

اثر جدایش فازی بر تنش‌های ناشی از نفوذ در ذرات کروی و استوانه‌ای الکترودها

سحر اسمی‌زاده، حامد هفت برادران و فرشید مسیبی*

گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی عمران و حمل و نقل، دانشگاه اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۵/۳۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۱۰/۰۳)

چکیده - آزمایش‌های بسیاری نشان داده‌اند جدایش فازی در الکترودها می‌تواند منجر به بروز خرابی‌های مکانیکی و در نتیجه کاهش عمر عملکردی باتری‌های لیتیومی شود. در این تحقیق، به کمک یک مدل میدان فازی، به مطالعه اثر پدیده جدایش فازی بر فرایندهای نفوذ یونی، شامل شارژ و دشارژ در ذرات کروی و استوانه‌ای شکل الکترودها پرداخته می‌شود. به این منظور، ابتدا معادلات حاکم بر مسئله استخراج، و پس از گسسته‌سازی به کمک روش تفاضل محدود مرکزی، میدان غلظت و سپس میدان تنش از حل عددی معادلات جبری حاصل به روش نیوتن-رفسون تعیین می‌شوند. نتایج به دست آمده با نتایج تحلیلی حاصل از مدل هسته-پوسته نیز مقایسه و صحت‌سنجی می‌شود. نتایج نشان می‌دهد در محدوده پارامترهای مورد مطالعه، جدایش فازی می‌تواند منجر به افزایش بیش از پنج برابری تنش‌های کششی در سطح ذرات الکترودها شود.

واژه‌های کلیدی: باتری‌های یون لیتیومی، جدایش فازی، مدل میدان فازی، تنش‌های ناشی از نفوذ.

The Effect of Phase Separation on Diffusion Induced Stresses in Spherical and Cylindrical Electrode Particles

S. Esmizade, H. Haftbaradaran and F. Mossaiby*

Department of Civil Engineering, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

Abstract: Experiments have frequently shown that phase separation in lithium-battery electrodes could lead to mechanical failure, poor cycling performance, and reduced capacity. Here, a phase-field model is utilized to investigate how phase separation affects the evolution of the concentration and stress profiles within the spherical/cylindrical electrode particles, during both insertion and extraction half-cycles. To this end, the governing equations are derived and then discretized using the central finite difference method. The resulting algebraic equations are solved numerically with the aid of the Newton-Raphson method to determine both the concentration and stress fields in the electrode particles. For further verification, the results are compared against predictions of an analytical core-shell model. The results suggest that, within the range of parameters considered here, phase separation could lead to a more than five-fold increase in the maximum tensile stress at the particles surface.

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mossaiby@eng.ui.ac.ir

Keywords: Lithium-ion batteries, Phase separation, Phase-field model, Diffusion-induced stress.

فهرست علائم

ثابت گازها ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	R	غلظت یون لیتیوم ($mol.m^{-3}$)	c
مختصه زمان (s)	t	میانگین غلظت در فاصله r از مرکز ذره ($mol.m^{-3}$)	$c_{avg}(r)$
دمای مطلق (K)	T	غلظت یون لیتیوم در ناحیه نزدیک به مرکز ($mol.m^{-3}$)	c_c
مؤلفه شعاعی بردار جابه‌جایی (m)	u_r	غلظت یون لیتیوم در شروع فرایند ($mol.m^{-3}$)	c_i
حجم محلول جامد (m^3)	V	حداکثر ممکن غلظت یون لیتیوم ($mol.m^{-3}$)	c_{max}
ضرایب کینتیکی	α_c و α_a	غلظت یون لیتیوم در ناحیه نزدیک به مرکز ($mol.m^{-3}$)	c_s
مؤلفه شعاعی کرنش	ϵ_{rr}	غلظت در فاز رقیق ($mol.m^{-3}$)	c_α
مؤلفه محوری کرنش	ϵ_{zz}	غلظت در فاز غلیظ ($mol.m^{-3}$)	c_β
کرنش محوری در نانوسیم	ϵ_{zz}^0	غلظت بدون بعد	\bar{c}
مؤلفه مماسی کرنش	$\epsilon_{\theta\theta}$	غلظت بدون بعد در شروع فرایند	\bar{c}_i
ضریب انرژی گرادیان ($m^5.J.mol^{-2}$)	κ_c	مدول یانگ (Pa)	E
عرض بدون بعد ناحیه بین دو فاز	$\tilde{\lambda}$	نیروی محوری در نانوسیم (N)	F_z
پتانسیل شیمیایی ($J.mol^{-1}$)	μ	نرخ جریان یونی در محلول ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)	j
ضریب پواسون	ν	نرخ جریان یونی بر سطح الکتروود ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)	j_{surf}
کنترل کننده شدت انرژی اندرکنش بین اجزای محلول	ξ	نرخ شارژ/دشارژ اعمالی بر سطح ذره ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)	j_0
مؤلفه شعاعی تنش (Pa)	σ_{rr}	نرخ جریان یونی بدون بعد	\tilde{j}
مؤلفه محوری تنش (Pa)	σ_{zz}	نرخ شارژ/دشارژ بدون بعد اعمالی بر سطح ذره	\tilde{j}_0
مؤلفه مماسی تنش (Pa)	$\sigma_{\theta\theta}$	تعیین کننده معادله حاکم در دستگاه‌های مختصات	m
حداکثر تنش مماسی بی‌بعد (Pa)	$\sigma_{\theta\theta}^{max}$	ضریب جابه‌جایی یونی ($mol.m^2.J^{-1}.s^{-1}$)	M
مختصه بدون بعد زمان	τ	حداکثر ضریب جابه‌جایی در حالت حدی $c = 0$ ($mol.m^2.J^{-1}.s^{-1}$)	M_0
چگالی انرژی آزاد محلول همگن ($J.m^{-3}$)	ψ_{ec}	مختصه شعاعی (m)	r
چگالی انرژی آزاد بدون بعد	$\tilde{\psi}_{ec}$	شعاع ناحیه هسته (m)	r_c
انرژی آزاد کل محلول (J)	Ψ	ضخامت ناحیه پوسته (m)	r_s
نسبت حجمی مولی ($m^3.mol$)	Ω	شعاع الکتروود (m)	r_0
		مختصه شعاعی بدون بعد	\tilde{r}

در آن پروفیل غلظت دارای گرادیان شدیدی است ناحیه بین‌فازی^۳ گفته می‌شود، که ضخامت آن بسته به نوع مواد متغیر، ولی معمولاً در مقیاس نانومتر است [۱۶ و ۱۷]. این تغییرات شدید در پروفیل غلظت در الکتروود می‌تواند از طریق تشدید تنش‌های ناشی از نفوذ^۴ باعث وقوع خرابی در الکتروودها شود.

تحقیقات بسیاری به مطالعه تنش‌های ناشی از نفوذ و عوامل اثرگذار بر شدت آن در فرایندهای الکتروشیمیایی در الکتروودها پرداخته‌اند [۲۰-۱۸]. به‌عنوان مثال، چنگ و وربروگ [۲۱] عبارت‌هایی تحلیلی برای تنش‌های ناشی از نفوذ و انرژی کرنشی حاصل از آن در الکتروودهای تک‌فاز با هندسه کروی شکل ارائه کردند. در مطالعه دیگری، آنها به بررسی اثرات مکانیک سطح، شامل تنش‌های سطحی و مدول سطحی، بر تنش‌های ناشی از نفوذ در نانوذرات کروی پرداختند و به این نتیجه رسیدند که با کاهش قطر ذرات به مقیاس نانو، بزرگی تنش‌های کششی ناشی از نفوذ به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۲۲]. دسپنده و همکاران [۲۳] نیز مطالعه مشابهی را برای نانوسیم-الکتروودها انجام دادند. ژانگ و همکاران [۲۴] با در نظر گرفتن اثر اندرکنشی تنش هیدروستاتیک بر فرایند انتشار، توزیع غلظت و تنش را در ذرات الکتروود بیضوی و کروی شکل مورد بررسی قرار دادند و برای جلوگیری از شکست در ذرات الکتروود، استفاده از ذرات با اندازه کوچک را پیشنهاد دادند.

