

2022-04-28

Effects of Electrode Shape on Lithiation Process of Lithium-ion Battery Electrodes

Shi-Wei Sun

Jian-Jun Nie

Yi-Cheng Song

Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai Key Laboratory of Mechanics in Energy Engineering, School of Mechanics and Engineering Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China; ycsong@shu.edu.cn

Recommended Citation

Shi-Wei Sun, Jian-Jun Nie, Yi-Cheng Song. Effects of Electrode Shape on Lithiation Process of Lithium-ion Battery Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(4): 2105061.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210506

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss4/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电极形状对锂离子电池电极锂化过程的影响

孙士玮, 聂建军, 宋亦诚*

(上海市应用数学和力学研究所, 上海市能源工程力学重点实验室,
上海大学力学与工程科学学院, 上海 200444)

摘要: 本文研究了锂离子电池电极形状对电极锂化过程的影响, 借助实验观测和数值模拟揭示锂离子固相、液相扩散和嵌锂电化学反应的相互竞争关系。在实验中, 设计了基于 CCD 相机的电极锂化过程原位观测实验方案, 对三种不同形状(圆形、方形、三角形)电极的锂化过程进行实时观测, 发现各种电极均存在锂化不均匀的现象, 电极边缘锂化程度较高, 而电极中心区域锂化程度较低。电极尖端曲率较大的位置更容易获得较多的锂离子嵌入, 快速达到饱和, 甚至发生锂枝晶沉积。数值模拟则揭示该锂化不均匀现象是电池内电场分布、电解液中锂离子浓度分布和活性材料中锂浓度分布综合影响的结果。电极形状的变化导致电解液内电场分布不均匀, 使电解液中锂离子分布不均匀, 最终出现锂化不均匀现象。本文揭示了电极形状对电极锂化过程的影响, 增加了对锂离子电池锂离子运输、嵌入和扩散的竞争关系的理解, 可为锂离子电池的设计和和应用提供指导。

关键词: 电极形状; 锂化过程; 原位观测; 曲率; 电场分布

1 引 言

锂离子电池具有能量密度高、循环性好、工作电压高、环保等优点, 已经广泛地应用于笔记本电脑、手机和电动汽车等各种设备之中^[1,2]。作为重要的储能装置, 锂离子电池电极的锂化过程直接关系到电池的电化学性能, 正确地理解锂离子在电极间的迁移扩散机制是锂离子电池相关计算研究和应用的前提。

锂离子在电极间的迁移扩散往往伴随着电极锂化不均匀现象的发展。例如, 颗粒尺度^[3]和电极尺度^[4,5]的锂化不均匀, 这种锂化不均匀现象是导致电池出现故障的重要原因^[6,7]。在微观尺度上, Migge 等人^[8]通过拉曼显微镜结合共聚焦显微镜原位研究了单个石墨颗粒中的锂化过程, 发现颗粒中锂化是不均匀的。Guo 等人^[9]模拟了圆形和椭圆形颗粒的锂浓度分布, 发现了锂浓度不均匀分布与形

状尺寸相关。在宏观尺度上, Harris 等人^[10]首次用原位观测技术发现石墨电极在嵌锂时厚度方向上的嵌锂路径, 并通过锂离子的扩散模型结合所观察到的锂离子传输速率计算了锂离子在石墨中的扩散系数。Thomas-Alyea 等人^[11]利用光学显微镜观测到石墨嵌锂在微尺度上存在相当大的空间不均匀性, 并且建立了一种结合多孔电极理论和 Cahn-Hilliard 相场理论的模型, 预测这种浓度分布, 得出空间不均匀性可以用相对简单的分布电阻模型来表示。

锂离子电池中锂离子的扩散和运输是电场、锂离子的固相及液相扩散、嵌入电化学反应等机制间相互竞争作用的结果。现有的计算模型经常仅采用活性层中浓度扩散方程来描述锂离子在电极内运输的不均匀现象^[12,13], 而忽略其他因素。这种处理方法对于尺寸较大且形状较为规整的电极

Cite as: Sun S W, Nie J J, Song Y C. Effects of electrode shape on lithiation process of lithium-ion battery electrodes. *J. Electrochem.*, 2022, 28(4): 2105061.

是可以接受的。随着目前柔性锂离子电池的发展^[14-17], 为满足弯曲和拉伸等各种变形的需求, 电极被设计成各种各样的形状^[18-20]。此时, 由于电极形状改变引起的电场分布不均匀以及电解液中锂离子浓度分布的不均匀, 都会导致锂化过程的不均匀。对于这一类的锂化不均匀现象, 必须同时考虑锂离子固相、液相扩散和嵌锂电化学反应的相互竞争关系, 深刻理解在多种因素共同作用下的锂离子迁移扩散机制。

因此, 本文设计了一种锂离子电池电极锂化过程的原位观测系统, 对三种不同形状(圆形、方形、三角形)石墨电极的锂化过程进行实时光学观察, 结合充放电数据表征不同形状电极的循环性能。同时, 对三种电极的充电过程进行了数值模拟, 综合揭示了锂离子固相、液相扩散和嵌锂电化学反应的相互竞争关系, 指出了电极形状和电场对锂离子迁移和运输的重要影响。通过本工作增加了对锂离子电池锂化过程的理解, 可为锂离子电池的设计提供指导。

2 实验与模拟

2.1 电极制备

实验正极采用深圳市科晶智达科技有限公司生产的磷酸铁锂(LFP)电极, 负极为实验室制备的石墨电极, 由活性材料石墨(Sigma-Aldrich)、导电剂科琴黑(深圳科晶智达)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF, 深圳科晶智达)混合而成, 其质量比为 8:1:1。将混合粉末置入到 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 深圳科晶智达)溶液中搅拌充分溶解。将获得的混合浆料均匀涂敷在铜集流体上, 并放入烤箱内在 70 °C 条件下干燥 12 h。最终石墨负极和磷酸铁锂正极的面积容量密度分别为 1.51 mAh·cm⁻² 和 1.43

mAh·cm⁻²。最后将干燥后的石墨电极切割成圆形、方形和三角形。根据石墨电极的形状切割和挖空磷酸铁锂电极, 保证两电极之间具有 0.5 mm 的均匀间隙, 使得石墨负极可以位于磷酸铁锂正极内部区域。为保证实验过程中有充足的锂源, 通过控制磷酸铁锂电极的面积将 N/P(Negative/Positive) 比控制为约 1:2。

