

集流体塑性变形对锂离子电池双层电极中锂扩散和应力的影响

宋旭 陆勇俊 石明亮 赵翔 王峰会

Effects of plastic deformation in current collector on lithium diffusion and stress in bilayer lithium-ion battery electrode

Song Xu Lu Yong-Jun Shi Ming-Liang Zhao Xiang Wang Feng-Hui

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 140201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180148

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180148>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[一种基于压缩感知的三维导体目标电磁散射问题的快速求解方法](#)

Compressed sensing based fast method of solving the electromagnetic scattering problems for three-dimensional conductor targets

物理学报.2018, 67(10): 100201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172543>

[考虑介质膨胀速率的锂离子电池管状电极中扩散诱导应力及轴向支反力分析](#)

Influence of local velocity on diffusion-induced stress and axial reaction force in a hollow cylindrical electrode of lithium-ion batteries with considering expansion rate of medium

物理学报.2018, 67(7): 070203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172288>

[超高斯光束抽运调Q固体激光器仿真模型研究](#)

Simulation model of super Gaussian beam pumped Q-switched solid-state laser

物理学报.2017, 66(18): 180204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.180204>

[广义平面应变锂离子电池柱形梯度材料颗粒电极中扩散诱导应力分析](#)

Stress analysis of a cylindrical composition-gradient electrode of lithium-ion battery in generalized plane strain condition

物理学报.2016, 65(10): 100201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.100201>

[广义非线性薛定谔方程描述的波坍缩及其演变](#)

Collapse and evolution of wave field based on a generalized nonlinear Schrödinger equation

物理学报.2016, 65(4): 040201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.040201>

集流体塑性变形对锂离子电池双层电极中锂扩散和应力的影响*

宋旭 陆勇俊 石明亮 赵翔 王峰会†

(西北工业大学力学与土木建筑学院, 仿生与先进能源研究中心, 西安 710129)

(2018年1月20日收到; 2018年4月10日收到修改稿)

针对锂离子电池双层电极结构, 建立了综合考虑锂扩散、应力、浓度影响的材料属性及集流体弹塑性变形的理论模型. 基于所建立的模型, 主要研究了在充电过程中集流体可能发生的塑性变形对电极中锂扩散及应力的影响. 数值结果表明集流体的塑性变形会减弱其对活性层的约束, 这不仅使得集流体和活性层中的应力得到明显缓解, 而且还促进了锂在活性层中的扩散, 提高了活性层的有效容量. 与此同时, 研究了集流体的屈服强度和塑性模量这两个参数的影响, 结果表明, 较小的屈服强度和较小的塑性模量能进一步弱化约束, 松弛电极活性层中的应力, 并增加其有效充电容量. 研究结果为分层电极的结构设计和性能优化提供了一定的参考.

关键词: 锂离子电池, 双层电极, 扩散诱导应力, 塑性变形

PACS: 02.60.Cb, 82.47.Aa, 82.80.Fk, 46.35.+z

DOI: 10.7498/aps.67.20180148

1 引言

当今社会, 锂离子电池已经成为人们日常生活中不可或缺的高效且清洁的电化学储能及供能设备. 近年来, 新型高储锂容量电极材料(例如Si)的开发使得锂离子电池在新能源利用、电动汽车供电等方面显示出良好的应用前景^[1]. 通常, 锂离子电池在充放电循环中伴随着复杂的物理化学过程, 其中一个基本的过程是锂原子在电极材料中的扩散, 这个扩散过程伴随着电极材料的体积变化, 在几何约束或者浓度分布不均匀的情况下, 通常会引起较大的应力. 这些体积变化和应力会破坏结构的稳定性, 甚至引起电极破坏失效, 这被认为是导致电池容量和寿命快速衰退的主要原因之一, 成为阻碍高容量、长寿命锂离子电池商业化的一个关键科学问题, 并且受到了工业界和学术界的广泛关注^[1-4].

为了克服电极材料力学失效这一关键技术难题, 国内外许多学者对此进行了大量科学研

究^[5-7]. 目前来看, 最为有效的缓解力学失效的手段是通过对高容量电极材料进行纳米结构设计(例如纳米线^[8]、纳米颗粒^[9]、中空纳米球^[10]或管^[8]、纳米薄膜^[9]等), 这是因为纳米结构具有较大的比表面积、较短的电子和离子扩散路径. 然而单纯的减小电极颗粒材料的尺寸, 虽然能很好地缓解电极在充放电过程中的应力, 避免结构破坏; 但是会导致更加不稳定的固体电解质界面相, 与此同时, 电极整体的膨胀水平并没有得到本质改变^[11,12]. 因此, 在宏观尺度研究包含集流体约束的分层电极结构的应力和变形具有十分重要的意义. 分层电极结构主要由收集电流的金属集流体和储存锂的活性层组成, 相比较于微观尺度的单颗粒电极模型, 分层电极结构由于考虑了集流体对电极活性材料的约束作用, 更接近于电极的实际工作情况. 国内学者 Zhang 等^[13]通过解析模型分析了多层电极中的扩散诱导的应力, 从力学的角度阐明了结构参数(模量比和厚度比)设计对锂离子电池分层电极结

* 国家自然科学基金(批准号: 11372251, 11572253)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fhwang@nwpu.edu.cn

