

锂离子电池硅负极材料衰退机理的研究进展*

马增胜¹ 周益春^{1,†} 刘 军¹ 薛冬峰²
杨庆生³ 潘 勇^{1,‡}

¹ 湘潭大学低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105

² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

³ 北京工业大学机电学院工程力学系, 北京 100124

摘 要 硅负极材料由于具有非常高的理论比容量, 使之成为锂离子电池极具前景的负极替代材料. 然而, 硅负极材料在充放电过程中会发生非常大的体积变形, 这会引起活性材料的破坏失效, 严重影响其电化学循环性能, 成为制约其在锂离子电池领域广泛应用的最大瓶颈. 本文介绍了硅负极材料的不同结构形态及其在充放电过程中电化学性能的退化机理, 并综述了充放电过程中的力学性能演化、相关理论分析、数值模拟计算等方面的最新国际研究进展, 展望了硅负极材料力学失效方面的研究重点.

关键词 锂离子电池, 硅负极材料, 离子扩散, 应力演化, 数值模拟, 力-化耦合

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **DOI:** 10.6052/1000-0992-13-066

1 引 言

在当今科学技术发展中, 能源、环境和信息技术已成为 21 世纪人类社会最为重要三大领域, 可再生能源的开发与利用已成为人类社会可持续发展的重要基础. 在《国家中长期科学和技术发展规划纲要 (2006-2020)》中, 能源排在 8 个重点技术领域的第一位, 并指出: “能源在国民经济中具有特别重要的战略地位. 我国目前能源供需矛盾尖锐, 结构不合理; 能源利用效率低; 一次能源消费以煤为主, 化石能的大量消费造成严重的环境污染”. 这些问题直接导致了诸

如当前社会各界广泛关注的“雾霾”等恶劣气象灾害, 严重影响了社会的可持续发展. 在《国民经济和社会发展规划第十二个五年规划纲要》中, 我国又进一步明确提出了要重点支持发展“新能源”战略性新兴产业. 锂离子二次电池 (通常称为锂离子电池) 作为一种绿色高效、无污染的新一代能源, 具有高电压、高能量密度、自放电小、循环寿命长、无污染和无记忆效应等优点, 已广泛应用于移动通信、笔记本电脑、小型摄像机等电器设备上, 在电动汽车、卫星、航空航天以及空间军事等领域也显示出了良好的应用

收稿日期: 2013-09-13, 修回日期: 2013-10-22

* 国家自然科学基金 (11102176, 11372267), 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2013AA032502), 湖南省战略性新兴产业 (2012GK4075) 资助项目

† E-mail: zhouyc@xtu.edu.cn

‡ E-mail: ypan@xtu.edu.cn

引用格式: 马增胜, 周益春, 刘军, 薛冬峰, 杨庆生, 潘勇. 锂离子电池硅负极材料衰退机理的研究进展. 力学进展, 2013, 43(6): 581–599 (Ma Z S, Zhou Y C, Liu J, Xue D F, Yang Q S, Pan Y. Research progress in degradation mechanism of silicon anode materials for lithium-ion batteries. *Advances in Mechanics*, 2013, 43(6): 581–599)

前景 (Lindley 2010, Liu et al. 2010, Li et al. 2009).

锂离子电池同镍氢等其他电池的结构一样, 主要由外壳材料 (周益春等 2010, 潘勇等 2010)、正极材料、负极材料 (Lei et al. 2013)、隔膜材料以及电解质 5 部分组成 (郭炳坤等 2002). 锂离子电池放电过程的工作原理如图 1 所示, 放电时锂离子和电子从负极中脱出, 锂离子在有机电解质溶液中向正极迁移, 穿过隔膜到达正极, 与此同时电子在外电路中从负极流向正极并驱动电子器件, 两者在正极处复合成锂原子嵌入到正极材料中. 上述过程即为一个完整的放电过程, 而充电过程则与之相反.

目前, 锂离子电池负极材料以石墨化碳材料为主, 它导电性能好, 具有良好的层状结构, 适合于锂离子的嵌入和脱出, 为良好的电压平台, 充放电效率在 90% 以上 (Zhang et al. 1998). 但石墨化碳负极材料最大的不足就是理论容量不高 (372 mAh/g) (Xiao et al. 2011), 目前的实际应用已经接近于其理论极限, 但是仍不能满足人们对锂离子电池比能量逐步增长的需求, 因此, 寻找具有更高理论比容量的锂离子电池负极材料势在必行.

硅 (Si) 在替代石墨用作锂离子电池负极材料是非常有潜力的, 而且地球储量丰富 (占地球表层的 25.8%). 在已知的锂离子电池负极材料中, 硅具有最高的理论比容量 ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, 4200 mAh/g) (Hertzberg et al. 2010), 要比市场上大量使用的石墨负极材料的理论比容量大 10 倍. 因此, 很多研究者将硅作为锂离子电池负极材料的一个重要研究方向, 并将其制备成纳米颗粒 (Magasinski et al. 2010)、纳米线 (Liu et al. 2011, Peng et al. 2005, Chan et al. 2008)、纳米薄膜 (Hertzberg et al. 2011, Lee et al. 2001, Maranchi et al. 2003)、纳米管 (Park et al. 2009)、氧化物 (Sun et al. 2008) 及合金材料 (Lee et al. 2010), 大大改善了锂离子电池的循环性能.

但是, Si 作为负极材料在使用过程中由于

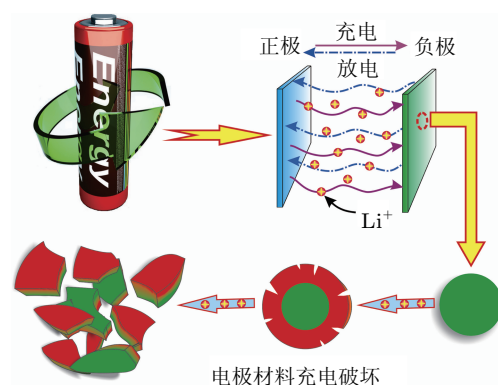


图 1 锂离子电池工作原理及电极材料充电破坏过程示意图

锂离子的嵌入和脱出, 会产生非常大的体积变形, 约 300%~400% (Beaulieu et al. 2001, Ryu et al. 2011, Zhao et al. 2011a), 这直接造成了锂离子电池电化学性能的衰退, 严重制约了高容量 Si 负极材料在锂离子电池特别是动力电池中的广泛应用 (Golmon et al. 2010, Hu et al. 2010, Sethuraman et al. 2010a, Zhao et al. 2010, 2012a). 因此, 高性能锂离子电池面临的挑战并不是一个单纯的化学问题 (容量、效率等), 还是一个重要的力学问题 (粉化、剥落等)! 基于此, 本文根据硅负极材料充放电过程中微观结构的变化机理, 综述了其在电化学循环过程中的应力演化规律、相关理论模型及数值模拟计算等方面的最新国际研究进展, 并展望了硅负极材料力学失效方面的研究重点.

2 首次循环过程中的应力破坏造成不可逆容量损失

硅基材料具有高比容量使其有望成为下一代锂离子电池的负极材料, 但其循环性能差仍是解决的难点. 硅基材料在脱嵌锂过程中存在体积膨胀和收缩是固有事实, 无法抑制其体积变化, 只能通过硅基材料的纳米化、薄膜化、硅碳复合化及合金化来改善硅颗粒的粉化及破裂程度. 然而, 锂离子电池首次循环过程中出现的应力破坏导致的容量损失仍然是当今面临的主

要问题之一。

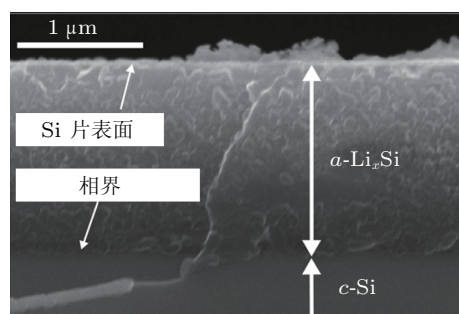
2.1 首次充放电的循环性能退化机理

锂离子电池在连续充放电过程中, 很容易发生容量损失, 导致电化学性能的衰退, 严重制约了锂离子电池市场化应用, 特别是对于容量需求比较大、功率要求比较高的动力电池。早在 2001 年, 中国科学院物理研究所的黄学杰研究员课题组就已经对纳米 Sn-Sb 合金负极材料循环性能的退化问题进行了研究, 并提出了解决这一问题的有效方法 (Li et al. 1999, 2001)。Maranchi 等 (2006) 通过磁控溅射的方法在 Cu 基底上沉积了 250 nm 厚的 α -Si 薄膜, 在大约 C/2.5 倍率的条件下对其组装的电池进行充放电测试。在第 1 个循环和第 30 个循环测试后, 电极材料的表面出现了不同程度的裂纹。这说明, 硅负极材料在第一次充放电之后就出现了断裂失效, 随着充放电过程的继续进行, 材料表面出现更加严重的裂纹, 甚至剥落, 这大大影响了活性材料的工作效率, 直接导致了循环性能的退化。

为了深入理解锂离子电池电极材料在充放电过程的失效破坏, 需对其嵌锂和脱锂过程中的微观结构变化进行分析。晶体 c -Si 材料嵌锂后, 会转变成非晶结构的 α -Li_xSi, x 大约取值为 3.5 (Limthongkul et al. 2003, Obrovac & Krause 2007, Li & Dahn 2007)。如图 2 所示, Si 圆片材料的晶体状态与无组织状态存在尖锐的相界, 其宽度大约为 1 nm (Chon et al. 2011)。

由于缺乏相变诱导应力与力学破坏之间的量化关系, c -Si 材料锂化过程中的相变机理一直不清楚, 直到 Chon 等 (2011) 确定了 Si 圆片材料锂化初始阶段的应力及损伤演化过程。锂化后, α -Si 材料中的平均应力 σ 可以通过 Stoney 方法 (Stoney 1909) 确定

$$\sigma = \frac{M_s h_s^2}{6h} \kappa \quad (1)$$



(a) c -Si 部分锂化 25 h 后的截面扫描电镜图片, 嵌锂电流密度为 $12.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$