2.2 模型电池组装

在原位观测实验中设计了种新的实验装置, 如图 1 所示。选用石英玻璃作为电池外壳材料, 聚四氟乙烯(PTFE)垫片作为承载两电极的底板。在组装模型电池时, 将提前制备的磷酸铁锂电极和石墨电极放置在同一平面上, 磷酸铁锂电极围绕在石墨电极外侧。石墨电极极耳由 PTFE 垫片中心孔隙从背面引出, 磷酸铁锂电极由 PTFE 垫片正面引出, 防止发生接触短路。将电极浸入到商业电解液(LiPF₆/EC:DEC = 1:1, 深圳科晶智达)中, 密封在玻璃外壳中, 静置 12 h 以上, 使电解液充分浸润电极。

2.3 电化学测试及原位观测

电化学实验采用 0.5 C 的恒电流对模型电池进行充放电操作。充放电的截止电压分别设置为 4.2 V 和 2 V, 每个充放电阶段持续 2 h, 在充电和放电阶段结束后搁置 5 min。并用 CCD 相机对模型电池中石墨电极在充放电过程中的实时变化进行图像采集, 采集频率为 1 Hz。

2.4 数值模拟模型建立

本文中数值模拟在考虑锂离子从磷酸铁锂电极向石墨电极的传输的同时, 也考虑了锂在液相电解液和固相电极中的嵌入和扩散的化学反应。应用电化学理论, 在数值模拟中考虑以下方程。

首先, 固相电极中的电流密度 i_s 可以从电极

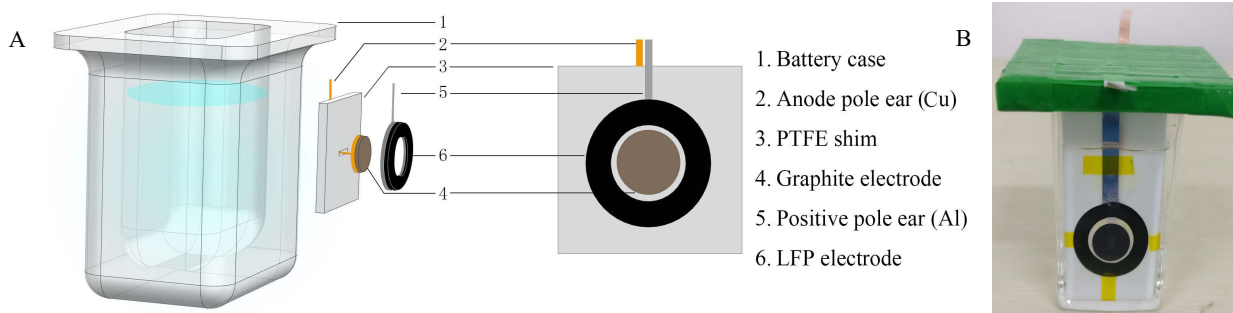


图 1 模型电池: (A) 示意图; (B) 实物图。(网络版彩图)

Figure 1 Model cell: (A) a schematic illustration; (B) the photograph of assembled cell. (color on line)

电势中得到:

$$i_s = -\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s \quad (1)$$

式中, σ_s^{eff} 是固相电极中的电导率, ϕ_s 是固相电极电势。

然后, 考虑到固相电极中的电荷守恒, 即:

$$\nabla \cdot i_s = Q \quad (2)$$

式中, Q 是固相域中的总电荷密度, 其单位为 $C \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$ 。

对于固相电极中锂的质量守恒, 应用到的是扩散方程:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot (D_s \nabla c_s) \quad (3)$$

式中, c_s 是固相活性物质中锂的摩尔浓度, t 是时间, D_s 是锂在固相中的扩散系数。在这里没有考虑应力对扩散的影响, 由于石墨电极在嵌锂过程中体积变化很小, 导致应力在石墨电极中并不重要^[21]。

在液相电解液中的电荷守恒条件为:

$$\nabla \cdot i_l = Q \quad (4)$$

式中, Q 是液相电解液中的总电荷密度, i_l 是液相电解液中于电势和电解质运动有关的电流密度。 i_l 可表示为:

$$i_l = -\sigma_l \nabla \phi_l + \frac{2\sigma_l RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_l} \right) (1 - t_+) \nabla \ln c_l \quad (5)$$

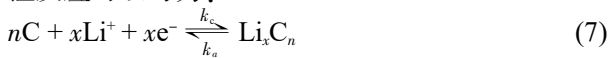
式中, σ_l 为电解液中的离子电导率; ϕ_l 为电解液中的电势; R 为通用气体常数; T 为绝对温度; F 为法拉第常数; f 为电解液盐的活度系数; t_+ 为锂离子的迁移数; c_l 为电解液中的盐浓度。假设电中性的条件下, c_l 代表着液相电解液中锂离子浓度和阴离子浓度。

在电解液中盐的质量平衡方程为:

$$\varepsilon_l \frac{\partial c_l}{\partial t} - \nabla \cdot (\varepsilon_l D_l \nabla c_l) = \frac{1 - t_+}{F} Q \quad (6)$$

式中, ε_l 为电解液的体积分数, 在本文中, 我们将电解液的体积分数设置为 0.3; D_l 为电解液盐的扩散系数。

在固相电极与液相电解液的界面处, 通过电化学反应获得连续性。以石墨负极为例, 其嵌锂/脱锂反应可以写为:



可以根据 Butler-Volmer 方程^[4]计算得到净反应电流密度, 如下所示:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[(1 - \alpha) \frac{F\eta}{RT} \right] - \exp \left[-\alpha \frac{F\eta}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

式中, α 为电荷转移系数, 在本文中取值为 0.5; i_0 为交换电流密度, 可以表示为:

$$i_0 = Fk_0 c_l^{1-\alpha} (c_{\max} - c_{\text{surf}})^{1-\alpha} c_{\text{surf}}^\alpha \quad (9)$$

式中, k_0 为反应速率常数; c_{\max} 为活性物质中的最大浓度; c_{surf} 为活性物质表面的浓度。 η 是电极表面的过电势, 定义为:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (10)$$

