

Rational design of thick electrodes in lithium-ion batteries by re-understanding the relationship between thermodynamics and kinetics

Kang Fu¹, Xueyan Li¹, Kai Sun¹, Zhuojun Zhang¹, Haosong Yang¹, Lili Gong¹, Guangzhao Qin³, Di Hu⁴, Tao Li⁴, Peng Tan^{1,2,*}

1. Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China (USTC), Hefei 230026, Anhui, China

2. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China (USTC), Hefei 230026, Anhui, China

3. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing Technology for Vehicle, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China

4. State Grid Anhui Electric Power Research Institute, No.199 Ziyun Road, Shushan District, Hefei 230026, Anhui, China

摘要

人们为提高锂离子电池的能量密度做出了巨大努力，其中，设计厚电极是一种很有前途的方法。传统上，在构建厚电极时会考虑动力学效应，例如降低迂回度以促进离子传输。这项工作创新性地研究了动力学和热力学对电极过程的耦合效应，并通过可视化电极过程对两者进行了竞争分析。结果表明，倾斜的平衡电位曲线有利于电极的均匀利用，但严重的动力学限制会使热力学调节失效。因此，改变电极的热力学特性以加强调节作用是一种很有前途的方法。动力学约束是限制电池容量释放的内在因素。深入的分析表明，确保离子和电子的混合控制可以显著缓解动力学反应的异质性。作为概念验证，我们构建了具有垂直通道的厚电极，使热力学在电极过程中重新占据主导地位，最终在 4 C 条件下实现了 63% 的出色容量保持率。这项工作提供了一个更全面的视角，在指导电极设计以实现更高能量密度方面取得了重大突破。

关键词：锂离子电池；厚电极；动力学；热力学；平衡电势

简介

增加电极厚度可以显著提升电池的能量密度，并且降低系统级成本。然而，增加电极厚度会延长电荷的传输路径。厚电极的电荷转移动力学较差，严重的反应异质性会导致电极的电化学性能快速恶化，最终活性材料的利用率严重不足。103 μm 的厚石墨阳极在 4C 下电池容量仅存 16%。此外，厚电极中各组分的随机堆叠会导致迂曲的孔道结构，严重阻碍了 Li^+ 在电极中的传输。使用气体传输阻力测量方法测量了孔隙率为 28.5% 的厚石墨电极的迂曲度，竟然高达 5.95。因此，为了促进厚电极的实际应用，研究人员针对厚电极动力学性能的改善做出了大量努力，包括梯度电极结构、定向孔道结构以及新型电极结构等等。改善厚电极的动力学性能是一个不错的途径。

事实上，电极过程与动力学和热力学都相关，然而热力学的影响却被人们长期所忽视。Li 等人的工作也表明具有倾斜平衡电势的电极材料往往会表现出更好的倍率性能。此外，在我们之前的工作中也已经指出平衡电位对电极过程具有调控作用，这激发了我们开发高性能厚电极的全新思路，即修饰电极的热力学性质。通过原子掺杂调控材料的平衡电势是一种不错

的选择。通过将过渡金属原子掺杂，可以调控其平衡电势，并通过密度泛函理论计算出了掺杂后的理论平衡电势。此外，还通过实验手段，将 Fe 原子成功从掺杂入 LiMnPO_4 ，调控其平衡电势曲线实现了更加优异的电极性能。这些研究都表明提升电极电化学性能的途径，除了改善动力学性能，修饰热力学性质也是值得关注的。

改善动力学与热力学的工作彼此割裂，这项工作创新性地研究了动力学与热力学对电极过程的耦合作用。以商业上常用的 NCM622 为例，分别制备了薄厚电极，通过可视化电极的真实反应过程，开展了动力学与热力学的竞争分析。同时我们探讨了平衡电势曲线对电极过程的影响规律，并指明了修饰热力学来指导电极设计的准则。动力学因素是限制电池容量的释放的本质原因，通过深入分析动力学限制机理，我们总结了电子和离子竞争的传输控制机理。最后，通过激光图案工艺构造垂直通道结构的厚电极，使得热力学重新主导电极过程，实现了 4C 下 63% 的容量保持。这项工作为高性能厚电极的开发工作提供了全新的设计思路，不再局限于动力学或热力学

