



HAL
open science

Simulations numériques des conséquences mécaniques de la lithiation de particules de silicium dans une batterie lithium ions

Guilherme Dalevedo Viana, Renaud Masson, Bruno Michel, Benoit Mathieu, Mihail Garajeu

► To cite this version:

Guilherme Dalevedo Viana, Renaud Masson, Bruno Michel, Benoit Mathieu, Mihail Garajeu. Simulations numériques des conséquences mécaniques de la lithiation de particules de silicium dans une batterie lithium ions. 25e Congrès Français de Mécanique, Aug 2022, Nantes, France. hal-04281721

HAL Id: hal-04281721

<https://hal.science/hal-04281721>

Submitted on 13 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Simulations numériques des conséquences mécaniques de la lithiation de particules de silicium dans une batterie lithium ions

G. Viana^a, R. Masson^a, B. Michel^a, B. Mathieu^b M.Garajeu^c

a. CEA, DES, IRESNE, DEC, Cadarache F-13108 Saint-Paul-Lez Durance, France Cedex /

Guilherme.DALEVEDOVIANA@cea.fr

b. CEA LITEN, F-38054 Grenoble, France

c. LMA, Université Aix-Marseille

Résumé :

Ce travail présente la modélisation du couplage mécanique-chimique des particules de silicium utilisées dans les batteries lithium-ion, pour en augmenter significativement leur capacité. Le modèle présenté ici décrit la particule en cours de lithiation comme un matériau biphasé constitué de deux phases viscoplastiques séparés par un front. Profitant de la symétrie sphérique de ce problème (front sphérique, propriétés isotropes), une solution semi-analytique inspirée de travaux précédents [1] est proposée. Ce modèle qui permet de représenter l'écoulement viscoplastique de la coquille lithiée est comparé pour vérification à des résultats antérieurs obtenus par [2] dans un cas simplifiée (pas d'effet de la lithiation sur les propriétés élastiques qui sont alors constantes dans la particule). Nous mettons cependant en évidence l'importance de la prise en compte des variations des propriétés élastiques avec la lithiation sur l'évolution des contraintes dans la particule et tout particulièrement au centre des particules, point important pour des comparaisons ultérieures aux résultats expérimentaux [3]. On retrouve par ailleurs l'effet de la viscoplasticité de la coquille sur l'évolution des contraintes, avec une mise en compression du cœur et une mise en traction de la périphérie (pushing-out effect).

Abstract :

This work presents the modeling of the mechanical-chemical coupling of silicon particles. They are used in lithium-ion batteries in order to improve significantly their capacity. The model presented here describes the particle during lithiation as a two-phase viscoplastic composite separated by a front. Taking advantage of the spherical symmetry of this problem (spherical front, isotropic properties), a semi-analytical solution inspired by previous works is proposed. This model which allows to represent the viscoplastic flow of the lithiated shell is compared for verification to previous results obtained by [2] in a simplified case (no effect of the lithiation on the elastic properties which are then homogeneous in the particle). However, we highlight the importance of taking into account the variation of the elastic properties with lithiation on the evolution of the stresses in the particle and especially in the particle core. This is an important aspect for later comparisons with the experimental results [3]. We also find the effect of the viscoplasticity of the shell on the evolution of the stresses, with a compression of the core and a traction of the periphery (pushing-out effect).

Mots clés : Batteries Lithium-Ion, Lithiation, Nano-particules de silicium, Elasto-viscoplasticité, Sphère composite, Solution analytique.

1 Introduction

Les batteries Lithium-Ion (LIBs) ont une capacité énergétique importante et sont utilisées dans plusieurs équipements électroniques. Une question majeure pour l'amélioration des LIBs est l'augmentation de leur capacité sans que cette augmentation se fasse au détriment de leur durée de vie. Ainsi il est important de bien comprendre les mécanismes de dégradation des électrodes des LIBs en lien avec leur perte progressive de capacité. Dans certaines technologies de batteries Lithium-Ion (LIBs), l'anode est constituée de particules de graphite contenant elle-même des nanoparticules de silicium. Ces particules de silicium possédant une forte capacité de lithiation par formation d'un alliage silicium – lithium, elles sont donc susceptibles d'augmenter significativement la capacité des LIBs. Néanmoins, cette capacité de lithiation améliorée conduit à de fortes variations volumiques des particules lors des phases de charge – décharge et donc à des sollicitations mécaniques sévères (contraintes internes associées au gonflement différentiel des inclusions silicium) susceptibles de dégrader plus rapidement la capacité de ces batteries.

Plusieurs modèles de la littérature ont été proposés pour représenter le comportement mécanique de cette particule, comme par exemple la référence [4] qui s'appuie sur la résolution analytique d'un problème de couplage mécanique-diffusion d'une particule sphérique dans le cas élastique linéaire. Néanmoins, des travaux plus récents [2, 5] soulignent la nécessité de considérer d'autres phénomènes pour modéliser les observations expérimentales. D'abord, la lithiation d'une particule est marquée par la formation et le déplacement d'un front de lithiation séparant deux phases dont la concentration en lithium change drastiquement entre elles : un noyau de silicium pur et une coquille extérieure lithiée. Ensuite, nous avons également identifié le caractère inélastique du comportement de la particule, les contraintes étant relaxées par l'apparition de déformation plastique au niveau du front de lithiation [2].

Dans le travail présenté ici, nous proposons d'estimer de façon semi-analytique les contraintes internes apparaissant dans une particule au cours de sa lithiation. Nous utilisons pour cela la solution proposée dans [1] du problème de la sphère composite (cœur – coquille) soumise à un chargement radial dans le cas de constituants élasto-viscoplastiques et étendons cette solution au problème de la particule lithiée, notamment en considérant une interface cœur-coquille variant avec le temps. Ce nouveau modèle cœur-coquille est décrit dans la première section. Dans la section suivante, nous vérifions par comparaison avec des résultats numériques antérieurs la pertinence du modèle proposé puis nous montrons comment le « pushing-out effect » (mise en traction de la coquille) est bien représenté par le modèle proposé.

2 Modèle cœur-coquille

2.1 Présentation du problème

À la température ambiante, la lithiation du silicium cristallin peut être représentée par un système biphasé : la région lithiée se transforme en une alliage amorphe $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$, séparée d'un noyau de silicium pur [6]. Un front de lithiation de petite épaisseur sépare ces deux phases, front dans lequel la concentration en lithium varie avec un fort gradient de 0 (noyau) à 1 (dans l'alliage $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$). Ce front avance à l'intérieur de la particule pendant la lithiation. La lithiation d'une particule de silicium conduisant à la formation d'un système à deux phases, on utilise un modèle de la sphère composite comme le montre la Figure 1, r_0 étant le rayon initial de la particule vierge (non lithiée) et r_c étant la position du front de lithiation (délimitant la taille du noyau de silicium). Le comportement des deux phases est supposé

isotrope (coefficient de diffusion, tenseur des modules, seuil plastique) ainsi que le front de lithiation, le problème à résoudre respecte la symétrie sphérique (problème 1D).