式中, E_{eq} 是处于平衡状态的电极电势, 仅取决于 SOC。

对于消耗电子以减少电解液中锂离子的嵌锂电化学反应, 总电流 Q 可以与电极颗粒表面上的净反应电流密度联系起来, 如下面所示:

$$Q = \frac{3\varepsilon_s i}{r_p} \quad (11)$$

式中, ε_s 是固相电极的体积分数, 在本文中取值为 0.7; r_p 为平均粒子半径, 对于石墨粒子和磷酸铁锂粒子分别取值为 5 μm 和 2 μm ; $3\varepsilon_s/r_p$ 表示电极每单位体积的有效表面积。

对于初始条件, 我们将铜集流体设置为电接地。锂盐均匀地分布在电解液中。石墨电极处于 0% SOC 的贫锂状态, 而磷酸铁锂电极处于存在大量锂的富锂状态。因此, 初始条件为:

$$\phi_s = 0 \quad (\text{Cu current collector}) \quad (12a)$$

$$c_s = 0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{graphite electrode}) \quad (12b)$$

$$c_s = 14500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{LFP electrode}) \quad (12c)$$

$$c_l = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{electrolyte}) \quad (12d)$$

对于边界条件, 流经铝集流体底表面的电流设置为 0.1 C, 这意味着石墨电极将在 10 h 的时间里充满电。该表达式使用于铝集流体的底面, 其形式为:

$$\sigma_s^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial y} = i_{0.1c} \quad (13)$$

由于石墨电极的活性层是由活性颗粒和孔隙共同组成, 因此我们将通过计算半径为 r_p 的活性颗粒的嵌锂过程以估计整个电极的 SOC。其边界条件为:

$$\frac{\partial c_s}{\partial r} = 0 \quad (\text{at } r = 0) \quad (14a)$$

$$D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} = -\frac{i}{F} \frac{r_p}{3\varepsilon_s} \quad (\text{at } r = r_p) \quad (14b)$$

式中, 当 $i < 0$ 时为嵌锂过程, 当 $i > 0$ 时为脱锂过程。

上述方程式涵盖了嵌锂/脱离和锂在固相电极

和液相电解液中的扩散。表 1 给出了用于仿真数值模拟使用的参数。

3 结果与讨论

3.1 原位观测实验结果

首先实验研究了直径为 8 mm 的圆形石墨电极, 实验中圆形磷酸铁锂电极内直径为 9 mm、外直径为 15 mm, N/P 比为 0.468。图 2(A-D) 分别为在充电进行到 1 min、20 min、80 min、120 min 的圆形石墨电极图像。在开始充电前, 未锂化的石墨电极活性层呈现为均匀的灰黑色。当充电进行到 20 min 后, 石墨活性层内部仍呈现未锂化的灰黑色, 而在电极边缘位置开始出现深蓝色状态, 表明在此处的活性层的嵌锂反应比较活跃, 并且形成了锂化合物 LiC_{18} 。当充电进行到 80 min 后, 活性层边缘出现了一圈金黄色环形带, 这表明在此处的石墨已经形成了 LiC_6 , 达到了嵌锂饱和。向内则是一圈红棕色的环形带, 此处的石墨并没有嵌锂饱

和而是处于 LiC_{18} 和 LiC_{12} 两项之间的转化阶段。当充电时间达到了预设的 120 min, 即使已经达到了充电结束时间, 但石墨电极锂化仍不均匀, 电极内部锂化量明显小于边缘位置的锂化量。同时由于实验是根据满容量设计的充电方案, 即以 0.5 C 的速率充电 2 h 本应全部充满, 但可以看到在充电结束后, 石墨电极却没有达到满金黄色的锂化饱和状态。这是由于仅一部分锂被嵌入到石墨电极中, 其余部分则被副反应消耗掉, 其中副反应包括 SEI 以及锂枝晶(如图 2(D)中石墨电极外沿银灰色物质)。

作为对比, 我们进一步研究了方形和三角形石墨电极的嵌锂过程。方形石墨电极的原位观测结果如图 3 所示, 其边长为 7 mm, 方形磷酸铁锂电极内边长为 8 mm、外边长为 13 mm, 电池 N/P 比为 0.491。实验发现方形石墨电极呈现出与圆形石墨电极相似的不均匀锂化现象, 但发现锂化不

表 1 数值模拟所用参数

Table 1 The parameters employed in simulations

Parameter	Description	Value
σ_s^{eff}	the electric conductivity in solid electrode	$100 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (graphite electrode) ^[22]
		$91 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (LFP electrode)
		$3.77 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Al current collector)
		$5.998 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Cu current collector)
D_s	the diffusivity of lithium in solid phases	$\left[1.4523 \times 10^{-13} \cdot \exp(68025.7/8.314 \cdot \left(\frac{1}{318} - \frac{1}{T} \right)) \right] \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (graphite electrode) ^[23]
		$3.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (LFP electrode) ^[24]
σ_l	the liquid electrolyte conductivity	$f_1(c) \cdot \exp\left[4000/8.314 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
D_l	the electrolyte salt diffusivity	$f_2(c) \cdot \exp\left[16500/8.314 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E_{eq}	the electrode potential at equilibrium state	$f_3(c) + f_4(c) \cdot (T - 298) \text{ V}$ (graphite electrode) ^[22]
		$f_4(c) + f_5(c) \cdot (T - 298) \text{ V}$ (LFP electrode) ^[22]
f	the activity coefficient	$f_6(c) \cdot \exp\left[- 1000/8.314 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right]$
t_+	the transference number	the interpolation function about c
k_0	the reaction rate constant	$2 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
c_{max}	the maximum concentration	$31507 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (graphite electrode)
		$21190 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (LFP electrode) ^[24]
$f_i(c)$	the interpolation function	the interpolation function about c

*Data from the batteries and fuel cells materials database, built-in database and batteries & fuel cells module of COMSOL Multiphysics.

