

Modelling and analysis of the volume change behaviors of Li-ion batteries with silicon-graphene composite electrodes

Xueyan Li¹, Zhiyuan Zhang^{1,2}, Lili Gong^{1,*}, Kang Fu¹, Haosong Yang¹, Chenyang Wang², Peng Tan^{1,*}
1. Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China (USTC), Hefei 230026, Anhui, China.
2. Gotion High-Tech Co., LTD, Hefei 230012, Anhui, China.

摘要

硅基复合材料因其理论容量高而被公认为最有前途的负极材料之一。然而，在（去）充电过程中，硅颗粒会发生显著的体积变化，从而导致电极厚度在整个周期内发生变化。这在电池尺度上表现为电池厚度的变化，并转化为向外的压力。为了证明膨胀对电池厚度变化的影响，我们使用移动边界法建立了一个模型。对复合材料的比率进行了详细分类，以准确分析两种材料对容量的贡献。此外，还研究了电极设计（如活性层厚度和负极孔隙率）以及工作条件对电池电化学性能和厚度变化的影响。当硅含量增加并改变电极结构时，容量贡献率从 85% 增加到 92%。当孔隙率从 40% 增加到 60% 以及负极活性层厚度从 55 μm 增加到 85 μm 时，容量利用率分别从 58% 到 79% 和从 68% 到 59% 不等。在速率测试中，当速率从 0.5 C 变化到 2 C 时，电池厚度变化从 2.49 μm 减小到 1.56 μm 。优化模拟用于建立应力变化模型，以深入了解循环过程中的应力演变，从而更准确地评估性能和潜在风险。

关键词： 体积变化；硅-石墨复合材料；膨胀过程；锂离子电池；建模与模拟。

简介

推广新能源汽车是促进绿色发展的重要举措。其中，对电动汽车的追求是最关键的趋势之一[1]。要实现更长的续航里程，就必须开发容量更大的电池[2,3]。锂离子电池具有高能量密度[4]、高速充放电能力和长循环寿命[5]等优点，通常被用作电动汽车的动力源。此外，锂离子电池还广泛应用于电子设备[6]和储能电站[7]。目前，石墨通常被用作负极材料[8]，其理论容量仅为 372 mAh g^{-1} 。目前对石墨容量的探索已达到其理论值，有限的理论容量阻碍了锂离子电池的进一步发展。因此，使用高容量材料取代传统石墨材料是实现更高能量密度锂离子电池的有效途径。硅通过与 Li^+ 的合金化/脱合金化实现充放电，具有 4200 mAh g^{-1} 的高比容量和小于 0.4 V 的合适工作电压，在地壳中含量丰富，被认为是最有希望进一步发展的负极材料[9]。然而，硅的石化/脱硅过程会伴随着体积的大幅膨胀/收缩，其变化率高达 300%，这将进一步使活性颗粒破裂[10]，与集流器失去接触[11]，并导致固电解质相（SEI）膜的重组，从而消耗电解质[12,13]，影响离子和电子的传输。反过来，电池的内阻增加，有效活性物质减少，可用容量下降，电池的电化学性能下降[14]。

硅电极失效的主要原因是硅颗粒的膨胀特性，为了抑制膨胀问题，人们进行了一系列研究。虽然实验结果直观有效，但由于试验周期长，且某些变量难以精确控制，因此有必要开

展相关的建模工作。近年来，人们对硅-石墨复合电极电池进行了一系列建模研究。伪二维（P2D）模型因其高效性、可扩展性和相对准确性而得到广泛应用。传统的 P2D 模型考虑了电池厚度方向上的建模，并应用了恒定参数假设，即颗粒尺寸和电极厚度的恒定值。然而，这并不适用于硅颗粒，因为硅颗粒在（去）电荷过程中会发生显著的体积变化。因此，我们在本研究中构建了一个改进的 P2D 模型，将颗粒的膨胀和收缩与电极的边界运动结合起来。该模型中使用的正极是 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622)，负极是硅-石墨复合材料。以往的研究较少考虑正极的体积变化，但实际上，NMC 电极的体积会随着电压的变化而变化。与假定粒子半径恒定的传统模型不同，所提出的负极粒子半径将与粒子中的 Li^+ 插入程度有关，这意味着在不同的电荷状态（SOC）下，粒子的半径会发生变化。我们将正极的体积变化与复合负极的膨胀和收缩结合起来，将活性粒子的半径变化映射为电极尺度上的厚度变化，并通过两侧的端点移动加以描述。