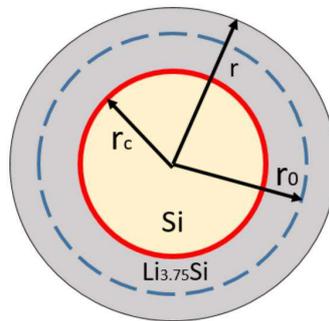


FIGURE 1 – Particule de silicium lithiée : noyau de silicium (beige), front de lithiation (rouge) et alliage (grise).

2.2 Prise en compte du front de lithiation

Le problème de lithiation peut être traité de manière analogue à un problème thermomécanique dans lequel la concentration de lithium $c(r, t)$ joue le rôle de la température. Afin de représenter le front de lithiation, on utilise l'équation suivante définissant en chaque point et à chaque instant la concentration en lithium dans la particule (équation logistique définie dans [2]) :

$$c(r, t) = \frac{1}{[1 + Qe^{-B[r-r_c(t)]}]^{1/\alpha}} \quad (1)$$

où B , α et Q sont les paramètres permettant d'ajuster l'épaisseur du front. La variable temporelle $r_c(t)$ est la position du front. Dans cette étude, on utilise une évolution linéaire temporelle de la position du front. La déformation chimique isotrope s'écrit comme :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^c = \beta c(r, t) \underline{\underline{\mathbf{I}}} \quad (2)$$

avec β le coefficient d'expansion volumique, analogue au coefficient d'expansion thermique

2.3 Solution théorique

Dans [1], le problème considéré est celui d'un cœur et d'une coquille différant par leurs propriétés élastiques et viscoplastiques (problème de la sphère composite). L'interface entre ces deux constituants est supposée parfaite et sa position ne change pas avec le temps (fractions volumiques des deux constituants constantes). Le chargement mécanique conjugué une traction exercée à la périphérie extérieure de la particule (effort ou déplacement imposé) ainsi qu'une dilatation imposée de façon homogène au cœur. Pour un problème à symétrie sphérique (propriétés isotropes des constituants, chargement extérieur radial) et en faisant l'hypothèse des petites perturbations, les champs mécaniques (déplacement, déformations, contraintes) s'expriment en fonction d'un unique champ scalaire, la distribution radiale de la contrainte équivalente dans la coquille dont on montre qu'elle est solution d'une équation intégral-différentielle non linéaire. Par rapport au problème résolu dans [1], la principale différence provient du fait que la position de l'interface entre les deux phases varie avec le temps et qu'elle présente une épaisseur finie. Nous verrons plus loin que les propriétés peuvent être exprimées en fonction de la concen-

tration en lithium, $c(r, t)$ de sorte que formellement, la différence avec [1] tient au fait que les modules élastiques et la dilatation imposée sont désormais des fonctions de l'espace et du temps. Ce sont des fonctions continues de ces deux variables puisqu'elles dépendent (continument) de la concentration qui est elle-même une fonction continue de l'espace et du temps, voir relation (1). Nous détaillons ici la solution théorique obtenue en précisant à chaque étape les différences avec les résultats antérieurs obtenus par [1].

A noter que nous supposons ici que la particule est libre de se déformer (bord extérieur libre), le graphite entourant les particules de silicium opposant peu de résistance mécanique. L'équilibre s'écrit comme $\nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{0}}$ et la condition $\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{n}} = \underline{\underline{0}}$ (bord libre). La vitesse de déformation totale est composée par les termes élastiques, viscoplastique et chimique :

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}(r, t) = \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^c(r, t) + \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^e(r, t) + \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{vp}(r, t) \quad (3)$$

La déformation libre chimique étant définie sur tout le domaine de la particule, tandis que dans [1] elle est appliquée de façon homogène au centre du composite. La vitesse de déformation viscoplastique s'écrit comme [1]

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{vp}(r, t) = 3\underline{\underline{s}}(r, t) \frac{\partial w}{\partial \tilde{\sigma}}(\tilde{\sigma}) \quad (4)$$

où w est ici un potentiel de dissipation avec une loi exponentielle du type Norton, utilisée dans [1, 2], fonction de $\tilde{\sigma}$, $\tilde{\sigma} = \sigma_{eq}^2$, donné par

$$w(\tilde{\sigma}) = \frac{\dot{\epsilon}_0 \sigma_Y}{\frac{1}{m} + 1} \left(\frac{\tilde{\sigma}}{\sigma_Y^2} \right)^{\frac{1}{m} + 1} . \quad (5)$$

Les constantes viscoplastiques sont la constante $\dot{\epsilon}_0$, la limite d'élasticité, σ_Y et l'exposant de sensibilité à la vitesse de déformation m . La vitesse de déformation totale s'écrit alors comme :

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}(r, t) = \left(\frac{\dot{\sigma}_m(r, t)}{3\kappa(r, t)} - \frac{\sigma_m(r, t)\dot{\kappa}(r, t)}{3\kappa^2(r, t)} \right) \underline{\underline{\mathbf{I}}} + \left(\frac{\underline{\underline{\dot{s}}}(r, t)}{2\mu(r, t)} - \frac{\underline{\underline{s}}(r, t)\dot{\mu}(r, t)}{2\mu^2(r, t)} \right) + 3\underline{\underline{s}}(r, t) \frac{\partial w}{\partial \tilde{\sigma}}(\tilde{\sigma}) + \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^c(r, t) \underline{\underline{\mathbf{I}}} \quad (6)$$

où $\underline{\underline{\mathbf{I}}}$ est la matrice identité, κ le module de compressibilité et μ le module de cisaillement. Dans la loi de comportement, par rapport à [1], on observe l'apparition des termes concernant la vitesse de variation des propriétés élastiques du matériau due à la présence du front de lithiation.

