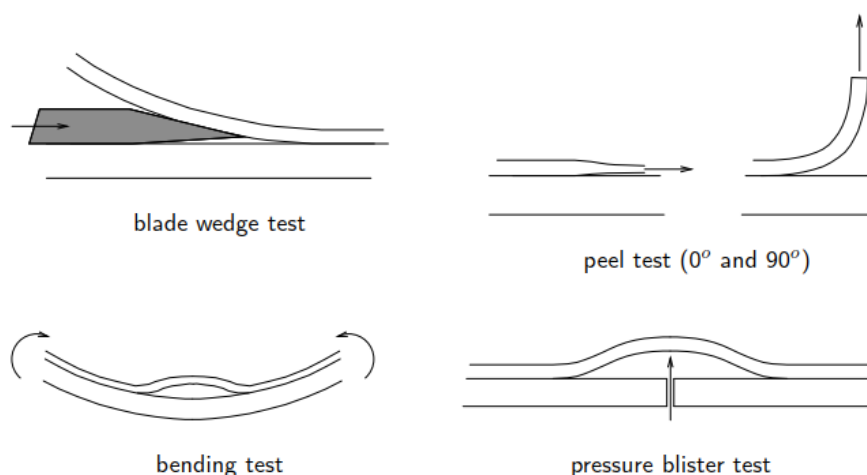


圖 3.6 黏著強度試驗示意圖[21]



彎矩模型:將層狀結構材料做彎矩試驗。建立力學模型推導出層狀結構材料界面上的裂縫與脫層，並由能量觀點探討層狀結構材料界面脫層能量。

楔型試驗模型:將楔型塊插入層狀結構使層狀結構材料產生變形與界面的脫層，基於力學將此機制推導出楔型試驗力學模型，可得知層狀結構材料界面間的接著力與層狀結構的變形的關係，並預測層狀結構材料界面間的脫層。

界面剝離模型:在特定角度下進行剝離測試，可得到層狀結構材料在切線與法線方向上的界面剪切強度。基於力學推導出界面剝離力學模型，並藉此得知層狀結構材料界面上的特性與預測脫層的可能性。

Blister test:通過施加靜壓或中心負載使層狀結構材料界面產生脫層(薄膜居多)。基於力學推導出 Blister test 力學模型，並利用此模型分析層狀結構材料界面接著力與評估層狀結構材料的脫層。

第四章 解析界面脫層模型



將人工 SEI 膜視為一懸臂樑，而電極與人工 SEI 膜界面間的關係，由前一章所提到的 CZM 模型進行假設，利用界面間的牽引力與位移關係描述界面性質，而使得人工 SEI 膜脫層的狀態可比擬為層狀材料間的層與層間的撕裂模式。因此本章節將討論一懸臂樑在受到黏著層的影響下，樑的位移狀態。在尤拉樑的假設下討論三種不同的撕裂行為如張裂型、剪力型、混合型，分別考慮不同的受力狀態，並求得出解析解。模型如圖 4.1 所示，藍色部分為樑，紅色部分為黏著層，而模型中只考慮受黏著層牽引力影響之長度。

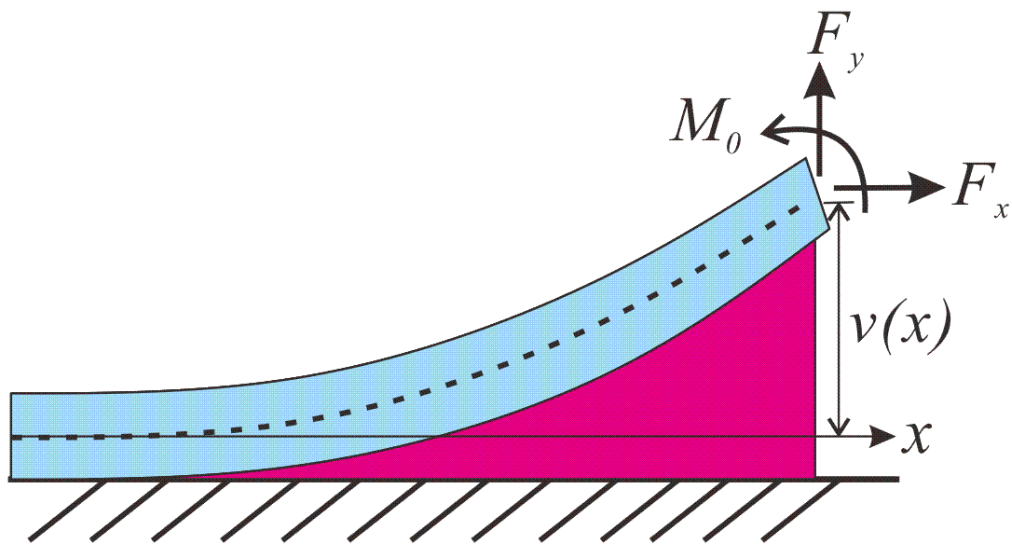


圖 4.1 模型示意圖

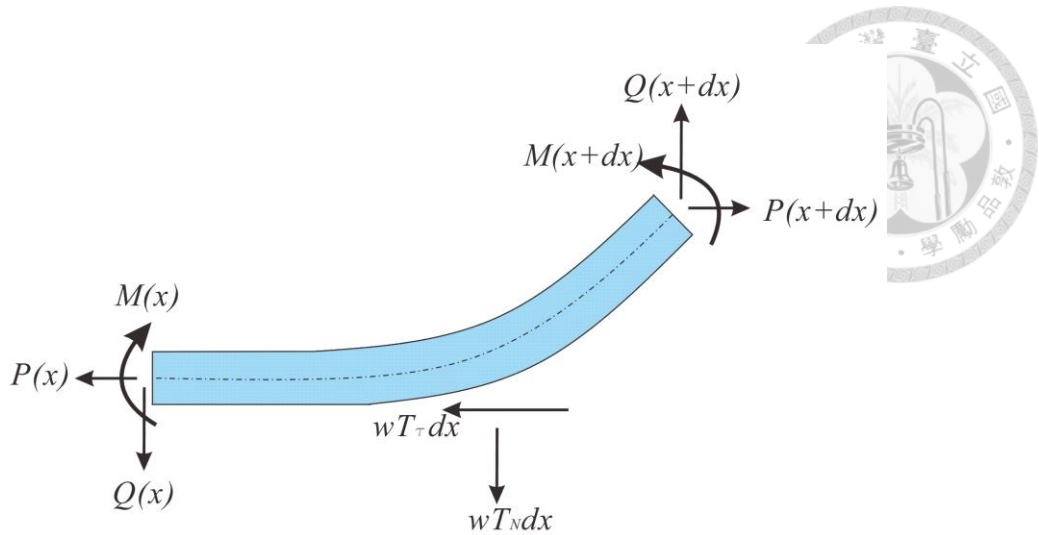


圖 4.2 樑於微小長度 dx 的自由體圖

如圖 4.2 所示，其中 M 為合力矩， P , Q 分別為水平與垂直方向合力， T_N , T_τ 分別樑與黏著層界面上垂直與水平方向牽引力。在力矩平衡與力平衡方程式下，可得到(4.1)式如下。

$$\begin{cases} \frac{dM}{dx} = Pv' - Q + \frac{1}{2}wh_bT_\tau \\ \frac{dP}{dx} = wT_\tau \\ \frac{dQ}{dx} = wT_N \end{cases} \quad (4.1)$$

其中 w 為樑的寬度， h_b 為樑的厚度，另外 M , P 與位移的關係如下(4.2)式， E_b 為的楊氏模數， $I_b = I_z = \frac{h_b^3 w}{12}$ 為樑的慣性矩。

$$\begin{cases} M = E_b I_b \frac{d^2 v}{dx^2} \\ P = E_b w h_b \frac{du}{dx} \end{cases} \quad (4.2)$$



4.1 模型一(張裂型)

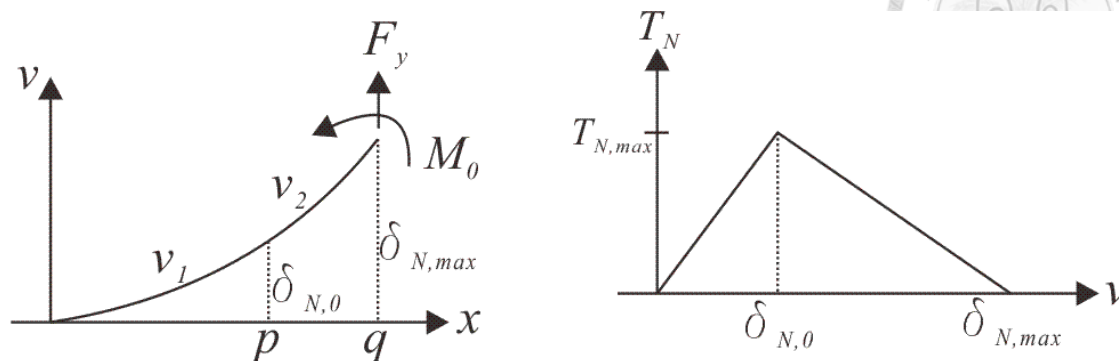


圖 4.3 垂直位移與垂直牽引力關係圖

模式一為張裂型撕裂模型，假設水平方向受力非常微小忽略不計($F_x = 0$ 、 $P = 0$ 、 $T_\tau = 0$)，則(4.1)式可以化簡得到(4.3)式如下。

$$\begin{cases} M' + Q = 0 \\ Q' = wT_N \end{cases} \quad (4.3)$$

如圖 4.3 垂直位移 v 分為兩個部分表示， v_1 代表在垂直位移未達 $\delta_{N,0}$ 前時的位移，在範圍內 $0 \leq x \leq p$ 。 v_2 代表在垂直位移達 $\delta_{N,0}$ 至 $\delta_{N,max}$ 的位移，在 $p \leq x \leq q$ 範圍內，可以得到牽引力與位移條件如(4.4)式。

$$T_N(v) = \begin{cases} \frac{T_{N,max}}{\delta_{N,0}} v_1 & ; \text{if } 0 \leq x \leq p \\ \frac{T_{N,max}}{\delta_{N,max} - \delta_{N,0}} (\delta_{N,max} - v_2) & ; \text{if } p < x \leq q \end{cases} \quad (4.4)$$

將(4.2)式與(4.4)式代入(4.3)式中化簡積分，可以得到如下(4.5)式

$$\begin{cases} v_1(x) = e^{-\lambda_1 x} (a_1 \cos \lambda_1 x + a_2 \sin \lambda_1 x) \\ v_2(x) = a_3 \cos \lambda_2 x + a_4 \sin \lambda_2 x + a_5 \cosh \lambda_2 x + a_6 \sinh \lambda_2 x + \delta_{max} \end{cases} \quad (4.5)$$



其中 $\lambda_1 = \frac{wT_{N,\max}}{E_b I_b \delta_{N,0}}$; $\lambda_2 = \frac{wT_{N,\max}}{E_b I_b (\delta_{N,\max} - \delta_0)}$ ，將邊界條件如下(4.6)式~(4.8)式代入，可

以將 $a_1 \sim a_6$ 各個係數求出，並得到樑的位移方程式。

$$\text{At } x=0: \begin{cases} v_1 = 0, v_1' = 0, \\ v_1'' = 0, v_1''' = 0, \end{cases} \quad (4.6)$$

$$\text{At } x=p: \begin{cases} v_1 = v_2 = \delta_{N,0}, v_1' = v_2', \\ v_1'' = v_2'', v_1''' = v_2''', \end{cases} \quad (4.7)$$

$$\text{At } x=q: \begin{cases} v_2 = \delta_{\max} \\ v_2'' = M_0, v_2''' = -F_y, \end{cases} \quad (4.8)$$

4.2 模型二(剪力型)

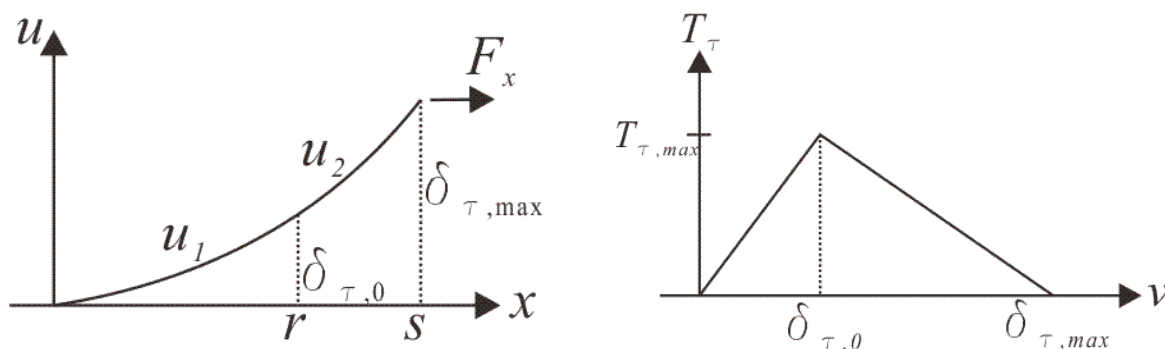


圖 4.4 水平位移與水平牽引力關係圖

模型二為剪力型撕裂模式，假設只考慮水平方向受力 F_x ，不受彎矩 M_0 與垂直方向外力 F_y ($F_y = 0, M_0 = 0, M = 0, T_N = 0$)，則由(4.1)式化簡可以得到(4.9)式如下。

$$\begin{cases} Pv' = -\frac{1}{2} wh_b T_\tau \\ P' = wT_\tau \end{cases} \quad (4.9)$$



如圖 4.4 水平位移 u 分為兩個部分表示， u_1 代表在水平位移未達 $\delta_{\tau,0}$ 前時的位移，在範圍內 $0 \leq x \leq r$ 。 v_2 代表在水平位移達 $\delta_{\tau,0}$ 至 $\delta_{\tau,\max}$ 的位移，在 $r \leq x \leq s$ 範圍內，可以得到牽引力與位移條件如(4.10)式。

$$T_{\tau}(u) = \begin{cases} \frac{T_{\tau,\max}}{\delta_{\tau,0}} u_1 & ; \text{if } 0 \leq x \leq r \\ \frac{T_{\tau,\max}}{(\delta_{\tau,\max} - \delta_{\tau,0})} (\delta_{\tau,\max} - u_2) & ; \text{if } r < x \leq s \end{cases} \quad (4.10)$$

將(4.2)式與(4.10)式代入(4.9)式化簡可以得到(4.11)式如下，其中

$$\lambda_1 = \frac{T_{\tau,\max}}{E_b h_b \delta_{\tau,0}}; \lambda_2 = \frac{T_{\tau,\max}}{E_b h_b (\delta_{\tau,\max} - \delta_{\tau,0})}。將(4.11)式代入(4.2)式可以得到水平位移方程$$