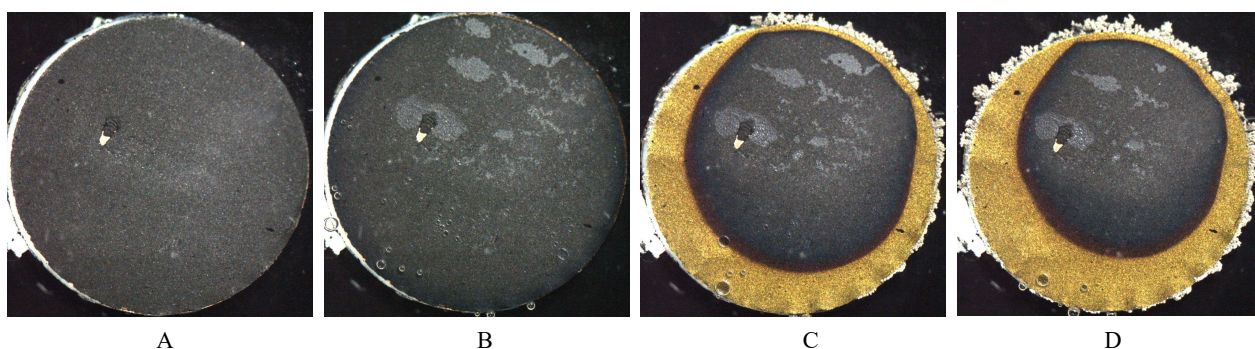


图 2 圆形石墨电极原位观测图像, 充电(A) 1 min; (B) 20 min; (C) 80 min; (D) 120 min。(网络版彩图)
Figure 2 Photos of the circular graphite electrode, charging (A) 1 min; (B) 20 min; (C) 80 min; (D) 120 min. (color on line)

均匀现象与电极形状相关。方形石墨电极同样在充电到 20 min 时, 位于尖端处的石墨锂化速率更快, 有少量金黄色锂化饱和的 LiC_6 出现, 如图 3(B) 所示, 表明石墨电极的锂化速度与曲率相关, 即方形石墨电极曲率较大的尖端处锂化反应更加活跃。当充电时间达到 120 min 充电结束后, 方形石墨电极同样未达到嵌锂饱和。

圆形和方形石墨电极的恒流充电电压-容量曲线如图 4 所示, 其中横坐标为充电容量, 纵坐标为电压, 图中所示的饱和容量为石墨负极的理论饱和容量, 圆形和方形石墨负极均为 0.76 mAh。充电倍率 0.5 C, 充电截止条件为时间达到 2 小时或充电电压达到 4.2 V。

实验中, 充电在时间达到 120 min 后停止。从充电容量来看, 两种形状的电极发生电化学反应的容量均与石墨负极的饱和容量一致。磷酸铁锂正极由于容量是石墨负极理论饱和容量的两倍, 因此处于未完全脱锂状态。实验测得的两种电极模型电池的电压最终均为 3.8 V 左右, 未达到石墨-磷

酸铁锂电极体系对应的理论最大充电电压 4.2 V。同时, 通过对电极颜色面积的估算, 发现圆形电极和正方形电极在 120 min 充电截止时金黄色饱和区域面积在整个电极中所占的比例分别为 41.12% 和 48.98% (棕红色和蓝褐色区域由于边界过于模糊, 难以估计)。从饱和嵌锂区域的面积来看, 整个电极的锂化处于较低的水平。

综合电压曲线和电极锂化颜色的分析, 石墨负极在充电截止时并未达到理想的完全锂化状态。因此, 必然有相当一部分的锂消耗在副反应中, 未能嵌入石墨负极。这与我们通过电极颜色观察到的负极在充电结束后未完全充满并且有大量锂枝晶生成的现象一致。同时, 实验还观察到方形电极电池的电压比圆形电极电池的电压略高, 这可能与方形电极锂化的非均匀性更强, 其边角处锂化饱和区域以及锂枝晶所对应的电极电压更低有关。

图 5 为边长 10.6 mm 的等边三角形石墨电极的原位观测结果, 实验中等边三角形磷酸铁锂电

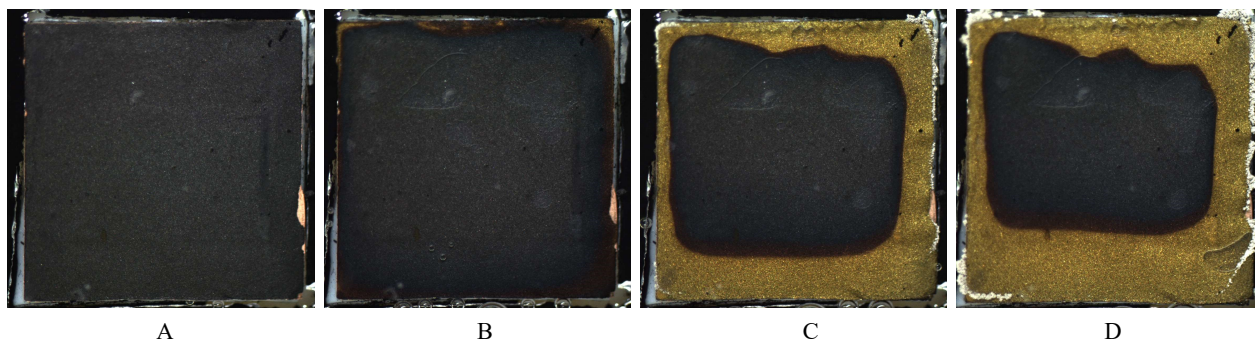


图 3 方形石墨电极原位观测图像, 充电(A) 1 min; (B) 20 min; (C) 80 min; (D) 120 min。(网络版彩图)
Figure 3 Photos of the square graphite electrode, charging (A) 1 min; (B) 20 min; (C) 80 min; (D) 120 min. (color on line)

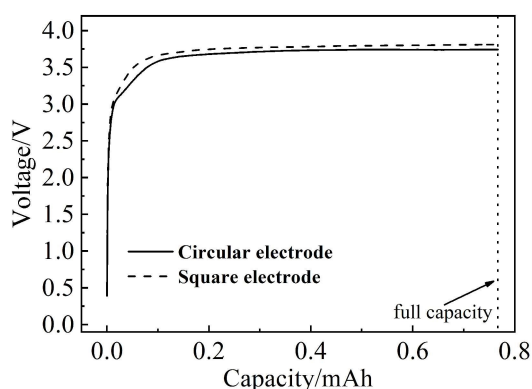


图4 圆形电极电池和方形电极电池的电压-容量曲线

Figure 4 Voltage-capacity curves of the circular and square electrodes cells

极内边长为 12.4 mm、外边长为 20 mm, 电池 N/P 比为 0.481。实验发现三角形石墨电极呈现出的不均匀锂化现象与前述两种电极现象一致, 在最终的电极中金黄色饱和锂化区域所占面积为 49.13%。在图 5(B)三角形石墨电极充电进行到 20 min 时, 三角形的尖端位置率先出现了金黄色锂化饱和的 LiC_6 锂化合物, 进一步验证了石墨电极的锂化速度与曲率相关。这种尖端率先锂化的现象, 可能是由于方形和三角形石墨电极尖端曲率较大, 令电解液中电场强度发生改变, 使尖端附近电场强度提高, 进而加速了附近锂离子的传输, 使局部电解液内可供反应的锂离子更加充足, 加快了锂化速度。

