

硅电极组分梯度设计抑制力-化学耦合劣化

谭博文, 耿双龙, 张 锴, 郑百林

(同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092)

摘 要: 作为锂离子电池负极, 硅材料具有高能量密度的优点, 但其充放电循环中的体积效应会引发活性涂层的上下表面不稳定, 且内部极化会诱导产生扩散应力, 两者共同导致结构退化和容量衰减。受功能梯度材料启发, 本研究提出了一种五层复合组分梯度硅电极。通过实验与多尺度力-电-化学耦合仿真发现, 本研究所设计的对称组分梯度硅电极和线性组分梯度硅电极在减缓力-化学耦合劣化方面效果显著, 较传统的均匀电极表现出更好的循环和倍率性能。对称梯度电极锂离子电池在 $0.2C$ ($1C=2.65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 倍率下循环 100 次后, 比容量剩余 $2065 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 81%, 而均匀电极为 51%。线性梯度电极在 $1C$ 倍率下的平均放电容量则是均匀电极的 1.5 倍, 且两类梯度电极循环前后的阻抗变化均小于均匀电极。上述组分梯度电极采用多层复合涂布工艺制备, 无需材料改性便能提高电极的结构稳定性和电化学性能, 为高性能锂离子电池的设计与制造提供了参考。

关 键 词: 锂离子电池; 硅电极; 功能梯度材料; 多物理场耦合

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)07-0772-09

Composition-gradient Design of Silicon Electrodes to Mitigate Mechanochemical Coupling Degradation

TAN Bowen, GENG Shuanglong, ZHANG Kai, ZHENG Bailin

(School of Aerospace and Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: As an anode for lithium-ion batteries, silicon material has the advantage of high energy density. However, the volume effect during charge-discharge cycles causes instability in the active coating's surfaces and diffusion stress induced by internal polarization, leading to inevitable structural degradation and capacity fading. Inspired by functionally gradient materials, this study proposed a five-layer composite gradient silicon electrode. Experiments and multi-scale electro-chemo-mechanical coupled model demonstrate that the designed symmetric and linear gradient silicon electrodes effectively mitigate mechanochemical coupled degradation, showing superior cycling and rate performance compared to traditional uniform electrode. Specifically, the symmetric gradient electrode retains a specific capacity of $2065 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles at $0.2C$ ($1C=2.65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) rate, with a capacity retention rate of 81%, while that of uniform electrode is 51%. The linear gradient electrode exhibits an average discharge capacity 1.5 times that of the uniform electrode at $1C$ rate. Moreover, both types of gradient electrodes demonstrate smaller impedance variations before and after cycling compared to the uniform electrode. These composite gradient electrodes

收稿日期: 2024-11-11; 收到修改稿日期: 2025-01-21; 网络出版日期: 2025-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(12372173); 上海市自然科学基金(23ZR1468600)

National Natural Science Foundation of China (12372173); Natural Science Foundation of Shanghai (23ZR1468600)

作者简介: 谭博文(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: tan_bowen@tongji.edu.cn

TAN Bowen (1998-), male, Master candidate. E-mail: tan_bowen@tongji.edu.cn

通信作者: 郑百林, 教授. E-mail: blzheng@tongji.edu.cn; 张 锴, 副教授. E-mail: kaizhang@tongji.edu.cn

ZHENG Bailin, professor. E-mail: blzheng@tongji.edu.cn; ZHANG Kai, associate professor. E-mail: kaizhang@tongji.edu.cn

are implemented through an innovative multi-layer coating process, and improved structural stability and electrochemical performance without material modifications, providing a reference for designing and fabricating high-performance silicon electrodes.

Key words: lithium-ion battery; silicon electrode; functionally gradient material; multi-physics field coupling

锂离子电池凭借轻便、高容量、低自放电率等优势^[1], 推动了新能源汽车、飞机和低空经济等领域的快速发展^[2-4]。然而, 这些产业的发展要求电池具有更高的能量密度($400\sim 500\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)。以石墨为主的电极材料受到理论比容量($372\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)的限制, 难以满足电动航空等高性能应用的需求^[5-7]。相比之下, 硅材料的理论比容量($3579\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)是传统碳材料的4~10倍^[8-9], 但其在锂合金化过程引发的巨大体积膨胀($>300\%$)及锂离子扩散过程中形成的浓度梯度会产生扩散诱导应力(Diffusion-induced Stress, DIS)^[10-12], 继而导致颗粒裂纹、结构退化与电化学劣化, 造成电池性能快速衰减^[13-15]。因此, 稳定有效地发挥硅材料容量, 关键在于解决其体积效应引发的力-化学耦合劣化问题^[16-18]。

为应对硅电极的力学失效和化学劣化, 研究者们尝试采用减小硅颗粒尺寸、设计微纳米结构以及材料改性等方法来缓解硅体积膨胀的影响。然而, 减小粒径虽可抑制裂纹, 但生产成本低、初始库仑效率低, 难以大规模应用^[19]。其他方法, 如多孔硅^[20]、氧化亚硅^[21]、硅纳米线^[22]、包覆结构^[23]、中空结构^[24]等, 则存在工艺复杂及其它局限。因此, 寻求适用于普通硅材料且易于大规模生产的具有成本效益的解决方案具有重要的现实意义。

受自然界广泛存在的生物复合材料梯度结构^[25]的启发, 功能梯度的设计理念正逐渐应用于电极^[26-30]。通常, 均匀多孔电极的活性物质、导电剂等组分的含量在厚度方向上变化很小。因此, 锂化后, 涂层与集流体之间会产生较大的应变失配, 继而引发界面分层与断裂, 导致电池性能骤降^[31]。同时均匀电极的高浓度梯度造成活性颗粒应力分布不均, 增加了力学退化和容量损失的风险^[32]。针对均匀电极存在应变失配与损伤累积等问题, 进行多层梯度优化是一种简单有效的方法, 如活性硅层夹在两导电碳层间的夹层电极^[26]、厚度方向上硅含量递增的梯度电极^[27]、硅含量沿厚度方向呈抛物线分布的硅/碳电极^[28]等, 为克服电极反应动力学和结构稳定性方面的障碍提供了可能^[29]。但这些研究针对多孔硅电极空间非均匀性对电极应力分布与电化学反应动力学的影响机制这一问题, 未进一步分析与探究梯度电极结构演化表征与多物理场耦合机理。

基于此, 本研究探索了一种可拓展的多层复合涂布工艺, 设计了两种五层梯度电极与均匀电极, 并对比了它们的应力分布和反应动力学性能, 通过实验与多尺度力-电-化学耦合仿真综合分析验证多层梯度硅电极的力学和电化学性能。

1 实验方法

1.1 浆料制备

硅电极涂层由中值粒径 100 nm 的硅纳米颗粒(Silicon Nanoparticles, Si, BTR)、导电炭黑(Super P, SP, Timcal)和海藻酸钠(Sodium Alginate, SA, Adamas)组成, 不做任何表面处理。电极的容量完全由 Si 锂化/脱锂提供。采用五层复合涂布工艺进行制备, 浆料层 1 为最靠近集流体的涂层, 浆料层 5 为最远离集流体的涂层。如图 1 所示, 按 Si 沿电极厚度方向上每层的质量分数差异共设计三类电极, 分别为 Si 沿电极厚度方向呈对称梯度分布的电极(Symmetric Gradient Si Electrode, SG-Si), Si 沿电极厚度方向呈线性梯度分布的电极(Linear Gradient Si Electrode, LG-Si), 以及 Si 沿电极厚度方向均匀分布的电极(Uniform Distribution Si Electrode, UD-Si)。

对于 SG-Si, 浆料层 1 至浆料层 5 的 Si 质量分数依次为 10%、40%、50%、40%、10%; LG-Si 的 Si 质量分数依次为 10%、20%、30%、40%、50%; UD-Si 的 Si 质量分数均为 30%。所涉及的组分配比如表 1 所示。

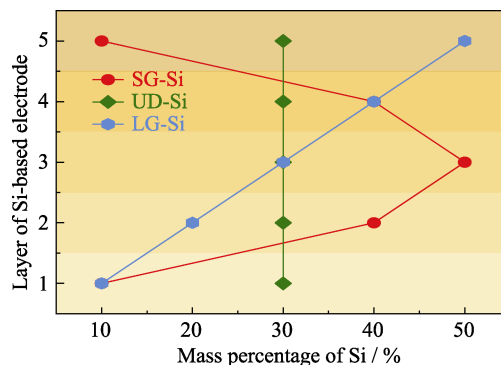


图1 三类电极的 Si 质量分数分布图

Fig. 1 Mass fraction distributions of Si in 3 types of electrodes

表 1 不同 Si 质量分数的组分配比(%, 质量分数)