2.3.1 Solution théorique du problème mécanique

Nous adoptons ici un système de coordonnées sphériques, e_r désignant un vecteur unitaire dans la direction radiale (e_θ et e_ϕ les deux directions angulaires formant avec e_r un repère orthonormé). Le champ de déplacement solution est purement radial, $\mathbf{u}(r, t) = u(r, t) e_r$, de sorte que les trois composantes non nulles du tenseur des déformations sont : $\epsilon_{rr} = \frac{\partial u(r, t)}{\partial r}$ et $\epsilon_{\theta\theta} = \epsilon_{\phi\phi} = \frac{u(r, t)}{r}$. En notant \dot{u} la vitesse, les trois composantes non nulles de la vitesse de déformation totale sont : $\dot{\epsilon}_{rr} = \frac{\partial \dot{u}}{\partial r}(r, t)$, $\dot{\epsilon}_{\theta\theta} = \dot{\epsilon}_{\phi\phi} = \frac{\dot{u}}{r}(r, t)$. La contrainte équivalente dans le cas sphérique est $\sigma_{eq} = |\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr}|$. Comme

dans [1], il est plus commode de considérer par la suite la contrainte signée $\sigma_S = \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr}$. Les parties déviatoriques des tenseurs de contrainte et de déformation, $\underline{\underline{e}}$ et $\underline{\underline{s}}$ respectivement, sont :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{e}} &= \frac{\dot{\varepsilon}_{rr}(r,t) - \dot{\varepsilon}_{\theta\theta}(r,t)}{3} \underline{\underline{d}} \\ \underline{\underline{s}} &= \frac{\sigma_{rr}(r,t) - \sigma_{\theta\theta}(r,t)}{3} \underline{\underline{d}}\end{aligned}\quad (7)$$

avec :

$$\underline{\underline{d}} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

La partie déviatorique de l'équation (6) relative à la partition des déformations s'écrit comme :

$$(\dot{\varepsilon}_{rr}(r,t) - \dot{\varepsilon}_{\theta\theta}(r,t)) \underline{\underline{d}} = - \left(\frac{\dot{\sigma}_S(r,t)}{2\mu(r,t)} - \frac{\sigma_S(r,t)\dot{\mu}(r,t)}{2\mu^2(r,t)} \right) \underline{\underline{d}} - 3\sigma_S(r,t) \frac{\partial w}{\partial \tilde{\sigma}} \underline{\underline{d}} \quad (9)$$

En combinant la compatibilité du problème et l'équation (9), on obtient

$$\dot{\sigma}_S(r,t) + \sigma_S(r,t) \left(6\mu(r,t) \frac{\partial w}{\partial \tilde{\sigma}}(r, \tilde{\sigma}) - \frac{\dot{\mu}(r,t)}{\mu(r,t)} \right) = -2\mu(r,t) \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\dot{u}}{r} \right) \right] \quad (10)$$

À partir de la partie hydrostatique de l'équation (6), on obtient

$$\varepsilon_m(r,t) = \frac{1}{3\kappa} \sigma_m(r,t) + \varepsilon^c(r,t) \quad (11)$$

où la déformation hydrostatique $\varepsilon_m = (\varepsilon_{rr} + 2\varepsilon_{\theta\theta})/3$ s'écrit en fonction du déplacement radial comme

$$\varepsilon_m(r,t) = \frac{1}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r(r,t)). \quad (12)$$

De même, la condition d'équilibre permet d'écrire la contrainte hydrostatique $\sigma_m = (\sigma_{rr} + 2\sigma_{\theta\theta})/3$ comme une fonction radiale :

$$\sigma_m(r,t) = \frac{1}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^3 \sigma_{rr}(r,t)). \quad (13)$$

En utilisant les équations (12) and (13) dans (11), on obtient l'expression suivante pour la contrainte radiale :

$$r^3 \sigma_{rr}(r,t) = 3 \int_0^r \kappa(x,t) \frac{\partial}{\partial x} [x^2 u(x,t)] dx - 9 \int_0^r \kappa(x,t) \varepsilon^c(x,t) x^2 dx \quad (14)$$

L'intégration par parties du premier terme du membre de droite de l'équation précédente donne :

$$\int_0^r \kappa(x,t) \frac{\partial}{\partial x} [x^2 u(x,t)] dx = \kappa(r,t) r^2 u(r,t) - \int_0^r \frac{\partial}{\partial x} [\kappa(x,t)] x^2 u(x,t) dx. \quad (15)$$

Si on injecte cette dernière relation dans (14), la contrainte radiale s'écrit finalement :

$$\sigma_{rr}(r, t) = 3\kappa(r, t) \frac{u(r, t)}{r} - \frac{3}{r^3} \int_0^r \frac{\partial}{\partial x} [\kappa(x, t)] x^2 u(x, t) dx - \frac{9}{r^3} \int_0^r \kappa(x, t) \varepsilon^c(x, t) x^2 dx. \quad (16)$$

Finalement, nous n'avons pas encore exploité les équations d'équilibre qui se réduisent à l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial r} [\sigma_{rr}(r, t)] + \frac{2}{r} (\sigma_{rr}(r, t) - \sigma_{\theta\theta}(r, t)) = 0$$

En introduisant la contrainte signée dans cette relation, on obtient une relation entre σ_S et la contrainte radiale,

$$\sigma_S(r, t) = \frac{r}{2} \frac{\partial}{\partial r} [\sigma_{rr}(r, t)]. \quad (17)$$

La variation temporelle et spatiale des propriétés élastiques et de la dilatation imposée présente l'avantage de ne pas faire intervenir une condition de continuité à l'interface entre les deux constituants. Néanmoins, du fait de l'apparition de termes supplémentaires liées aux variations des propriétés avec le temps, le découplage entre les équations (10), (16) et (17) n'est plus possible, contrairement à [1] et on obtient dans notre modèle un système non-linéaire de deux équations intégral-différentielles (au lieu d'une dans [1]). Afin de simplifier le problème, on introduit les variables adimensionnelles suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{u}(r, t) &= \frac{u(r, t)}{r}, \quad \hat{\kappa}(r, t) = \frac{\kappa(r, t)}{\sigma_Y}, \quad \hat{\mu}(r, t) = \frac{\mu(r, t)}{\sigma_Y}, \quad \hat{\sigma}(r, t) = \frac{\sigma_S(r, t)}{\sigma_Y} \\ \hat{F}(r, t) &= \int_0^r \hat{\kappa}(x, t) \varepsilon^c(x, t) x^2 dx \end{aligned} \quad (18)$$

En prenant compte les équations (17) et (18) dans les équations (10) et (16), on obtient un système avec les deux équations suivantes :

$$\frac{1}{\hat{\mu}(r, t)} \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial t}(r, t) - \frac{\hat{\mu}(r, t)}{\hat{\mu}^2(r, t)} \hat{\sigma}(r, t) + 3\varepsilon_0 (\hat{\sigma}^2(r, t))^{\frac{1}{m}-1} \hat{\sigma}(r, t) + 2r \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial r}(r, t) \right) = 0. \quad (19)$$

$$-\hat{\sigma}(r, t) + \frac{3r}{2} \hat{\kappa}(r, t) \frac{\partial \hat{u}}{\partial r}(r, t) + \frac{9}{2r^3} \int_0^r \frac{\partial \hat{\kappa}}{\partial x}(x, t) x^3 \hat{u}(x, t) dx + \frac{27}{2r^3} \hat{F}(r, t) - \frac{9}{2r^2} \frac{\partial \hat{F}}{\partial r}(r, t) = 0. \quad (20)$$

Le système constitué des équations (19) et (20) est un système intégral-différentiel dont sont solutions les deux distributions radiales scalaires $\hat{u}(r, t)$ et $\hat{\sigma}(r, t)$. On remarque que les conditions aux limites sont $u(0, t) = 0$, $\sigma_{rr}(r_0, t) = 0$ (r_0 le rayon extérieur de la particule) et $\sigma_S(0, t) = 0$. Cette dernière condition est montrée en utilisant l'équation (20) quand $r \rightarrow 0$. La résolution de ce système de deux équations est détaillée dans la section suivante.

