

锂电池的电极失效机制的力学表征及模拟

张 敏¹⁾, 魏悦广

(中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 锂离子电池的容量及使用寿命密切地依赖于其电极材料抵抗锂离子的反复侵入及逃逸引起的体膨胀失效的能力。本文采用内聚力模型 (Cohesive Zone Model) 刻画及模拟锂离子电池硅负极薄膜材料体膨胀失效过程, 通过建立力-热等效的有限元模型, 对于平面应变情况下的薄膜式硅电极中各参数 (尤其是薄膜厚度) 对其碎裂模式的影响进行了系统性地研究, 模拟和表征出了随变形失配硅薄膜自身及其沿界面失效 (龟裂) 的全过程。从中发现了两种失效模式 (界面断裂和膜自身碎裂) 以及两种破坏模式的竞争关系以及界面特征和薄膜厚度对这一关系的影响规律; 同时也观察出了界面附近基底材料的受力与变形特征。希望接下来对薄膜式硅电极的规律做出更深入的研究, 同时也可以尝试将内聚力模型应用于其他结构形式 (如纳米柱) 的硅电极情况。

关键词: 内聚力模型, 锂离子电池, 硅负极材料, 薄膜碎裂

引 言

在锂离子电池中, 负极材料是影响电池容量和性能的重要因素之一, 而目前的负极材料碳, 自锂离子电池商业化以来, 实际比容量已经接近372mAh/g的理论值, 很难再有提升的空间, 寻找替代碳的高比容量负极材料成为一个重要的发展方向。硅和锂能形成多种合金, 具有高容量(最高4200mAh/g), 低脱嵌锂电压(低于0.5VvsLi/Li+)与电解液反应活性低等优点; 而且硅在地球上储量丰富, 成本较低, 因而是一种非常有发展前途的锂离子电池负极材料。然而在充放电过程中, 硅的脱嵌锂反应将伴随大的体积变化(~300%), 造成材料结构的破坏和机械粉化, 导致电极材料间及电极材料与集流体的分离, 进而失去电接触, 致使容量迅速衰减, 循环性能恶化。在获得高容量的同时, 如何提高硅基负极材料的循环性能, 是硅基材料的研究重点^[1]。

近年来薄膜材料发展迅速, 硅薄膜比容量高, 循环性能好, 因此硅薄膜电极材料也受到重视。

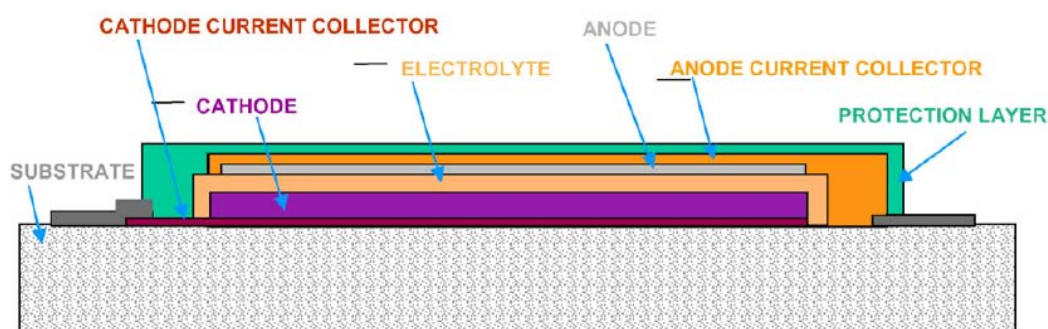


图1 薄膜式锂离子电池侧视图^[2]

我们引入内聚力模型来模拟锂离子电池硅负极材料的碎裂, 不仅可以通过改变模型中物理和力学参数来研究不同变量对碎裂模式的影响, 而且由于内聚力模型本身的特点, 我们还可以模拟随着加载的进行, 裂纹开展的全过程。