Table 1 Composition ratios of different Si mass fractions(%, in mass)

Si/%	SP/%	SA/%
10	70	20
20	60	20
30	50	20
40	40	20
50	30	20

按照电极各浆料层的质量分数称取相应的组分材料。黏结剂由 2.5% 质量分数的 SA 和去离子水在室温下搅拌 2 h 制成。将黏结剂与干混均匀的 Si 和 SP 继续混合搅拌 2~3 h 形成浆料。组分配比、固含量和搅拌时间均对浆料黏度有影响, 适当微调固含量和搅拌时间可以使浆料具有良好的流动性和流平性, 以保证多层涂布的良率。将浆料层 1 的黏度控制在 2000~2400 mPa·s 之间, 增加黏稠度; 浆料层 5 的黏度控制在 1200~1500 mPa·s 之间, 提高流动性; 中间三层浆料的黏度控制在 1500~2000 mPa·s 之间, 保证涂布的连续性和稳定性。

1.2 极片制备

首先将浆料层 1 涂覆在 10 μm 厚的铜箔上, 单层涂布厚度 75 μm , 涂覆速度 2 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 涂布完成后在 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 30 min。

接着依次涂覆浆料层 2 至浆料层 4, 单层涂布厚度均为 80 μm , 涂覆速度为 3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 涂布宽度均比上一层至少增加 2 mm。各层涂布完成后均在 75 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 30 min。

最后在浆料层 4 基础上涂覆浆料层 5, 单层涂布厚度为 85 μm , 涂覆速度为 3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 涂布宽度比上一层至少增加 2 mm。涂布完成后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 3 h, 在室内环境静置 48 h 进行熟化。

上述单层涂布厚度为排除已有涂层并在已烘干涂层上的湿涂厚度。通过严格控制浆料的固含量和每一层的厚度, 将每一层的含量波动降到最低, 保证了每一层的组分质量和设计相同。因此, 三类电极中 Si 的总含量几乎相同。

1.3 电池制备

使用 CR2032 扣式半电池为实验研究对象, 其中硅电极为正极, 锂片为负极, Celgard2320 为隔膜, 电解液选用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 (碳酸乙烯酯: 碳酸二乙酯=3:7)。将制备的电极在 90 $^{\circ}\text{C}$ 真空条件下干燥 10 h, 烘干水分, 然后用冲压机裁成直径为 12 mm 的圆形极片, 通过称量极片质量测得活性涂层的平均负载量为 3.26 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由于整体 Si 质量分数为 30%, Si 平均负载量为 0.978 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。调整手套箱内的气体

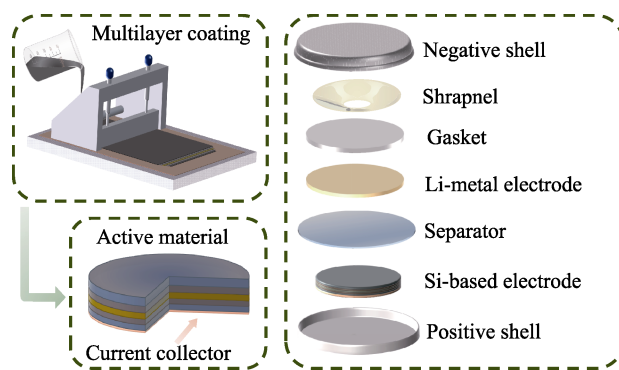


图 2 电极制备及电池组装示意图

Fig. 2 Schematic of electrode preparation and battery assembly

与气压, 保证水氧含量 $\leq 0.1 \text{ L}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后在手套箱中按图 2 所示顺序组装并滴入充足电解液; 电池的封装压力为 6.89 MPa, 持续 5 s。

1.4 性能测试与表征

将制备完成的电池先置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中浸润 12 h, 之后进行化成。化成电流为 0.15 mA, 电压为 0.01~1 V, 循环 5 次, 在活性颗粒表面形成稳定的 SEI(Solid Electrolyte Interphase)层。化成后的平均额定容量为 3 mAh, 电流密度 $1C=2.65 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。然后在 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱(MHW-200, Neware)中进行恒流充放电实验(CT-3008Tn, Neware)。采用电化学工作站(CHI660E, CH Instruments)测试电化学阻抗谱(EIS), 频率为 1 Hz~100 kHz, 测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。采用氩离子抛光仪(Leica EM TIC3X)对电极进行后处理, 采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS sigma500)表征电极形貌, 同时对 Si 进行 X 射线衍射(XRD, Smart Lab SE, Rigaku)测试。本研究的质量比容量均基于 Si 的质量进行计算。

1.5 力-电-化学耦合模型

对于电池电极而言, 其性能主要由电子传输、离子传输和电化学反应三个过程决定。这些过程主要发生在颗粒尺度和电极尺度上, 颗粒尺度上的黏结剂剥离和电极尺度上的逐渐分层同时进行, 进而导致电极的力学损伤^[18, 33]。因此多物理场模型需要聚焦在这两种尺度上, 并重点关注力学对电池性能及其退化机制的定性影响。

实际电极中, 活性颗粒紧密堆积并释放容量, 而锂离子电池的充放电实质是锂离子在电极孔隙中的迁移及其在活性材料中的嵌/脱过程。其迁移过程在曲折孔隙中受到限制, 增大了扩散阻力, 导致浓差极化, 即离子在孔隙中的实际传输路径对有效传输特性、液相扩散率和电导率有显著影响^[34]。考虑到这些因素, 颗粒堆积模型(Particle Packing Modeling, PPM)被广泛用于构建电极微观结构, 如图 3 所示。其中棕色圆形颗粒为 Si, 淡蓝色的导电-

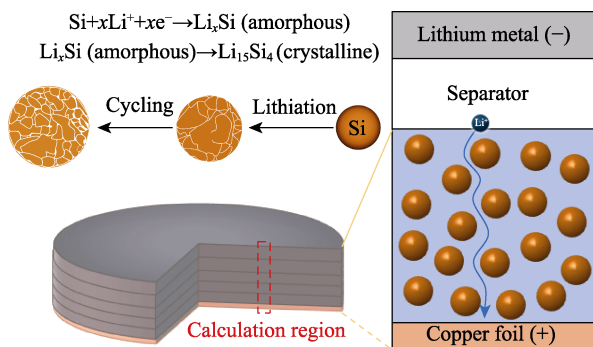


图 3 硅电极半电池 PPM 示意图

Fig. 3 Schematic of PPM of Si electrode half-cell

黏结剂域(Conductive-binder Domain, CBD)通过定位颗粒形状和分布, 提供了电极微观结构的详细特征, 如颗粒空间位置和界面几何参数, 这些特征与电池性能关联紧密, 能更准确地反映梯度电极的真实迂曲度对电势分布等电化学性能的影响。

考虑计算效率, 选取径向宽 3000 nm 的计算域, 并在厚度方向上均分为五层。为了评估 Si 组分梯度的影响, 假定每层的初始孔隙率相同。根据实验所实施的组分配比, 计算各层 Si 的面积占比, 之后采用 Matlab 编写代码实现 Si 随机分布, 并生成相应占比的 Si 颗粒。导出创建的几何模型, 利用 COMSOL Multiphysics 的锂离子电池、稀物质传递和固体力学等模块开展多物理场耦合仿真, 计算设置和参数选取详见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 梯度电极电化学性能

图 4 显示了均匀电极 UD-Si 和梯度电极 SG-Si、LG-Si 在电压区间 0.01~1 V、充放电倍率 0.2C 下的恒流循环测试结果。分别计算各自经过 100 次循环后相对第一次循环的容量保持率, 然后提取三类电极在特定阶段的容量-电压曲线进行对比分析。

实验结果表明, 梯度设计能更有效地发挥纳米硅材料的容量。图 4(a)对比了由梯度电极和均匀电极制备的锂离子电池的循环性能。SG-Si 初始循环比容量为 $2536 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后为 $2065 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 81%(图 4(b))。LG-Si 初始循环比容量为 $2775 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 前 70 次循环容量优于 SG-Si, 但在 65 次循环后性能逐渐下降, 100 次循环后降至 $1661 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 60%。相对而言, UD-Si 初始循环比容量虽达到 $2388 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但循环衰减较快, 100 次循环后仅剩 $1218 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (容量保持率为 51%)。在库仑效率方面, 化成结束时