2.3.2 Solution numérique dans le cas générale

Pour résoudre le système non-linéaire obtenu dans la section précédente, on utilise la méthode des différences finies et on adopte le schéma d'Euler implicite. On discrétise le domaine spatial en N points avec $i = 1, 2, \dots, N$, avec $0 < r_1, r_2, \dots, r_N = r_0$ car $u(0, t) = 0$ et $\sigma_S(0, t) = 0$. On discrétise le

temps en M pas avec $k = 1, 2, \dots, M$. On note $\hat{\sigma}_i^k = \hat{\sigma}(r_i, t_k)$. On utilise la règle des trapèzes pour le calcul des intégrales. L'équation (20) discrétisée donne

$$\hat{\sigma}_i^k = \frac{3r_i}{2} \hat{\kappa}(r_i, t_k) \left(\frac{\hat{u}_{i+1}^k - \hat{u}_i^k}{\Delta r} \right) + \frac{9}{2r_i^3} \int_0^{r_i} \frac{\partial \hat{\kappa}}{\partial x}(x, t) x^3 \hat{u}(x, t) dx + G(r_i, t_k), \quad 1 \leq i \leq N-1$$

$$\hat{\sigma}_N^k = \frac{3r_0}{2} \hat{\kappa}(r_0, t_k) \left(\frac{\hat{u}_N^k - \hat{u}_{N-1}^k}{\Delta r} \right) + \frac{9}{2} \hat{\kappa}(r_0, t_k) \hat{u}_N^k + \frac{3}{2} \hat{p} - \frac{9}{2r_0^2} \frac{\partial \hat{F}}{\partial r}(r_0, t_k), \quad i = N$$
(21)

avec

$$\hat{G}(r_i, t_k) = \frac{27}{2r_i^3} \hat{F}(r_i, t_k) - \frac{9}{2r_i^2} \frac{\partial \hat{F}}{\partial r}(r_i, t_k).$$
(22)

L'équation (21) sous forme matricielle est

$$\hat{\sigma}^k = \underline{\underline{\mathbf{A}}}^k \hat{u}^k + \underline{\underline{\mathbf{G}}}^k.$$
(23)

L'équation (19) discrétisée donne

$$\frac{1}{\hat{\mu}(r_i, t_k)} \frac{\partial \hat{\sigma}_i}{\partial t} - \frac{\hat{\dot{\mu}}(r_i, t_k)}{\hat{\mu}^2(r_i, t_k)} \hat{\sigma}_i + 3\hat{\varepsilon}_0 (\hat{\sigma}_i^2)^{\frac{1}{m}-1} \hat{\sigma}_i + 2r_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\hat{u}_{i+1} - \hat{u}_i}{\Delta r} \right) = 0, \quad 1 \leq i \leq N-1$$
(24)

$$\frac{1}{\hat{\mu}(r_0, t_k)} \frac{\partial \hat{\sigma}_N}{\partial t} - \frac{\hat{\dot{\mu}}(r_0, t_k)}{\hat{\mu}^2(r_0, t_k)} \hat{\sigma}_N + 3\hat{\varepsilon}_0 (\hat{\sigma}_N^2)^{\frac{1}{m}-1} \hat{\sigma}_N + 2r_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\hat{u}_N - \hat{u}_{N-1}}{\Delta r} \right) = 0, \quad i = N.$$

Sous forme matricielle, l'équation précédente s'écrit comme

$$\underline{\underline{\mathbf{M}}}^k \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial t} + \underline{\underline{\mathbf{P}}}^k \hat{\sigma}^k + \underline{\underline{\mathcal{F}}}(\hat{\sigma}^k) + \underline{\underline{\mathbf{B}}} \frac{\partial \hat{u}}{\partial t} = \underline{\underline{\mathbf{0}}}$$
(25)

où $\underline{\underline{\mathcal{F}}}$ est une fonction non-linéaire de $\hat{\sigma}^k$, avec la composante i

$$\mathcal{F}_i = 3\hat{\varepsilon}_0 (\hat{\sigma}_i^2)^{\frac{1}{m}-1} \hat{\sigma}_i.$$
(26)

On utilise un schéma implicite temporel dans l'équation (25),

$$\underline{\underline{\mathbf{M}}}^{k+1} \left(\frac{\hat{\sigma}^{k+1} - \hat{\sigma}^k}{\Delta t} \right) + \underline{\underline{\mathbf{P}}}^{k+1} \hat{\sigma}^{k+1} + \underline{\underline{\mathcal{F}}}(\hat{\sigma}^{k+1}) + \underline{\underline{\mathbf{B}}} \left(\frac{\hat{u}^{k+1} - \hat{u}^k}{\Delta t} \right) = \underline{\underline{\mathbf{0}}}. \quad (27)$$

On note $\hat{\varphi}^k = [\hat{\sigma}^k \ \hat{u}^k]^T$. On réarrange les équations (23) et (27) pour obtenir

$$\underline{\underline{\mathbf{H}}}^{k+1} \hat{\varphi}^{k+1} + \underline{\underline{\mathcal{G}}}(\hat{\varphi}^{k+1}) + \underline{\underline{\mathcal{J}}}(\hat{\varphi}^k) = \underline{\underline{\mathbf{0}}}$$
(28)

avec

$$\underline{\underline{\mathbf{H}}}^{k+1} = \begin{bmatrix} \frac{\underline{\underline{\mathbf{M}}}^{k+1}}{\Delta t} + \underline{\underline{\mathbf{P}}}^{k+1} & \frac{\underline{\underline{\mathbf{B}}}}{\Delta t} \\ \underline{\underline{\mathbf{I}}} & -\underline{\underline{\mathbf{A}}}^{k+1} \end{bmatrix} \quad (29)$$

$$\underline{\underline{\mathcal{J}}}(\hat{\varphi}^k) = \begin{bmatrix} -\underline{\underline{\mathbf{M}}}^{k+1} \left(\frac{\hat{\sigma}^k}{\Delta t} \right) - \underline{\underline{\mathbf{B}}} \left(\frac{\hat{u}^k}{\Delta t} \right) \\ -\underline{\underline{\mathbf{G}}}^k \end{bmatrix} \quad (30)$$