模型组成

图 1 是电池的示意图，旨在说明电池的组成和 P2D 模型中使用的简化机制，其中的颗粒大小并不能准确反映实际情况，以便于整体理解。电池模型由以下部分组成：

1) $x=0$: 负极集流边界；

- 2) $0 < x < L_{neg}$: 多孔硅-石墨复合负极;
- 3) $L_{neg} < x < L_{neg} + L_{sep}$: 隔膜;
- 4) $L_{neg} + L_{sep} < x < L_{neg} + L_{sep} + L_{pos}$: NMC 正极;
- 5) $x = L_{neg} + L_{sep} + L_{pos}$: 正极集电极边界。

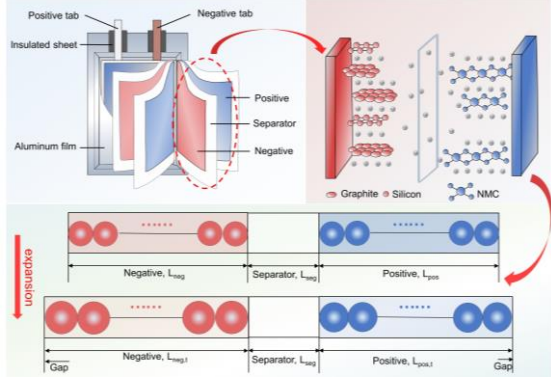


图 1. P2D 模型图：从三维软包电池简化为一维模型。

控制方程(P2D 模型)

Process	Governing equations
Mass balance	$\frac{\partial c_{1,m}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_m \frac{\partial c_m}{\partial r} \right)$
Kinetics	$\eta_m^{ct} = \Phi_1 - \Phi_2 - U_m$ $j_m = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_m F \eta_m^{ct}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_m) F \eta_m^{ct}}{RT}\right) \right]$
Charge balance	$i_1 = -\sigma_m^{eff} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x}$ $i_1 + i_2 = I$ $a_m j_m = \frac{1}{F} \frac{\partial i_2}{\partial x}$
Mass balance	$\varepsilon_m \frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{2,m}^{eff} \frac{\partial c_2}{\partial x} \right) + a_m i_m (1-t_+)$
Charge balance	$i_2 = -k_m^{eff} \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} + \frac{2k_m^{eff} RT}{F} (1-t_+) \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_2} \right) \frac{\partial \ln c_2}{\partial x}$

硅颗粒的体积膨胀率变化很大，超过 300%，在这种情况下，假定活性硅颗粒在（脱）锂过程中保持恒定的颗粒半径是不真实的。因此，在使用硅粒子的模型中，硅粒子的大小应与其自身的膨胀相结合。为了与实际情况更加一致，本文中使用的石墨颗粒和 NMC 颗粒的半径也被设定为时间的函数。石墨颗粒和硅颗粒的尺寸变化可通过公式 1 计算得出：

$$\frac{V_{t,neg}}{V_{0,neg}} = \frac{\frac{4}{3} \pi [R_{t,neg}]^3}{\frac{4}{3} \pi [R_{0,neg}]^3} = \frac{\xi_{neg} + \lambda \xi_{Li} \theta_{ave}}{\xi_{neg}} \quad (1)$$