1 理论与模型介绍

内聚力模型本质上通过满足一定形式的分离力和分离位移的关系 (Traction-Separation relation) 给界面

1) Email: zhangmin@imech.ac.cn

定义了一种本构关系，用来描述界面开裂过程。由于已有的大量研究表明，这一关系曲线的具体形状并不是很重要，重要的是关系中的两个重要参数：内聚强度（cohesive strength）和断裂能（fracture energy），因此在已经存在的很多类型的张力位移关系中，我们采用形式简明的双线性模型。

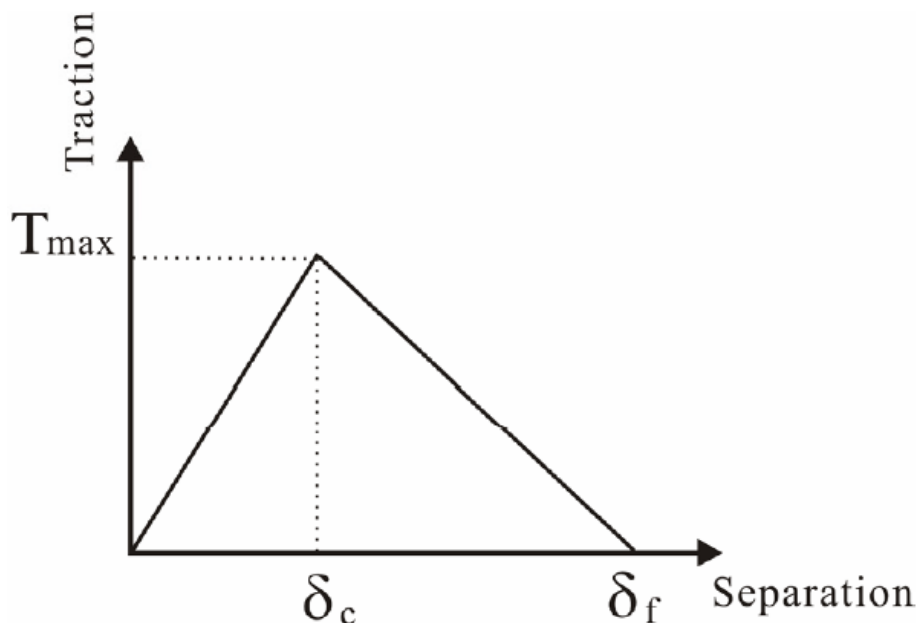


图2 双线性内聚力模型的张力位移曲线（T-S 关系）

图2给出了纯I型裂纹的双线性内聚力模型的张力位移曲线（T-S关系），其中， T_{\max} 表示内聚应力值， δ_c 对应的是拉伸方向的临界分力量， δ_f 对应的是拉伸方向的最大分力量。纯II型裂纹的T-S关系与其类似，只是应力和分离位移分别为剪切方向³。

2 计算结果及分析

薄膜状硅电极的碎裂模式受到制备工艺、充放电速率、界面的形貌、薄膜厚度等各方面因素的影响，在我们的模型中，我们主要关注随薄膜厚度的变化，其碎裂模式的不同，同时注意到不同的内聚力参数（强度与断裂韧性，也表征了硅膜内部以及和基底之间的界面的属性）对碎裂模式的影响，对加载过程中基底的应力变化也给出了描述。

从计算结果中我们发现，随着薄膜厚度的增加，裂纹间距不断增大，并且由只出现横向裂纹的碎裂模式逐渐过渡到先出现沿界面裂纹的的碎裂模式。图3则给出了这一规律的量化趋势。