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\hat{\varphi}^{k+1}) = \begin{bmatrix} \underline{\underline{\mathcal{F}}}(\hat{\sigma}^{k+1}) \\ \underline{\underline{\mathbf{0}}} \end{bmatrix}. \quad (31)$$

La condition initiale pour la méthode itérative de l'équation (28) est $\hat{\varphi}^0 = \underline{\underline{\mathbf{0}}}$. Une fois $\sigma_S(r, t)$ connue, on calcule σ_{rr} à partir de l'équation d'équilibre. La fonction de σ_{rr} s'écrit comme

$$\sigma_{rr}(r, t) = 2 \int_0^r \frac{\sigma_S(x, t)}{x} dx + h(t) \quad (32)$$

où $h(t)$ est une fonction temporelle calculée à partir de la condition au limite $\sigma_{rr}(r_0, t) = 0$,

$$h(t) = -2 \int_0^{r_0} \frac{\sigma_S(x, t)}{x} dx. \quad (33)$$

2.3.3 Solution dans le cas avec propriétés élastiques constantes.

Dans le cas où les propriétés élastiques sont constantes, on peut découpler les équations (10), (16) et (17) et résoudre une seule équation pour obtenir la solution du problème non-linéaire. La contrainte radiale s'écrit comme

$$\sigma_{rr}(r, t) = 3\kappa \left[\frac{u(r, t)}{r} - \frac{3}{r^3} \int_0^r \varepsilon^c(x, t) x^2 dx \right]. \quad (34)$$

L'équation (10) devient

$$\dot{\sigma}_S(r, t) + 6 \sigma_S(r, t) \mu \frac{\partial w}{\partial \tilde{\sigma}}(r, \tilde{\sigma}) = -2\mu \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\dot{u}(r, t)}{r} \right) \right]. \quad (35)$$

On réutilise l'équation de l'équilibre et on dérive temporellement pour obtenir

$$r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\dot{u}(r, t)}{r} \right) = \frac{2\dot{\sigma}_S(r, t)}{3\kappa} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{3}{r^3} \int_0^r \dot{\varepsilon}^c(x, t) x^2 dx \right). \quad (36)$$

On obtient une équation différentielle pour σ_S en utilisant les équations (36) et (35)

$$\left[1 + \frac{4\mu}{3\kappa} \right] \dot{\sigma}_S(r, t) + 6\mu \sigma_S(r, t) \frac{\partial w}{\partial \tilde{\sigma}} = -2\mu r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{3}{r^3} \int_0^r \dot{\varepsilon}^c(x, t) x^2 dx \right). \quad (37)$$

On définit $\eta = \frac{3\kappa+4\mu}{18\kappa\mu}$, l'équation (37) devient

$$\dot{\sigma}_S(r, t) + \frac{\dot{\varepsilon}_0}{2\sigma_Y \eta} \sigma_s(r, t) \left(\frac{|\sigma_S(r, t)|}{\sigma_Y} \right)^{\frac{1}{m}-1} = \frac{-r}{3\eta} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{3}{r^3} \int_0^r \dot{\varepsilon}^c(x, t) x^2 dx \right). \quad (38)$$

Considérant $1/m$ un nombre paire, l'équation précédente devient

$$\frac{\dot{\sigma}_S(r, t)}{\sigma_Y} + \frac{\xi}{\tau_Y} \left(\frac{\sigma_S(r, t)}{\sigma_Y} \right)^{\frac{1}{m}} = \frac{-r}{3\eta\sigma_Y} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{3}{r^3} \int_0^r \dot{\varepsilon}^c(x, t) x^2 dx \right) \quad (39)$$

où $\tau_Y = \frac{2\sigma_Y\eta}{\dot{\varepsilon}_0}$ et ξ est le signe de σ_S . On obtient seulement l'équation (39) à résoudre en fonction de la contrainte équivalente pour connaître la solution du problème en question. La méthode ainsi proposée est plus robuste que celle proposée dans [2] qui certes se ramène également à une équation scalaire (sur le champ de vitesse) mais au prix d'une estimation par une méthode d'intégration temporelle explicite de la distribution radiale de déformation plastique. Par ailleurs une méthode de type «shooting technique» doit être mise en œuvre pour que le champ de vitesse solution respecte la condition de bord libre. On définit la fonction $G(r, t)$ comme étant :

$$G(r, t) = \int \varepsilon^c(r, t) r^2 dr. \quad (40)$$

La déformation chimique étant $\varepsilon^c = \beta c(r, t)$ avec la concentration $c(r, t)$ donnée par l'équation (1), la fonction $G(r, t)$ s'écrit

$$G(r, t) = \beta \left[\frac{r^3}{3} - \frac{2Li_3(-e^{-B(r-r_c)})}{B^3} - \frac{2rLi_2(-e^{-B(r-r_c)})}{B^2} + \frac{r^2 \log(e^{-B(r-r_c)} + 1)}{B} \right] \quad (41)$$

où $Li_n(f)$ est la fonction polylogarithme (où fonction de Jonquière) de la fonction f et d'ordre n .

3 Comparaison des résultats obtenus et *pushing out effect*

On considère dans cette étude des particules de taille nanométrique dont le diamètre s'élève en moyenne à 20 nm, ce qui correspond à des tailles étudiées dans plusieurs travaux expérimentaux [3, 7, 8]. La position du front est fixée arbitrairement. On choisit ici une variation linéaire avec le temps. On considère pour l'équation logistique $B = 80$, $Q = 1$ et $\alpha = 1$ [2], ce qui conduit à une épaisseur du front de lithiation de 1 nm [9]. Enfin, pour évaluer les évolutions temporelles au sein de la particule, on a choisi trois positions différentes du front de lithiation, indiquées sur la Figure 2.

