

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

彭颖吒 张楷 郑百林 李泳

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

Peng Ying-Zha Zhang Kai Zheng Bai-Lin Li Yong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 100201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.100201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.100201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硅薄膜太阳能电池表面纳米线阵列光学设计

[Optical design of nanowire array on silicon thin film solar cell](#)

物理学报.2016, 65(7): 070201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.070201>

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>

点堆中子动力学方程组曲率权重法的解

[Curvature weight method of solving the point reactor neutron kinetic equations](#)

物理学报.2015, 64(22): 220201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.220201>

耦合高压斯特林制冷效应的复合磁制冷循环的数值模拟

[Numerical simulation of a hybrid magnetic refrigeration combined with high pressure Stirling regenerative refrigeration effect](#)

物理学报.2015, 64(21): 210201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.210201>

水平温差对环形浅液池内 Marangoni-热毛细对流的影响

[Effect of horizontal temperature difference on Marangoni-thermocapillary convection in a shallow annular pool](#)

物理学报.2015, 64(14): 140202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.140202>

# 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

彭颖吒 张镨 郑百林<sup>†</sup> 李泳

(同济大学应用力学研究所, 上海 200092)

(2015年12月31日收到; 2016年1月27日收到修改稿)

柱形梯度材料是最有潜力的锂离子电池电极之一. 为了研究恒压充电过程中柱形梯度材料颗粒电极下力学机理, 以  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$  为例, 讨论弹性模量、扩散系数和偏摩尔体积三个重要材料参数对应力场影响. 并推导出非均匀柱形颗粒电极的扩散方程和力学方程. 结果表明, 柱形梯度材料纳米电极, 沿着半径方向 Mn 的材料组分升高 Ni 的材料组分降低, 其材料结构有利于降低最大径向应力和环向拉应力, 有效地避免电极的力学失效现象. 并根据计算结果, 对梯度材料电极提出材料结构优化建议.

**关键词:** 扩散诱导应力, 梯度材料, 广义平面应变, 锂离子电池

**PACS:** 02.60.Cb, 82.47.Aa, 82.80.Fk

**DOI:** 10.7498/aps.65.100201

## 1 引言

近年来, 由于锂离子二次电池相对于铅-酸、镍-氢和镍-镉等二次电池, 具有更高的能量密度、循环寿命更长、开路电压高、自放电率低、环境友好等优点, 在混合动力汽车和电子设备等领域得到了广泛的应用<sup>[1-4]</sup>, 锂离子电池是最具发展潜力的二次电池之一. 在充放电过程中, 随着锂离子的嵌入/脱出电极, 电极材料的体积会随之变化. 例如, 碳作为最普遍应用的锂离子电池的负极, 当其完全锂化时, 体积膨胀达到10%<sup>[5]</sup>. 硅作为新一代锂离子电池的负极, 完全锂化时, 其体积膨胀高达400%<sup>[6]</sup>. 这种由于体积变化而引起的应力, 称为扩散诱导应力, 简称为扩散应力. 由于高水平扩散应力是导致电极材料失效, 影响电池性能的主要原因之一, 因此研究电极材料中的扩散应力对于进一步提高锂离子电池的性能十分重要.

学者研究发现, 电池容量的降低和材料破坏的程度与电极颗粒尺寸紧密相关, 不同尺寸的电极其力学性质有很大区别<sup>[7,8]</sup>. 因此, 为了降低电极中

的扩散应力将电极尺寸降低至纳米尺寸. 随着电极尺寸的降低, 比表面积增大, 表面能和表面应力对减轻在纳米结构电极中的扩散应力起着重要作用. 并且纳米颗粒电极中扩散路径缩短, 调节应力的空间变大, 这些优势有利于新一代大功率电池的研发<sup>[9]</sup>. 单一纳米材料如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等已广泛应用于锂离子电池的生产. 但实验表明单相材料电极在升高温度时的循环性能和电极稳定性较差<sup>[10,11]</sup>. 为了克服单一纳米材料的局限性, 引入了非均匀纳米结构材料作为锂电池电极材料. 相较于单一材料纳米电极颗粒, 梯度材料纳米电极颗粒具有更优良的容量保持能力和充放电效率. 非均匀纳米结构材料由多种材料组成, 这些组分材料根据不同需求(如高导电性、大容量和优良的结构稳定性)而设计<sup>[12]</sup>. 柱状纳米电极颗粒例如纳米管、纳米线和纳米棒等在锂离子电池的生产中广泛运用, 因此理解柱状非均匀纳米颗粒中的力学机制十分重要.