实验设计

电极制备: 制备阴极时, 按 90:5:5 的比例称取 NCM622、PVDF 和导电炭黑并充分混合。然后将混合粉末放入 60°C 的烘箱中烘干 2 小时, 以去除其中的水分。干燥后, 向粉末中加入适量的 NMP 溶液, 并使用温控磁力搅拌器将混合物搅拌 2 小时, 以获得均匀的浆料。然后用刮刀将浆液涂布到 16 μm 的铝箔上, 通过调节刮刀高度来控制电极装载量。涂覆好的电极在 80°C 的真空干燥箱中干燥 12 小时, 然后用辊压机压实。

电化学测试: 电化学性能测试策略采用恒流恒压充电, 截止电流为 1/25C, 电压范围为 2.7–4.3 V。5.8 mg cm^{-2} 电池的放电电压曲线作为模拟的平衡电位曲线输入。组装好的电池首先在 1/20C 下充放电两个循环进行化成操作, 以形成稳定的 SEI 膜。

控制方程/数值模型

电化学模型基于 Newman 和 Doyle 开发的伪二维模型, 结合了多孔电极理论和浓溶液理论。模型中采用 Fick 扩散定律描述固相颗粒内的锂离子浓度分布, 基于电荷守恒及物质守恒定量计算电解质域内的锂离子浓度分布。基于液相欧姆定律计算电解质域内的液相电势分布, 基于固相欧姆定律计算电极电势分布。最后利用 Butler–Volmer 公式计算活性颗粒/电解质界面处的反应速率。

结果与讨论

电极反应速率分布的波动

全电池是一个复杂的系统, 电池的真实反应过程可能受到阳极和阴极的耦合影响。为了避免阳极带来的不确定影响, 我们选择了 NCM622 半电池作为实验对象。图 1a 展示了此电池配置的结构示意图, 阴极和隔膜的厚度分别由 L_c 和 L_s 表示, 因此电池沿着厚度方向被划分为两个区域, 阴极和铝箔的接触面是坐标轴的起点 ($x=0$)。厚电极是提高能量密度的一种直接手段, 但对厚电极的动力学性能也提出了巨大的挑战。图 1b 展示了实验制造的厚度分别为 30 μm 和 134 μm 的薄厚电极, 并分别组装成电池进行电化学性能测试。薄厚电极在不同倍率下的容量保持率如图 1c 所示。在较低的倍率下 ($\leq 1\text{C}$), 薄电极和厚电极并没有明显的性能差异, 此时更长的电荷路径并没有限制容量的释放。在高倍率下 ($\geq 2\text{C}$), 薄厚电极的性能差异逐渐显现, 厚电极在 4C 下仅剩 9.6% 的容量保持, 电池已经彻底失效。反观薄电极依然有 78% 的容量保持, 性能良好。

平衡电位曲线的斜坡阶段往往表现出比平台阶段更优异的倍率性能。图 1d 显示了实验测定的 NCM622 电极的平衡电位曲线, 并依据斜率的变化, 将其划分为了三个主要阶段: SOC=0–0.43, SOC=0.43–0.90 以及 0.90–1。受制于仪器

和表征技术的限制, 原位观测电极厚度方向上的反应行为变化, 依然具有挑战性。数值模拟是一种有效的定量分析方法。这项工作通过模拟技术可视化了电极在工作过程中厚度方向上反应速率分布的实时变化信息。图 1e 分别展示了高载量 NCM622 电池实验和模拟的充放电曲线, 取得了良好的一致性。其他载量和倍率的拟合验证见图 S1。图 1f 可视化了厚 NCM622 电极在 0.1C 放电过程中电极反应速率分布随时间的变化。由于动力学的制约, 电极厚度方向的反应分布并不均匀, 普遍的工作认为隔膜侧的反应速率要高于集流体一侧, 并持续下去。然而真实的电极反应过程并非如此, 电极存在反应速率波动现象。放电初始平衡电势位于阶段 I, 动力学反应异质性使得隔膜侧活性物质优先锂化, 而随后的热力学调控使得集流体侧的反应速率高于隔膜侧, 直至实现均匀锂化。随着平衡电势进入阶段 II, 斜率降低, 隔膜侧重新优先锂化。放电末期平衡电势进入阶段 III, 斜率骤增, 集流体侧优先锂化, 调控不均匀反应, 最终电极实现均匀的锂化状态分布。电极的 SOC 可视化分布图如图 S2 所示。显而易见, 电极的反应过程与平衡电势曲线的倾斜程度有着密不可分的联系, 进一步理论分析将被进行。