假设粒子彼此相邻并紧密接触，则新电极厚度可通过公式 2 计算得出，其中 χ 为修正系数：

$$\delta_{t,neg} = \chi_{neg} (R_{t,gra} \times num_{gra} + R_{t,sili} \times num_{sili}) \quad (2)$$

$$\delta_{t,pos} = \chi_{pos} (R_{t,NMC} \times num_{NMC})$$

活性颗粒的半径变化，电极的长度也随之变化。我们使用移动网格来描述这种变化，将与分离器接触的两点设为固定点，负极的左端点和正极的右端点随时间移动。移动速度定义为长度变化率，如公式 3 所示：

$$v_m = \frac{d\delta_m}{dt} \quad (3)$$

仿真结果

本文使用改进的 P2D 模型和 NMC 材料研究了硅-石墨复合电极在电静电充放电过程中的厚度变化。在模拟中，电致（去）石墨化是在 2.5 V 至 4.25 V 的电压窗口内进行的。图 2a 显示了充放电过程的实验数据与模拟结果的对比，两者显示出良好的一致性。图 2b 显示了电池在（放电）充电过程中的厚度变化，为便于比较，将放电的起点和终点分别设置为 100% 和 0%，对电池厚度进行了归一化处理。实验数据表明，在负极脱锂过程中，电池经历了轻微变厚然后持续变薄的过程，而在锂化过程中，电池厚度继续稳步增加。模拟结果的厚度变化与实验结果非常接近。值得注意的是，该模型简化了电池尺寸，考虑了厚度方向上的离子和电荷传输。如前所述，当正极的理论容量增加时，负极的理论容量在实践中通常会更高。这导致正极的体积变化对整个电池的贡献大于通常情况。因此，在充电结束时，由于正极体积大幅减少，电池厚度也随之减少（图 2b）。此外，模拟中使用的电池是单层电极电池。增加电极层数和集流器可以分散颗粒膨胀在电极中产生的应力，这种设计可以提供更强的缓冲能力，减缓电池厚度的变化。此外，如图 2c 和图 2d 所示，电池中两个电极各自厚度变化的贡献被剥离出来。图 2c 显示，当放电深度（DOD）约为 30% 时，负极厚度变化对电池总厚度变化的贡献最大，接近 120%。而在充电结束时，这一比例更高，达到 240%。这是因为在高电压下，正极的厚度变化对电池电压的大小非常敏感。当电池电压变高时，正极活性粒子的体积变化会更加明显，因此对电池厚度变化的贡献（绝对值）也会更高（图 2d）。此外，正极的厚度变化趋势与负极相反。电池的活性成分、电极设计和操作条件与循环寿命和电化学性能密切相关，因此下一部分将对这些情况进行详细分析。

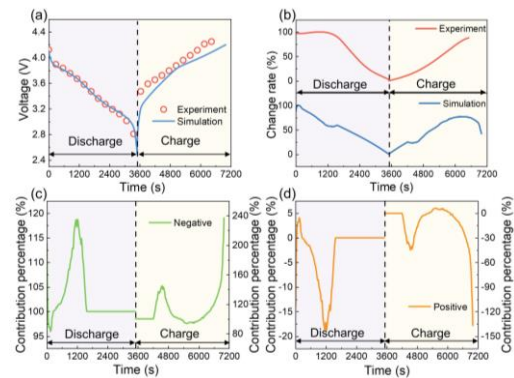


图 2. 建模与实验结果对比：(a) 电池在 1 C 速率下的充放电电压曲线。(b) 充放电过程中的厚度变化。(c-d) (c) 负极和 (d) 正极的厚度变化和相应的贡献百分比。

