

应力对硅负极固体电解质界面膜生长 和容量衰退的影响*

史超逸 耿双龙 张锴[†] 周俊武 王欣杨 李泳 郑百林

(同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092)

(2025 年 10 月 20 日收到; 2025 年 12 月 31 日收到修改稿)

锂离子电池由于具有高能量密度、无记忆效应、低自放电率以及长循环寿命等优点, 在储能领域得到了广泛应用. 然而, 电池老化问题, 特别是电池负极固体电解质界面 (SEI) 膜的形成及其持续生长, 是导致电池容量衰退的重要原因之一. 本研究聚焦于 SEI 膜生长过程中的力化双向耦合效应, 以硅负极为研究对象, 通过构建考虑电极颗粒体积膨胀与 SEI 膜动态生长的力化耦合模型, 探讨充放电过程中硅负极颗粒膨胀与 SEI 膜生成副反应动力学之间的相互作用机制. 研究表明, 应力增大了副反应电流密度, 加速 SEI 膜生长, 从而加剧电池容量衰退. 此外, 计算结果显示在颗粒不开裂的前提下, 增大硅颗粒半径与降低电池放电深度可有效提高电池容量保持率. 本研究为高性能锂离子电池的设计提供了理论指导.

关键词: 锂离子电池, 力化耦合, 容量衰退, 硅负极

DOI: 10.7498/aps.75.20251423

CSTR: 32037.14.aps.75.20251423

1 引言

锂离子电池因其高能量密度、无记忆效应、低自放电率以及长循环寿命等优点, 在储能领域得到了广泛应用^[1-3]. 然而, 电池老化问题, 特别是电池容量衰退, 一直是限制其进一步发展的主要瓶颈之一^[4,5]. 负极固体电解质界面 (solid electrolyte interphase, SEI) 膜的形成及其持续生长是导致电池容量衰退的一个重要因素^[6,7]. 因此, 深入研究 SEI 膜的生长机制, 对于提升锂离子电池性能和寿命具有重要意义.

Ramadass 等^[8,9]首次提出基于多物理场的半经验模型来预测锂离子电池的容量衰减, 指出 SEI 膜持续生长导致活性物质消耗, 是电池老化的主要原因. 近年来, Thaman 等^[10]通过原位原子力显微镜观察了铜电极上 SEI 膜的双阶段生长过程: 在初

期形成致密 SEI 膜后, 其后续生长受到扩散限制的影响. Von Kolzenberg 等^[11]提出了一个连续介质模型, 研究了扩散限制下 SEI 膜的生长机理及其对电池容量衰退的影响. 此外, 研究表明活性材料因脱嵌锂电化学反应引起内应力变化会影响 SEI 膜的稳定性, 从而加剧活性物质消耗, 显著影响了电极的性能和循环寿命^[12,13]. Shen 等^[14]指出当忽略 SEI 膜的成分不均匀性时, 增大 SEI 膜的结构均匀性是提高其稳定性的最有效方法. Deshpande 等^[15]首次将 Paris 断裂力学公式引入 SEI 膜建模, 建立了裂纹演化与 SEI 膜再生长关系的模型. Karger 等^[16]结合多物理场模型, 研究了 SEI 膜与电极裂纹演化机制的相互作用, 指出日历老化与循环老化的耦合作用对电池寿命的影响. Ding 等^[17]通过电化学-力学耦合模型, 研究了硅颗粒表面 SEI 膜的应力/变形演化与结构失效, 并提出了提高 SEI 膜稳定性的策略以优化电池性能. Ali 等^[18,19]、

* 国家自然科学基金 (批准号: 12372173) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: kaizhang@tongji.edu.cn

Kumar 等^[20] 和 Manna 等^[21] 基于双层 SEI 膜模型分别从不同角度探讨了裂纹扩展与 SEI 膜再生的耦合关系。

目前关于 SEI 膜的研究主要集中在基于电化学反应机理的 SEI 膜生成与增长模型, 以及考虑负极颗粒力学响应对 SEI 膜演化影响的力化耦合模型。然而, 现有力化耦合模型多聚焦于负极材料在脱嵌锂过程中体积膨胀对 SEI 膜力学性能及演化的影响, 即单向耦合的研究。相比之下, 关于力学效应如何反过来调控 SEI 膜生成反应动力学双向耦合效应的研究仍然相对较少。基于此, 本研究旨在建立一个综合考虑电极颗粒体积膨胀与 SEI 膜动态生长的力化耦合模型, 以期揭示电池充放电过程中负极颗粒膨胀与 SEI 膜之间产生的应力和副反应动力学之间的相互作用机制, 为高性能电池的设计提供理论指导。

2 理论模型

硅因其高达 4200 mAh/g 的理论容量, 被认为是最具潜力的锂离子电池负极材料之一^[22-24]。本研究采用半电池建模, 聚焦于研究硅负极表面 SEI 膜生长导致的锂离子电池容量衰退。半电池通常由工作电极 (待研究电极)、电解液、隔膜、集流体以及对电极 (金属锂) 组成^[25]。与全电池不同, 半电池中金属锂因其标准还原电位低于硅而作为负极。为避免概念混淆, 本研究在后文中仍使用“硅

负极”这一说法。如图 1 所示, 硅负极发生锂化反应: 锂离子 (Li^+) 从金属锂电极脱出, 经电解液穿过隔膜嵌入硅电极; 与此同时, 外电路电子 (e^-) 在正负极电位差驱动下从锂电极迁移至硅电极, 完成一次放电过程。在此期间, 生成 SEI 膜的副反应伴随硅负极的锂化反应在硅负极活性材料和电解液界面处发生。相应地, 硅活性材料的脱锂反应对应半电池的充电过程, 此阶段通常不发生副反应。

在锂化过程中, SEI 膜的形成是一个复杂的动态过程, 涉及电解液分解、锂离子的迁移、电子传递以及电极颗粒膨胀收缩对 SEI 膜的力学影响等。理想情况下, SEI 膜应具备电子绝缘性和离子导通性^[26]。然而, 实际中硅负极在锂化反应中经历高达 320% 的体积膨胀, 导致活性颗粒开裂, 新暴露表面诱发新的 SEI 膜生成, 从而持续消耗活性物质并造成不可逆容量损失^[27]。副反应产物 SEI 膜由无机物与有机物组成, 包括 Li_xSiO_y , SiO_2 , Li_2CO_3 , LiF , ROCO_2Li 等多种组分^[28-30]。这种复杂性源于电解液中含有多种组分, 如六氟磷酸锂 (LiPF_6)、乙烯碳酸酯 (EC)、二乙基碳酸酯 (DEC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 等。

鉴于生成 SEI 膜的副反应的复杂性, 通常需做出若干简化假设。本研究采用如下假设: 1) 不考虑硅负极活性颗粒与 SEI 膜的断裂, 假设 SEI 膜在颗粒表面均匀生长; 2) 副反应为不可逆过程^[9]; 3) 采用单一溶剂假设, 将多种溶剂简化为一种“代表性”溶剂 (通常为 EC); 4) 为保证 SEI 膜的合理

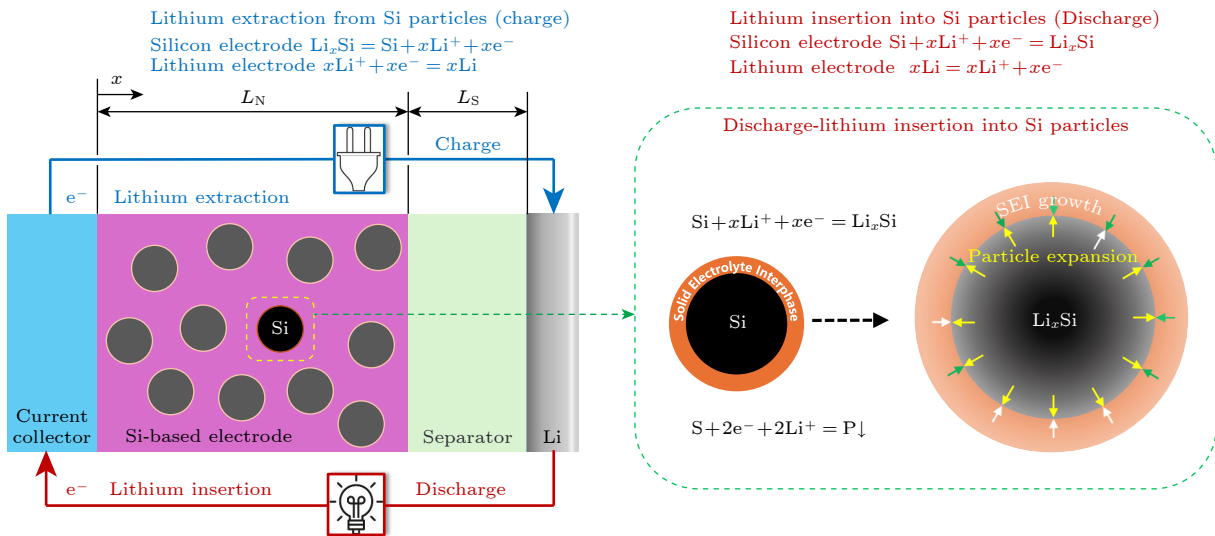


图 1 锂离子电池二维单颗粒模型-SEI 膜生长示意图

Fig. 1. Schematic of SEI film growth in a 2D single-particle model of a lithium-ion half-cell.