Prussin<sup>[13]</sup> 在1961年首次类比于温度应力推导扩散应力. 基于Prussin的工作, Li等<sup>[14]</sup> 计算了实心球、实心柱体和薄板电极中的扩散诱导应力.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: blzheng@tongji.edu.cn

Lee等<sup>[15]</sup>研究了当表面应力为常数时,空心柱状电极中的扩散应力. Song等<sup>[16]</sup>得到了柱形层状电极中的扩散诱导应力的解析解,并且根据结果提出了优化充电方式,与制造商提出的建议充电方式一致. 上海大学Zhang等<sup>[17]</sup>计算了考虑可逆化学反应时,锂离子电池的柱状电极中扩散诱导应力. Guo等<sup>[18]</sup>分析了弹性模量是浓度相关时和静水压力对柱状电极中扩散诱导应力的影响. Li等<sup>[19]</sup>研究了在考虑可逆化学反应时,球状梯度电极颗粒中的力学机制,并得出非均匀梯度材料参数有利于减小电极中扩散诱导应力.

目前,现有的大部分研究工作集中在研究单相材料在充放电过程中的力学机制,对多相材料涉及较少. 研究表明,单相材料如广泛用于制造锂离子电池阴极的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 在特定温度时,循环性能较差<sup>[10]</sup>. 实验证明,当材料中Ni的含量较高时,材料有更好的电化学性能和温度性. 如 $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ <sup>[10,20]</sup>. 研究表明, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 二元正极材料表面Mn含量过高时,表面Mn的溶出导致电极性能的劣化,因此电极表面Mn的成分不宜过高<sup>[10]</sup>. 本文研究非均匀梯度材料 $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$ . 图1为 $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$ 材料柱状电极的结构示意图. 柱形电极圆心处Ni材料组分较高, Ni的含量随着半径增大而降低, Mn的含量随着半径增大而升高,材料连续变化. 由于内部组分材料连续过渡,材料参数随着Mn和Ni的比例沿轴向连续变化,即材料参数是坐标的函数. 本文研究一个柱形非均匀梯度材料电极在恒压放电下扩散应力的分布,并对非均匀梯度材料的三个主要参数(扩散系数 $D$ ,

弹性模量 $E$ , 偏摩尔体积 $\Omega$ )对扩散应力的影响进行讨论. 根据结果,对梯度材料电极提出材料结构优化建议.

## 2 理论模型

### 2.1 力学模型

如图1所示,在柱坐标系 $(r, \theta, z)$ 下,计算电极的扩散诱导应力和其浓度分布.  $R$ 为柱形电极的半径. 当电池充电时,锂离子沿径向从电解液嵌入电极. 假设三个材料参数沿径向线性连续变化,即扩散系数 $D$ ,弹性模 $E$ ,偏摩尔体积 $\Omega$ 为 $D(r), E(r), \Omega(r)$ . 根据轴向应力条件,轴向应变有以下三种情况.

1) 平面应变假设,

$$\varepsilon_{zz} = 0. \quad (1)$$

2) 广义平面应变假设,

$$F_z = \int_0^R 2\pi r \sigma_z dr = 0. \quad (2)$$

3) 平面应力假设,

$$\sigma_z = 0. \quad (3)$$

由于柱形电极的对称性,可用 $u_r(r)$ 表示电极的径向位移, $w$ 代表轴向位移,其中 $k$ 为常数. 由于纳米棒电极可视为一端固定在基底一端自由,故采用广义平面应变条件较符合真实情况. 在小变形假设下,径向应变( $\varepsilon_{rr}$ ),切向应变( $\varepsilon_{\theta\theta}$ )和轴向应变( $\varepsilon_{zz}$ )可表示为:

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} = k. \quad (4)$$

将Prussin推出的扩散应力从一维拓展到三维<sup>[12]</sup>,得到本构方程:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr} - \frac{\Omega}{3}C &= \frac{1}{E}[\sigma_r - \nu(\sigma_\theta + \sigma_z)], \\ \varepsilon_{\theta\theta} - \frac{\Omega}{3}C &= \frac{1}{E}[\sigma_\theta - \nu(\sigma_r + \sigma_z)], \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{2 \int_0^R r \left( \frac{\Omega EC}{3} - \nu(\sigma_r + \sigma_\theta) \right) dr}{ER^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$ 分别代表径向应力,切向应力和轴向应力.  $\Omega$ 是偏摩尔体积, $C$ 为锂离子浓度.  $\nu$ 为泊松比. 由于原子在电极中扩散的过程大于电极达到平衡. 因此,在充放电过程中将电极视为静态力

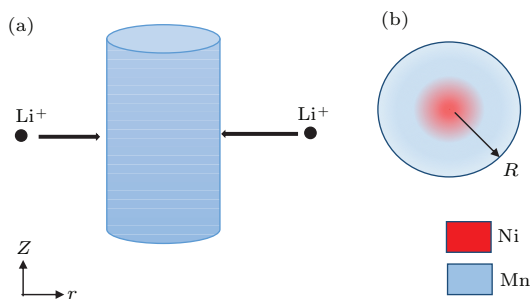


图1 (网刊彩色) (a)  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$ 材料柱状电极的结构示意图; (b) 横截面示意图

Fig. 1. (color online) (a) Framework of cylindrical lithium battery electrode in  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$  material; (b) the cross section of cylindrical lithium battery electrode.