SG-Si、UD-Si 和 LG-Si 的库仑效率分别为 97%、96% 和 91%。开始循环后 SG-Si 和 UD-Si 的平均库仑效率保持在 99%, 而 LG-Si 的库仑效率在 65 次循环后开始下降, 这是因为损伤引起的副反应加剧。

对于半电池而言, Si 在放电时锂化、充电时脱锂。图 4(c~e)分别给出了各电极的容量-电压曲线。梯度电极在放电初期电压迅速下降至 0.30 V 后趋于稳定, 在 0.01~0.30 V 范围内表现出稳定的平台; 在充电初期电压快速上升后, 在 0.25~0.50 V 范围内也出现稳定的平台, 且 90 次循环后平台依然存在, 说明梯度电极充放电具有较稳定的电压窗口。但是 UD-Si 的电压平台仅在初期循环明显存在, 后期则逐渐消失。此外, 循环测试表明, 在靠近集流体处设置导电缓冲层(Si 质量分数 10%, SP 质量分数 70%), 不仅可以增强电极底层导电性, 还能有效缓解活性层膨胀对集流体造成的损伤累积, 有助于提高电极底层结构的稳定性, 增强循环性能和容量释放率。同时在长循环测试中, SG-Si 因其梯度特性展现出更好的循环稳定性。

实验所用 Si 的 SEM 照片和 XRD 图谱如图 5 所示, 由测试结果可知, Si 的纯度较好且粒度分布较为均匀。

图 6 为循环后的硅电极表面及其截面形貌。SG-Si(图 6(a))表面较为完整且平坦, 这说明活性层与集流体之间未发生明显分层, 其截面照片(图 6(d))验证了这一点。UD-Si(图 6(b))表面出现密集鼓泡, 即活性层在局部区域与集流体发生剥离, 由截面照片(图 6(e))可见部分内部界面已失去电接触, 同时外缘涂层发生断裂与脱落, 证实其整体结构发生退化。而 LG-Si(图 6(c))虽体积变形较为显著, 但表面裂纹主要将其分割为独立的“岛屿”, 循环过程中未出现容量骤减, 表明涂层与集流体仍有良好接触, 其截面照片(图 6(f))证实了这一点。需要注意的是, 对于梯度电极的富 Si 层区域, 由体积效应导致的结构损伤和裂纹均较明显。对于 SG-Si, 两端的柔性导电层能够较好地分散应力与应变, 在一定程度上避免了整体结构或三维导电网络的损伤, 使得电极能够保持较好的循环稳定性。而对于 LG-Si 的表层富 Si 区域, 由于动力学传输距离短, 大大提高了该区域的活性物质利用率, 使 Si 能够充分锂化, 表层膨胀较为严重。而且电极表层颗粒比内部颗粒受到的黏结约束少, 缺乏充分的导电黏结网络支撑, 致使表层硅材料粉化及结构开裂的概率较高。UD-Si 由于厚度方向上组分和结构无明显变化, 理论上其体积效应在循环过程中均匀发生, 但是缺乏缓冲区域, 导致在集

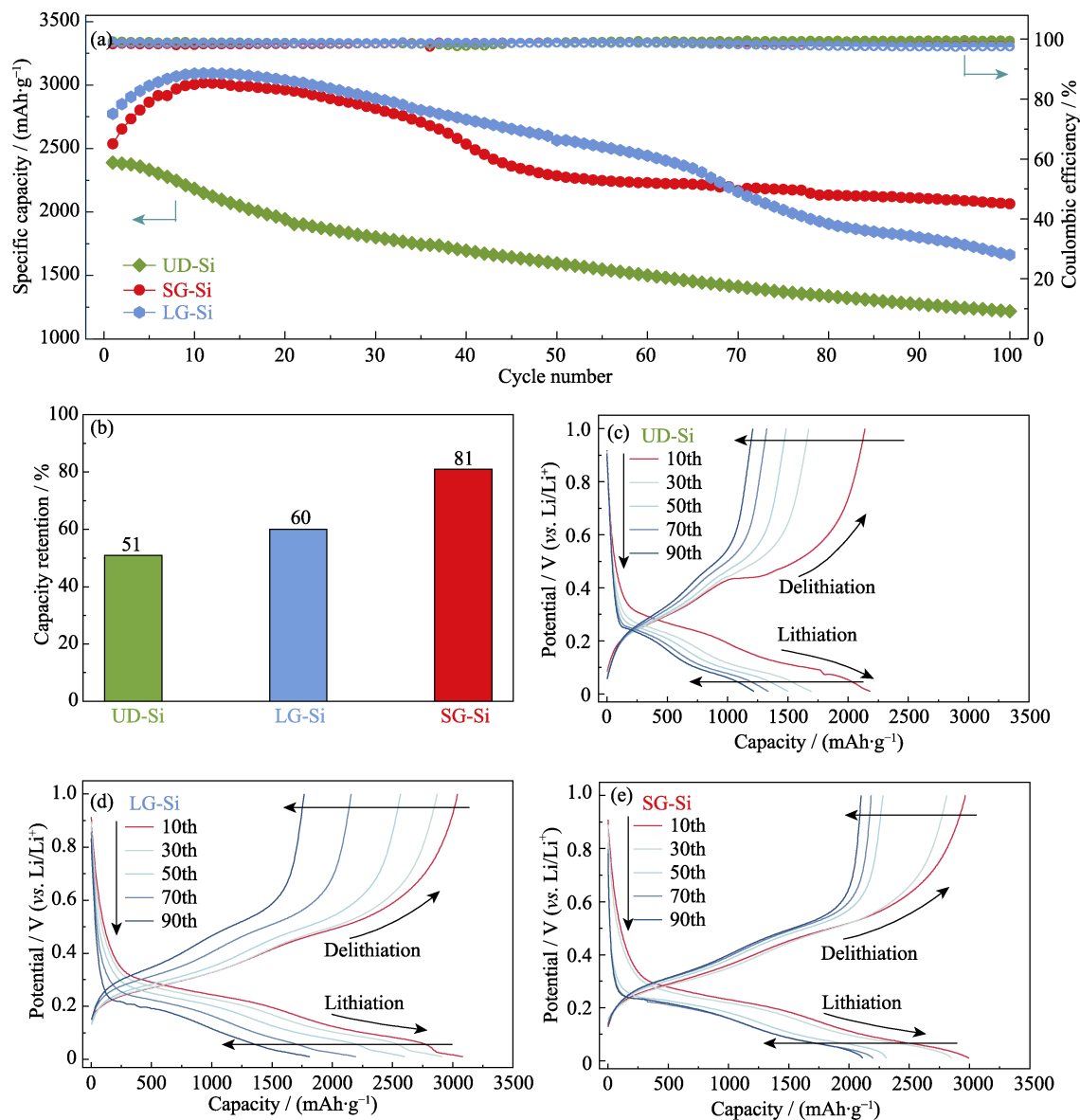


图 4 不同锂离子电池的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of different lithium-ion batteries

(a) Cycling performance at 0.2C; (b) Capacity retentions after 100 cycles; (c-e) Charging-discharging curves of (c) UD-Si, (d) LG-Si and (e) SG-Si. Colorful figures are available on website