3.1 Propriétés matériaux

Comme souligné par [5], les propriétés élastiques, module de Young et coefficient de Poisson des différentes phases au sein de la particule, varient linéairement en fonction de la concentration. En notant E_0 et E_c les module de Young du cœur (particule vierge) et de la coquille respectivement, le module de Young en un point (r) de la particule et à un instant (t) est déduit de la concentration $c(r, t)$ par :

$$E(r, t) = E_0 [1 - c(r, t)] + E_c c(r, t)$$

tandis que pour le coefficient de Poisson :

$$\nu(r, t) = \nu_0 [1 - c(r, t)] + \nu_c c(r, t)$$

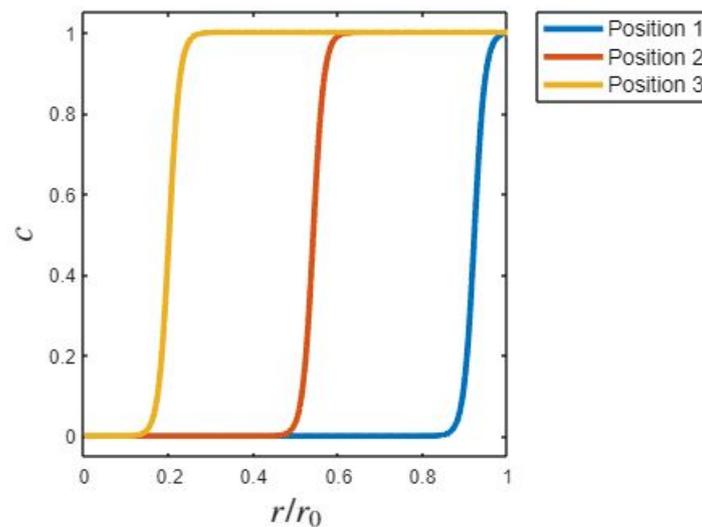


FIGURE 2 – Positions du front de lithiation pour le calcul des contraintes et déplacement.

(ν_0 et ν_c les coefficients de Poisson du noyau et de la coquille, respectivement). Nous adoptons les valeurs suivantes pour ces paramètres : $E_c = 0.25 E_0$, $\nu_0 = 0.3$ et $\nu_c = 0.24$. Le module de Young du silicium E_0 varie de 90 GPa (cas amorphe) à 160 GPa (cas cristallin) [5, 10]. Nous considérons une particule initialement cristalline par la suite. On en déduit les expressions des modules élastiques de cisaillement et de compressibilité en un point (r) et à un instant (t) en fonction de la concentration en lithium en ce point.

Le choix d'un coefficient d'expansion volumique β (voir relation (2)) s'élevant à 0.6 [8] conduit en fin de lithiation à un gonflement de la particule d'environ 300% observé expérimentalement [11]. Pour les propriétés visco-plastiques, les propriétés du matériau sont celles adoptées par [2] : $\sigma_Y = 0.05 E_0$, $\dot{\epsilon}_0 = 0.001 s^{-1}$ et $m = 0.01$. Ce dernier choix préconisé par [2] conduit à un très faible effet de la vitesse de sollicitation sur la réponse du matériau. En l'absence de données à ce sujet, nous conservons ce choix pour cette étude, ce qui conduit à un comportement quasi-plastique. Pour les résultats présentées dans les sections suivantes, le domaine spatial a été divisé en 100 points et 300 pas de temps sont utilisées. Cette discrétisation est suffisante pour garantir la convergence de la solution (erreur relative de 10^{-6}). On remarque qu'avec 100 points de discrétisation spatiale, la distance entre deux points (0.1 nm) est dix fois plus petite que la taille du front (1 nm).

3.2 Comparaison avec les simulations numériques rapportées dans [2] (cas des propriétés élastiques homogènes)

Dans cette section on compare la contrainte au sein de la particule quand le front est dans les positions 1 et 2, celles disponibles sur les données de la publication [2]. Le coefficient d'expansion utilisé dans [2] est $\beta = 0.26$, ce qu'entraîne un gonflement de 100% de la particule. Les Figures 3 et 4 montrent que les résultats sont similaires.

Par la suite, nous adoptons un coefficient d'expansion $\beta = 0.6$, ce qui paraît plus conforme à l'expérience. Avec cette valeur du coefficient d'expansion et pour des propriétés élastiques ne dépendant pas de la concentration en lithium, nous avons reporté sur la Figure 5 l'évolution radiale des trois composantes non nulles des contraintes dans la particule lorsque le front de lithiation est en position 2.

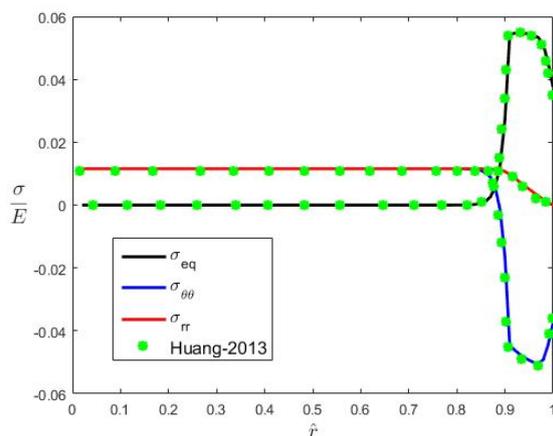


FIGURE 3 – Comparaison des contraintes pour la position 1 avec $\hat{r} = r/r_0$.

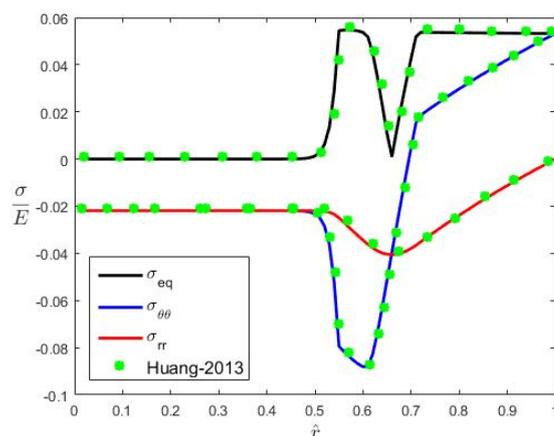


FIGURE 4 – Comparaison des contraintes pour la position 2 avec $\hat{r} = r/r_0$.

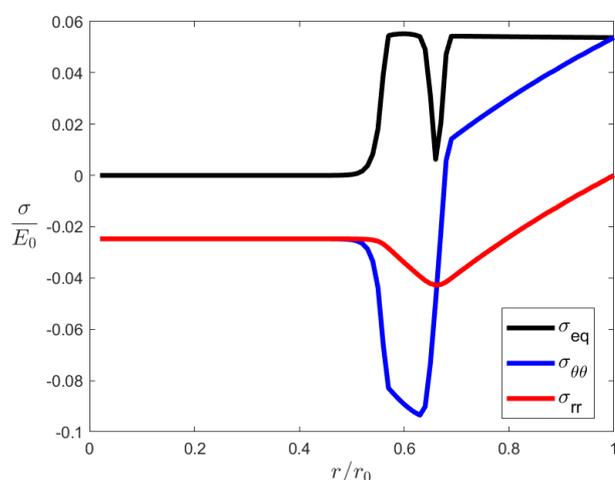


FIGURE 5 – Champ de contrainte sans variation des propriétés élastiques pour la position 2 du front.