构稳定性的重要性. Song等^[14]进一步在分层电极中考虑应力诱导的扩散,发现应力对锂扩散的影响效果与电极的结构参数和几何约束有一定的关系. He等^[15]研究了浓度引起的活性层模量变化对锂扩散及应力的影响,结果表明浓度引起的模量变化不应该被忽视. 另一方面,为了缓解分层电极中的应力,北京大学方岱宁课题组提出通过对活性层薄膜施加预应变^[16],以及设计连续梯度的活性层材料^[17]可以明显缓解多层电极中的应力. 浙江大学陈伟球课题组通过力学建模,发现活性层与集流体界面的滑移(非理想界面)^[18],以及石墨烯强化的活性层^[19]能改善双层电极的力学行为. 最近,我们通过建立新的双层电极理论模型,揭示了在某些低熔点合金电极中(例如锡),电化学充放电诱导的蠕变变形会使应力发生自松弛现象^[20]. 然而,以上这些研究都假定在充放电过程中集流体仅仅发生弹性变形,集流体在一定条件下会发生塑性变形的情况未被考虑. 从传统机械设计角度来讲,一般认为应该避免承载构件发生塑性变形,因为塑性变形可能会对其结构安全有害;然而对于分层电极中的金属集流体而言,其作用主要是收集并传导电流,并不是为了承载. 最近, Song等^[21]通过对三层的对称电极结构的研究证实了集流体的塑性变形可以缓解活性层中的应力;但是他们的理论模型忽略了应力对扩散的影响以及弯曲变形的影响. Li等^[22]进一步研究了集流体的塑性变形对双层电极结构在充电过程中弯曲变形的影响,但作者假设在充电过程中锂在活性层中的浓度分布是均匀的,同样忽略了应力诱导的扩散.

考虑到电极的充电过程是一个力学-电化学相互耦合的过程,并且锂在活性层中的分布是由扩散控制的,与此同时,锂在活性材料中的扩散又会引起材料属性的变化^[15,23]. 综合以上因素,本文综合考虑电极力学过程和电化学过程的相互耦合,建立双层弹塑性集流体电极模型,研究电极集流体的塑性变形对双层电极在充电过程中锂扩散过程和应力变化的影响,同时研究集流体的屈服强度和塑性模量的影响,以期对电池电极结构优化提供理论指导.

2 物理模型

如图1(a)所示,考虑活性层与金属集流体构成的双层电极结构,其中活性层和集流体厚度分

别为 h_1 和 h_s . 设沿厚度向上的方向为 x 轴,活性层/集流体界面位于 $y-z$ 平面($x=0$). 为了简化分析,假设: i) 系统为二维平板结构,其厚度远小于 $y-z$ 平面内尺度; ii) 活性层与集流体黏结界面为理想界面; iii) 活性层为各向同性线弹性材料, Li浓度引起较小的各向同性局部化学膨胀; iv) 集流体满足 von Mises 屈服准则,为各向同性线性硬化弹塑性材料^[21,22]; v) 电极板不受外界约束作用; vi) Li离子仅从活性层表面进入,并沿活性层厚度方向扩散,忽略活性材料的相变行为. 基于这些假设,当对电极进行充电时, Li离子扩散进入活性层引起局部膨胀,从而拉伸集流体,由于结构不对称,导致电极发生弯曲,集流体中等效力水平达到其屈服强度的区域会发生塑形变形,如图1(b)所示.

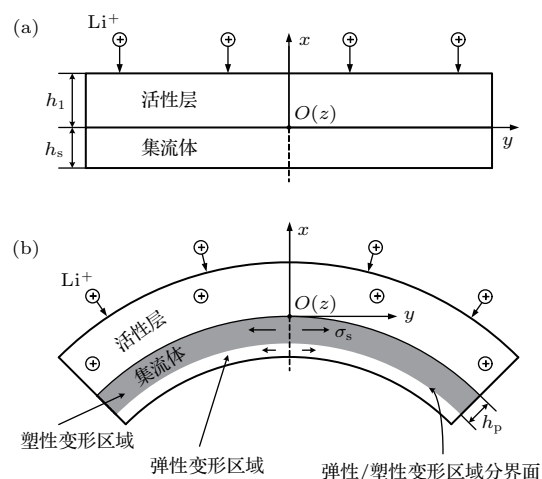


图1 活性层与集流体构成的双层电极横截面示意图 (a) 充电前; (b) 充电中

Fig. 1. Schematic illustration of cross section of a bilayer electrode which consists of current collector and active layer: (a) Before charging; (b) during charging.

2.1 扩散诱导的弹塑性弯曲

对于线弹性的电极材料(假设iii)), Li原子扩散诱导的变形可通过与热失配类比得到^[24]

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{E} [(1 + \nu)\sigma_{ij} - \nu\sigma_{kk}\delta_{ij}] + \frac{\Omega c}{3}\delta_{ij}, \quad (1)$$

其中 ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 是应变和应力张量, E 为浓度有关的弹性模量, ν 为泊松比, Ω 为扩散物质的偏摩尔体积(m^3/mol), c 为扩散物质的浓度(mol/m^3), δ_{ij} 为Kronecker函数. 基于假设i), 扩散诱导的变形使得所研究系统处于平面双轴应力状态, 即 $\sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ (其余应力分量为0), 于是(1)式变为

$$\sigma_{yy} = E^* \left(\epsilon_{yy} - \frac{\Omega c}{3} \right), \quad (2)$$

其中 $E^* = E/(1-\nu)$ 为双轴弹性模量. 由小变形理论中的变形协调条件^[13]及弯曲变形的 Bernoulli-Euler 假设^[24]可得双轴正应变为

$$\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_0 + \kappa x, \quad (3)$$

其中 ε_0 为界面处 ($x = 0$) 的正应变, κ 为电极弯曲曲率. 联合 (2) 式和 (3) 式可得活性层中的应力分布为

$$\sigma_1 = E_1^* \left(\varepsilon_0 + \kappa x - \frac{\Omega c}{3} \right), \quad 0 \leq x \leq h_1. \quad (4)$$