学平衡. 在忽略体力的情况下, 柱坐标系下的平衡方程为

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0. \quad (6)$$

结合方程(4)和(6), 可得到由位移表示的拉梅方程为

$$\begin{aligned} & (\lambda + 2\mu) \frac{d^2 u_r}{dr^2} + \left[ \frac{d\lambda}{dr} + 2 \frac{d\mu}{dr} + \frac{(\lambda + 2\mu)}{r} \right] \frac{du_r}{dr} \\ & + \left[ \frac{2}{r} \frac{d\lambda}{dr} - \frac{(\lambda + 2\mu)}{r^2} \right] u_r \\ & = \frac{1}{3} \frac{d}{dr} [(3\lambda + 2\mu)\Omega C], \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $\lambda$  和  $\mu$  为拉梅常数:

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (8)$$

当电极材料为单相材料, 且在初始时刻  $t = 0$  时, 即  $\frac{d\lambda}{dr} = 0, \frac{d\mu}{dr} = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$ . 方程(7)可简化为

$$\frac{d^2 u_r}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du_r}{dr} - \frac{u_r}{r^2} = 0, \quad (9)$$

(9)式与弹性力学柱坐标系下的平衡方程一致.

## 2.2 扩散模型

当锂离子扩散时, 其驱动力为化学势能梯度  $\mu_s$ . 考虑静水压力  $\sigma_h$  对化学势能的影响时, 化学势能的表达式为

$$\mu_s = \mu_0 + RT \ln C - \Omega \sigma_h, \quad (10)$$

其中  $\mu_0$  为常数,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $\sigma_h$  为静水压力

$$\sigma_h = \frac{1}{3}(\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_z). \quad (11)$$

则通量  $J$  的表达式为

$$J = -MC\nabla\mu_s = -D \left( \nabla C - \frac{\Omega C}{RT} \nabla \sigma_h \right), \quad (12)$$

其中  $M$  为锂离子的迁移率,  $D = MRT$  为扩散系数.

根据物质守恒定律, 可得

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0. \quad (13)$$

将方程(12)代入方程(13), 可得到柱坐标系的扩散方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{2C}{RT} \frac{\partial \sigma_h}{\partial r} \frac{\partial \Omega}{\partial r} \right]$$

$$\begin{aligned} & - \frac{\sigma_h}{RT} \frac{\partial \Omega}{\partial r} \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\Omega}{RT} \frac{\partial \sigma_h}{\partial r} \frac{\partial C}{\partial r} \\ & - \frac{\sigma_h C}{RT} \left( \frac{\partial^2 \Omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Omega}{\partial r} \right) \\ & - \frac{\Omega C}{RT} \left( \frac{\partial^2 \sigma_h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_h}{\partial r} \right) \Big] \\ & + \left( \frac{\partial D}{\partial r} \right) \left( \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\sigma_h C}{RT} \frac{\partial \sigma_h}{\partial r} \right) = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

当梯度材料退化为单相材料, 并且忽略静水压力对扩散的影响, 即  $\frac{d\lambda}{dr} = 0, \frac{d\mu}{dr} = 0, \frac{\partial \sigma_h}{\partial r} = 0$ , 则方程(14)可退化为

$$\frac{\partial C}{\partial t} + D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] = 0. \quad (15)$$

方程(15)与根据菲克定律得出的柱坐标系下扩散方程一致<sup>[21]</sup>.

假设电极浓度在初始时刻为  $C_0$ , 且中心处的浓度为有限值. 当柱形电极表面锂离子浓度保持恒定  $C_{\max}$ . 此时充电过程称为恒压充电.  $R$  为柱形电极的半径. 边界条件和初始条件为

$$\begin{aligned} C(r, 0) &= 0, \quad 0 \leq r \leq R, \\ C(R, t) &= C_{\max}, \quad t \geq 0, \\ C(0, t) &= \text{finite}, \quad t \geq 0. \end{aligned} \quad (16)$$

由于材料的非均匀, 以及力学方程和扩散方程相互耦合, 求得解析解十分困难, 所以利用 COMSOL 对扩散方程和力学方程耦合求解.

## 3 结果

圆柱形电极的半径为  $R = 8 \mu\text{m}$ . 由于  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$  材料内部 Ni 的含量较高, 而表面处 Mn 的含量较高. 且当材料中 Ni 的含量升高时, 材料的偏摩尔体积升高; 当 Mn 的含量上升时, 其弹性模量增大. 为了模拟  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$  材料, 假设材料参数沿径向线性变化, 弹性模量从中心  $0.5E$  到表面  $1.5E$ . 扩散系数从中心  $1.5D$  到表面  $0.5D$ . 偏摩尔体积从中心  $1.2\Omega$  到表面  $0.8\Omega$ . 为了讨论三个参数对电极中应力分布的影响, 分别取一个参数为坐标的函数, 其他两个参数为常数进行计算, 并且将非均匀材料与单相材料  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的计算结果进行对比. 取  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料作为材料参数, 各参数值如表 1 所列.