导电性, 假设 EC 还原副反应生成物是有机物和无机物的混合物; 5) 忽略硅负极颗粒与 SEI 膜的弹性模量变化. 需要指出的是, 上述假设 1) 与假设 5) 主要用于突出本文关注的力化耦合下“应力-副反应动力学-SEI 生长”机理, 其不完全成立主要影响容量衰退的定量预测, 而不改变本文的定性机理结论. 在获得裂纹/损伤参数以及硅/SEI 模量随 SOC 或组成演化的实验支撑后, 可在本文框架上进一步引入裂纹演化与 $E_{Si}(SOC)$, $E_{SEI}(\text{component})$ 以提升后期循环的定量预测精度.

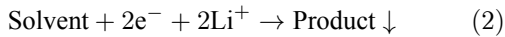
2.1 SEI 膜模型

Thaman 等^[10]通过实验发现, SEI 膜在初期形成致密层后, 其后续生长受到溶剂分子扩散的限制. 本研究在经典道尔-富勒-纽曼 (Doyle-Fuller-Newman, DFN) 模型基础上, 采用 Geng 等^[31]提出的考虑应力对扩散过程影响的模型, 并结合 Safari 等^[32]提出的扩散限制型 SEI 膜模型. SEI 膜初始厚度假设为 10 nm. DFN 模型^[33]用于描述锂离子电池内部的主要电化学反应, 即活性材料的锂化/脱锂反应. 该模型包含两个电荷守恒方程、两个质量守恒方程以及一个反应动力学方程, 具体推导见补充材料 (online). 将电池模型与 SEI 膜模型耦合后, 反应动力学方程为

$$j_{\text{tot}} = j_{\text{SEI}} + j_{\text{int}}, \quad (1)$$

其中, j_{tot} 为硅负极活性颗粒表面总反应电流密度 (单位 A/m^2), j_{SEI} 为副反应电流密度 (单位 A/m^2), j_{int} 为锂化/脱锂反应电流密度 (单位 A/m^2), 遵循电池模型中描述电极-电解液界面反应动力学的 Butler-Volmer 方程.

在 SEI 膜相关研究中, 通常采用以下简化反应式代替实际复杂反应过程^[34-36]:



其中, Solvent 表示参与反应的电解液溶剂 (主要为 EC), Product 表示反应生成物.

SEI 膜的生长反应不仅受副反应动力学控制, 同时也受限于溶剂分子在 SEI 膜内的扩散. Safari 等^[32]基于 Tafel 方程, 对此建立了一个考虑扩散限制的副反应模型:

$$j_{\text{SEI}} = -Fk_{0,\text{SEI}}c_{\text{EC}}^s \exp\left[-\frac{\alpha_{\text{SEI}}F}{R_gT}\eta_{\text{SEI}}\right], \quad (3)$$

其中, F 为法拉第常数 (C/mol), $k_{0,\text{SEI}}$ 为副反应的

反应速率常数 (m/s), c_{EC}^s 为扩散至负极活性粒子表面的 EC 浓度 (mol/m^3), α_{SEI} 为副反应传递系数, T 为温度 (K). η_{SEI} 为 SEI 生长反应的过电势 (V):

$$\eta_{\text{SEI}} = \varphi_s - \varphi_l - U_{\text{SEI}} - \frac{R_{\text{SEI}}j_{\text{tot}}}{a_s}, \quad (4)$$

其中, U_{SEI} 为副反应的平衡电位 (V), R_{SEI} 为 SEI 膜电阻 ($\Omega\cdot\text{m}^2$), a_s 为负极活性颗粒比表面积 (m^{-1}).

c_{EC}^s 与电解液中 EC 浓度的关系由其在 SEI 膜内扩散决定:

$$-D_{\text{EC}}\frac{c_{\text{EC}}^s - c_{\text{EC}}^0}{\delta_{\text{SEI}}} = -\frac{j_{\text{SEI}}}{F}, \quad (5)$$

其中, c_{EC}^0 为电解液中的 EC 浓度 (mol/m^3), δ_{SEI} 为活性颗粒表面 SEI 膜厚度 (m), D_{EC} 为 EC 在膜中的扩散系数 (m^2/s).

结合 (4) 式与 (5) 式, 可得考虑扩散限制的副反应动力学方程表达式, 用于描述在活性颗粒表面生成 SEI 膜的速率:

$$j_{\text{SEI}} = -\frac{c_{\text{EC}}^0F}{\frac{\delta_{\text{SEI}}}{D_{\text{EC}}} + \left[k_{0,\text{SEI}}\exp\left(-\frac{\alpha_{\text{SEI}}F}{R_gT}\eta_{\text{SEI}}\right)\right]^{-1}}. \quad (6)$$

已有研究探讨了应力对活性材料脱嵌锂反应的影响^[37,38], Zhang 等^[12]则通过实验与仿真结合的方法验证了 SEI 膜应变对于其电化学反应动力学的影响. 基于上述研究结果, 考虑应力耦合对 SEI 膜生长的影响, 对电化学反应过电势进行修正, 在过电势表达其中引入活性颗粒上静水应力项, 可得

$$\eta'_{\text{SEI}} = \varphi_s - \varphi_l - U_{\text{SEI}} - \frac{R_{\text{SEI}}j_{\text{tot}}}{a_s} + \frac{\sigma_h\Omega}{F}. \quad (7)$$

结合 (6) 式与 (7) 式, 可得修正后的副反应电流密度:

$$j'_{\text{SEI}} = -\frac{c_{\text{EC}}^0F}{\frac{\delta_{\text{SEI}}}{D_{\text{EC}}} + \left[k_{0,\text{SEI}}\exp\left(-\frac{\alpha_{\text{SEI}}F}{R_gT}\eta_{\text{SEI}} + \frac{\alpha_{\text{SEI}}\sigma_h\Omega}{R_gT}\right)\right]^{-1}}. \quad (8)$$

其中, δ_{SEI} 为 SEI 膜厚度 (m); σ_h 为静水应力 (MPa), 当 SEI 膜受拉伸时, 静水应力为正; Ω 为偏摩尔体积 (m^3/mol).

根据质量守恒定律, SEI 膜的生成速率可表示为

$$\frac{\partial c_{\text{SEI}}}{\partial t} = -\frac{\alpha_{\text{SEI}}j'_{\text{SEI}}}{2F}, \quad (9)$$

其中, c_{SEI} 表示单位电极体积内 SEI 膜的物质的量 (mol/m^3).

副反应发生在硅颗粒嵌锂反应过程中, 是电解液中溶剂在硅颗粒-电解液界面处发生的还原反应. SEI 膜是电解液分解的产物, 由无机物和有机物组成, (2) 式给出了这一复杂电化学过程的简化表达. 假设负极活性材料颗粒为球形, 且 SEI 膜均匀覆盖其表面, 根据质量守恒定律, SEI 膜的厚度 δ_{SEI} 的变化率可表示为

$$\frac{\partial \delta_{\text{SEI}}}{\partial t} = \frac{\partial c_{\text{SEI}}}{\partial t} \cdot \frac{M_{\text{SEI}}}{\alpha_{\text{SEI}} \rho_{\text{SEI}}} = -\frac{j'_{\text{SEI}} M_{\text{SEI}}}{2F \rho_{\text{SEI}}}, \quad (10)$$

其中, M_{SEI} 为 SEI 膜的摩尔质量 (kg/mol), ρ_{SEI} 为 SEI 膜的密度 (kg/m^3). 活性颗粒表面 SEI 膜电阻 R_{SEI} 的变化率可表示为

$$\frac{\partial R_{\text{SEI}}}{\partial t} = -\frac{1}{\sigma_{\text{SEI}}} \cdot \frac{j'_{\text{SEI}} M_{\text{SEI}}}{2F \rho_{\text{SEI}}}, \quad (11)$$

其中, σ_{SEI} 为 SEI 膜的锂离子电导率 (S/m). 硅负极颗粒表面 SEI 膜生长导致的锂离子电池容量衰退可表示为

$$Q_{\text{fade}} = \frac{S_{\text{a,n}} \delta_{\text{SEI}} \rho_{\text{SEI}}}{M_{\text{SEI}}} 2F, \quad (12)$$

其中, $S_{\text{a,n}}$ 为负极活性颗粒表面积 (m^2). 针对 SEI 膜的生成机理, 表 1 系统归纳了副反应相关的主要动力学参数, 供后续力化耦合模型计算使用.

 表 1 副反应相关参数^[6,32,39]

 Table 1. Parameters related to side reaction^[6,32,39].