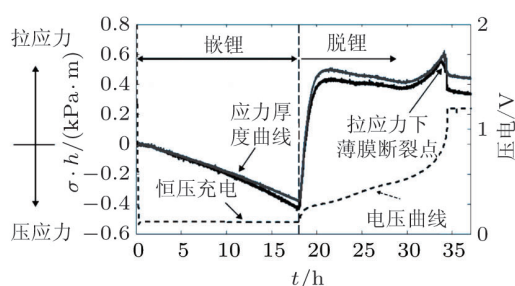
(b) 部分锂化后的高倍透射电镜照片, 相界宽度大约为 1 nm (Chon et al. 2011)

图 2

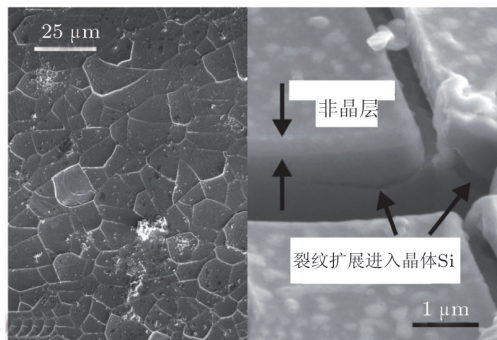
式 (1) 中 h_s 和 h 分别是 c -Si 和 α -Si 圆片的厚度, κ 是应力引起 c -Si 材料曲率的变化量, M_s 是 c -Si 圆片的弹性模量。值得注意的是, α -Si 材料的力学性能对计算平均应力是没有必要的, 只需要通过充电状态 z 可确定厚度值 h (Chon et al. 2011)。 κ 可以通过多光束光学传感器 (multi-beam optical sensor, 简称 MOSS) 测量 (Sethuraman et al. 2010b, 2010c), 根据光学几何关系, 可以得到

$$\kappa = \frac{d - d_0}{2d_0 L} \frac{n_e}{n_a} \quad (2)$$

式中, d 是 CCD 相机接收到的相邻两个激光斑点之间的距离, d_0 是相邻两个激光斑点之间的初始距离, L 是 CCD 相机与被测材料之间的距离。 n_e 和 n_a 分别是电解质和空气的折射率, 分别取 1.42 (Zhao et al. 2012b) 和 1.0。如图 3(a) 所示, 电池电势在充电过程中逐渐达到一个稳态值 (代表相界匀速移动), 对于不同的材料该值也不尽相同, 大约在 70~115 mV (vs. Li^+/Li)

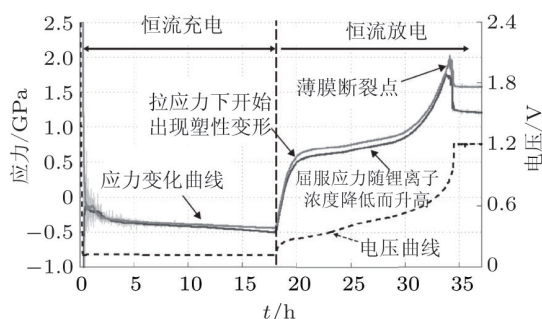


(a) 电势与应力随锂化时间的变化



(b) 脱锂后Si材料的表面裂纹

(c) 断面形貌



(d) 应力随时间的演化关系 (Chon et al. 2011)

图 3

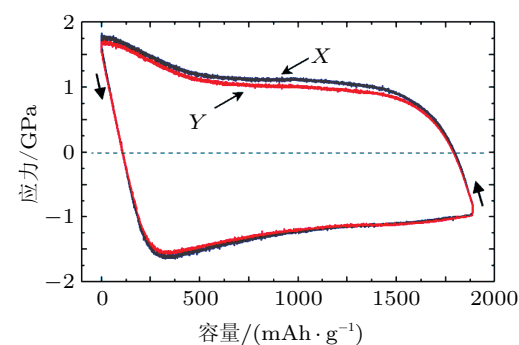
范围内 (Chon et al. 2011). 这一结果与较早发表的有关 Si 粉末复合负极材料的研究结果一致 (Limthongkul et al. 2003, Obrovac & Krause 2007, Li & Dahn 2007). 平均应力和 α -Si 厚度的乘积 ($\sigma \cdot h$) 与锂化时间基本呈线性关系, 如图 3(a) 所示. 在锂化过程中, 由于 Li^+ 在负极材料中的扩散是均匀的, 相界移动速度是一个常数, 因此 h 的变化与锂化时间存在线性关系, 平均应力 σ 是个常量. 当负极材料脱锂时, Li^+ 快速流出 α -Si 层, 平均应力立即由压应力变为拉应力, 并在比较大的拉应力条件下发生屈服, 直至

断裂. 如图 3(b) 所示, 材料表面出现了尺寸大约为 $10 \mu\text{m}$ 的网状裂纹. 通过断面裂纹看到, 裂纹同时贯穿了 α -Si 层和 c -Si 层, 如图 3(c) 所示. 在脱锂过程中, 应力由压应力快速转变为拉应力, 拉应力大约达到 0.5 GPa 时开始发生屈服, 随着脱锂的进一步进行, 负极材料发生塑性流动, 当应力值几乎达到 2 GPa 时, Si 负极材料发生断裂, 应力集中瞬间释放, 拉应力值瞬间减小到大约 1.5 GPa , 如图 3(d) 所示.

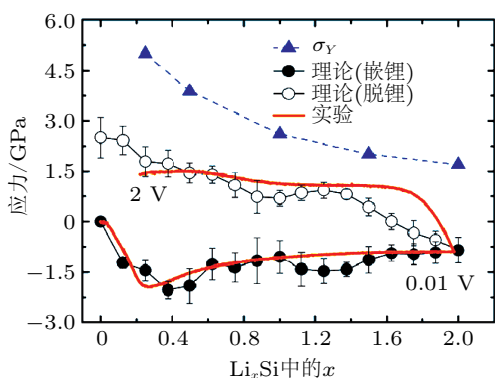
2.2 嵌 (脱) 锂过程中 Si 材料的力学性能

2.2.1 嵌 (脱) 锂过程中 Si 材料的应力演化

通过上节分析, 可以知道, 电极材料首次充放电后就会发生力学破坏失效, 这直接造成了电化学性能的退化. 因此, 对其充放电过程中的力学性能研究是非常必要的. Sethuraman 等 (2010a) 对 Si 负极材料的电化学循环性能进行了研究, 采用的电流密度为 $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($\text{C}/4$ 倍率), 为了保证锂离子在负极材料中均匀扩散, 控制充放电电压为 10 mV (vs. Li^+/Li). 基于 MOSS 技术 (Sethuraman et al. 2010b, 2010c) 及 Stony 公式 (Stoney 1909), 可以得到 Si 薄膜材料充放电过程中平均应力随容量的变化关系, 如图 4(a) 所示. 在充电的开始阶段, 平均应力随容量的增加, 其平均压应力也随之增加, 当容量达到 325 mAh/g 时, 其压应力达到大约 1.7 GPa . 随着充电过程的继续进行, 材料由于体积的继续变形, 发生塑性流动, 当容量达到 1875 mAh/g 时, 其压应力降低到大约 1 GPa . 当电池放电时, Si 材料开始脱锂过程, 其初始阶段发生弹性变形, 其应力状态从压应力快速转变为拉应力. 当拉应力达到 1 GPa 左右时, 材料发生塑性流动, 最终拉应力可达大约 1.75 GPa . 最近, Zhao 等 (2012b) 也从实验上进一步验证了上述结果的正确性, 如图 4(b) 所示. 在充电的第一个阶段, 弹性极限可以达到大约 2 GPa , 此时材料的结构为 $\text{Li}_{0.25}\text{Si}$. 随着锂化的进行,



(a) Si 薄膜材料中平均应力随容量的变化关系 (Sethuraman et al. 2010a)



(b) Si 负极材料平均应力随充电状态的演化 (▲为不同锂离子浓度下材料单轴拉伸得到的屈服强度值) (Zhao et al. 2012b)

图 4

塑性流动可以使材料承受更大的变形, 对于结构为 Li_2Si 的材料, 流动应力降低到 1 GPa 左右. 比较低的容量可能是由于实验过程中倍率较高的原因, 倍率达到约 1C. 脱锂过程应力的演化与前面所述结果基本一致.

2.2.2 嵌(脱)锂过程中 Si 材料的弹性模量

在充电的初始阶段, 锂离子的浓度比较低, 锂离子主要嵌入到 Si 晶格的空隙中 (Zhao et al. 2012b), 并没有改变原有 Si 材料的结构 (Huang & Zhu 2011, Zhao et al. 2011b). 因此, 初始阶段的材料锂化对体应变的贡献是很小的, 平均应力的响应也处于弹性变形阶段. 随着锂化过程的继续进行, 锂离子的嵌入会重排 Si 晶格的结构, 很多 Si-Si 键会发生断裂行为. 锂离子在嵌入过程中具有随机性, 断裂 Si-Si 键的同时, 会

形成很多 Si-Li 键, 从而使 Si 材料可以容纳更多的锂离子, 从而使材料发生塑性流动, 此时的平均应力并没有增加, 如图 4(a) 所示. Zhao 等 (2012b) 研究了 Si-Li 键和 Si-Si 键的平均键长随锂离子嵌入浓度的变化关系, 如图 5 所示. 在锂化循环过程中, Si-Li 键的平均键长几乎是常数, 大约为 2.78 Å. Si-Si 键的平均键长则随着锂化程度的进行逐渐增加.