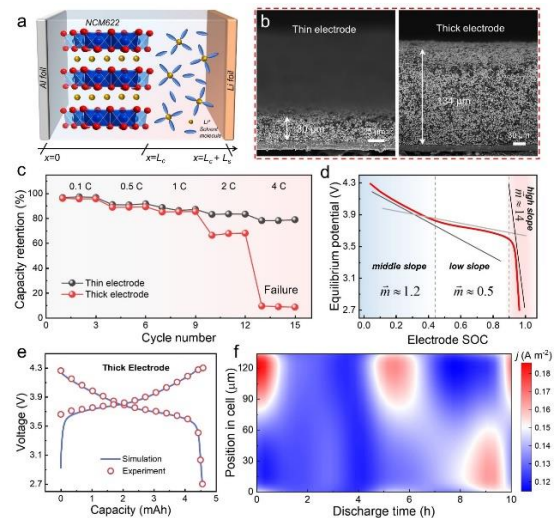


图 1. (a) NCM622 半电池示意图。(b) 薄电极和厚电极的 SEM 图像。(c) 薄电极和厚电极在倍率性能测试。(d) 实验测定了 NCM622 电极的平衡电位曲线。(e) 高载量电池在 0.1C 充放电过程中实验和模拟结果的对比。(f) 厚电极在 0.1C 放电过程中的可视化电极反应过程。

反应波动起源

电极厚度方向上反应速率波动的原因需要被阐明。不同电极材料由于热力学性质的差异, 电极过程也存在较大差异。NCM 等材料在锂化过程中往往表现出固溶体行为, 平衡电位曲线与 SOC 具有强烈的依赖性, 呈现倾斜段。而 LFP 等材料通常经历相变过程, 平衡电位曲线呈现平台段。众所周知, NCM 材料表现出比 LFP 更好的倍率性能。为了更好地揭示 NCM622 电极的反应

波动起源，选取了 50s、3h 和 4.5h 三个放电时刻，分别对应着平衡电位曲线的阶段 I 的开始段、中间段和结束段。图 2a-c 分别展示了对应时刻下电极厚度方向上的反应速率分布。放电开始（50s），厚度方向上电荷传输距离差异引起的动力学反应异质性，使得隔膜侧的活性物质优先锂化，反应速率高于集流体侧。放电 3h 时，反应速率分布反转，集流体侧的活性物质优先反应，调控着电极的不均匀锂化分布。此现象仅凭借着对动力学因素的解释是无法支撑的，热力学因素的调控作用开始发挥。放电 4.5h 后，平衡电位进入了阶段 II，平衡电势斜率的降低弱化了热力学的调控因素，动力学反应异质性主导电极过程，隔膜侧的活性物质重新优先锂化。反应速率通常由 B-V 方程和过电位方程决定。对于平衡电势的倾斜段，锂化程度的加深， U_{eq} 降低。 U_{eq} 降低，反应过电位 η 也会随着降低，进而反应速率 j 相应降低。因此在阶段 I，放电初始隔膜侧优先反应，随后集流体侧反应速率高于隔膜侧，热力学的调控作用使得电极尽可能的均匀锂化。图 2d-f 分别展示了三个时刻下电极的反应过电势分布，很好地证明了平衡电势这一热力学因素对电极的调控作用。值得指出的是，平衡电位曲线的倾斜程度决定了热力学调控作用的强弱，而动力学和热力学的竞争关系则决定了复杂的电极过程。热力学与动力学的竞争关系是动态的，进入阶段 II，热力学的调控作用减弱，动力学主导，隔膜侧的活性物质重新优先锂化。进入阶段 III 后在强大热力学调控作用下，热力学主导，集流体侧反应速率持续高于隔膜侧，最终电极实现均匀的锂化状态分布。