式 u ，(4.11)式代入(4.9)式可以得到垂直位移方程式 v 。

$$\begin{cases} P_1(x) = a_1 e^{\lambda_1 x} + a_2 e^{-\lambda_1 x} \\ P_2(x) = a_3 \cos(\lambda_2 x) + a_4 \sin(\lambda_2 x) \end{cases} \quad (4.11)$$

$$\begin{cases} u_1(x) = \frac{1}{wh_b E_b} \left(\frac{a_1 e^{\lambda_1 x} - a_2 e^{-\lambda_1 x}}{\lambda_1} \right) + a_5 \\ u_2(x) = \frac{1}{wh_b E_b} \left[\frac{a_3 \cos(\lambda_2 x) - a_4 \sin(\lambda_2 x)}{\lambda_2} \right] + a_6 \end{cases} \quad (4.12)$$

$$\begin{cases} v_1(x) = -\frac{h_b}{2} \ln(a_1 e^{\lambda_1 x} + a_2 e^{-\lambda_1 x}) + a_7 \\ v_2(x) = -\frac{h_b}{2} \ln(a_3 \cos(\lambda_2 x) + a_4 \sin(\lambda_2 x)) + a_8 \end{cases} \quad (4.13)$$

將邊界條件如下(4.14)式~(4.16)式代入(4.12)式與(4.13)中，可以求解得出 $a_1 \sim a_8$ 各項係數。



$$\text{At } x=0 : \begin{cases} u_1 = 0 \\ u_1' = 0 \end{cases} \quad (4.14)$$

$$\text{At } x=r : \begin{cases} u_1 = u_2 = \delta_{\tau,0} \\ P_1 = P_2, P_1' = P_2' \end{cases} \quad (4.15)$$

$$\text{At } x=s : \begin{cases} u_2 = \delta_{\tau,max} \\ u_2' = \frac{F_x}{E_b wh_b} \end{cases} \quad (4.16)$$

4.3 模型三(混合型)

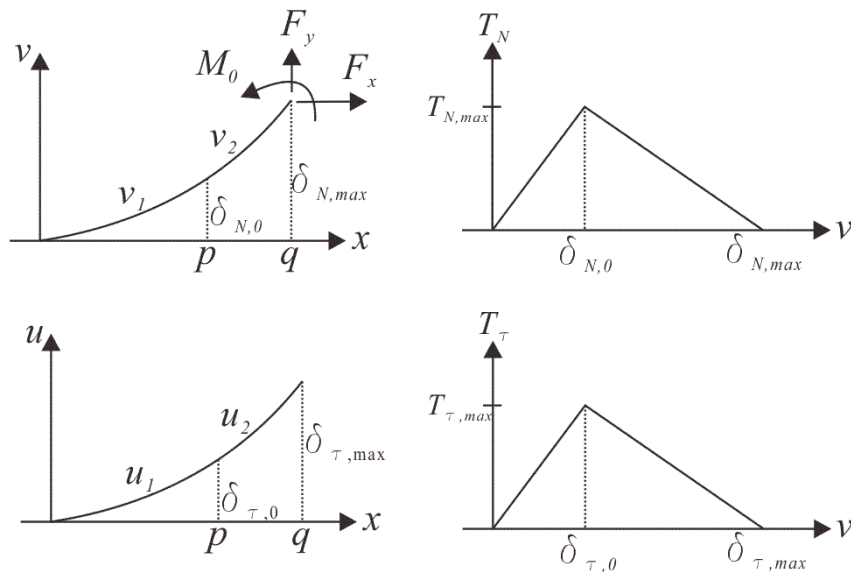


圖 4.5 牽引力與位移關係圖

模型三為混合型撕裂模式，同時考慮彎矩 M_0 、水平方向受力 F_x 與垂直方向受力 F_y ，則可由(4.1)式可整理為(4.17)式

$$M'' + Q' - \frac{1}{2} h_b P'' = (Pv)' \quad (4.17)$$

假設微小變形時 $v' \approx 0$ ，而(4.17)式可化簡為(4.18)式。

$$M'' + Q' - \frac{1}{2} h_b P'' = 0 \quad (4.18)$$

$$u' = \frac{1}{2} h_b v'' + \frac{P}{wh_b E_b} \quad (4.19)$$

如圖 4.5 所示同時考慮水平與垂直方向的牽引力，並依循著各自的牽引力與位移關係，隨著不同的水平與垂直位移有著不同的牽引力。在垂直位移 v 分為兩個部分表示， v_1 代表在垂直位移未達 $\delta_{N,0}$ 前時的位移，在範圍內 $0 \leq x \leq p$ 。 v_2 代表在垂直位移達 $\delta_{N,0}$ 至 $\delta_{N,\max}$ 的位移，在 $p \leq x \leq q$ 範圍內。在水平位移 u 分為兩個部分表示， u_1 代表在水平位移未達 $\delta_{\tau,0}$ 前時的位移，在範圍內 $0 \leq x \leq r$ 。 v_2 代表在水平位移達 $\delta_{\tau,0}$ 至 $\delta_{\tau,\max}$ 的位移，在 $r \leq x \leq s$ 範圍內。在此考慮特殊情況 $r = p$, $s = q$ ，表示不管在水平或垂直牽引力在 $x = q$ 時都已經降為零，在 $x = p$ 時水平或垂直牽引力都達到最大值。可以得到牽引力與位移關係如(4.)式與(4.)

$$T_N(v) = \begin{cases} \frac{T_{N,\max}}{\delta_{N,0}} v_1 & ; \text{if } 0 \leq x \leq p \\ \frac{T_{N,\max}}{\delta_{N,\max} - \delta_{N,0}} (\delta_{N,\max} - v_2) & ; \text{if } p < x \leq q \end{cases} \quad (4.20)$$

$$T_\tau(u) = \begin{cases} \frac{T_{\tau,\max}}{\delta_{\tau,0}} u_1 & ; \text{if } 0 \leq x \leq p \\ \frac{T_{\tau,\max}}{(\delta_{\tau,\max} - \delta_{\tau,0})} (\delta_{\tau,\max} - u_2) & ; \text{if } p < x \leq q \end{cases} \quad (4.21)$$

由(4.20)式與(4.21)式代入(4.18)式和(4.19)式化簡，在 $0 \leq x \leq p$ 區間可以得到(4.22)式。在 $p \leq x \leq q$ 區間內可以得到(4.23)式





$$\begin{cases} E_b I_b v_1'''' - \frac{wT_{N,\max}}{\delta_{N,0}} v_1 - \frac{1}{2} h_b P_1'' = 0 \\ \frac{1}{2} h_b v_1'' - \frac{\delta_{\tau,0}}{wT_{\tau,\max}} P_1'' + \frac{P_1}{wh_b E_b} = 0 \end{cases} \quad (4.22)$$

$$\begin{cases} E_b I_b v_2'''' - \frac{wT_{N,\max}(\delta_{\max} - v_2)}{(\delta_{N,\max} - \delta_{N,0})} - \frac{1}{2} h_b P_2'' = 0 \\ \frac{1}{2} h_b v_2'' + \frac{(\delta_{\tau,\max} - \delta_{\tau,0})}{wT_{\tau,\max}} P_2'' + \frac{P_2}{wh_b E_b} = 0 \end{cases} \quad (4.23)$$

由(4.22)式與(4.23)式整理可解出 v, P 的通解並帶入邊界條件如(4.24)式~(4.26)式，可將 v, P 通解中各個係數求出。

$$\text{At } x = 0: \begin{cases} v_1 = 0, v_1' = 0 \\ v_1'' = 0, v_1''' = 0 \end{cases} \quad (4.24)$$

$$\text{At } x = p: \begin{cases} v_1 = v_2 = \delta_{N,0}, v_1' = v_2', v_1'' = v_2'', v_1''' = v_2''' \\ P_1 = P_2, P_1' = P_2' \end{cases} \quad (4.25)$$

$$\text{At } x = q: \begin{cases} v_2'' = M_0, v_2''' = -F_y \\ P_2 = F_x \end{cases} \quad (4.26)$$

藉由以上所推導之位移方程式可與實驗如楔型試驗(Wedge test)、界面剝離試驗(Peeling test)、末端缺口彎矩試驗(End-notched Flexure)的結果相互驗證與修正，改變牽引力與位移關係，建立良好的解析模型並利用模型結果可以預測與討論各種界面脫層行為。

第五章 人工 SEI 膜脫層力學模型



人工 SEI 膜因枝晶生長所造成的脫層現象如圖 5.1 所示。由人工方式於電極表面生成的 SEI 膜，因枝晶生長凸起使其與電極間脫落剝離不再接觸，而人工 SEI 膜脫層將使其功能失效。本章節將建立人工 SEI 膜脫層力學模型，並利用有限元素軟體計算模擬，藉由力學分析了解人工 SEI 膜脫層機制，進而探討人工 SEI 膜對於機械性質上抑制枝晶的能力，並於人工 SEI 膜的設計與選擇上建立一套研究方法。

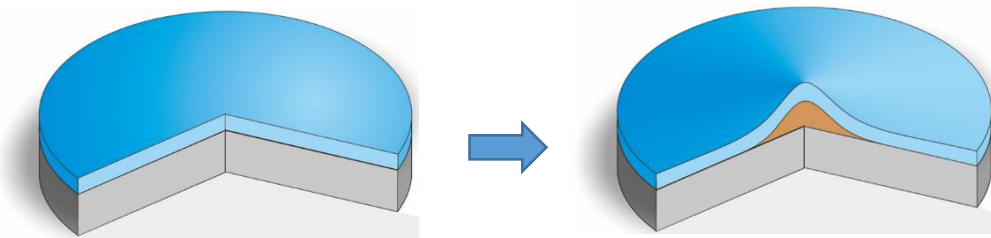


圖 5.1 枝晶生長造成人工 SEI 膜凸起與脫層

5.1 人工 SEI 膜脫層力學模型

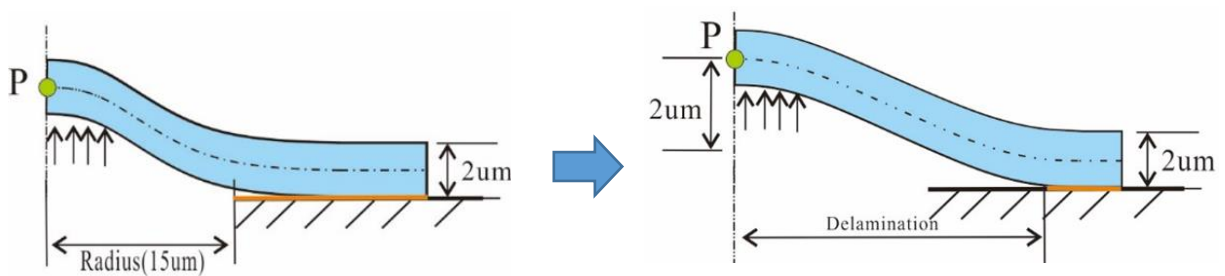


圖 5.2 人工 SEI 膜力學模型示意圖

假設人工 SEI 膜與電極幾何關係如圖 5.1 所呈現之圓盤狀，建立軸對稱人工 SEI 膜力學模型計算受力時的反應如圖 2.2(藍色區域)。初始狀態脫層半徑為 R (也可視為枝晶半徑的大小)。隨著枝晶生長而使高度逐漸增加進而影響到人工 SEI 膜，因此將模型中心 P 點位移視為枝晶生長高度。考慮枝晶對於人工 SEI 膜在力



學上的作用，假設枝晶作用和接觸的人工 SEI 膜半徑大小為 $\frac{R}{2}$ ，並且以均佈力形式作用於人工 SEI 膜上。在人工 SEI 膜與電極界面上則考慮 CZM 模型，牽引力與界面元素位移關係以彈簧組成做為描述。

整體力學模型進行方式為逐步增加作用於人工 SEI 膜上的均佈力(半徑為 $\frac{R}{2}$ 的區域)，並計算人工 SEI 膜的位移場，可以得到人工 SEI 膜與電極界面間脫層關係與所受之均佈力。而模型的統御方程式為彈性力學力平衡方程式，如下(5.1)式所示

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + f_x = 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + f_y = 0 \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + f_z = 0 \end{cases} \quad (1.27)$$

其中 σ 為法向應力、 τ 為剪應力，而 σ 的下標符號表示為作用的平面， τ 的兩個下標符號分別表示為作用的平面與應力分量的方向。 f 為澈體力(*body force*)，下標為作用的平面。

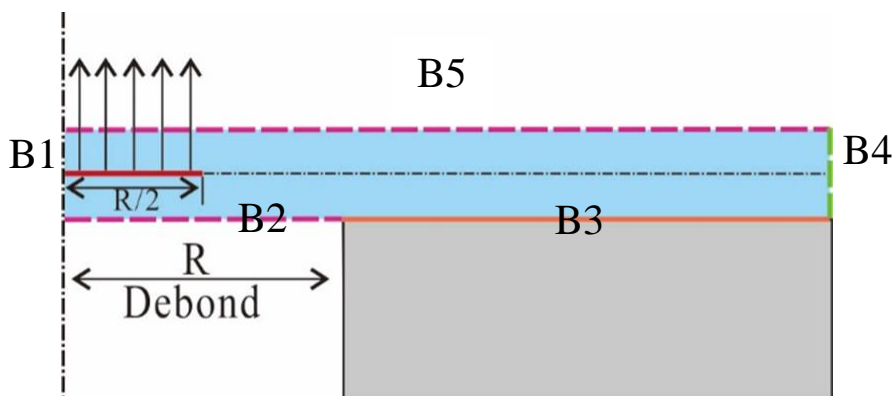


圖 5.3 人工 SEI 膜邊界與受力圖

其中 B1 邊界為軸對稱，B2 與 B5 邊界為自由端，B3 邊界為彈簧組成邊界，如圖 5.4，代表著人工 SEI 膜與電極界面間的接著性質，而彈簧組成的牽引力同時考慮水平與垂直方向並由界面位移所決定，B4 邊界為固定端。外力則以均佈力 (Distribution force) 的形式作用於初始脫層半徑的一半 $\frac{R}{2}$ 如下式。

$$\text{Distribution force: } \frac{F}{Area_{R/2}} \text{ (N/m}^2\text{)} \quad (1.28)$$