در دو دهه اخیر، مدل‌سازی فرایند نفوذ و تنش‌های ناشی از آن در مواد چندفازی و مدل‌سازی تغییرات فازی در این مواد مورد توجه مطالعات بسیاری بوده است [۱۶، ۲۵ و ۲۶]. به‌عنوان نمونه، هان و همکاران [۲۷] به‌منظور بررسی هم‌زمان نفوذ لیتیوم و تغییرات فازی و اثر آن بر ضریب انتشار^۵ در الکتروود از یک مدل میدان فازی^۶ تک‌بعدی که مبتنی بر معادله کان-هیلمارد^۷ [۲۸] است، استفاده کردند. هوتین و کاملا [۲۹] نیز با استفاده از یک مدل میدان فازی و با در نظر گرفتن انرژی ناشی از تغییر شکل‌های الاستیک، به بررسی تأثیر اندازه ذرات بر وقوع جدایش فازی در نانوذرات پرداختند. این مطالعه نشان می‌دهد با کاهش قطر ذرات می‌توان از رخداد جدایش فازی در

باتری‌های یون لیتیومی^۱، به‌علت داشتن بالاترین چگالی انرژی در بین انواع باتری‌های قابل شارژ، نقش مهمی در تکنولوژی ذخیره‌سازی انرژی داشته و به‌طور گسترده در صنایع متنوعی، نظیر صنایع الکترونیک، خودروسازی، هوافضا و نظامی استفاده می‌شوند [۱]. به‌همین دلیل طی چند دهه گذشته، توسعه باتری‌های لیتیومی با هدف افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی آنها مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۲ و ۳]. یکی از مشکلات رایج در این باتری‌ها، کاهش ظرفیت آنها به‌مرور زمان و در اثر تکرار فرایندهای شارژ و دشارژ در طول عمر عملکردی آنها است. این قبیل کاهش ظرفیت در باتری‌های لیتیومی غالباً به ظهور انواعی از خرابی‌های مکانیکی در الکتروودها نسبت داده می‌شود که به‌دلیل تنش‌های مکانیکی ناشی از انتشار یون لیتیوم در طی فرایندهای الکتروشیمیایی به وقوع می‌پیوندد [۴-۶]. آزمایش‌های متعددی وقوع خرابی‌هایی نظیر ترک‌خوردگی، شکست، تغییر شکل‌های پلاستیک و خستگی را در اثر تکرار فرایندهای شارژ و دشارژ در انواع الکتروودها نشان داده‌اند [۷-۹].

ورود و خروج یون‌های لیتیوم در طول فرایندهای شارژ و دشارژ با توزیع غیرهمگن آنها در الکتروود همراه است که باعث تولید کرنش‌های حجمی و در نتیجه ایجاد تنش‌های داخلی در الکتروود می‌شود [۴ و ۱۰]. گاهی بزرگی این تنش‌ها به‌قدری است که می‌تواند باعث شکل‌گیری و رشد خرابی‌های مکانیکی در الکتروودها و در نهایت کاهش ظرفیت و عمر باتری شود. یکی از عواملی که باعث تشدید قابل توجه خرابی در الکتروودها می‌شود وقوع پدیده ترمودینامیکی جدایش فازی^۲ است. جدایش فازی به حالتی گفته می‌شود که در طول فرایندهای ورود یا خروج یون لیتیوم از الکتروود، به‌طور خود به‌خودی، دو یا چند فاز در الکتروود تشکیل می‌شود که غلظت یون لیتیوم در آنها به‌طور قابل توجهی متفاوت است [۱۱]. این پدیده هنگام نفوذ یون لیتیوم در بسیاری از مواد مانند سیلیکون [۱۲]، LiMn_2O_4 [۱۳] و LiFePO_4 [۱۴ و ۱۵] ظاهر می‌شود. به‌ناحیه‌ای که در حداصل فازهای با غلظت متفاوت در الکتروود تشکیل می‌شود و

فرایندهای الکتروشیمیایی شارژ و دشارژ در ذرات الکتروود و تنش‌های ایجاد شده در اثر انتشار در آنها است. به‌منظور مدل‌سازی پدیده انتشار توأم با جدایش فازی در الکتروود، از یک مدل میدان فازی استفاده می‌شود. مدل میدان فازی مورد استفاده با در نظر گرفتن انرژی آزاد مربوط به شکل‌گیری مرز بین فازی که در آن غلظت یونی دارای گرادیان شدید است، امکان مدل‌سازی پدیده جدایش فازی در الکتروود را فراهم می‌کند. در این مدل از تئوری محلول منظم^۹ به‌منظور توصیف رفتار ترمودینامیکی محلول استفاده می‌شود که در آن انرژی اندرکنش بین اجزای محلول در نظر گرفته می‌شود. به‌منظور مطالعه پدیده جدایش فازی، ذرات الکتروود با هندسه‌های کروی و استوانه‌ای (با طول بی‌نهایت) به شعاع r_0 ، مطابق شکل (۱)، در نظر گرفته می‌شوند. سطح خارجی الکتروود از نظر مکانیکی سطح آزاد بدون بارگذاری خارجی و از نظر شیمیایی تحت نرخ جریان یونی j_{surf}^1 در نظر گرفته می‌شود. به‌منظور استخراج روابط حاکم بر مسئله، برای الکتروود کروی از دستگاه مختصات کروی (r, θ, ϕ) و برای الکتروود استوانه‌ای از دستگاه مختصات استوانه‌ای (r, θ, z) به‌ترتیب نشان داده شده در شکل (۱) استفاده می‌شود. به‌علاوه، در به‌دست آوردن روابط حاکم بر مسئله، از فرض تقارن مرکزی در ذره الکتروود کروی و تقارن محوری در ذره الکتروود استوانه‌ای نیز استفاده می‌شود.

۲-۱- معادلات حاکم بر مسئله نفوذ

معادله بقای جرم برای نفوذ در ماده میزبان را در مختصات استوانه‌ای و کروی می‌توان به‌طور هم‌زمان به‌صورت معادله (۱) نوشت [۳۲]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} (r^m j) = 0 \quad (1)$$

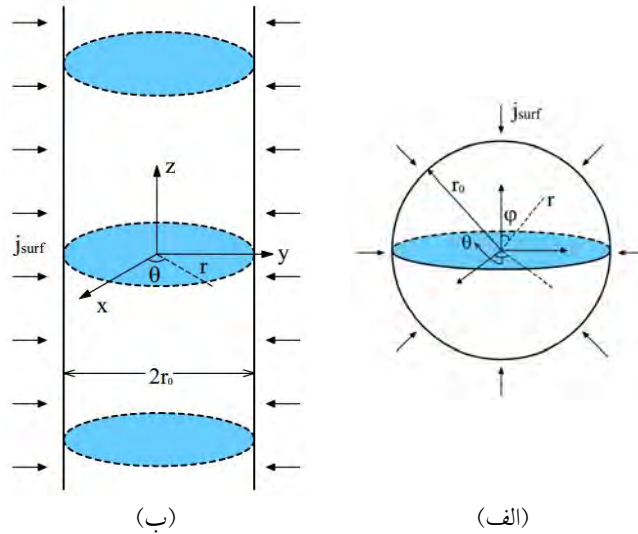
که در این رابطه c غلظت یونی (برحسب مول بر واحد حجم ماده میزبان)، r مختصه شعاعی، j شار یونی یا نرخ جریان یونی (برحسب مول بر واحد سطح در واحد زمان) و t بیانگر مختصه زمان است. رابطه (۱)، با قراردادن $m=1$ و $m=2$ ، به‌ترتیب، معادلات حاکم بر نفوذ را در دستگاه مختصات

ذرات الکتروود جلوگیری کرده و به این ترتیب تنش‌های ناشی از نفوذ در الکتروود را کاهش داد. سونگ و همکاران [۳۰] با در نظر گرفتن اثر انرژی آزاد شیمیایی، انرژی گرادیان و انرژی الاستیک، پدیده جدایش فازی و اثر آن بر توزیع تنش در الکتروودهای صفحه‌ای مسطح را در طی فرایند شارژ مورد مطالعه قرار دادند. این مطالعه نشان داد تنش‌های ناشی از نفوذ در طول فرایند شارژ با وقوع جدایش فازی در الکتروودهای صفحه‌ای به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد.