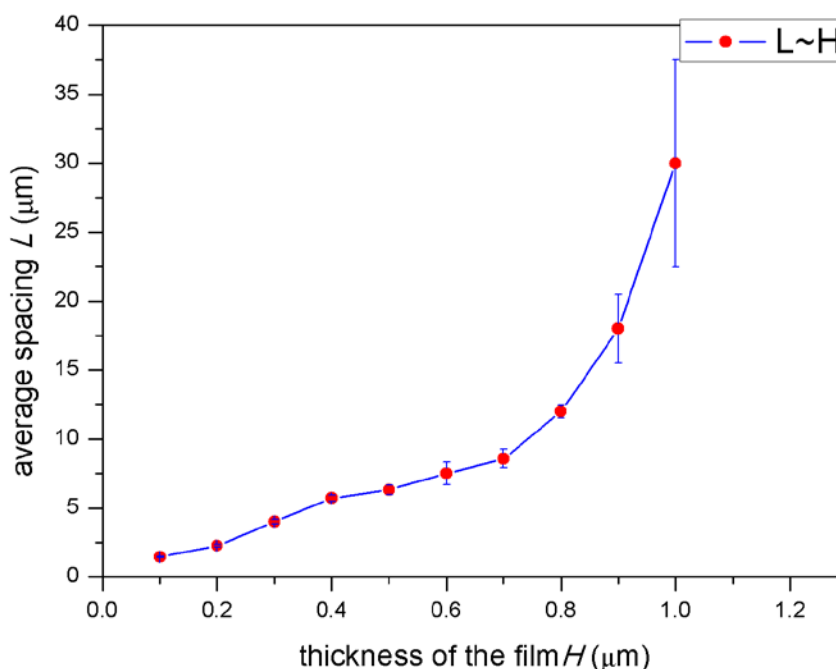


图3 裂纹间距随薄膜厚度的变化

从图3可以看出，随着薄膜厚度的不断增加，横向裂纹间距单调增加，而且进一步的观察发现，对于给定的其他参数，会存在一个临界厚度 h_c ，当 $h < h_c$ 时，薄膜首先出现而且主要为横向开裂；而当 $h > h_c$ 时，薄膜会先从端部开始出现界面裂纹，载荷加到一定程度时才会出现横向裂纹。而由于膜厚度的不同，系统横向碎裂裂纹数目趋于饱和的趋势也有很大不同。

而当我们调节薄膜内部以及界面处的内聚力单元参数的时候，相应于真实情况则是薄膜性质和薄膜与基底之间界面性质的改变，通过这些参数的调整，我们可以研究体系其他参数对断裂模式的影响。

3 结论

从平面应变的计算结果可以看出，随着硅薄膜厚度的增加，裂纹间距增大，即对应于试验中，薄膜厚度增加时碎裂成的岛屿状块体的面积变大。同时可以得出结论：当膜厚度增大到一定程度时，膜的横向裂纹和沿界面的裂纹相互竞争，将会出现两种不同的断裂模式。同时薄膜的性质以及薄膜与基底之间界面的性质对碎裂模式也会有很大的影响。

参考文献

- [1] Tarascon, J. M. Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature 414 (15) ,359-367(2001)
- [2] 张连忠, 两种锂离子电池负极材料的研究, 天津大学, 博士学位论文, 2006.
- [3] 许巍, 金属粘结界面的强韧及破坏机制研究, 中科院力学研究所, 博士学位论文, 2012

CHARACTERIZATION AND STIMULATION OF CRACK PATTERN FORMATION IN LITHIUM-ION BATTERY ANODES¹⁾

Zhang Min^{*,2)}, Wei Yueguang⁺

^{*}(*Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

⁺(*Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: The capacity, cycle-life and life time of silicon Li-ion batteries are closely dependent on the ability of its electrodes to avoid cracking or delamination due to large volume expansion brought by de/lithiation during charging/discharging cycles. In this paper we study the effect of different parameters, especially the film thickness, on the formation of crack patterns systematically. Applying the Cohesive Zone Element on the film/substrate interface, as well as within the film, a developed numerical model has been carried out under plane strain condition, the whole expansion and fracture process of silicon film is documented, details of the morphology, stress distribution and crack length are observed and discussed. With the growth of the film thickness, the crack spacing length is on rise, which is in good qualitative agreement with former experimental and other analytical results. Two distinctive crack patterns are found and the transition from one to the other is analyzed with the variation of the film thickness. Results show that for each specific set of parameters, there exists a critical film thickness in which the transition happens. This work may help guide the development of silicon anodes for lithium-ion batteries with enhanced mechanical durability and identify battery operating conditions, thereby increasing cell life.

Key words: Cohesive zone model, Li-ion battery, silicon anodes, film cracking

1) E-mail: zhangmin@lnm.imech.ac.cn