简而言之，平衡电势曲线的倾斜段纠正着电极的不均匀锂化分布，并且这种纠正能力取决于倾斜的程度。而平台段的平衡电位曲线则不具有这种能力，动力学引起的反应异质性将持续进行。图 2g 和 2h 分别展示了倾斜的和平台的平衡电位曲线对应的反应过程示意图。可视化了的 LFP 电极反应过程如图 S3 所示，与图 2h 的示意过程很好地契合。在完全由动力学控制下，隔膜侧的活性颗粒持续优先锂化，反应峰是逐渐向集流体侧移动的。

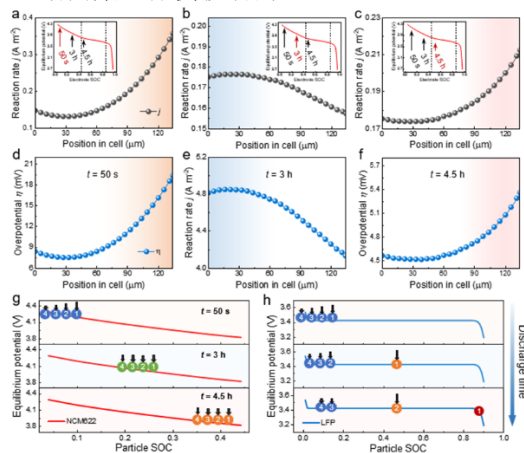


图 2. 电极反应波动起源的证明。(a-c) 厚电极在 0.1C 放电过程中不同时刻下的局部反应速率分布。(d-f) 厚电极在 0.1C 放电过程中不同时刻下的反应过电位分布。(g) NCM622 电极的锂化过程示意图。(h) LFP 电极的锂化过程示意图。

热力学与动力学竞争分析

复杂的电极过程由动力学和热力学共同决定，开展动力学和热力学的竞争分析是十分必要的。电极载量、倍率等动力学参数和平衡电势等热力学因素的竞争关系决定了最后电极的性能，如图 3a 所示。图 3b 和 3c 分别展示了薄电极和厚电极在不同倍率下的放电电压曲线。可以看出薄电极表现出不错的倍率性能，而厚电极表现出快速恶化的倍率性能。引起薄和厚电极的电化学性能差异的原因可能需要重新审视，以激发对开发高性能厚电极的全新思考。为了直观观察不同载量、不同倍率下 NCM622 电极的具体电极过程，电极反应过程和锂化过程全部进行了可视化。图 3d 和 3e 分别展示了薄电极在不同倍率下可视化后的电极反应过程和锂化过程。锂化过程中的局部 SOC 分布图中的两条黑色虚线分别是 SOC=0.43 和 0.9 的等值线，对应着不同倾斜阶段的转变。随着放电倍率的增加，电极过程的反应速率波动变得愈加剧烈，0.5C 下最大反应速率之差仅有 $0.1 A m^{-2}$ ，而在 4C 下增加到了 $2.51 A m^{-2}$ 。与此同时，两次波动之间的波距逐渐缩小，表现出合并的趋势，表明热力学的调控作用正逐渐减弱。提高电流密度加剧了动力学制约，使得锂化状态分布变得更不均匀。但对薄电极来说，在动力学与热力学的竞争中，热力学一直处于主导地位。电极厚度方向上的 SOC 分布一直呈现相对均匀的状态分布。尤其是在放电末期（阶段 III），高斜率带来的强化热力学使得电极最终处于均匀的锂化状态。相反，NCM622 颗粒中的 Li^+ 固相扩散速率反而成为了决速步骤，在 4C 下电极最后表现出了均匀的未嵌满状态。