依上所述, 弹性模量、扩散系数和偏摩尔体积是线性坐标的函数. 其材料参数函数如下:

$$E = 0.5 \times E + \frac{E}{R} \times r, \quad (17)$$

$$D = 1.5 \times D - \frac{D}{R} \times r, \quad (18)$$

$$\Omega = 1.2 \times \Omega - \frac{0.4 \times \Omega}{R} \times r. \quad (19)$$

表1 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料参数  
Table 1. Material parameter of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

材料参数	值
泊松比 $\nu$	0.3
杨氏模量 $E/\text{Pa}$	$1.9 \times 10^{11}$
最大浓度 $C_{\text{max}}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	$2.3 \times 10^4$
偏摩尔体积 $\Omega/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	$3.497 \times 10^{-6}$
扩散系数 $D/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$7.08 \times 10^{-15}$

图2为恒压充电下柱形电极在不同无量纲时间  $\tau = t \times D/R^2$ , 锂离子浓度(a), 径向应力(b), 环向应力(c)和轴向应力(d)沿径向的分布图. 图中

实线代表材料参数为坐标函数的非均匀材料, 虚线代表单相材料, 颜色相同表示在相同的无量纲时间  $\tau$  下的分布图. 观察图2(a), 图形与Cheng和Verbrugge得到的球形纳米颗粒电极结论一致[22]. 在无量纲时间  $\tau = 0.0574$ 时, 锂扩散到柱形电极中心. 充电完成时, 柱形电极中锂浓度为常数  $C_{\text{max}}$ . 对于均匀柱形电极, 在  $\tau = 0.0574$ 时, 径向应力在中心处达到最大值, 且沿着径向方向径向应力单调递减, 至表面 ( $r/R = 1$ ) 径向应力为零. 环向应力在中心处为拉应力, 在表面处为压应力. 轴向应力在横截面上始终保持压应力, 应力值从中心到表面逐渐增大. 对比分析非均匀材料和均匀材料. 由于电极材料的弹性模量从中心到表面线性增加, 外部对内部的变形有约束作用. 柱形电极中心处径向位移减小. 当  $\tau = 0.0574$ 时, 中心处的径向应力降低, 且最大径向应力位置改变. 当锂扩散到圆心时, 中心处的环向拉应力相对减小, 表面处的环向压应力增大. 由于电极径向位移受到约束, 偏摩尔体积不变, 即当单位锂嵌入电极时所引起的体积变化不