材料参数	值
SEI膜平衡电位 U_{SEI}/V	0.4
SEI膜摩尔质量 $M_{\text{SEI}}/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.07
SEI膜密度 $\rho_{\text{SEI}}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2.1×10^3
SEI膜电导率 $\sigma_{\text{SEI}}/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	5×10^{-6}
SEI膜弹性模量 $E_{\text{SEI}}/\text{GPa}$	1
SEI膜泊松比 ν_{SEI}	0.26
SEI膜初始厚度 $l_{0,\text{SEI}}/\text{nm}$	10

2.2 SEI 膜生长的力化耦合关系

SEI 膜的生长是一个典型的复杂力化耦合过程, 本研究采用了考虑双向力化耦合的 SEI 膜生长模型在硅颗粒发生锂化反应时, 伴随着副反应的发生, 电池放电. 嵌锂引起的体积膨胀 (由表面总反应电流密度 j_{tot} 控制) 会引起颗粒上静水应力 σ_{h} 的变化; 静水应力通过考虑应力耦合的副反应电流密度 j_{SEI} 改变 SEI 膜的生长速率, 进而影响 j_{tot} , 调整颗粒上锂离子浓度梯度, 引发颗粒体积再次膨胀变化, 使得颗粒上静水应力 σ_{h} 持续变化. 该闭环过程不仅发生在颗粒尺度, 还与电极尺度上的多物理场变量相互作用. 硅颗粒的体积变化会引起电极固

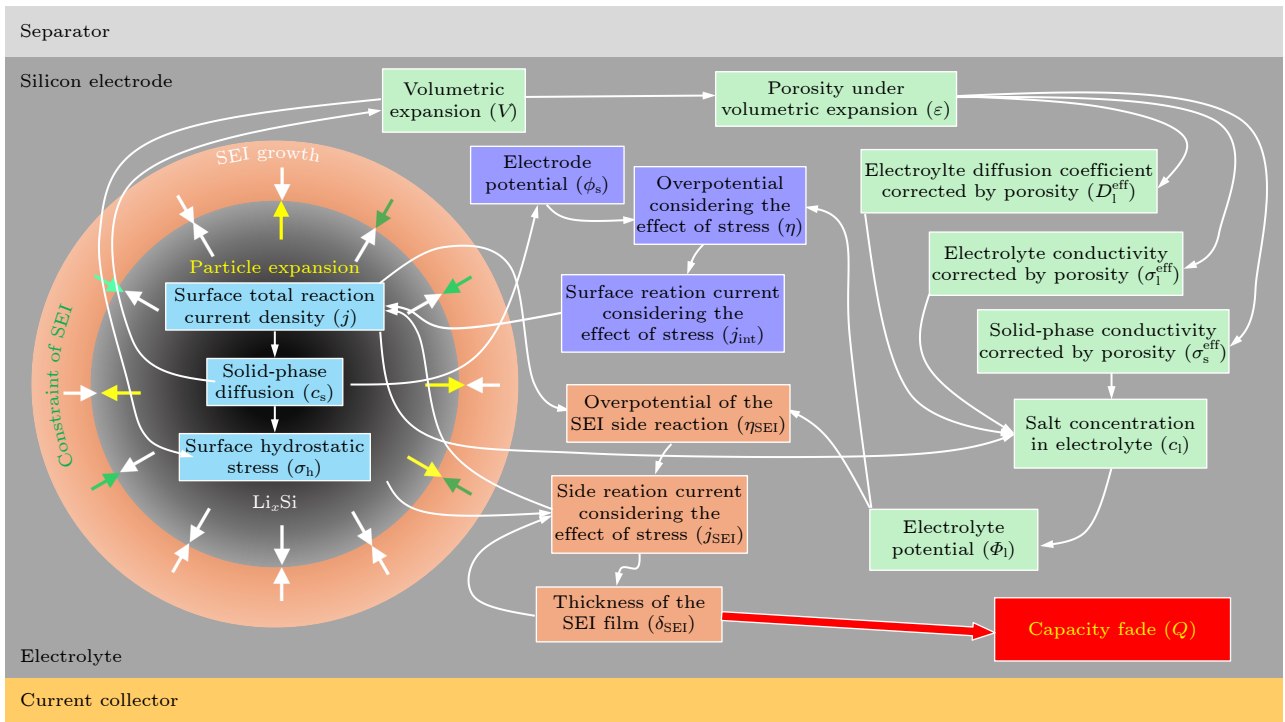


图 2 考虑力化耦合效应的锂离子电池硅负极 SEI 膜生长导致的容量衰退示意图

Fig. 2. Schematic diagram illustrating the capacity degradation of a silicon anode in a lithium-ion battery due to SEI film growth, considering the mechanochemical coupling effect.

液相孔隙率变化, 进而影响电解液中的锂离子扩散系数、电解液电导率和固相导电率, 导致盐浓度与电极电位场重新分布. 最终, 电极内部的复杂多物理场耦合状态影响颗粒表面的过电势与反应电流, 从而调控 SEI 膜的生长动力学. 该复杂多物理场模型示意图见图 2.

3 结果与讨论

本研究主要探讨了考虑力化双向耦合影响效应的负极 SEI 膜生长对锂离子电池容量衰退的影响. 通过对比有无应力项对副反应电流密度的影响, 分析了考虑应力耦合后的锂离子电池容量衰退机制. 此外, 还探讨了活性颗粒大小和放电深度对锂离子电池循环性能的影响.

本研究采用半电池模型, 聚焦研究硅负极表面 SEI 膜生长对电池循环性能的影响. 与全电池相反, 放电过程是硅负极活性颗粒的嵌锂过程, 硅负极表面发生副反应; 充电过程则为硅负极活性颗粒的脱锂过程. 研究中采用的电池充放电循环制度如下: 首先, 以 0.5 C 倍率进行恒流放电, 直至电压降至 0.1 V; 然后, 以 0.5 C 倍率进行恒流充电, 直至电压达到 0.7 V. 接着, 重复上述充放电过程, 直到完成指定的循环次数.

3.1 电池容量衰退的机理分析

本研究基于锂离子电池模型的循环仿真结果, 主要从力化耦合的角度分析由于硅负极活性颗粒表面的 SEI 膜生长导致容量衰退的内在机理. 对比考虑耦合的 (stress-coupled, SC) 模型与不考虑耦合的 (stress-uncoupled, SUC) 模型的电池循环性能, 结合静水应力、副反应电流密度和 SEI 膜厚度等内部变量的演化, 从力化耦合的角度解释了锂离子电池容量衰退的内在机理.

3.1.1 循环中电池的容量衰退分析

随着循环次数的增加, 电池容量逐步下降, SC 模型表现出更快的容量衰退速率. 如图 3 所示, 50 次循环后, SUC 模型和 SC 模型的容量衰退分别为 18.32% 和 19.81%, 两者存在明显差异. Zhang 等^[40] 对于锂离子半电池容量衰退实验研究表明 50 次循环后的容量保持率约为 59%. 仿真结果中锂离子电池容量损失较小, 原因在于实验过程中电

池容量衰退由 SEI 膜增厚、活性颗粒开裂、界面/集流体接触退化等多个机制共同作用, 而本研究简化为 SEI 膜增厚这一单一因素, 聚焦于 SEI 膜生长的力化双向耦合研究, 因此锂离子电池容量衰退量较小. 基于此, 本研究对应力耦合下 SEI 生长导致的容量损失进行机制层面的定性比较, 并在 3.1.2 节和 3.1.3 节结合关键物理变量静水应力、副反应电流密度和 SEI 膜厚度的演化过程展开锂离子电池容量衰退的内在机理讨论 (图 4—图 6).

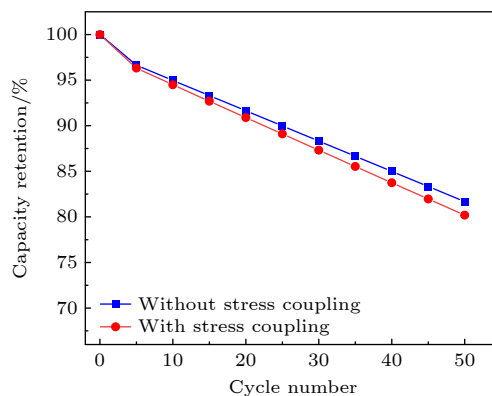


图 3 考虑应力耦合与否的锂离子电池容量保持率对比图
Fig. 3. Comparison of lithium-ion battery capacity retention with and without stress coupling.

3.1.2 SEI 膜生长内在机理分析

本研究在 (8) 式中引入静水应力项修正硅负极 SEI 膜生成副反应电流密度, 并在 2.2 节详细介绍了这一考虑双向力化耦合的 SEI 膜生长模型. 需要说明的是, SUC 模型仍然计算颗粒锂化膨胀导致的应力演化, 但该应力不会反馈到副反应动力学; 而 SC 模型中, 应力会直接影响界面副反应电流密度, 从而改变 SEI 膜生长过程.