厚电极中的动力学和热力学竞争也需要被分析，图 3f 和 3g 分别展示了厚电极在不同倍率下可视化后的电极反应过程和锂化过程。与薄电极相比，提高厚电极的倍率引起的反应速率波动要剧烈的多，SOC=0.43 和 0.9 的等值线也产生了更大程度的漂移。在 0.5C 下，热力学依旧可以实现不错的调控作用，两次波动依然存在。当电流密度增加至 1C 时，反应速率波动已经合并，表明平衡电势曲线的前两个阶段的热力学调控作用已经失效。但是由于阶段 III 的高倾斜程度，使得放电末期热力学依旧实现了调控作用，表现出不错的容量释放。然而继续增加放电倍率，反应速率将仅在隔膜侧发生，集流体侧的活性物质不再被利用，电池容量失效。这是由于离子传输速率成为限制因素，厚电极深处的活性物质无法及时获得 Li^+ 的补充。表明对厚电极来说，在动力学和热力学的竞争

中，高倍率下动力学将成为主导因素，电极最终表现出严重的不均匀锂化状态。

综上所述，电极过程是由动力学和热力学共同决定的，而动力学和热力学的竞争关系决定了最终的电极性能。对薄电极来说，热力学的主导地位决定了不错的倍率性能。而厚电极在高倍率时由动力学主导，热力学的失效使得容量快速的衰减。

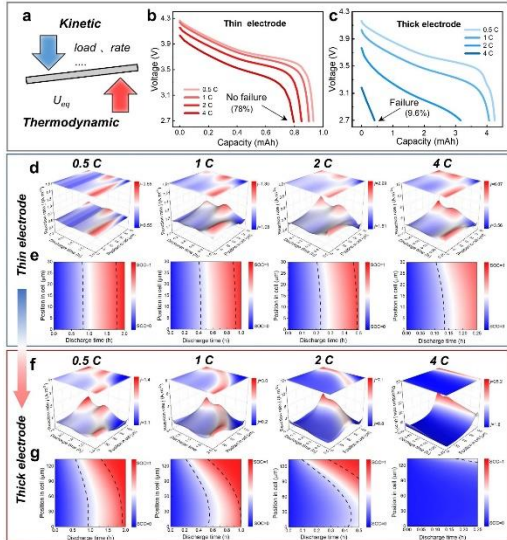


图 3. (a) 薄电极和厚电极的动力学与热力学竞争分析。(b) 薄电极和 (c) 厚电极的放电电压容量曲线。(d-e) 薄电极在 0.5C, 1C, 2C 和 4C 下的可视化电极反应过程和锂化过程。(f-g) 厚电极在 0.5C, 1C, 2C 和 4C 下的可视化电极反应过程和锂化过程。

调控电极热力学

对 NCM622 电极的动力学和热力学的竞争分析激发了我们开发高性能厚电极的全新思考。过往的工作主要集中于对动力学限制的缓解，而热力学的的影响却被长期忽视。事实上修饰电极热力学性质，以强化对反应异质性的调控作用，亦可提高电极性能。电极材料的平衡电势与电子结构以及关键元素的价态等因素都密切相关，不同原子的掺杂理论上可以通过修改结合能和吉布斯自由能等关键参数来改变平衡电势。基于分子动力学，密度泛函理论等第一性原理，通过多原子多组分的掺杂，理论是可以实现对需求的平衡电势曲线的定制，尽管这或许充满了困难。但是平衡电势对电极过程的影响规律却仍未被探讨。图 4a 展示了通过原子掺杂手段修饰 NCM622 热力学性质后的三种理想的平衡电位曲线：Sample 1（斜率渐增），Sample 2（斜率不变）和 Sample 3（斜率渐减），其表达式见 Table S2。图 4b 模拟了应用不同平衡电位曲线后的电池放电容量对比。显而易见，电极性能的表现是：Standard > Sample 1 > Sample 2 > Sample 3。具有明显的倾斜阶段的平衡电位曲线表现出更好的电极性能，因为更强的热力学调控作用可以确保在与动力学竞争时发挥作用。

平衡电位曲线的斜率演变会显著影响电极过程。图 4c-e 可视化了应用了三种不同规律的平衡电位曲线后在 0.1C 下的电极过程。对于斜率渐增的平衡电位曲线（Sample 1），热力学的调控作用不断强化，电极在纠正完不均匀反应后可以持续进行着均匀反应。对斜率恒定的平衡电位曲线（Sample 2）来说，虽然也表现出了相似的电极过程，但在更高的倍率下，热力学的调控作用会更快地被掩盖，容量也更快地衰减。而对于斜率渐低的平衡电位曲线（Sample 3），放电初始，高斜率带来的强化热力学主导电极过程，调控不均匀反应。随着锂化的进行，热力学的调控作用逐渐衰弱，电极只能持续不均匀反应，导致最终表现出了最差的电极性能。