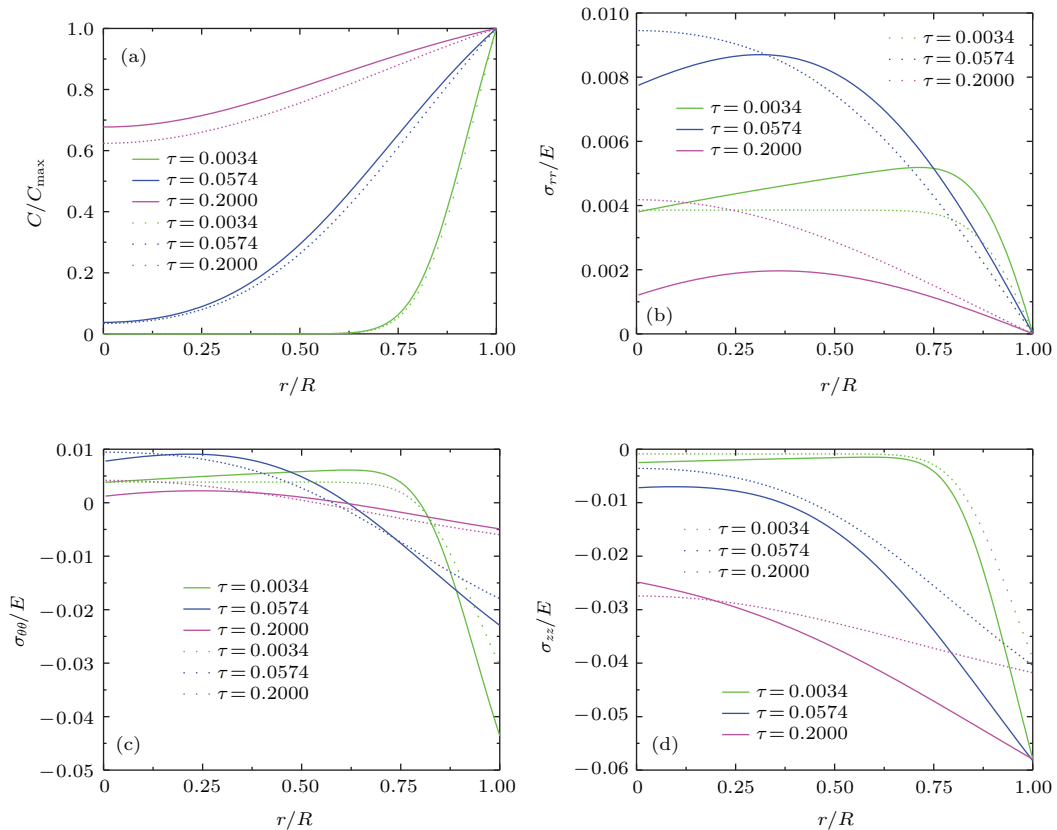


图2 (网刊彩色) 当弹性模量  $E$  为坐标函数  $E(r)$  时, 柱状电极在恒压充电下, 锂离子浓度(a), 径向应力(b), 环向应力(c)和轴向应力(d)沿径向的分布

Fig. 2. (color online) When the Elastic modulus is considered to be function of radial coordinate  $E(r)$  in cylindrical electrode for potentiostatic operation, the distribution of lithium concentration (a), radial stress (b), hoop stress (c), axial stress (d) along the radial direction.

变, 电极横截面的轴向应变增大. 因此在  $\tau = 0.2$  时, 圆心径向拉应力减小, 径向压应力相应增大, 表面处的轴向压应力增大. 综上所述, 弹性模量沿着轴向线性增加, 限制电极圆心处的径向位移, 有利于减小最大径向拉应力和中心处的环向拉应力.

图3为扩散系数为坐标函数  $D(r)$  的材料, 对锂离子浓度分布和应力场的影响. 扩散系数代表材料的锂扩散能力的大小. 对比两种材料的结果, 锂离子扩散到中心处的时间相对变长, 这是由于表面

处的扩散系数较小, 锂浓度梯度相同时, 单位时间通过单位面积的锂的数量减少. 因此对锂从电极表面到内部的扩散有一定限制作用. 在无量纲时间  $\tau = 0.0574$  时, 中心处的最大径向应力减小; 中心处的环向拉应力相对减小, 表面处的环向压应力增大; 中心处的轴向压应力减少, 表面处的轴向应力不变. 扩散系数从中心  $1.5D$  线性降低到表面  $0.5D$ , 锂的扩散过程受到限制, 电极内部的锂浓度变大. 因此在  $\tau = 0.2$  时, 梯度材料的中心处拉应力增大.