在这部分模拟中，我们在保持其他参数不变的情况下，探讨了不同硅碳比例下电池的 electrochemical performance。图 3a 展示了使用硅碳复合电极的电池在不同成分的完整循环中的电压曲线。正如预期的那样，随着硅含量的增加，电池的 1 C 电流从 28.9 A m^{-2} 、 32.7 A m^{-2} 、 35.9 A m^{-2} 增加到 37.9 A m^{-2} ，这表明电池容量在逐渐增加。对于硅材料来说，其自身的导电性相对较弱，活性颗粒内部的离子扩散系数相对较低。随着硅含量的增加，颗粒内部的锂化梯度增大，导致活性颗粒内的扩散阻力显著增加。这进一步导致了放电电压的差异。在理想情况下，增加硅含量相当于提高活性表面，以接收锂化过程中流入电极的锂离子。图 3b 显示，硅材料对容量的贡献确实随着硅含量的增加而增加，这在理论和实践中都可以观察到。在图 3c 中，随着负极中硅材料含量的增加，电池厚度的变化也逐渐增大。然而，当硅含量达到一定程度时，硅颗粒可能已经完全填满了电极中的空隙，再增加硅含量已无法显著改变硅颗粒的体积变化。因此，高硅含量对负极厚度变化的影响并不明显。图 3d 显示，负极的厚度变化规律与整个电池的厚度变化规律一致。一般来说，在正极一定的情况下，负极的厚度变化可以决定整个电池的厚度变化。

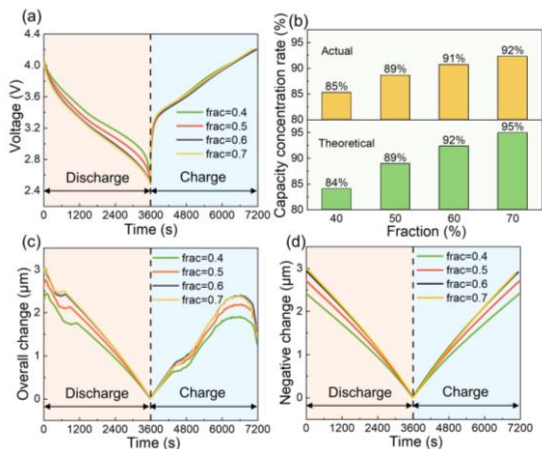


图 3. 不同成分下电池的 electrochemical performance 和厚度变化。(a) 充放电电压曲线。(b) 硅的容量贡献变化。(c) 电池厚度的变化。(d) 负极厚度的变化。

就电池尺寸而言，电极厚度首先会对电池的总质量和释放的容量产生直接影响。在颗粒层面，缩短负极活性层的厚度会缩短 Li^+ 的扩散距离，降低扩散阻抗。在 1 C 下，对应于 $55 \mu\text{m}$ 、 $65 \mu\text{m}$ 、 $75 \mu\text{m}$ 和 $85 \mu\text{m}$ 四种不同电池厚度的电流分别为 24.7 A m^{-2} 、 27.7 A m^{-2} 、 30.4 A m^{-2} 和 32.8 A m^{-2} 。如图 4a 所示，电池在放电过程中的电压降随着负极厚度的增加而增大，这证明扩散路径的延长会影响传质过程和极化。极化越大，容量损失越大。在厚度为 $55 \mu\text{m}$ 时，容量利用率最高，可达 68%，当厚度增加到 $85 \mu\text{m}$ 时，容量利用率降至 59%（图 4b）。在设计过程中，选择合适的电极尺寸、活性物质负载量和其他关键参数对电池 electrochemical performance 的改善有较大影响。

根据模拟结果，电池厚度增加时，电池输出容量增加，但利用率下降。在实际应用中，我们需要平衡两者之间的关系，在获得目标容量的同时，最大限度地提高活性材料的利用率。容量最大的电池的厚度变化起伏最大（图 4c），参与电化学反应的活性粒子增加，导致电池的总扩展量增大，这符合预期情况。为了具体说明不同位置的 Li^+ 分布情况，我们对电极厚度进行了归一化处理，图 4d 显示了每个电池在 0.5 SOC 条件下石墨中的平均嵌入 Li^+ 浓度。电极和电解质之间的扩散限制也会导致不同位置的离子传输速率不同，从而在电极中产生不均匀的电化学反应和 Li^+ 分布。