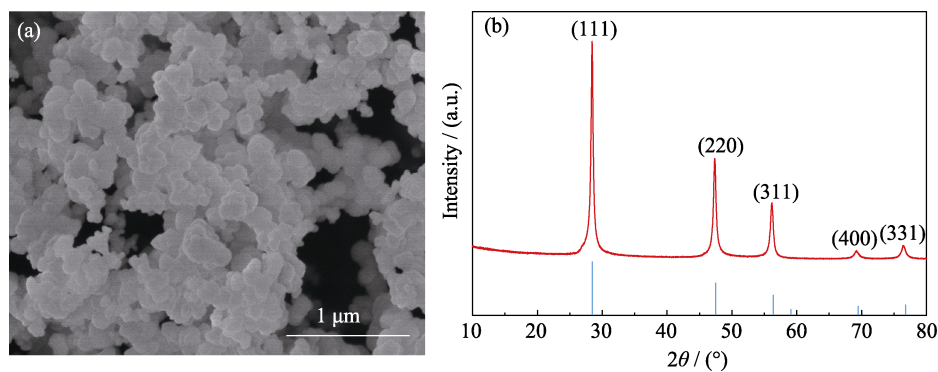


图 5 硅纳米颗粒表征

Fig. 5 Characterization of Si nanoparticles

(a) SEM image; (b) XRD pattern

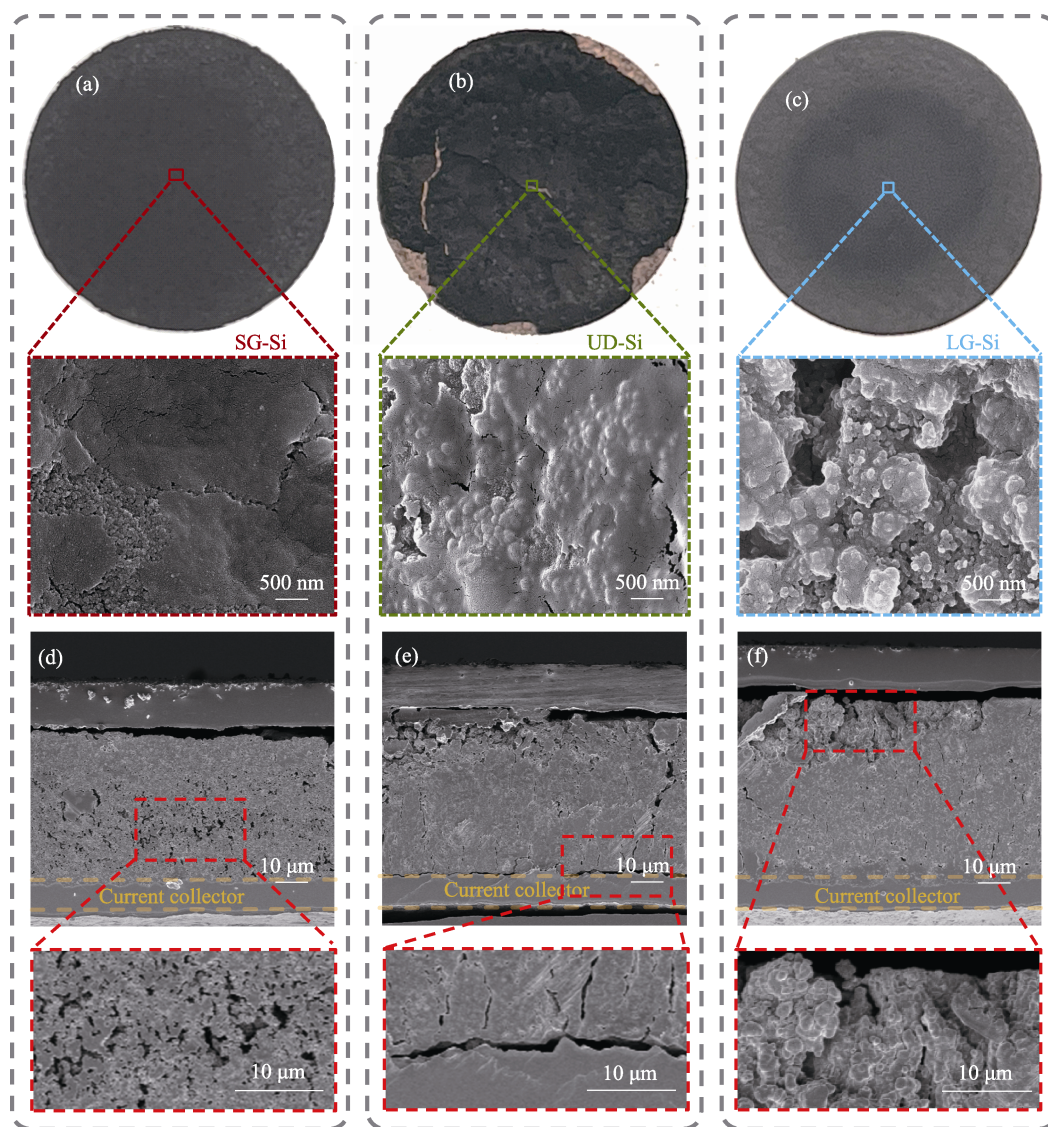


图 6 循环后电极表面和横截面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the electrode surfaces and cross-sections after cycling
(a-c) Surface: (a) SG-Si, (b) UD-Si, and (c) LG-Si; (d-f) Cross-section: (d) SG-Si, (e) UD-Si, and (f) LG-Si

流体处产生较大的剪应力, 从而引发界面剥离和应变失配, 且随着循环的不断进行, 这种损伤逐渐累积, 最终导致电极结构退化。

LG-Si 电极通过 Si 含量从集流体侧到隔膜侧逐渐增加的设计, 优化了应力的传递行为, 使得活性涂层和集流体界面连接达到最好, 其靠近集流体的贫 Si 层因导电剂含量较高和柔性结构形成弹性缓冲区, 能够吸收膨胀应力并有效抑制界面失效。然而, 隔膜侧富 Si 层由于活性物质含量较高且缺乏有效约束, 体积膨胀较为显著。此外, 膨胀过程中硅颗粒间孔隙增大以及颗粒接触失效进一步加剧了厚度的不可逆增加。相比之下, SG-Si 电极通过中间富 Si、两端贫 Si 的对称设计, 显著优化了应力应变分布, 两端的贫 Si 层形成双侧弹性缓冲区, 有效分散了中间富 Si 层的膨胀应力, 抑

制了界面失效和裂纹扩展, 降低了局部应力集中, 使膨胀行为更加均匀可控。最终, 这种设计实现了较小的不可逆厚度增量和较好的循环稳定性。

值得注意的是, LG-Si 在隔膜侧的富 Si 层因体积效应产生微裂纹, 虽然降低了其局部力学性能, 但同时形成了更多的锂离子通道, 有效提高了硅电极的动力学性能, 使 Si 能够充分参与反应, 并且靠近集流体侧的贫 Si 层缓解了界面应变失配, 避免了大范围活性层剥离。相比之下, UD-Si 虽然表面裂纹少, 但不均匀变形引发应变失配, 导致多区域活性层剥离, 而硅相内残留的大量未脱出的锂离子以及脱离导电网络的活性硅进一步降低了可逆容量, 加剧了应变失配和不可逆损伤, 导致容量持续快速衰退。实际上, Si 的体积膨胀难以避免, 产生的面内应力会诱发面内裂纹。而且活性层厚度

远小于其长度和宽度,因此面内裂纹是活性层断裂的主要原因。SG-Si 通过将富 Si 层置于贫 Si 层之间,有效限制了 Si 的体积效应,缓解了表面开裂与底层应变失配。

图 7 对比了各电极的倍率性能以及倍率测试前后的阻抗。可以明显看出梯度电极在倍率性能和循环阻抗方面相对均匀电极具有优越性。

为分析组分梯度的影响,首先对完成化成的电池进行 EIS 测试(图 7(a)),结果显示梯度电极的电荷转移速率更好,表明梯度设计提升了电子传输性能。而倍率循环后的 EIS 谱图(图 7(b))显示, LG-Si 和 SG-Si 的电极阻抗变化均显著小于 UD-Si,证明了梯度电极结构的优越性,其原因在于靠近集流体侧的高导电层为电子提供了更多的传输路径,同时低 Si 含量减少了体积效应导致的通路破坏。

图 7(c)显示,在 0.1C~1C 倍率下,梯度电极的平均释放容量均高于均匀电极,尤其在 1C 倍率下, LG-Si 的平均放电容量为 UD-Si 的 1.5 倍,且均匀电极的容量衰退迅速,而梯度电极则表现出较好的循环稳定性。LG-Si 在多数倍率下都保持较高的容量释放率, SG-Si 展现出良好的容量保持率,而 UD-Si 在容量释放率和保持率上均逊色于梯度电极。此外,倍率恢复至 0.1C 后,梯度电极的容量恢复优于均匀电极,尤其是 SG-Si 表现出最佳恢复性能,表明富 Si 层夹在贫 Si 层间的结构在高倍率下的抗损伤性较好。这一结果与 SG-Si 电极循环后的整体状态相符。

2.2 多物理场仿真分析

图 8 为硅电极在倍率 0.2C、荷电状态 0.5 时的仿真结果。如 LG-Si 表层的 PPM 仿真所示(图 8(a)), Si 膨胀会造成局部应力集中,且 Si 越多此力学劣化风险越大,尤其是电极表面相对内部受到的约