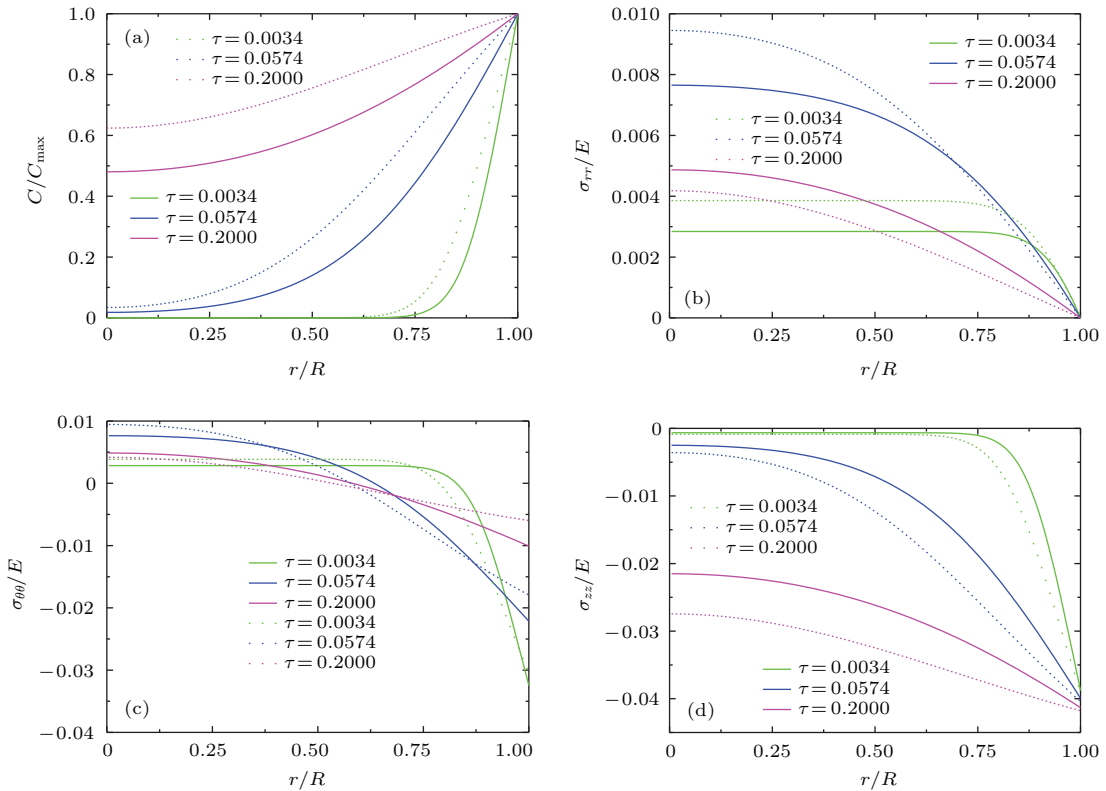


图3 (网刊彩色) 当扩散系数  $D$  为坐标函数  $D(r)$  时, 柱状电极在恒压充电下, 锂离子浓度 (a), 径向应力 (b), 环向应力 (c) 和轴向应力 (d) 沿径向的分布图

Fig. 3. (color online) When the diffusion coefficient is considered to be function of radial coordinate  $D(r)$  in cylindrical electrode for potentiostatic operation, the distribution of lithium concentration (a), radial stress (b), hoop stress (c), axial stress (d) along the radial direction.

图4为恒压充电下梯度材料柱形电极在不同无量纲时间  $\tau$ , 锂离子浓度 (a), 径向应力 (b), 环向应力 (c) 和轴向应力 (d) 沿径向的分布图. 对比分析两种材料, 可以看出偏摩尔体积的变化对离子浓度影响较小. 由于偏摩尔体积沿径向线性降低, 柱形电极嵌入单位锂时, 所引起体积变化沿径向降低, 限制柱形电极中心处变形. 横截面上径向拉应力减小. 中心处的环向拉应力降低, 表面处的环向压应力减少, 环向应力沿径向的分布更平缓. 轴向应力在中心变化较小, 在表面处明显降低, 这与图4中

观察的结果一致. 一般认为环向拉应力是导致电极材料发生破坏的主要原因<sup>[23-27]</sup>. 图5为柱形电极圆心处的环向应力, 随无量纲时间  $\tau$  变化的曲线. 其中实线代表三个主要参数为坐标函数的非均匀材料, 虚线为均匀材料. 观察图5, 圆心处的环向应力在初始时刻为拉应力, 逐渐上升到  $\tau = 0.0574$  附近时达到最大值然后逐渐降低. 当弹性模量、扩散系数和偏摩尔体积为坐标函数时, 圆心处最大环向应力减小. 并且当弹性模量、偏摩尔体积为  $E(r), \Omega(r)$  时, 随着充电过程圆心处的环向应力由

拉应力变为压应力. 而扩散系数的变化, 使得电极中锂浓度梯度变化较大, 在  $\tau = 0.0135$  附近时, 非均匀材料中心处的环向拉应力大于均匀材料. 综合

以上结果,  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$  的材料结构在一定程度上有利于降低柱形电极中心处的最大环向拉应力, 有利于防止电极破坏.

