

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2022.03.009

锂电池电极纳米颗粒和粘结剂 在充电放电循环中的应力计算

张富亮¹, 阳如坤², 张强¹, 刘金铭¹, 何红¹, 于洪杰¹

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 深圳吉阳智能科技有限公司, 广东 深圳 518101)

摘要: 粘结剂作为锂电池电极制造的重要材料, 它的用量虽少, 却是极板力学性能的主要承担者。现有的复合电极力学行为模型多将粘结剂层假设为线弹性材料, 这很难描述粘结剂层的复杂力学行为, 因此为了深入理解极板纳米级颗粒与粘合剂在充放电过程的力学行为, 根据已有的实验数据拟合得到拟合精度较高的粘弹性本构模型, 采用与锂离子扩散方程形式相似的传热方程求解工具模拟活性硅颗粒在充电放电过程的应力变化, 研究结果表明硅颗粒锂化时主要的塑性变形发生在第一个充电放电循环过程中, 粘结层的最大应力变化类似纳米颗粒间的应力变化, 随着粘结剂厚度的增加, 粘结层界面的最大应力会逐渐降低; 还有, 相近应变下粘弹性本构模型对于粘结剂 PVDF 流变行为描述好于线弹性和 NeoHookean 超弹性模型。

关键词: 粘结剂; 纳米颗粒; 粘弹性本构模型; 充电放电循环; 应力

中图分类号: TK01

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2022)03-073-10

Stress calculation of electrode nanoparticles and adhesives for lithium-ion batteries during charge discharge cycles

ZHANG Fuliang¹, YANG Rukun², ZHANG Qiang¹, LIU Jinming¹, HE Hong¹, YU Hongjie¹

(1. College of Mechanical & Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China; 2. Shenzhen Geesun Intelligent Technology Co. Ltd., Shenzhen, Guangdong 518101, P. R. China)

Abstract: As an important material for lithium battery electrode manufacturing, adhesive is the main undertaker of the mechanical properties of electrode plate although its dosage is small. Most of the existing rheological models of composite electrode assume the binder layer as linear elastic material, which is difficult to describe its complex mechanical behavior. Therefore, in order to deeply understand the mechanical behavior of the electrode plate's nanoparticles and adhesive during the charge and discharge process, a viscoelastic constitutive model was fitted based on the existing experimental data in literature. The results show that the main plastic deformation occurs during the first charge discharge cycle, and the maximum stress evolution of the bonding layer is similar to that of the nano particles. With the increase of the thickness of adhesive layer, the maximum stress at the interface of adhesive layer would

收稿日期: 2021-10-02

基金项目: 教育部产学合作协同育人新工科建设项目(201901218001)。

Supported by Ministry of Education Industry University Cooperation Collaborative Education New Engineering Construction Project (201901218001).

作者简介: 张富亮(1997—), 男, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池粘结剂力学性能方向研究。

通讯作者: 何红, 女, 副教授, 主要从事锂电池方向研究, (E-mail) hehong@mail.buct.edu.cn。

decrease gradually. In addition, viscoelastic constitutive model under similar strain described the rheological behavior of the binder PVDF better than the linear elastic model.

Keywords: adhesive; nanoparticles; viscoelastic constitutive model; charge discharge cycle; stress

锂离子电池作为可充电电池在动力电池领域发展迅速,使大容量、更高循环次数电池的需求和发展愈发突出。锂离子电池核心组成部分有正负极活性材料和电解液,电池充电工作过程是锂离子从正极材料脱出嵌入负极材料的过程,而放电过程与之相反,期间锂离子不破坏电极活性材料的晶格结构,仅引起晶格间距的变化,导致活性材料宏观体积的变化,从而在电池内部产生应力。

粘结剂是电池正负极板制造过程的重要材料,与其他材料按一定比例将颗粒状电极活性材料粘结起来形成电极复合膜,使电极活性材料、导电剂和电极集流体之间具有良好的电子导电网络。有研究显示粘结剂对锂离子电池的循环性能有重要的影响^[1],有许多研究聚焦改进现有的粘结剂或者开发新的粘结剂配方,Munaoka 等^[2]研制自愈合聚合物作为粘结剂用于改善锂离子电池硅负极循环性能;Rajeev 等^[3]开发了壳聚糖接枝聚苯胺共聚物(CS-g-PANIs)作为硅阳极聚合物粘合剂材料;Yang 等^[4]为了保持高电子传导性、机械粘附性、延展性和电解质吸收开发了一种具有多功能的粘结剂聚合物。但这些研究很少关注粘接剂的基本应力应变行为。粘结剂在锂离子电池中的用量虽然较少,但它却是整个电极力学性能的主要承担者,对电极的生产制造和电池的电化学性能有重要影响^[5-6]。粘结剂的机械失效是造成锂离子电池电极容量衰减的主要原因之一。在充电/放电过程中,活性颗粒的体积变化会在粘结剂粘结面处引起显著的应力应变^[7],达到某一阈值时,粘结剂将经历永久变形,导致一些活性粒子产生电隔离,阻止它们积极参与电化学反应,从而导致不可逆的电池容量损失。当前的多种粘结剂中,聚偏氟乙烯(PVDF) 有较好的抗氧化还原能力,热稳定性和易分散等优点,是目前锂离子电池中最常用的粘结剂。