平衡电位曲线的斜率和方向都会影响电极过程，这激发了我们对最优热力学性质的思考。何为最佳平衡电位曲线？为了实现优异的倍率性能，平衡电位曲线需要存在一个显著的倾斜阶段，而倾斜阶段存在位置的不同决定了快充或快速放电的能力。如果想要同时获得二者的能力，可能需要存在两个强烈的倾斜阶段。然而倾斜阶段平衡电势的降低会导致电池电压的降低，进而能量密度降低。此外，电流密度过高带来的极化电势可能会掩盖了倾斜阶段的存在，最终性能可能表现一般（图 4b）。因此设计最优的平衡电势曲线更多是一个权衡问题，需要进一步深入的研究。此外，从快速放电的角度，NCM622 电极其实已经具有了优异的热力学性质，对其动力学的缓解或许更为重要。

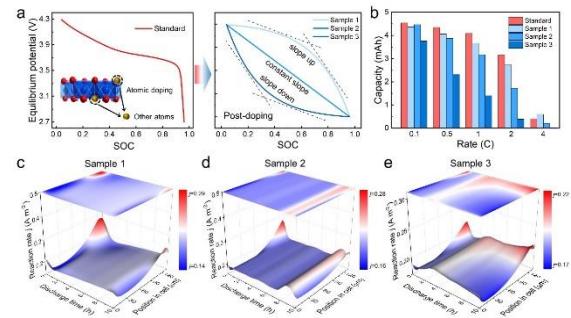


图 4. 调控电极热力学性质。(a)通过原子掺杂手段修饰的三种理想平衡电势曲线。(b)不同平衡电势曲线下的倍率容量保持对比。(c-d)应用了三种理想平衡电势曲线后电极在 0.1C 放电过程中的可视化电极反应过程。

动力学制约的深入分析

尽管热力学可以调控动力学反应异质性，但是导致电极活性物质利用不均的根本原因在于缓慢的动力学本身，其主要包括离子和电子的传输。深入了解动力学机理对电极性能的影响是必要的。电极尺度的有效参数通常可以通过布鲁格曼关系来描述。电极孔隙率的变化影响着电极的离子和电子的传输能力，孔隙率的提高可以增强离子的传输能力，但却会限制住电子的传输。对固定载量的厚电极进行了不同

程度的压延 (S1 to S5)，其离子和电子的传输的示意图如图 5a 所示。过高的孔隙率会导致电子传输路径的不连通，而过低的孔隙率却会导致离子传输困难。S1 to S5 分别对应着孔隙率为 0.68, 0.6, 0.55, 0.5 和 0.4 的厚电极。图 5b 展示了不同孔隙率的厚电极在放电结束时的锂化状态分布。孔隙率过高 (S1)，电极受电子传输控制，仅集流体侧的活性物质得以被利用。孔隙率过低 (S5)，电极受离子传输控制，仅隔膜侧的活性物质得以被利用。只有合适的孔隙率 (S2 和 S3) 才能保证电极受到电子和离子的协同控制，电极得以均匀利用并实现较高的容量保持。不同孔隙率厚电极的可视化电极反应过程也证实了这一说明 (图 S4)。图 5c 展示了不同孔隙率的厚电极在放电结束时的电解质浓度分布情况。随着电极压延程度的增加，电极内部的电解质浓度梯度迅速增加。过低的孔隙率甚至会导致集流体侧电解质的枯竭，离子传输受到了严重的阻碍。不同压延程度的薄电极在放电结束时的锂化状态分布和电解质浓度分布如图 S5 所示。