3.2 数值模拟结果与讨论

上述实验表明平行布置的电极在充电过程中会发生不均匀嵌锂的现象。此外这种不均匀嵌锂现象也受电极形状的影响。为验证曲率变化会改

变电场进而影响锂化, 对模型电池的充电过程进行了数值模拟。

图 6 展示了充电过程中锂离子在电解液中传输的模拟, 红色箭头表示电解液中锂离子通量矢量。在充电开始之前, 锂离子以 $1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 的浓度均匀分布在电解液内, 如图 6(A)、图 6(C)和图 6(E)所示。在充电开始后, 石墨电极上方电解液中的锂离子嵌入到石墨电极内, 导致此处锂离子浓度开始显著下降。相反, 磷酸铁锂电极中的锂释放到电解液内, 导致磷酸铁锂上方电解液的锂离子浓度增加。如图 6(B)、图 6(D)和图 6(F)当充电进行到 2 h 后, 电解液展现出具有两个不同锂浓度水平的区域。其中石墨电极上方电解液的锂浓度非常低, 而磷酸铁锂电极上方的锂浓度则非常高。观察表示锂通量的箭头, 可以发现锂离子在两个电极之间的运动很强, 但在石墨电极内部几乎看不见锂通量。说明虽然电解液内有充足的锂离子, 但由于石墨电极内部的锂离子供应不足难以发生锂化, 而位于石墨电极边缘由于锂供给充足, 则会优先被锂化。锂通量的不均匀性在方形和三角形电极中更加显著, 特别是在电极的尖端位置, 锂通量特别强。

锂离子在电解液中的传输会受到电场的显著影响, 图 7 展示了三种电极沿 1、2、3 路径的电场强度与电解液锂浓度的分布。图 7 也证实从磷酸铁锂电极侧到石墨电极侧电解液锂浓度快速下降, 在石墨中心位置电解液锂浓度非常低, 并且在正、负极间隙中的电场强度非常高, 但在远离电极边缘区域后迅速降低到几乎为 0。而电解液中的离子电流密度取决于式(5)中 $-\sigma_l \nabla \phi_l$ 这一项, 因此锂离子运动仅在两电极之间表现出很强的状态。

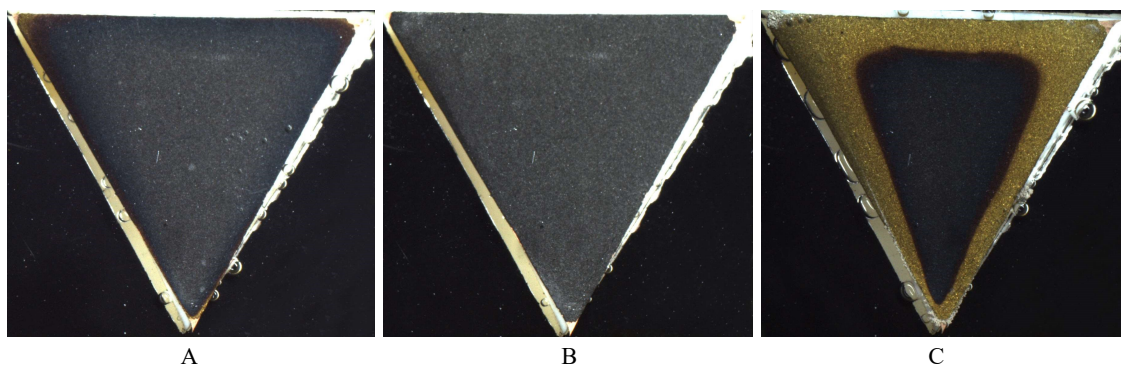


图5 三角形石墨电极原位观测图像, 充电(A) 1 min; (B) 20 min; (C) 80 min。(网络版彩图)

Figure 5 Photos of the triangle graphite electrode, charging (A) 1 min; (B) 20 min; (C) 80 min. (color on line)

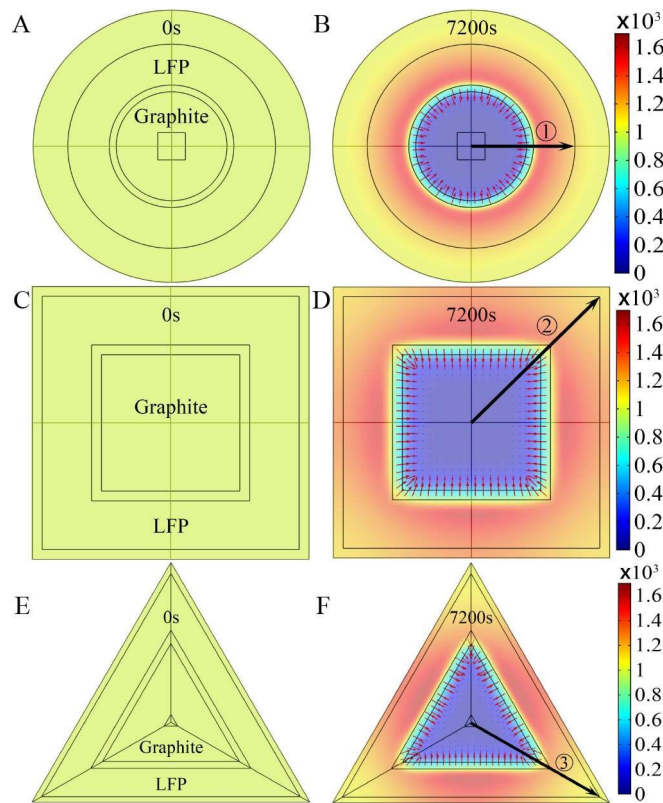


图 6 电解液内锂离子浓度云图, 单位 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, (A, C, E)初始状态, (B, D, F)充电 7200 s。(网络版彩图)

Figure 6 The cloud maps of lithium concentration in electrolyte for different shapes of electrodes, unit: $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, (A,C,E) initial state; (B, D, F) charging 7200 s. (color on line)