电极材料,相比传统的石墨基电极(比容量为 372 mAh/g),硅拥有更高的理论比容量 3 579 mAh/g,是理想的优质高密度储能负极材料。然而,在锂嵌入/脱出反应中,硅的大体积膨胀(约 300%)收缩特性不仅会导致复合电极活性颗粒内产生应力,甚至可能导致活性颗粒断裂,粘结剂从界面剥离,最终导致电池失效,一直是制约其广泛使用的主要障碍。

目前开展的粘结剂方面的研究主要是实验测试粘接强度,如撕裂和刻划测试^[7-9],这种宏观尺度的测试方法可以半定量地评价粘结强度^[10-12],但是对于微米及纳米尺度的活性颗粒间的粘结强度很难计算。研究发现纳米硅颗粒直径小于 150 nm 时在电化学循环过程中能适应硅的大体积膨胀不易发生颗粒断裂^[13],Hertzberg 等人报道了锂离子嵌入/脱出第一个周期中硅管在纳米空间内形状的不可逆变化^[14],Takahashi 等^[15]将粘结剂层假设为线弹性材料,研究了石墨/聚偏氟乙烯复合电极的机械失效,Higa^[16]研究了嵌锂硅颗粒与粘结材料之间的力学相互作用, Lee 等^[17]结合电化学-力学模型和内聚区模型研究嵌锂过程中的界面脱粘,Takahashi 等^[18]研究了石墨/聚偏二氟乙烯(PVDF)复合电极的机械失效模式;Lee 等^[19]研究了粘结剂特征对电极机械响应的影响。以上研究都将粘结剂层假设为为线弹性材料,这样假设会使计算结果出现一定偏差,甚至会造成计算结果与实际不相符。Mattos^[20]的实验表明电池中最常用的粘结剂 PVDF 不是简单地线弹性行为,而具有强烈的非线性特点,Nadimpalli^[21]的实验测量表明 PVDF 符合弹粘塑性模型,其模拟研究表明将粘结剂处理为线弹性模型会导致复合电极模型的计算不准确。也有研究者用 Neo-Hooke 超弹性模型描述粘接剂的力学行为^[22-23]。Vinogradov 等^[24]经过测试发现 PVDF 粘结剂符合粘弹性行为,但是将充放电过程发生大形变的粘结剂加入复合电极中计算循环性能的研究较少。因此选择硅颗粒与 PVDF 粘结剂作为研究对象,通过有限元方法,研究锂离子电池在充电/放电过程中活性材料硅和粘结剂 PVDF 的应力应变演化,以便找到适合描述粘结剂形变的本构模型,探索粘结剂含量对于粘结剂/硅界面应力的影响,进一步理解锂离子电池工作失效机理,提高其使用寿命、指导粘结剂选择和有助新型粘结剂材料的开发。

1 粘结剂材料的本构方程描述

对于粘结剂材料,目前多数学者均假设为线弹性材料^[12, 25],满足广义胡克定律率。

$$\sigma_{ii} = \lambda(\epsilon_{ii}) + 2G\epsilon_{ii}, \quad (1)$$

式中: σ_{ij} 为应力分量; ϵ_{ij} 为应变分量($i=1,2,3$); λ 为常量; G 为剪切模量。

PVDF 膜的单轴拉伸等实验研究表明粘结剂材料本身较为复杂^[26-27]。常温下 PVDF 为半结晶聚合物,杨氏模量大约在 1.5 GPa~2.5 GPa 之间,PVDF 聚合物在吸收电解质有机溶液并熔融以后,杨氏模量降低而形成橡胶状固体。因而粘结剂的本构行为假设为超弹性或粘弹性较符合实际,Neo-Hookean 超弹性模型应变能密度函数 W 如公式(2),粘弹性本构方程,则以材料的无量纲松弛模量表示的 prony 级数为公式(3)为

$$W = C_1(I_1 - 3) + D_1(J - 1)^2, \quad (2)$$

式中: I_1 是左 Cauchy-Green 变形张量的第一不变量; J 是变形梯度的雅可比行列式。

$$g_R(t) = 1 - \sum_{i=1}^N g_i^{-P} (1 - e^{-\frac{t}{\tau G_i}}), \quad (3)$$

式中: $g_R(t)$ 是松弛模量; $N, g_i^{-P}, \tau G_i$ 是材料参数。也有对 PVDF 蠕变特性测试^[28]发现 PVDF 粘结剂行为为粘弹性行为,可用粘弹性本构模型来描述。

虽然线弹性假设计算方便,但对于较复杂的粘结剂,特别是大体积膨胀收缩负极硅,其间的粘结剂被压缩变形量较大,可能超过 80%,再采用适用于小变形的线弹性假设显得过于简单,不足以反应粘结剂的流变学行为,容易造成误差大,从而导致结果不准确性,因此研究选择粘弹和超弹性本构方程,同时与线弹性对比,根据 PVDF 的力学实验^[26],其应力应变曲线拟合,得到以下 PVDF 的线弹性本构模型参数杨氏模量和泊松比、Neo-Hookean 超弹性本构模型参数和粘弹性数模型参数,如表 1 所示。从表中可以看出,用 prony 级数表示的粘弹性模型在 3 个模型中与实验曲线的吻合最好,相对误差最小,采用该模型更符合实际。