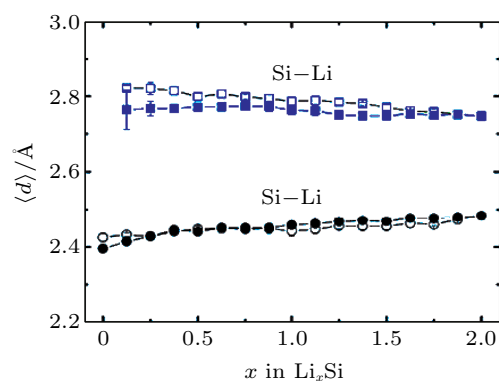


图 5 Si-Si 键长和 Si-Li 键长的平均值随锂离子浓度的变化 (实心标志表示锂化过程, 空心标志表示脱锂过程) (Zhao et al. 2012)

Si 材料内部结构重排和键长变化会导致配位数的重要改变 (Zhao et al. 2012b, Jung & Han 2012), 根据孙长庆教授 (2007) 建立的键序 (Bond order)-键长 (Bond length)-键强 (Bond strength) (BOLS) 理论, 原子配位数减少, 同时剩余键发生弛豫, 原子半径收缩, 键能增强, 键能的增强和原子配位数的减少改变了材料原子间的结合能, 这可能会对材料的弹性模量等强度参数产生重大影响 (Ma et al. 2012). Hertzberg 等 (2011) 对充电过程中的 Si-Li 合金薄膜材料进行了压痕测试, 其载荷-位移曲线如图 6(a) 所示. 从图中可以看出, 对于同一种压头, 采用几乎相同的最大载荷, 压痕深度随着锂离子嵌入浓度的增加而增大, 这一结果预示了锂离子的介入降低了 Si 材料的强度. 压痕得到的弹性模量如图 6(b) 所示, 随着锂离子浓度的增加, 无

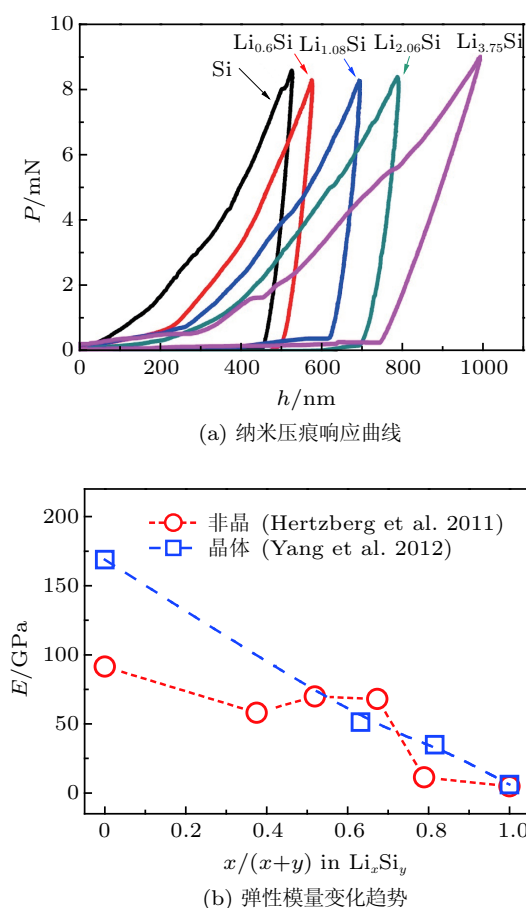


图6 不同锂离子浓度下 Si 负极材料 (Hertzberg et al. 2011, Yang et al. 2012)

论对于非晶态的 Si-Li 合金 (Hertzberg et al. 2011) 还是对于晶体 Si-Li 合金 (Yang et al. 2012), 其弹性模量值 (E) 由最初的 Si 材料 (E_{Si}) 逐渐降低到 Li 材料 ($E_{\text{Li}} = 5 \text{ GPa}$). Hertzberg 等 (2011) 提出, Si-Li 合金材料的弹性可以通过体积分数混合率来描述,

$$E = E_{\text{Li}}V_{\text{Li}} + E_{\text{Si}}V_{\text{Si}} \quad (3)$$

式中 V_{Li} 和 V_{Si} 分别是锂和硅的体积分数.

弹性模量与锂离子浓度的定量关系研究对预测锂离子电池 Si 负极材料在充放电过程中的断裂强度及应力失效具有重要意义 (Li et al. 2013).

3 充放电过程中应力破坏的理论模型

3.1 球 (壳) 的应力演化及原位观测

3.1.1 应力演化

基于球形纳米 Si 颗粒, Yao 等 (2011) 研究了充电过程中的应力演化规律. 根据他们的分析, 球形应力可以表示为

$$\sigma_{\text{m}}(r) = \frac{1}{3}(\sigma_r + \sigma_{\theta} + \sigma_z) = \frac{2\Omega E}{9(1-\nu)} \left(\frac{3}{R^3 - a^3} \int_0^R C(r) r^2 dr - C(r) \right) \quad (4)$$

式中, Ω 为锂离子的偏摩尔体积, C 为锂离子的浓度, R 为球的外表面半径, a 为球的内表面半径, ν 为泊松比. 因此, 球形应力的梯度可以写为

$$\frac{\partial \sigma_{\text{m}}}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{2\Omega E}{9(1-\nu)} \left(\frac{3}{R^3 - a^3} \int_0^R C(r) r^2 dr - C(r) \right) \right] = -\frac{2\Omega E}{9(1-\nu)} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (5)$$

将上式代入扩散方程, 可以得到

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{2\Omega^2 E}{9RT(1-\nu)} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)^2 + \frac{2\Omega^2 E c}{9R_g T(1-\nu)} \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (6)$$

式中, D 为扩散系数, R_g 是气体常数, T 为绝对温度. 这样, 应力随锂离子浓度和充电时间的关系就可以量化了. Yao 等 (2011) 研究了倍率为 $C/10$ 时空心球 (内表面半径为 175 nm , 外表面半径为 200 nm) 和实心球 (外表面半径为 138 nm) 纳米 Si 颗粒应力沿径向的演化规律, 如图 7 所示. 从图中可以看出, 从球心位置沿径向方向, 环向应力从拉应力迅速变为压应力,

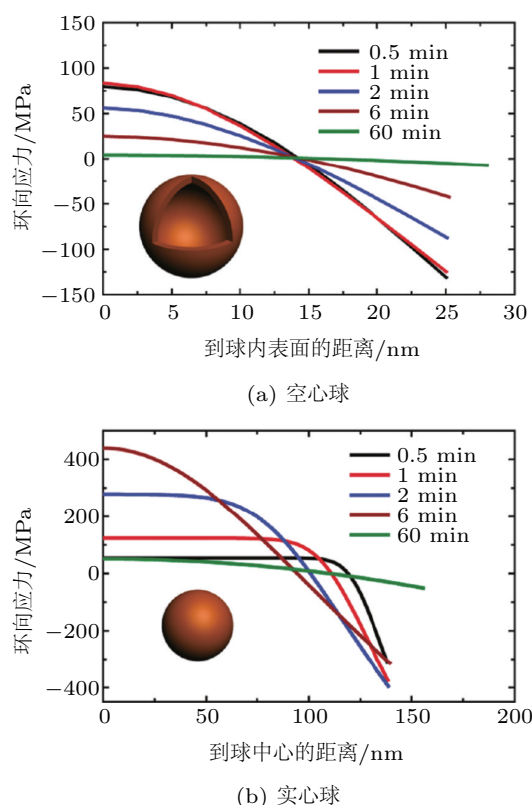


图 7 环向应力沿径向在不同充电时间的演化规律 (Yao et al. 2011)

而且离球心越近, 拉应力越大, 对于空心球和实心球分别达到 83.5 MPa 和 439.7 MPa. 因此, 中空结构材料有效缓解了锂化过程中的应力, 极大地降低了 Si 负极材料充电过程中的应力破坏风险. 基于此, Yao 等 (2011) 制备了空心结构的 Si 纳米颗粒, 有效改善了其电化学循环性能.

同时, Liu 等 (2012a) 进一步完善了上述结果, 他们认为纳米颗粒靠近外表面 ($r = R$) 的区域不是压应力, 而是非常大的拉应力, 这更符合材料断裂失效的实际情况, 并通过有限元数值模拟验证了上述结论, 如图 8 所示. 从图中可以看出, 球的中心区域受到比较大的拉应力作用, 在锂化的界面层附近则表现为压应力, 然后在表面附近区域迅速变为拉应力. 美国 Kentucky 大学的 Cheng 课题组, 基于球形颗粒活性材料, 首次建立了锂离子浓度和扩散应力在充放电过程中的演化规律, 他们发现, 应力的分布

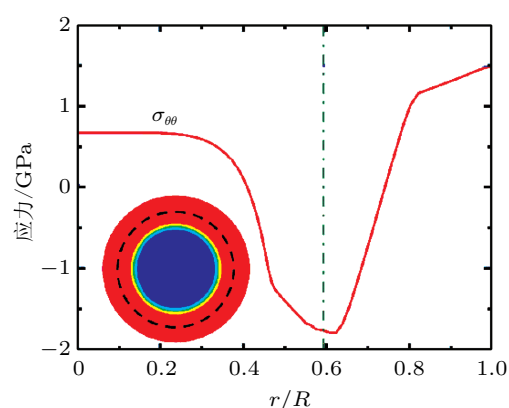


图 8 环向应力沿径向的分布曲线图 (Liu et al. 2012a)

对颗粒表面的断裂行为具有重要影响, 特别对于在纳米尺度的材料 (Cheng & Verbrugge 2008, 2010).

3.1.2 扩散应力破坏的临界尺寸

在应力演化分析的基础之上, 很多科学家采用透射电镜 (TEM) 原位观察了纳米 Si 材料在充电过程中的失效行为. Liu 等 (2012a) 观察了不同晶粒尺寸的纳米 Si 颗粒在锂化过程中的粉化失效现象, 如图 9 所示. 可见, 最初的 Si 颗粒完好 (图 9(a)), 当充电到 3 s 时, 外层的 SEI (solid electrolyte interphase) 膜已开始破坏, 但内层的活性材料依然完好 (图 9(b)); 当充电到 24 s 时, 材料已经出现了裂纹 (图 9(c)); 当充电到 31 s 时, 材料已经出现了粉化 (图 9(d)). 多次实验后发现, 当颗粒直径超过 150 nm, 充电后就会发生粉化, 因此, 实心纳米 Si 颗粒的临界尺寸为 $D = 150$ nm (图 9(e)).