束限制更小,内外膨胀速度差异造成应力的不均匀分布更加显著,这些因素共同导致 LG-Si 的“多岛”现象(图 6)。

由图 8(b)可知,梯度电极因集流体侧 Si 含量低,有效缓解了应力集中和应变失配。但 LG-Si 表层的富 Si 层锂化后会产生较大的应力 and 应变,导致表层外缘的结构退化风险较高,这一结果与图 6 相符。而 SG-Si 将富 Si 层夹于贫 Si 层之间,在一定程度上限制了体积膨胀带来的表面损伤,降低了结构退化的风险。

图 8(c)比较了三种电极在涂层与集流体界面的切向应力,可见 UD-Si 外缘的界面切向应力最高,最易导致分层, SG-Si 次之, LG-Si 最小。界面切向应力从电极中心处沿径向逐渐增大,原因之一为锂离子迁移到电极边缘区域比迁移到电极中心区域更容易、更快^[35]。LG-Si 的富 Si 层远离集流体,故体积效应对界面造成的影响最小, SG-Si 则得益于其夹层结构缓解了部分应力。由于电极脱层是容量衰退的主要因素,且其主要由界面的切向应力决定,因此有效调控应力分布、减小界面应力能极大提升硅电极的循环性能。

图 8(d, e)则为三类电极在厚度方向上的锂离子浓度分布图。通常在锂化反应中,锂离子从电解液转移到 Si 中,导致电解液中锂离子浓度降低。而电极中的曲折路径会阻碍锂离子及时补充,继而引起局部活性锂缺失,导致低活性物质利用率和高浓差极化,尤其对于厚电极(>40 μm)而言^[36],这一特点在 UD-Si 上有明显体现。由图 8(e)可见, LG-Si 浓度梯度最小,归因于其活性材料含量沿着离子传输方向降低,通过缩短到活性材料的总锂离子传输距离来补偿浓差极化。对于 UD-Si,由于其单层均匀硅电极的本征问题,高浓差极化会导致力-化学耦合劣化,因此需要通过材料改性或结构设计等方法来解决。

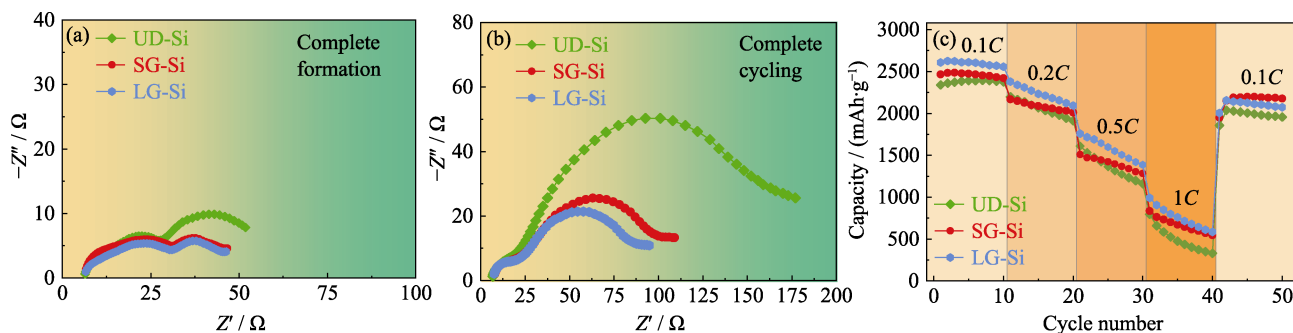


图 7 锂离子电池的倍率性能与电极阻抗

Fig. 7 Rate performance of lithium-ion batteries and resistances of electrodes

(a, b) Nyquist plots of the electrode after (a) formation and (b) cycling; (c) Rate performance of the electrode

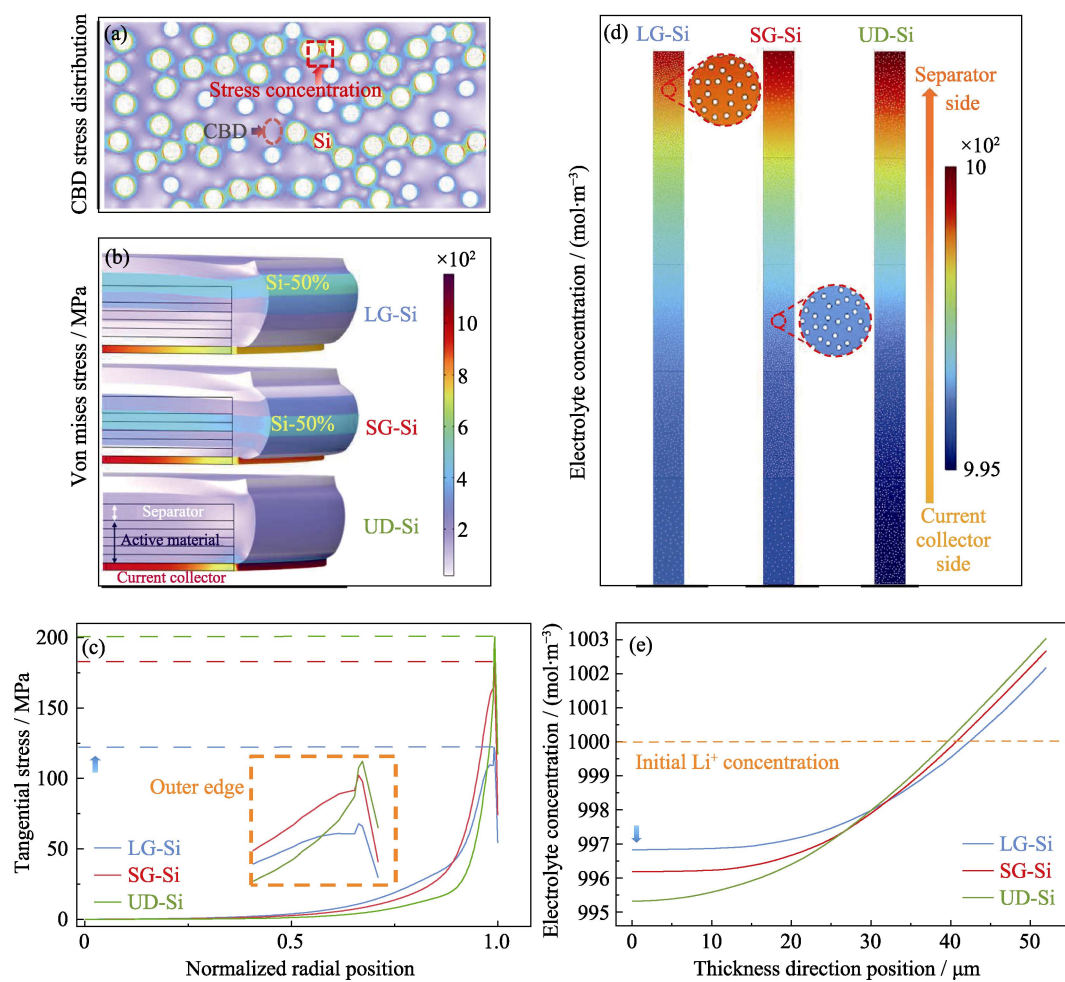


图 8 多尺度力-电-化学耦合仿真结果

Fig. 8 Results of multi-scale electro-chemo-mechanical coupled model

(a) Stress distribution of CBD in the surface layer of LG-Si; (b) Stress-strain plots of Si electrodes; (c) Comparison of tangential stresses at the active layer & current collector interfaces; (d) Electrolyte concentration distributions of Si electrodes; (e) Comparison of electrolyte concentration gradients in the thickness direction. Colorful figures are available on website

3 结论

本研究提出了一种五层复合组分梯度硅电极,旨在探究高能量密度电极微结构的非均匀性对电极应力分布及电化学反应动力学的影响机制。实验及多尺度力-电-化学耦合仿真结果表明,梯度电极的力学和电化学性能均优于均匀电极。具体而言,特殊的组分梯度设计能够实现更好的结构稳定性以适应体积变化,更优的离子/电子传输特性和电化学稳定性可以保证循环性能。相较掺硅比小(10%)的抛物线梯度电极^[28],对称梯度电极在提高Si含量的前提下循环100次后仍具有相似的容量保持率(81%)。相较掺硅比相近(31%)的夹层电极^[26],对称梯度电极循环70次后比容量由 $2536 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $2168 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,夹层电极比容量则由 $1736 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $1230 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对称梯度电极具有更优的容