表 1 PVDF 粘结剂的模型和参数

Table 1 Model and parameters of PVDF binder

模型名称	模型参数	模型参数	可决系数 R_2	相对误差
线弹性	E	ν	0.611 4	13.982
	1 027.72	0.5		
Neo-Hooke	$C10$	$D1$	0.738 77	10.885 5
	168.78	0		
粘弹性 (Prony 级数)	G_i	τ_i	0.991 714	0.588
	1.15×10^{-4}	13.42		
	1.93×10^{-2}	116.31		
	3.019×10^{-5}	21.05		
	0.12	20 384.83		

2 锂离子扩散方程与求解

锂离子遵守扩散方程和弗里克扩散定律

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C, \quad (5)$$

式中: j 为扩散电流; D 为扩散系数; t 为时间; C 和 \bar{C} 分别为锂离子浓度和归一化的锂离子浓度。方程(4)、(5)与热传导方程和傅里叶热传导定律的表达式相似

$$q = -k \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{k}{c_p \rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (7)$$

式中: q 是热流密度; k 是导热系数; u 温度; c_p 和 ρ 分别是导体的比热和密度。对比方程(4)、(5)和(6)、(7), 可以发现, 如果设置 $k=D$ 和 $c_p \cdot \rho=1$, 则扩散电流 j 、扩散系数 D 和锂离子浓度 C 分别对应于热流密度 q 、导热系数 k 和温度 u 。由此锂离子扩散问题可以等价于传热问题的求解, 可以借助传热工具等效求解锂离子在极片硅颗粒间的扩散, 充电和放电过程分别对应于加热和散热过程。

根据体积膨胀和锂化度之间的关系, $V=V_0(1+\beta\bar{C})$, 其中 β 为体膨胀系数, β 取 $2.7^{[9]}$, 由此可以得到硅的线膨胀系数 α

$$\alpha = \frac{\ln(1+\beta\bar{C})}{3\bar{C}}. \quad (8)$$

采用有限元方法中的温度位移耦合模式等效锂离子嵌入和脱出时硅的膨胀。硅的锂化杨氏模量 E_s 、锂化泊松比 ν_s 、屈服应力 σ_y 可以通过完全锂化($\bar{C}=1$)和纯硅($\bar{C}=0$)的杨氏模量 E_1 、 E_0 和泊松比 ν_1 和 ν_0 、屈服应力 σ_y^0 、 σ_y^1 计算^[28-30]

$$E_s(\bar{C}) = E_0 + \bar{C}(E_1 - E_0), \quad (9)$$

$$\nu_s(\bar{C}) = \nu_0 + \bar{C}(\nu_1 - \nu_0), \quad (10)$$

$$\sigma_y(\bar{C}) = \sigma_y^0 + \bar{C}(\sigma_y^1 - \sigma_y^0), \quad (11)$$

这里取 $E_0=150$ GPa, $E_1=50$ GPa, $\nu_0=0.21$, $\nu_1=0.23$, $\sigma_y^0=1.5$ GPa, $\sigma_y^1=0.6$ GPa^[30]。

3 硅颗粒和粘结剂在充电和放电过程的有限元模拟

为了计算复合硅电极颗粒和粘结剂在充放电循环过程中的应力, 不考虑硅颗粒因膨胀、收缩产生的应力而引起锂的不均匀扩散。假定粘结剂层均匀的分布在 2 个活性颗粒之间; 影响锂扩散的因素只有锂离子浓度, 在锂浓度梯度的作用下锂离子自由扩散, 取扩散常数^[26] $D=10^{-16}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); 由于实际中的粘结剂往往添加了诸如乙炔黑的导电添加剂, 并且被电解液浸泡, 因此认为粘结剂是良好的锂离子导体, 即锂离子通过粘结剂层完全没有阻碍, 即颗粒表面的锂离子浓度与粘结剂外表层的锂离子浓度相同。建立如图 1 所示的轴对称有限元模型。选取活性颗粒半径^[31] 为 $R=100$ nm, 粘结剂层厚 40 nm, 计算恒定通量锂离子扩散情况。

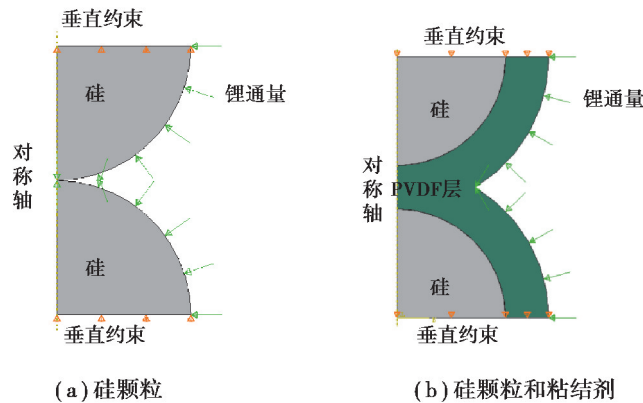


图 1 硅颗粒和有粘结剂层的复合硅电极轴对称有限元模型

Fig. 1 Axisymmetric finite element model of composite silicon electrode with silicon particles and adhesive layer

3.1 硅颗粒在充电放电过程的应力变化

在硅颗粒表面施加恒定的锂通量,硅在室温下的理论容量 $C_{max} = 29.89 \times 10^9 \text{ C/m}^3$,以 0.0965 A/m^2 的电流密度将硅锂化到平均浓度 $\bar{C} = 0.425$,充电过程中硅颗粒的 Mises 应力变化如图 2, Mises 应力是基于 3 个主应力的等效应力。硅颗粒自由端的半径 R_1 、颗粒间接触半径 R_2 在 3 次充电放电循环中的变化见图 3 和图 4 所示。硅颗粒间的接触应力计算结果见图 5 所示,接触应力方向为颗粒接触面的法线方向。