图 4 对第 5 次循环放电过程中的静水应力、副反应电流密度以及 SEI 膜厚度演化进行了汇总展示. 其中, 图 4(a) 给出了静水应力与副反应电流密度的关系, 是应力影响副反应动力学的机理总起. 结果表明, 颗粒上静水应力与副反应电流密度之间呈非线性正相关: 随应力增大, 副反应电流密度的绝对值增大, 并在 80—100 MPa 后由缓增转为显著加速. 这种非线性关系的根源在于反应速率 (副反应电流密度) 对过电势的指数依赖. 静水应力通过影响电极表面局部过电势, 进而以指数关系影响反应速率, 表现为初期较慢、后期快速的增长趋势. 需要说明的是, 图中及 (8) 式中的副反应电流密度

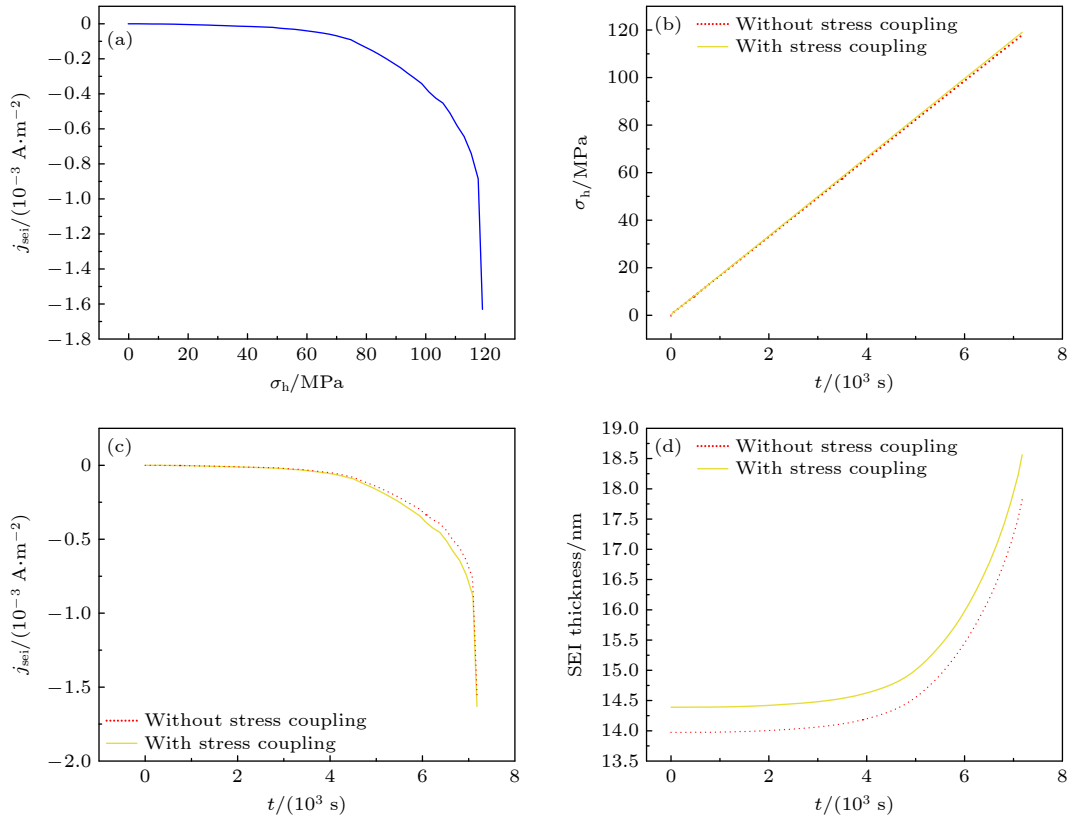


图4 第5次循环中静水应力、副反应电流密度和SEI膜厚度的变化 (a) 静水应力-副反应电流密度关系图; (b) 是否考虑应力耦合的静水应力对比图; (c) 是否考虑应力耦合的副反应电流密度对比图; (d) 是否考虑应力耦合的SEI膜厚度对比图

Fig. 4. Graph of hydrostatic stress, side reaction current density, and SEI film thickness variation during 5th cycle: (a) Graph of side reaction current density versus hydrostatic stress; (b) comparison of hydrostatic stress with and without stress coupling; (c) comparison of side reaction current densities with and without stress coupling; (d) comparison of SEI film thickness with and without stress coupling.

的负号仅表征反应方向, 不影响其大小比较. 静水应力通过提升颗粒表面应变能状态, 提高了嵌锂条件下锂的局部过电势, 使副反应电流密度增强, 副反应速率变大.

在此基础上, 图4(b)—(d)进一步对比了SC与SUC模型在单次循环内关键变量的差异, 以验证应力耦合对副反应及SEI生长的影响. 如图4(b)所示, 在0.5 C恒流放电过程中, SC与SUC两种模型的颗粒上静水应力均随锂化膨胀逐渐上升, 分别由上一循环结束时的 -0.17 MPa(SC)和 -0.15 MPa(SUC)增长至放电末期的 119.1 MPa(SC)和 117.9 MPa(SUC); 相应副反应电流密度峰值分别达到 $1.63 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (SC)和 $1.56 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (SUC), 如图4(c)所示. 尽管应力本身差异不大, 其对副反应动力学的调控会在SC模型中显著放大副反应强度. 如图4(c)所示, SC模型在整个放电过程中均呈现更大的副反应电流密度, 并在高应力区间表现出更显著的增强趋势. 这

是由于结合(7)式和(8)式, 静水应力能够通过调节化学势改变界面反应自由能与局部过电势, 从而改变副反应速率; 其本质是力学应力对界面反应动力学驱动力的调控. 因此, 在低应力区间, 该调控效应较弱, SC与SUC的副反应速率差异不显著; 而在高拉应力区间, 该调控效应明显增强, 从而使副反应电流密度快速增大. 副反应增强进一步导致SEI膜生长加快. 图4(d)显示, 与SUC模型相比, SC模型的SEI膜厚度增长更快且增厚更显著, 从而在宏观上对应更大的容量损失. 需要指出, SEI膜增厚主要产生两方面影响: 一方面, 副反应持续消耗电荷量, 累积后体现为容量损失((12)式); 另一方面, SEI膜厚度增大会导致膜电阻增大((11)式), 从而增强界面阻抗并对电压响应产生影响. 因此, 应力通过增强副反应电流密度促进SEI膜生长, 最终表现为容量损失加剧.

最后, 考虑到SEI膜的生长是一个典型的复杂力化耦合过程, SC模型中副反应电流密度的增强

不仅会直接加速 SEI 膜生长, 也会改变颗粒表面总反应电流密度, 进而影响颗粒内锂离子浓度梯度与体积膨胀, 从而对颗粒上静水应力产生一定反馈. 由于该反馈效应较弱, SC 与 SUC 模型的应力差异较小, 如图 4(b) 所示. 说明在本算例中主要的退化通路仍为“应力→副反应增强→SEI 增厚→容量损失加剧”, 而化学过程对力学响应的反馈属于次要作用.

上述分析基于单次循环内关键内部变量的演化规律, 揭示了考虑力化双向耦合影响的硅负极 SEI 膜生长导致容量衰退的内在机理. 为进一步说明 3.1.1 节的宏观容量损失差异的内在机理, 3.1.3 节将从多次循环尺度对比 SC 与 SUC 模型中副反应电流密度与 SEI 膜累积增厚的长期演化趋势.

3.1.3 循环中副反应电流密度和 SEI 膜增厚的演化

如图 5 所示, 在每个循环中电池以 0.5 C 恒流放电开始. 随着硅负极活性颗粒持续嵌锂并发生体积膨胀, 界面副反应逐渐被激活, 副反应电流密度的绝对值快速增大, 并在放电末期 (用时约 7200 s) 达到峰值. 随后进入 0.5 C 恒流充电阶段, 在充电过程中 (硅颗粒脱锂反应) 副反应不发生, 因此副反应电流密度为 0, 直至结束充电. 由此可见, 放电阶段副反应电流密度的演化直接决定了硅负极活性颗粒表面 SEI 膜的生长速率, 并进而影响容量衰退的累积程度.

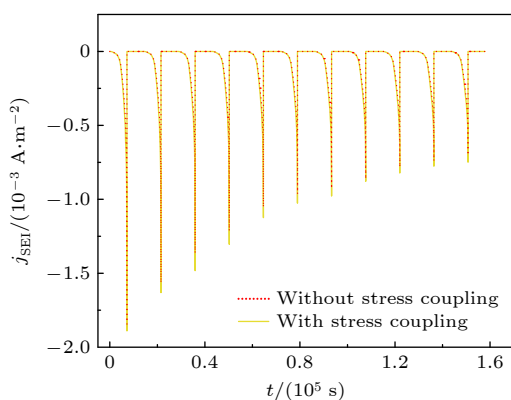


图 5 循环中考虑应力耦合与否的 SEI 膜生成副反应电流密度对比图

Fig. 5. Comparison of side reaction current densities with and without stress coupling during cycling.

