

文章编号: 1001-4888(2024)05-0612-13

脱嵌锂循环过程中硅纳米材料 变形原位测量与机理分析*

谢海妹^{1,2}, 宋海滨³, 韩彬^{1,2}, 张茜^{1,2}

(1. 天津大学 机械工程学院力学系, 天津 300350; 2. 天津市现代工程力学重点实验室, 天津 300350;
3. 北京经纬恒润科技股份有限公司, 北京 100191)

摘要: 微结构变形测量与演化分析是研发高性能电极材料的重要基础, 然而受限于电化学过程的复杂性和实验测量技术, 目前对纳米颗粒变形演化的分析明显不足。本文针对高比容量硅纳米材料脱嵌锂循环过程中的应变演化分析开展微尺度原位实验研究。首先提出了电化学诱导应变的原位拉曼光谱测量方法, 结合晶格动力学方程建立电化学应变模型, 实现了硅复合电极前两圈脱嵌锂循环过程中应变演化的原位测量, 实验结果显示应变存在拉-压转换、倒“U”形非线性演化和滞后等现象。随后基于实验结果分析了应变演化过程并揭示其机理, 第一圈嵌锂过程中持续增大的压应变起源于锂化相/晶硅相两相界面不断向中心扩散, 除此之外脱嵌锂过程中压应变演化起源于梯度相的扩散。

关键词: 电化学诱导应变; 硅纳米材料; 非线性演化; 原位测量; 拉曼光谱

中图分类号: O348.1; TM911 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-23-199

0 引言

锂离子电池是目前数字移动设备和电动汽车领域应用最广泛的能量装置, 在产业布局上具有重要的战略意义^[1]。为应对高能量密度、快速充放电能力、长寿命和高安全性的市场需求, 锂离子电池的研发涉及典型的力-电化学多场耦合问题^[2-3], 解决该问题的关键之一是实现了对电化学诱导力学行为的演化分析, 这不仅直接关联电极材料容量, 还限制了电池循环寿命^[4-6]。因此, 认知电化学诱导力学的演化过程是发展高性能电极材料的核心基础。

在锂离子电池工作过程中, 电极力学响应受到物理、化学、材料等多种因素影响, 电化学诱导变形与应力演化十分复杂^[3,7-8]。围绕电极应力和应变研究, 在理论与模拟方面大多将电化学过程等价于热膨胀过程进行分析, 通过建立耦合变形和扩散的力-电化学理论框架以捕捉不同形貌和尺度下电极变形与应力等信息^[9-10], 包括膜基宏观尺度、复合电极细观尺度和颗粒微纳尺度等。例如, QIU 等^[11] 研究了多层纳米片的扩散行为与力学响应, 给出了沿着电极厚度的应力分布, 讨论了层数和活性材料对应力的影响。SHAH 等^[12] 研究了硅多孔复合电极的应力分布, 考虑了大变形对电荷传导和电化学响应的影响、应力对锂传输和界面电荷转移的影响以及不对称充放电动力学, 结果显示, 应力显著依赖于活

* 收稿日期: 2023-09-21; 修回日期: 2023-10-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(12102296, 12041201, 12021002)

通信作者: 谢海妹(1988-), 女, 博士, 副研究员。主要研究领域: 储能材料力-电化学耦合问题和深海腐蚀力学问题。Email: xiehaimei@tju.edu.cn

宋海滨(1991-), 男, 博士, 工程师。主要研究领域: 纳米电极材料力-电化学耦合行为原位表征与机理分析。Email: haibin.song@hirian.com

性颗粒和微观结构。KAUSTHUBHARAM等^[13]给出了 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 颗粒应力沿颗粒半径呈内拉外压的趋势,并讨论了约束状态和倍率对应力的影响。此外,还有研究讨论了电极结构、材料性质、相变和充放电等多类因素对电极应力的影响^[14-17],以及电化学诱导应力对扩散、浓度、电压以及储锂能力的影响^[18-21],这些研究均围绕电极的力学行为展开,反映了电极力学在锂离子电池研发中扮演的重要角色。

近年来,随着光学和光谱学实验技术的快速发展,光杠杆、数字图像相关、探针、拉曼光谱、X射线、同步辐射等技术被应用于工程和科学领域材料与结构力学参数测量^[22-25],其中部分技术得以开发用于电化学复杂环境下电极不同尺度变形、模量、应变与应力等的实验测量^[2,26-28]。在膜基宏观尺度上,采用光杠杆技术结合力学模型是测量电极力学参数的常见方法之一^[29-30]。MUKHOPADHYAY团队和GUDURU团队结合多光学光束传感技术测量的弯曲变形与Stoney应力公式给出了石墨类电极和硅类电极在脱嵌锂过程的平均应力演化^[31-34]。XIE等^[35-36]建立了考虑模量演化的电化学应力模型,结合梁弯曲变形测量给出了硅复合电极和碳复合电极脱嵌锂过程中的应力演化,并讨论了模量变化对应力的影响。还有一些研究关注了黏结剂、充放电倍率、模量、应力和断裂之间的关系^[37-38]。在复合电极细观尺度上,数字图像相关是测量电极面内应变的有效手段之一,比如:JONES等^[39]测量给出了自支撑和有集流体的石墨电极面内应变,表明嵌锂使得石墨电极产生拉伸应变且应变的空间分布呈现不均匀状态。TAO等^[40]基于扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)光路系统给出了脱嵌锂过程中石墨电极沿着厚度的应变分布。XIE和YANG等^[41-42]采用双光路协同采集系统给出了石墨电极应变场演化信息,实验结果表明电化学诱导应变在时域和空域内存在明显脱嵌锂差异。CHEN等^[43]给出了碳复合电极面内平均应变曲线,并讨论了基底铜箔厚度、应变与比容量之间的关系。XU等^[44]研究了不同温度下石墨电极脱嵌锂过程中的面内应变,并评估了应变状态和比容量之间的关系。在颗粒微观尺度上,目前有少量基于拉曼光谱和X射线测量微结构变形的工作,比如ZENG等^[45]原位采集了首次放电过程中硅纳米颗粒的拉曼谱线,并结合标定实验给出了其应力演化,发现在放电过程中硅颗粒非晶态内核的应力由拉应力转变为压应力。TARDIF等^[46]结合拉曼光谱和X射线技术测量了循环期间硅纳米颗粒的变形和应力,结果显示脱锂末端硅颗粒压应力不断累积。SONG等^[47]和XIE等^[48]采用拉曼光谱给出了充放电过程中多种石墨烯电极应变信息,随比容量呈非线性演化且依赖于石墨烯微结构和充放电倍率。

综上所述,在理论方面,基于力-电化学理论框架建立的模型给出了电化学诱导变形和应力等关键力学信息演化规律;在实验测量方面,现有技术可以原位测量电化学过程中电极变形演化,但多数仍仅关注细观和宏观尺度,受限于电化学过程的复杂性和实验测量技术,对于储锂核心单元纳米颗粒的变形分析明显不足,对循环过程中变形演化机理认知不清。因此,本文针对硅纳米电极材料的电化学诱导应变行为开展微尺度原位实验研究,在理论上建立硅纳米颗粒复合电极的应变和拉曼频移之间的关系,在实验上通过设计铜网基底复合电极和带有观测窗口的原位电池实现了硅纳米颗粒复合电极在放电和充电过程中的拉曼信息采集,从而获得硅纳米颗粒在嵌锂和脱锂过程中电化学诱导应变的演化信息,并从不同尺度上揭示了该耦合行为的演化机理。本文的研究内容可为硅材料力-电化学耦合机理研究和高性能材料研发提供实验支撑。