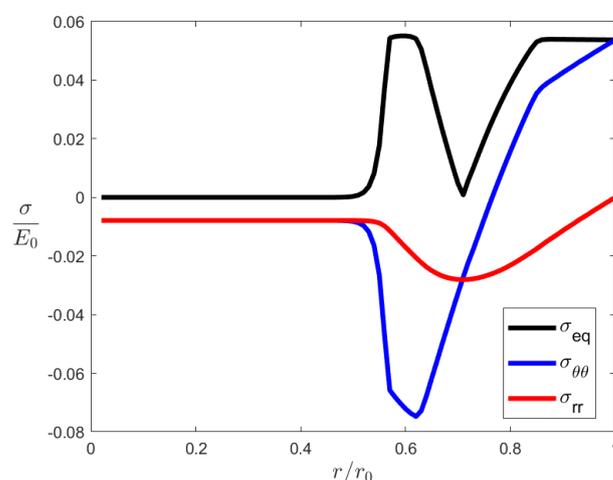


FIGURE 6 – Champ de contrainte avec variation des propriétés élastiques pour la position 2 du front.

3.3 Estimation plus réaliste des contraintes internes, *pushing-out effect*

Dans l'étude [2], l'effet de la diminution des propriétés élastiques dans la coquille lithiée n'est pas pris en compte. Cette approximation a un effet non négligeable sur l'évolution des contraintes internes dans la particule. La Figure 6 montre le champ de contrainte quand le front de lithiation se situe à mi-rayon de la particule. On observe que le noyau de la particule ($\hat{r} \leq 0.5$) est en compression hydrostatique et que dans la région lithiée la contrainte tangentielle devient positive dans la région périphérique. En la comparant avec la Figure 5, on observe que la prise en compte de la diminution de la rigidité de la coquille diminue la contrainte hydrostatique dans le noyau de silicium. On retrouve cette tendance sur la Figure 7, qui montre l'évolution de la déformation dans le noyau en fonction du taux de lithiation de la particule mais pour deux valeurs de la rigidité de la coquille. Comme la déformation totale est égale à la déformation élastique dans le noyau, on voit bien que négliger l'effet de la lithiation sur les modules élastiques de la coquille conduit à une plus forte compression de son cœur (par exemple quand la lithiation atteint 50%). Ce résultat important sera utilisé pour de futures comparaisons avec

des mesures de la déformation du cœur cristallin au cours de la lithiation, mesures rapportées dans [3].

La Figure 8 compare l'évolution de la déformation élastique du noyau en fonction de la lithiation au cas lorsque la coquille reste purement élastique. Cette figure montre l'effet majeur de la plastification de la coquille sur l'état mécanique du noyau : en l'absence d'apparition de cette plasticité, le noyau reste tout le temps en traction. Dans le cas viscoplastique, la traction initiale correspond à la lithiation d'une petite couronne de la particule et la transition en compression arrive à partir du moment où la région lithiée en gonflement différentiel par rapport au noyau est suffisamment grande pour le comprimer.

La Figure 9 montre l'évolution de la contrainte tangentielle sur le bord d'une particule dans le cas où elle est purement élastique et dans le cas viscoplastique. On observe que dans le cas élastique la contrainte tangentielle est toujours compressive, alors que dans le cas viscoplastique on observe le passage de compression à traction, ce qu'on appelle le *pushing out effect*. En début de lithiation, le bord est mis en compression car son expansion volumique est limitée par le noyau de silicium qui est plus rigide. Au fur et à mesure de la lithiation, la relaxation des contraintes dans le front pousse la région lithiée, ce qui crée la traction tangentielle dans le bord de la particule, qu'atteint la limite élastique.

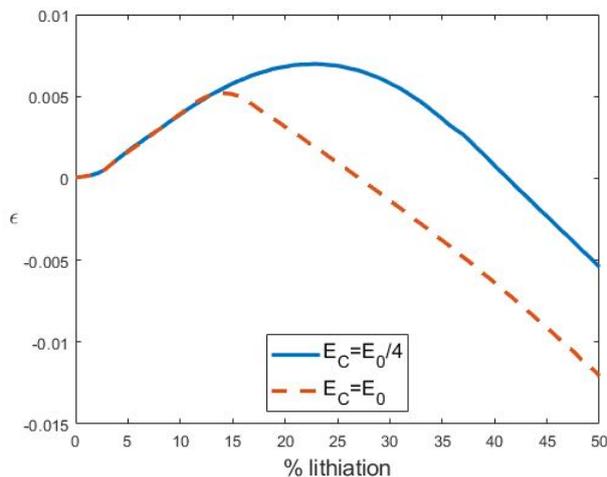


FIGURE 7 – Évolution de la déformation hydrostatique dans le noyau de la particule en fonction de la rigidité de la coquille.

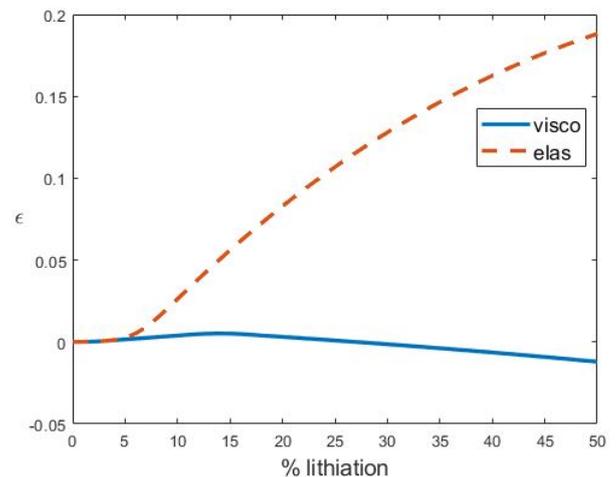


FIGURE 8 – Évolution de la déformation hydrostatique dans le noyau de la particule.

La Figure 10 montre le champ de déplacement radial adimensionnel pour les trois différentes positions du front et à la fin de la lithiation. On observe que le déplacement du noyau en compression hydrostatique est très petit par rapport à la région lithiée.