其中 F 為合力，也可視為抑制枝晶生長的抑制力。 $Area_{R/2}$ 為均佈力作用面積。

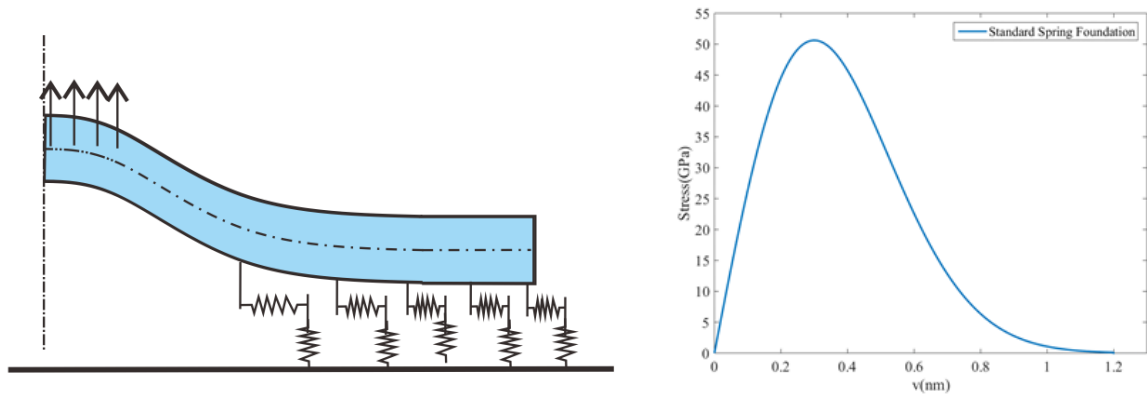


圖 5.4 彈簧組成邊界示意圖與彈簧組成

表 5.1 模型參數表

初始脫層半徑	15 μm
受力半徑	7.5 μm
人工 SEI 膜厚度	2 μm
人工 SEI 膜半徑	100 μm
人工 SEI 膜楊氏模數	700GPa



5.2 不同彈簧的組成

5.2.1 模型設置

藉由建立不同的彈簧組成來模擬人工 SEI 膜與電極界面間的接著能力與界面接著特性，彈簧組成為牽引力與界面位移的關係。本節主要以平滑曲線型與雙線性的彈簧組成做為討論，分別有不同的最大牽引力和牽引力達峰值時的位移，而當界面位移達最大位移(脫層位移)後，人工 SEI 膜與電極間視為脫層，界面間不能再傳遞任何力量。如圖 5.5、圖 5.6、圖 5.7 所示為三種不同的最大牽引力分別為 70 GPa 、 50 GPa 、 30 GPa ，同時每個最大牽引力當中又有三種不同平滑曲線的彈簧組成模式。而圖 5.8、圖 5.9、圖 5.10 為三種不同的最大牽引力(70 GPa 、 50 GPa 、 30 GPa)的雙線性彈簧組成共 33 組。

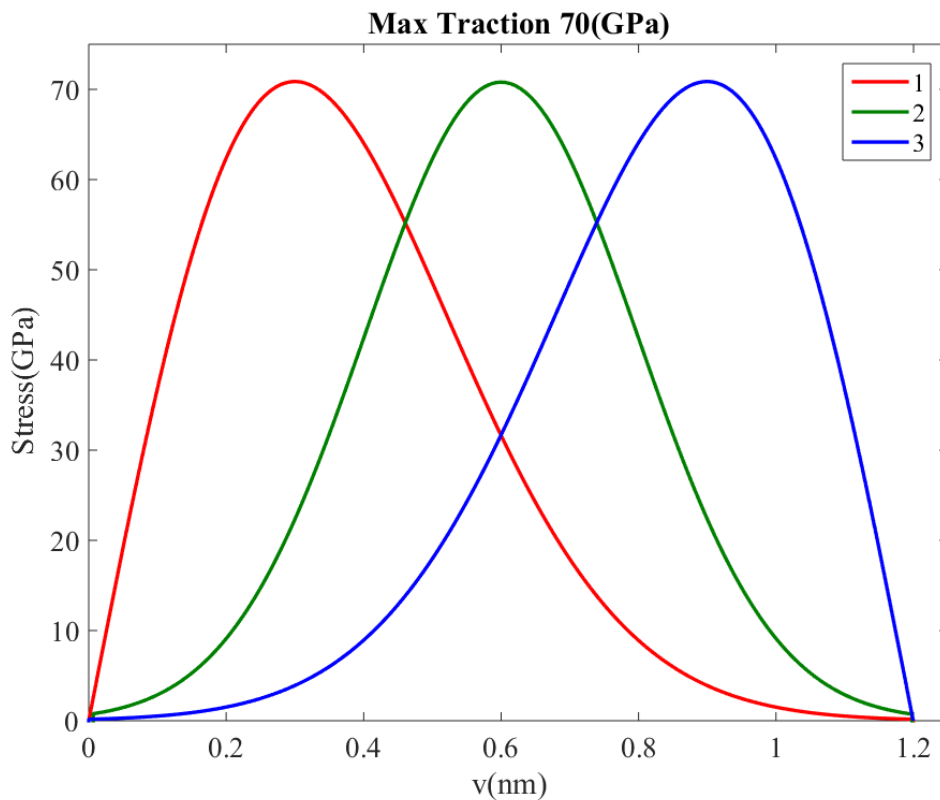


圖 5.5 三種最大牽引力為 70 GPa 的平滑曲線彈簧組成

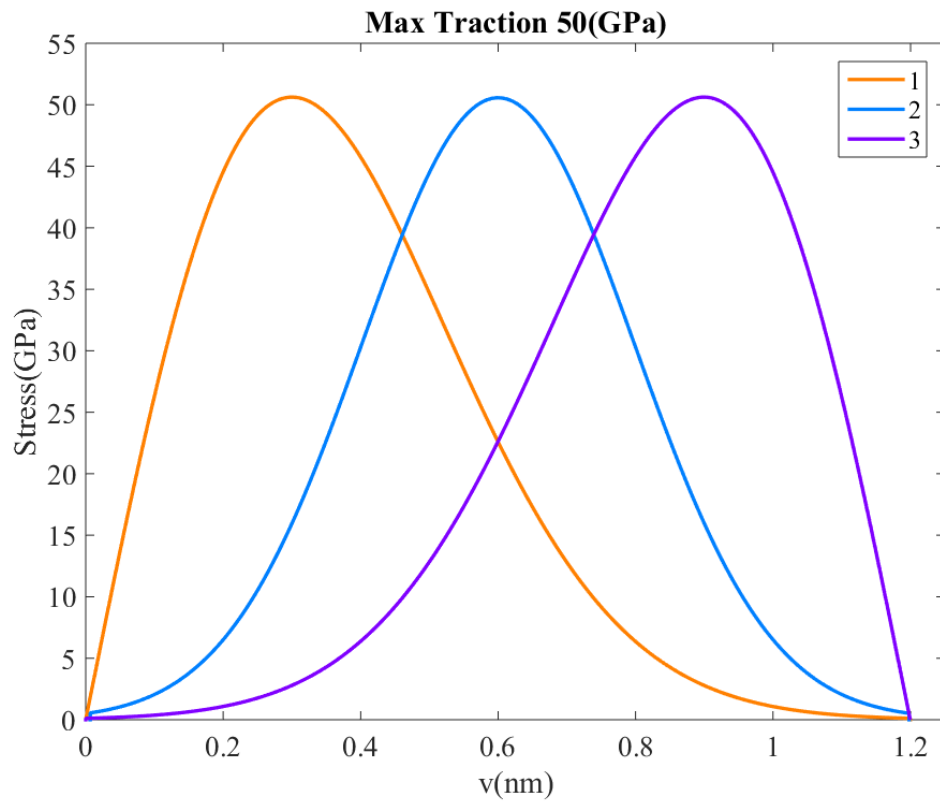
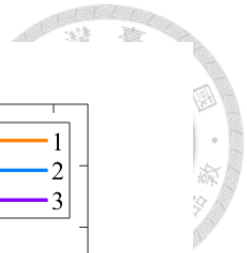


圖 5.6 三種最大牽引力為 50 GPa 的平滑曲線彈簧組成

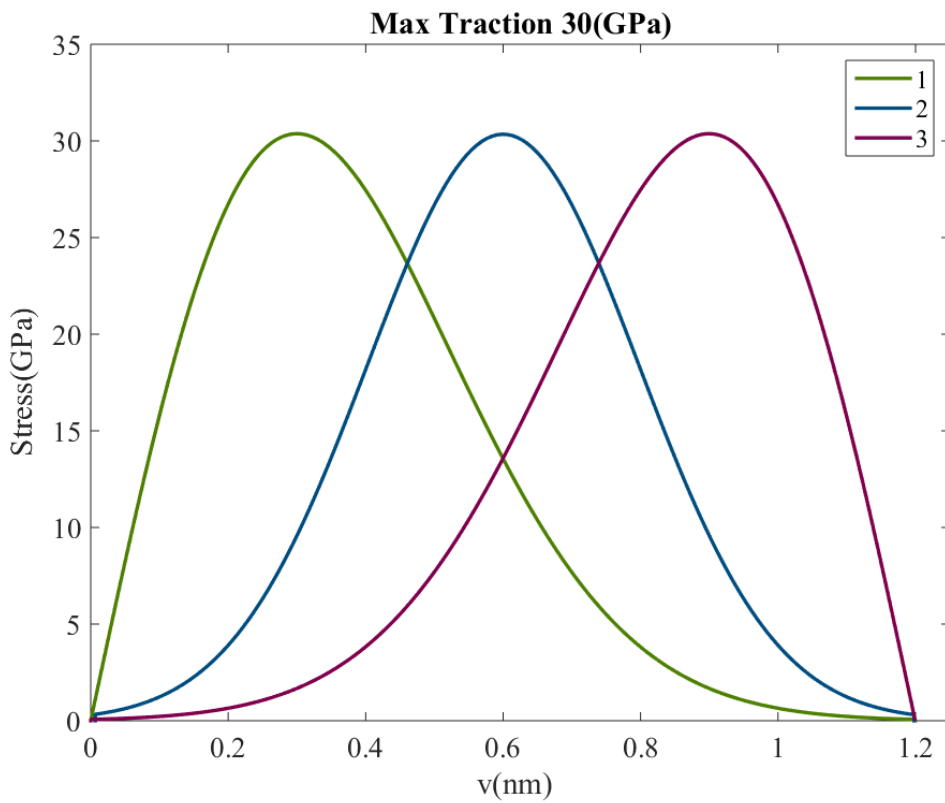


圖 5.7 三種最大牽引力為 30 GPa 的平滑曲線彈簧組成

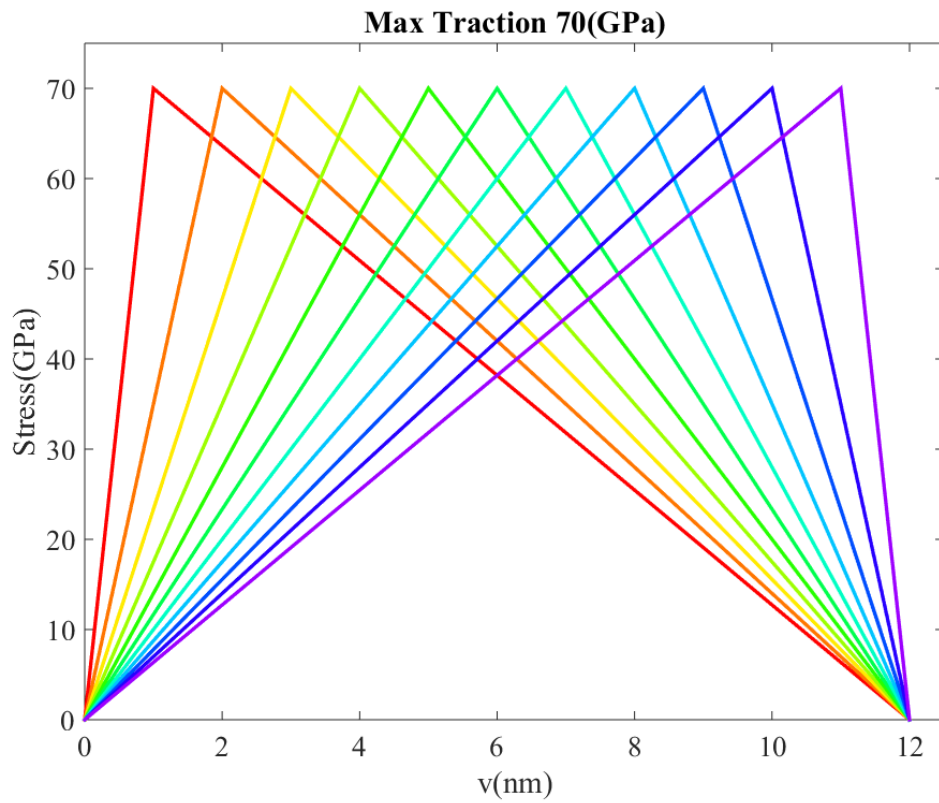
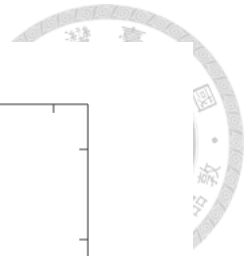


圖 5.8 最大牽引力為 70 GPa 的雙線性彈簧組成(共 11 組)

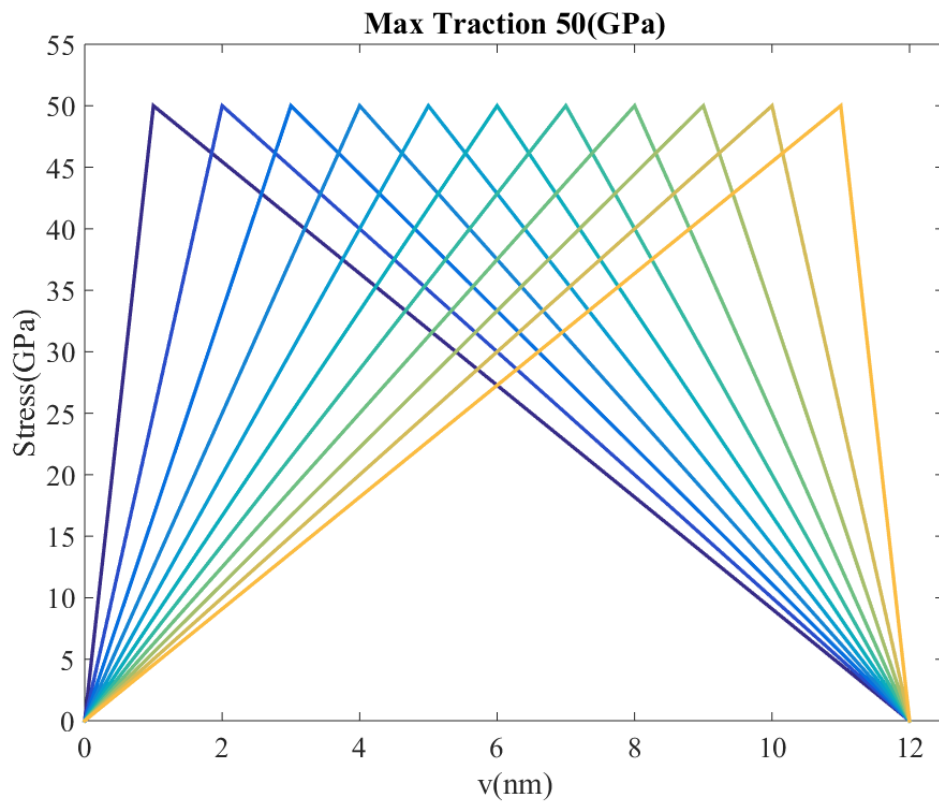


圖 5.9 最大牽引力為 50 GPa 的雙線性彈簧組成(共 11 組)