量释放率和保持率。尽管梯度电极与均匀电极的硅含量几乎相同,但梯度电极凭借结构分布优势,充分发挥了硅材料的容量潜力,提高了成本效益。

本研究结果进一步揭示了梯度电极具有有效减轻扩散诱导应力、降低电极脱层和断裂风险的潜力,与均匀电极相比展示出更优的力-化学性能。同时,这种可拓展的多层复合梯度设计思路也为锂离子电池的多目标优化提供了新的路径。然而,目前对于复杂多孔电极的反应动力学行为仍缺乏深入理解,未来工作可着重研究不同梯度分布对容量衰退的定量关联机制的影响,为实现超越传统电池的性能进阶提供理论和实验支持。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240472> 查看。

参考文献:

- [1] LI M, LU J, CHEN Z, *et al.* 30 years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2018, **30(33)**: 1800561.
- [2] ZENG X, LI M, EL-HADY D A, *et al.* Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(27)**: 1900161.
- [3] VISWANATHAN V, EPSTEIN A H, CHIANG Y M, *et al.* The challenges and opportunities of battery-powered flight. *Nature*, 2022, **601(7894)**: 519.
- [4] DIXIT M, BISHT A, ESSEHLI R, *et al.* Lithium-ion battery power performance assessment for the climb step of an electric vertical takeoff and landing (eVTOL) application. *ACS Energy Letters*, 2024, **9(3)**: 934.
- [5] GREY C P, HALL D S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision. *Nature Communications*, 2020, **11**: 6279.
- [6] GAO Y, PAN Z, SUN J, *et al.* High-energy batteries: beyond lithium-ion and their long road to commercialization. *Nano-micro Letters*, 2022, **14**: 94.
- [7] XU J, CAI X, CAI S, *et al.* High-energy lithium-ion batteries: recent progress and a promising future in applications. *Energy Environmental Materials*, 2023, **6(5)**: e12450.
- [8] ZUO X, ZHU J, MULLER-BUSCHBAUM P, *et al.* Silicon based lithium-ion battery anodes: a chronicle perspective review. *Nano Energy*, 2017, **31**: 113.
- [9] TAN Y, WANG K. Silicon-based anode materials applied in high specific energy lithium-ion batteries: a review. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(4)**: 349.
- [10] PRUSSIN S. Generation and distribution of dislocations by solute diffusion. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32(10)**: 1876.
- [11] WANG Y N, LI H, WANG Z K, *et al.* Progress on failure mechanism of lithium ion battery caused by diffusion induced stress. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(10)**: 1071.
- [12] LI Y, ZHANG K, YANG F. Generalized theory for DISes in a large deformed solid. *International Journal of Applied Mechanics*, 2022, **14(4)**: 2250024.
- [13] CHRISTENSEN J, NEWMAN J. Stress generation and fracture in lithium insertion materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, **10(5)**: 2939.
- [14] MCDOWELL M T, LEE S W, NIX W D, *et al.* 25th anniversary article: understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2013, **25(36)**: 4966.
- [15] SUN L, LIU Y, SHAO R, *et al.* Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2022, **46**: 482.
- [16] DE VASCONCELOS L S, XU R, XU Z R, *et al.* Chemomechanics of rechargeable batteries: status, theories, and perspectives. *Chemical Reviews*, 2022, **122(15)**: 13043.
- [17] LU B, YUAN Y, BAO Y H, *et al.* Mechanics-based design of lithium-ion batteries: a perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, **24(48)**: 29279.
- [18] 吕淳, 陈鑫松, 周志宇, 等. 锂离子电池的劣化: 力-电化学耦合机理与模型. *力学季刊*, 2024, **45(2)**: 287.
- [19] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, *et al.* Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 2012, **6(2)**: 1522.
- [20] WANG J, CHENG Z N, GUO Y Z, *et al.* Preparation and electrochemical performance of ordered mesoporous Si/C composite for anode material. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(3)**: 313.
- [21] 朱思颖, 李辉阳, 胡忠利, 等. 锂离子电池氧化亚硅负极结构优化和界面改性研究进展. *物理化学学报*, 2022, **38(6)**: 39.
- [22] CHAN C K, PENG H, LIU G, *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 2007, **3(1)**: 31.
- [23] SU N, QIU J S, WANG Z Y. F-doped carbon coated nano-Si anode with high capacity: preparation by gaseous fluorination and performance for lithium storage. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(8)**: 947.
- [24] WANG J, CUI Y, WANG D. Design of hollow nanostructures for energy storage, conversion and production. *Advanced Materials*, 2019, **31(38)**: 1801993.
- [25] 温变英. 自然界中的梯度材料及其仿生研究. *材料导报*, 2008, **22(S2)**: 351.
- [26] YANG Z, XIA Y, JI J, *et al.* Superior cycling performance of a sandwich structure Si/C anode for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 2016, **6(15)**: 12107.
- [27] GUO Z Z, YAO L M. Improving the electrochemical performance of Si-based anode via gradient Si concentration. *Materials & Design*, 2019, **177**: 107851.
- [28] ZHANG W, GUI S, LI W, *et al.* Functionally gradient silicon/graphite composite electrodes enabling stable cycling and high capacity for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(46)**: 51954.
- [29] DENG J, REN X, LIN H, *et al.* Functionally gradient materials for sustainable and high-energy rechargeable lithium batteries: design principles, progress, and perspectives. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, **99**: 426.
- [30] SUO Y, YANG F. One-dimensional analysis of the coupling between diffusion and deformation in a bilayer electrode. *Acta Mechanica Sinica*, 2019, **35(3)**: 589.
- [31] ZHAO Y, STEIN P, BAI Y, *et al.* A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2019, **413**: 259.
- [32] XU Y, ZHENG B, ZHANG K, *et al.* Effect of combining local velocity and chemical reaction on the interaction between diffusion and stresses in large deformed electrodes. *AIP Advances*, 2019, **9(10)**: 105103.
- [33] CHEN Y, LUAN W L, CHEN H F, *et al.* Multi-scale failure behavior of cathode in lithium-ion batteries based on stress field. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(8)**: 918.
- [34] SUTHAR B, NORTHROP P W C, RIFE D, *et al.* Effect of porosity, thickness and tortuosity on capacity fade of anode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, **162(9)**: A1708.
- [35] CHEN Y, SANG M, JIANG W, *et al.* Fracture predictions based on a coupled chemo-mechanical model with strain gradient plasticity theory for film electrodes of Li-ion batteries. *Engineering Fracture Mechanics*, 2021, **253**: 107866.
- [36] GENG S L, ZHOU J W, TAN B W, *et al.* Impact of thickness and charge rate on the electrochemical performance of Si-based electrodes. *Cell Reports Physical Science*, 2024, **5(12)**: 102305.

补充材料:

硅电极组分梯度设计抑制力-化学耦合劣化

谭博文, 耿双龙, 张 镨, 郑百林

(同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092)

S1 多尺度力-电-化学耦合模型

随着交叉学科的发展, 多物理场仿真在科研中的应用愈加广泛。对于电池电极而言, 其性能主要由电子传输、离子传输和电化学反应三个过程决定, 而这些过程主要发生于颗粒尺度和电极尺度, 并且硅电极的力学退化是以颗粒水平上黏结剂剥离和电极水平上逐渐分层这两种方式同时进行的^[S1-S2]。因此, 多物理场模型需要集中在这两种尺度上, 并重点关注力学对电池性能及其退化机制的定性影响。

通常对锂离子电池仿真时, 要对实际问题进行简化, 但倘若简化的信息对仿真的问题影响较大则不能忽略, 需要提高数值的精确度。如对硅电极而言, 活性涂层(Active Material Coating, AMC)初始孔隙率对其力-电-化学性能有较大影响^[S3], 需要确定具体参数来确保仿真的可靠性。活性涂层的初始孔隙率 ε_0 可由式(S1)计算^[S3]:

$$\varepsilon_0 = 1 - \rho_{\text{AMC}}(\omega_{\text{Si}} / \rho_{\text{Si}} + \omega_{\text{SP}} / \rho_{\text{SP}} + \omega_{\text{SA}} / \rho_{\text{SA}}) \quad (\text{S1})$$

$$\rho_{\text{AMC}} = m_{\text{AMC}} / V_{\text{AMC}} \quad (\text{S2})$$

式中, ω 为各组分的质量分数, ρ 为密度, m 为质量, V 为体积。

电极整体各组分的质量分数分别为: $\omega_{\text{Si}}=0.3$ 、 $\omega_{\text{SP}}=0.5$ 、 $\omega_{\text{SA}}=0.2$, 各组分质量数据见正文。采用精密天平(Adventurer AX)称量电极样品(样品数量: 10), 平均质量为 13.53 mg, 去除铜箔质量得到单个极片的 $m_{\text{AMC}}=3.68$ mg; 采用数显测厚仪测量电极厚度, 平均值为 62 μm , 去除铜箔厚度得到单个极片的活性涂层厚度 l_{AMC} 约为 52 μm , 极片直径为 12 mm, 则计算可得 $\rho_{\text{AMC}}=626 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 最终得到 $\varepsilon_0=0.67$ 。