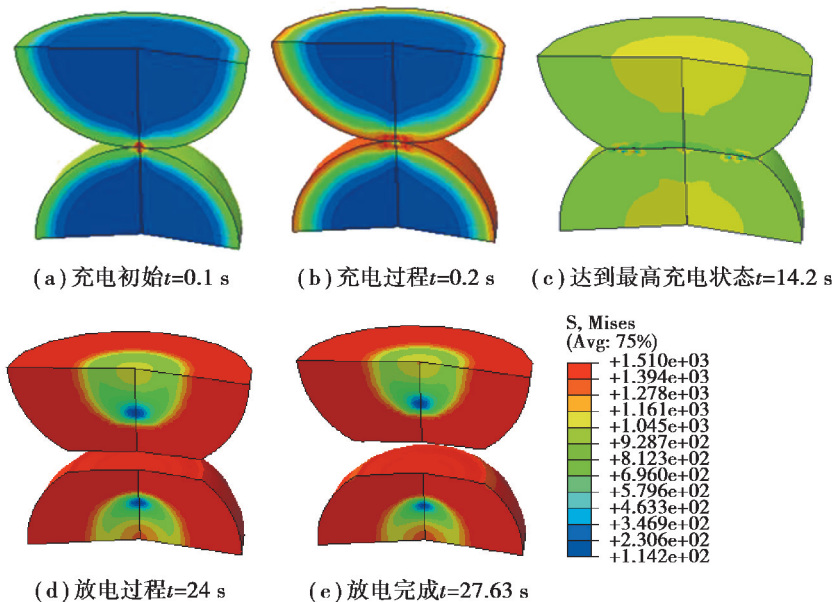


图 2 第一次充电放电循环中活性颗粒经历的应力变化云图

Fig. 2 Cloud diagram of stress change experienced by active particles in the first charge discharge cycle

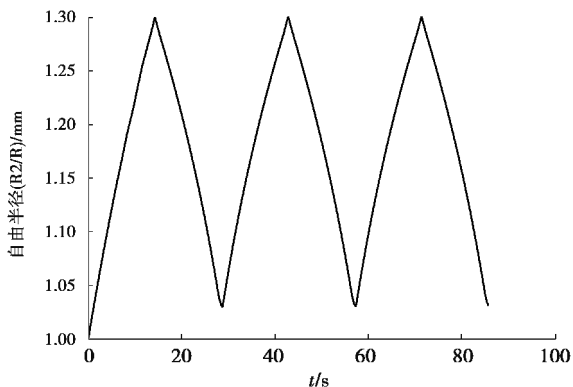


图 3 颗粒自由端半径 R_1 在 3 次充电放电循环中的变化
 Fig. 3 Variation of particle free end radius R_1 in three charge discharge cycles

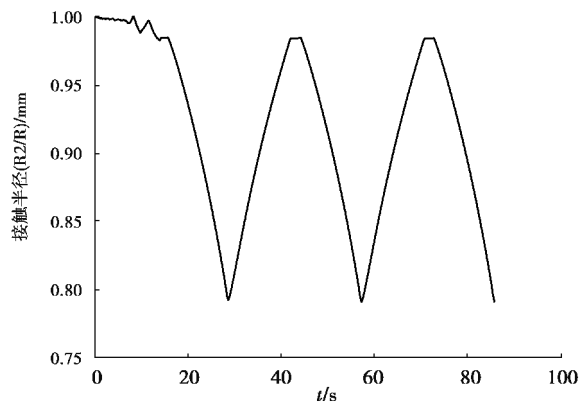


图 4 硅颗粒接触半径 R_2 在 3 次充电放电循环中的变化
 Fig. 4 Variation of contact radius R_2 of silicon particles in three charge discharge cycles

当 2 颗粒相互挤压应力超过屈服应力时,两活性硅颗粒便会发生永久的塑性变形如图 2(c)、(d)、(e)。充电前自由端半径 R_1 、接触半径 R_2 与粒子的初始半径 R 相等,随着充电过程进行硅颗粒的自由端半径 R_1 膨胀,而接触半径由于颗粒接触界面的存在基本保持不变,见图 3 和图 4 所示。多次循环中的 2 颗粒间最大的接触应力发生在第一个循环中,随后循环中的最大接触应力较第一次循环小,见图 5 所示,随着锂浓度引起的颗粒膨胀变化导致颗粒间相互作用的接触应力变化,在第一次充电过程中锂浓度增加使膨胀颗粒相互挤压加剧,接触应力表现为急剧升高达到峰值,接触应力超过屈服应力后会发生硅颗粒永久塑性变形,产生

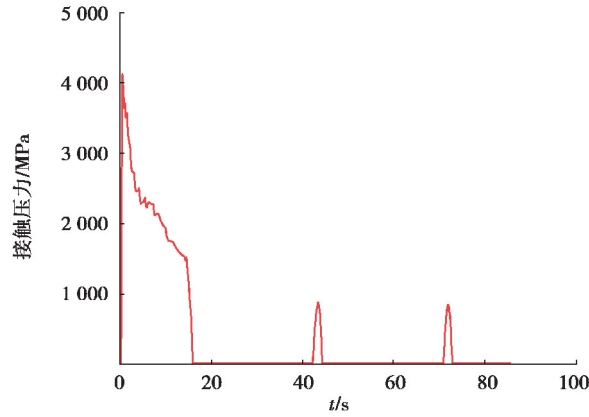


图 5 硅颗粒间接触应力在 3 次充电放电过程的变化

Fig. 5 Variation of contact stress between silicon particles during three times of charge and discharge