在金属集流体中, 随着锂化的进行, 弯曲变形会松弛集流体靠近自由表面 ($x = -h_s$) 区域的应力, 集流体靠近黏结面 ($x = 0$) 附近区域的应力水平高于表面区域, 这使得集流体靠近黏结面附近区域将首先发生塑性变形. 因此集流体的变形特征必须分为 3 个阶段进行考虑: 完全弹性变形, 部分塑性变形, 完全塑性变形^[22,25]. 不失一般性, 首先研究部分塑性变形时的情况 (图 1). 设塑性变形区域的厚度为 h_p ($0 \leq h_p \leq h_s$), 集流体单轴屈服应力为 σ_Y , 由假设 iv) 可得弹塑性边界的控制方程为

$$E_s^* (\varepsilon_0 - \kappa h_p) = \sigma_Y. \quad (5)$$

对于集流体中发生塑性变形的区域, 根据假设 iv), 塑性应变 ε_s^p 满足 Prandtl-Reuss 流动法则. 对于所研究的平板结构, 塑性流动法则简化为^[25]

$$\varepsilon_s^p = \frac{\sigma_s - \sigma_Y}{E_p^*}, \quad (6)$$

其中 σ_s 为集流体中的应力, 由于塑性变形保持体积不变, 故 $E_p^* = 2E_p$, E_p 为单轴塑性模量 (功硬化率). 于是, 由 (3) 式和 (6) 式及 Hooke 定律可得塑性变形区域的本构方程:

$$\sigma_s = \alpha E_s^* \left(\varepsilon_0 + \kappa x + \frac{\sigma_Y}{E_p^*} \right), \quad -h_p \leq x \leq 0, \quad (7)$$

其中 $\alpha = (1 + E_s^*/E_p^*)^{-1}$. 对于集流体中弹性变形的区域, 其本构方程为

$$\sigma_s = E_s^* (\varepsilon_0 + \kappa x), \quad -h_s \leq x \leq -h_p. \quad (8)$$

由方程 (4), (7) 和 (8) 可知系统的应力应变分布取决于 ε_0 和 κ 两个参数, 而这两个参数可通过系统的平衡方程求解^[26]. 一般而言, 弹性波传播的特征时间远小于溶质原子扩散的特征时间, 因此可将系统的弯曲变形视为准静态过程^[27]. 基于假设 v),

系统在准静态条件下的平衡方程为:

$$\int_{-h_s}^0 \sigma_s dx + \int_0^{h_1} \sigma_1 dx = 0, \quad (9)$$

$$\int_{-h_s}^0 \sigma_s x dx + \int_0^{h_1} \sigma_1 x dx = 0. \quad (10)$$

将方程 (4), (7) 和 (8) 代入方程 (9) 和 (10), 化简可得

$$\bar{C}_1 \varepsilon_0 + \bar{C}_2 \bar{\kappa} = \bar{N}_p^c, \quad (11)$$

$$\bar{C}_2 \varepsilon_0 + \bar{C}_3 \bar{\kappa} = \bar{M}_p^c, \quad (12)$$

其中:

$$\bar{C}_1 = \bar{h}_s - \bar{h}_p \bar{h}_s + \alpha \bar{h}_p \bar{h}_s + \int_0^1 \bar{E} d\bar{x},$$

$$\bar{C}_2 = \frac{(1-\alpha)}{2} \bar{h}_p^2 \bar{h}_s^2 - \frac{1}{2} \bar{h}_s^2 + \int_0^1 \bar{E} \bar{x} d\bar{x},$$

$$\bar{C}_3 = \frac{(\alpha-1)}{3} \bar{h}_p^3 \bar{h}_s^3 + \frac{1}{3} \bar{h}_s^3 + \int_0^1 \bar{E} \bar{x}^2 d\bar{x},$$

$$\bar{N}_p^c = \frac{\bar{\Omega}}{3} \int_0^1 \bar{E} \bar{c} d\bar{x} - \frac{\sigma_Y}{E_p^*} \alpha \bar{h}_p \bar{h}_s,$$

$$\bar{M}_p^c = \frac{\bar{\Omega}}{3} \int_0^1 \bar{E} \bar{c} \bar{x} d\bar{x} + \frac{\sigma_Y}{E_p^*} \frac{\alpha}{2} \bar{h}_p^2 \bar{h}_s^2,$$

其中 $\bar{\kappa} = \kappa h_1$, $\bar{h}_s = h_s/h_1$, $\bar{h}_p = h_p/h_s$, $\bar{x} = x/h_1$, $\bar{c} = c/c_{\max}$, $\bar{\Omega} = \Omega c_{\max}$, $\bar{E} = E_1^*/E_s^*$ 为方便计算及参数化研究而引入的无量纲参数, c_{\max} 为电极材料所能吸附的最大 Li 浓度; \bar{C}_1 , \bar{C}_2 和 \bar{C}_3 分别为无量纲的拉伸刚度、拉伸弯曲耦合刚度以及弯曲刚度; \bar{N}_p^c 和 \bar{M}_p^c 可以理解为活性层中 Li 离子扩散及集流体塑性变形共同诱导的无量纲附加轴力和附加弯矩. 联立方程 (11) 和 (12) 得

$$\bar{\kappa} = \frac{\bar{N}_p^c \bar{C}_2 - \bar{M}_p^c \bar{C}_1}{\bar{C}_2^2 - \bar{C}_1 \bar{C}_3}, \quad (13)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{\bar{M}_p^c \bar{C}_2 - \bar{N}_p^c \bar{C}_3}{\bar{C}_2^2 - \bar{C}_1 \bar{C}_3}. \quad (14)$$

在以上表达式中, 当 $h_p = 0$ 时, 集流体为完全弹性行为; 当 $0 < h_p < h_s$ 时, 集流体发生部分塑性变形; 当 $h_p = h_s$ 时, 集流体为完全塑性行为. 需要指出的是, 在充电过程中集流体的变形行为由活性层中的浓度分布决定, 并且 h_p 的值由方程 (5) 决定.