进一步比较两种模型可发现, 应力耦合会显著增强放电阶段的副反应强度, 使 SC 模型在各循环

中表现出更大的副反应电流密度, 从而导致 SEI 膜厚度累积增长更快. 图 6 给出了循环过程中 SEI 膜厚度的累计演化趋势: 在 50 次循环后, SUC 模型与 SC 模型 SEI 膜增厚至 44.5 nm 和 47.0 nm. 较大的 SEI 膜增厚意味着更多的副反应电荷消耗与更显著的膜阻抗增长, 因此 SC 模型对应更快的容量衰退, 这与图 3 及 3.1.1 节中两者容量保持率差异的宏观结果一致.

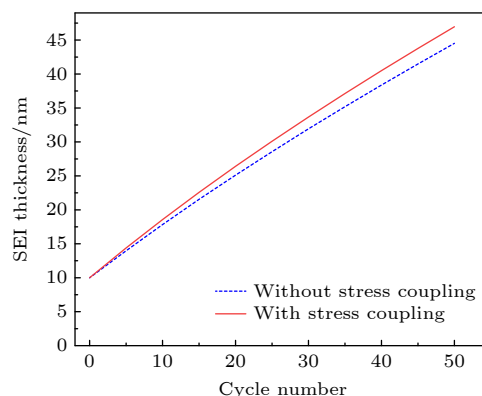


图 6 循环中考虑应力耦合与否的 SEI 膜增厚对比图
Fig. 6. Comparison of SEI thickening with and without stress coupling during cycling.

此外, 随着循环次数增加, 副反应电流密度峰值呈逐步下降, SEI 膜增厚速率趋于平缓, 如图 5 和图 6 所示. 这是由于 SEI 膜逐渐增厚后对电极反应具有更强的传输阻滞作用, 同时对活性颗粒的机械约束效应增强, 使颗粒上的静水应力使颗粒在后续循环中的演化中变小, 表现为副反应电流密度随循环逐渐变小, SEI 膜增厚变缓, 容量损失减慢. 总体而言, 多次循环尺度的对比分析表明: 应力耦合通过长期增强放电阶段副反应强度, 促进 SEI 膜更快增厚, 从而导致 SC 模型在相同循环数下表现出更显著的容量衰退.

3.1.4 小结

本节通过对比考虑应力 SC 与 SUC 模型的差异, 从力化双向耦合角度系统分析了硅负极活性颗粒表面 SEI 膜生长引起容量衰退的内在机理. 宏观结果表明, 随着循环次数增加, SC 模型在相同循环数下容量衰退更快 (图 3). 造成该差异的根本原因在于应力对界面副反应动力学的调控效应: 在 SC 模型中, 静水应力通过提升颗粒表面应变能状态, 提高了嵌锂条件下锂的局部过电势, 显著增强副反应电流密度, 从而加快 SEI 膜生长, 消耗更多

活性物质, 基于 (12) 式造成更多的电荷量损失, 加剧容量损失 (图 4).

进一步从多次循环尺度分析可知, 应力耦合效应能够在放电阶段长期增强副反应强度, 使 SC 模型在各循环中维持更大的副反应电流密度并推动 SEI 膜更快累积增厚 (图 5 和图 6), 从而解释了 3.1.1 节宏观容量差异的来源. 此外, 随着 SEI 膜逐渐增厚, 其对反应传输的阻滞作用及对颗粒的机械约束增强, 使后续循环中的应力水平与副反应强度逐步降低, SEI 增厚速率趋缓, 容量衰退呈现减慢趋势, 体现了退化过程的非线性演化特征.

总体而言, 本节揭示了硅负极容量衰退的主要退化通路可归纳为: “静水应力增强→副反应电流密度增大→SEI 膜更快增厚→电荷消耗累积增加→容量损失加剧”, 并说明在本算例中化学过程对力学响应的反馈为次要作用.

3.2 电池容量衰退影响因素的分析

本研究基于 SC 模型, 从电极设计和电池充放电制度角度探究了锂离子电池循环过程中容量衰退的情况, 分析了硅负极活性颗粒大小和电池放电深度对电池循环性能的影响.

3.2.1 硅负极活性颗粒大小的影响

为表征颗粒尺度效应, 本研究在考虑力化双向耦合的模型下, 对硅负极活性颗粒半径 $R = 100, 200$ 和 300 nm 的硅负极锂离子电池的循环性能进行分析. 如图 7 所示, 50 次循环后, $R = 100, 200$ 和 300 nm 的容量保持率分别为 80.18%, 89.81% 和 92.73%. 这一规律与 Wu 等^[41] 的实验研究结果高度一致, 验证了模型中考虑 SEI 膜增厚主导的化学失效机制. 本研究中的结果表明, 在不考虑颗粒开裂的情况下 (即仅考虑 SEI 膜增厚这一化学失效导致的电池容量衰退), 较大的颗粒能够减小活性物质的损耗, 从而提高电池的容量保持率.

但需要指出, Müller 等^[42]、Jin 等^[43] 的研究结论与本研究相反, 他们认为小粒径活性颗粒组成的电池循环性能更好, 容量保持率更高. 这是因为他们的研究聚焦于硅负极在循环过程中“体积膨胀-机械破裂”耦合引发的多失效机制 (包括 SEI 膜反复破裂/再生、活性物质电接触丧失等), 结论的适用场景是机械失效主导的体系. 在这类体系中, 小颗粒因抗体积膨胀能力更强、机械结构更稳定, 可

有效抑制颗粒破裂引发的连锁失效, 从而表现出更优的容量保持性能. 由此可见, 不同研究之间的“结论相反”并非矛盾, 而是对不同退化主导区间的合理刻画: 当化学失效主导时, 增大颗粒有利; 当机械失效主导时, 减小颗粒更优.

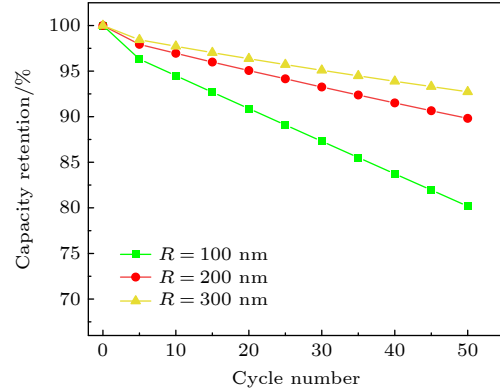


图 7 考虑应力耦合的不同负极颗粒粒径的电池容量保持率对比图

Fig. 7. Comparison of capacity retention for active particles of different sizes.

为进一步揭示其内在机理, 图 8 展示了第 5 次循环中不同粒径条件下的静水应力、副反应电流密度和 SEI 膜增厚的演化过程. 放电过程中, 随嵌锂推进, 颗粒上静水应力均快速升高, 且随 R 增大而略有降低 (分别增至 119.3, 116.4, 111.9 MPa), 如图 8(a) 所示. 相应地, 副反应电流密度峰值随 R 依次减小 (1.63×10^{-3} , 1.49×10^{-3} 和 1.41×10^{-3} A/m²), 如图 8(b) 所示. 这一现象与 3.1.2 节中关于静水应力和副反应电流密度关系的分析相一致. 需要指出, SEI 膜厚度并非由副反应电流密度峰值决定, 而是由其随时间的积分控制. 对 (10) 式两侧关于时间进行积分, 可得 SEI 膜厚度的表达式:

$$\delta_{\text{SEI}}(t) = \frac{M_{\text{SEI}}}{2F\rho_{\text{SEI}}} \int_0^t |j_{\text{SEI}}(\tau)| d\tau. \quad (13)$$

可知单循环增量取决于 $\int_0^t |j_{\text{SEI}}(\tau)| d\tau$. 受反应历程与平台持续时间的共同影响, 如图 8(c) 所示, 较大颗粒的副反应电流密度积分面积更大, 因此其 SEI 膜绝对厚度满足 $\delta_{\text{SEI}}(300 \text{ nm}) > \delta_{\text{SEI}}(200 \text{ nm}) > \delta_{\text{SEI}}(100 \text{ nm})$.