能量损耗;随着放电过程锂浓度的下降,接触应力降低,当相互挤压的硅颗粒脱离接触时,接触应力迅速下降,因此锂电池的第一次充电过程是最危险的过程,在第一次充电过程的硅颗粒模型里硅的相互挤压产生的很大接触应力会引起整个电极乃至整个锂电池都会产生大应力,这极易引发活性颗粒的粉碎性破裂,造成锂电池的失效。巨大的塑性应变不仅会使电池容量造成损失,还可能会造成电池内阻增大,枝晶析出等一系列问题。

3.2 粘结剂/颗粒界面的应力变化

充电放电过程中粘结剂用 3 种流变本构模型(线弹性、超弹性和粘弹性)的计算得到的应力和应变、硅颗粒与粘结剂接触界面的厚度结果分别见如图 6~图 9 所示,这里分别以 $2.79 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ 、 $8.37 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ 2 种电流密度将硅锂化到平均归一化浓度 $\bar{C}=0.083$ 、 $\bar{C}=0.238$, 粘结剂层的厚度指 2 个硅颗粒间的最远的距离,粘结层初始厚度 h_0 为 40 nm。

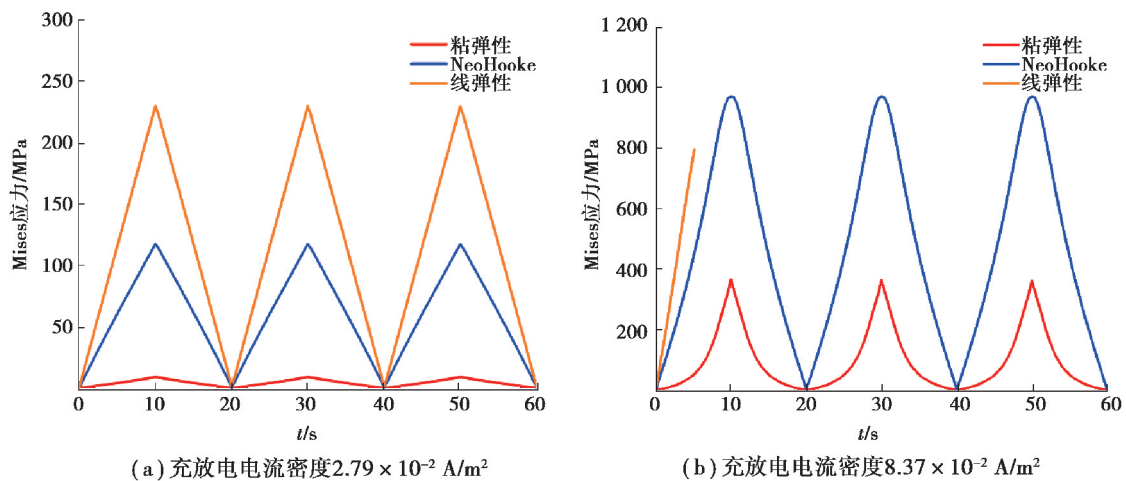


图 6 三次充电放电循环过程的界面接触应力(线弹性、NeoHooke 超弹性和粘弹性三种本构模型)

Fig. 6 Interfacial contact stress during three charge discharge cycles

(three constitutive models: linear elasticity, neo-hooke hyperelasticity and viscoelasticity)

从图 6 粘结层接触应力的结果可以看出,3 种流变模型中线弹性模型的应力变化很大,Neo-Hooke 超弹性模型得到的应力变化次之,粘弹性模型得到的应力变化最小。从图 6(a)可以看到充电过程 $t=5 \text{ s}$ 时,线弹性本构方程计算得到的 Mises 应力约是超弹性本构方程结果的 2 倍,可见选用不同的本构方程对应力预测

会产生很大的影响,采用符合粘合剂流变行为的本构方程很重要,图 6 中粘弹性模型得到的应力变化小,其大小量级与实验结果相符^[23],因此选用粘弹性模型描述 PVDF 粘结剂的流变行为比较符合实际,即形变较大时采用粘弹性本构方程比采用适于小形变的线弹性本构方程更合理。粘弹模流变类粘结剂承受的应力小于超弹性类和线弹类流变行为的粘结剂,这一点可供锂电池粘结剂选择时参考。

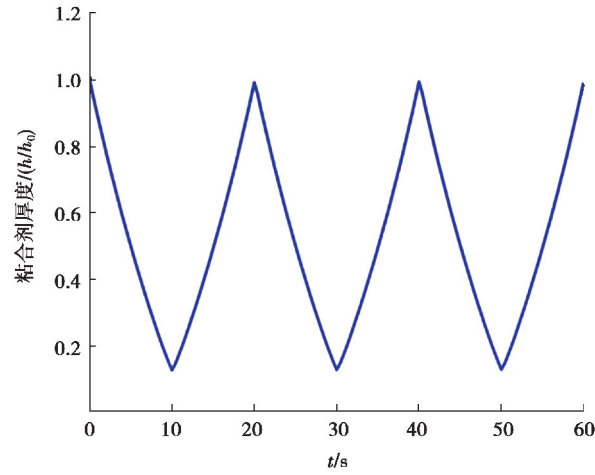


图 7 3 次充电放电循环过程中粘结剂层的厚度变化(粘弹模型,电流密度 $8.37 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$)