1 硅材料原位拉曼光谱实验方法

高比容量硅材料是具有广阔应用前景的锂离子电池电极材料,其微尺度或者微结构变形演化的实验测量与分析是提升硅电极使用寿命的关键。拉曼光谱因其具有无损、高灵敏和高空间分辨等优点,目前已成为表征硅、富勒烯、碳纳米管、石墨烯等先进材料微结构变形的有效工具。本文基于拉曼光谱技术提出硅电极材料在电化学反应过程中诱导变形的原位测量实验方法,包含电化学诱导应变模型和原位实验系统两部分。

1.1 硅材料电化学诱导应变模型

拉曼光谱通过检测被测样品的频移来指认材料信息。当材料产生结构变形时,其晶格振动频率会产生微小的改变,并反映在拉曼频移的变化上,因此,通过追踪拉曼频移的变化即可计算出材料的应变

信息。材料的晶格振动行为由晶格动力学方程描述,下面将基于晶格动力学方程推导硅材料电化学诱导应变模型,即拉曼频移与应变之间的关系。

当材料存在应变时,其晶格动力学方程表述为^[49]

$$\ddot{u}_i = - \sum_k K_{ik} u_k = - \left[K_{ii}^{(0)} u_i + \sum_{klm} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \epsilon_{lm}} \epsilon_{lm} u_k \right] \quad (1)$$

式中: m 为单位晶胞内 2 个原子的质量; u_i 为原子相对位移的第 i 个分量; $K_{ii}^{(0)}$ 为无应变下的有效弹性常数,可展开为 $K_{ii}^{(0)} = m\omega_0^2$ (ω_0 是无应变时的晶格振动频率); $\frac{\partial K_{ik}}{\partial \epsilon_{lm}}$ 为存在应变 ϵ 时的弹性系数,可简化为 $\frac{\partial K_{ik}}{\partial \epsilon_{lm}} \epsilon_{lm} = K_{iklm}^{(1)} \epsilon_{lm} = K_{ikml}^{(1)} \epsilon_{ml}$, i, k, l, m 为张量的下标。

晶格动力学方程 (1) 的特解形式为

$$u = A e^{i(ka - \omega t)} \quad (2)$$

式中: A 为归一化常数; k 为波矢; a 为晶格常数; ω 为晶格振动频率。

对于三维晶体硅材料,根据对称性条件,张量 $K^{(1)}$ 存在 3 个独立的分量,表示为

$$\begin{cases} K_{1111}^{(1)} = K_{2222}^{(1)} = K_{3333}^{(1)} = mp \\ K_{1122}^{(1)} = K_{2233}^{(1)} = K_{1133}^{(1)} = mq \\ K_{1212}^{(1)} = K_{2323}^{(1)} = K_{1313}^{(1)} = mr \end{cases} \quad (3)$$

式中, p, q 和 r 为材料的声子变形势。将特解 (2) 代入晶格动力学方程 (1),并结合式 (3),将式 (1) 在 x, y, z 方向上展开,可以得到以 u_x, u_y, u_z 为未知数的线性齐次方程组:

$$\begin{cases} [p\epsilon_{xx} + q(\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) - \lambda] u_x + 2r\epsilon_{xy} u_y + 2r\epsilon_{xz} u_z = 0 \\ 2r\epsilon_{xy} u_x + [p\epsilon_{yy} + q(\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}) - \lambda] u_y + 2r\epsilon_{yz} u_z = 0 \\ 2r\epsilon_{xz} u_x + 2r\epsilon_{yz} u_y + [p\epsilon_{zz} + q(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) - \lambda] u_z = 0 \end{cases} \quad (4)$$

式中, $\lambda = \omega^2 - \omega_0^2$ 。

方程组 (4) 有非零解的条件是其系数矩阵行列式为零,于是得到特征方程如下:

$$\begin{vmatrix} p\epsilon_{xx} + q(\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) - \lambda & 2r\epsilon_{xy} & 2r\epsilon_{xz} \\ 2r\epsilon_{xy} & p\epsilon_{yy} + q(\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}) - \lambda & 2r\epsilon_{yz} \\ 2r\epsilon_{xz} & 2r\epsilon_{yz} & p\epsilon_{zz} + q(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

当对硅复合电极进行拉曼测量时,结合硅颗粒的尺寸、激光光斑的直径和激光的穿透能力等计算可知,激光光斑的覆盖范围内包含有上万颗硅纳米颗粒,因此尽管单晶硅在单个纳米颗粒尺度上的首圈嵌锂过程中呈现各向异性变形,但由于每个纳米颗粒的晶格方向是随机的,因而综合起来并不显示出方向性的差异,即统计意义上呈现各向同性变形。当硅材料发生各向同性变形时,其应变表示为

$$\begin{cases} \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon \\ \epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{xz} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

由于应变引起的频移变化 $\Delta\omega$ 远小于 ω_0 ,因此有如下近似关系

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \approx \frac{\omega^2 - \omega_0^2}{2\omega_0} = \frac{\lambda}{2\omega_0} \quad (7)$$

将式(6)和式(7)代入特征方程 (5) 可得

$$\epsilon = \frac{2\omega_0}{p + 2q} \Delta\omega \quad (8)$$

式(8)给出了硅材料的应变与拉曼频移变化量之间的关系,查阅文献可知声子变形势分别表示为 $p = -1.85\omega_0^2$, $q = -2.31\omega_0^2$ ^[50],由此可知应变与频移变化量呈线性关系,频移变化为正对应压应变,反之为拉应变。

对于硅复合电极中的硅纳米颗粒,其初始状态表现为单晶态,硅-硅键的一阶拉曼特征峰的初始峰位在 520cm^{-1} 附近。根据文献^[51-52],硅纳米颗粒在首圈嵌锂过程中会以相变反应的形式进行,外层表现为非晶态的锂硅合金,内层尚未反应的部分仍为单晶硅,两者之间存在明显的相界面。考虑到非晶

态的锂硅合金并不会在 520cm^{-1} 峰位附近激发出拉曼特征峰,因而在反应过程中,硅-硅键一阶拉曼特征峰的频移反映了内层单晶硅的晶格变化,即外层锂化硅的生成导致内层单晶硅产生的应变。