2.2 应力-扩散耦合模型

当 Li 原子进入活性层后, 其浓度分布主要由扩散控制, 并且满足物质守恒定律

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0, \quad (15)$$

其中 t 为扩散时间, J 为 Li 的扩散通量. 根据热动力学理论, 物质扩散运动的驱动力为化学势梯度, 采用线性动力学模型, 扩散通量可表达为^[28]

$$J = cv = -Mc\nabla\mu, \quad (16)$$

其中 v 为原子迁移速度, M 为原子迁移率, μ 为 Li 在活性层中的化学势. 为了研究应力与扩散的相互耦合作用, 基于假设 iii), 采用小变形情况下的 Larché-Cahn 化学势^[29,30]

$$\begin{aligned} \mu = \mu_0 + RT \ln C - \Omega_{ij}\sigma_{ij} \\ - \frac{1}{2} \frac{d\mathbf{S}_{ijkl}}{dc} \sigma_{ij}\sigma_{kl}, \end{aligned} \quad (17)$$

其中 μ_0 为标准状态下的参考化学势; R 为通用气体常数; T 为绝对温度; C 为 Li 的摩尔分数, 并且满足 $\nabla C/C = \nabla c/c$ ^[31]; Ω_{ij} 为浓度诱导的化学应变张量, 对于各向同性化学膨胀满足 $\Omega_{ij} = \Omega\delta_{ij}/3$; \mathbf{S}_{ijkl} 为柔度张量, 由各向同性材料的广义 Hooke 定律可得:

$$\mathbf{S}_{ijkl} = \frac{1+\nu}{2E}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) - \frac{\nu}{E}\delta_{ij}\delta_{kl}. \quad (18)$$

由 (17) 和 (18) 式以及假设 i) 和 iii) 可以得到 Li 在活性层中的化学势为

$$\mu = \mu_0 + RT \ln C - \Omega\sigma_h - \sigma_1^2 \frac{d}{dc} \left(\frac{1}{E_1^*} \right). \quad (19)$$

(19) 式中, 第三项考虑了静水压 ($\sigma_h = 2\sigma_1/3$) 的贡献, 第四项考虑了 Li 扩散引起活性层材料属性 (E) 变化的贡献. 根据假设 vi), 并联合方程 (16) 和 (19) 可以得到活性层中沿厚度方向的扩散通量:

$$\begin{aligned} J = -D \left[\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\Omega c}{RT} \frac{\partial \sigma_h}{\partial x} \right. \\ \left. + \frac{c}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\sigma_1^2}{E_1^{*2}} \frac{\partial E_1^*}{\partial c} \right) \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

为了便于数值计算, 引入以下无量纲参数:

$$\begin{aligned} \bar{t} = \frac{D}{h_1^2} t, \quad \bar{J} = \frac{h_1}{Dc_{\max}} J, \\ \bar{\sigma} = \frac{\Omega}{RT} \sigma, \quad \bar{E}_1^* = \frac{\Omega}{RT} E_1^*. \end{aligned} \quad (21)$$

运用这些无量纲参数, 可得到扩散通量的无量纲形式:

$$\bar{J} = - \left[\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{x}} - \bar{c} \frac{\partial \bar{\sigma}_h}{\partial \bar{x}} + \frac{\bar{c}}{\bar{\Omega}} \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left(\frac{\bar{\sigma}_1^2}{\bar{E}_1^{*2}} \frac{\partial \bar{E}_1^*}{\partial \bar{c}} \right) \right], \quad (22)$$

以及无量纲形式的扩散方程:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{J}}{\partial \bar{x}} = 0. \quad (23)$$

如果忽略扩散通量中应力及弹性模量变化的贡献, 则 (23) 式退化为经典的菲克定律. 由于应力、浓度及浓度有关的弹性模量同时出现在力学方程和扩散方程中, 当给定合适的初始和边界条件, 这些耦合的扩散-弹性控制方程应该被同时地迭代求解.

3 结果与讨论

本文以商用的锂离子电池平板阳极为研究对象, 假设活性层材料为石墨, 集流体材料为铜片. 假设双层电极活性层在充电前不含 Li 溶质原子, 则初始条件为

$$\bar{c}(\bar{x}, \bar{t} = 0) = 0. \quad (24)$$

考虑恒流充电情况, 即在边界处 ($x = h_1$) 有一个恒定的扩散通量, 其他的表面均为不可渗透, 即边界条件为

$$\bar{J}|_{\bar{x}=1} = -\bar{J}_0, \quad \bar{J}|_{\bar{x}=0} = 0. \quad (25)$$

基于热动力学模型分析, 活性材料的弹性模量与溶质原子浓度的函数关系可以表达为一阶近似^[27],

$$E_1(c) = E_0 + k\bar{c}, \quad (26)$$

其中 E 为活性材料不含 Li 溶质原子时的弹性模量, k 为弹性模量随 Li 浓度变化的比例常数. 双层电极板的材料及热力学参数如表 1 所列. 为了求解非线性的扩散弹性耦合问题, 所有的迭代步通过商用的有限元软件 COMSOL Multiphysics 实现.

表 1 材料参数

Table 1. Material parameter.