图 9 展示了随着循环次数的增加, 副反应电流密度峰值逐渐减小, 颗粒表面 SEI 膜增厚逐渐趋于平缓; 至第 50 次循环, 半径为 100 nm, 200 nm 和 300 nm 的硅颗粒表面增厚达到 37.0 nm, 41.1 nm

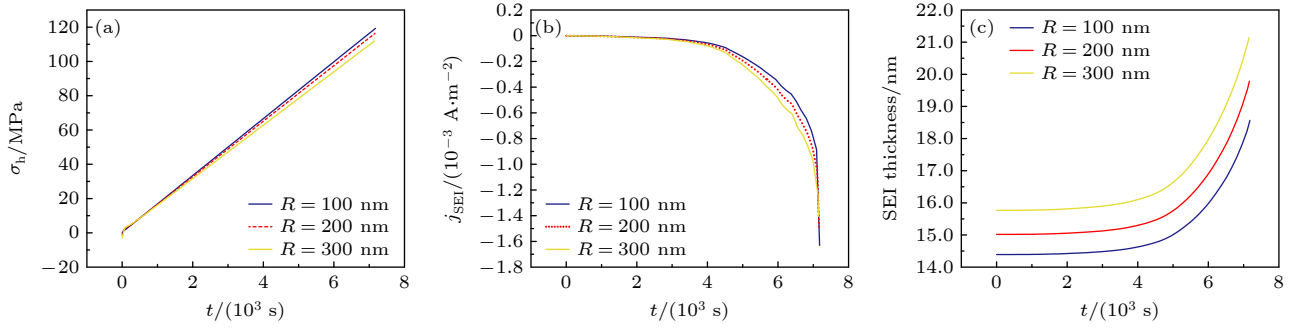


图 8 第 5 次循环中不同粒径的负极活性颗粒静水应力、副反应电流密度和 SEI 膜厚度的变化 (a) 不同粒径的活性颗粒上静水应力变化图; (b) 不同粒径的活性颗粒上副反应电流密度变化图; (c) 不同粒径的活性颗粒上 SEI 膜厚度变化图

Fig. 8. Graph of hydrostatic stress, side reaction current density, and SEI film thickness variation for active particles of different sizes during 5th cycle: (a) Graph of hydrostatic stress variation for active particles of different sizes; (b) graph of side reaction current density variation for active particles of different sizes; (c) graph of SEI film thickness variation for active particles of different sizes.

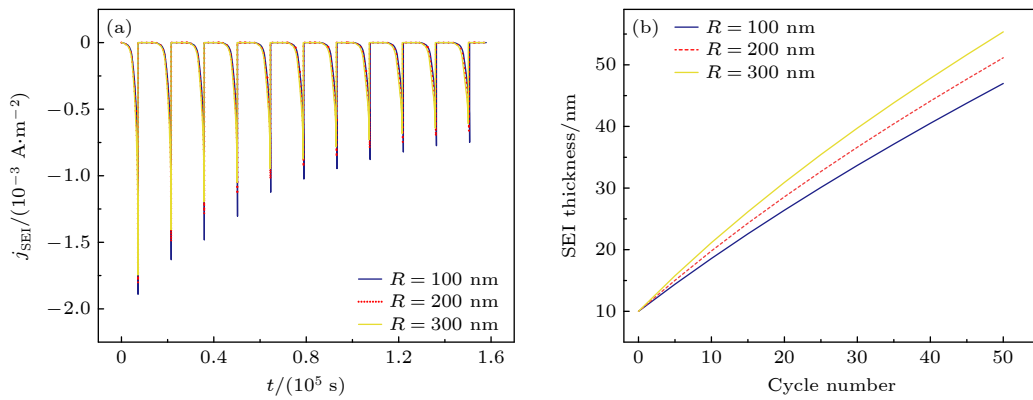


图 9 (a) 循环中不同粒径的活性颗粒上副反应电流密度对比; (b) 循环中不同粒径的活性颗粒上 SEI 膜厚度对比

Fig. 9. (a) Comparison of side reaction current density for active particles of different sizes during cycling; (b) comparison of SEI film thickness for active particles of different sizes during cycling.

和 45.3 nm. 电池容量保持率定义为

$$CR = 1 - Q_{\text{fade}}/Q_0, \quad (14)$$

其中, Q_0 为电池初始容量 (C), 计算表达式为

$$Q_0 = V_{\text{act}} \cdot c_s^{\text{max}} \cdot F \cdot q_0, \quad (15)$$

其中, V_{act} 为硅活性颗粒体积 (m^3); q_0 为计算真实电池容量的拟合参数 (无量纲). 结合 (12) 式, 可得电池容量损失与 SEI 膜厚度增量和活性颗粒半径的比值成正比:

$$\frac{Q_{\text{fade}}}{Q_0} \propto \frac{S_{\text{a,n}}}{V_{\text{act}}} \delta_{\text{SEI}} \sim \frac{1}{R} \delta_{\text{SEI}}. \quad (16)$$

因此, 影响电池容量衰退的关键因素是以半径归一化的 SEI 膜厚度 δ_{SEI}/R , 而非 SEI 膜的绝对厚度 δ_{SEI} . 相应地, 50 次循环后, 半径为 100, 200 和 300 nm 的硅颗粒, 其经活性颗粒半径归一化的 SEI 膜厚度增量分别为 0.47, 0.26 和 0.18, 对应的容量损失依次降低. 由此可得, 在不考虑开裂的情

况下, 增大负极活性颗粒粒径有助于提高电池容量保持率 (见图 7). 综上所述, 在不考虑开裂的情况下, 随着负极活性颗粒粒径的增大, 硅负极活性材料表面的副反应电流密度减小, SEI 膜厚度增量的归一化值降低, 从而使电池容量损失减小、容量保持率提高.

本节分析了不同颗粒尺寸对锂离子电池容量保持率的影响. 随着活性颗粒半径的增大, 容量保持率逐步提高, 这一规律与化学失效主导的体系下的模型预测一致. 颗粒粒径通过改变颗粒内部应力分布与界面副反应动力学, 进而影响 SEI 膜增厚速率及容量衰退程度. 随着颗粒半径增大, 在本研究所关注的“考虑力化双向耦合效应的 SEI 膜生长主导退化”机制下, 单位活性物质对应的比表面积降低, 使得副反应电流密度的时间积分所对应的累计 SEI 生成量 (及电荷消耗) 相对减小, 从而使决

定容量损失的归一化 SEI 膜厚度 δ_{SEI}/R 降低, 容量损失减缓. 此外, SEI 膜增厚趋势也表现出减缓的趋势, 同 3.1 节中的分析. 由此可见, 在不考虑颗粒开裂等机械失效的前提下, 适当增大颗粒粒径可在一定程度上抑制 SEI 膜生长引起的容量衰退.

3.2.2 电池放电深度的影响

本研究聚焦于硅负极 SEI 膜的影响, 采用半电池进行分析. 半电池的放电过程 (嵌锂过程) 对应于全电池的充电过程, 反之亦然. 为便于表述, 以下将半电池的充电截止电位简称为“截止电压”, 其对应于全电池的放电截止电位, 可用于表征全电池的放电深度. 由于硅负极的开路电位与锂化程度呈单调关系, 截止电压越高, 意味着在上一充电末期, 半电池硅负极的去锂化程度越高; 这等效于全电池处于更深的放电状态. 相反, 截止电压越低则对应较浅的放电状态. 在倍率与材料参数相同 (0.5 C, 其余条件不变) 的前提下, 本研究仅改变截止电压考察循环性能.

本研究采用 SC 模型, 分析了截止电压为 0.2, 0.4 和 0.7 V 的电池容量随循环次数的变化. 如图 10 所示, 50 次循环后, 截止电压为 0.2, 0.4 和 0.7 V 的电池容量保持率分别为 89.67%, 80.30% 和 80.19%. 结果表明, 在一定范围内, 降低截止电压 (减轻放电深度) 有助于提升容量保持率. 该趋势与已有硅负极体系的实验研究一致: Zhang 等 [44]、Haufe 等 [45] 以及 Bhat 等 [46] 均表明, 通过缩小电压窗口/降低放电深度可显著提升容量保持率并延长循环寿命; 同时, Beattie 等 [47] 指出截止电压选择会显著影响副反应与容量衰退速率.

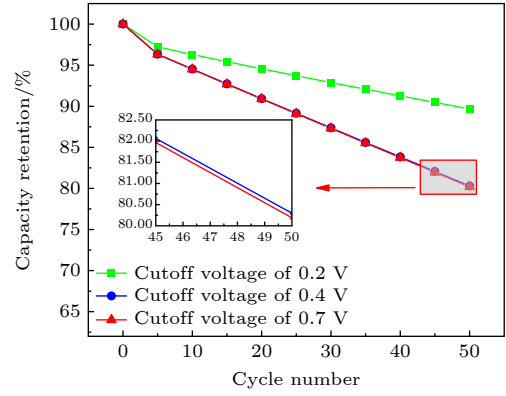


图 10 不同放电深度 (截止电压) 下的电池容量保持率对比图

Fig. 10. Comparison of capacity retention at different depths of discharge (cutoff voltages).