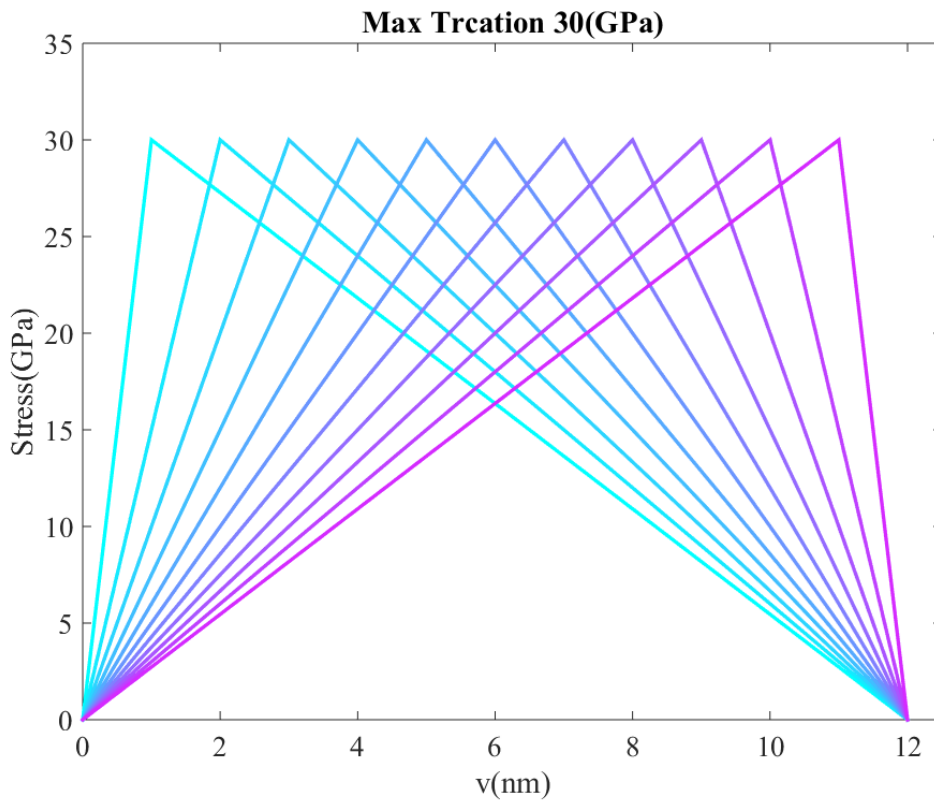
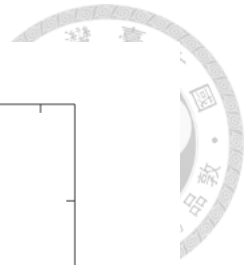


圖 5.10 最大牽引力為 30 GPa 的雙線性彈簧組成(共 11 組)

5.2.2 模擬結果

由上述之不同彈簧組成當作變因，建立不同彈簧組成下人工 SEI 膜位受力移場的變化，圖 5.11 為當 P 點位移為 $0.32 \mu\text{m}$ 時人工 SEI 膜的位移場，分別為軸對稱圓盤狀與其截面，在截面上可以看到人工 SEI 膜與電極間的界面並無分離，代表人工 SEI 膜還沒有因為枝晶生長而發生脫層現象。圖 5.12、圖 5.13 分別為 P 點位移在 $1 \mu\text{m}$ 和 $2 \mu\text{m}$ 下人工 SEI 膜的位移場，其中可以發現有別於圖 5.11，在人工 SEI 膜與電極間的部分界面已經分離了，代表人工 SEI 膜與電極間已經發生了脫層。

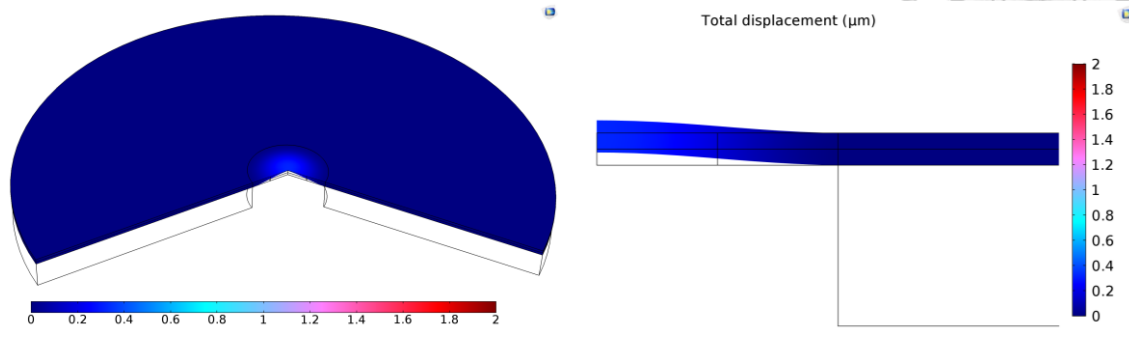
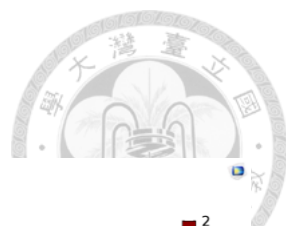


圖 5.11 模擬模型 P 點位移為 $0.32 \mu m$ 的位移場

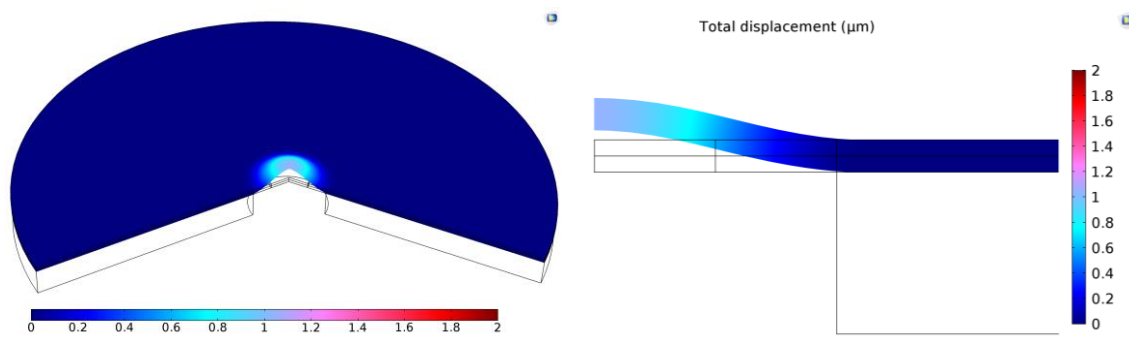


圖 5.12 模擬模型 P 點位移為 $1 \mu m$ 的位移場

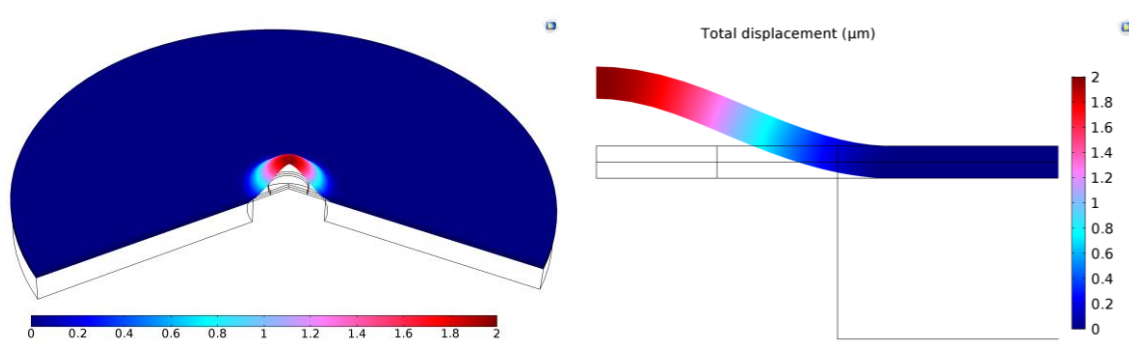


圖 5.13 模擬模型 P 點位移為 $2 \mu m$ 時的位移場



由圖 5.13 所示可以發現人工 SEI 膜隨著枝晶生長高度增加(P 點垂直位移)而逐漸變形，以至於人工 SEI 膜與電極界面發生脫層，而以下將討論 P 點垂直位移從 0 至 2 μm 時，人工 SEI 膜與電極界面脫層面積和人工 SEI 膜受力(均佈力之合力)的關係。如圖 5.5 所示以最大牽引力為 70 GPa 的三種平滑型彈簧組成，來模擬不同的界面接著性質下的脫層情況，結果如圖 5.14 中的虛線所示，其代表著隨著 P 點位移逐漸增加而改變的脫層面積，由圖中可以發現脫層面積初始值($P=0$)約為 $706.8 \mu\text{m}^2$ ，原因為初始假設的脫層半徑為 $15 \mu\text{m}$ 。實線則表示枝晶生長作用於人工 SEI 膜的力，同時的也代表了人工 SEI 膜在當下所能提供的抑制力(合力 F)，圖中可以看到隨著 P 點位移的增加抑制力 F 也隨之上升，[原因為當脫層半徑增加時]。圖中也可觀察到不同彈簧組成雖然有相同的最大牽引力，但因相異的峰值位置使其具備著不一的特性，同時在於人工 SEI 膜發生脫層之前又擁有相同的抑制力。在圖 5.15、圖 5.16 中也可發現上述的情況。

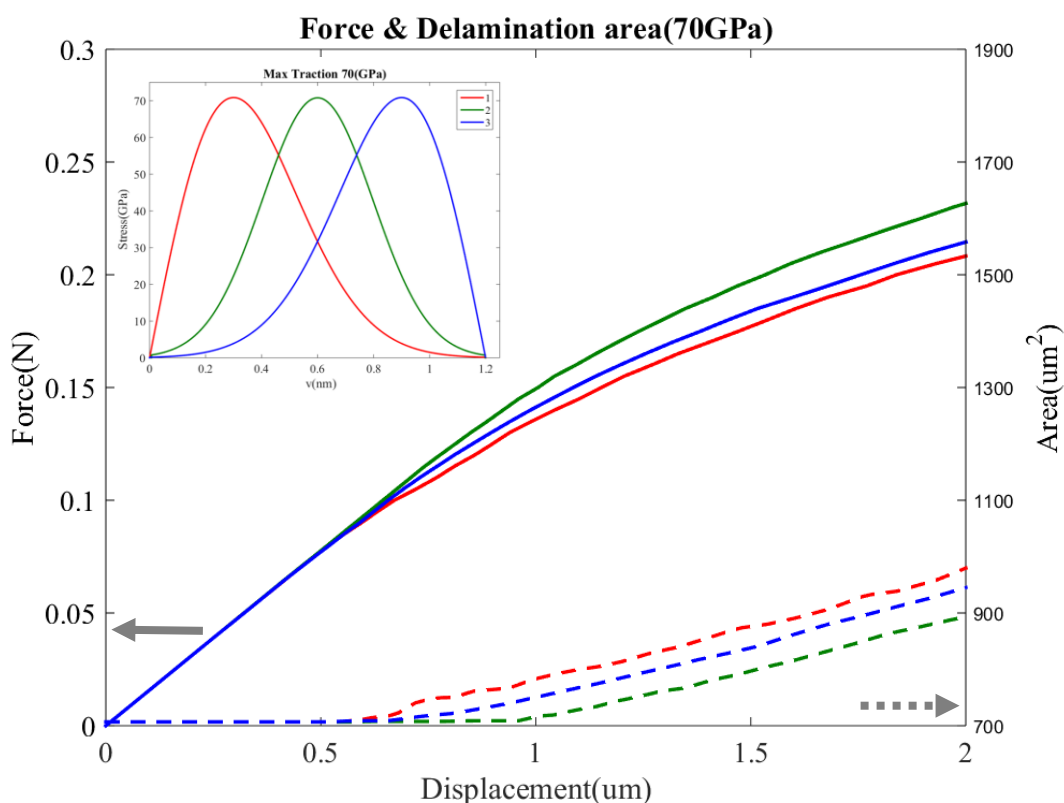


圖 5.14 最大牽引力為 70 GPa 的脫層面積與受力關係圖

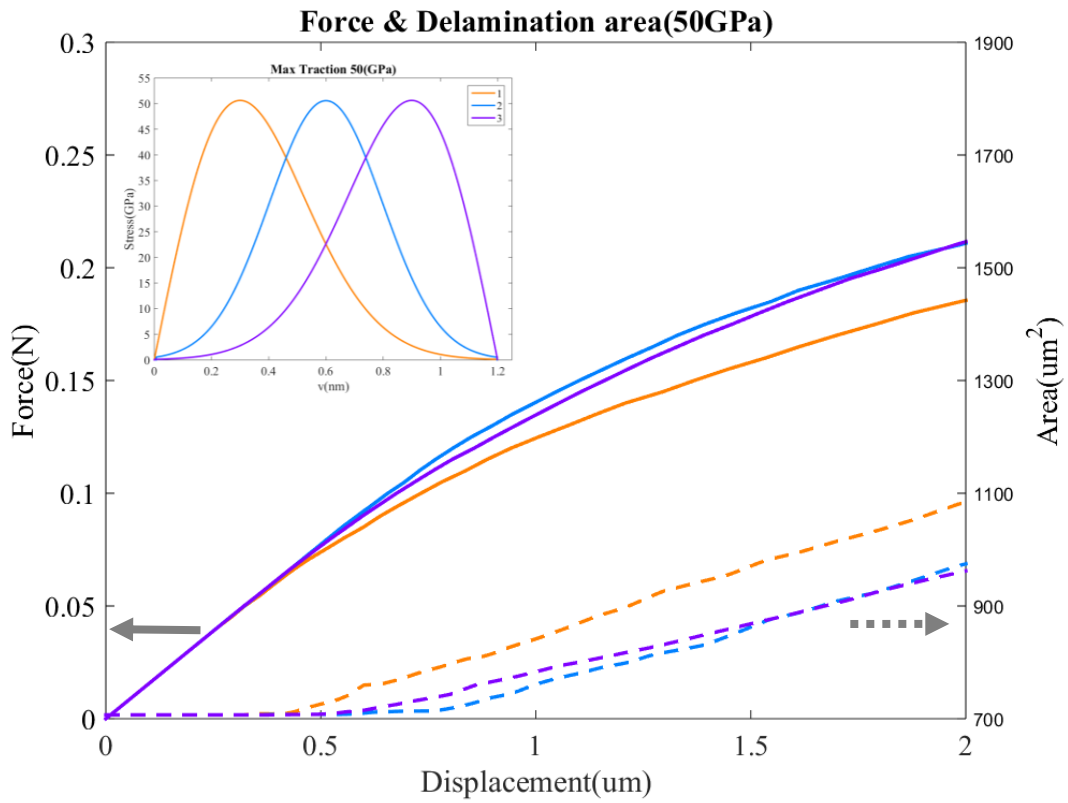
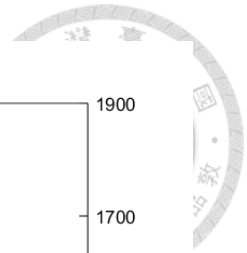