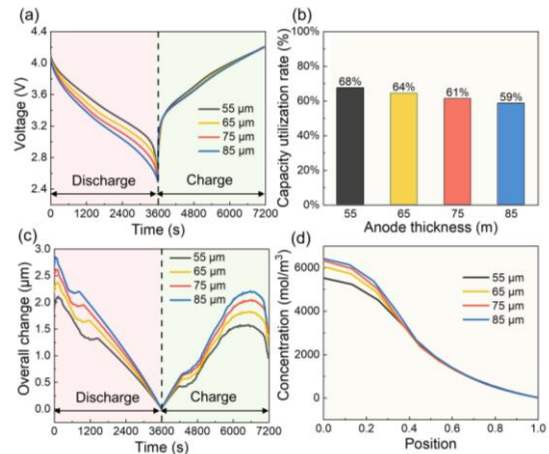


图 4. 在孔隙率不变但厚度变化的情况下，电池的 electrochemical performance 和厚度变化。(a) 充放电电压曲线。(b) 负极容量利用率分析。(c) 整个电池的厚度变化。(d) Li^+ 在石墨颗粒中的浓度分布。

接下来，我们在模拟中进行了倍率测试，以观察不同的电流水平如何影响电池的 electrochemical performance 和厚度演变。为了便于观察，我们不再用时间来表示横坐标，而是将整个充放电过程归一化，这样即使 C 速率不同，起点和终点也是相同的。使用高倍率电池需要更高的电流，因此需要更快的离子和电子在活性材料之间的转移速度。这意味着会加快电池内部的电化学反应速率，增大电压间隙，造成电池内部反应失衡，降低电池性能。图 5a 显示，在相同的 DOD 下，较大的速率对应较大的过电位和更明显的电压下降。这也意味着快速充电会降低活性材料的利用率，如图 5b 所示，2 C 电流导致电池整体厚度变化较小。图 5c 和图 5d 显示，负极在充电和放电过程中对电池厚度的变化起着主导作用。负极活性材料的半径变化与其本身的 SOC 有关，这也是图 5c 中负极厚度变化近似线性的原因。电流增大导致 SOC 变化减小，表现为负极厚度变化量减小。正极上活性粒子半径的变化与电压有关，因此正极上的变化趋势相似（图 5d），但出现峰值的持续时间不同。

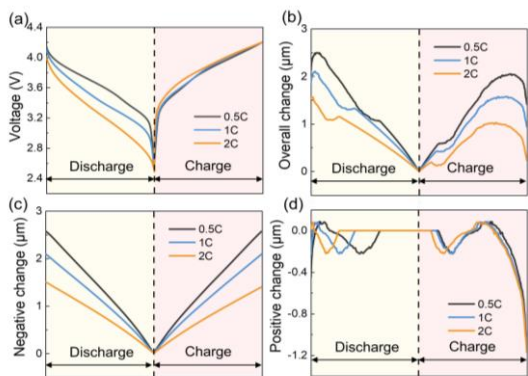


图 5. 不同电流下的电化学性能和厚度变化。(a) 充放电电压曲线。(b) 全电池厚度变化曲线。(c) 负极厚度变化曲线。(d) 正极厚度变化曲线。

结论

在这项工作中，我们建立了一个数学模型，将锂离子插入/提取过程中活性粒子的半径变化传递到电池尺度，从而描述了电池在运行过程中的厚度变化。由于硅基电池具有巨大的发展潜力，我们首先分析了不同硅-石墨比例下电极和电池厚度的变化。硅含量的增加会逐渐提高电池容量，从而导致电池厚度发生较大变化，但硅材料的利用率会降低。比例为 0.4 时，实际容量贡献率为 85%，高于理论值（84%）。比率为 0.7 时，实际容量贡献率为 92%，低于理论贡献率（95%）。然后，利用该模型研究了电极结构设计和不同工作条件对电池厚度的影响。增加孔隙率会导致活性材料减少。对于硅颗粒而言，增加孔隙可使电池更好地适应硅颗粒的大体积变化。当孔隙率从 40% 增加到 60% 时，材料的容量利用率从 58% 增加到 79%。电池的实际容量下降，整体厚度和负极厚度的变化也随之减小。在一定范围内增厚负极活性层可以提高电极的容量贡献，但代价是降低材料利用率。当负极厚度为 55 μm 时，材料利用率相当于 68%，而当其增加到 85 μm 时，材料利用率下降到 59%，这与实际结果一致。大电流运行会加剧电池内部锂浓度的不良分布，从而导致容量利用率降低和电池厚度变化减小。当负极的厚度变化减小时，电池的整体厚度变化也会减小，这意味着负极在电池厚度变化中起着主要作用。因此，了解电池厚度变化规律对于预测电池的应力变化、寿命和安全性非常重要。