1.2 硅复合电极原位拉曼实验

为了获取电化学过程中硅复合电极应变信息,频移的原位采集是关键,本节搭建的采集实验系统,包含电极制备与表征、原位电池结构设计与组装以及电化学实验原位采集3部分。

(1) 电极制备与表征

为了实现离子和电子的传输以及原位观测,本文采用铜网为基底制备硅复合电极。制备分为3步:①准备集流体:选用厚度约 $100\mu\text{m}$ 、网格间距 $50\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ 、铜线直径 $25\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的铜网作为集流体。②准备电极材料浆料:将硅纳米颗粒(99%纯度,徐州捷创新材料科技有限公司)、炭黑导电剂(分析纯,瑞士 Timcal 公司)和瓜尔豆胶黏结剂(分析纯,中电第十八研究所)以 65:15:20 的质量比进行物理混合,并分散在蒸馏水中形成电极浆料。③制备硅复合电极:使用工字涂布器将电极浆料刮涂到铜网基底上,刮涂过程中浆料主要填充到网眼中,因而厚度与铜网的厚度相同,约 $100\mu\text{m}$ 。刮涂后的电极置于温度为 80°C 的真空干燥箱中干燥 12h。图 1 给出了硅复合电极在不同尺度上的形态和结构表征:SEM 图像显示硅复合电极在细观尺度上呈现出典型的多孔结构特征;透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM) 图像显示硅颗粒直径约 $30\text{nm}\sim 50\text{nm}$,表面存在 $2\text{nm}\sim 3\text{nm}$ 的非晶态氧化层,具有(111)晶面的晶格条纹,条纹间距为 0.314nm 。

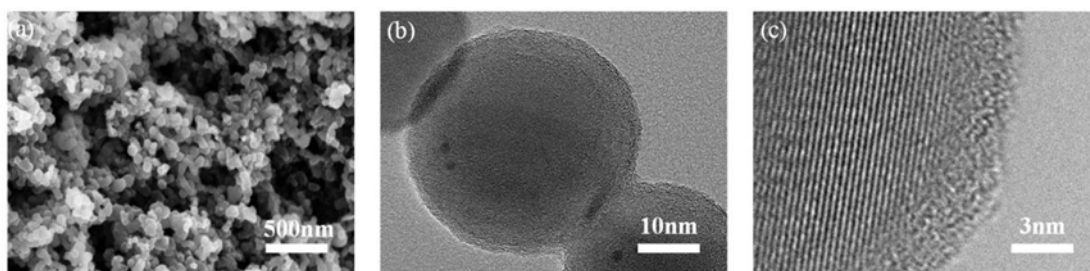


图 1 硅复合电极的形态和结构表征:(a) 复合电极的 SEM 图;(b, c) 硅纳米颗粒在不同放大倍数下的 TEM 图

Fig. 1 Morphology and structure characterization of silicon composite electrode material:

(a) SEM image of the composite electrode; (b, c) TEM images of silicon nanoparticles at different magnifications

(2) 原位电池结构设计与组装

为了实现原位拉曼测量,本文改进了目前常用的 CR2032 纽扣电池,将其设计为带有聚对苯二甲酸(polyethylene terephthalate, PET) 透明窗口的原位电池,其结构示意图如图 2(a)所示。采用激光切割在电池壳中心开一个直径为 3mm 的通孔,采用紫外光固化胶将厚为 $20\mu\text{m}$ 、直径为 5mm 的 PET 透明薄膜黏在电极壳内侧,并在紫外线灯下固化 10s。

按图 2(a)所示结构示意图组装原位电化学电池。以铜网为基底的硅复合电极为研究电极,以金属锂箔(厚度约 $120\mu\text{m}$,分析纯,天津中能锂业有限公司)为对电极和参考电极,以微孔聚丙烯(厚度约 $28\mu\text{m}$,电池极,美国 Celgrad 公司)为隔膜,以 $1.1\text{mol/L LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}:\text{EA}$ ($m:m:m=18:52:15$) (分析纯,广州天赐高新材料有限公司)为电解液,在充满高纯氩气真空手套箱(成都德力斯实业有限公司)内进行组装。在此类电池中,放电过程为对应嵌锂过程,充电过程为脱锂过程。相比商业纽扣电池,原位电池组装后具有 2 个特点:①以铜网代替铜箔做集流体基底且将硅材料直接面向窗口,既可保证拉曼激光到达硅纳米颗粒进行原位测量又能确保锂离子穿过铜网到达硅纳米颗粒进行嵌锂反应。②在组装过程中,研究电极与外壳之间放置厚 1mm 、 3mm 通孔的泡沫镍,既增加电子传导路径,又能预留一定空间避免 PET 窗口与电极直接接触而影响观测,同时还可避免观测区域承受外载荷。

(3) 电化学实验原位采集

电池装配后,在室温下使用蓝电电池测试系统进行硅复合电极的电化学实验。采用恒电流充放电模式,电流密度 740mA/g (对应充放电倍率为 $C/3$,即完成一次充放电循环需要 6h),电压为 $(2\sim 0.01\text{V vs. Li/Li}^+)$ (V vs. Li/Li^+ 为相对于 Li/Li^+ 电对的电压),为了使锂离子在脱锂期间尽可能完全脱出,

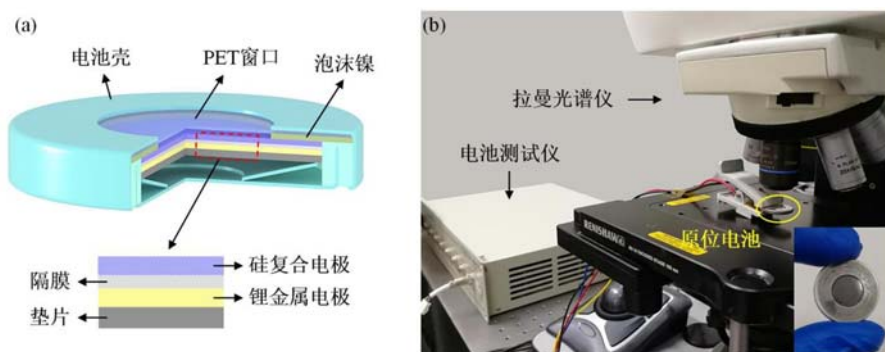


图2 (a)带PET窗口的改进的CR2032原位电化学电池示意图,

其中硅复合电极面向窗口;(b)原位拉曼光谱实验系统

Fig.2 (a) schematic of the modified CR2032 in-situ electrochemical cell including a PET window, in which silicon composite electrode oriented to the window; (b) in-situ Raman spectroscopy experimental setup

当充电电压达到2V时保持电压恒定,直到电流小于4mA。在电化学实验的同时,采用InVia共焦显微拉曼光谱仪(英国Renishaw公司)采集电化学过程中硅复合电极的拉曼谱线信息,搭建的实验系统如图2(b)所示。光谱仪配置的激光为波长633nm的He-Ne激光,为适应原位电池选用长光程的50倍长焦镜头,激光功率控制在10mW以内,光斑直径约为 $1\mu\text{m}$ 。为消除噪声和信噪比,每次采集以区域面积为 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ 、间距为 $10\mu\text{m}$ 的网格进行扫描,采集16个点,每个点的曝光时间为2s,以16个点的平均值为该时刻测量值。