为了得到 Si 纳米线的临界尺寸, Ryu 等 (2011) 原位观察了不同直径的 Si 纳米线材料锂化前后的尺寸变化, 如图 10 所示. 对于直径大约为 500 nm 的 Si 纳米线, 锂化后完全消失了, 说明锂化后材料完全粉化了, 如图 10(a) 所示. Ryu 等 (2011) 在 150~550 nm 尺度范围内, 选取了大约 20 种不同直径的材料进行锂化后的原位测试, 结果发现, 锂化后的尺寸都大幅增

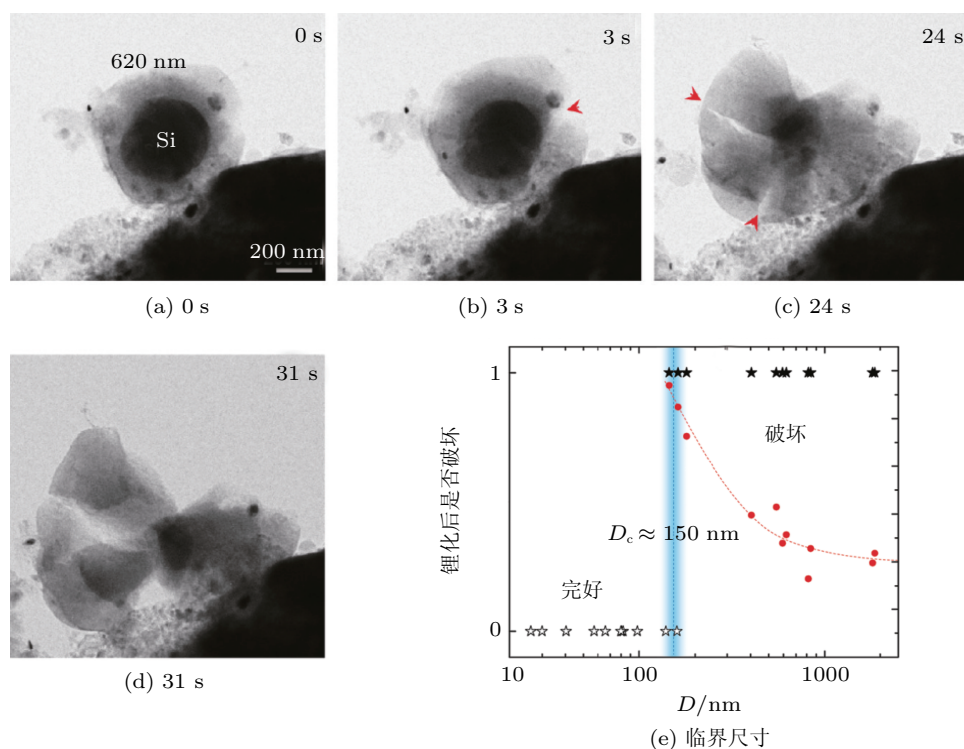
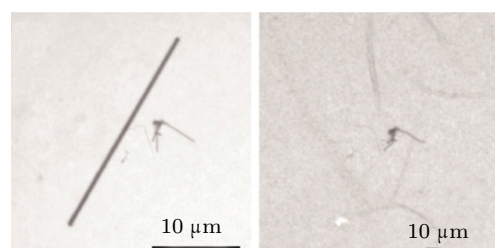


图9 直径 $D = 620$ nm 的 Si 纳米颗粒在不同锂化时间下的原位观察图片 (Liu et al. 2012a)

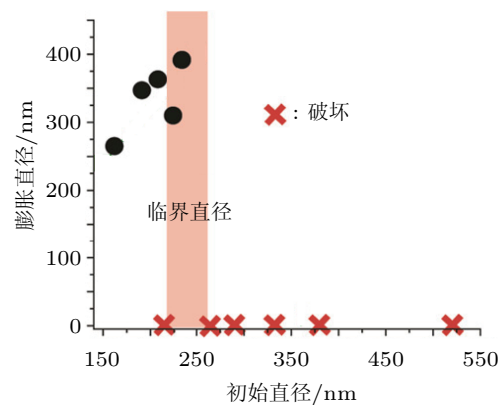
加, 当尺寸超过大约 200 nm 左右时, 锂化后的材料就会粉化, 如图 10(b) 所示. 可以知道, Si 纳米线的临界直径大约为 200 nm.

最近, 我们在这方面也做了一些初步研究, 建立了 Si 负极材料充放电过程中破坏的理论模型, 如图 11 所示, 得到了 Si 纳米材料失效的理论临界尺寸, 对于 Si 纳米薄膜、纳米线、纳米颗粒的临界尺寸分别是大约 33, 70, 90 nm (Ma et al. 2013).

在 Si 负极材料脱嵌锂离子的过程中, 涉及到了非常复杂的力学-化学-电学耦合作用, 无论是理论建模还是实验观测, 精确刻画失效机理都存在很大困难, 从而造成了不同实验方法得出的应力破坏临界点值相差较大, 其主要原因有以下几点: (1) 充电过程中, 负极材料的表面会形成一层很薄的 SEI 膜, 对于不同形状的负极材料, SEI 膜的厚度是不同的, 这可能造成负极材料所承受的应力大小不同, 其破坏临界点也会存在差异; (2) 充电速率



(a) Si 纳米线锂化前后的原位图片



(b) 不同直径的 Si 纳米线锂化后的尺寸 (Ryu et al. 2011)

图 10

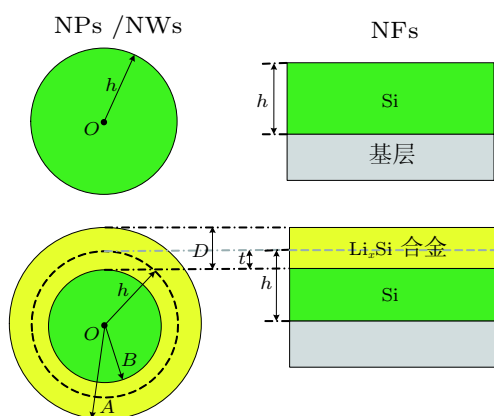


图 11 Si 纳米材料锂化过程示意图

也是影响应力破坏临界点值的一个重要因素, 充电速率越大, 负极材料变形的速度就越快, 应力得不到及时释放, 造成局部应力过大, 材料易发生粉碎, 破坏临界值就相对较小, 反之, 充电速率小, 破坏临界值就相对较大; (3) 各种形状的负极材料都存在一定的缺陷, 如空洞、位错、微裂纹等, 材料制备工艺不同, 缺陷存在的程度也不一样, 这也会造成应力临界值的差异。

3.2 核-壳结构的应力场分析

根据 3.1.1 小节应力演化分析可以知道, 空心结构的纳米材料能够承受更大的变形, 极大缓解了应力的增加。因此, 无论是正极材料还是负极材料, 很多科学家都将其设计成空心结构, 这可以很大程度上提高电极材料的电化学性能 (Chen et al. 2005, Li et al. 2008, Zeng et al. 2007, Liu & Xue 2008, Liu et al. 2010, 2013)。基于奥氏熟化机制, 利用异质金属氧化物之间的协同效应, 通过控制反应体系中纳米颗粒的最初聚集状态, 我们也成功制备了 V_2O_5 - SnO_2 双层壳纳米胶囊锂离子电池双电极材料, 该材料可以同时作为正极材料和负极材料, 显示了很好的倍率性和循环性能 (Liu et al. 2009)。蛋黄结构的碳包覆 Si 负极材料也成为当今的设计潮流, 包括碳包覆纳米颗粒 (Liu et al. 2012b, Li

et al. 2012) 及纳米管 (Hertzberg et al. 2010) 等, 都展现了优异的电化学性能。

但是, 核-壳结构材料在锂化和脱锂过程中会诱导很大的应力, 严重影响电池安全和循环性能, 因此, 锁志刚教授课题组 (Zhao et al. 2012a) 对外壳 (Coating) 包覆 Si (C@Si) 中空核-壳结构负极材料锂化过程中的应力场进行了研究, 主要集中在纳米颗粒和纳米管两个方面, 如图 12 所示。锂化前, 外层是厚度为 $C - B$ 的外壳, 内层是厚度为 $B - A$ 的 Si 负极材料; 锂化后, 内层 Si 负极材料为厚度变为 $B - a$ 。锂离子在 Si 中的扩散系数大约为 $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ (Ding et al. 2009), 即扩散 100 nm 厚的薄膜只需大约 100 s, 远远小于一个电化学循环的时间。因此, 假设锂离子在 Si 中的传输是非常快速的均匀扩散 (Zhao et al. 2012a)。通过应力场分析及表面和界面的断裂能, 他们成功建立了碳包覆材料在充放电过程中的失效机制图。

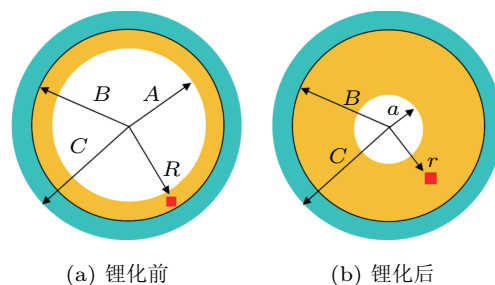


图 12 核-壳结构示意图 (Zhao et al. 2012a)

3.3 充放电过程中的力-化耦合理论模型

Si 负极材料虽然拥有很高的理论容量, 但是却在商业化应用上存在致命缺陷, 即充放电过程中会发生的破坏导致非常大的塑性变形。很多科学家已经基于锂离子扩散过程中的变形问题进行了理论建模, 主要基于以下 3 个方面。

3.3.1 基于弹性理论的力-化耦合理论模型

Golmon 等 (2010) 假设轴对称球形颗粒 Si 材料是各向同性的, 在嵌锂过程中的变形为弹

性,同时忽略表面应力的作用 (Diao et al. 2004). Si 材料表面和电解质之间的反应动力学可以通过巴特勒-福尔摩尔 (Butler-Volmer) 模型描述, 锂离子在活性材料中的输运可以通过扩散方程表示 (Zhang et al. 2007)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (7)$$

式中, c 和 \mathbf{J} 分别是锂离子浓度和通量. 由于弹性变形相比于锂离子扩散时间非常短, Golmon 等 (2010) 假设该变形为准静态弹性变形, 从而可以推导出

$$\mathbf{J} = -D \left(\nabla_r c - \frac{\Omega c}{R_g T} \nabla_r \sigma_m \right) \quad (8)$$

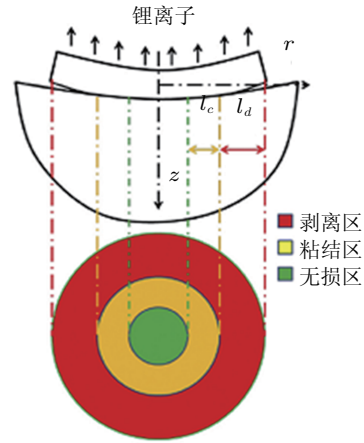
$$\sigma_r = \frac{E \left[(1 + \nu) \nabla u + 2\nu \frac{u}{r} - \frac{\Omega}{3} c (1 + \nu) \right]}{(1 + \nu) (1 - 2\nu)} \quad (9)$$

$$\sigma_\theta = \frac{E \left[\nu \nabla u + \frac{u}{r} - \frac{\Omega}{3} c (1 + \nu) \right]}{(1 + \nu) (1 - 2\nu)} \quad (10)$$

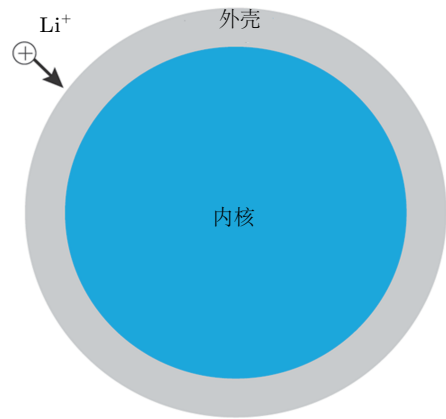
扩散方程的边界条件为: 在颗粒中心处, $u = 0$, $\mathbf{J} = \mathbf{0}$; 在颗粒表面, 材料处于无应力状态, $\sigma_r = 0$.