图 5d 总结了薄厚电极在不同孔隙率下的容量保持对比。过高或过低的孔隙率均会引起较大的容量衰减，对电极孔隙率的控制至关重要。相比于薄电极，厚电极对孔隙率这一参数更为敏感，仅在较小的范围内可以保持安全容量。图 5e 总结了动力学对电极性能的控制机制。电子和离子的传输机制将孔隙率划分为了危险区域和安全区域，并且随着电极载量的增加，安全区域逐渐缩小。因此想要实现对厚电极的应用推广，孔隙率的控制需要更为精准的把控。

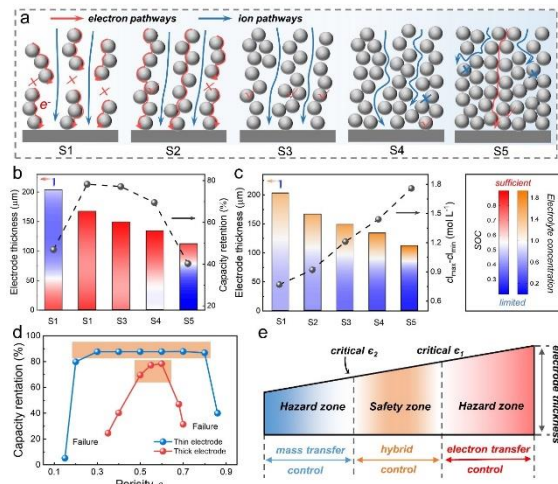


图 5. 不同压延程度电极的模拟结果。(a) 不同压延程度厚电极的电子和离子传输示意图。(b) 不同压延程度厚电极在 2C 放电结束时的锂化状态分布。(c) 不同压延程度厚电极在 2C 放电结束时的电解质浓度分布图。(d) 不同压延程度的薄厚电极在 2C 下的容量保持对比。(e) 动力学对电极性能的控制机理总结。

动力学热力学竞争的概念验证

为了追求更高的体积能量密度，工业上电极会被实施尽可能更高层次的压延，以维持较低的孔隙率。因此从电极实用角度出发，缓解离子传输制约的挑战是更迫切的。图 6a 展示了通过激光图案工艺制造的具有垂直通道结构的电极，孔径 $30\ \mu\text{m}$ ，孔间距 $200\ \mu\text{m}$ 。垂直通道的存在极大程度的缓解了离子传输的限制，离子不再需要通过迂曲的孔隙网络，而是直接到达集流体 (图 6b)。图 6c 展示了采用垂直通道结构的厚电极的放电容量电压曲线，即使在 4C 的高倍率下，电池也并未失效，实现了 63% 的容量保持。采用了垂直通道结构的电极与常规结构的电极的容量保持对比，如图 6d 所示。在较低倍率下，动力学并未成为制约因素，垂直通道结构对电极性能影响不大。在高倍率下，二者差异开始显现，表明离子传输通过垂直通道结构得到了强化。值得一提的是，激光刻蚀仅损失了 1.8% 的活性物质，但在 4C 下容量保持却从 9.6% 骤升至 63%。为了阐明垂直孔道结构对电极的作用，分别对采用垂直通道结构和常规结构的电极进行了模拟。如图 6e 所示，垂直通道结构使得电解质浓度梯度得到了明显的缓解。放电结束时，电极的锂化状态分布如图 6f 所示。采用垂直通道结构的电极表现出均匀的锂化状态，而常规结构的电极严重不均匀锂化，仅隔膜侧的部分活性物质得到利用。垂直通道结构和常规结构在放电过程中的可视化电极反应过程，如图 6g 和 6h 所示。采用垂直通道结构的设计很大程度上缓解了动力学制约，电流密度分布变得更加均匀。此外，缓解动力学限制使得热力学的调控作用再次显现，放电末期电极反应速率分布反转，使得电极最终呈现均匀的锂化状态分布。这表明，热力学重新主导了电极过程。事实上，对电极动力学性能的改善，除了对离子传输的缓解，还包括电子电导率、固相扩散系数等等，这些动力学参数与热力学的耦合影响也值得进一步研究。