هدف از مطالعه حاضر، توسعه مدل‌سازی‌های موجود [۲۷، ۳۰ و ۳۱] به‌منظور بررسی اثرات پدیده جدایش فازی بر چگونگی توزیع غلظت و تنش در ذرات الکتروودی کروی و استوانه‌ای شکل در طی فرایندهای شارژ و دشارژ است. مدل‌های حاصل برای ذرات کروی و استوانه‌ای به‌ترتیب مدلی تقریبی از نانوذرات و نانوسیم‌ها را به‌دست می‌دهند. در ادامه این مقاله، ابتدا در بخش دو معادلات حاکم بر مسئله نفوذ استخراج، و روش عددی مورد استفاده به‌منظور حل عددی معادلات حاکم ارائه می‌شود. روش المان محدود ابزاری قوی برای حل عددی معادلات مدل‌های فازی است [۲۷]، ولی به‌دلیل مرتبه معادلات حاکم، در این روش نیاز به استفاده از المان‌هایی است که پیوستگی از نوع مرتبه یک را در گره‌ها حفظ می‌کنند. در اینجا با تبعیت از مراجع [۳۰ و ۳۱] به‌منظور حل عددی معادلات از روش تفاضل محدود مرکزی استفاده شده است. در بخش سه، روابط حاکم بر توزیع تنش در ذرات کروی و استوانه‌ای شکل به‌دست آورده شده، و در بخش چهار یک مدل تحلیلی، معروف به مدل هسته- پوسته با مرز فازی تیز^۸، ارائه می‌شود که از آن می‌توان به‌منظور صحت‌سنجی نتایج عددی این تحقیق بهره جست. نتایج این تحقیق شامل توزیع غلظت و تنش‌های حاصل در طول فرایندهای انتشار، و مقایسه نتایج عددی با مدل تحلیلی هسته- پوسته در بخش پنج ارائه، و نتیجه‌گیری در بخش انتهایی مقاله ارائه می‌شود.

۲- فرمول‌بندی مدل میدان فازی

هدف از این مطالعه بررسی نقش پدیده جدایش فازی در



شکل ۱- ذرات الکتروود با هندسه: الف) کروی و ب) استوانه‌ای (با طول بی‌نهایت)، هر دو به شعاع r_0 تحت فرایندهای ورود و خروج در سطح خارجی خود

در فرایند انتشار قابل استفاده هستند. به علاوه، رابطه (۳) نشان می‌دهد که با اشغال شدن همه جاهای بین اتمی در جامد میزبان، یعنی در شرایط حدی $c = c_{max}$ ، ضریب جابه‌جایی برابر صفر شده و امکان جابه‌جایی یون‌ها در جامد میزبان به کلی از بین می‌رود. که در اینجا c_{max} حداکثر ممکن غلظت یون لیتیوم در جامد میزبان است.

۲-۲- مدل میدان فازی

بر اساس مدل میدان فازی، انرژی آزاد کل یک محلول جامد (Ψ) ، با صرف نظر کردن از انرژی کرنشی ذخیره شده در آن، به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۸].

$$\Psi = \int_V \left(\Psi_{ec}(c) + \frac{1}{2} \kappa_c \nabla c \cdot \nabla c \right) dV \quad (4)$$

که در این رابطه، V نشان‌دهنده حجم محلول جامد و $\Psi_{ec}(c)$ چگالی انرژی آزاد محلول همگن (بر واحد حجم محلول) است. در رابطه (۴)، جمله $\kappa_c \nabla c \cdot \nabla c / 2$ ، معروف به انرژی گرادیان غلظت است که اثر انرژی آزاد ناشی از تغییرات شدید غلظت در نواحی بین فازی در محلول را دربر می‌گیرد و κ_c ضریب انرژی گرادیان خوانده می‌شود. همچنین “ \cdot ” نشان‌دهنده ضرب داخلی است.

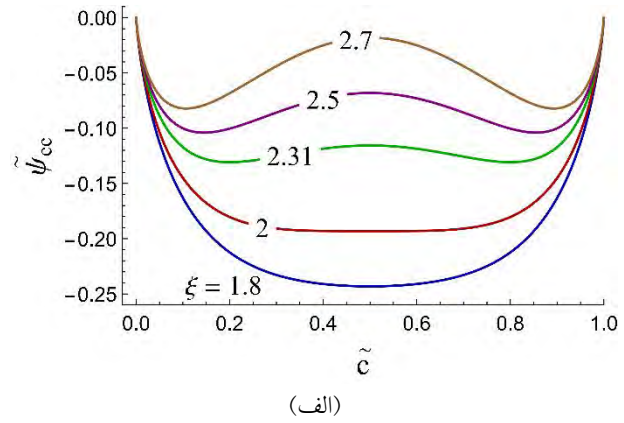
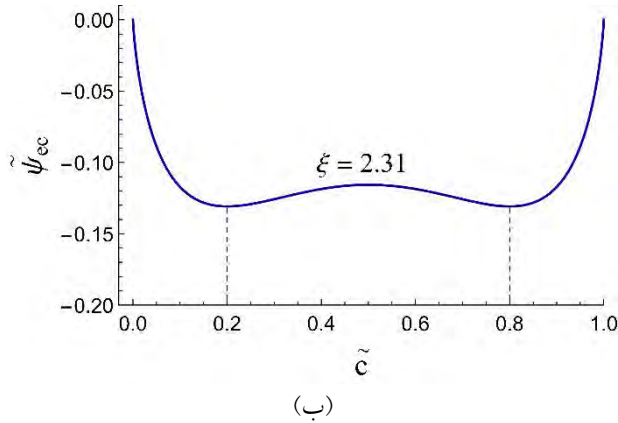
استوانه‌ای و در دستگاه مختصات کروی به دست می‌دهد. نرخ جریان یونی در محلول (j) به طور مستقیم با تغییرات موضعی در پتانسیل شیمیایی حاکم بر پدیده نفوذ μ ، مطابق رابطه (۲) در ارتباط است [۲۷]:

$$j = -Mc \nabla \mu \quad (2)$$

مطابق رابطه (۲)، تغییرات محلی در پتانسیل شیمیایی μ ، منجر به شکل‌گیری جریان یونی از نقطه‌ای با پتانسیل شیمیایی بالاتر به سمت نقطه‌ای با پتانسیل شیمیایی کمتر می‌شود و شدت این جریان با مقدار موضعی غلظت یونی c متناسب است. در این معادله، M ضریب جابه‌جایی یونی^{۱۱} خوانده می‌شود. افزایش غلظت یونی در نقطه‌ای از جامد میزبان باعث می‌شود تا تعداد جاهای خالی بین اتمی^{۱۲} که به منظور انتقال یونی در دسترس است کاهش یافته و لذا ضریب جابه‌جایی M کاهش یابد. در مدل حاضر، کاهش ضریب جابه‌جایی M با افزایش غلظت یونی c به کمک رابطه خطی زیر در نظر گرفته می‌شود [۲۷] و [۳۳]:

$$M = M_0 \left(1 - \frac{c}{c_{max}} \right) \quad (3)$$

که در این رابطه M_0 مقدار حداکثر ضریب جابه‌جایی در شرایط حدی $c = 0$ است، یعنی زمانی که همه جاهای خالی بین اتمی



شکل ۲- الف) تغییرات انرژی آزاد محلول همگن بدون بعد، $\bar{\psi}_{ec}$ برحسب غلظت بی بعد، \bar{c} برای مقادیر مختلف پارامتر اندرکنش ξ ،
 ب) نمودار $\bar{\psi}_{ec}$ برحسب غلظت بی بعد \bar{c} برای $\xi = 2/31$ ، که مینیمم‌های آن در $c_{\alpha} = 0/2$ و $c_{\beta} = 0/8$ حادث می‌شود (α و β به ترتیب به فازهای با غلظت پایین و بالا ارجاع می‌دهند)