上海大学张俊乾教授课题组 (Lu et al. 2013) 基于弹性变形, 建立了锂离子电池层状电极材料充放电过程的力-化耦合理论模型, 如图 13(a) 所示. 在他们的研究中, 基底被认为是半无限大材料, 活性材料与基底之间的结合性能通过粘聚力模型来描述, 通过量纲分析, 可以找到锂离子嵌入和脱出过程中界面分层的相关无量纲量, 如板厚、半径、弹性模量、泊松比、结合强度等.

最近, 北京大学方岱宁教授课题组 (Hao & Fang 2013) 基于核-壳结构的活性材料, 建立了锂离子扩散应力的理论模型, 如图 13(b) 所示. 他们综合考虑了表面应力、界面应力及壳本身对锂离子扩散应力的影响, 结果表明, 碳外壳极大地缓解了活性材料的体积变形, 扩散应力与碳外壳的厚度和杨氏模量相关.



(a) 脱锂过程中的弯曲变形 (Lu et al. 2013)



(b) 核-壳结构理论模型 (Hao & Fang 2013)

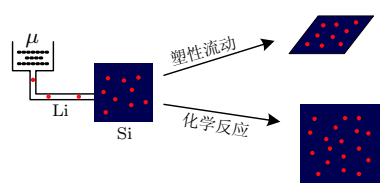
图 13

3.3.2 基于小变形弹塑性理论的力-化耦合理论模型

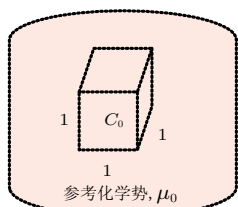
由于电极材料锂化过程会发生塑性变形, 因此考虑塑性变形的力-化耦合理论模型急需建立. Brassart 和 Suo (2013) 将电极材料嵌(脱)锂过程中的变形 (ε_{ij}) 分为两个部分, 即弹性应变 (ε_{ij}^e) 和非弹性应变 (ε_{ij}^i)

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^i \quad (11)$$

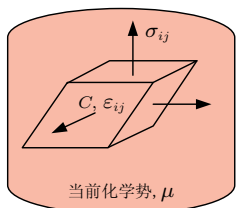
弹性变形可以由虎克定律描述, 这种变形并没有破坏材料的原子间的化合键. 而非弹性变形包含两个部分, 即材料流动发生的塑性应变 ε_{ij}^p 和化学反应过程中嵌入锂离子的体积应变 ε_{kk}^i (如图 14(a) 所示).



(a) 锂离子嵌入Si材料过程中会发生塑性流动和体积膨胀两种变形



(b) 参考状态, 单位体积含有的锂离子数量为 C_0 , 单胞处于无应力状态, 此时的化学势为 μ_0



(c) 当前状态, 单位体积含有的锂离子数量为 C , 单胞的应力为 σ_{ij} , 发生的应变为 ϵ_{ij} , 此时的化学势为 μ (Brassart & Suo 2013)

图 14

基于热力学定律, 亥姆霍兹自由能 W 在反应过程中不会增加, 因此

$$\delta W - \sigma_{ij} \delta \epsilon_{ij} - (\mu - \mu_0) \delta C \leq 0 \quad (12)$$

式中, μ_0 和 μ 是反应前后的化学势, 如图 14(b) 和图 14(c) 所示. 从而可以得到

$$\zeta = \left(1 - \frac{M}{K}\right) \sigma_m + \frac{\mu - \mu_0}{\Omega} - \left(H - \frac{M^2}{K}\right) \Omega (C - C_0) \quad (13)$$

ζ 可称为渗透压力, 主导化学反应的进行. 当 $\zeta = 0$ 时, 电极材料与电解液之间达到平衡状态, 化学反应停止进行. 体模量 K 与平均应力和弹性体应变相关, 力化耦合模量 M 与平均应力和离子浓度相关. 从上式可以看出, 化学反应

的驱动力主要来自平均应力、化学势和离子浓度.

3.3.3 基于大变形弹塑性理论的力-化耦合理论模型

3.3.3.1 SUO 模型

电极材料的嵌锂和脱锂过程如图 15 所示 (Zhao et al. 2011a). 从初始的参考状态 (图 15(a)), 电极材料吸收数量为 C 的锂离子, 其单元的边长分别伸长为 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, 则其体积变形率为 $J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ (图 15(b)). 锁志刚教授课题组根据热力学定律, 外力所做的总功不少于体系自由能 W 的变化

$$\sigma_1 \lambda_2 \lambda_3 \delta \lambda_1 + \sigma_2 \lambda_1 \lambda_3 \delta \lambda_2 + \sigma_3 \lambda_2 \lambda_1 \delta \lambda_3 + \mu \delta C \geq \delta W \quad (14)$$

材料的变形可以分为两个部分: 弹性变形 λ^e 和非弹性变形 λ^i . 当施加于材料的载荷移除以后, 材料的弹性变形 λ^e 即可恢复, 这时, 只有非弹性变形 λ^i , 如图 15(c) 所示. 因此, 单元各边长的伸长量可以写为 (Zhao et al. 2011a)

$$\lambda_1 = \lambda_1^e \lambda_1^i, \quad \lambda_2 = \lambda_2^e \lambda_2^i, \quad \lambda_3 = \lambda_3^e \lambda_3^i \quad (15)$$

上式也可以写为求和的形式 $\lg \lambda_k = \lg \lambda_k^e + \lg \lambda_k^i$.

类似于金属材料的流动塑性变形, 对于离子浓度一定的材料, 非弹性变形不引起体积变形. Brassart 和 Suo 引入一个力-化耦合驱动力

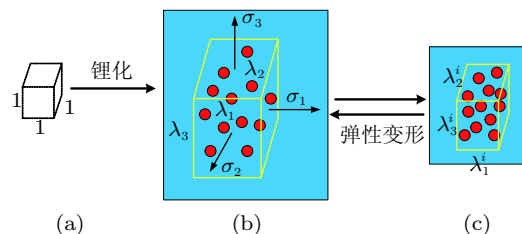


图 15 一个循环以后, 电极材料不能恢复到初始状态. (a) 参考状态, 此时, 材料中没有锂离子, 也没有应力. (b) 电极材料吸收锂离子, 发生变形 λ . (c) 移除弹性变形, 材料只剩下非弹性变形 λ^i (Zhao et al. 2011a)

(Brassart and Suo 2012)

$$\zeta = \sigma_m + \frac{\mu}{\Omega} - \frac{\partial W}{\Omega \partial C} \quad (16)$$

离子在电解质中的化学势为 μ , 在电极材料中的化学势为 $\partial W / \partial C - \Omega \sigma_m$ (Zhao et al. 2011a, Bower et al. 2011). 随着离子扩散的进行, 电解质和电极材料中的化学势趋于相等, $\mu = \partial W / \partial C - \Omega \sigma_m$. 当 ζ 为正值时, 驱动力促进离子扩散; 当 ζ 为负值时, 驱动力促进离子脱出. 定义非弹性偏应变为 $e_k^i = \varepsilon_k^i - (\lg J^i) / 3$, 可以得到

$$(\sigma_1 - \sigma_m) \delta e_1^i + (\sigma_2 - \sigma_m) \delta e_2^i + (\sigma_3 - \sigma_m) \delta e_3^i + \zeta J^{-1} \Omega \delta C \geq 0 \quad (17)$$

从上式可以看出, 非弹性偏应变代表了电极材料的流动, 离子的浓度代表化学反应过程. 而且, 电极材料流动的驱动力是偏应力 $\sigma_1 - \sigma_m$, $\sigma_2 - \sigma_m$ 和 $\sigma_3 - \sigma_m$; 化学反应的驱动力是 ζ . 方程 (17) 用 3 个非弹性偏应变和离子浓度作为变量, 且 $e_1^i + e_2^i + e_3^i = 0$, 因此上述不等式只有 3 个变量. Brassart 和 Suo 引入了一个力-化耦合驱动力的标度量 (Brassart and Suo 2012)

$$\tau_{eq} \equiv \left\{ \frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_m)^2 + (\sigma_2 - \sigma_m)^2 + (\sigma_3 - \sigma_m)^2] + q \zeta^2 \right\}^{1/2} \quad (18)$$

式中, q 是一个正的常数. 当 $q = 0$ 时, 上式可以简化为 von Mises 等效剪应力. 方程 (18) 主要是基于以下考虑而来: 从 von Mises 塑性理论出发, 认为屈服条件依赖于力-化耦合驱动力 ζ , 因此引入该力的二次形式, 对于各向同性材料, 最一般的组合形式是第二不变量与 ζ^2 的线性叠加. 从而可以得到

$$\frac{dC}{dt} = \frac{J q f(\tau_{eq})}{\Omega \tau_{eq}} \left[\frac{\mu - \mu_0}{\Omega} - \frac{kT}{\Omega} \lg \left(\frac{C}{C_{\max} - C} \right) + \frac{2\sigma}{3} \right] \quad (19)$$