电解液中的锂离子似乎被电场捕获集中于电极边缘附近,使此处电极优先锂化。此外,经过方形和三角形电极尖端的路径 2 和路径 3 上的电场强度远高于圆形电极中路径 1 的电场强度,尖端边缘位置电解液锂浓度也更高,说明在曲率较大的尖端处锂供应更加充足,使尖端处电极的锂化速度高于其他边缘位置。

对圆形、方形和三角形石墨电极的锂化过程进行模拟。图 8 为以 0.1 C 的充电速率充电 2 h 后的电极锂浓度云图。可以看出,三种电极均没有均匀锂化,在电极边缘显示出非常高的锂化浓度,而电极中心位置则保持着低锂化水平。方形和三角形石墨电极尖端位置锂化程度明显高于其他边缘位置,这与图 3 和图 5 实验中观察的图像一致。

此外,图 9 给出了沿路径 4、路径 5、路径 6 关于充电时间的三种电极锂浓度演变过程。在充电开始时,锂浓度均匀的分布在电极之中。大约在充电 1440 s 后,电极边缘区域的锂化速度变得比中心区域更快,导致锂浓度分布逐渐开始不均匀。如

上文所述,电极中心区域无法从电解液中获得足够的锂离子进行反应,因此仍处于低锂化水平。由于电场的影响,电极边缘区域电解液中充足的锂供应,导致在该区域的锂化速度更快。而对比观察图 9 中三个路径的锂浓度演化结果,可以发现方形和三角形电极曲率较大的尖端位置的锂化水平较圆形电极边缘位置更高,也验证了前文所述的由于电极边缘曲率的增加使附近电场强度提高,吸引了更多的锂在此区域发生嵌锂反应的结论。

4 结论

本文对不同形状石墨电极中的锂化过程进行了实验观测和数值模拟研究,建立了一套实时的电极充放电原位观测系统,可以实现对充电过程中对石墨电极的锂化过程的实时观测。实验中发现石墨电极的锂化不均匀现象,电极边缘位置锂化程度高,中心位置锂化程度低。同时这种锂化不均匀现象也受电极形状影响,在曲率较大的位置锂化速度更快。数值模拟结果表明,锂化不均匀现象是由于电极内电场分布不均匀所致,电极边缘

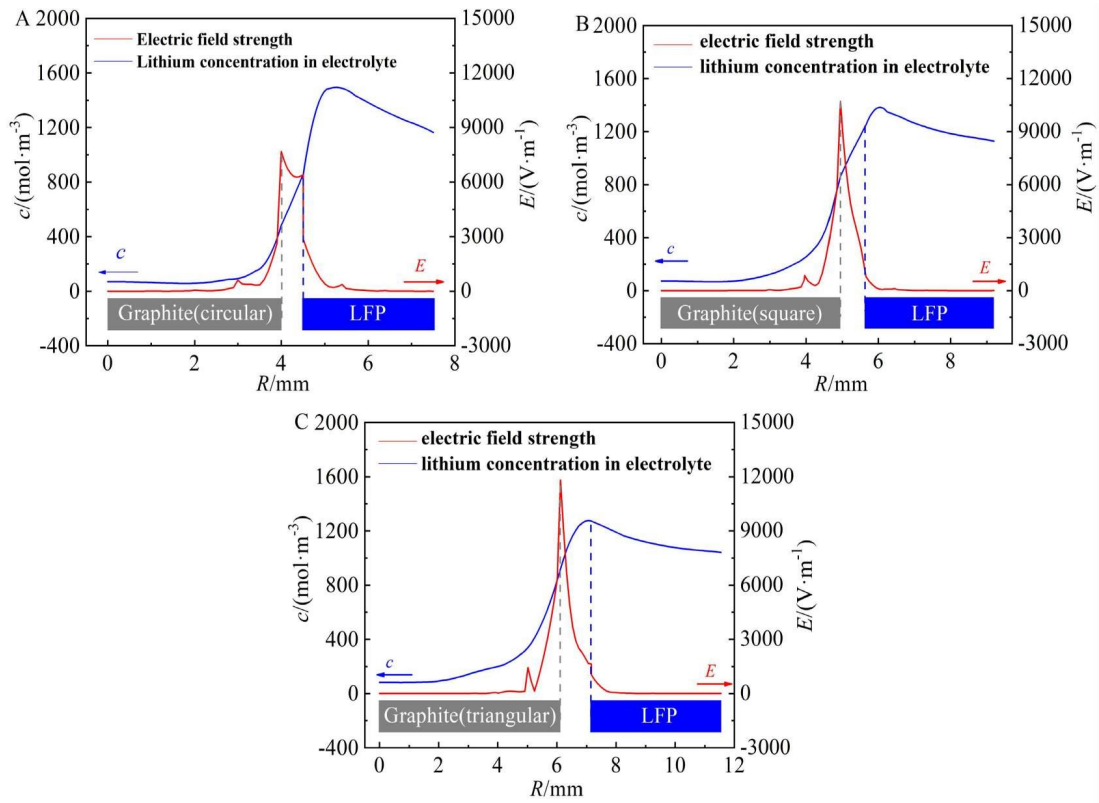


图 7 电场与电解液锂浓度分布图,(A-C)路径 1、2、3。(网络版彩图)

Figure 7 The distribution curves of electric field strength and lithium concentration in electrolyte along different routes 1, 2, 3 (A-C). (color on line)

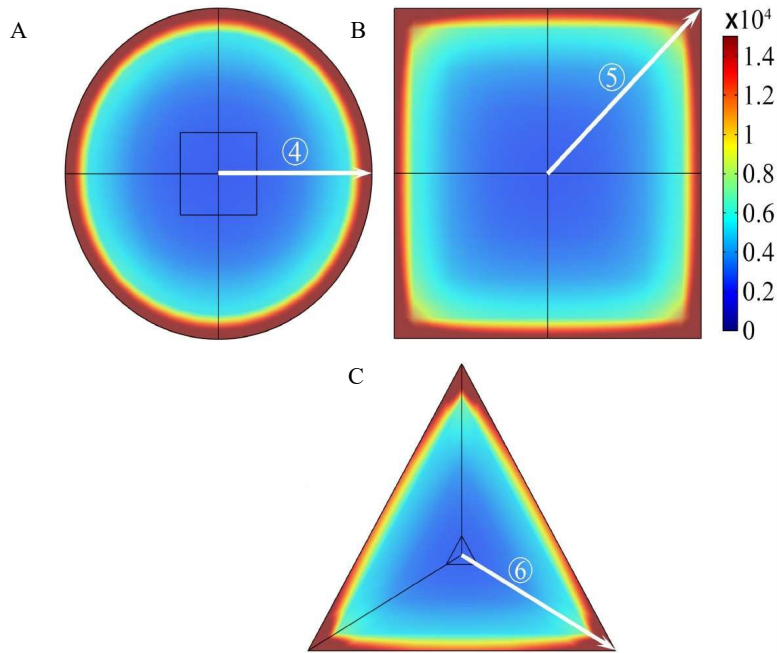


图 8 石墨电极充电 2 小时锂浓度云图,单位: $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, (A) 圆形电极; (B) 方形电极; (C) 三角形电极。(网络版彩图)