می‌کند. با تغییرات ξ ، رفتار کلی ترمودینامیکی محلول و به‌طور خاص تمایل به رخداد یا عدم رخداد جدایش فازی تغییر می‌کند. شکل (۲- الف) چگونگی تغییرات انرژی آزاد محلول همگن بی بعد، $\bar{\psi}_{ec} = \psi_{ec} / RTc_{max}$ ، را برحسب غلظت بی بعد \bar{c} ، برای مقادیر متفاوت پارامتر اندرکنش ξ نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲- الف) مشخص است، برای مقادیر به اندازه کافی کوچک ξ (به‌طور مشخص به‌ازای $\xi < 2$)، تابع انرژی آزاد همگن برحسب \bar{c} دارای تنها یک مینیمم است که به‌ازای $\bar{c} = 0/5$ حادث می‌شود. این رفتار بیانگر آن است که محلول با $\xi < 2$ تمایل به تشکیل محلول همگن تک‌فازی دارد. در مقایسه، با افزایش ξ به مقادیر بزرگتر از دو، رفتار تابع انرژی آزاد همگن دستخوش تغییر شده و این تابع برحسب \bar{c} دو مینیمم از خود نشان می‌دهد. در نتیجه، محلول تمایل به تشکیل دو فاز با غلظت‌های متفاوت دارد. به‌عنوان نمونه، همان‌طور که در شکل (۲- ب) نیز نشان داده شده است، به‌ازای $\xi = 2/31$ ، دو فاز یکی با غلظت بالا، یعنی $\bar{c}_{\beta} = 0/8$ و دیگری با غلظت پایین، یعنی $\bar{c}_{\alpha} = 0/2$ که منطبق بر مینیمم‌های تابع انرژی آزاد هستند، تشکیل می‌شوند (در اینجا α و β به ترتیب به فازهای با غلظت پایین و بالا اشاره می‌کنند).

با توجه به رابطه (۴)، انرژی آزاد کل محلول تابعی از توزیع غلظت لیتیوم، c و همین‌طور گرادیان آن، ∇c است. در نتیجه با گرفتن مشتق تغییراتی^{۱۳} از انرژی آزاد کل Ψ نسبت به تابع غلظت c ، پتانسیل شیمیایی حاکم بر مسئله نفوذ، μ به‌صورت رابطه (۵) به‌دست می‌آید [۲۷، ۲۸ و ۳۴].

$$\mu = \frac{\delta \Psi}{\delta c} = \frac{\partial \psi_{ec}}{\partial c} - \kappa_c \nabla^2 c \quad (5)$$

در رابطه (۵) به‌منظور به‌دست آوردن مشتق تابعی Ψ نسبت به c ، ابتدا از قضیه گرین استفاده شده و انتگرال مرزی حاصل بر روی سطح خارجی محلول نیز با توجه به شرایط مرزی طبیعی مورد استفاده صفر در نظر گرفته شده است (رابطه ۱۴) [۳۵]. تابع چگالی انرژی آزاد محلول همگن، ψ_{ec} رفتار ترمودینامیکی محلول را در شرایط همگن یعنی زمانی که یون‌های مهمان به‌صورت یکنواخت در محلول توزیع شده‌اند، بیان می‌کند. در تئوری محلول منظم که از تقریب میدان میانگین^{۱۴} بهره می‌گیرد، انرژی آزاد محلول که دربرگیرنده انرژی اندرکنش شیمیایی بین اجزای محلول است به‌صورت زیر نوشته می‌شود [۲۷]:

$$\psi_{ec} = RTc_{max} \left(\xi \bar{c} (1 - \bar{c}) + \bar{c} \ln \bar{c} + (1 - \bar{c}) \ln (1 - \bar{c}) \right) \quad (6)$$

که در این رابطه، R ثابت گازها، T دمای مطلق، $\bar{c} = c/c_{max}$ غلظت بی بعد بوده و ξ ثابت بدون بعدی است که شدت انرژی اندرکنش بین اجزای محلول را کنترل

زمان و مرتبه چهار برحسب مکان است. لذا حل آن نیازمند استفاده از یک شرط اولیه و چهار شرط مرزی است. با فرض اینکه c_i غلظت یونی یکنواخت در شروع فرایند نفوذ مورد نظر (شارژ و دشارژ) و j_{surf} نرخ جریان یونی بر سطح خارجی الکتروود باشد، شرایط اولیه و مرزی به قرار زیر در نظر گرفته می‌شوند:

$$c = c_i, \text{ at } t = 0 \quad (10)$$

$$j = 0, \text{ at } r = 0 \quad (11)$$

$$j = j_{surf} = j_0 (1 - \tilde{c})^{\alpha_c} \tilde{c}^{\alpha_a}, \text{ at } r = r_0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, \text{ at } r = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, \text{ at } r = r_0 \quad (14)$$

در رابطه (۱۲)، j_0 ثابتی است که نشان‌دهنده نرخ شارژ/دشارژ اعمالی در سطح خارجی الکتروود بوده و α_a و $\alpha_c = 1 - \alpha_a$ ضرایب کینتیکی هستند [۳۶]. می‌توان نشان داد که رابطه (۱۲) حالت خاصی از معادله کینتیکی الکتروشیمیایی، معروف به معادله باتلر-ولمر^{۱۵} است [۳۶] و [۳۷]. علاوه بر شرایط مرزی (۱۱) و (۱۲) که شرایط مرزی متداول در مسائل کلاسیک انتشار هستند، حل مسئله انتشار به کمک مدل میدان فازی نیازمند دو شرط مرزی دیگر نیز است. رابطه (۱۳) را می‌توان با بهره‌گیری از تقارن مسئله نسبت به مرکز ذره، یعنی $r = 0$ ، نوشت. همچنین رابطه (۱۴) را می‌توان به کمک حساب تغییرات، به عنوان شرط مرزی طبیعی، تحت شرایط خاصی که انرژی سطحی الکتروود، مقدار ثابتی مستقل از غلظت یونی در سطح الکتروود در نظر گرفته شود، استخراج کرد [۳۴].

۲-۴- شکل بی بعد معادلات حاکم

رابطه (۹) به همراه شرایط اولیه و مرزی (۱۰-۱۴)، معادلات حاکم در مدل میدان فازی حاضر را برای مسئله نفوذ در ذرات الکتروود با هندسه‌های استوانه‌ای و کروی تشکیل می‌دهند. روابط (۱۴-۹) را می‌توان، پس از جای‌گذاری رابطه (۸) در

چنین شرایطی، وقوع جدایش فازی در محلول می‌تواند باعث کاهش انرژی آزاد کل محلول شود.

نکته قابل ذکر آنکه، در نظر گرفتن شکل کامل انرژی آزاد محلول همگن به صورت داده شده در رابطه (۶) باعث می‌شود که در مدل انتشار حاصل، بر خلاف مدل انتشار کلاسیک، مقدار غلظت بدون بعد \tilde{c} به طور خودکار هیچگاه به بیش از مقدار حداکثر خود یعنی واحد تجاوز نکرده، و هیچگاه نیز مقدار غیرفیزیکی کمتر از صفر به خود نگیرد و لذا نیازی به اعمال این محدودیت‌ها در فرایند حل معادلات حاصل نخواهد بود. با فرض برقراری تقارن شعاعی (تقارن محوری در مختصات استوانه‌ای و تقارن مرکزی در مختصات کروی)، یعنی با فرض $c = c(r)$ و با جای‌گذاری پتانسیل شیمیایی از رابطه (۵) در (۲)، نرخ جریان یونی، j به صورت زیر به دست می‌آید:

$$j = -M_0 \left(1 - \frac{c}{c_{max}} \right) c \left[\frac{\partial^2 \psi_{ec}}{\partial c^2} \frac{\partial c}{\partial r} - \kappa_c \frac{\partial}{\partial r} \nabla^2 c \right] \quad (7)$$

که در این معادله، $\nabla^2 = (1/r^m)(\partial/\partial r)(r^m(\partial/\partial r))$ عملگر لاپلاس با فرض تقارن شعاعی بوده و جمله $\partial^2 \psi_{ec}/\partial c^2$ به کمک رابطه (۶) به شکل زیر به دست می‌آید:

$$\frac{\partial^2 \psi_{ec}}{\partial c^2} = \frac{RT}{c_{max}} \left(\frac{1}{1-\tilde{c}} + \frac{1}{\tilde{c}} - 2\xi \right) \quad (8)$$

با قرار دادن شار یونی از رابطه (۷) در رابطه (۱)، معادله حاکم بر انتشار را می‌توان در محدوده $0 \leq r \leq r_0$ به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{M_0}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^m \left(1 - \frac{c}{c_{max}} \right) c \left(\frac{\partial^2 \psi_{ec}}{\partial c^2} \frac{\partial c}{\partial r} - \kappa_c \frac{\partial}{\partial r} \nabla^2 c \right) \right] \quad (9)$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود رابطه (۹) یک معادله دیفرانسیل پاره‌ای غیرخطی برحسب متغیر غلظت c است که حل آن نیازمند استفاده از شرایط اولیه و مرزی مناسب است.