2 实验结果与分析

单晶硅颗粒首圈嵌锂和后续嵌锂过程明显不同^[51-52]。在首圈嵌锂过程中,锂首先嵌入颗粒表层并与硅原子发生合金化反应生成锂硅合金相 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$,该相与内部未反应的单晶硅相之间形成厚约1nm的相界面,随着嵌锂的进一步进行,相界面向内推进,锂硅合金相逐渐增多,单晶硅相逐渐减少,表现为两相扩散。在两相扩散中,单晶硅相和锂硅合金相的锂浓度分别为0和100%,而相界面处的浓度则剧烈地阶跃变化。首圈脱锂之后,硅颗粒由单晶态转变为非晶态,这使得其在后续的嵌锂循环中,锂的嵌入不再形成锂硅合金相和明显的相界面,而是由浓度梯度控制,锂浓度沿着径向方向连续变化,越靠近表面浓度越高,越靠近中心浓度越低。考虑到该阶段不同浓度的锂化硅并未表现出明显的差异,我们将其整体看作是一种特殊的“相”,称作“梯度相”。单晶硅颗粒在首圈和第二圈分别表现为两相扩散和梯度相扩散,因此本文以前两圈脱嵌锂循环展开变形测量与分析。

2.1 电化学实验与原位拉曼谱线

图3(a)展示了前两圈脱嵌锂循环中硅复合电极的电压-比容量曲线,实线和虚线对应第一圈和第二圈,其中比容量指的是单位质量活性物质存储或放出的电量(电流与时间的乘积,在恒流充放电下与时间成正比)。图3(a)所示的充放电曲线显示,电压随着嵌锂进程逐渐减小,脱锂反之;第一圈嵌锂存在明显的电压平台,表明锂化过程为晶态向非晶态转变的两相扩散^[45-46];第二圈嵌锂无电压平台,表明锂化过程为非晶态的梯度相扩散^[51];第一圈和第二圈脱锂电压无明显差异,表明脱锂过程无明显差异。硅复合电极前两圈的嵌锂比容量分别为2081mAh/g和2236mAh/g,库仑效率均为83%。为了分析反应过程,本文采用CHI660电化学工作站进行了硅复合电极循环伏安测试,电压为 $2\sim 0.01\text{V vs. Li/Li}^+$,扫描速度为 0.2mV/s 。图3(b)展示了硅复合电极前两圈的循环伏安曲线,实线和虚线对应第一圈和第二圈。循环伏安曲线显示:第一圈嵌锂过程中,在 $1.7\text{V}\sim 0.3\text{V}$ 电压区间存在3个低缓的还原峰,对应固态电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜大量生成,在 0.3V 附近出现一个明显的还原峰,对应于锂与硅发生反应生成 Li_xSi 化合物;在第二圈嵌锂过程中,仅出现一个 0.3V 附近的还原峰,且其峰值电流明显高于第一圈,说明第二圈无SEI膜大量生成,且锂硅反应活性更强,嵌锂能力更

强,扩散更为顺畅;第一圈脱锂过程中,在 0.26V 和 0.52V 附近出现 2 个氧化峰,对应于 Li_xSi 化合物逐渐反应变为硅和锂;第二圈脱锂过程中,在 0.36V 附近出现一个新的氧化峰,意味着脱锂过程反应更为复杂。

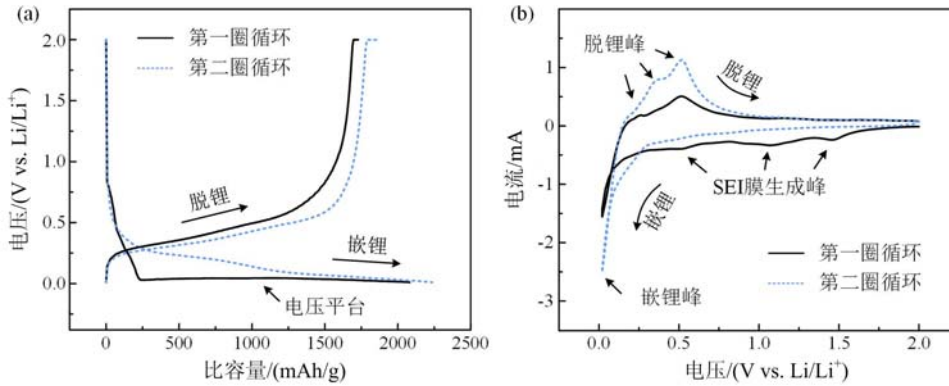
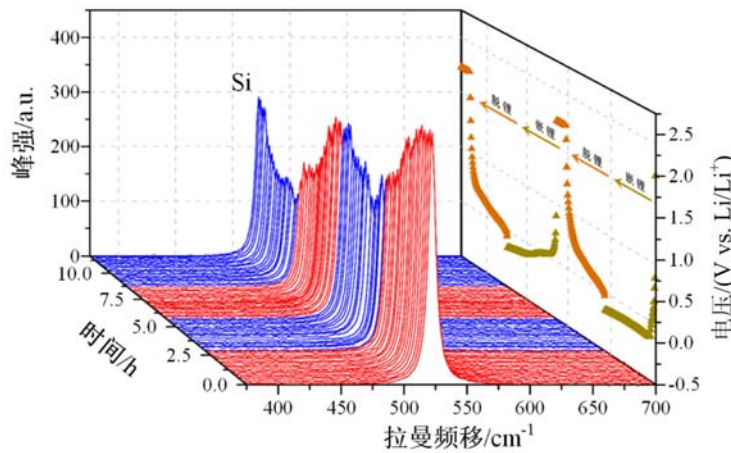


图 3 硅复合电极前两圈循环的电化学性能:(a) 电压-比容量曲线;(b) 循环伏安曲线

Fig. 3 Electrochemical performance of silicon composite electrode in the first two cycle:

(a) potential-capacity curves; (b) cyclic voltammetry curves

在前两圈循环过程中,采用原位拉曼光谱实时获取硅复合电极拉曼特征谱线,如图 4 所示,在图右侧绘制了电压曲线作为补充。拉曼光谱结果显示,硅拉曼特征峰在 522cm^{-1} 左右,呈现出尖锐的洛伦兹峰形;在第一圈嵌锂过程中,随着嵌锂的进行,峰强逐渐降低,且呈非线性变化;在第一圈脱锂过程中,峰强先降低随后增强,且呈非线性变化;第二圈脱嵌锂过程中拉曼谱线与第一圈类似,峰强整体低于第一圈。



(彩色图片请参见 <http://sylx.ustc.edu.cn> 上的 PDF 文件)

图 4 前两圈脱嵌锂过程中硅复合电极原位拉曼谱线,红色和蓝色表示嵌锂和脱锂,右侧附电压曲线

Fig. 4 The in-situ Raman spectra of the silicon composite electrode in the first two lithiation and delithiation cycle, in which the red and blue represent lithiation and delithiation, respectively and the potential profile is shown on the right

2.2 电化学诱导应变的原位测量与演化分析

拉曼光谱数据采用 WiRE 软件进行处理,对每个时刻下采集的 16 个硅复合电极拉曼特征峰采用洛伦兹函数进行拟合并均值化,从中得到其频移和峰强信息。图 5 展示了前两圈循环过程中硅复合电极的频移(图 5(b)) 和峰强(图 5(c)) 随时间演化的曲线,作为补充也给出了其电压-时间曲线(图 5(a))。考虑到测点个数(16 个)、激光直径(约 $1\mu\text{m}$)、激光穿透深度(亚微米量级)和硅纳米颗粒的尺寸($30\text{nm}\sim 50\text{nm}$),原位拉曼实验采集到的谱线实际反映了复合电极表面数层数万个硅纳米颗粒的统计平均信息。采用式(8)计算硅纳米颗粒的电化学诱导应变随时间的演化如图 5(b) 右侧所示,其中数据