Fig. 7 Thickness change of adhesive layer during three charge discharge cycles (viscoelastic model, current density $8.37 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$)

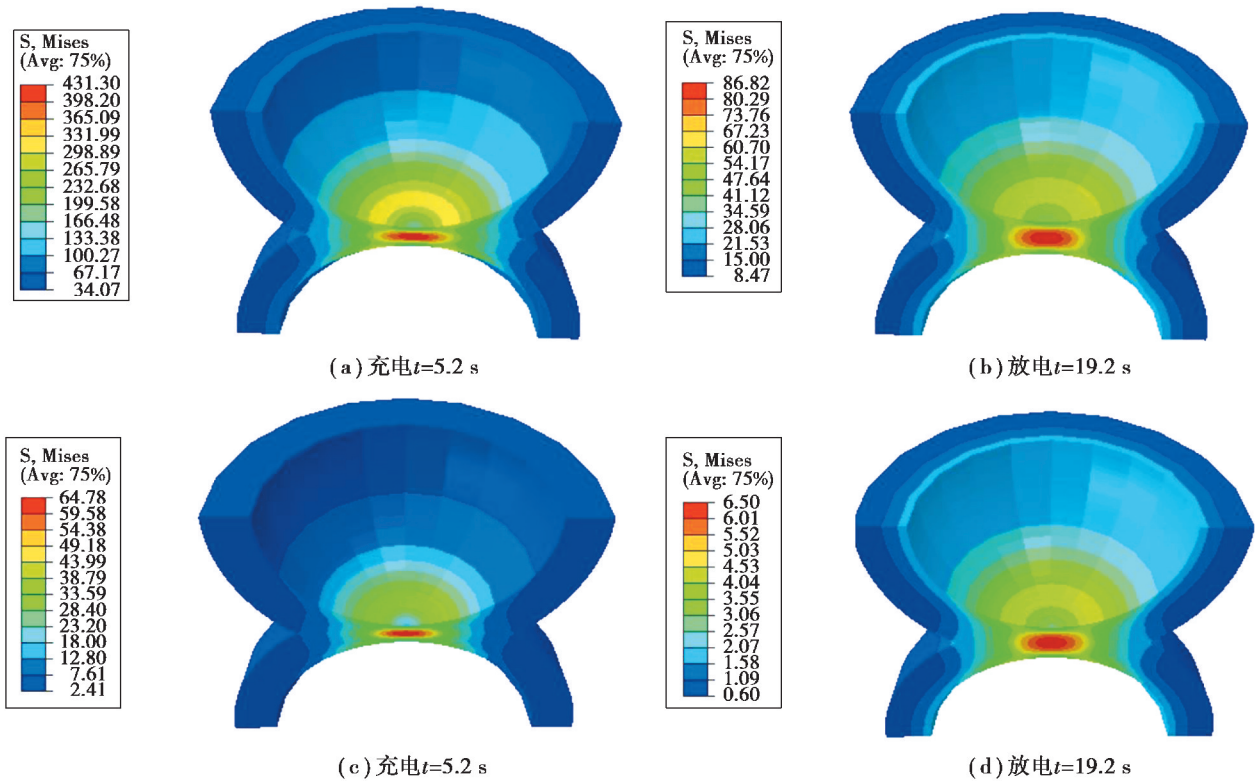


图 8 充放电循环过程硅颗粒与粘结层受挤压的应力云图,电流密度 $8.37 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$

Fig. 8 Stress nephogram of silicon particles and bonding layer squeezed during charge discharge cycle, current density $8.37 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$

从图 7、图 8 可以看出硅的平均锂化程度 $\bar{C}=0.083$ 时, 充电使粘结剂层经历较大的变形, 粘结层的压缩量近 80%, 从而使粘结剂层出现了较大的应力, 并且在靠近底部接触点附近的圆环形区域产生的应力和应变大于底部接触中心点的应力和应变, 见图 8 和 9(c) 和 (h) $t=10$ s, 计算结果可以解释粘结剂先从最大环状应变位置开始脱落的原因。如果粘结剂的弹性小, 就会在粘结剂/硅界面处产生很大的接触应力, 影响粘结剂和硅颗粒间界面机械损伤性能, 可见粘结剂的性能对界面应力有显著影响, 无疑力学性能优良的粘结剂是锂电池技术进步所需的。