۲-۳- شرایط مرزی و اولیه

رابطه (۹)، یک معادله دیفرانسیل پاره‌ای مرتبه یک برحسب

به رابطه (۲۳) تبدیل می‌شود:

$$\frac{\partial^3 \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^3} = 0, \text{ at } \tilde{r} = 0 \quad (23)$$

رفع ابهام از معادله (۱۵) در $\tilde{r} = 0$ نیز، با کمک شرایط مرزی (۱۸) و (۲۳)، معادله (۲۴) را به دست می‌دهد:

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tau} = -\frac{1}{3}(m+1)(m+3)\tilde{\lambda}^2 \tilde{c}(1-\tilde{c}) \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^2} + (m+1)(1-2\xi\tilde{c}(1-\tilde{c})) \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^2}, \text{ at } \tilde{r} = 0 \quad (24)$$

برای حل معادلات در اکثر حالات از $n=101$ نقطه برای اعمال شکل گسسته معادلات استفاده شده است. به علاوه، در هر یک از نقاط مرزی نیز شرایط مرزی، از جمله شرایط مرزی غیرخطی، گسسته‌سازی شده که به همراه معادلات نوشته شده برای نقاط واقع در درون دامنه مسئله تشکیل یک دستگاه معادلات می‌دهند. حل این دستگاه معادلات جبری غیرخطی به کمک روش نیوتن-رفسون صورت گرفته، و از همگرایی روش نیوتن-رفسون در هر گام زمانی به منظور دستیابی به جواب‌های با دقت مطلوب اطمینان حاصل شده است. جهت تسریع در همگرایی روش نیوتن-رفسون در هر گام زمانی، از حل انجام شده در پایان گام زمانی قبل به عنوان حدس اولیه استفاده شده است. به علاوه، محاسبات فوق در چند مورد با کمک تعداد $n=201$ نقطه انجام شده و تغییرات ناچیزی در نتایج حادث شده که نشان‌دهنده دقت مطلوب جواب‌های به دست آمده است. در مواردی از مثال‌های عددی حل شده که میدان غلظت گرادیان شدیدتری داشته، به منظور دستیابی به همگرایی از تعداد $n=201$ و حداکثر $n=301$ نقطه برای تحلیل عددی استفاده شده است تا از دقت حل اطمینان حاصل شود. انتخاب گام زمانی با توجه به فاصله نقاط مورد استفاده در گسسته‌سازی مکانی انجام شده، و در کلیه حالات انتخاب مقدار $\Delta\tau = 0/01$ نتیجه مطلوبی در پی داشته است.

۳- تنش‌های ناشی از نفوذ

همان‌طور که تغییرات دمایی در جامدات می‌تواند باعث به وجود آمدن تنش‌های حرارتی شود، نفوذ غیرهمگن یون لیتیوم در

جامد میزبان نیز به واسطه تولید کرنش‌های حجمی منجر به ایجاد تنش‌های داخلی، معروف به تنش‌های ناشی از نفوذ، در ذرات الکتروود می‌شود. با مشابه‌سازی تنش‌های ناشی از نفوذ با تنش‌های حرارتی در جامدات، در ادامه، مؤلفه‌های تنش‌های نفوذ در ذرات کروی شکل برحسب توزیع غلظت یونی استخراج می‌شود. به علاوه، به منظور اختصار، روابط حاکم بر توزیع تنش در ذرات استوانه‌ای شکل تحت شرایط کرنش مسطح توسعه یافته^{۱۹} (نیروی محوری صفر در الکتروود) و نحوه استخراج آنها، در پیوست (الف) آورده شده است.

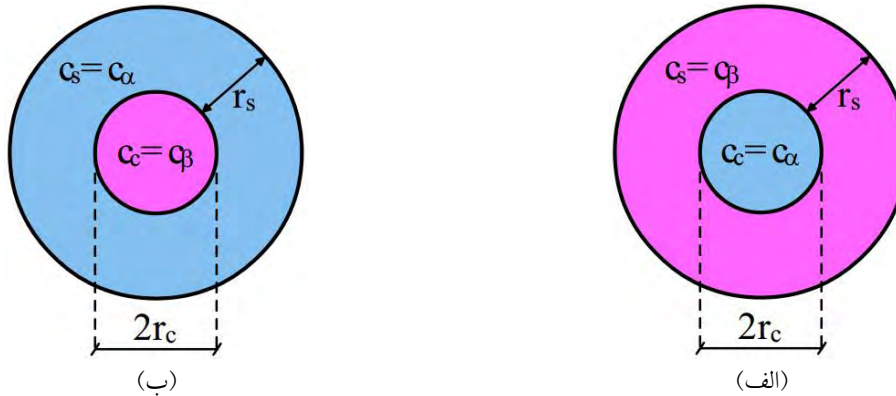
تقارن مرکزی برابری مؤلفه‌های تنش‌های مماسی $\sigma_{\theta\theta}^2$ و $\sigma_{\varphi\varphi}$ و همین‌طور برابری کرنش‌های مماسی $\varepsilon_{\theta\theta}$ و $\varepsilon_{\varphi\varphi}$ در ذره کروی شکل را ایجاب می‌کند. لذا با قرار دادن $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi}$ و $\varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\varphi}$ ، و با فرض رفتار الاستیک خطی^{۲۱} و ایزوتروپیک^{۲۲} برای جامد میزبان، روابط قانون هوک را می‌توان به صورت زیر نوشت [۳۸]:

$$\varepsilon_{rr} = \frac{1}{E}(\sigma_{rr} - \nu\sigma_{\theta\theta}) + \frac{\Omega c}{3} \quad (25)$$

$$\varepsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{E}((1-\nu)\sigma_{\theta\theta} - \nu\sigma_{rr}) + \frac{\Omega c}{3} \quad (26)$$

که در اینجا، E مدول یانگ، ν ضریب پواسون، Ω نسبت حجمی مولی^{۲۳} و جمله حاصل ضرب Ωc نشان‌دهنده کرنش حجمی به وجود آمده از حضور یون‌های خارجی در ماده است. به علاوه، σ_{rr} و ε_{rr} نیز، به ترتیب، به مؤلفه‌های شعاعی تنش و کرنش ارجاع می‌دهند. اگر چه تغییرات فازی در الکتروود می‌تواند منجر به تغییر خواص الاستیک ماده شود، در اینجا به منظور سادگی از تغییرات خواص الاستیک ماده در اثر تغییرات غلظت یونی در الکتروود صرف نظر شده و در نتیجه مدول یانگ E و ضریب پواسون ν به صورت ثابت در نظر گرفته می‌شود. از سوی دیگر، به دلیل تقارن مرکزی مفروض در مسئله، تنها مؤلفه غیرصفر بردار جابه‌جایی، مؤلفه شعاعی جابه‌جایی، u_r است که به کمک تئوری تغییر شکل‌های کوچک، از طریق روابط ذیل با مؤلفه‌های کرنش در ارتباط است.

$$\varepsilon_{rr} = \frac{du_r}{dr} \quad (27)$$



شکل ۳- نمایی از مدل هسته- پوسته در: الف) فرایند ورود و ب) فرایند خروج یون لیتیم؛ (در شکل، فاز β فاز با غلظت بالا و فاز α فاز با غلظت پایین است. در طول فرایند شارژ، فاز β در نزدیکی سطح خارجی (پوسته) و فاز α در نزدیکی مرکز الکتروود (هسته) شکل می‌گیرد، و در فرایند دشارژ برعکس)

$$\sigma_{rr} = \frac{\gamma E \Omega}{9(1-\nu)} (c_{avg}(r_s) - c_{avg}(r)) \quad (31)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = \frac{E \Omega}{9(1-\nu)} (\gamma c_{avg}(r_s) + c_{avg}(r) - \gamma c(r)) \quad (32)$$

که در روابط (31) و (32)، $c_{avg}(r) = \left(\frac{3}{r^3}\right) \int_0^r \rho^2 c(\rho) d\rho$ میانگین غلظت در ناحیه‌ای کروی به شعاع r از مرکز کره است.