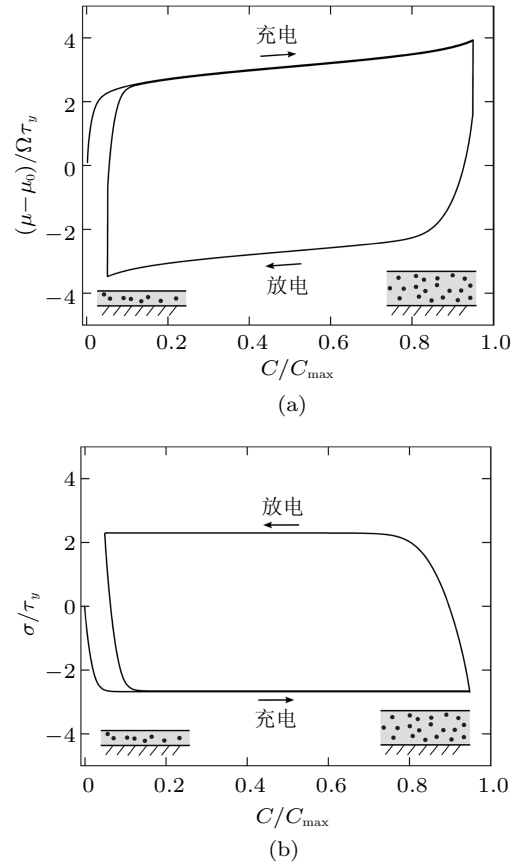


图 16 薄膜电极嵌锂和脱锂过程中的 (a) 化学势与 (b) 应力随离子浓度的演化关系 (Zhao et al. 2011a)

其中, C_{\max} 是满充时的锂离子浓度. 取 $G = 38.5 \text{ GPa}$, $\nu = 0.3$, $q = 1$, 化学势和应力的典型曲线, 如图 16 所示. 在离子的嵌入和脱出过程中, 化学势是逐渐增加的 (图 16(a)). 在锂化过程中, 平均应力为压应力; 在脱锂过程中, 平均应力为拉应力 (图 16(b)). 因此, 平均应力阻碍了化学反应的进行. 应力在初始阶段会瞬间增加, 然后趋于一个稳态阶段. 在开始一段很短时间, 非弹性体积变形主要通过弹性和非弹性偏应变承受, 这一过程会引发很大的应力, 而应力反过来会促进材料的流动.

3.3.3.2 Qu 模型

美国西北大学曲建民教授课题组 (Cui et al. 2012) 基于连续介质力学大变形理论, 提出

了应力化学势 (stress-dependent chemical potential) 的概念, 该化学势可以推动离子在材料中的扩散过程. 材料中某一点在扩散过程中的位移场 \mathbf{u} 可以描述为

$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X} \quad (20)$$

这里, \mathbf{x} 和 \mathbf{X} 分别是该点在当时构形 (变形后) 和初始构形 (变形前) 状态下的位置. 相对于初始状态的变形梯度 \mathbf{F} 可以写为

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^e \mathbf{F}^*, \quad \mathbf{F}^* = \mathbf{F}^c \mathbf{F}^p \quad (21)$$

式中, \mathbf{F}^e 和 \mathbf{F}^* 分别代表弹性变形梯度和非弹性变形梯度, \mathbf{F}^c 和 \mathbf{F}^p 分别代表离子浓度引起的变形梯度和塑性变形梯度, 如图 17 所示.

此时, 总拉格朗日应变可以写为

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^T \mathbf{F} - \mathbf{I}) = (\mathbf{F}^*)^T \mathbf{E}^e \mathbf{F}^* + \mathbf{E}^* \quad (22)$$

这里

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^e &= \frac{1}{2}[(\mathbf{F}^e)^T \mathbf{F}^e - \mathbf{I}], \\ \mathbf{E}^* &= \frac{1}{2}[(\mathbf{F}^*)^T \mathbf{F}^* - \mathbf{I}] \end{aligned} \quad (23)$$

分别表示弹性应变和非弹性应变.

引入离子浓度 c 和变形梯度 \mathbf{F} 作为独立变量, 参考构形下每单位体积的内能密度 ($\Pi(\mathbf{F}, c)$) 可以描述为

$$\Pi(\mathbf{F}, c) = \varphi(c) + W(\mathbf{F}, c) = \varphi(c) + J^* w(\mathbf{F}, c) \quad (24)$$

其中, $\varphi(c)$ 是中间构形下单位体积的化学能, $W(\mathbf{F}, c)$ 是当前构形下单位体积的应变能, $w(\mathbf{F}, c)$ 是中间构形下单位体积的应变能, $J^* = \det(\mathbf{F}^*)$ 是 Jacobian 行列式. 这时, 化学势 $\mu(\mathbf{F}, c)$ 可以描述为

$$\mu(\mathbf{F}, c) = \frac{V_{m0}}{x_{\max}} \left(\frac{\partial \Pi(\mathbf{F}, c)}{\partial c} \right)_{\mathbf{F}} = \mu_0(c) + \tau(\mathbf{F}, c) \quad (25)$$

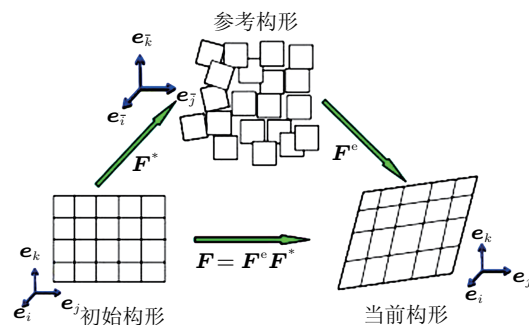


图 17 变形梯度的分解关系

其中, V_{m0} 是离子扩散后形成合金的摩尔体积, x_{\max} 是合金中离子的最大浓度

$$\mu_0(c) = \frac{V_{m0}}{x_{\max}} \frac{\partial \varphi(c)}{\partial c}$$

和

$$\tau(\mathbf{F}, c) = \frac{V_{m0}}{x_{\max}} \times \left(\frac{\partial [J^* w(\mathbf{F}, c)]}{\partial c} \right)_{\mathbf{F}}$$

分别为化学势的应力无关部分和应力相关部分.

4 充放电过程中力学性能演变的数值模拟计算

4.1 第一性原理计算

为了从微观世界了解 Si 负极材料充放电过程中力学性能的变化, 科学家应用第一性原理计算的方法对电极材料的结构与性能进行了预测和优化, 并取得了一些重要的研究进展 (Whittingham 2004). 在锂离子电池的研究中, 第一性原理计算在平均嵌锂电压、嵌入-脱嵌机理、预测电极材料的电子结构和性质以及晶格畸变等方面都取得了成功 (Chevrie & Dahn 2009, Chan et al. 2012). 例如, Shenoy 等 (2010) 无定形和晶体 Li-Si 合金材料的弹性模量, 得到了弹性模量随锂化程度的变化规律. Zhao 等 (2000) 通过第一性原理计算发现, 碳纳米管拥有非常高的嵌锂容量, 这主要归功于纳米管中碳的密度比较低.

第一性原理计算在 Si 负极材料力学性能的演变等方面也取得了一些重要的结果 (Yin

et al. 2008, Chevrier & Dahn 2010, Chevrier et al. 2009). Zhao 等 (2011b) 基于第一性原理计算, 研究了 Si 负极材料充放电过程中的微观结构变化, 并探究了锂离子扩散诱导塑性变形的物理机制. 对于单轴拉伸的数值模拟计算, 其应力-应变响应如图 18(a) 所示. 从图中可以清楚地看出, 随着锂化的进行, Si 材料的强度逐渐降低, 而且材料的性质由脆性转变为韧性. 对于纯 Si 材料, 其加载曲线和卸载曲线完全重合, 证明其为弹性材料; 当锂离子浓度 $f = 0.125$ 时, 材料发生了永久性变形 $\varepsilon = 1.21\%$; 随着锂离子浓度进一步增加, 其塑性变形的程度也随着增加. 图 18(b) 展示了杨氏模量随锂离子浓度的变化关系. 显然, 随着锂离子浓度的增加, 杨氏模量从大约 100 GPa 逐渐降低到了大约 40 GPa.

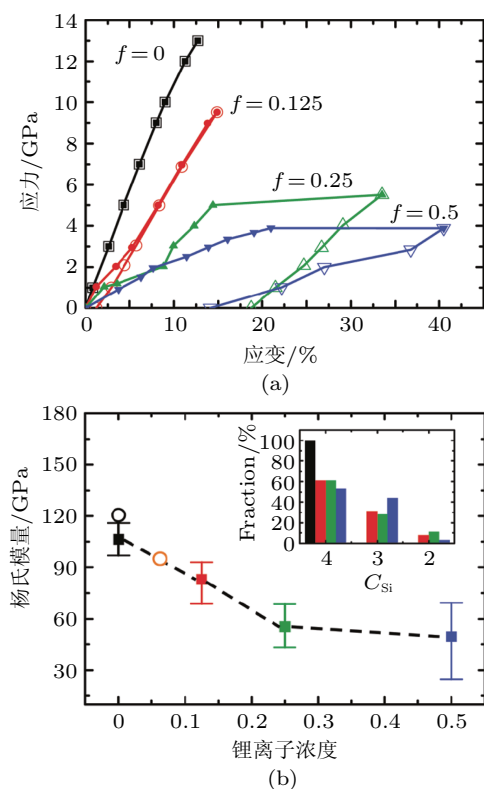


图 18 Si 在嵌锂过程中力学性能的演化 (a) 应力-应变曲线和 (b) 杨氏模量. f 是锂离子浓度, 即锂离子数目与单胞 Si 原子数目之比 (Zhao et al. 2011b)

这主要是因为锂离子的嵌入增加了原有材料的配位数, 使得原来的 Si-Si 键断裂, 形成了新的、比较弱的 Si-Li 键, 从而导致了杨氏模量的降低, 该结果与之前的原位实验 (Sethuraman et al. 2010b) 和数值模拟结论一致 (Shenoy et al. 2010).