而在电极活性层中, 导电剂 SP 和黏结剂 SA 会先复合成导电-黏结剂域, 在活性层中充当电子传导和结构稳定的作用, 其可视为各向同性的多孔固相材料。开孔理论(Open Cell Theory)适用于各向同性多孔固体, 可用于计算该多孔基质的有效体积模量 K_p ^[S4]:

$$K_p = \left(\frac{1}{3(1-2\nu_{\text{CBD}})} \right) \left(\frac{9K_m G_m}{3K_m + G_m} \right) \left(\frac{\rho_p}{\rho_m} \right)^2 \quad (\text{S3})$$

$$\rho_m = \phi_{\text{SP}} \rho_{\text{SP}} + \phi_{\text{SA}} \rho_{\text{SA}} \quad (\text{S4})$$

$$\rho_p = \phi_{p,\text{SP}} \rho_{\text{SP}} + \phi_{p,\text{SA}} \rho_{\text{SA}} \quad (\text{S5})$$

$$K_m = \frac{1}{\phi_{\text{SP}} / K_{\text{SP}} + \phi_{\text{SA}} / K_{\text{SA}}} \quad (\text{S6})$$

$$G_m = \frac{1}{\phi_{\text{SP}} / G_{\text{SP}} + \phi_{\text{SA}} / G_{\text{SA}}} \quad (\text{S7})$$

式中, K_{SP} 和 K_{SA} 分别代表 SP 和 SA 的体积模量, G_{SP} 和 G_{SA} 分别代表 SP 和 SA 的剪切模量, G_m 和 K_m 分别代表包含 SP 和 SA 的混合基质(SP/SA matrix)的有效剪切模量和有效体积模量; 体积模量和剪切模量由杨氏模量和泊松比计算得出; ϕ_{SP} 和 ϕ_{SA} 分别代表 SP/SA 混合基质中 SP 和 SA 的体积分数; ρ_m 是 SP/SA 混合基质的密度, ρ_p 是多孔基质(SP、SA 和孔隙)的密度; $\phi_{p,\text{SP}}$ 和 $\phi_{p,\text{SA}}$ 分别代表多孔基质中 SP 和 SA 的体积分数; 多孔基质的泊松比 $\nu_{\text{CBD}}=1/3$ 。具体仿真参数见表 S1。

对于硅电极锂离子电池, 还需考虑因离子扩散引发电极材料体积变化导致的扩散诱导应力^[S8]。扩散诱导应力可能导致电极疲劳、开裂以及活性物质从集流体上脱离或 SEI 膜增厚等问题, 这些扩散诱导应力导致的现象会降低电池性能, 成为力学退化的主要原因。同时, 力学也会对电化学反应造成影响, 主要是对化学势的影响:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c - \Omega \sigma_m \quad (\text{S8})$$

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (\text{S9})$$

式中, μ 为化学势; c 为锂离子浓度; σ_m 为静水压力, 其由浓度梯度引起的扩散诱导应力构成; μ_0 为初始化学势; R 为理想气体常数; T 为热力学温度; Ω 为偏摩尔体积, 代表锂离子嵌入活性材料的单位体积膨胀量。力学和化学的相互影响共同导致了硅电极的力-化学耦合劣化问题。

实际上硅锂化引发的体积膨胀还会导致电极孔隙率的变化, 假设电池荷电状态(State of Charge, SOC)在 SOC=0 和 SOC=1 之间 Si 按初始体积 n 倍的线性膨胀, 则 AMC 孔隙率可以表示为^[S3]:

表 S1 锂离子电池选用参数
Table S1 Parameters of lithium-ion battery

Parameter	Symbol	Value
Initial Li ⁺ concentration of active material	c_0	$3650 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Initial electrolyte salt concentration	$c_{0,e}$	$1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Maximum Li ⁺ concentration of active material ^[S5]	c_s	$365000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Li ⁺ diffusion coefficient of Si ^[S6]	D	$2 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Partial molar volume of Si ^[S7]	Ω	$4.92 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Si particle density	ρ_{Si}	$2340 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Si Poisson's ratio	μ_{Si}	0.22
SP Young's modulus ^[S4]	E_{SP}	32.47 GPa
SP Poisson's ratio ^[S4]	μ_{SP}	0.315
SP density ^[S4]	ρ_{SP}	$1900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
SA Young's modulus	E_{SA}	12 GPa
SA Poisson's ratio	μ_{SA}	0.3
SA density	ρ_{SA}	$1500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
SP/SA matrix	ρ_{m}	$1766 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Electronic conductivity of CBD ^[S6]	σ_{CBD}	$700 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
Porous matrix density	ρ_{P}	$477 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Reaction kinetic constant	k	$5 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Initial porosity of the AMC	ε_0	0.67
Porosity of active separator ^[S3]	ε_s	0.6
Faraday's constant	F	$96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Gas constant	R	$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperature	T	298.15 K
Transfer coefficient	A	0.5
Li ⁺ transference number	t_+	0.36
Thickness of AMC	l_{AMC}	52 μm
Thickness of separator	l_{sep}	20 μm
Thickness of the current collector	l_{cu}	10 μm

$$\varepsilon_{\text{AMC}} = 1 - \frac{\sum_i V_i (1 + n_i \cdot \text{SOC})}{V (1 + n_s \cdot \text{SOC})} = 1 - \frac{(1 - \varepsilon_0) \sum_i \left(\frac{\omega_i}{\rho_i} (1 + n_i \cdot \text{SOC}) \right)}{(1 + n_s \cdot \text{SOC}) \sum_i \frac{\omega_i}{\rho_i}} \quad (\text{S10})$$

式中, V_i 是固体组分体积, 包括 Si、SP 和 SA; V 是电极的初始体积; n_i 表示组分的体积膨胀系数 ($n_{\text{Si}}=3$, $n_{\text{SP}}=n_{\text{SA}}=0$); n_s 表示电极整体允许的膨胀极限(通常约为 10%)。

在电极水平, 电荷和物质转移的动力学还受到结构因素的显著影响, 例如电极组分的分布、迂曲度、孔隙率和孔径^[S9]。其中, 多孔电极中的有效锂离子扩散系数 D_{eff} 作为电极性能的关键参数而影响突出。均匀孔隙分布的孔隙率符合 Bruggman 关系, 仿真中对扩散系数 D_0 和电导率 σ_0 进行修正:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_0 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon^{-0.5}} D_0 = \varepsilon_{\text{AMC}}^{1.5} D_0 \quad (\text{S11})$$

$$\sigma_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{AMC}}^{1.5} \sigma_0 \quad (\text{S12})$$

式中, ε 代表孔隙率; τ 为迂曲度; D_{eff} 表示有效扩散系数; σ_{eff} 表示有效电导率。

仿真主要是对锂离子浓度进行求解。电解液中的锂离子扩散过程可用 Fick 第二定律描述, 表示了锂离子浓度如何随时间和空间位置而变化, 也就是液相扩散方程:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\text{AMC}} c_e)}{\partial t} = \nabla(D_{\text{eff}} \nabla c_e + \frac{t_+ J_e}{F}) \quad (\text{S13})$$

$$J_e = -\sigma_{\text{eff}} \nabla \Phi_e - k_{\text{De}} \nabla \ln c_e \quad (\text{S14})$$

$$k_{\text{De}} = \frac{2RT\sigma_{\text{eff}}}{F} (1 - t_+) \quad (\text{S15})$$

式中, J_e 为离子通量, Φ_e 为液相电势, c_e 为液相锂离子浓度, t_+ 为锂离子传递系数。

对初值条件 $c_e = c_{0,e}$, 恒流边界条件为:

$$J_e = \frac{i_n}{F} = \text{const} \quad (\text{S16})$$

式中, i_n 为交换电流密度。颗粒表面的锂离子流量和充放电倍率(C-rate)之间的关系为^[S10]:

$$|J| = \frac{V}{S} c_{\max} \text{C-rate} / (3600s) \quad (\text{S17})$$

式中, V 是 Si 的体积(二维为面积), S 为 Si 的表面积(二维为周长)。

由 Li^+ 浓度梯度诱导的应力-应变关系可表示为:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} [(1+\nu)\sigma_{ij} - \nu\sigma_{ij}\delta_{ij}] + \frac{\tilde{c}}{3}\Omega\delta_{ij} \quad (\text{S18})$$