物理参数	符号/单位	值
石墨的弹性模量	E_0/GPa	19.025 ^[15]
铜的弹性模量	E_s/GPa	117 ^[15]
石墨的偏摩尔体积	$\Omega/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	4.17×10^{-6} ^[32]
最大锂离子浓度	$c_{\max}/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	2.64×10^4 ^[32]
石墨的泊松比	ν_1	0.28
铜的泊松比	ν_s	0.32
比例常数	k	82.234 ^[15]

首先研究集流体塑性变形对平板电极在恒流充电条件下扩散过程和力学变形的影响, 计算中选取典型的几何参数 $h_1/h_s = 10 : 1$, 典型的材料参数包括活性层屈服强度 $\sigma_Y = 2 \times 10^{-3} E_s^*$, 塑性模量 $E_p^* = E_s^*/6$ ^[23], 边界恒通量取 $\bar{J}_0 = 0.5$ ^[16].

图 2(a) 为在考虑集流体发生塑性变形情况下集流体在充电过程的变形情况, 可以看到集流体发生塑性变形分为 3 个阶段, 在大约 $\bar{t} = 0-0.49$ 时塑性变形区域厚度为 0, 集流体为弹性变形阶段, 在 $\bar{t} = 0.49-0.65$ 时, $0 < \bar{h}_p < 1$, 集流体为部分塑性变形阶段, 在 \bar{t} 达到 0.65 后 $\bar{h}_p = 1$, 集流体发生完全塑性变形. 图 2(b) 为活性层中沿厚度方向的锂浓度分布情况, 由于集流体在充电初期还未发生塑性变形或者塑性变形较小, 因此选取一个较为后期的时间点 ($\bar{t} = 1.2$) 的锂浓度分布. 可以看到, 在考虑集流体发生塑性变形的情况下活性层中的锂浓度分布更加均匀. 图 2(c) 为电极曲率的变化情况, 在充电前期, 集流体还未发生塑性变形, 此时两种情况下的电极曲率相同, 由图 2(a) 可知集流体在 $\bar{t} = 0.49$ 时开始发生塑性变形, 而电极曲率也在集流体发生塑性变形后发生分离, 并且考虑集流体发生塑性变形的情况下电极曲率更小. 图 2(d) 为 $\bar{t} = 0.6, \bar{t} = 1.2$ 时刻电极中的应力分布情况. 在 $\bar{t} = 0.6$ 时, 集流体发生部分塑性变形, 集流体在发生塑性变形区域的应力会相对减小, 而活性层中应力大小的区别还不明显, 这是由于此时塑性变形

刚开始发生, 塑性变形对活性层中应力的影响还比较小. 在 $\bar{t} = 1.2$ 时, 集流体已经发生了完全塑性变形, 由应力分布可以看到, 在考虑集流体发生塑性变形时电极集流体和活性层中的应力会更小, 集流体的塑性变形明显松弛了电极中的应力. 对于双层电极结构, 活性层中的应力一部分来自于集流体对活性层的约束而产生的弯曲应力, 另一部分来自于活性层中锂浓度梯度产生的应力^[14]. 一方面, 在充电后期, 电极曲率较大, 此时弯曲应力起主导作用, 当集流体发生塑性变形时, 集流体对活性层的约束会减弱, 从而减小电极曲率, 并释放活性层中的应力. 另一方面, 由应力梯度对扩散的影响^[33]可知, 图 2(d) 所示的应力分布会阻碍锂的扩散, 当应力梯度较小时阻碍作用就相对较小; 因此当集流体发生塑性变形时活性层中的应力梯度较小, 这会使锂更容易进入到活性层内部, 活性层中的锂浓度分布更加均匀. 对于恒流充电情况, 当活性层自由表面处浓度达到饱和时即终止充电, 那么集流体的塑性变形由于使浓度分布较为均匀, 将使得更多的锂进入活性层从而提高活性层的有效容量^[34].