为进一步揭示其内在机理, 图 11 展示了第 5 次循环中不同截止电压下, 硅负极活性颗粒上静水应力、副反应电流密度变化和 SEI 膜厚度的演化对比. 由于上一充电阶段的截止电压不同, 本次放电的起始状态亦不同, 从而导致放电持续时间存在差异: 截止电压 0.2, 0.4, 0.7 V 的电池放电分别在约 500, 540, 7200 s 结束, 且整个放电过程中均伴随副反应发生. 对应地, 颗粒上静水应力在放电过程中逐渐上升, 其变化范围分别为 105.62—119.13 MPa, 29.1—119.08 MPa, -0.16 —119.08 MPa; 副反应电流密度亦随之增大, 其区间分别为 $(4.61 \times 10^{-4} - 1.89 \times 10^{-3})$, $(8.71 \times 10^{-6} - 1.63 \times 10^{-3})$, $(2.34 \times 10^{-8} - 1.63 \times 10^{-3})$ A/m². 需要指出, 虽然各条件下的峰值接近, 但由于放电持续时间差异, 副反应电流密度的时间积分随截止电压升高而显著增大. 根据 (13) 式, SEI 膜厚度由副反应电流密度对时间的积分决定. 因此, 当截止电压升高、放电阶段延长时,

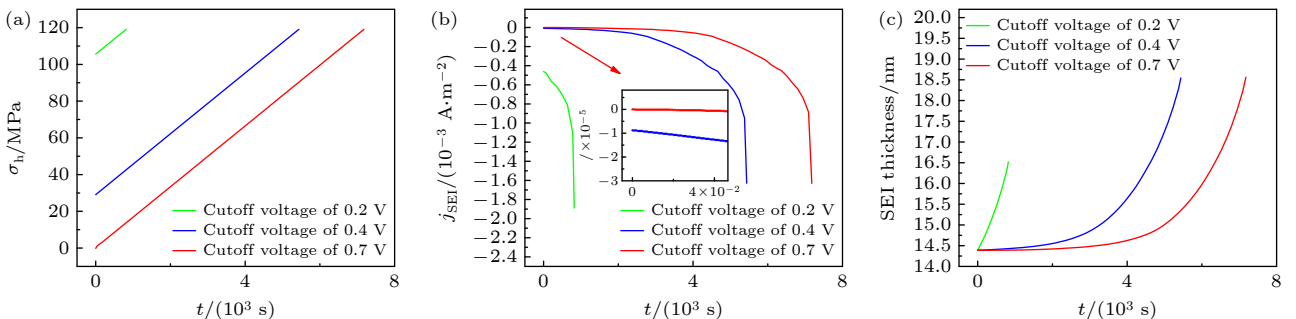


图 11 (a) 第 5 次循环中不同放电深度 (截止电压) 下的颗粒上静水应力变化图; (b) 第 5 次循环中不同放电深度 (截止电压) 下的副反应电流密度变化图; (c) 第 5 次循环中不同放电深度 (截止电压) 下的 SEI 膜厚度变化图

Fig. 11. (a) Graph of hydrostatic stress variation at different depths of discharge (cutoff voltages) during 5th cycle; (b) graph of side reaction current density variation at different depths of discharge (cutoff voltages) during 5th cycle; (c) graph of SEI film thickness variation at different depths of discharge (cutoff voltages) during 5th cycle.

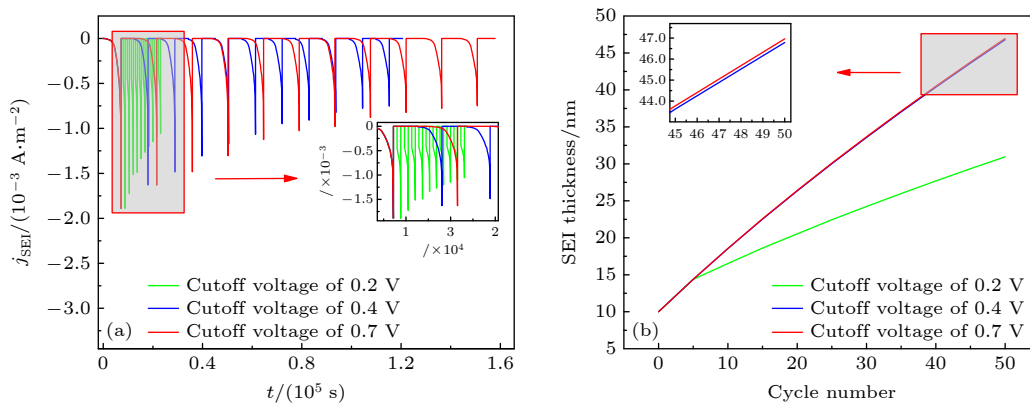


图 12 (a) 循环中不同放电深度(截止电压)下的副反应电流密度对比; (b) 循环中不同放电深度(截止电压)下的 SEI 膜厚度对比
 Fig. 12. (a) Comparison of side reaction current density at different depths of discharge (cutoff voltages) during cycling; (b) comparison of SEI film thickness at different depths of discharge (cutoff voltages) during cycling.

$\int_0^t |j_{\text{SEI}}(\tau)| d\tau$ 增大, 从而导致单循环与跨循环的 δ_{SEI} 均增大. 图 12(a) 展示了副反应电流密度跨循环随时间的变化, 截至电压越小, 50 次循环的总用时缩短, 副反应电流密度对时间的积分越小. 图 12(b) 为 SEI 膜跨循环的演化. 50 次循环后, 截止电压为 0.2, 0.4 和 0.7 V 的电池, 其 SEI 膜厚度分别为 20.96, 36.79 和 36.96 nm, 对应的容量损失分别为 10.33%, 19.70% 与 19.80%. 可见, 较低的截止电压可通过缩短放电持续时间、减小副反应电流密度积分, 有效抑制 SEI 膜增厚并减缓容量衰退, 这一趋势与图 10 中的容量保持率结果一致.

本节分析了不同放电深度对锂离子电池容量保持率的影响, 放电深度用截止电压来表征. 减轻放电深度有助于减缓锂离子电池容量衰退. 放电深度主要通过改变反应历程与副反应发生的时间, 影响副反应电流密度的时间积分, 从而决定 SEI 膜的累计增厚程度与容量损失速率. 更深的放电状态通常对应更长的反应持续时间和更强的副反应驱动力, 使得副反应电荷消耗累积增加, 导致 SEI 膜生长加快并加剧容量衰退. 控制放电深度(降低全电池截止电压)能够缩短副反应发生时间, 抑制 SEI 膜累积增长, 从而减缓容量衰退并提升循环稳定性.

4 结 论

在锂离子电池充放电过程中, 负极活性材料颗粒表面副反应导致 SEI 膜持续生长造成活性物质损失, 是锂离子电池的容量衰退的主要原因之一. 由于锂离子电池充放电过程中会伴随着硅颗粒的

巨大体积变化, 电化学过程会引起电极活性颗粒内部的应力响应, 本研究创新性地考虑静水应力对于电化学过程副反应电流密度的影响, 影响副反应产物 SEI 膜生长, 从力化双向耦合效应的角度解释了锂离子电池的容量衰退. 此外, 还分析了硅负极活性颗粒大小和电池放电深度对电池循环性能的影响. 结果表明, 在不考虑开裂的情况下, 增大硅负极颗粒半径可以减小归一化 SEI 膜厚度, 从而减少活性物质损失, 有利于保持锂离子电池容量. 在倍率不变的条件下, 降低全电池放电截止电压(浅放电状态), 可以抑制 SEI 膜增厚, 提升锂离子电池的循环性能.

本研究通过力化双向耦合模型揭示了 SEI 膜生长与容量衰退的内在联系, 为下一代高能量密度锂离子电池预测寿命与抑制失效提供了理论支撑. 然而, 当前模型未涵盖负极活性颗粒开裂、电极接触失效等引起锂离子电池容量衰退的失效机制, 仅进行了定性仿真分析, 难以全面反映实际电池容量衰退的复杂性. 未来的研究可以着重于多物理场耦合模型, 结合断裂力建立裂纹演化-SEI 再生长-应力反馈的全耦合模型, 量化其对副反应的增强效应.