圖 5.15 最大牽引力為 50 GPa 脫層面積與受力關係圖

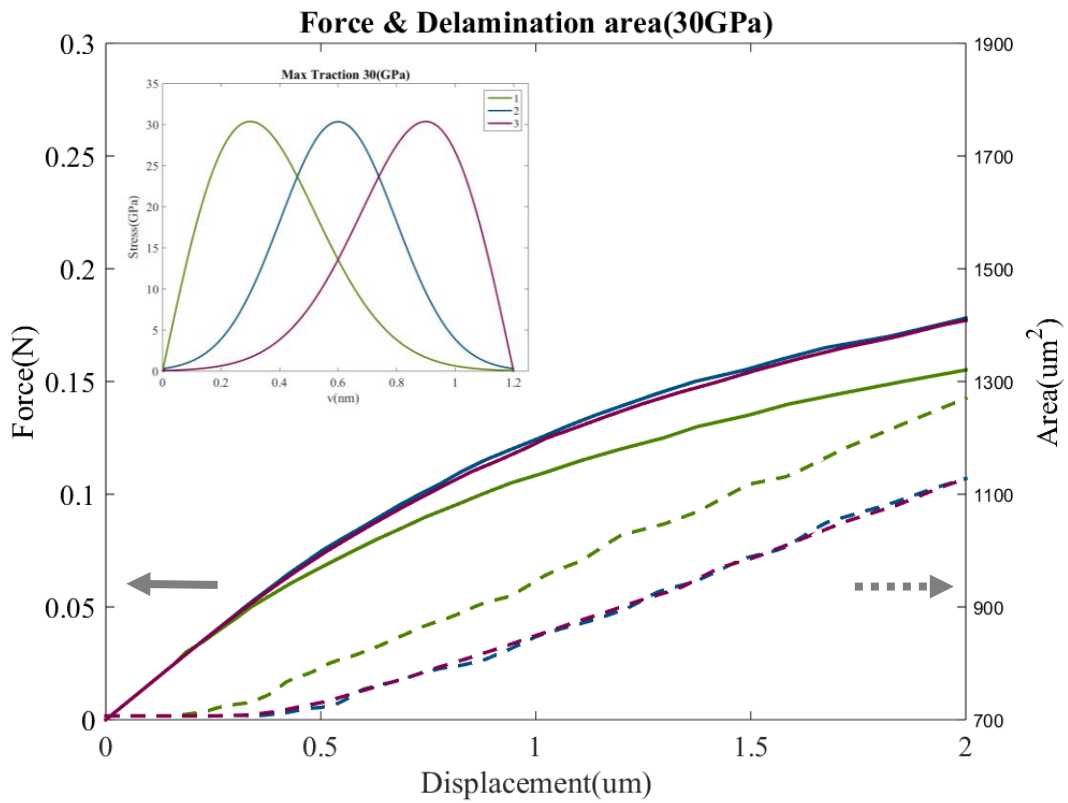


圖 5.16 最大牽引力為 30 GPa 脫層面積與受力關係圖



綜觀圖 5.14、圖 5.15、圖 5.16 九種不同的平滑型彈簧組成所計算模擬的結果，隨著彈簧組成最大牽引力的下降而使脫層面積明顯增加和抑制力的減少，可以發現在彈簧組成的特性上不管是最大牽引力或是峰值位置，對於人工 SEI 膜的脫層面積與抑制力都有顯著的影響，因此圖 5.17 針對了同時包含圖 5.5~圖 5.10 的九種平滑型彈簧組成和三十三種雙線性彈簧組成，在 P 點位移(枝晶生長高度)達 2 μm 時的脫層面積進行討論，可以發現對於牽引力峰值位置相同的彈簧組成有著相近的最終脫層面積，原因為在牽引力峰值位置與最大牽引力相同的平滑型與雙線性彈簧組成間的差異較小，而有著近乎相同的反應。圖中實線為對同一最大牽引力不同彈簧組成的脫層面積擬合，發現對於最大牽引力不同的彈簧組成下都有著相同的脫層趨勢。

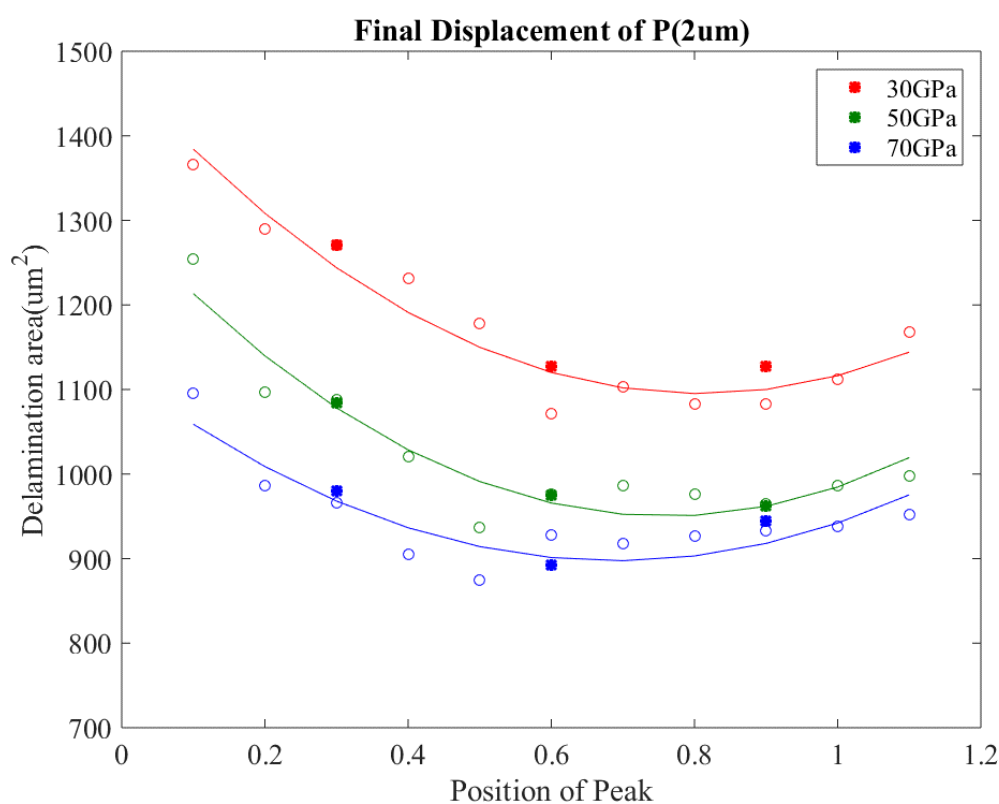


圖 5.17 不同彈簧組成與脫層面積關係圖(P=2 μm)

另外在圖 5.14、圖 5.15、圖 5.16 中可以發現不論彈簧組成型式為何，抑制力與脫層面積之間有著高度的相關性，所以在圖 5.18 則將前述的九種平滑型彈簧組成和三十三種雙線性彈簧組成，以固定的 P 點位移(枝晶生長高度)，得到抑制力大小與脫層半徑的關係。圖中可以發現到對於相同高度(P)的情況下不論彈簧組成為何，抑制力與脫層半徑都有良好的線性關係。

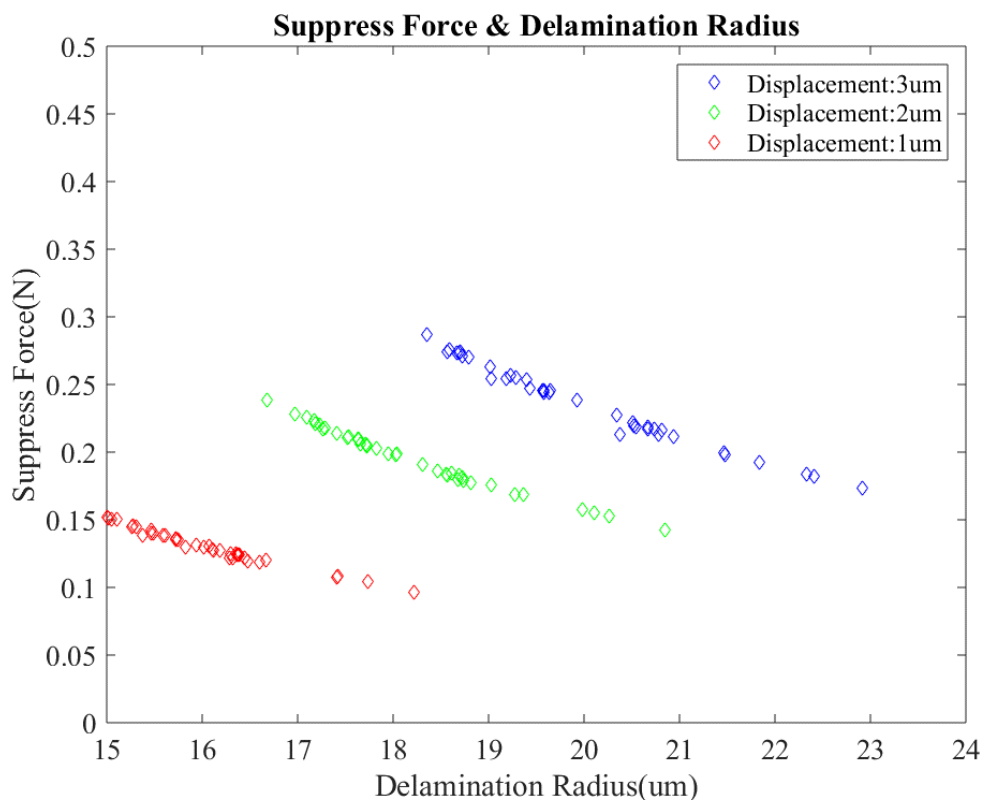


圖 5.18 人工 SEI 膜抑制力與脫層半徑關係圖

由於圖 5.18 中的三個枝晶高度(P)下抑制力與脫層半徑都有相同且明顯的趨勢，因此對於這三個枝晶高度下的抑制力與脫層半徑進行參數的擬合，可以得到(5.3)式如下

$$\text{Force}(x,R)=\alpha R^{\beta} \quad (1.29)$$

其中 x 代表著 P 點垂直位移(枝晶高度)。R 代表著最後脫層半徑。抑制力 $F(x,R)$ 則



是表示抑制力和枝晶高度與最後脫層半徑有關，而其中 α 、 β 的表示式如下(5.4)式與(5.5)式

$$\alpha = -20.75x^2 + 141.2x - 39.73 ; \tag{1.30}$$

$$\beta = 0.03x^2 - 0.085x - 2.264 ; \tag{1.31}$$

而擬合的結果如圖 5.19 實線所示，不僅對於三個已知的 P 點垂直位移有良好的擬合結果，另外對於 P 點位移為 2.5 μm 和 1.5 μm 的預測也得到良好的驗證。因此在實驗觀察上若能得到人工 SEI 膜的凸起高度和範圍，利用本模型所提供的人工 SEI 膜抑制力與脫層半徑關係，可以知道人工 SEI 膜對於枝晶在機械性質上的抑制力。

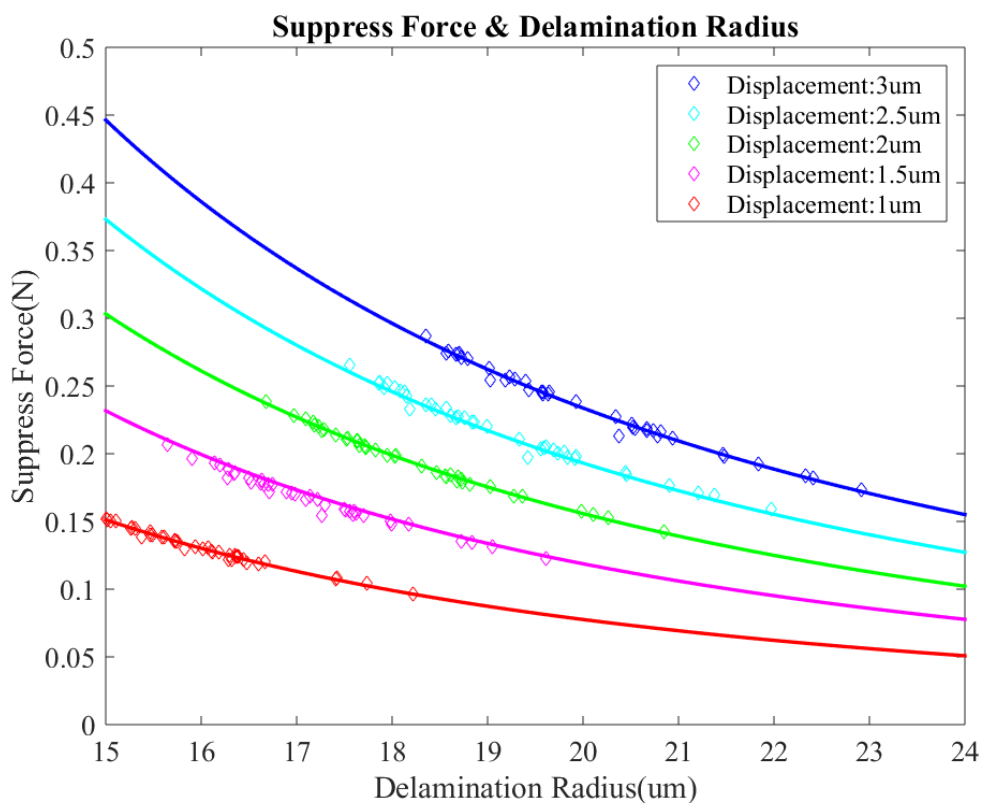


圖 5.19 人工 SEI 膜抑制力與脫層半徑關係圖



5.3 不同初始脫層半徑與人工 SEI 膜厚度

5.3.1 模型設置

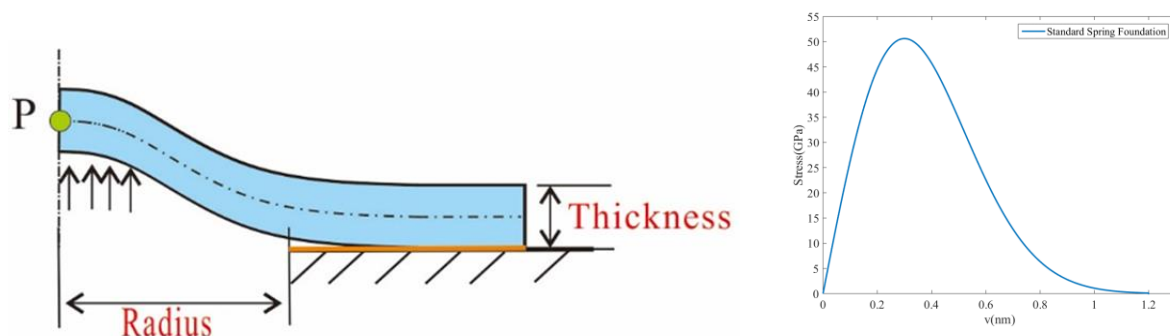


圖 5.20 脫層模型示意圖與標準彈簧組成

藉由假設不同的初始脫層半徑來模擬不同大小的枝晶生長對於人工 SEI 膜的作用，同時改變人工 SEI 膜的厚度並觀察其對枝晶的抑制力與脫層的影響。模型中人工 SEI 膜與電極介面間的接著性質，假設以標準彈簧組成(如圖 5.20 最大牽引力為 50 GPa，峰值位置在 0.3 nm，最大位移為 1.2 nm)做為基礎，並如同前一節的模型一樣，逐步的增加枝晶作用於人工 SEI 膜的均佈力，並計算人工 SEI 膜的位移與脫層狀態。