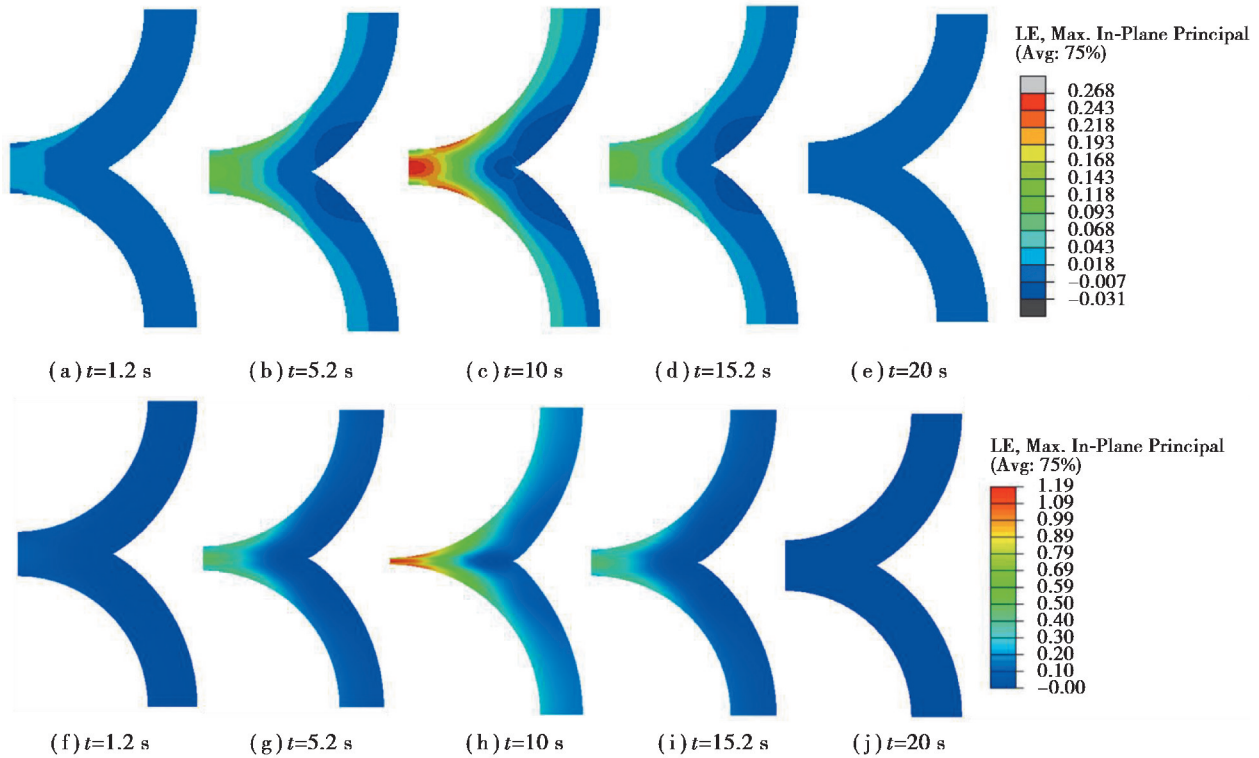


图 9 充放电循环过程粘结剂层的应变演变云图

Fig. 9 Cloud diagram of strain evolution of binder layer during charge discharge cycle

从图 9、图 6 的结果可以看出, 充放电速率对应力、应变大小有影响。其它条件相同时, 较快充电速率下的粘结剂应力和应变要大于充电速率慢的结果。

粘结剂含量是电池生产中 1 个重要参量, 优化粘结剂含量会延长电池的使用年限。表 2 表示的是电流密度 $2.79 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ 下不同 PVDF 粘结剂层厚度 40 nm、50 nm、60 nm、70 nm、80 nm 时, 即不同粘结剂含量时粘结剂最大接触应力, 最大的接触应力仍然发生在充放电循环的第一次充电过程中。可以看出, 随着粘结剂层厚度的增加, 粘结层界面的最大应力逐渐降低, 但应力降低幅却逐渐减小。由于粘结剂为非活性材料, 会降低电池的总容量, 所以在不引起电池重量增加总容量减下的前提下, 可适当增加粘结剂厚度来降低相应的应力, 避免机械失效。

表 2 粘结剂与颗粒界面层厚度与粘结剂最大接触应力

Table 2 The thickness of interface layer between binder and particle and the maximum contact stress of binder

粘结层厚度/nm	40	50	60	70	80
最大应力/MPa	25.53	16.74	12.19	9.64	7.84

4 结 论

针对锂电池复合负极极片中 2 个球形硅颗粒以及含有 PDVF 的粘结剂的两种情形,借助有限元温度-位移耦合模式,模拟了锂化硅颗粒及其与 PVDF 粘接层界面层在充电放电循环过程中的应力和变形,得到的结论如下:

硅颗粒锂化时主要的塑性变形发生在第 1 个充电放电循环过程中,这些形变引起了颗粒形状的不可逆变化,颗粒的永久形状变化会影响随后循环中的应力演化,硅颗粒体积膨胀过大会使粘结剂层产生较大的变形,易引起粘结剂层机械性能下降;充放电时 2 个硅颗粒的接触力峰值也发生在第 1 次的锂化/脱锂循环中,随后的循环中最大接触应力会下降,如果第 1 次的循环应力超过屈服应力,有可能导致颗粒破裂甚至电池失效。粘接层与颗粒间界面的最大应力变化与以上颗粒间接触应力变化类似,最大应力仍然发生在充放电循环的第 1 次充电过程中,随着粘结剂剂厚度的增加,粘接层界面的最大应力逐渐降低,第 1 次之后的循环中应力降低幅度会逐渐减小,因此可以在不引起电池重量增加总容量减下的前提下,适当增加粘接剂的厚度来降低相应的应力,避免锂电池机械失效。对于 PVDF 型粘结剂采用粘弹性模型更符合其实际的流变行为,这在较大行变下尤为如此。

参考文献:

- [1] Magasinski A, Zdyrko B, Kovalenko I, et al. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11): 3004-3010.
- [2] Munaoka T, Yan X Z, Lopez J, et al. Ionically conductive self-healing binder for low cost Si microparticles anodes in Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1703138.
- [3] Rajeev K K, Kim E, Nam J, et al. Chitosan-grafted-polyaniline copolymer as an electrically conductive and mechanically stable binder for high-performance Si anodes in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 333: 135532.
- [4] Wu M Y, Xiao X C, Vukmirovic N, et al. Toward an ideal polymer binder design for high-capacity battery anodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(32): 12048-12056.
- [5] 王晓钰, 张渝, 马磊, 等. 锂离子电池硅基负极粘结剂发展现状[J]. *化学学报*, 2019, 77(1): 24-40.
Wang X Y, Zhang Y, Ma L, et al. Recent development on binders for silicon-based anodes in lithium-ion batteries [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(1): 24-40. (in Chinese)
- [6] Lee S H, Lee J H, Nam D H, et al. Epoxidized natural rubber/chitosan network binder for silicon anode in lithium-ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(19): 16449-16457.
- [7] Lee J H, Paik U, Hackley V A, et al. Effect of poly(acrylic acid) on adhesion strength and electrochemical performance of natural graphite negative electrode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 612-616.
- [8] Park H K, Kong B S, Oh E S. Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(10): 1051-1053.
- [9] Yoo M, Frank C W, Mori S, et al. Effect of poly(vinylidene fluoride) binder crystallinity and graphite structure on the mechanical strength of the composite anode in a lithium ion battery[J]. *Polymer*, 2003, 44(15): 4197-4204.
- [10] Burnett P J, Rickerby D S. The relationship between hardness and scratch adhesion[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 154(1/2): 403-416.
- [11] Davanloo F, Collins C B, Koivusaari K J. Scratch adhesion testing of nanophase diamond coatings on steel and carbide substrates[J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 14(8): 3474-3482.
- [12] Fu R J, Xiao M, Choe S Y. Modeling, validation and analysis of mechanical stress generation and dimension changes of a pouch type high power Li-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 224: 211-224.
- [13] Liu X H, Zhong L, Huang S, et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1522-1531.
- [14] Hertzberg B, Alexeev A, Yushin G. Deformations in Si-Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(25): 8548-8549.
- [15] Takahashi K, Higa K, Mair S, et al. Mechanical degradation of graphite/PVDF composite electrodes: a model-experimental study[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 163(3): A385-A395.

- [16] Higa K, Srinivasan V. Stress and strain in silicon electrode models[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(6): A1111-A1122.
- [17] Lee S, Yang J, Lu W. Debonding at the interface between active particles and PVDF binder in Li-ion batteries[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2016, 6: 37-44.
- [18] Takahashi K, Higa K, Mair S, et al. Mechanical degradation of graphite/PVDF composite electrodes: a model-experimental study[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 163(3): A385-A395.
- [19] Iqbal N, Ali Y, Lee S. Chemo-mechanical response of composite electrode systems with multiple binder connections[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137312.
- [20] Motta E P, Reis J M L, da Costa Mattos H S. Analysis of the cyclic tensile behaviour of an elasto-viscoplastic polyvinylidene fluoride (PVDF)[J]. *Polymer Testing*, 2018, 67: 503-512.
- [21] Santimetaneedol A, Tripuraneni R, Chester S A, et al. Time-dependent deformation behavior of polyvinylidene fluoride binder: implications on the mechanics of composite electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 118-128.
- [22] Awarke A, Wittler M, Pischinger S, et al. A 3D mesoscale model of the collector-electrode interface in Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(6): A798-A808.
- [23] Iqbal N, Ali Y, Lee S. Debonding mechanisms at the particle-binder interface in the Li-ion battery electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(6): 060515.
- [24] Vinogradov A, Holloway F. Electro-mechanical properties of the piezoelectric polymer PVDF[J]. *Ferroelectrics*, 1999, 226(1): 169-181.
- [25] Rakshit S, Tripuraneni R, Nadimpalli S P V. Real-time stress measurement in SiO₂ thin films during electrochemical lithiation/delithiation cycling[J]. *Experimental Mechanics*, 2018, 58(4): 537-547.
- [26] Vinogradov A, Holloway F. Electro-mechanical properties of the piezoelectric polymer PVDF[J]. *Ferroelectrics*, 1999, 226(1): 169-181.
- [27] Santimetaneedol A, Tripuraneni R, Chester S A, et al. Time-dependent deformation behavior of polyvinylidene fluoride binder: implications on the mechanics of composite electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 118-128.
- [28] Foster J M, Chapman S J, Richardson G, et al. A mathematical model for mechanically-induced deterioration of the binder in lithium-ion electrodes[EB/OL]. 2016; arXiv: 1608.04847[physics.flu-dyn]. <https://arxiv.org/abs/1608.04847>
- [29] Wang H L, Nadimpalli S P V, Shenoy V B. Inelastic shape changes of silicon particles and stress evolution at binder/particle interface in a composite electrode during lithiation/delithiation cycling[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2016, 9: 430-438.
- [30] Nguyen H T, Nguyen V T, Le M Q. Finite element analysis of the lithium diffusion in the silicon copper nano-pillar[C]// *Advances in Engineering Research and Application*. [s.l.]: IEEE, 2020: 366-372.
- [31] Lee S W, McDowell M T, Berla L A, et al. Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(11): 4080-4085.