۴- مدل دوفازی هسته- پوسته با مرز بین فازی تیز

هدف از این بخش، به دست آوردن یک جواب تحلیلی برای توزیع تنش‌ها در ذرات الکتروود با استفاده از مدل هسته- پوسته با مرز بین فازی تیز است. بر اساس این مدل، تشکیل دو فاز مجزا در ذره الکتروود به صورت نواحی هم مرکز متقارن، مطابق شکل (3) در نظر گرفته می‌شود. به علاوه، در این مدل از گرادینان غلظت در هر فاز صرف نظر شده و غلظت یونی در هر فاز مقدار ثابت یکنواختی در نظر گرفته می‌شود. برای نمونه، مطابق این مدل در طول فرایند شارژ، دوفازی شدن محلول جامد با تشکیل فاز غلیظ (فاز β) با غلظت یونی c_β در نزدیکی سطح الکتروود و تشکیل فاز رقیق (فاز α) با غلظت پایین لیتیم c_α در ناحیه‌ای در مرکز الکتروود همراه است (شکل ۳- الف) [25]. بر اساس مدل هسته- پوسته، تغییر غلظت از فاز غلیظ به فاز رقیق به صورت ناگهانی (با

$$\epsilon_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r} \quad (28)$$

به منظور تعیین میدان تنش در ذره کروی شکل، علاوه بر معادلات (28-25)، لازم است معادله تعادل استاتیکی در الکتروود نیز به کار گرفته شود. این معادله، در غیاب نیروهای خارجی به صورت زیر نوشته می‌شود [38]:

$$\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \gamma \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (29)$$

با جای گذاری مؤلفه‌های کرنش از روابط (27) و (28) در روابط (25) و (26)، و قرار دادن روابط حاصل در معادله تعادل (29)، رابطه حاکم بر تغییر شکل در ذره کروی به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 u_r) \right) = \frac{\Omega(1+\nu)}{3(1-\nu)} \frac{dc}{dr} \quad (30)$$

با انتگرال گیری از معادله (30)، و اعمال شرایط مرزی (الف) صفر بودن جابه‌جایی در مرکز ذره و (ب) صفر بودن مؤلفه تنش شعاعی در سطح خارجی ذره، یعنی $\sigma_{rr}(r_s) = 0$ می‌توان میدان جابه‌جایی u_r را محاسبه کرد. با مشخص بودن میدان جابه‌جایی، مؤلفه‌های کرنش و تنش به ترتیب از روابط (27)، (28)، (25) و (26) به دست می‌آیند. نتیجه حاصل برای تنش‌های ناشی از نفوذ در ذره کروی شکل به صورت تابعی از میدان غلظت به شکل زیر است:

طول فرایند دشارژ ($c_c > c_s$) فشاری برآورد می‌شود. روابط حاکم بر توزیع تنش در ذره استوانه‌ای شکل که بر اساس مدل هسته- پوسته و مشابه روش فوق به دست می‌آیند در پیوست (ب) آورده شده است. در بخش پنج مقایسه‌ای از نتایج به دست آمده از روابط تحلیلی فوق با نتایج عددی به دست آمده بر اساس مدل میدان فازی در بخش‌های سه و چهار ارائه خواهد شد.

۵- نتایج

در این قسمت، نتایج به دست آمده از حل عددی معادلات حاکم بر مسئله نفوذ بر اساس مدل میدان فازی معرفی شده در بخش دو ارائه شده و به منظور بررسی صحت حل عددی، نتایج حاصل با نتایج به دست آمده از مدل تحلیلی هسته- پوسته که در بخش چهار معرفی شد، مورد مقایسه قرار می‌گیرند. به منظور محاسبات عددی، در کلیه نتایجی که در این بخش ارائه می‌شود، غلظت بی‌بعد در ابتدای فرایندهای شارژ و دشارژ یکنواخت و به ترتیب برابر $\bar{c}_i = 0/01$ و $\bar{c}_i = 0/99$ و ضرایب کینتیکی برابر $\alpha_c = 1 - \alpha_a = 0/5$ در نظر گرفته شده است.

۵-۱- توزیع غلظت در الکتروود

شکل (۴) تغییرات زمانی در پروفیل غلظت در طول فرایندهای شارژ و دشارژ و اثر جدایش فازی بر پیشرفت این فرایندها را برای یک ذره کروی شکل نشان می‌دهد. شکل‌های (۴-الف) و (۴-ب) که تغییرات غلظت یونی در طول فرایند شارژ را با در نظر گرفتن نرخ جریان ورودی $\vec{j}_e = -1$ نشان می‌دهند، به ترتیب، مربوط به حالاتی هستند که در آنها جدایش فازی فعال (به‌ازای $\xi = 2/31$) و غیرفعال (به‌ازای $\xi = 0$) است. شکل‌های (۴-ج) و (۴-د) نیز نیم‌چرخه خروج یون لیتیوم از الکتروود را به ترتیب به‌ازای $\xi = 2/31$ و $\xi = 0$ با در نظر گرفتن $\vec{j}_e = 1$ نشان می‌دهد. در تمامی شکل‌ها نتایج برای $\tilde{\lambda} = 0/03$ ارائه شده است. همان‌طور که از شکل‌های (۴-الف) و (۴-ج)

شیب بی‌نهایت) اتفاق می‌افتد و لذا عرض ناحیه بین فازی صفر در نظر گرفته می‌شود. روشن است که در طول فرایند شارژ ناحیه دربرگیرنده فاز β رشد کرده و مرز بین فازها به سمت مرکز الکتروود حرکت می‌کند. در طول فرایند دشارژ نیز، رفتار عمومی شبیه آنچه در بالا توصیف شده است، با این تفاوت که به دلیل خروج یون‌ها از الکتروود، فاز رقیق در نزدیکی سطح و فاز غلیظ در نزدیکی مرکز ذره شکل می‌گیرد (شکل ۳-ب). به این ترتیب، همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، توزیع غلظت در الکتروود در هر لحظه از فرایند شارژ یا دشارژ را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$c(r) = \begin{cases} c_c & 0 < r < r_c \\ c_s & r_c < r < r_s \end{cases} \quad (33)$$

که در این رابطه، c_c غلظت یون لیتیوم در ناحیه نزدیک مرکز ذره (هسته) به شعاع r_c و c_s غلظت یون لیتیوم در ناحیه نزدیک سطح الکتروود (پوسته) با ضخامت r_s است. به این ترتیب، در طول فرایند شارژ $c_s = c_\beta$ و $c_c = c_\alpha$ ، و در طول فرایند دشارژ $c_s = c_\alpha$ و $c_c = c_\beta$ خواهد بود.

با توجه به توزیع غلظت بنابر رابطه (۳۳)، مؤلفه‌های تنش در ذره کروی شکل به کمک روابط (۳۱) و (۳۲) به صورت زیر به دست می‌آید:

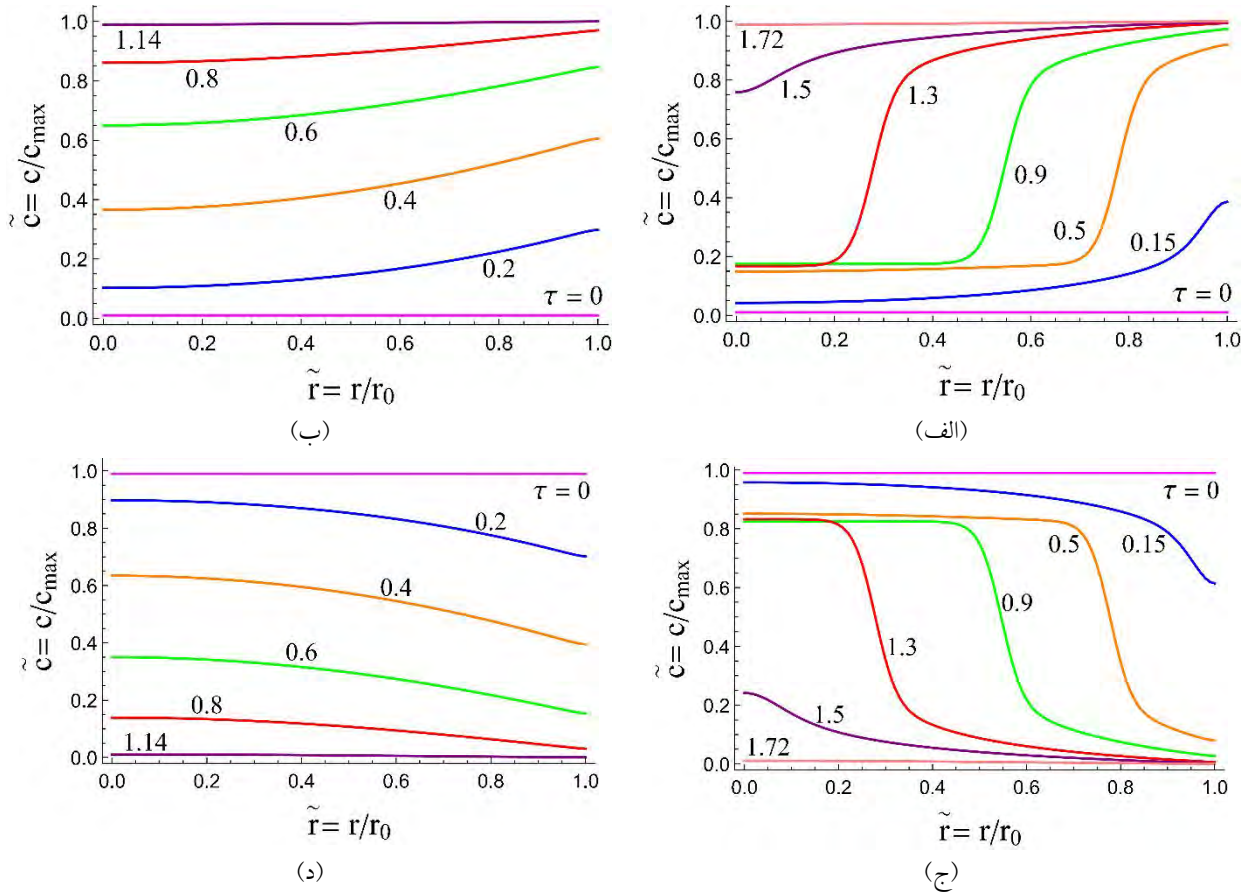
$$\sigma_{\theta\theta}^c = \frac{2E\Omega(c_s - c_c)}{9(1-\nu)} \left(1 - \frac{r_c^3}{r^3} \right), \quad 0 < r < r_c \quad (34)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^s = \frac{E\Omega(c_c - c_s)}{9(1-\nu)} \left(\frac{r_c^3}{r^3} + \frac{2r_c^3}{r_s^3} \right), \quad r_c < r < r_s \quad (35)$$

$$\sigma_{rr}^c = \frac{2E\Omega(c_s - c_c)}{9(1-\nu)} \left(1 - \frac{r_c^3}{r^3} \right), \quad 0 < r < r_c \quad (36)$$

$$\sigma_{rr}^s = \frac{2E\Omega(c_s - c_c)}{9(1-\nu)} \left(\frac{r_c^3}{r^3} - \frac{r_c^3}{r_s^3} \right), \quad r_c < r < r_s \quad (37)$$

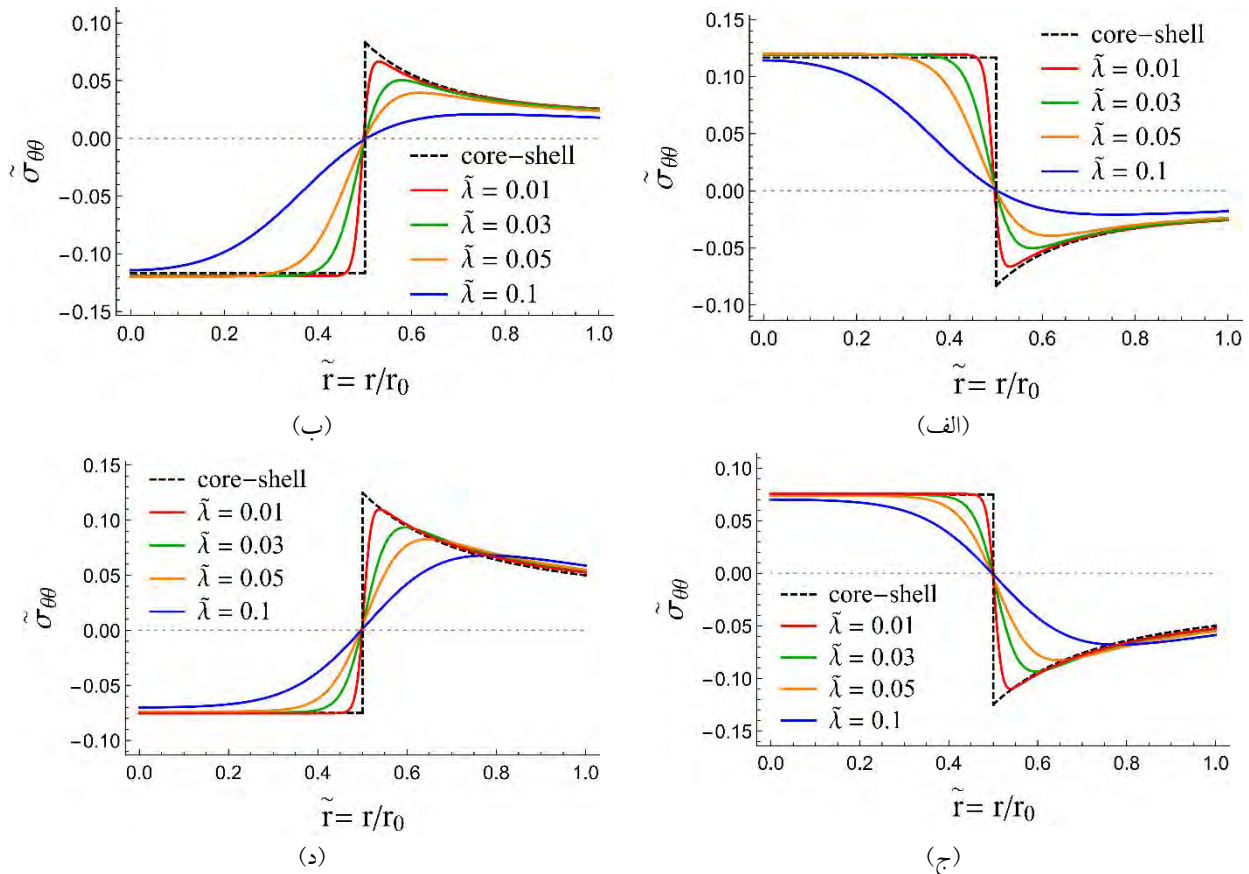
در اینجا، بالانویس‌های c و s به ترتیب معرف فازهای تشکیل شده در هسته و پوسته هستند. همان‌طور که از روابط (۳۴-۳۷) برداشت می‌شود، مدل مرز بین فازی تیز، تنش‌های مماسی در فاز با غلظت بالا را فشاری و در فاز با غلظت پایین را کششی پیش‌بینی می‌کند. به علاوه، مطابق این مدل، تنش شعاعی در هر دو فاز در کل ذره در طول فرایند شارژ ($c_s > c_c$) کششی و در



شکل ۴- تغییرات زمانی پروفیل توزیع غلظت در ذره کروی در طول: الف) نیم چرخه شارژ با در نظر گرفتن پدیده جدایش فازی ($\xi = 2/31$)، ب) نیم چرخه شارژ بدون رخداد جدایش فازی ($\xi = 0$)، ج) نیم چرخه دشارژ با در نظر گرفتن جدایش فازی ($\xi = 2/31$) و د) نیم چرخه دشارژ بدون جدایش فازی ($\xi = 0$) (در شکل های الف) و ب)، $\tilde{r} = -1$ و در شکل های ج) و د) $\tilde{r} = 1$ در نظر گرفته شده است)

گرفته و با ادامه فرایند، مرز بین فازی به سمت مرکز الکتروود پیشروی می کند. این نتیجه، با مدل هسته- پوسته با مرز فازی تیز که در بخش چهار ارائه شد نیز سازگاری دارد. در ادامه فرایند شارژ، فاز با غلظت پایین به تدریج از بین رفته و فاز با غلظت بالا تمامی الکتروود را دربرمی گیرد و در نهایت، غلظت یون لیتیوم در الکتروود به حداکثر ممکن خود می رسد ($\tau = 1/72$). در مقابل، شکل (۴-ج) نشان می دهد در فرایند خروج یون لیتیوم فاز با غلظت پایین در نزدیکی سطح الکتروود تشکیل شده و به سمت مرکز الکتروود رشد می کند، تا اینکه در انتهای فرایند فاز با غلظت بالا به کلی از بین رفته و غلظت یونی در کلیه نقاط به نزدیکی صفر می رسد.