波动的不确定度主要来源于硅纳米颗粒直径、复合材料添加剂的分布和孔隙分布的不均匀性,以及测量过程中存在的随机误差。根据实验测量结果,开展以下分析。

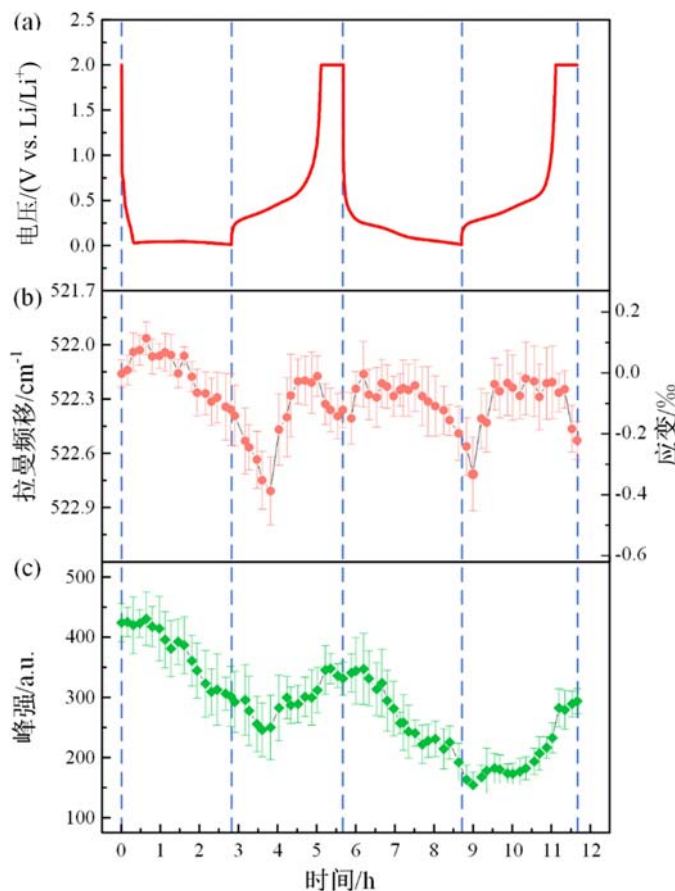


图 5 硅复合电极前两圈脱嵌锂循环中的 (a) 电压-时间曲线; (b) 特征峰拉曼频移(左坐标)和据此计算得到的应变(右坐标)演化; (c) 特征峰峰强演化

Fig. 5 (a) potential-time curves; (b) evolution of Raman shift of characteristic peak (left coordinate) and the calculated strain (right coordinate); (c) evolution of intensity of characteristic peak of silicon composite electrode in the first two lithiation and delithiation cycles

(1) 整体趋势

频移与应变整体非线性演化:在第一圈嵌锂时,硅复合电极的频移与应变呈由拉向压的倒“U”形转变,第一圈脱锂初期频移与压应变继续增大,随后呈倒“U”形变化;第二圈嵌锂和脱锂的频移及应变演化规律与第一圈相似,但倒“U”形顶部的平稳阶段持续时间更长。峰强演化趋势:与频移和应变复杂的演化不同,峰强的演化相对单调,在嵌锂过程中逐渐降低,在脱锂过程中逐渐升高。峰强变化主要反映硅纳米颗粒锂化深度信息,锂化越深, Li_xSi 化合物越厚,拉曼峰强越低。

图 5 的实验结果还呈现一个新现象:在脱锂初期,相对于电压曲线,频移、峰强和应变都存在明显的滞后现象,即脱锂初期,频移和应变持续增大且峰强持续减小,这与硅复合电极的多尺度结构和扩散路径有关。拉曼光谱采集得到的是电极材料浅表层的信息,根据图 2 中所示的电极结构示意图可知,该浅表层信息来源于硅复合电极的外表面,即远离锂金属负的表面,这里称其为远锂端。然而,电压曲线则是电极整体信息,包含从近锂端(靠近锂负极的表面)到远锂端的全部信息。从本质上来讲,在复合电极中锂离子扩散既涉及沿着厚度方向的电极尺度,又涉及沿着径向的颗粒尺度。根据本课题组基于原位光学技术测量获得的脱嵌锂过程中复合电极锂浓度分布结果可知^[41-42],对于本文实验中的电极结构排布情况,在嵌锂过程中,锂离子沿着电极厚度方向从近锂端向远锂端扩散,使得远锂端处硅颗粒中的锂浓度低于近锂端处,如图 6(a)所示;在脱锂过程中,锂离子优先从近锂端处脱出,从而在电极厚度方

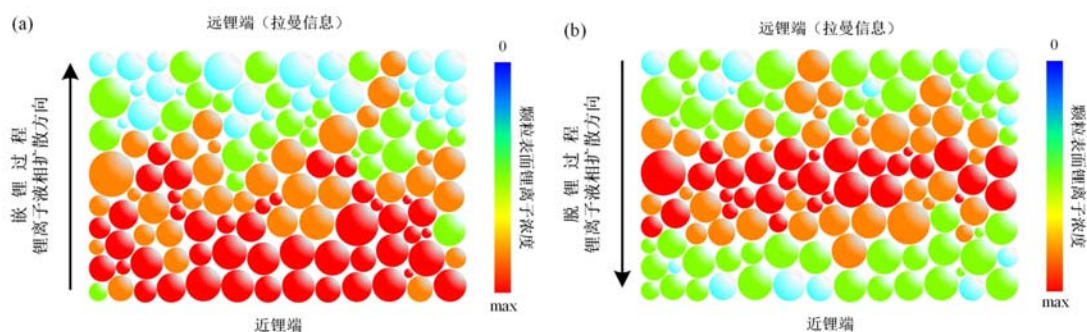


图6 (a) 嵌锂和 (b) 脱锂过程中硅复合电极内部锂浓度示意图

Fig. 6 Schematic illustration of lithium concentration inside silicon composite electrode during (a) lithiation and (b) delithiation process

向上锂浓度呈中间高、两端低分布,如图6(b)所示,此时中间高浓度区的锂离子在浓度梯度的驱动下会继续向远锂端扩散,从而远锂端处锂浓度进一步增大,嵌锂继续进行,从而呈现图5所示的滞后现象。该滞后现象不仅在硅复合电极中存在,在石墨烯电极的实验测量中也存在^[53],同时滞后现象随着多次循环后锂离子扩散路径的顺畅得到缓解。

(2) 变形演化机理分析

分析了电极变形整体趋势和滞后现象之后,接下来从硅纳米颗粒尺度分析变形演化过程与机理。

首先是第一圈嵌锂过程。现有研究显示晶硅颗粒在第一次嵌锂过程中以两相扩散的形式进行^[52,54],结合电压曲线和反应特性将其分为4个阶段:

L-1:电压处于开路状态,锂离子未发生扩散,硅纳米颗粒全部表现为单晶态(c-Si),此时电极无变形。

L-2:嵌锂初期,电压由开路状态快速降至0.03V,在该阶段,锂离子主要参与SEI膜的生成、硅纳米颗粒表面氧化层的嵌入以及浅表层硅晶格间隙中的嵌入。该阶段锂离子尚未与硅发生反应,因而在浅表层具有一定的扩散梯度。在该阶段,SEI膜的生成以及扩散诱导硅-硅键产生约0.12%的拉伸应变。

L-3:随着嵌锂进一步进行,电压进入平台区,大量锂离子与硅发生反应生成 Li_xSi 化合物。根据文献^[52],该 Li_xSi 化合物为 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$,是锂处于“饱和”状态的稳定的相,本文称其为“满锂相”,并与尚未反应的单晶硅相形成一个明显的相界面。随着锂离子浓度逐渐增大,相界面逐渐向颗粒中心推进,满锂相不断增厚,峰强逐渐降低。在此期间,颗粒逐渐膨胀,拉应变缓慢减小并逐渐转化为压应变。

L-4:在反应后期,电压曲线逐渐降低,相界面继续推进但依然存在未反应的单晶硅相,颗粒持续膨胀,压应变加速增大,直至嵌锂结束,压应变约为-0.11%。

其次是第一圈脱锂过程。现有研究^[51]显示,不同于嵌锂中的两相扩散,在脱锂过程中与非晶硅类似以无明显界面的梯度相扩散形式脱出,由此结合电压曲线与反应特性也将其分为4个阶段:

D-1:脱锂初期,颗粒表面附近的锂离子率先脱出,颗粒表面浓度降低并达到一个动态稳定的状态,颗粒表面与内部满锂相之间形成一个梯度相。该阶段内,外层满锂相缩减,外层厚度减小,颗粒体积膨胀减小,峰强逐渐回升,压应变逐渐减小。

D-2:随着进一步脱锂,硅颗粒表面的锂离子浓度维持动态不变,梯度相逐渐向中心扩展,满锂相厚度进一步收缩,颗粒体积膨胀进一步缩小,峰强进一步增大,压应变进一步减小。

D-3:在该阶段,剩余的满锂相和相界面的锂离子开始脱出,生成不含锂的非晶硅相(a-Si)并逐渐向外扩展,硅颗粒中的锂离子浓度持续降低,并逐渐低于表面的动态浓度,由于颗粒中锂离子浓度不足以维持表面的动态浓度,表面浓度也逐渐降低,此时颗粒存在3个相,由内到外依次是单晶相、非晶硅相和梯度相。该阶段压应变得到完全释放。

D-4:该阶段为恒压放电阶段,复合电极中剩余的锂离子全部脱出,最终只剩下未反应的单晶硅相和非晶硅相,硅颗粒体积进一步缩小,单晶相再次承受压应变,约为-0.12%,峰强恢复至初始强度的80%左右。

最后是第二圈脱嵌锂过程。现有研究^[51]显示除了第一圈嵌锂,其余嵌锂和脱锂进程不存在明显的相界面,因此在脱嵌锂过程中均是以梯度相进行^[51]。梯度相的扩散形态可以缓解硅颗粒中的应变,从而嵌锂和脱锂的大部分时间保持低应变状态,即倒“U”形顶部阶段时间延长。此外相较于第一圈脱嵌锂,锂离子在第二圈的嵌入和脱出更为通畅,滞后现象得到缓解,同时嵌锂深度也更深。当第二圈脱锂结束后,压应变约为 -0.21% ,峰强恢复至初始时的70%左右,反映出随着脱嵌锂循环,颗粒内无法脱出的锂离子逐渐累积,残余压应变也逐渐累积。

从前两圈嵌锂和脱锂过程上看,硅纳米颗粒应变的演化趋势与 TARDIF 等^[46]采用原位 XRD 方法测量的结果呈现相似的趋势,然而,由于本文采用的硅纳米颗粒的直径(30nm~50nm)低于 TARDIF 等所采用的硅颗粒(100nm),因此反应过程中产生的最大拉伸和压缩应变(0.1‰和 -0.4%)也小于 TARDIF 等的测试结果(0.6‰和 -1.2%),因而更小的硅纳米颗粒更不容易在嵌锂和脱锂过程中发生断裂,这与 LIU 等^[52]的研究结果一致。

根据变形演化机理分析,图7在统计平均意义上给出了第一圈嵌锂和脱锂过程中硅纳米颗粒中锂离子浓度和变形的演化过程与机理,其中锂离子浓度信息根据现有的实验观测和仿真结果近似给出^[51-52,54-57],以颜色标尺展示,膨胀和收缩变形以颗粒大小展示,单晶硅相应变信息由本文原位拉曼实验测量给出,以黑色箭头展示,其中长度表示应变大小,方向向外表示拉伸应变,方向向内表示压缩应变。这里需要注意锂离子浓度、锂化和未锂化层厚度以及变形信息并非按比例绘制,仅为示意。总体而言,第一圈脱嵌锂过程中,随着锂化进行,由于锂离子嵌入硅颗粒未锂化厚度逐渐缩减,相界面逐渐向内部移动,锂化层的厚度逐渐增大,颗粒发生体积膨胀并产生压应变,呈现左高右低的倒“U”形非线性演化趋势,脱锂过程大体相反,梯度相逐渐增大,颗粒体积膨胀逐渐减小,压应变恢复,呈现左低右高的倒“U”形非线性演化趋势;第二圈脱嵌锂与第一圈基本类似,但由于单相扩散较两相扩散梯度更缓,且扩散通道更完善,低应变的稳定阶段更长。

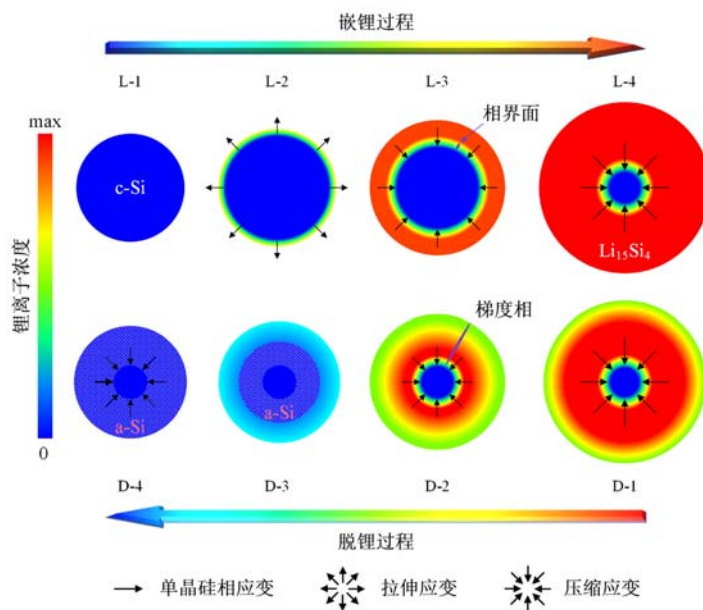


图7 硅纳米颗粒在第一圈嵌锂和脱锂过程中的锂离子浓度和变形演化示意图

Fig. 7 Schematic illustration of evolution of lithium concentration and deformation of silicon nanoparticle in the first lithiation and delithiation