4.2 有限元数值模拟

近几年, 有限元数值模拟被用来研究锂离子电池充放电过程中的扩散及电化学退化机理. Si 负极材料由于在充放电过程中的变形非常大, 科学家也通过有限元数值模拟计算预测和分析 Si 负极材料的失效机理 (Bhandakkar & Johnson 2012). Haftbaradaran 和 Gao (2012) 基于断裂力学的理论分析和 ABAQUS 数值模拟计算, 设计了 Si 岛负极材料. 他们发现, 当 Si 岛的尺寸小于临界尺寸时, 10 个循环后材料都不会发生变形; 而大于该临界尺寸时, 10 个循环后材料发生了明显的塑性变形, 如图 19 所示. 锁志刚教授课题组 (Zhao et al. 2012b, 2012c) 对不同晶面取向 ($\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$) 的 Si 负极材料进行了电化学实验测试, 并给出了一个动力学模型, 该模型综合考虑了电解质与电极间的氧化还原反应、锂离子扩散效应以及锂化硅和晶体硅之间的化学反应. 基于此模型, 他们量化了界面间的化学反应, 并通过 ABAQUS 有限元数值模拟计算, 预测了各项异性 Si 负极材料充电后的体积膨胀及断裂形貌.

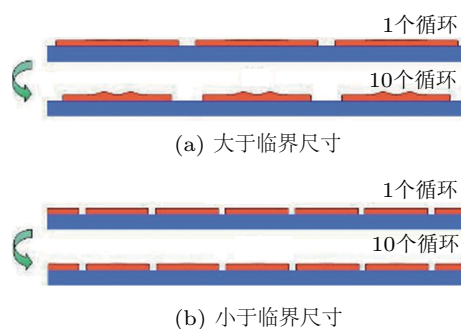


图 19 Si 岛负极材料在充放电过程中的形貌演化 (Haftbaradaran & Gao 2012)

5 展望

近年来,随着锂离子电池的迅猛发展,其电极材料的理论比容量受到了越来越多的关注. Si 负极材料由于拥有最高的理论比容量,引起了学术界的极大兴趣. 但是,在充放电过程中, Si 负极材料会发生非常大的体积变形,容易造成材料的破坏,进而引起电化学性能的退化. 虽然通过纳米化、薄膜化、复合化等制备技术,大大改善了其电化学循环性能,但是距离产业化尚有比较大的距离. 要解决这一问题,就要从微观变形机理、理论模型、材料设计等基础研究入手,我们认为今后 Si 负极材料的研究方向重点基于以下几个方面:

(1) 利用透射电镜原位技术、原子力显微技术等测试手段,观察 Si 负极材料充放电过程中的微观结构变化,进一步澄清其失效机理.

(2) 基于热力学的基本理论和方法,建立并完善电极材料充放电过程中的力-化耦合理论模型,找到电极材料在电化学循环中的失效判据.

(3) 基于第二条的理论指导,合理设计活性材料,改进制备技术,旨在提高电极材料的电化学性能,包括中空结构、核-壳结构、纳米管(线)、蜂窝结构等等.

(4) 利用第一性原理计算和有限元数值模拟,对设计材料的充放电过程中的失效行为进行预测,对制备工艺进行优化.

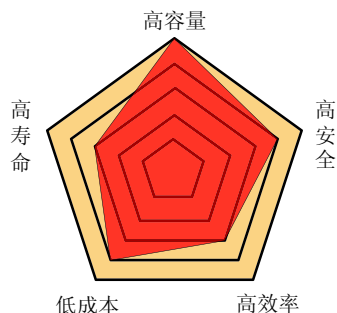


图 20 锂离子电池最优设计方案

(5) 通过理论分析、数值模拟计算、实验研究,确定锂离子电池的最优设计方案,如图 20 所示.

参考文献

- Beaulieu L Y, Eberman K W, Turner R L, Krause L, Dahn J. 2001. Colossal reversible volume changes in lithium alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4: A137-A140.
- Bhandakkar T K, Johnson H T. 2012. Diffusion induced stresses in buckling battery electrodes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60: 1103-1121.
- Bower A F, Guduru P R, Sethuraman V A. 2011. A finite strain model of stress, diffusion, plastic flow, and electrochemical reactions in a lithium-ion half-cell. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59: 804-828.
- Brassart L, Suo Z. 2012. Reactive flow in large deformation electrodes of lithium-ion batteries. *International Journal of Applied Mechanics*, 4: 1250023.
- Brassart L, Suo Z. 2013. Reactive flow in solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61: 61-77.
- Chan C K, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang X, Huggins R, Cui Y. 2008. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3: 31-35.
- Chan M K Y, Wolverton C, Greeley J P. 2012. First principles simulations of the electrochemical lithiation and delithiation of faceted crystalline silicon. *Journal of the American Chemical Society*, 134: 14362-14374.
- Chen J, Xu L, Li W, Gou X. 2005. α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Advanced Materials*, 17: 582-586.
- Cheng Y-T, Verbrugge M W. 2008. The influence of surface mechanics on diffusion induced stresses within spherical nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 104: 083521-6.
- Cheng Y-T, Verbrugge M W. 2010. Diffusion-induced stress, interfacial charge transfer, and criteria for avoiding crack initiation of electrode particles. *Journal of the Electrochemical Society*, 157: A508-A516.
- Chevrier V L, Dahn J R. 2009. First principles model of amorphous silicon lithiation. *Journal of the Electrochemical Society*, 156: A454-A458.
- Chevrier V L, Dahn J R. 2010. First principles studies of disordered lithiated silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 157: A392-A398.

- Chevrier V L, Zwanziger J W, Dahn J R. 2009. First principles studies of silicon as a negative electrode material for lithium-ion batteries. *Canadian Journal of Physics*, 87: 625-632.
- Chon M J, Sethuraman V A, McCormick A, Srinivasan V, Guduru P. 2011. Real-time measurement of stress and damage evolution during initial lithiation of crystalline dilicon. *Physical Review Letters*, 107: 045503.
- Cui Z, Gao F, Qu J. 2012. A finite deformation stress-dependent chemical potential and its applications to lithium-ion batteries. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60: 1280-1295.
- Diao J, Gall K, L. Dunn M. 2004. Atomistic simulation of the structure and elastic properties of gold nanowires. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52: 1935-1962.
- Ding N, Xu J, Yao Y X, Wegner G, Fang X, Chen C, Lieberwirth I. 2009. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si. *Solid State Ionics*, 180: 222-225.
- Golmon S, Maute K, Lee S H, Dunn M. 2010. Stress generation in silicon particles during lithium insertion. *Applied Physics Letters*, 97: 033111.
- 郭炳坤, 徐徽, 王先友, 肖立新. 2002. 锂离子电池. 长沙: 中南大学出版社 (Guo B K, Xu H, Wang X Y, Xiao L X. 2002. *Lithium-ion Batteries*. Changsha: Central South University Press (in Chinese))
- Haftbaradaran H, Gao H. 2012. Ratcheting of silicon island electrodes on substrate due to cyclic intercalation. *Applied Physics Letters*, 100: 121907.
- Hao F, Fang D. 2013. Diffusion-induced stresses of spherical core-shell electrodes in lithium-ion batteries: The effects of the shell and surface/interface stress. *Journal of the Electrochemical Society*, 160: A595-A600.
- Hertzberg B, Alexeev A, Yushin G. 2010. Deformations in Si-Li anodes upon electrochemical alloying in nano-confined space. *Journal of the American Chemical Society*, 132: 8548-8549.
- Hertzberg B, Benson J, Yushin G. 2011. Ex-situ depth-sensing indentation measurements of electrochemically produced Si-Li alloy films. *Electrochemistry Communications*, 13: 818-821.
- Hu Y, Zhao X, Suo Z. 2010. Averting cracks caused by insertion reaction in lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research*, 25: 1007-1010.
- Huang S, Zhu T. 2011. Atomistic mechanisms of lithium insertion in amorphous silicon. *Journal of Power Sources*, 196: 3664-3668.
- Jung S C, Han Y-K. 2012. Ab initio molecular dynamics simulation of lithiation-induced phase-transition of crystalline silicon. *Electrochimica Acta*, 62: 73-76.
- Lee S J, Lee J K, Chung S H, Lee H, Lee S, Baik H. 2001. Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode. *Journal of Power Sources*, 97-98: 191-193.
- Lee J K, Smith K B, Hayner C M, Kung H. 2010. Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li-ion battery anodes. *Chemical Communications*, 46: 2025-2027.
- Lei W, Pan Y, Zhou Y, Zhou W, Peng M, Ma Z. 2013. CNTs-Cu composite layer enhanced Sn-Cu alloy as high performance anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, DOI: 10.1039/C3RA44431G.
- Li F, Zou Q Q, Xia Y Y. 2008. CoO-loaded graphitizable carbon hollow spheres as anode materials for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 177: 546-552.
- Li H, Huang X, Chen L, Wu Z, Liang Y. 1999. A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2: 547-549.
- Li H, Shi L, Lu W, Huang X, Chen L. 2001. Studies on capacity loss and capacity fading of nanosized SnSb alloy anode for Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 148: A915-A922.
- Li H, Wang Z, Chen L, Huang X. 2009. Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Advanced Materials*, 21: 4593-4607.
- Li J, Dahn J R. 2007. An in situ X-ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si. *Journal of the Electrochemical Society*, 154: A156-A161.
- Li K, Xie H, Liu J, Ma Z, Zhou Y, Xue D. 2013. From chemistry to mechanics: Bulk modulus evolution of Li-Si and Li-Sn alloys via metallic electronegativity scale. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15: 17658-17663.
- Li X, Meduri P, Chen X, Qi W, Englehard M, Xu W, Ding F, Xiao J, Wang W, Wang C, et al. 2012. Hollow core-shell structured porous Si-C nanocomposites for Li-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22: 11014-11017.
- Limthongkul P, Jang Y I, Dudney N J, Chiang Y. 2003. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage. *Acta Materialia*, 51: 1103-1113.
- Lindley D. 2010. The energy storage problem. *Nature*, 463: 18-20.
- Liu C, Li F, Ma L P, Cheng H M. 2010. Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*, 22: E28-E62.