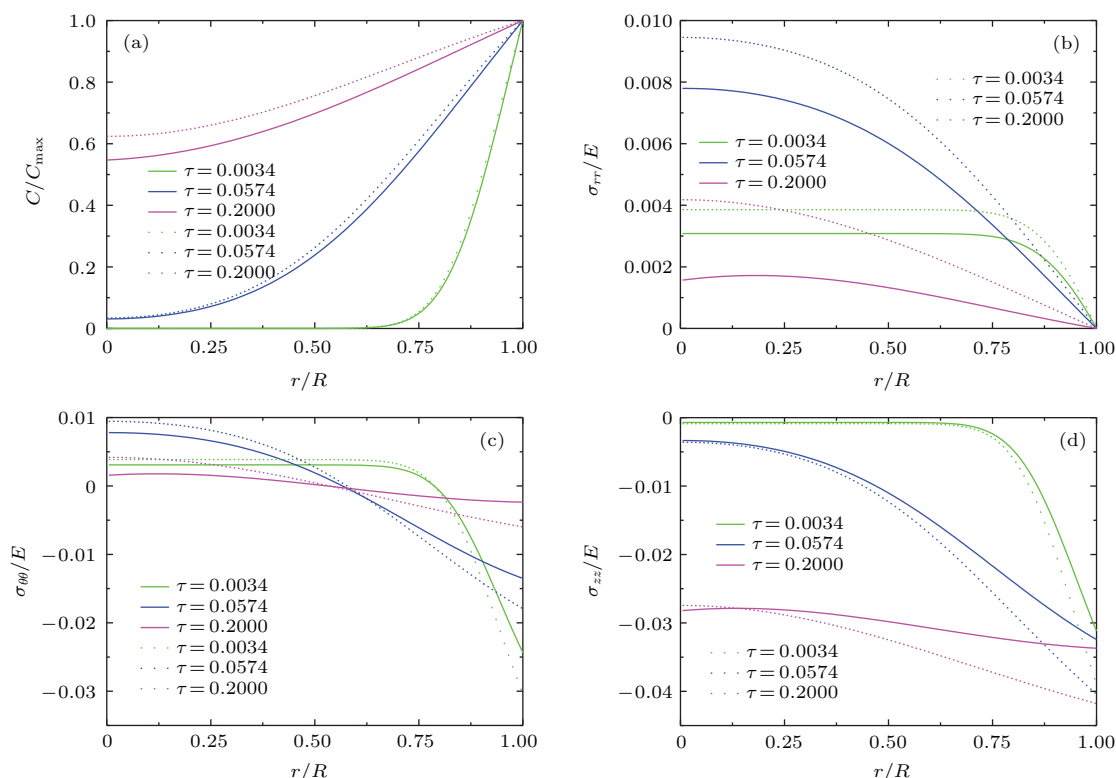


图4 (网刊彩色) 当偏摩尔体积  $\Omega$  为坐标函数  $\Omega(r)$  时, 柱状电极在恒压充电下, 锂离子浓度 (a), 径向应力 (b), 环向应力 (c) 和轴向应力 (d) 沿径向的分布图

Fig. 4. (color online) When the partial molar volume is considered to be function of radial coordinate  $\Omega(r)$  in cylindrical electrode for potentiostatic operation, the distribution of lithium concentration (a), radial stress (b), hoop stress (c), axial stress (d) along the radial direction.

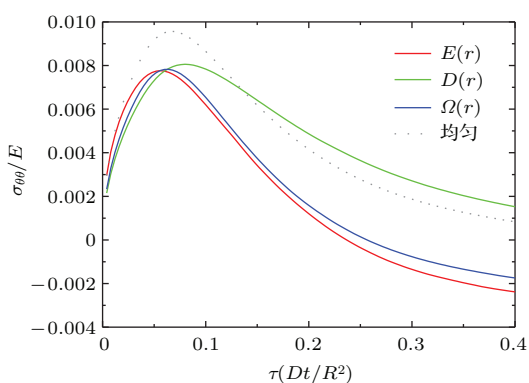


图5 (网刊彩色) 实线为弹性模量、扩散系数和偏摩尔体积分别为坐标函数  $E(r), D(r), \Omega(r)$  的非均匀材料, 虚线为单相材料. 柱形电极圆心处的环向应力随着无量纲时间  $\tau$  的变化曲线

Fig. 5. (color online) The solid lines represent the materials that Young's modulus, diffusion coefficient and partial molar volume are the position functions  $E(r), D(r), \Omega(r)$  respectively. The dashed line means the single-phase material. The development of radial stress at center of cylindrical electrode.

## 4 结 论

本文建立了非均匀柱形纳米颗粒电极的恒压充电模型. 在小变形和广义平面应变的假设下, 推导了非均匀柱形纳米电极颗粒的力学方程和扩散方程. 并以材料  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$  为例, 讨论了三个材料参数, 杨氏模量、扩散系数和偏摩尔体积对电极中扩散应力的影响. 假设三个材料参数是坐标的线性函数. 弹性模量沿径向增大, 外部对中心处的位移有约束作用, 最大径向应力减少且其位置改变, 中心处的环向拉应力减少. 扩散系数沿着径向减小, 对从表面到中心锂的扩散有限制作用, 最大径向拉应力和中心处轴向应力降低. 偏摩尔体积沿着径向降低, 中心处由锂嵌入引起的体积变化大于表面处的体积变化, 环向应力在横截面上分布更平缓, 且表面处的轴向应力降低. 因此梯度材料中心 Ni 成分高, 表面 Mn 成分高的材料结构有

效地降低拉应力, 进而有利于避免由于应力过大而引起的电极材料破坏.