参考文献

- [1] P. Li, H. Kim, J. Ming, H.-G. Jung, I. Belharouak, Y.-K. Sun, Quasi-compensatory effect in emerging anode-free lithium batteries, *EScience*. 1 (2021) 3–12.
- [2] H. Zhang, R. Hu, S. Feng, Z. Lin, M. Zhu, SiO–Sn₂Fe@C composites with uniformly distributed Sn₂Fe nanoparticles as fast-charging anodes for lithium-ion batteries, *EScience*. 3 (2022) 100080.
- [3] A.-L. Chen, N. Shang, Y. Ouyang, L. Mo, C.

Zhou, W.W. Tjiu, F. Lai, Y.-E. Miao, T. Liu, Electroactive polymeric nanofibrous composite to drive in situ construction of lithiophilic SEI for stable lithium metal anodes, *EScience*. 2 (2022) 192–200.

[4] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16013.

[5] J. López, M. González, J.C. Viera, C. Blanco, Fast-charge in lithium-ion batteries for portable applications, *INTELEC, Int. Telecommun. Energy Conf.* (2004) 19–24.

[6] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. Zhou, Nano active materials for lithium-ion batteries, *Nanoscale*. 2 (2010) 1294–1305.

[7] C. Liu, F. Li, M. Lai-Peng, H.M. Cheng, Advanced materials for energy storage, *Adv. Mater.* 22 (2010) 28–62.

[8] J.-L. Yang, X.-X. Zhao, W.-H. Li, H.-J. Liang, Z.-Y. Gu, Y. Liu, M. Du, X.-L. Wu, Advanced cathode for dual-ion batteries: Waste-to-wealth reuse of spent graphite from lithium-ion batteries, *EScience*. 2 (2022) 95–101.

[9] P. Li, H. Kim, S.T. Myung, Y.K. Sun, Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries, *Energy Storage Mater.* 35 (2021) 550–576.

[10] M.J. Guo, C.C. Xiang, Y.Y. Hu, L. Deng, S.Y. Pan, C. Lv, S.X. Chen, H.T. Deng, C.D. Sun, J.T. Li, Y. Zhou, S.G. Sun, A dual force cross-linked γ -PGA-PAA binder enhancing the cycle stability of silicon-based anodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 425 (2022) 140704.

[11] Y. Tzeng, R. Chen, J.L. He, Silicon-based anode of lithium ion battery made of nano silicon flakes partially encapsulated by silicon dioxide, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–13.

[12] M. Schellenberger, R. Golnak, W.G. Quevedo Garzon, S. Risse, R. Seidel, Accessing the solid electrolyte interphase on silicon anodes for lithium-ion batteries in-situ through transmission soft X-ray absorption spectroscopy, *Mater. Today Adv.* 14 (2022) 100215.

[13] A. Huang, Y. Ma, J. Peng, L. Li, S. Chou, S. Ramakrishna, S. Peng, Tailoring the structure of silicon-based materials for lithium-ion batteries via electrospinning technology, *EScience*. 1 (2021) 141–162.

[14] M. Zhang, J. Li, C. Sun, Z. Wang, Y. Li, D. Zhang, Durable flexible dual-layer and free-standing silicon/carbon composite anode for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 932 (2023) 167687.

致谢

感谢国轩高科有限公司（EF2090130031）、国家创新人才计划（GG2090007001）、中国科学院（CAS）计划（KJ2090130001）和中国科学技术大学启动计划（KY2090000044）的资助。