Figure 8 Cloud maps of lithium concentration in graphite electrode with 2-h charging, unit: $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, (A) circular electrode; (B) square electrode; (C) triangular electrode. (color on line)

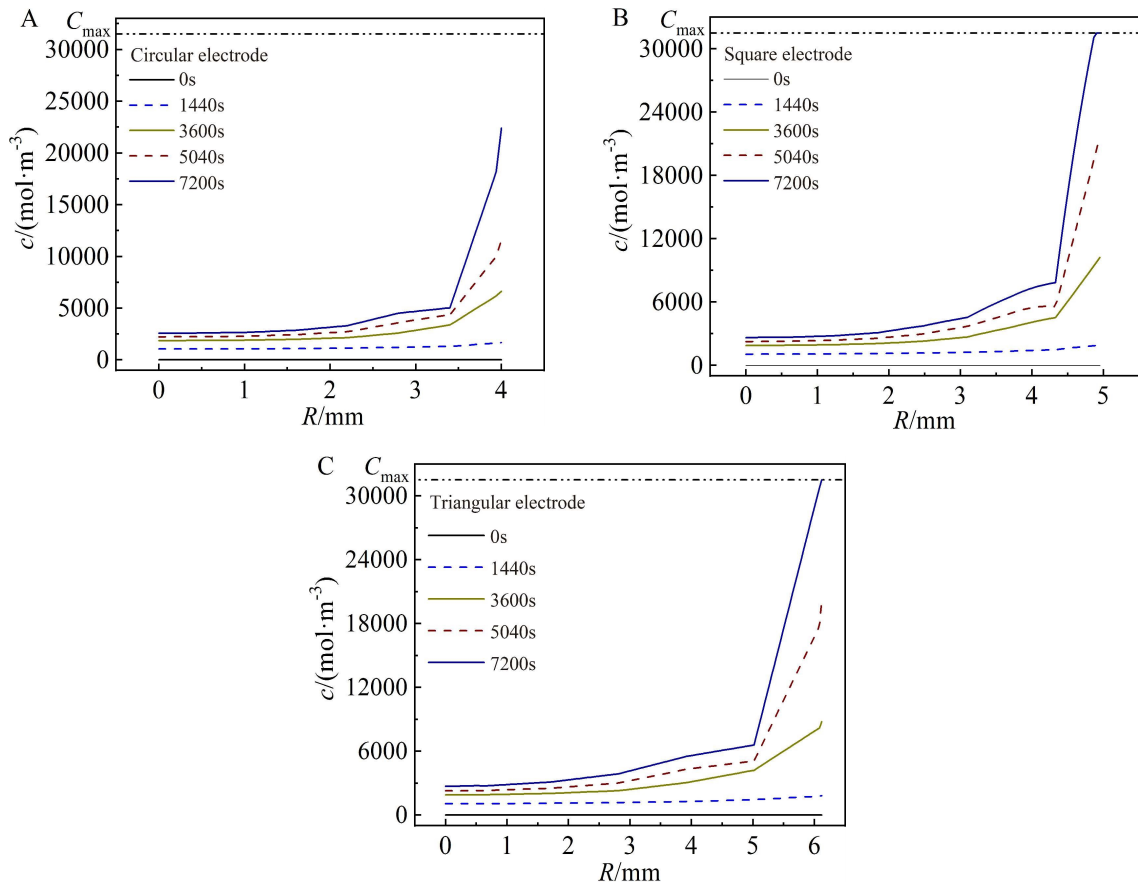


图 9 电极锂浓度随时间演化图(A-C)路径 4、5、6。

Figure 9 Evolution of lithium concentration with time along different routes 4, 5, 6 (A-C).

位置电场强度更高，而在中心位置则几乎为 0，导致电极边缘位置吸引并聚集了大量锂离子进行反应，而无法向中心位置运输。而电极形状改变尖端曲率发生变化，导致附近电解液内电场强度升高，使附近锂离子量进一步增加，锂化不均匀现象得到进一步加强。在设计商用锂离子电池时，特别是柔性锂离子电池时，应考虑形状带来的曲率变化和电解液中电场分布，避免电极中存在大曲率和曲率不均匀现象影响电池性能。

参考文献(References):

[1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
 [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
 [3] Hess M, Novak P. Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes

for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2013, 106: 149-158.
 [4] Dufour N, Chandesaris M, Genies S, Cugnet M, Bultel Y. Lithiation heterogeneities of graphite according to C-rate and mass-loading: A model study[J]. *Electrochim. Acta*, 2018, 272: 97-107.
 [5] Reynier Y, Yazami R, Fultz B. XRD evidence of macroscopic composition inhomogeneities in the graphite-lithium electrode[J]. *J. Power Sources*, 2007, 165(2): 616-619.
 [6] Harris S J, Lu P. Effects of inhomogeneities-nanoscale to mesoscale-on the durability of Li-ion batteries[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(13): 6481-6492.
 [7] Radvanyi E, Porcher W, De Vito E, Montani A, Franger S, Larbi S J S. Failure mechanisms of nano-silicon anodes upon cycling: an electrode porosity evolution model [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(32): 17142-17153.
 [8] Migge S, Sandmann G, Rahner D, Dietz H, Plieth W. Studying lithium intercalation into graphite particles via *in situ* Raman spectroscopy and confocal microscopy [J]. *J. Solid State Electr.*, 2005, 9(3): 132-137.