式中, ε_{ij} 和 σ_{ij} 是应力和应变分量, $\tilde{c} = c_e - c_{0,e}$ 表示锂离子浓度从初始状态到当前状态的变化量, δ_{ij} 是克罗内克(Kronecker)函数, 最后一项表示锂离子与 Si 合金化后诱导的失配应变。

对于本工作, 仿真分为亚电极尺度和电极尺度, 前者分辨活性颗粒, 关注活性颗粒与导电-黏剂结域的相互作用或者颗粒群的整体/局部响应; 后者不分辨活性颗粒, 将活性层简化为均匀材料进行模拟。

S1.1 亚电极尺度

在多孔复合电极中, 活性颗粒一般在由导电剂和黏结剂构筑的网络中无规则分布, 网络中的孔隙通常相互连通并填充电解液用于传输锂离子。传统准二维(Pseudo-two-dimensions, P2D)模型将活性颗粒扩散考虑在额外维度, 忽略了颗粒之间的相互作用。然而, 实际电极中颗粒紧密堆积在一起释放容量, 且锂离子电池充放电的本质是锂离子在电极孔隙中的扩散与迁移, 然后通过活性材料的嵌锂和脱锂来存储和释放电能。实际上锂离子在曲折的孔隙中迁移必然受到制约^[S11], 锂离子迁移阻力增加从而造成浓差极化。对于孔隙中的锂离子传输, 实际的传输路径对有效传输特性、液相扩散率和电导率方面具有重要影响^[S12]。为了更好地分析上述因素, 通常采用颗粒堆积模型(Particle Packing Modeling, PPM)进行分析, 通过将电极颗粒定位为所需的形状和分布来手动构建电极微观结构, 如图 S1 所示, 棕色圆形颗粒为 Si, 剩余部分为 CBD。与 P2D 模型相比, PPM 提供了详细的电极微观结构特征, 包括颗粒的空间位置、界面几何参数等, 能够更好地体现梯度电极真实迂曲度对电极电势分布等电化性能的影响, 而这些特征均对锂离子电池的电化性能产生较大作用。

由于仿真对象涉及纳米级颗粒, 考虑计算效率, 电极形态被简化为二维结构, 硅颗粒被近似为圆形, 选取径向上宽为 3000 nm 的计算域, 并将涂层计算

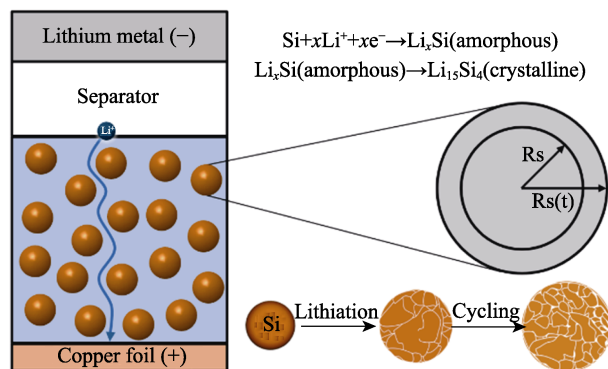


图 S1 硅电极半电池 PPM 示意图

Fig. S1 Schematic of PPM of Si electrode half-cell

域在厚度方向上均分为五层; 为了重点评估 Si 的组分梯度的影响, 假定每层的初始孔隙率均为 ε_0 。接着根据实验所实施的组分配比, 计算各层 Si 的面积占比, 之后使用 Matlab 编写代码实现 Si 的随机分布并生成相应占比的 Si 圆形颗粒。然后导出已经创建好的几何模型, 并通过 FEM(COMSOL Multiphysics)在 2D 连续空间中应用锂离子电池、稀物质传递和固体力学三个模块进行多物理场求解。

S1.2 电极尺度

从更宏观的角度看, 可将活性层视为均匀材料, 相应 UD-Si、SG-Si、LG-Si 的电极尺度模型如图 S2 所示, 均由底部的集流体与集流体之上的活性涂层构成, 区别在于每层的组分含量不同。这种情况下, 活性层与集流体之间的界面应力将是重点研究的对象。

与亚电极尺度仿真相比, 虽然其能够研究锂离子在活性颗粒中的扩散、活性颗粒的应力/应变状态等问题, 但因算力的限制 PPM 只能在较窄的宽度范围内计算, 难以考虑电极的整体状态尤其是界面/边缘方面, 而电极层级的仿真能在更大的尺度上, 研究电极整体的应力/应变状态等宏观的物理现象, 这对于分析梯度电极整体的力学性能有重要作用。

基于电极的实验数据, 使用 FEM(COMSOL Multiphysics)在 2D 连续空间中进行五层 Si 组分梯

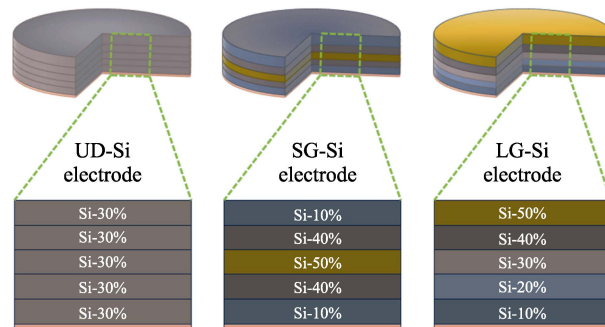


图 S2 电极尺度模型示意图

Fig. S2 Schematic diagram of the electrode scale model

度电极模拟,使用锂离子电池与固体力学两个模块进行多物理场求解。此仿真重点分析两种组分梯度电极的应力/应变,并与无梯度对照组电极进行比较,以揭示组分梯度对电池力学性能的影响。

参考文献:

- [S1] TARIQ F, YUFIT V, EASTWOOD D S, *et al.* In-operando X-ray tomography study of lithiation induced delamination of Si based anodes for lithium-ion batteries. *ECS Electrochemistry Letters*, 2014, **3(7)**: A76.
- [S2] 吕淳, 陈鑫松, 周志宇, 等. 锂离子电池的劣化: 力-电化学耦合机理与模型. *力学季刊*, 2024, **45(2)**: 287.
- [S3] HEUBNER C, LANGKLOTZ U, MICHAELIS A. Theoretical optimization of electrode design parameters of Si based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 2018, **15**: 181.
- [S4] JONES E M C, SILBERSTEIN M N, WHITE S R, *et al.* In situ measurements of strains in composite battery electrodes during electrochemical cycling. *Experimental Mechanics*, 2014, **54(6)**: 971.
- [S5] YIM T, CHOI S J, JO Y N, *et al.* Effect of binder properties on electrochemical performance for silicon-graphite anode: method and application of binder screening. *Electrochimica Acta*, 2014, **136**: 112.
- [S6] CHOUCANE M, ARCELUS O, FRANCO A A. Heterogeneous solid-electrolyte interphase in graphite electrodes assessed by 4D-resolved computational simulations. *Batteries & Supercaps*, 2021, **4(9)**: 1457.
- [S7] HE Y L, HU H, SONG Y C, *et al.* Effects of concentration-dependent elastic modulus on the diffusion of lithium ions and diffusion induced stress in layered battery electrodes. *Journal of Power Sources*, 2014, **248**: 517.
- [S8] PRUSSIN S. Generation and distribution of dislocations by solute diffusion. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32(10)**: 1876.
- [S9] YAN Z, WANG L, ZHANG H, *et al.* determination and engineering of Li-ion tortuosity in electrode toward high performance of Li-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14(31)**: 2303206.
- [S10] KLINSMANN M, ROSATO D, KAMLAH M, *et al.* Modeling crack growth during Li insertion in storage particles using a fracture phase field approach. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2016, **92**: 313.
- [S11] SUTHAR B, NORTHROP P W C, RIFE D, *et al.* Effect of porosity, thickness and tortuosity on capacity fade of anode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, **162(9)**: A1708.
- [S12] AN F, ZHOU W, LI P. A comparison of model prediction from P2D and particle packing with experiment. *Electrochimica Acta*, 2021, **370**: 137775.