3 结论

微结构力学行为是决定电极材料电化学性能的关键要素之一,为了实现高比容量硅材料电化学过程中的微结构变形实验分析,本文提出了基于拉曼光谱的微尺度变形原位测量方法,结合基于晶格动力学建立的电化学诱导应变模型,实现了前两圈循环过程中硅纳米颗粒应变演化的原位实验测量。实验

结果表明,微结构应变呈拉-压转变的倒“U”形非线性演化规律,且第二圈的倒“U”形平稳阶段持续时间更长;频移、应变和峰强均呈现滞后现象,这主要是电极尺度和颗粒尺度上扩散并非完全同步引起的。基于原位实验结果,进一步分析了变形过程并揭示机理:第一圈嵌锂过程存在明显相界面,随着相界面逐渐向中心扩散,颗粒体积持续膨胀,压应变逐渐增大;除此之外嵌锂(脱锂)均无明显相界面,以梯度相扩散,颗粒体积逐渐增大(减小),压应变逐渐增大(减小)。

参考文献:

- [1] 陈立泉. 锂离子电池改变世界[J]. 科技导报, 2019, 37(24):36-40 (CHEN Liquan. Lithium-ion battery can change the world[J]. Science and Technology Review, 2019, 37(24):36-40 (in Chinese))
- [2] 邓齐波, 贾涵杏, 杨波, 等. 固液界面的力-电-化学耦合及在电催化体系中的应用[J]. 力学进展, 2022, 52(2): 221-252 (DENG Qibo, JIA Hanxing, YANG Bo, et al. The electro-chemo-mechanical coupling at the solid-liquid interfaces and its applications to electrocatalysis[J]. Advances in Mechanics, 2022, 52(2):221-252 (in Chinese))
- [3] ZENG C, LIANG J N, CUI C, et al. Dynamic investigation of battery materials via advanced visualization: from particle, electrode to cell level[J]. Advanced Materials, 2022, 34(52):e2200777.
- [4] LIU T C, LU J, LIN F. Lattice strain blights lithium-ion batteries[J]. Nature, 2022, 606:305-312.
- [5] LI R, LI W, SINGH A, et al. Effect of external pressure and internal stress on battery performance and lifespan [J]. Energy Storage Materials, 2022, 52:395-429.
- [6] BI Y J, TAO J H, WU Y Q, et al. Reversible planar gliding and microcracking in a single-crystalline Ni-rich cathode[J]. Science, 2020, 370(6522):1313-1317.
- [7] HAN B, SHI B, XIE H, et al. Evolution of electrochemically induced stress and its effect on the lithium-storage performance of graphite electrode[J]. Science China Technological Sciences, 2023, 66(6):1784-1796.
- [8] WANG M, YE H. Microstructure dependent chemo-mechanical behavior of amorphous Si anodes for Li-ion batteries upon delithiation[J]. Journal of Power Sources, 2022, 520:230803.
- [9] ZHAO Y, STEIN P, BAI Y, et al. A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 413:259-283.
- [10] GUPTA P, GUDMUNDSON P. A multi-scale model for simulation of electrochemically induced stresses on scales of active particles, electrode layers, and battery level in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 511:230465.
- [11] QIU W, ZHANG J, SU D, et al. Architecture-influenced stress and diffusion for hierarchical 3D thick electrodes with multi-layer nanosheets[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2023, 248:108231.
- [12] SHAH S R, DE VASCONCELOS L S, ZHAO K. Computational modeling of electrochemomechanics of high-capacity composite electrodes in Li-ion batteries[J]. Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme, 2022, 89(8):081005.
- [13] KAUSTHUBHARAM, KOORATA P K, PANCHAL S, et al. Combined influence of concentration-dependent properties, local deformation and boundary confinement on the migration of Li-ions in low-expansion electrode particle during lithiation[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52:104908.
- [14] MAGRI M, BOZ B, CABRAS L, et al. Quantitative investigation of the influence of electrode morphology in the electro-chemo-mechanical response of Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2022, 405:139778.
- [15] KARAMI A, NAYEBI A. Kinematic hardening analysis of Li-ion battery with concentration-dependent material behaviours under cyclic charging and discharging[J]. Journal of Power Sources, 2020, 461:228155.
- [16] XIE H, KANG Y, SONG H, et al. Modified stoney model and optimization of electrode structure based on stress characteristics[J]. Energy Technology, 2019, 7(2):333-345.
- [17] LI X, ZHANG Z, GONG L, et al. Revealing the mechanism of stress rebound during discharging in lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 58:106454.
- [18] ZHANG K, LI Y, WANG F, et al. Stress effect on self-limiting lithiation in silicon-nanowire electrode[J]. Applied Physics Express, 2019, 12(4):486-493.
- [19] JIN C J, LI H L, SONG Y C, et al. On stress-induced voltage hysteresis in lithium ion batteries: impacts of

- surface effects and interparticle compression[J]. *Science China Technological Sciences*, 2019, 62(8):1357–1364.
- [20] CHEN H N, LI N, YANG L, et al. An in-situ setup for simultaneous electro-chemo-mechanical characterization of electrode materials for lithium-ion battery[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 207:114315.
- [21] SONG X, LU Y, WANG F, et al. A coupled electro-chemo-mechanical model for all-solid-state thin film Li-ion batteries: the effects of bending on battery performances[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 452:227803.
- [22] 罗克演, 周士潮, 陈巨兵, 等. 基于投影 CCD 云纹的大视场高分辨形貌测量方法[J]. *实验力学*, 2022, 37(6): 784–794 (LUO Keyan, ZHOU Shichao, CHEN Jubing, et al. Large field of view high resolution topography measurement method based on projection CCD moire[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2022, 37(6):784–794 (in Chinese))
- [23] 俞立平, 杨昊天, 马路军, 等. 基于超灵敏视频引伸计的飞行器舵机连杆拉压刚度准确测量[J]. *实验力学*, 2022, 37(1):1–8 (YU Liping, YANG Haotian, MA Lujun, et al. Accurate tensile/compressive stiffness measurement of the connecting rod of flight vehicle steering engine based on an ultrasensitive video extensometer [J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2022, 37(1):1–8 (in Chinese))
- [24] ZHANG X, YE X, LI X. Dynamic characterization of small fibers based on the flexural vibrations of a piezoelectric cantilever probe[J]. *Measurement Science and Technology*, 2016, 27(8):085006.
- [25] CHANG Y, FU D, SUN M, et al. Stress component decoupling analysis based on large numerical aperture objective lens, an impractical approach[J]. *Materials (Basel)*, 2022, 15(13):4616.
- [26] YANG M, BI R, WANG J, et al. Decoding lithium batteries through advanced in situ characterization techniques [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(5):965–989.
- [27] 齐志凤, 马伟皓, 杨思源, 等. 锂离子电池硅薄膜电极充放电形貌实验研究[J]. *实验力学*, 2020, 35(6):1041–1048 (QI Zhifeng, MA Weihao, YANG Siyuan, et al. Experimental study on charge-discharge morphology of silicon thin film electrode for lithium-ion battery[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2020, 35(6):1041–1048 (in Chinese))
- [28] 杨盼盼, 李凯, 冯捷敏, 等. 锂离子薄膜电极充放电变形的原位实验观测方法[J]. *实验力学*, 2018, 33(5):716–724 (YANG Panpan, LI Kai, FENG Jiemin, et al. On the in-situ experimental observation method of lithium-ion thin film electrode deformation in charge-discharge process[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2018, 33(5):716–724 (in Chinese))
- [29] CHENG X M, PECHT M. In situ stress measurement techniques on Li-ion battery electrodes; a review[J]. *Energies*, 2017, 10(5):591.
- [30] JANGID M K, MUKHOPADHYAY A. Real-time monitoring of stress development during electrochemical cycling of electrode materials for Li-ion batteries; overview and perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(41):23679–23726.
- [31] SONIA F J, ANANTHOJU B, JANGID M K, et al. Insight into the mechanical integrity of few-layers graphene upon lithiation/delithiation via in situ monitoring of stress development[J]. *Carbon*, 2015, 88:206–214.
- [32] JANGID M K, SONIA F J, KALI R, et al. Insights into the effects of multi-layered graphene as buffer/interlayer for a-Si during lithiation/delithiation[J]. *Carbon*, 2017, 111:602–616.
- [33] BUCCI G, NADIMPALLI S P V, SETHURAMAN V A, et al. Measurement and modeling of the mechanical and electrochemical response of amorphous Si thin film electrodes during cyclic lithiation[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2014, 62:276–294.
- [34] SETHURAMAN V A, VAN WINKLE N, ABRAHAM D P, et al. Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 206:334–342.
- [35] XIE H M, KANG Y L, SONG H B, et al. Real-time measurements and experimental analysis of material softening and total stresses of Si-composite electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 424:100–107.
- [36] XIE H, KANG Y, SONG H, et al. In situ method for stress measurements in film-substrate electrodes during electrochemical processes: key role of softening and stiffening[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2020, 36:1319–1335.
- [37] LI D, WANG Y, HU J, et al. Role of polymeric binders on mechanical behavior and cracking resistance of silicon composite electrodes during electrochemical cycling[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 387:9–15.
- [38] PHARR M, SUO Z, VLASSAK J J. Variation of stress with charging rate due to strain-rate sensitivity of silicon