- [9] Guo Z S, Ji L, Chen L. Analytical solutions and numerical simulations of diffusion-induced stresses and concentration distributions in porous electrodes with particles of different size and shape[J]. *J. Mater. Sci.*, 2017, 52(23): 13606-13625.
- [10] Harris S J, Timmons A, Baker D R, Monroe C. Direct *in situ* measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 485(4-6): 265-274.
- [11] Thomas-Alyea K E, Jung C, Smith R B, Bazant M Z. *In situ* observation and mathematical modeling of lithium distribution within graphite[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164(11): E3063-E3072.
- [12] Hao F, Fang D N. Reducing diffusion-induced stresses of electrode-collector bilayer in lithium-ion battery by pre-strain[J]. *J. Power Sources*, 2013, 242: 415-420.
- [13] Song Y C, Lu B, Ji X, Zhang J Q. Diffusion induced stresses in cylindrical lithium-ion batteries: Analytical solutions and design insights[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159(12): A2060-A2068.
- [14] Zamarayeva A M, Ostfeld A E, Wang M, Duey J K, Deckman I, Lechene B P, Davies G, Steingart D A, Arias A C. Flexible and stretchable power sources for wearable electronics[J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(6): e1602051.
- [15] Morin S A, Shepherd R F, Kwok S W, Stokes A A, Nemiroski A, Whitesides G M. Camouflage and display for soft Machines[J]. *Science*, 2012, 337(6096): 828-832.
- [16] Jang K I, Chung H U, Xu S, Lee C H, Luan H W, Jeong J, Cheng H Y, Kim G T, Han S Y, Lee J W, Kim J, Cho M, Miao F X, Yang Y Y, Jung H N, Flavin M, Liu H, Kong G W, Yu K J, Rhee S I, Chung J, Kim B, Kwak J W, Yun M H, Kim J Y, Song Y M, Paik U, Zhang Y H, Huang Y G, Rogers J A. Soft network composite materials with deterministic and bio-inspired designs[J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6566.
- [17] Dagdeviren C, Yang B D, Su Y W, Tran P L, Joe P, Anderson E, Xia J, Doraiswamy V, Dehdashti B, Feng X, Lu B W, Poston R, Khalpey Z, Ghaffari R, Huang Y G, Slepian M J, Rogers J A. Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, 111(5): 1927-1932.
- [18] Zhang Y, Bai W Y, Cheng X L, Ren J, Weng W, Chen P N, Fang X, Zhang Z T, Peng H S. Flexible and stretchable lithium-ion batteries and supercapacitors based on electrically conducting carbon nanotube fiber springs[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(52): 14564-14568.
- [19] Xu S, Zhang Y H, Cho J, Lee J, Huang X, Jia L, Fan J A, Su Y W, Su J, Zhang H G, Cheng H Y, Lu B W, Yu C J, Chuang C, Kim T I, Song T, Shigeta K, Kang S, Dagdeviren C, Petrov I, Braun P V, Huang Y G, Paik U, Rogers J A. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems[J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4: 1543.
- [20] Liu W, Chen J, Chen Z, Liu K, Zhou G M, Sun Y M, Song M S, Bao Z N, Cui Y. Stretchable lithium-ion batteries enabled by device-scaled wavy structure and elastic-sticky separator[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(21): 1701076.
- [21] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2001, 1364-1365.
- [22] Gerver R E, Meyers J P. Three-dimensional modeling of electrochemical performance and heat generation of lithium-ion batteries in tabbed planar configurations[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(7): A835-A843.
- [23] Kumaresan K, Sikha G, White R E. Thermal model for a Li-ion cell-modeling graphite data[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(2): A164-A171.
- [24] Kasavajjula U S, Wang C S, Arce P E. Discharge model for LiFePO₄ accounting for the solid solution range[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(11): A866-A874.

Effects of Electrode Shape on Lithiation Process of Lithium-ion Battery Electrodes

Shi-Wei Sun, Jian-Jun Nie, Yi-Cheng Song*

(*Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai Key Laboratory of Mechanics in Energy Engineering, School of Mechanics and Engineering Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

Abstract: This paper studies the influence of electrode shape on the lithiation process of lithium ion batteries. Both experimental observation and numerical simulation are employed to investigate the competitive interaction between the diffusion of lithium ions in both solid and liquid phases and the lithium intercalation reaction at the electrode surface. Experimental cells were prepared with the anode and cathode being placed parallel, leaving the latter embracing the former. An experimental device based on CCD camera was set up for *in situ* observation of electrode lithiation. The lithiation levels of the graphite anodes were estimated according to the observed color profile. Three shapes of electrodes, namely, circular, square and triangular shapes, were investigated. It is found that the lithiation levels were not uniform for all cases. The edge areas of all anodes were lithiated to approach saturation quickly, meanwhile the core areas of the anodes remained in very low lithiation level. The sharp tips of the electrode with high curvature were more likely to have more lithium ions intercalated, leading to quick saturation and even lithium dendrite deposition. Compared with the electrode voltage-capacity curves, although the recorded reacted capacity was equal to the theoretical capacity of the anode at the end of charge operation, the color profiles show that the anodes were far from full saturation. In addition, large clusters of lithium dendrite depositions were found at the electrode edges. It indicates that quite a portion of lithium ions were consumed in side reactions instead of being intercalated into the anode. Numerical simulations reveal that the non-uniform lithiation is induced due to the combination effects of the electric field distribution, the lithium flow in the electrolyte and the lithium concentration distribution in the active material. The electrode edges lead to a singular distribution of the electric field in the electrolyte, resulting in a concentrated flow of lithium ions in an electrolyte. Therefore, the electrode edges are subjected to excessive supply of lithium ions in an electrolyte, leading to quick saturation and even dendrite deposition in the edge areas. At the same time, the core area of electrode cannot capture enough lithium ions from an electrolyte and, therefore, remain in low lithiation level. This effect is more significant in the electrodes with sharper tips. For example, the square and triangular anodes show more heterogeneous distribution of lithiation level than the circular anodes. In addition, more lithium dendrites are found around the electrode tips. Therefore, electrode designs with irregular shapes should be avoided to minimize the edge effects. The electrode surface should also be prepared smoothly to reduce the edge effects due to rough surfaces. This work sheds some lights on the understanding the lithiation process of lithium-ion batteries. It would be helpful in the design of lithium-ion batteries.

Key words: electrode shape; lithiation process; *in-situ* observation; curvature; electric field distribution