4 Conclusions et perspectives

Dans notre étude, nous avons développé une extension du modèle semi-analytique de [1] (sphère composite à deux phases élasto-viscoplastiques) au cas d'une particule présentant des variations radiales continues de ses propriétés et de la dilatation imposée. La résolution de ce modèle se réduit à un système intégral-différentiel non linéaire à deux champs scalaires inconnus, système résolu par une méthode de différences finies dans le cas général (avec la prise en compte de la variation des propriétés). Dans le cas particulier étudié par [2] (propriétés élastiques constantes), ce système se réduit à une seule équation intégral-différentielle non linéaire du champ de contrainte, et donc à une résolution plus robuste. En revanche, on retrouve bien les résultats numériques rapportés par [2] en comparant le champ

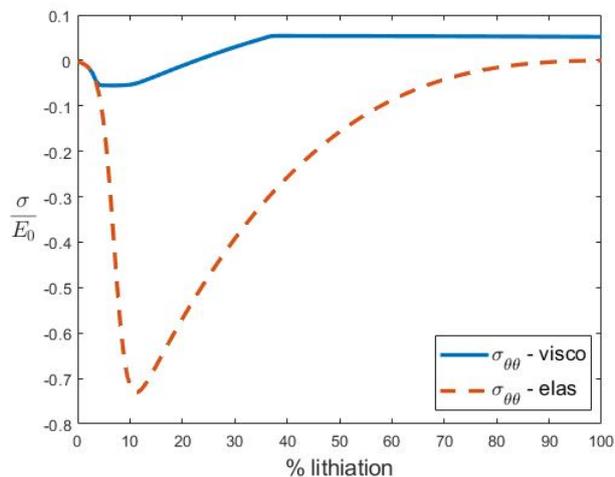


FIGURE 9 – Évolution de la contrainte tangentielle sur le bord de la particule dans le cas viscoplastique et élastique.

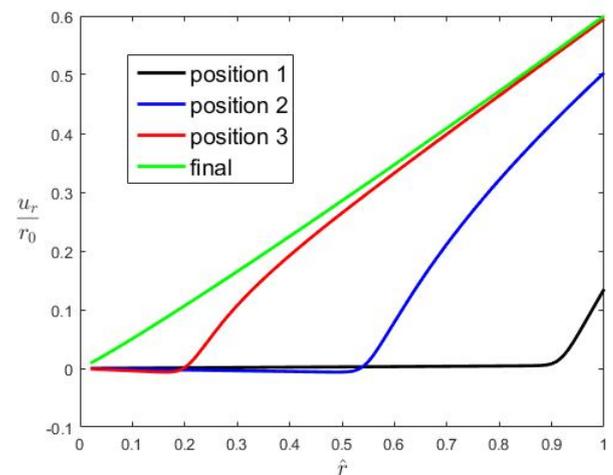


FIGURE 10 – Champ de déplacement radial adimensionnel pour différentes positions du front de lithiation avec $\hat{r} = r/r_0$.

de contraintes. Avec le modèle développé, nous montrons que la plastification de la coquille lithiée est essentielle pour observer une mise en compression du noyau au cours de la lithiation ([3]) et la mise en traction de la coquille (*pushing-out effect*). Par ailleurs, négliger l'effet de la lithiation sur les propriétés élastiques de la coquille conduit à une forte surestimation de la compression élastique du noyau.

Dans les travaux à venir, l'effet de la taille du front sur l'évolution des contraintes et de la déformation du noyau sera étudiée. De plus, la démarche sera élargie à une modélisation en grandes déformations et en incluant des simulations numériques par la méthode des éléments finis et des comparaisons avec des résultats expérimentaux. Enfin, pour considérer l'effet d'un enrobage entourant les particules, ou plus généralement, évaluer les interactions entre particules dispersées dans une matrice de graphite, un modèle « trois phases » et des calculs à champ complet de microstructures seront abordés.

Références

- [1] Mohamed El Bachir Seck, Mihail Găărăjeu, and Renaud Masson. Exact solutions for the effective nonlinear viscoelastic (or elasto-viscoplastic) behaviour of particulate composites under isotropic loading. *European Journal of Mechanics-A/Solids*, 72 :223–234, 2018.
- [2] S. Huang, F. Fan, J. Li, S. Zhang, and T. Zhu. Stress generation during lithiation of high-capacity electrode particles in lithium ion batteries. *Acta Materialia*, 61(12) :4354 – 4364, 2013.
- [3] Samuel Tardif, Ekaterina Pavlenko, Lucille Quazuguel, Maxime Boniface, Manuel Maréchal, Jean-Sébastien Micha, Laurent Gonon, Vincent Mareau, Gérard Gebel, Pascale Bayle-Guillemaud, et al. Operando raman spectroscopy and synchrotron x-ray diffraction of lithiation/delithiation in silicon nanoparticle anodes. *ACS nano*, 11(11) :11306–11316, 2017.
- [4] S Kalnaus, K Rhodes, and C Daniel. A study of lithium ion intercalation induced fracture of silicon particles used as anode material in li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 196(19) :8116–8124, 2011.
- [5] Hui Yang, Feifei Fan, Wentao Liang, Xu Guo, Ting Zhu, and Sulin Zhang. A chemo-mechanical model of lithiation in silicon. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 70 :349–361, 2014.
- [6] Baris Key, Rangeet Bhattacharyya, Mathieu Morcrette, Vincent Seznéc, Jean-Marie Tarascon, and Clare P. Grey. Real-time nmr investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 131(26) :9239–9249, 2009. PMID : 19298062.
- [7] Weiqun Li, Ke Cao, Hongtao Wang, Jiabin Liu, Limin Zhou, and Haimin Yao. Carbon coating may expedite the fracture of carbon-coated silicon core-shell nanoparticles during lithiation. *Nanoscale*, 8(9) :5254–5259, 2016.
- [8] Xiao Hua Liu, Li Zhong, Shan Huang, Scott X Mao, Ting Zhu, and Jian Yu Huang. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *Acs Nano*, 6(2) :1522–1531, 2012.
- [9] Xiao Hua Liu, Jiang Wei Wang, Shan Huang, Feifei Fan, Xu Huang, Yang Liu, Sergiy Krylyuk, Jinkyong Yoo, Shadi A Dayeh, Albert V Davydov, et al. In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon. *Nature nanotechnology*, 7(11) :749, 2012.
- [10] V.B. Shenoy, P. Johari, and Y. Qi. Elastic softening of amorphous and crystalline li-si phases with increasing li concentration : A first-principles study. *Journal of Power Sources*, 195(19) :6825–6830, 2010.
- [11] Xiao Hua Liu, He Zheng, Li Zhong, Shan Huang, Khim Karki, Li Qiang Zhang, Yang Liu, Akihiro Kushima, Wen Tao Liang, Jiang Wei Wang, et al. Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation. *Nano letters*, 11(8) :3312–3318, 2011.