表 5.2 模型參數表

初始脫層半徑	5, 10, 15, 20, 25(μm)
受力半徑	2.5, 5, 7.5, 10, 12.5(μm)
人工 SEI 膜厚度	2, 6, 10(μm)
人工 SEI 膜半徑	100(μm)



5.3.2 模擬結果

圖 5.21 為在人工 SEI 膜厚度 $2\ \mu\text{m}$ 下，不同初始脫層半徑(枝晶大小)與最終脫層半徑關係圖，並同時包括了不同的 P 點位移。在達相同 P 點位移的情況下，可以發現對於初始脫層半徑較大的模型會有較大的最終脫層半徑，而對於初始脫層半徑較小的模型會有較大的脫層半徑變化，並且在不同的 P 點位移下都可以發現到這種趨勢。以 P 點位移 $1\ \mu\text{m}$ 為例，在初始脫層半徑為 $5\ \mu\text{m}$ 的模型中最終脫層半徑約為 $10.5\ \mu\text{m}$ ，而在初始脫層半徑為 $25\ \mu\text{m}$ 的模型中最終脫層半徑約為 $25.2\ \mu\text{m}$ ，兩者在初始與最終脫層半徑的變化量上有明顯的差異。

圖 5.22 則為在人工 SEI 膜厚度 $2\ \mu\text{m}$ 下，不同初始脫層半徑(枝晶大小)與均佈受力的關係圖，並同時包括了不同的 P 點位移。在達相同 P 點位移的情況下，可以發現在初始脫層半徑較小的模型中，人工 SEI 膜所受的均佈力明顯的高於初始脫層半徑較大的模型，也就是說相同厚度的人工 SEI 膜對於不同的枝晶大小(初始脫層半徑)有著迥異的抑制能力，並且在不同的 P 點位移下都可以發現到這種趨勢。以 P 點位移 $1\ \mu\text{m}$ 為例，在初始脫層半徑為 $5\ \mu\text{m}$ 的模型中均佈抑制力 (SDF) 約為 $10.52\ (\text{uN}/\mu\text{m}^2)$ ，而在初始脫層半徑為 $25\ \mu\text{m}$ 的模型中均佈抑制力 (SDF) 約為 $0.12\ (\text{uN}/\mu\text{m}^2)$ 兩者相差了近乎兩個數量級，可以看出均佈抑制力 (SDF) 的差異非常的大。

綜觀圖 5.21 到圖 5.26 中以假設不同人工 SEI 膜厚度模型所得到的結果，在厚度增加的情況之下對於達相同 P 點位移時，不論在任何初始脫層半徑下(枝晶大小)，最終脫層半徑都會有劇烈的增加，同時均佈抑制力 (SDF) 也有驟升的情形。另外在前述的趨勢如初始脫層半徑較小的模型中，均佈抑制力 (SDF) 較為高、初始與最終脫層半徑的變化量較大等，在不同的人工 SEI 膜厚度下仍可見。

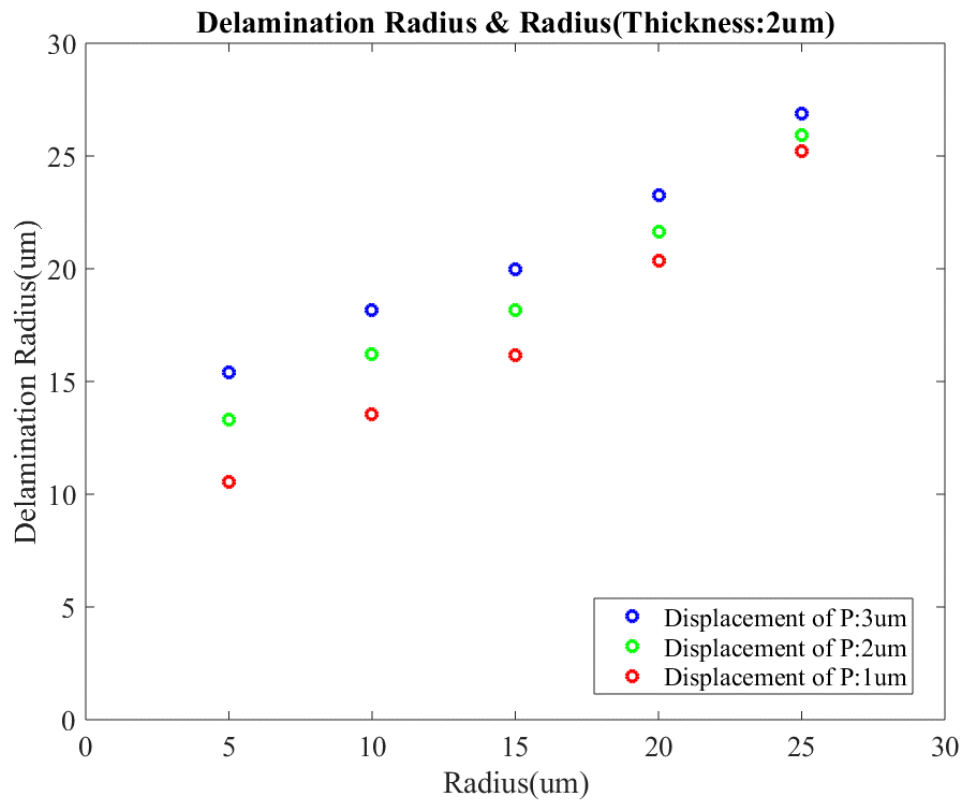
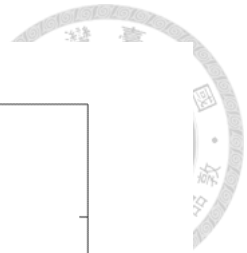


圖 5.21 初始與最終脫層半徑關係(厚度為 2um)

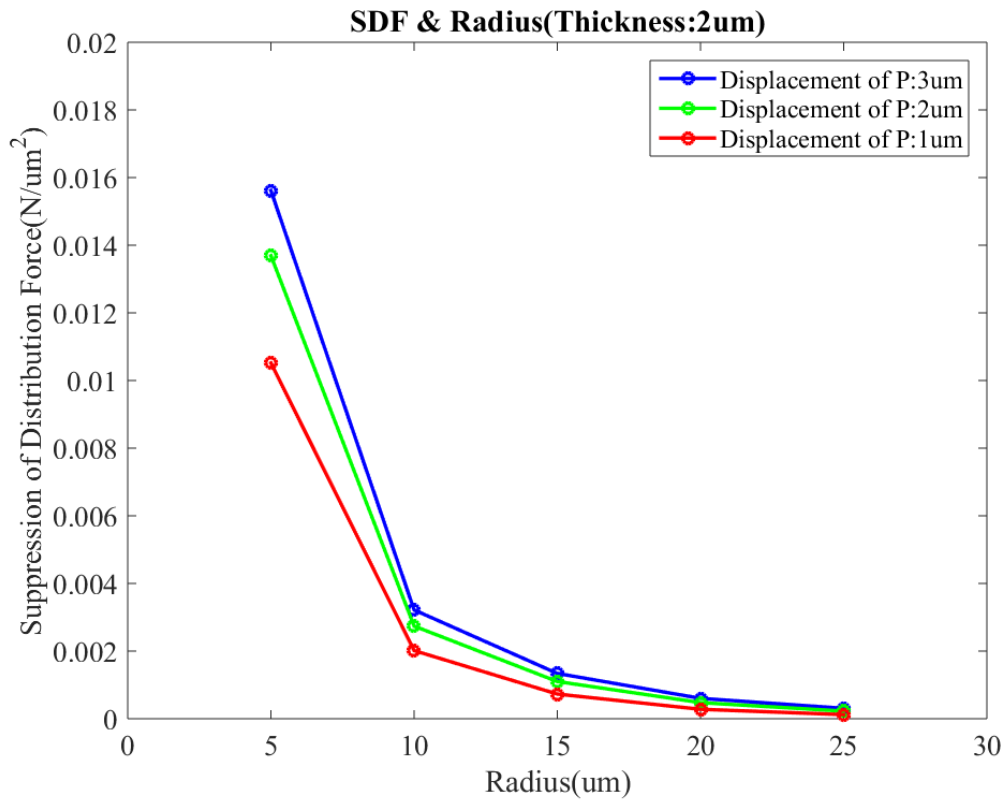


圖 5.22 SDF 與初始脫層半徑關係圖(厚度=2um)

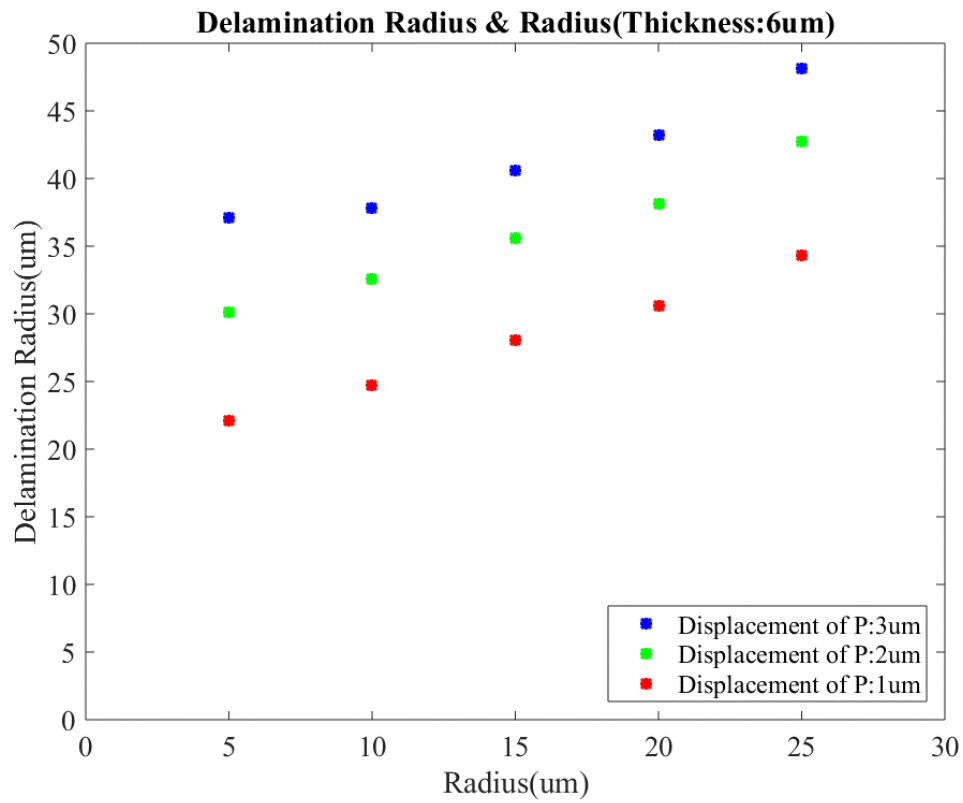
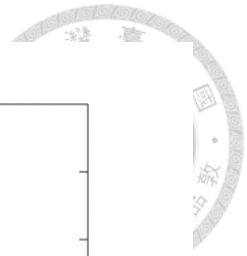


圖 5.23 初始與最終脫層半徑關係(厚度為 6um)

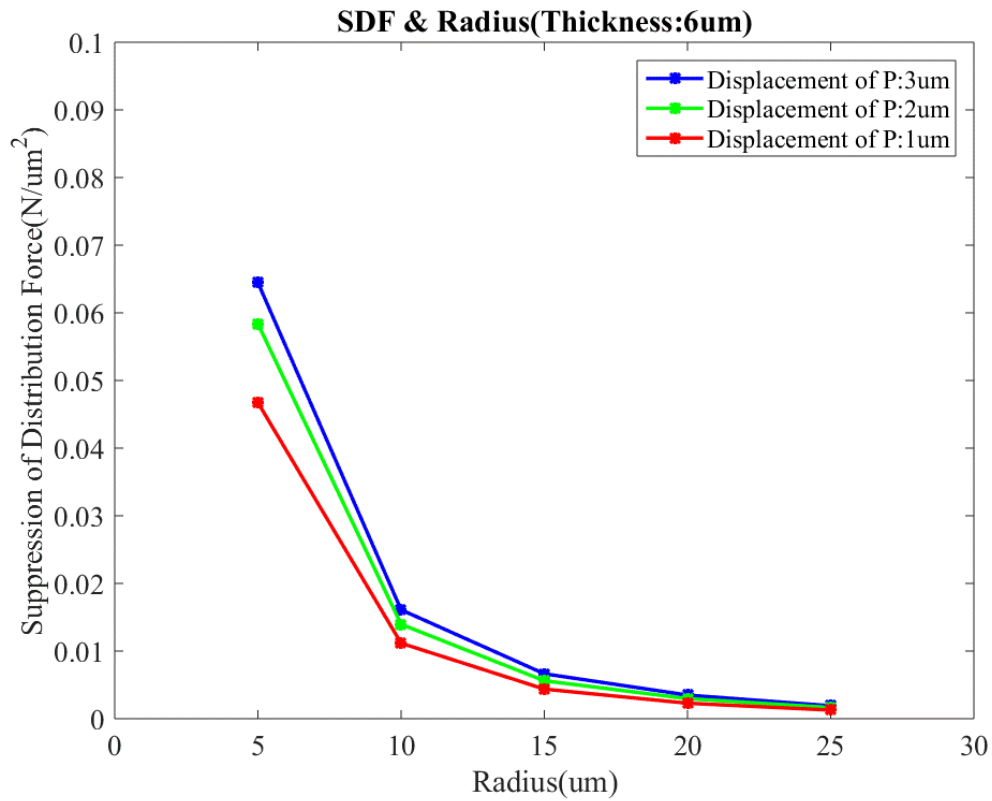


圖 5.24 SDF 與初始脫層半徑關係圖(厚度=6um)