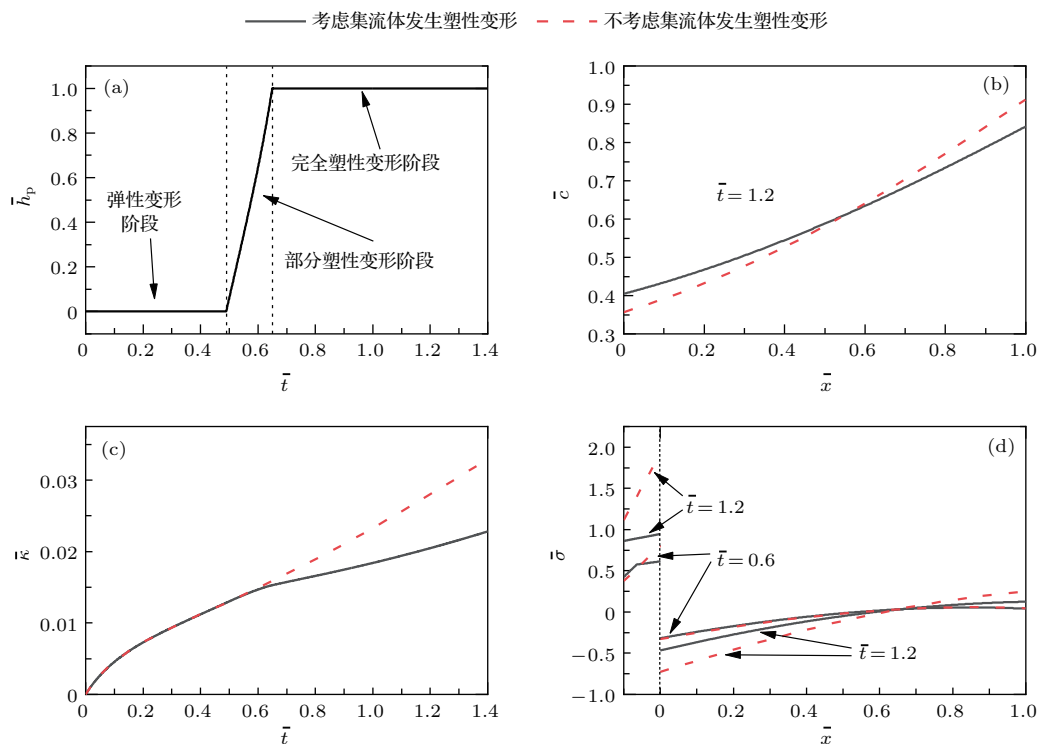


图 2 双层电极在恒电流 ($\bar{J}_0 = 0.5$) 充电过程中 (a) 集流体塑性变形区域厚度的变化情况, (b) 在 $\bar{t} = 1.2$ 时活性层中锂浓度分布情况, (c) 电极曲率的变化, (d) $\bar{t} = 0.6, \bar{t} = 1.2$ 时电极中应力的分布情况

Fig. 2. Various results for a bilayer electrode during galvanostatic charging of $\bar{J}_0 = 0.5$ with and without considering plastic deformation in current collector: (a) Temporal variation of the thickness of plastic layer; (b) profile of Li concentration along thickness at the dimensionless time $\bar{t} = 1.2$; (c) temporal evolution of electrode curvature; (d) stress distribution along thickness at the dimensionless time $\bar{t} = 0.6$ and 1.2.

对于双层电极结构, 由于活性层黏结面处过高的应力可能会导致活性层滑移甚至剥落^[18], 而活性层表面位置过高的拉应力可能会导致活性层薄膜表面开裂^[35]. 因此有必要对活性层黏结面 ($x = 0$) 和活性层表面处 ($x = h_1$) 的应力变化情况进行研究. 图 3(a) 和图 3(b) 显示了活性层在黏结面处 ($\bar{\sigma}_{\text{interface}}$) 和表面处 ($\bar{\sigma}_{\text{surface}}$) 的应力变化情况. 一般情况下, 活性层在嵌锂发生膨胀时集流体

会对活性层产生一定的约束作用, 从而活性层黏结面处产生压应力. 而活性层表面处先受压后受拉, 这是由于扩散诱导的应力和集流体对活性层约束产生的弯曲应力相互竞争的结果. 在充电前期, 电极曲率还比较小, 此时活性层中的应力主要来自于锂扩散产生的应力, 随着越来越多的锂进入到活性层中, 电极曲率越来越大, 而活性层表面区域位于外缘, 故随着充电的进行活性层表面处逐渐由受压

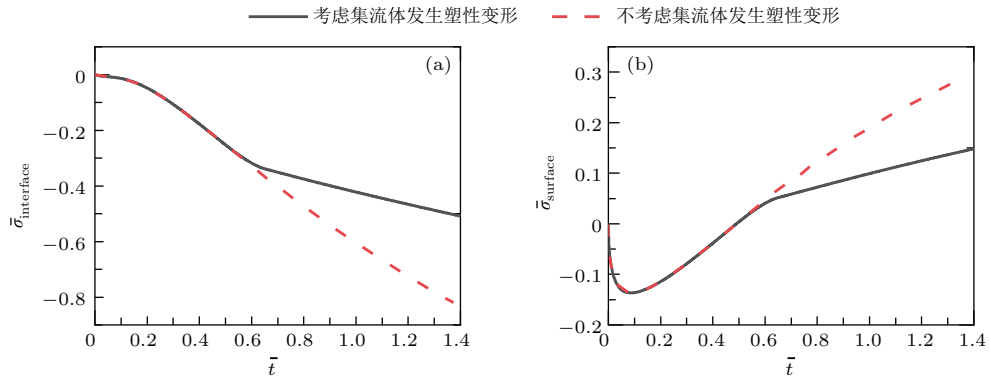


图 3 双层电极在恒电流 ($\bar{J}_0 = 0.5$) 充电过程中 (a) 活性层黏结面处应力的变化情况; (b) 活性层自由表面处应力的变化情况

Fig. 3. Temporal evolution of stress at (a) bottom surface and (b) top surface of the active layer during galvanostatic charging of $\bar{J}_0 = 0.5$ with and without considering plastic deformation in current collector.