参考文献

- [1] Meda U S, Lal L, Sushantha M, Garg P 2022 *J. Energy Storage* **47** 103564
- [2] Suo Y H, Tang C B, Jia Q N, Zhao W R 2024 *J. Energy Storage* **80** 110340
- [3] Zhang H R, Zeng X Q, Li J X, Ren Y M, Wu W X 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 038201 (in Chinese) [张祎柔, 曾晓淇, 李家星, 任怡茂, 吴伟雄 2025 物理学报 **74** 038201]

- [4] Zhou H Y, Yang Y, Zhang Z Y, Wang W J, Yang L J, Du X Z 2024 *J. Energy Storage* **99** 113484
- [5] Tan B W, Geng S L, Zhang K, Zheng B L 2025 *J. Inorg. Mater.* **40** 772 (in Chinese) [谭博文, 耿双龙, 张锴, 郑百林 2025 *无机材料学报* **40** 772]
- [6] Yang X G, Leng Y, Zhang G, Ge S, Wang C Y 2017 *J. Power Sources* **360** 28
- [7] Adenusi H, Chass G A, Passerini S, Tian K V, Chen G 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203307
- [8] Ramadass P, Haran B, White R E, Popov B N 2003 *J. Power Sources* **123** 230
- [9] Ramadass P, Haran B, Gomadam P M, White R E, Popov B N 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A196
- [10] Thaman H L, Li M, Rose J A, Narasimhan S, Xu X, Yeh C N, Jin N, Akbashev A, Davidoff I, Bazant M Z, Chueh W C 2025 *ACS Nano* **19** 11949
- [11] von Kolzenberg L, Latz A, Horstmann B 2020 *ChemSusChem* **13** 3901
- [12] Zhang W, Cai T H, Sheldon B W 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803066
- [13] Deshpande R D, Bernardi D M 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** A461
- [14] Shen X, Zhang R, Chen X, Cheng X B, Li X Y, Zhang Q 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903645
- [15] Deshpande R, Verbrugge M, Cheng Y T, Wang J, Liu P 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A1730
- [16] Karger A, O'Kane S E J, Rogge M, Kirst C, Singer J P, Marinescu M, Offer G J, Jossen A 2024 *J. Electrochem. Soc.* **171** 090512
- [17] Ding J J, Li X Y, Gong L L, Tan P 2024 *Adv. Powder Mater.* **3** 100200
- [18] Ali Y, Iqbal N, Lee S 2021 *Int. J. Energy Res.* **45** 5293
- [19] Ali Y, Iqbal N, Shah I, Lee S 2023 *Mathematics* **11** 543
- [20] Kumar M, Sengupta A, Gupta K, Chakraborty J, Das P K 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 16418
- [21] Manna K, Bhowmick A, Chakraborty J 2025 *Eur. J. Mech. A/Solids* **115** 105803
- [22] Liu P D, Wang Z, Liu Y F, Wen G W 2024 *J. Inorg. Mater.* **39** 992 (in Chinese) [刘鹏东, 王震, 刘永锋, 温广武 2024 *无机材料学报* **39** 992]
- [23] Tripathi R, Yesilbas G, Lamprecht X, Gandharapu P, Bandarenka A S, Dusane R O, Mukhopadhyay A 2023 *J. Electrochem. Soc.* **170** 090544
- [24] Liu X W, Song H, Guo M Q, Wang G W, Chi Q Z 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 178201 (in Chinese) [刘晓炜, 宋晖, 郭美卿, 王根伟, 池庆卓 2021 *物理学报* **70** 178201]
- [25] Ji L W, Zheng H H, Ismach A, Tan Z K, Xun S D, Lin E, Battaglia V S, Srinivasan V, Zhang Y G 2012 *Nano Energy* **1** 164
- [26] Tian Y, An Y, Zhang B 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2300123
- [27] Zhang W J 2011 *J. Power Sources* **196** 13
- [28] Guo K, Kumar R, Xiao X C, Sheldon B W, Gao H J 2020 *Nano Energy* **68** 104257
- [29] Kim J, Chae O B, Lucht B L 2021 *J. Electrochem. Soc.* **168** 030521
- [30] Wen Z S, Wang K, Xie J Y 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 437 (in Chinese) [文钟晟, 王可, 解晶莹 2007 *无机材料学报* **22** 437]
- [31] Geng S L, Zhou J W, Tan B W, Zheng B L, Zhang K 2024 *Cell Rep. Phys. Sci.* **5** 102305
- [32] Safari M, Morcrette M, Teyssot A, Delacourt C 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A145
- [33] Brosa Planella F, Ai W, Boyce A M, Ghosh A, Korotkin I, Sahu S, Sulzer V, Timms R, Tranter T G, Zyskin M, Cooper S J, Edge J S, Foster J M, Marinescu M, Wu B, Richardson G 2022 *Prog. Energy* **4** 042003
- [34] von Kolzenberg L, Latz A, Horstmann B 2022 *Batteries & Supercaps* **5** e202100216
- [35] Zuo X X, Zhu J, Müller-Buschbaum P, Cheng Y J 2017 *Nano Energy* **31** 113
- [36] Single F, Horstmann B, Latz A 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 17810
- [37] Köbbing L, Latz A, Horstmann B 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2308818
- [38] Lu B, Song Y C, Zhang Q L, Pan J, Cheng Y T, Zhang J Q 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 4721
- [39] Kindermann F M, Keil J, Frank A, Jossen A 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** E287
- [40] Zhang K, He Y N, Zhou J, Wang X Y, Li Y, Yang F Q 2024 *RSC Adv.* **14** 29979
- [41] Wu S J, Yu B, Wu Z H, Fang S, Shi B, Yang J Y 2018 *RSC Adv.* **8** 8544
- [42] Müller J, Michalowski P, Kwade A 2023 *Batteries* **9** 377
- [43] Jin M Y, Guo K, Xiao X, Verbrugge M W, Gao H, Sheldon B W 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2010640
- [44] Zhang K, Zhang Y W, Zhou J W, Li Y, Zheng B L, Yang F Q, Kai Y 2020 *Journal of Energy Storage* **32** 101765
- [45] Haufe S, Ranninger J, Bernhard R, Buchberger I, Hanelt E 2023 *Batteries* **9** 58
- [46] Bhat A L, Chang J K, Su Y S 2024 *Electrochim. Acta* **481** 143948
- [47] Beattie S D, Loveridge M J, Lain M J, Ferrari S, Polzin B J, Bhagat R, Dashwood R 2016 *J. Power Sources* **302** 426

Effect of stress on the growth of solid electrolyte interphase films of silicon anodes and capacity fade^{*}

SHI Chaoyi GENG Shuanglong ZHANG Kai[†] ZHOU Junwu
WANG Xinyang LI Yong ZHENG Bailin

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

(Received 20 October 2025; revised manuscript received 31 December 2025)

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) are widely used in energy storage owing to their high energy density and long cycle life, but battery aging, especially capacity fade associated with the formation and growth of the solid electrolyte interphase (SEI) film on the anode, limits service life and cycling performance. Although many efforts have been made to the modeling of SEI chemistry and transport, the mechano-chemical coupling between stress evolution and SEI film growth-induced capacity loss in silicon-based anodes remains unclear. Building on the classical Doyle-Fuller-Newman cell model, we describe diffusion-limited SEI film growth and introduce a local hydrostatic stress term into the overpotential of the SEI-forming side reaction, thereby obtaining a stress-coupled kinetic equation for the side-reaction current density. This framework captures how lithiation-induced particle expansion generates hydrostatic stress, how this stress modifies electrolyte-reduction kinetics, and how the resulting SEI film thickening feeds back to influence further stress evolution. Simulations show that hydrostatic stress exponentially amplifies the side-reaction current density, accelerates SEI film accumulation, and thereby intensifies capacity fade, while neglecting stress coupling underestimates the SEI film growth rate and degradation severity. Parametric studies reveal that, within a non-cracking regime, increasing the silicon particle radius reduces the normalized SEI film thickness and improves capacity retention, whereas decreasing the depth of discharge shortens the time window for side reactions, suppresses SEI film growth, and mitigates degradation. By establishing this mechano-chemical framework, the study clarifies the link between SEI film growth and capacity loss and provides theoretical support for lifetime prediction and failure mitigation in next-generation high-energy-density LIBs.

Keywords: lithium-ion battery, mechano-chemical coupling, capacity degradation, silicon anode

DOI: [10.7498/aps.75.20251423](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251423)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251423](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251423)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12372173).

[†] Corresponding author. E-mail: kaizhang@tongji.edu.cn

应力对硅负极固体电解质界面膜生长和容量衰退的影响

史超逸 耿双龙 张锴 周俊武 王欣杨 李泳 郑百林

Effect of stress on the growth of solid electrolyte interphase films of silicon anodes and capacity fade

SHI Chaoyi GENG Shuanglong ZHANG Kai ZHOU Junwu WANG Xinyang LI Yong ZHENG Bailin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 070801 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251423

CSTR: 32037.14.aps.75.20251423

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251423>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

VS₂作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究

First-principles study of VS₂ as anode material for Li-ion batteries

物理学报. 2024, 73(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231681>

基于电化学老化衰退模型的锂离子动力电池外特性

External characteristics of lithium-ion power battery based on electrochemical aging decay model

物理学报. 2022, 71(3): 038803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211401>

Be掺杂石墨双炔作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究

First principles study of Be-doped graphdiyne as anode material for lithium-ion batteries

物理学报. 2024, 73(21): 217301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240996>

力学约束对锂离子电池双层电极中锂扩散和应力的影响

Influence of mechanical constraints on Li diffusion and stress in bilayer electrode of lithium-ion batteries

物理学报. 2025, 74(2): 020201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241275>

一种求解锂离子电池单粒子模型液相扩散方程的新方法

A new method to solve electrolyte diffusion equations for single particle model of lithium-ion batteries

物理学报. 2022, 71(4): 048201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211619>

融合Kolmogorov–Arnold表示理论的锂离子电池健康状态预测网络

A lithium-ion battery state-of-health prediction network integrating Kolmogorov–Arnold representation theory

物理学报. 2026, 75(3): 048201 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251359>