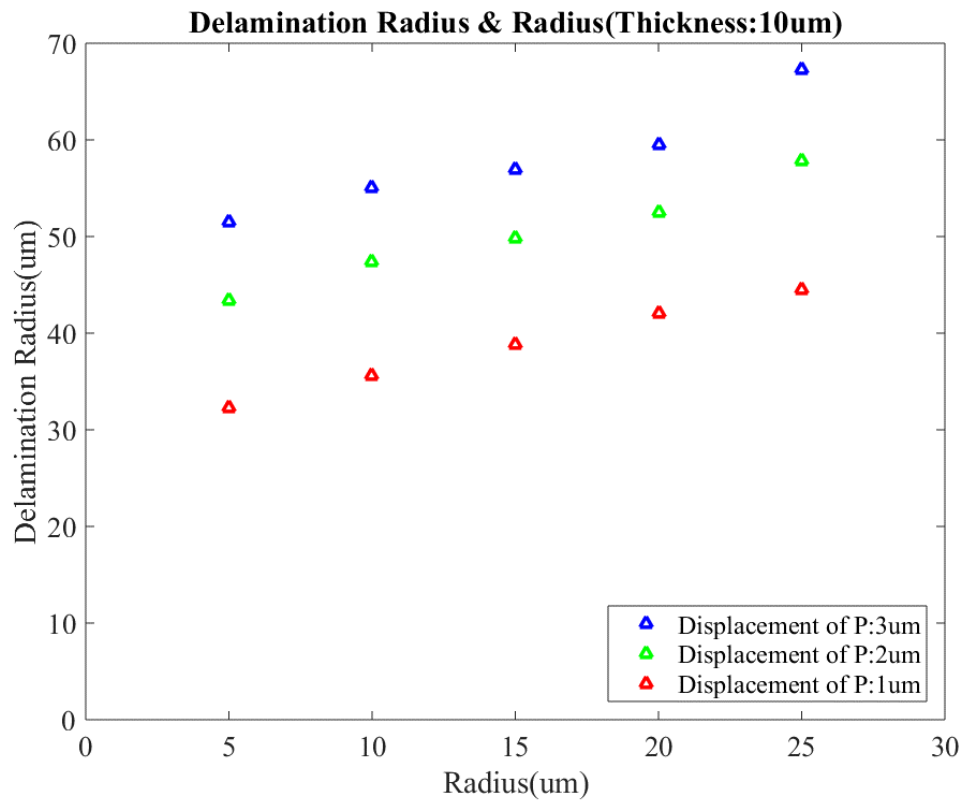
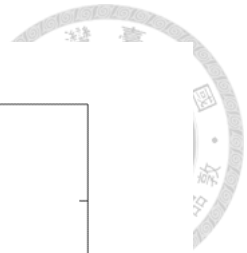


圖 5.25 SDF 與初始脫層半徑關係圖(厚度=10um)

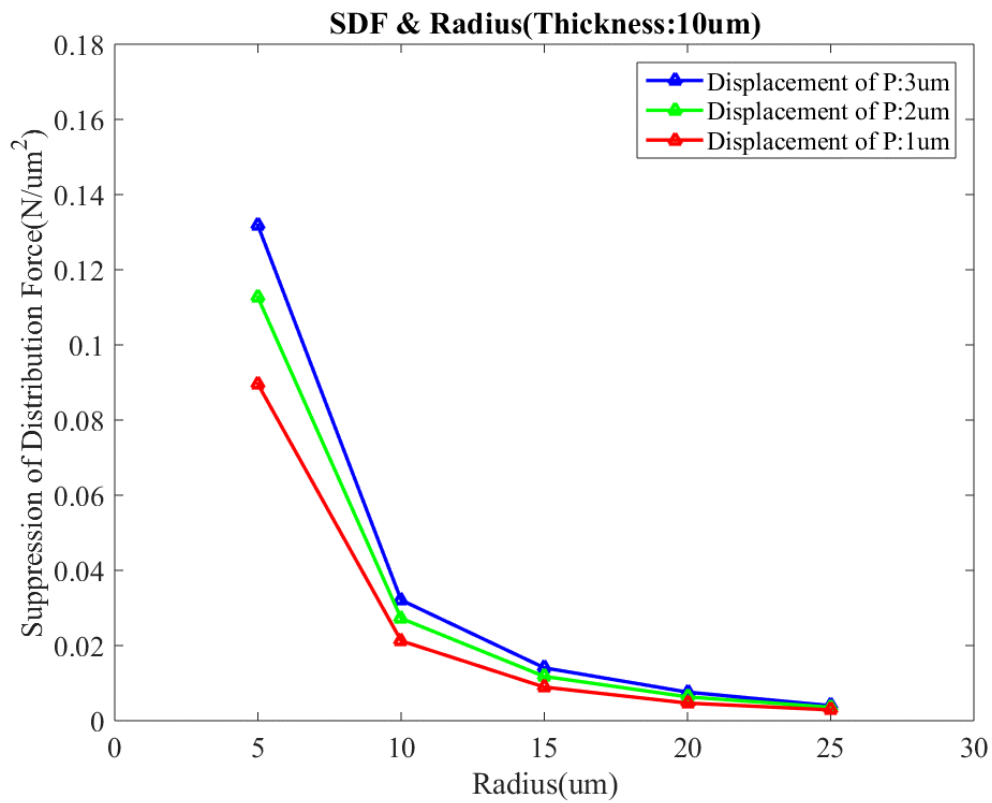
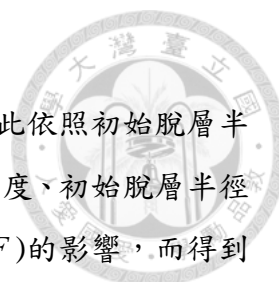


圖 5.26 SDF 與初始脫層半徑關係圖(厚度=10um)



有鑒於不同人工 SEI 膜的厚度中都有相似的脫層行為，因此依照初始脫層半徑較小所受均佈抑制力(SDF)較大的趨勢下，利用人工 SEI 膜厚度、初始脫層半徑與 P 點位移進行參數擬合，討論各個參數對於均佈抑制力(SDF)的影響，而得到了下式(5.6)

$$SDF(R, T, x) = 0.01678x^{0.3427} T^{1.325} e^{-0.275R} \quad (1.32)$$

其中 SDF 表示為均佈抑制力， R 為初始脫層半徑(枝晶半徑大小)， T 為人工 SEI 膜厚度， x 則為 P 點的位移(枝晶生長高度)。對於擬合的結果如圖 5.27 中的實線表示，可以觀察到擬合的結果與模型相同，因此利用擬合方程式可以得到不同人工 SEI 膜厚度對於不同的枝晶大小與不同枝晶高度的抑制能力，對於實驗觀察上能進一步的了解人工 SEI 膜抑制枝晶生長的抑制力，從而改善人工 SEI 膜的設計。

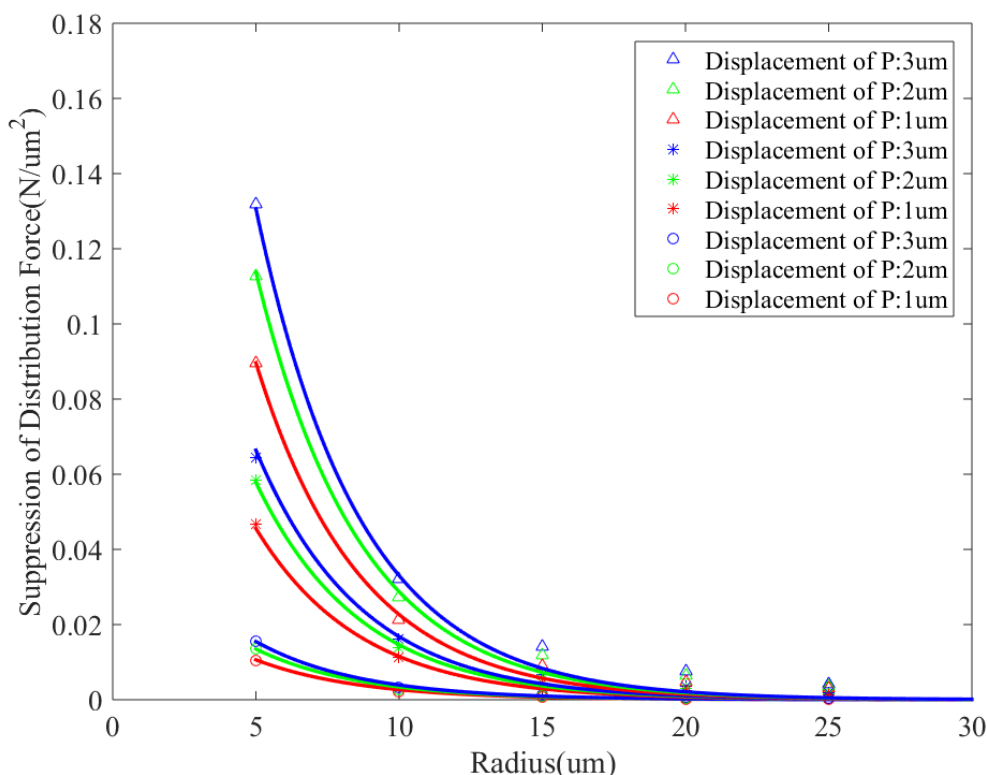


圖 5.27 不同 P 點位移下 SDF 與初始脫層半徑關係圖

另外對於不同的 P 點高度、最終脫層半徑與人工 SEI 膜厚度進行擬合，以得到各個變因與抑制力的關係，擬合結果如下(5.7)式

$$SF(R, T, x) = aR^b \quad (1.33)$$

其中 $SF(R, T, x)$ 為均佈力之合力(F)，R 為最終脫層半徑，T 為人工 SEI 膜的厚度 ($T > 0$)，x 為 P 點位移。a, b 項係數如下(5.8)式、(5.9)式、(5.10)式表示

$$\begin{cases} a = p1x^2 + q1x + c1; \\ b = p2x^2 + q2x + c2; \end{cases} \quad (1.34)$$

$$\begin{cases} p1 = 0.1534T^2 + 2.553T - 6.232; \\ q1 = -0.9386T^2 + 0.4895T + 6.711; \\ c1 = 0.7072T^2 - 0.3575T - 0.9537; \end{cases} \quad (1.35)$$

$$\begin{cases} p2 = -0.001084T^2 + 0.004788T - 0.008238; \\ q2 = 0.0105T^2 - 0.1188T + 0.2576; \\ c2 = -0.01852T^2 + 0.3019T - 1.894; \end{cases} \quad (1.36)$$

擬合結果如圖 5.28 所示，可以在不同的人工 SEI 膜厚度、P 點位移與最終脫層半徑下，都可以得到與模擬結果相符的實線。因此藉由實驗觀察到的脫層面積與高度可以利用擬合方程式得到抑制力，也可以看到增加人工 SEI 膜厚度對於最終脫層面積與抑制力上會有多少影響，而建立設計與改善人工 SEI 膜的依據。

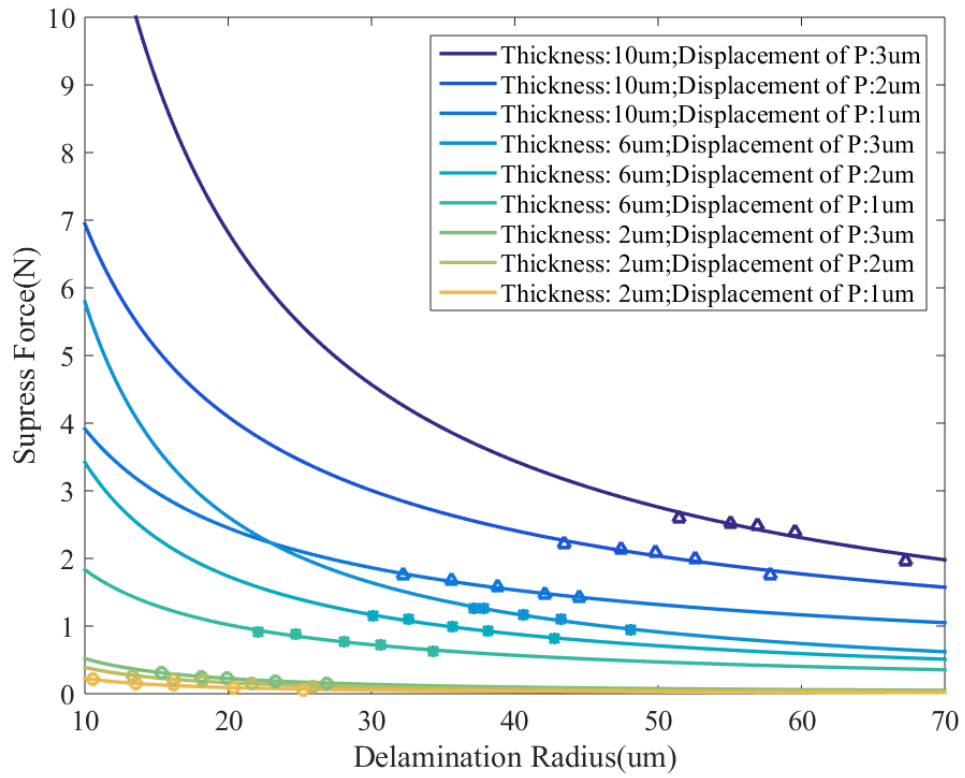
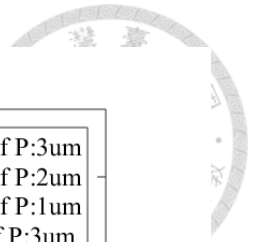


圖 5.28 不同厚度和 P 點位移下最終脫層面積與 SF 的關係圖

第六章 結論與未來展望



6.1 結論

本論文主要目的為提供一套對於人工 SEI 膜脫層行為的研究方法，分析力學上人工 SEI 膜與電極界面發生脫落剝離時的情況，同時探討人工 SEI 膜本身在電極上對於枝晶生長所能提供的抑制強度。利用人工 SEI 膜脫層力學模型進行模擬，可以得到以下的結果。