- electrodes of Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270:569–575.
- [39] JONES E M C, SILBERSTEIN M N, WHITE S R, et al. In situ measurements of strains in composite battery electrodes during electrochemical cycling[J]. *Experimental Mechanics*, 2014, 54(6):971–985.
- [40] TAO R, ZHU J, ZHANG Y, et al. Quantifying the 2D anisotropic displacement and strain fields in graphite-based electrode via in situ scanning electron microscopy and digital image correlation[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2020, 35:100635.
- [41] XIE H M, YANG W, KANG Y L, et al. In-situ strain field measurement and mechano-electro-chemical analysis of graphite electrodes via fluorescence digital image correlation[J]. *Experimental Mechanics*, 2021, 61(8):1249–1260.
- [42] YANG W, XIE H, SHI B, et al. In-situ experimental measurements of lithium concentration distribution and strain field of graphite electrodes during electrochemical process[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 423:174–182.
- [43] CHEN J, THAPA A K, BERFIELD T A. In-situ characterization of strain in lithium battery working electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 271:406–413.
- [44] XU Z, SHI X, ZHUANG X, et al. Chemical strain of graphite-based anode during lithiation and delithiation at various temperatures[J]. *Research*, 2022(1):185–195.
- [45] ZENG Z, LIU N, ZENG Q, et al. In situ measurement of lithiation-induced stress in silicon nanoparticles using micro-Raman spectroscopy[J]. *Nano Energy*, 2016, 22:105–110.
- [46] TARDIF S, PAVLENKO E, QUAZUGUEL L, et al. Operando Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction of lithiation/delithiation in silicon nanoparticle anodes[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11):11306–11316.
- [47] SONG H, NA R, HONG C, et al. In situ measurement and mechanism analysis of the lithium storage behavior of graphene electrodes[J]. *Carbon*, 2022, 188:146–154.
- [48] XIE H, SONG H, GUO J-G, et al. In situ measurement of rate-dependent strain/stress evolution and mechanism exploration in graphene electrodes during electrochemical process[J]. *Carbon*, 2019, 144:342–350.
- [49] LOUDON R. The Raman effect in crystals[J]. *Advances in Physics*, 2001, 50(7):813–864.
- [50] ANASTASSAKIS E, CANTARERO A, CARDONA M. Piezo-Raman measurements and anharmonic parameters in silicon and diamond[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1990, 41(11):7529–7535.
- [51] MCDOWELL M T, LEE S W, HARRIS J T, et al. In situ tem of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2):758–764.
- [52] 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.
- [53] SONG H, XIE H, XU C, et al. In situ measurement of strain evolution in the graphene electrode during electrochemical lithiation and delithiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(31):18861–18869.
- [54] MCDOWELL M T, RYU I, LEE S W, et al. Studying the kinetics of crystalline silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(45):6034–6041.
- [55] HUANG S, FAN F, LI J, et al. Stress generation during lithiation of high-capacity electrode particles in lithium ion batteries[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(12):4354–4364.
- [56] CHEN L, FAN F, HONG L, et al. A phase-field model coupled with large elasto-plastic deformation: application to lithiated silicon electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(11):F3164–F3172.
- [57] BERLA L A, LEE S W, RYU I, et al. Robustness of amorphous silicon during the initial lithiation/delithiation cycle[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258:253–259.

In-situ measurement of deformation of silicon nanomaterials and mechanism analysis during the lithiation and delithiation processes

XIE Haimei^{1,2}, SONG Haibin³, HAN Bin^{1,2}, ZHANG Qian^{1,2}

(1. Department of Mechanics, School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, Tianjin 300350, China; 3. Beijing Jingwei Hirain Technologies Co., Inc., Beijing 100191, China)

Abstract: Microscale deformation measurement and evolution analysis are important foundations for the development of high-performance electrode materials. However, limited by the complexity of electrochemical processes and experimental measurement techniques, the deformation evolution analysis of nanoparticles is currently significantly insufficient. Therefore, this paper conducted microscale in-situ experimental investigation on the strain evolution of high specific capacity silicon nanomaterials during the lithiation and delithiation processes. Firstly, an in-situ Raman spectroscopy measurement method for electrochemical induced strain was proposed. An electrochemical strain model was established based on the lattice dynamics equation, realizing in-situ measurement of strain evolution during the first two cycles of silicon composite electrode. The experimental results demonstrate some phenomena, including strain tension-compression transition, strain nonlinear evolution with inverted "U" shape, and strain hysteresis. Furthermore, the process and mechanism of strain evolution were analyzed based on the in-situ experimental results. It is pointed out that the continuously increasing compressive strain during the first lithiation process originates from the continuous diffusion of the lithiated phase/crystalline silicon phase interface towards the center. In addition, the evolution of compressive strain during the other lithiation and delithiation process originates from the diffusion of gradient phases.

Keywords: electrochemical induced strain; silicon nanomaterials; nonlinear evolution; in-situ measurement; Raman spectroscopy