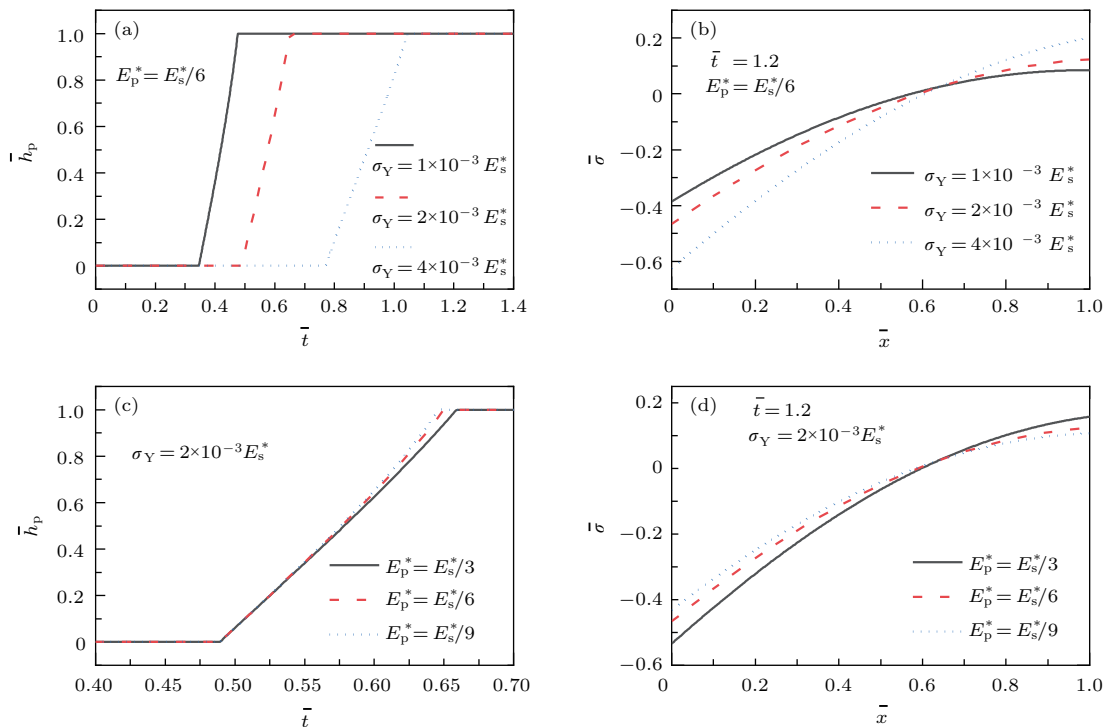


图 4 双层电极在恒电流 ($\bar{J}_0 = 0.5$) 充电过程中 (a) 不同屈服强度时塑性变形区域厚度变化, (b) 不同屈服强度时活性层中的应力分布, (c) 不同塑性模量时塑性变形区域厚度变化, (d) 不同塑性模量时活性层中的应力分布

Fig. 4. (a) Temporal variation of the thickness of plastic layer and (b) stress distribution with various yield strength; temporal variation of the thickness of plastic layer (c) and stress distribution (d) with various plastic modulus during galvanostatic charging of $\bar{J}_0 = 0.5$.

变为受拉^[13]. 由图3中集流体发生塑性变形与不发生塑性变形的对比可知, 活性层黏结面处和表面处的应力在集流体发生塑性变形后得到了明显缓解, 并且随着充电的进行, 缓解程度越来越大, 这可以避免活性层中出现较高的应力集中, 从而使活性层不易产生力学损伤, 这对于改善电极的力学可靠性具有十分重要的意义.

对于弹塑性集流体电极模型, 集流体的屈服强度(σ_Y)和塑性模量(E_p)对于控制其力学行为十分重要, 图4显示了不同的屈服强度和塑性模量对集流体中塑性变形的演变和活性层中应力的影响结果. 可以看到, 集流体屈服强度越小, 集流体开始发生塑性变形的时间就越早(图4(a)). 不同塑性模量的集流体开始发生塑性变形的时间相同, 但较小的塑性模量会轻微地提前集流体达到完全屈服的时间(图4(c)). 由图4(b)和图4(d)可知, 较小的屈服强度和较小的塑性模量均减小了活性层中的应力, 并使得应力分布变得更加均匀; 根据之前的分析^[33], 图4(b)和图4(d)所示活性层中应力梯度的减小会促进锂的扩散, 使得浓度分布更加均匀, 从而提高活性材料可实现容量. 因此, 减小屈服强度和塑性模量在改善电极的力学稳定性的同时, 对提高电极的有效容量也是有益的.

4 结 论

通过考虑力学变形与锂扩散的相互耦合作用, 建立了锂离子电池双层电极的弹塑性集流体电极模型, 研究了集流体塑性变形对电极中的锂扩散过程和应力的影响. 研究发现, 集流体的塑性变形有效地减弱了其对活性层的约束, 这使得集流体和活性层中的应力得到了明显缓解, 避免了活性层黏结面和表面位置出现较高的应力, 从而改善了双层电极结构在充电过程中的力学可靠性. 同时集流体塑性变形的松弛效果还促进了活性层中锂的扩散, 这可以使得更多的锂能够进入到活性材料内, 提高了活性层的最大有效容量. 此外, 减小集流体的屈服强度和塑性模量能进一步缓解活性层中的应力, 进而改善其有效容量. 从材料功能的角度讲, 在满足安全性的前提下, 一定程度的削弱集流体的机械强度, 对于改善平板电极结构的力学可靠性和提高电极的有效容量具有积极的效果. 因此, 本文的研究结论可为分层电极的结构和功能设计提供一定的理论指导.