對於人工 SEI 膜脫層力學模型在不同彈簧組成的模擬結果，可以歸納出一條人工 SEI 膜抑制力與脫層半徑的關係式，同時在不同的枝晶生長高度下都能符合。此結果也同時闡述了在枝晶半徑不改變的假設之下，不論界面性質(彈簧組成)對人工 SEI 膜脫層行為的影響為何，人工 SEI 膜對於枝晶的抑制力可以完全的反應在最終脫層半徑上，因此只需要由人工 SEI 膜幾何外觀的變化，就能推估枝晶所受到的抑制力大小。由實驗觀察知道脫層半徑與枝晶所生長的高度，就能由上述之關係式提供抑制力大小，對於實驗上能有效的提供人工 SEI 膜於機械性質上抑制資訊。

對於人工 SEI 膜脫層力學模型在不同的人工 SEI 膜厚度與不同的枝晶半徑下的模擬結果，可以整理歸納出兩條關係式，分別為抑制均佈力(SDF)與枝晶大小的關係和人工 SEI 膜抑制力(SF)與脫層半徑的關係。在這兩個關係式中同時考慮了人工 SEI 膜的厚度與枝晶生長高度的因素，並在不同的枝晶大小下都能符合關係式。

在相同彈簧組成的假設與相同枝晶高度的標準下，對於人工 SEI 膜厚度的增加，可以發現能明顯的提升人工 SEI 膜抑制力(SF)，但同時也加大了脫層半徑。然而在相同彈簧組成的假設下不論枝晶半徑大小為何，同樣的只需要由人工 SEI 膜幾何外觀上的變形就能得到抑制力資訊。實驗上觀察諾能提供只最終脫層半徑與枝晶生長高度，就能利用人工 SEI 膜抑制力(SF)與脫層半徑的關係式得到抑制力(SF)。



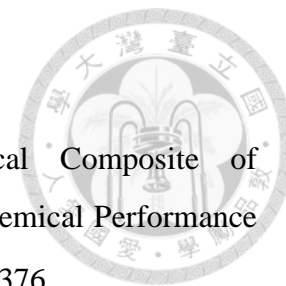
另外在抑制均佈力(SDF)與枝晶大小的關係式下，可以得到在不同人工 SEI 膜厚度與不同枝晶高度下，人工 SEI 膜所能提供的抑制均佈力(SDF)。在相同的人工 SEI 膜厚度下，可以知道人工 SEI 膜對於較小的枝晶能有較大的抑制均佈力(SDF)。在相同的枝晶大小下，增加人工 SEI 膜的厚度對於抑制均佈力(SDF)有顯著的提升。然而這些特性在人工 SEI 膜抑制力(SF)與脫層半徑的關係式中，並無法顯現與觀察到。而同時使用人工 SEI 膜抑制力(SF)與脫層半徑的關係式，得到抑制力(SF)，並利用不同的受力面積轉化為抑制均佈力(SDF)，可將結果與抑制均佈力(SDF)與枝晶大小的關係式比較，同時得到枝晶大小與抑制均佈力(SDF)。

6.2 未來展望

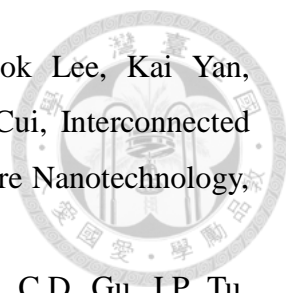
對於本論文所提出的人工 SEI 膜脫層力學模型上，在研究上提供了分析人工 SEI 膜脫層的研究方法，然而就其人工 SEI 膜與枝晶間的研究上對於枝晶大小與高度缺乏實驗上的定量分析，未來若能提供更多的實驗結果佐證，與確立人工 SEI 膜與電極間的介面性質，提高彈簧組成的準確性，以提升人工 SEI 膜脫層力學模型對於定量分析上的能量，可以大幅增加模型的研究與應用價值，對於探討人工 SEI 膜與抑制枝晶的機制能有更進一步了解，同時在設計人工 SEI 膜上也能提供力學上的支持與依據，建立符合經濟效益的最佳化人工 SEI 膜。

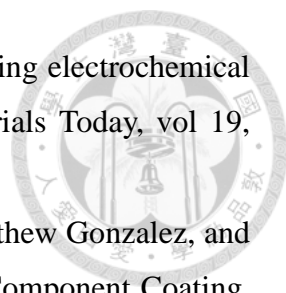
另外對於軸對稱力學模型本身的應用上，並不僅止於對人工 SEI 膜脫層的探討，任何有關於界面失效與剝離的情況如凸泡試驗(Blister test)等相似的脫層現象，都能利用本模型建立模擬，進行分析與討論其中的失效機制，並進一步的從中觀察與得到相關的參數。

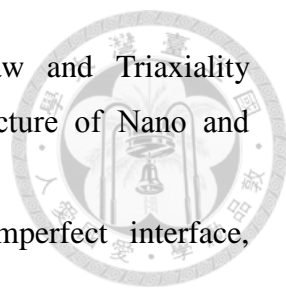
參考資料

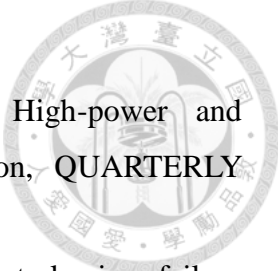


- [1] Liping Zhang, Ju Fu and Chuhong Zhang, Mechanical Composite of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ /Carbon Nanotubes with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries, *Nanoscale Research Letters* (2017) 12:376.
- [2] Roland Jung, Michael Metzger, Filippo Maglia, Christoph Stinner, and Hubert A. Gasteiger, Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (7) A1361-A1377 (2017).
- [3] Christoph J. Weber, Sigrid Geiger, Sandra Falusi, and Michael Roth, Material review of Li ion battery separators, *AIP Conference Proceedings* 1597, 66 (2014).
- [4] Atetegeb Meazah Haregewoin, Aselefech Sorsa Wotango and Bing-Joe Hwang, Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1955.
- [5] Kang Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4303–4417.
- [6] E. R. Logan, Erin M. Tonita, K. L. Gering, Jing Li, Xiaowei Ma, L. Y. Beaulieu, and J. R. Dahn, A Study of the Physical Properties of Li-Ion Battery Electrolytes Containing Esters, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2) A21-A30 (2018).
- [7] E. Paled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems-The Solid Electrolyte Interphase Model, *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126, 2047.
- [8] X.-B. Cheng, et al., A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode, *Adv. Sci.* 2016, 3, 1500213.
- [9] Kai Yan, Hyun-Wook Lee, Teng Gao, Guangyuan Zheng, Hongbin Yao, Haotian Wang, Zhenda Lu, Yu Zhou, Zheng Liang, Zhongfan Liu, Steven Chu, and Yi Cui, Ultrathin Two-Dimensional Atomic Crystals as Stable Interfacial Layer for Improvement of Lithium Metal Anode, *Nano Lett.* 2014, 14, 6016–6022.
- [10] Dingchang Lin¹, Yayuan Liu¹, Zheng Liang, Hyun-Wook Lee, Jie Sun, Haotian Wang, Kai Yan¹, Jin Xie and Yi Cui¹, Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes, *Nature Nanotechnology*, vol 11 , 2016.

- 
- [11] Guangyuan Zheng, Seok Woo Lee, Zheng Liang, Hyun-Wook Lee, Kai Yan, Hongbin Yao, Haotian Wang, Weiyang Li, Steven Chu and Yi Cui, Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes, *Nature Nanotechnology*, vol 9, 2014 .
- [12] Y.J. Zhang, X.Y. Liu, W.Q. Bai, H. Tang, S.J. Shi, X.L. Wang, C.D. Gu, J.P. Tu, Magnetron sputtering amorphous carbon coatings on metallic lithium: Towards promising anodes for lithium secondary batteries, *Journal of Power Sources* 266 (2014) 43-50.
- [13] Sho Eijima, Hidetoshi Sonoki, Mitsuhiro Matsumoto, Sou Taminato, Daisuke Mori, and Nobuyuki Imanishi, Solid Electrolyte Interphase Film on Lithium Metal Anode in Mixed-Salt System *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (3) A5421-A5429 (2019).
- [14] Jin Xie, Lei Liao, Yongji Gong, Yanbin Li, Feifei Shi, Allen Pei, Jie Sun, Rufan Zhang, Biao Kong, Ram Subbaraman, Jake Christensen, Yi Cui, Stitching h-BN by atomic layer deposition of LiF as a stable interface for lithium metal anode , *Sci. Adv.* 2017; 3.
- [15] Guoqiang Ma, Zhaoyin Wen, Meifen Wu, Chen Shen, Qingsong Wang, Jun Jin and Xiangwei Wu, A lithium anode protection guided highly-stable lithium–sulfur battery, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 14209.
- [16] Ma, Zhaoyin Wen, Qingsong Wang, Chen Shen, Jun Jin and Xiangwei Wu, Enhanced cycle performance of a Li–S battery based on a protected lithium anode, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 19355.
- [17] Hongkyung Lee, Dong Jin Lee, Yun-Jung Kim, Jung-Ki Park, Hee-Tak Kim, A simple composite protective layer coating that enhances the cycling stability of lithium metal batteries, *Journal of Power Sources* 284 (2015) 103-108.
- [18] Grant A. Umeda, Erik Menke, Monique Richard, Kimber L. Stamm, Fred Wudl and Bruce Dunn, Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1593–1599.
- [19] Yayuan Liu, Dingchang Lin, Pak Yan Yuen, Kai Liu, Jin Xie, Reinhold H. Dauskardt, and Yi Cui, An Artificial Solid Electrolyte Interphase with High Li-Ion Conductivity, Mechanical Strength, and Flexibility for Stable Lithium Metal Anodes, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1605531.

- 
- [20] Chaofeng Liu, Zachary G. Neale and Guozhong Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today*, vol 19, 2, 2016.
- [21] Haodong Liu, Hongyao Zhou, Byoung-Sun Lee, Xing Xing, Matthew Gonzalez, and Ping Liu, Suppressing Lithium Dendrite Growth with a Single-Component Coating, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 30635–30642.
- [22] Piet J.G. Schreurs (2012), *Fracture Mechanics*
- [23] Viggo Tvergaard, Effect of pure mode I, II or III loading or mode mixity on crack growth in a homogeneous solid, *International Journal of Solids and Structures* 47 (2010) 1611–1617
- [24] Y.-Y. Su and X.-L. Gao, An Analytical Study on Peeling of an Adhesively Bonded Joint Based on the Timoshenko Beam Theory, *Mechanics of Advanced Materials and Structures* (2013) 20, 454–463
- [25] Fatih Dogan, Homayoun Hadavinia, Todor Donchev, Prasannakumar S. Bhonge, Delamination of impacted composite structures by cohesive zone interface elements and tiebreak contact, *Cent. Eur. J. Eng.* • 2(4) • 2012 • 612-626
- [26] Raymond H. Plaut, Jennifer L. Ritchie, ANALYTICAL SOLUTIONS FOR PEELING USING BEAM-ON-FOUNDATION MODEL AND COHESIVE ZONE, *The Journal of Adhesion*, 80:313-331, 2004
- [27] M. Heidarhaeia, M. Shariati, and H. R. Eipakchi, Analytical investigation of interfacial debonding in graphene-reinforced polymer nanocomposites with cohesive zone interface, *MECHANICS OF ADVANCED MATERIALS AND STRUCTURES*, 2018, Vol 0, NO 0, 1-10
- [28] Samit Roy and Yong Wang, Analytical Solution for Cohesive Layer Model and Model Verification, *Polymers & Polymer Composites*, Vol. 13, No. 8, 2005
- [29] A. Dunbar, X. Wang, W. R. Tyson and S. Xu, Simulation of ductile crack propagation and determination of CTOAs in pipeline steels using cohesive zone modelling, *Fatigue Fract Engng Mater Struct*, 2014, 37, 592–602
- [30] Jiawen Xie, Anthony M. Waas, Mostafa Rassaian, Closed-form solutions for cohesive zone modeling of delamination toughness tests, *International Journal of Solids and Structures* 88–89 (2016) 379–400

- 
- [31] Scheider I., Hachez F, Brocks W, Effect of Cohesive Law and Triaxiality Dependence of Cohesive Parameters in Ductile Tearing”, *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures*, Springer, 2006; 965-966
- [32] A. NEEDLEMAN, An analysis of decohesion along an imperfect interface, *International Journal of Fracture* 42: 21-40, 1990
- [33] Bo Wang, T. Siegmund, A modified 4-point bend delamination test, *Microelectronic Engineering* 85 (2008) 477–485.
- [34] F. Toth, F.G. Rammerstorfer, M.J. Cordill, F.D.Fischer, Detailed modelling of delamination buckling of thin films under global tension, *Acta Materialia* 61 (2013) 2425–2433.
- [35] Ines Hofinger, Matthias Oechsner, Hans-achim Bahr, Michael V. Swain, Modified four-point bending specimen for determining the interface fracture energy for thin, brittle layers, *International Journal of Fracture* 92: 213–220, 1998.
- [36] Luka Kljuc`ar, Mario Gonzalez , Kris Vanstreels, Andrej Ivankovic´, Michael Hecker d, Ingrid De Wolf, Effect of 4-point bending test procedure on crack propagation in thin film stacks, *Microelectronic Engineering* 137 (2015) 59–63.
- [37] P.J.J. Forschelen, A.S.J. Suiker, O. van der Sluis, Effect of residual stress on the delamination response of film-substrate systems under bending, *International Journal of Solids and Structures* 97–98 (2016) 284–2990.
- [38] Coraly Cuminatto, Guillaume Parry, Muriel Braccini, A model for patterned interfaces debonding – Application to adhesion tests, *International Journal of Solids and Structures* 75–76 (2015) 122–133.
- [39] Jinhyeok Jang, Minchang Sung, Sungjin Han, Woong-Ryeol Yu, Prediction of delamination of steel-polymer composites using cohesive zone model and peeling tests, *Composite Structures* 160 (2017) 118–127.
- [40] C. Jin, X.D. Wang, A theoretical study of a thin-film delamination using shaft-loaded blister test: Constitutive relation without delamination, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56 (2008) 2815– 2831
- [41] A Hillerborg, M Moder and P-E Petersson, Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements, *Cement and Concrete Research*. Vol. 6, pp. 773-782, 1976

- 
- [42] Hiroshi Kawamoto, Trends of R&D on Materials for High-power and Large-capacity Lithium-ion Batteries for Vehicles Application, QUARTERLY REVIEW ,No.36, July 2010
- [43] R. Krueger , The virtual crack closure technique for modeling interlaminar failure and delamination in advanced composite materials, National Institute of Aerospace, Hampton, VA, USA