- Liu J, Wan Y, Liu W, Ma Z, Ji S, Wang J, Zhou Y, Hodgson P, Li Y. 2013. Mild and cost-effective synthesis of iron fluoride-graphene nanocomposites for high-rate Li-ion battery cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 1969-1975.
- Liu J, Xia H, Xue D, Lu L. 2009. Double-shelled nanocapsules of V_2O_5 -based composites as high-performance anode and cathode materials for Li ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 131: 12086-12087.
- Liu J, Xue D. 2008. Thermal oxidation strategy towards porous metal oxide hollow architectures. *Advanced Materials*, 20: 2622-2627.
- Liu X H, Zhong L, Huang S, Mao S, Zhu T, Huang J. 2012a. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano*, 6: 1522-1531.
- Liu N, Wu H, McDowell M T, Yao Y, Wang C, Cui Y. 2012b. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes. *Nano Letters*, 12: 3315-3321.
- Liu X H, Zhang L Q, Zhong L, Liu Y, Zheng H, Wang J, Cho J, Dayeh S, Picraux S, Sullivan J, Mao S, Ye Z, Huang J. 2011. Ultrafast electrochemical lithiation of individual Si nanowire anodes. *Nano Letters*, 11: 2251-2258.
- Lu B, Song Y, Guo Z, Zhang J. 2013. Modeling of progressive delamination in a thin film driven by diffusion-induced stresses. *International Journal of Solids and Structures*, 50: 2495-2507.
- Ma Z, Li T, Huang Y L, Liu J, Zhou Y, Xue D. 2013. Critical silicon-anode size for averting lithiation-induced mechanical failure of lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 3: 7398-7402.
- Ma Z, Zhou Z, Huang Y, Zhou Y, Sun C. 2012. Mesoscopic superelasticity, superplasticity, and superrigidity. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 55: 963-979.
- Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, Kvit A, Ayala J, Yushin G. 2010. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nature Materials*, 9: 353-358.
- Maranchi J P, Hepp A F, Evans A G, Nuhfer N, Kumta P. 2006. Interfacial properties of the a-Si/Cu: Active-inactive thin-film anode system for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 153: A1246-A1253.
- Maranchi J P, Hepp A F, Kumta P N. 2003. High capacity, reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6: A198-A201.
- Obrovac M N, Krause L J. 2007. Reversible cycling of crystalline silicon powder. *Journal of the Electrochemical Society*, 154: A103-A108.
- 潘勇, 周益春, 李玮, 王建兴, 周兆峰, 杜超, 堵艳艳. 2010. 一种镀覆含纳米线的多层复合薄膜的钢带及其制备方法. 中国发明专利, 201010110129.X, (Pan Y, Zhou Y C, Li W, Wang J X, Zhou Z F, Du Y Y. 2010. One kind of plating multilayer containing nanowires composite film strip and method. Chinese Invention Patent, 201010110129.X. (in Chinese))
- Park M H, Kim M G, Joo J, Kim K, Kim J, Ahn S, Cui Y, Cho J. 2009. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Letters*, 9: 3844-3847.
- Peng K, Xu Y, Wu Y, Pan Y, Lee S, Zhu J. 2005. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications. *Small*, 1: 1062-1067.
- Ryu I, Choi J W, Cui Y, Nix W D. 2011. Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59: 1717-1730.
- Sethuraman V A, Chon M J, Shimshak M, Srinivasan V, Guduru P. 2010a. In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation. *Journal of Power Sources*, 195: 5062-5066.
- Sethuraman V A, Chon M J, Shimshak M, Winkle N, Guduru P. 2010b. In situ measurement of biaxial modulus of Si anode for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 12: 1614-1617.
- Sethuraman V A, Srinivasan V, Bower A F, Guduru P. 2010c. In situ measurements of stress-potential coupling in lithiated silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 157: A1253-A1261.
- Shenoy V B, Johari P, Qi Y. 2010. Elastic softening of amorphous and crystalline Li-Si phases with increasing Li concentration: A first-principles study. *Journal of Power Sources*, 195: 6825-6830.
- Stoney G G. 1909. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 82: 172-175.
- Sun C Q. 2007. Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency. *Progress in Solid State Chemistry*, 35: 1-159.
- Sun Q, Zhang B, Fu Z W. 2008. Lithium electrochemistry of SiO_2 thin film electrode for lithium-ion batteries. *Applied Surface Science*, 254: 3774-3779.
- Whittingham M S. 2004. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, 104: 4271-4301.

- Xiao X, Liu P, Verbrugge M W, Haftbaradaran H, Gao H. 2011. Improved cycling stability of silicon thin film electrodes through patterning for high energy density lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 196: 1409-1416.
- Yang B, He Y P, Irsa J, Landgren C, Ratchford J, Zhao Y. 2012. Effects of composition-dependent modulus, finite concentration and boundary constraint on Li-ion diffusion and stresses in a bilayer Cu-coated Si nano-anode. *Journal of Power Sources*, 204: 168-176.
- Yao Y, McDowell M T, Ryu I, Wu H, Liu N, Hu L, Nix W, Cui Y. 2011. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano Letters*, 11: 2949-2954.
- Yin R Z, Kim Y S, Choi W, Kim S, Kim H. 2008. Chapter 3 structural analysis and first-principles calculation of lithium vanadium oxide for advanced Li-ion batteries, *Advances in Quantum Chemistry*, 54: 23-33.
- Zeng S, Tang K, Li T, Liang Z, Wang D, Wang Y, Zhou W. 2007. Hematite hollow spindles and microspheres: Selective synthesis, growth mechanisms, and application in lithium ion battery and water treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111: 10217-10225.
- Zhang X, Shyy W, Marie Sastry A. 2007. Numerical simulation of intercalation-induced stress in Li-ion battery electrode particles. *Journal of the Electrochemical Society*, 154: A910-A916.
- Zhang Z, Fouchard D, Rea J R. 1998. Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 70: 16-20.
- Zhao J, Buldum A, Han J, Lu J. 2000. First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes. *Physical Review Letters*, 85: 1706-1709.
- Zhao K, Pharr M, Vlassak J J, Joost J, Suo Z. 2010. Fracture of electrodes in lithium-ion batteries caused by fast charging. *Journal of Applied Physics*, 108: 073517-6.
- Zhao K, Pharr M, Cai S, Vlassak J, Suo Z. 2011a. Large plastic deformation in high-capacity lithium-ion batteries caused by charge and discharge. *Journal of the American Ceramic Society*, 94: s226-s235.
- Zhao K, Wang W L, Gregoire J, Pharr M, Suo Z, Vlassak J, Kaxiras E. 2011b. Lithium-assisted plastic deformation of silicon electrodes in lithium-ion batteries: A first-principles theoretical study. *Nano Letters*, 11: 2962-2967.
- Zhao K, Pharr M, Hartle L, Vlassak J, Suo Z. 2012a. Fracture and debonding in lithium-ion batteries with electrodes of hollow core-shell nanostructures. *Journal of Power Sources*, 218: 6-14.
- Zhao K, Pharr M, Wan Q, Wang W, Kaxiras E, Vlassak J, Suo Z. 2012b. Concurrent reaction and plasticity during initial lithiation of crystalline silicon in lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 159: A238-A243.
- Zhao K, Tritsarlis G A, Pharr M, Wang W, Okeke O, Suo Z, Vlassak J, Kaxiras E. 2012c. Reactive flow in silicon electrodes assisted by the insertion of lithium. *Nano Letters*, 12: 4397-4403.
- 周益春, 潘勇, 李玮, 王建兴, 赌艳艳, 杜超, 戴翠英. 2010. 一种镀覆微/纳米晶镍多层薄膜的钢带及其制备方法. 中国发明专利, 201010110128.5 (Zhou Y C, Pan Y, Li W, Wang J X, Du Y Y, Du C, Dai C Y. One kind of plating micron/nano-crystal multilayer nickel films strip and method. Chinese Invention Patent, 201010110128.X. (in Chinese))

(责任编辑: 孙庆平)

Research progress in degradation mechanism of silicon anode materials for lithium-ion batteries*

MA Zengsheng¹ ZHOU Yichun^{1,†} LIU Jun¹ XUE Dongfeng²
YANG Qingsheng³ PAN Yong^{1,‡}

¹ Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology of Ministry of Education, Faculty of Materials, Optoelectronics and Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

² State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

³ Department of Engineering Mechanics, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract Silicon anode materials have very high theoretical specific capacity, hence become promising replacement for anode material of lithium-ion batteries. However, during charging and discharging, silicon anode materials suffer big volume deformation that may cause destruction and failure of the active material. This seriously affects the electrochemical cycle performance, and restricts wide applications in the field of lithium-ion batteries. In this paper, we introduce silicon anode materials of different structure form, and the degradation mechanism of the electrochemical properties during charging and discharging. We summarize the latest international research progress in mechanical properties evolution of charging and discharging process, the related theoretical analysis, numerical simulations, and prospects for research emphasis of the mechanical failure in silicon anode materials.

Keywords lithium-ion battery, silicon anode materials, ion diffusion, stress evolution, simulations, chemo-mechanical coupling



周益春, 1963 年出生, 1985 年、1988 年和 1994 年分别在湘潭大学、国防科技大学和中国科学院力学研究所获得学士、硕士和博士学位. 1998 年 12 月至 2001 年 9 月在日本东北大学做访问教授. 1996 年评为教授, 1998 年在中国科学院力学研究所被评为博士导师. 2002 年被评为教育部“跨世纪优秀人才”, 2005 年荣获国家杰出青年科学基金, 2006 年被评为第二届国家级教学名师, 2009 年荣获国际功能材料科学家奖. 主要从事的“几种特殊的涂层和薄膜的制备, 物理和力学性能分析”研究获得省部级自然科学奖一等奖、科技进步一等奖和二等奖各 1 项, 国家发明专利 25 项, 在 *Appl. Phys. Lett.*, *Acta Mater* 等国际著名刊物发表学术论文 150 余篇, 其中 SCI 收录的论文 130 余篇, 被他人 在 *Science*, *Nature* 等引用 1000 余次, 30 余次在国际国内学术会议作邀请报告.



潘勇, 1965 年 1 月出生, 教授, 博士生导师, 先后承担和完成了十多项国家级和省级科研课题和研究工作, 长期在电子、电池行业从事信息材料和能源关键材料的科学研究和开发, 特别是在带材表面(电镀)处理领域, 瞄准国内空白的产品, 通过自主研发以及产业化生产, 从而实现产、学、研、用的有机结合, 现在已经成功实现了具有自主知识产权的 5 项填补国内空白产品的生产技术开发. 同时, 在国内外知名杂志上发表学术论文 30 余篇, 拥有授权专利 10 余项.

* The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11102176, 11372267), the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (2013AA032502), and the Emerging Strategic Industries of Hunan Province (2012GK4075).

[†] E-mail: zhouyc@xtu.edu.cn

[‡] E-mail: ypan@xtu.edu.cn