参考文献

- [1] Yang H, Qu J M 2016 *Sci. Technol. Rev.* **34** 88 (in Chinese) [杨辉, 曲建民 2016 科技导报 **34** 88]
- [2] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [3] Vetter J, Novák P, Wagner M R, Veit C, Möller K C, Besenhard K C, Winter M, Wohlfahrt-Mehrens M, Vogler C, Hammouche A 2005 *J. Power Sources* **147** 269
- [4] Zhang J Q, Lü B, Song Y C 2017 *Chin. Quart. Mech.* **38** 14 (in Chinese) [张俊乾, 吕淳, 宋亦诚 2017 力学季刊 **38** 14]
- [5] Cheng Y, Li J, Jia M, Tang Y W, Du S L, Ai L H, Yin B H, Ai L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 210202 (in Chinese) [程昀, 李劫, 贾明, 汤依伟, 杜双龙, 艾立华, 殷宝华, 艾亮 2015 物理学报 **64** 210202]
- [6] Peng Y Z, Zhang K, Zheng B L, Li Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 100201 (in Chinese) [彭颖吒, 张锴, 郑百林, 李泳 2016 物理学报 **65** 100201]
- [7] Ma Z S, Zhou Y C, Liu J, Xue D F, Yang Q S, Pan Y 2013 *Adv. Mech.* **43** 540 (in Chinese) [马增胜, 周益春, 刘军, 薛冬峰, 杨庆生, 潘勇 2013 力学进展 **43** 540]
- [8] Choi N S, Yao Y, Cui Y, Cho J 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 9825
- [9] Graetz J, Ahn C C, Yazami R, Fultz B 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A698
- [10] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, Wu H, Liu N, Hu L, Nix W D, Cui Y 2011 *Nano Lett.* **11** 2949
- [11] Mahmood N, Tang T, Hou Y 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600374
- [12] Wu H, Cui Y 2012 *Nano Today* **7** 414
- [13] Zhang J Q, Lu B, Song Y C, Ji X 2012 *J. Power Sources* **209** 220
- [14] Song Y, Shao X, Guo Z, Zhang J 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 105307
- [15] He K C, Hu H J, Song Y C, Guo Z S, Liu C, Zhang J 2014 *J. Power Sources* **248** 517
- [16] Hao F, Fang D N 2013 *J. Power Sources* **242** 415
- [17] Zhang X, Hao F, Chen H S, Fang D N 2015 *Mech. Mater.* **91** 351
- [18] Liu D, Chen W, Shen X 2016 *Eur. J. Mech. A: Solid.* **55** 167
- [19] Liu D, Chen W, Shen X 2017 *Compos. Struct.* **165** 91
- [20] Lu Y J, Che Q, Song X, Wang F H, Zhao X 2018 *Scripta Mater.* **150** 164
- [21] Song Y, Li Z, Zhang J 2014 *J. Power Sources* **263** 22
- [22] Li D, Li Z, Song Y, Zhang J 2016 *Appl. Math. Mech. Engl. Ed.* **37** 659
- [23] Yang B, He Y P, Irsa J, Lundgren C A, Ratchford J B, Zhao Y P 2012 *J. Power Sources* **204** 168
- [24] Yang F, Li J C M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9304
- [25] Hsueh C H, Evans A G 1985 *J. Am. Ceram. Soc.* **68** 241
- [26] Lu Y J, Yang Y, Wang F H, Lou K, Zhao X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 098102 (in Chinese) [陆勇俊, 杨溢, 王峰会, 楼康, 赵翔 2016 物理学报 **65** 098102]
- [27] Yang F Q 2012 *Sci. China* **55** 955
- [28] Guo Z S, Zhang T, Zhu J, Wang Y 2014 *Comput. Mater. Sci.* **94** 218

- [29] Larché F, Cahn J W 1978 *Acta Metall.* **21** 53
- [30] Larché F, Cahn J W 1985 *Acta Metall.* **33** 331
- [31] Zhang X, Wei S, Sastry A M 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** A910
- [32] Shi D, Xiao X, Huang X, Kia H 2011 *J. Power Sources* **196** 8129
- [33] Xuan F Z, Shao S S, Wang Z, Tu S T 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 15401
- [34] Zhao K, Pharr M, Cai S, Vlassak J J, Suo Z 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** s226
- [35] Liu P, Sridhar N, Zhang Y W 2012 *J. Appl. Phys.* **112** A93

Effects of plastic deformation in current collector on lithium diffusion and stress in bilayer lithium-ion battery electrode*

Song Xu Lu Yong-Jun Shi Ming-Liang Zhao Xiang Wang Feng-Hui[†]

(Bio-inspired and Advanced Energy Research Center, School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

(Received 20 January 2018; revised manuscript received 10 April 2018)

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) have already become indispensable energy storage devices, as they can meet urgent requirements for higher energy and power density in the applications ranging from portable electronics to electric vehicles. However, in the process of charging and discharging of LIB, the diffusion-induced stress associated with inhomogeneous Li concentration in the electrode may cause the electrode material to damage, and then further degrade storage capacity and cycling performance of LIB. Therefore, it is important to quantitatively understand the mechanism relating to the stress evolution in electrode during electrochemical cycling, which will be conducive to developing effective methods of relieving the diffusion induced stress. In this work, a bilayer electrode model is proposed by taking into account Li diffusion, built-in stress, concentration-dependent material properties and elastoplastic deformation of current collector. Based on the established model, the influences of the possible plastic deformation in the current collector on the lithium diffusion and stress evolution of bilayer electrode during charging are investigated. The numerical results show that the plastic deformation of current collector can weaken the constraint between current collector and active layer, which leads to a smaller electrode curvature and more homogeneous lithium concentration in the active layer. The relaxation effect of the plastic deformation not only significantly relieves the stresses at the bottom and top surface of active layer, but also promotes the diffusion of lithium into active layer, which can improve the structural reliability of the electrode and increase the effective capacity of the active layer. Furthermore, the influences of the yield strength and plastic modulus of the current collector are discussed. The results indicate that the constraint between the current collector and active layer becomes weaker with reducing yield strength and plastic modulus of current collector, respectively. In other words, the further stress relaxation in the electrode indicates that the capacity can be enhanced upon reducing the yield strength and plastic modulus of current collector, respectively. Considering our results, it is expected that a bilayer electrode composed of the current collector with smaller mechanical strength enjoys simultaneous improvement in battery usable capacity and structural reliability. Consequently, the results of this paper provide a route to improving the cycle performance of bilayer lithium-ion battery electrode.

Keywords: lithium-ion batteries, bilayer electrode, diffusion induced stress, plastic deformation

PACS: 02.60.Cb, 82.47.Aa, 82.80.Fk, 46.35.+z

DOI: 10.7498/aps.67.20180148

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11372251, 11572253).

† Corresponding author. E-mail: fhwang@nwpu.edu.cn