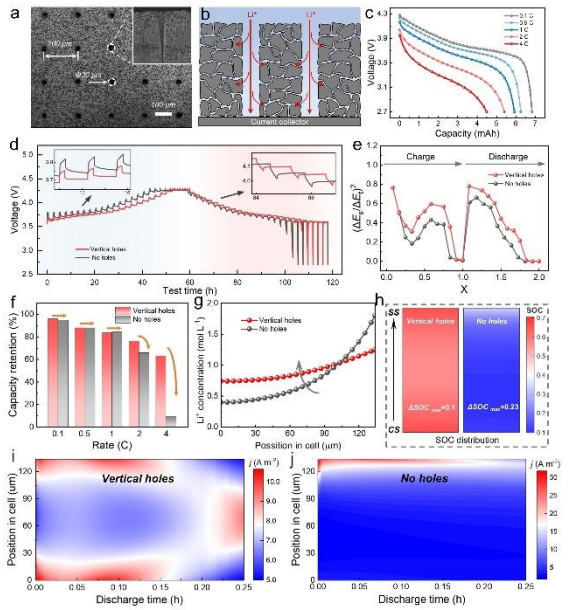


图 6. 竞争概念验证。(a) 具有垂直通道结构的厚电极的扫描电镜图像。(b) Li^+ 通过具有垂直通道结构的电极的传输示意图。(c) 具有垂直通道结构的厚电极的速率性能测试。(d) 垂直通道结构与传统结构电极的 GITT 测试。(e) 离子扩散速率比较。(f) 垂直沟道结构与传统结构电极的容量保持比较。(g) 4 C 放电结束时两种电极结构内部的电解质浓度分布。(h) 4 C 放电结束时两种结构电极的锂化状态分布。(i-k) 使用垂直通道结构与传统结构厚电极在 4 C 下电极反应过程的可视化。

结论

仅从动力学的角度出发指导电极设计存在局限性，且动力学和热力学的工作也彼此割裂。这项工作创新性地研究了动力学与热力学对电极过程的耦合作用。以商业上常用的 NCM622 阴极材料为例，从动力学和热力学竞争的角度重新审视了电极过程，为高性能厚电极的开发工作提供了全新指导。首先，通过对比薄厚电极因动力学反应异质性带来的显著的电化学性能差异作为切入点，对电极过程进行可视化，我们发现了反应速率波动现象的存在。这一现象被从理论的角度进行了证明，并将其归因平衡电势这一热力学因素。倾斜的平衡电位曲线具有调控动力学反应异质性的能力，并且其调控能力主要取决于倾斜程度。此外，通过对 NCM622 电极的动力学和热力学竞争分析，薄电极因热力学的主导实现了优异的倍率性能，而厚电极在高倍率下因热力学的失效而表现出快速的容量衰减。

动力学和热力学的竞争分析激发了对电极设计的全新思考，不必局限于对动力学制约的缓解，通过原子掺杂，界面工程以及材料混合等手段调控电极热力学性质，理论上或许是可以制定出最优的平衡电势曲线。平衡电势曲线的斜率和方向均会影响电极过程，想要获得优异的热力学性质需要存在剧烈倾斜阶段。然而平衡电

势剧烈的倾斜阶段带来的电压降低会导致电池容量的降低，同时倾斜阶段存在的位置又会决定快速充电会快速放电的能力。因此对最优平衡电势曲线的定制是一个权衡问题，值得进一步研究。

动力学反应异质性是造成电池容量快速衰减的本质原因。通过对电极不同程度的压延，深入分析动力学限制机理，发现主要受电子和离子竞争的传输机理控制。过高或过低的孔隙率会导致电极受电子或离子的单一控制，容量迅速衰减。合适的孔隙率下由电子和离子的共同控制，可以确保电池的安全容量。相较于薄电极，厚电极对孔隙率更为敏感，想要实现对厚电极的应用推广，孔隙率需要更为精准的控制。然而为了追求更高的体积能量密度，缓解离子传输限制的挑战是更重要的。最后，通过激光图案工艺制造了垂直孔道结构的电极，动力学反应异质性得到了极大地缓解，热力学重新主导电极过程，实现了 4C 下 63% 的容量保持（常规结构仅 9.6%）。

研究结果可以推广到任何电极材料，具有普适性价值，同时为高性能厚电极的开发工作提供了更加全面的视角。

致谢

感谢 COMSOL 提供的此次交流活动。