### 参考文献

- [1] Lockwood D J 1999 *Nanostructure Science and Technology* (New York: Springer) pp1–20
- [2] Pesaran A, Market T, Tataria H, Howell D 2007 *Battery Requirements for Plug-in Hybrid Electricvehicles: Analysis and Rationale* California, USA, December 2–5, 2007 p42467
- [3] Cheng Y, Li J, Jia M, Tang Y W, Du S L, Ai L H, Yin B H, Ai L 2015 *Acta Phys. Sin.* **56** 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 **56** 210202]
- [4] Wu M S, Xu B, Ouyang C Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018206
- [5] Woo K C, Kamitakahara W A, DiVincenzo D P, Robinson D S, Mertwoy H, Milliken J W, Fischer J E 1893 *Phys. Rev. Lett.* **50** 182
- [6] Besenhard J O, Yang J, Winter M 1997 *J. Power Sources* **68** 87
- [7] Fuqian Y 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 073536
- [8] Zhu T 2016 *Chin. Phys. B* **25** 014601
- [9] Hao F, Fang D N 2013 *J. Electro. Soc.* **160** A595
- [10] Gary M K, Belharouak Jr I, Deng H, Sun Y K, Amine K 2011 *Chemical of Materials* **23** 1954
- [11] Hu G J, Ouyang C Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5863 (in Chinese) [胡国进, 欧阳楚英 2010 物理学报 **59** 5863]
- [12] Liu R, Duay J, Lee S 2011 *Chem. Commun.* **47** 1384
- [13] Prussin S 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 1876
- [14] Li J C, Dozier A K, Li Yang F Q, Cheng Y T 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A689
- [15] Lee S, Wang W L, Chen J R 2000 *Mater. Chem. Phys.* **64** 123
- [16] Song Y C, Lu B, Ji X, Zhang J Q 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A2060
- [17] Zhang T, Guo Z S, Wang Y H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 083504
- [18] Guo Z S, Zhang T, Hu H J, Song Y C, Zhang J Q 2013 *J. Appl. Mech.* **81** 031013
- [19] Li Y, Zhang K, Zheng B 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 245103
- [20] Wei Q, Wang X, Yang X, Ju B, Hu B, Shu H, Wen W, Zhou M, Song Y, Wu H, Hu H 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 4010
- [21] Crank J 1979 *The Mathematics of Diffusion* (Oxford: Oxford University Press) pp69–89
- [22] Cheng Y T, Verbrugge M W 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 083521
- [23] Hu Y H, Zhao X H, Suo Z G 2010 *J. Mater. Res.* **25** 1007
- [24] Huggins R A, Nix W D 2000 *Ionics* **6** 57
- [25] Bhandakkar T K, Gao H J 2010 *Int. J. Solids Struc.* **47** 1424
- [26] Woodford W H, Chiang Y M, Carter W C 2010 *J. Electrochem. Soc.* **157** A1052
- [27] Zhao K J, Pharr M, Vlassak J J, Suo Z G 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 073517



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

Peng Ying-Zha Zhang Kai Zheng Bai-Lin<sup>†</sup> Li Yong

(School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

( Received 31 December 2015; revised manuscript received 27 January 2016 )

## Abstract

A novel cylindrical composition-gradient electrode is considered to be one of most potential structures in lithium-ion battery. To investigate the mechanism of a cylindrical composition-gradient electrode under potentiostatic operation, we take  $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.62}\text{Ni}_{0.38})_{0.8}\text{O}_2$  for example. The effects of the three main factors, i.e., diffusion coefficient, Young's modulus, partial molar volume of solute, on the stress field in the cylindrical electrode are discussed. Each of the three material parameters is assumed to be a linear function of the distance from the center to surface. The small deformation theory and thermodynamic theory are employed to establish the mathematical model of composition-gradient cylindrical electrode. The mechanics equations and diffusion equation of cylindrical electrode are derived for an inhomogeneous material in plane strain condition. By comparing with single-phase electrode, it is found that Young's modulus increasing from the center to the surface greatly reduces the max tensile radial stress and tensile hoop stress and changes the location of max radial stress since the radial displacement of the center is restricted. The time for the lithium-ions to reach the center is longer and the tensile stress near the center decreases at dimensionless time  $\tau = 0.0574$  when diffusion coefficient decreases along the radial direction. Owing to the smaller diffusion coefficient at the surface, there is a reduction in the number of lithium-ions through the unit area in unit time when their corresponding concentration gradients are the same. The variation of partial molar volume means that the volume expansion caused by the intercalation of lithium-ions decreases along the radial direction. Therefore the partial molar volume decreasing along the radial direction considerably reduces the radial stress and the distribution of tangential stress becomes flat. The center point is picked, showing the development of hoop stress. The results show that the hoop stress increases and reaches a maximal value close to the dimensionless time  $\tau = 0.0574$ . Maximal tensile hoop stress at the center is reduced in an inhomogeneous material. The tensile hoop stress turns into compressive stress over time when elastic modulus and partial molar volume are denoted with  $E(r)$  and  $\Omega(r)$  respectively. The results indicate that the cylindrical composition-gradient electrode with core enriched Ni and edge enriched Mn reduces the max tensile radial stress and tensile hoop stress. It is an efficient way to avoid mechanical fracture in electrode since evidence has accumulated that tensile stress is the lead cause of crack in electrode. The result also provides useful guidance for mitigating the stresses in a cylindrical electrode.

**Keywords:** diffusion-induced stresses, composition-gradient materials, generalized plane strain, lithium-ion battery

**PACS:** 02.60.Cb, 82.47.Aa, 82.80.Fk

**DOI:** [10.7498/aps.65.100201](https://doi.org/10.7498/aps.65.100201)

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [blzheng@tongji.edu.cn](mailto:blzheng@tongji.edu.cn)