مشخص است، برای هر دو نیم چرخه شارژ و دشارژ یعنی در حضور رخداد جدایش فازی، گرادیان شدیدی در پروفیل توزیع غلظت در ذره در ناحیه بین دو فاز حادث می شود. در مقایسه، در غیاب پدیده جدایش فازی، یعنی به ازای $\xi = 0$ ، نشان داده شده در شکل های (۴-ب) و (۴-د)، فرایندهای شارژ و دشارژ تا انتها به صورت تک فازی ادامه پیدا می کنند و لذا پروفیل های غلظت در این حالت نسبت به پروفیل های نشان داده شده در شکل های (۴-الف) و (۴-ج) به طور قابل توجهی یکنواخت تر و دارای شیب ملایم تری هستند. به علاوه، شکل (۴-الف) نشان می دهد که در ابتدای فرایند شارژ ($\tau = 0/5$)، فاز با غلظت بالا در نزدیکی سطح خارجی الکتروود و فاز با غلظت پایین تر در نزدیکی مرکز الکتروود شکل

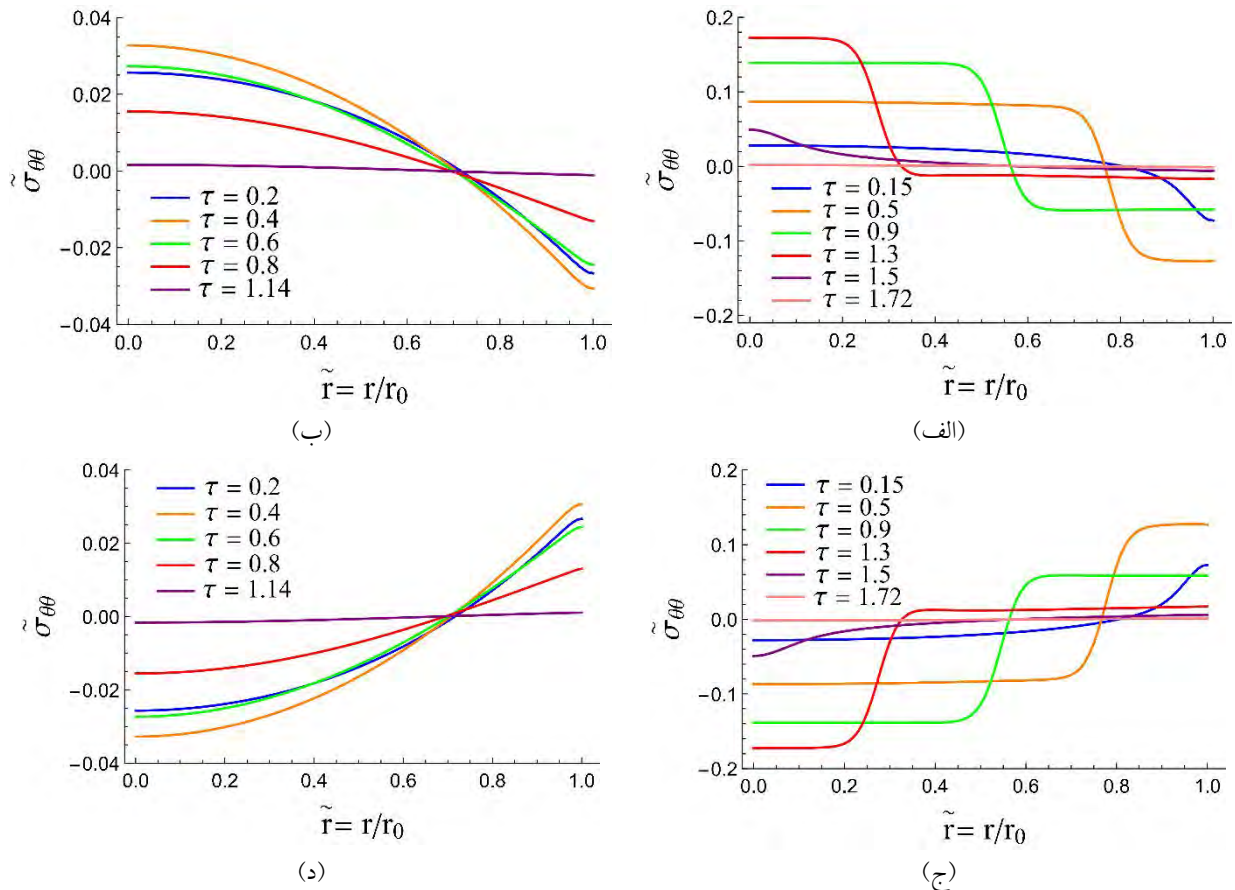


شکل ۵- (رنگی در نسخه الکترونیکی) پروفیل تنش مماسی به دست آمده از مدل سازی عددی با مقادیر مختلف پارامتری بعد $\tilde{\lambda}$ و مقایسه آن با پیش بینی تحلیلی به دست آمده از مدل هسته- پوسته، زمانی که مرز بین دو فاز در $\tilde{r}_c = 0.5$ واقع است: الف) در ذره کروی در فرایند شارژ، ب) در ذره کروی در فرایند دشارژ، ج) در ذره استوانه‌ای در فرایند شارژ و د) در ذره استوانه‌ای در فرایند دشارژ

پوسته آن است که غلظت یونی در هر فاز یکنواخت و برابر مقدار ثابتی در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر، در این مدل از گرادیان پروفیل غلظت در هر فاز که در اثر نرخ جریان اعمالی در سطح خارجی الکتروود ایجاد می‌شود، صرف نظر می‌شود. روشن است که با کاهش نرخ جریان اعمالی \tilde{J} ، گرادیان پروفیل غلظت در الکتروود نیز کاهش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود نتایج حاصل از مدل میدان فازی در مقادیر کوچک \tilde{J} به نتایج مدل هسته- پوسته نزدیک شوند. لذا به منظور مقایسه نتایج حاصل از دو مدل، در اینجا نرخ جریان اعمالی در سطح $\tilde{J} = -0.01$ و $\tilde{J} = 0.01$ برای فرایند شارژ و برای فرایند دشارژ در نظر گرفته می‌شود. منحنی‌های خط چین در شکل (۵) توزیع تنش به دست آمده بر اساس مدل هسته-

۲-۵- تنش‌های ناشی از نفوذ: مقایسه مدل عددی و نتایج تحلیلی

به منظور مقایسه تنش‌های به دست آمده از حل عددی معادلات حاکم با جواب‌های تحلیلی به دست آمده از مدل هسته- پوسته در بخش چهار، شکل‌های (۵- الف) و (۵- ب) به ترتیب توزیع تنش مماسی در الکتروود کروی شکل در طول فرایندهای شارژ و دشارژ را در لحظه‌ای از فرایندها نشان می‌دهد که مرز بین دو فاز در $\tilde{r}_c = 0.5$ واقع است. شکل‌های (۵- ج) و (۵- د) نیز توزیع تنش مماسی در الکتروود استوانه‌ای شکل را تحت شرایط مشابه فوق نشان می‌دهد. در شکل (۵)، $\tilde{\sigma}_{\theta\theta} = \sigma_{\theta\theta}(1-\nu)/E\Omega c_{\max}$ تنش مماسی بدون بعد است. همان‌طور که در بخش چهار آمد، یکی از فرضیات مدل هسته-



شکل ۶- (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات زمانی پروفیل تنش مماسی بی بعد در ذره کروی در طی: الف) فرایند شارژ در حضور جدایش فازی با $\xi = 2/31$ ، ب) نیم چرخه شارژ بدون رخداد جدایش فازی با $\xi = 0$ ، ج) فرایند خروج لیتیوم با در نظر گرفتن جدایش فازی با $\xi = 2/31$ ، و د) فرایند خروج لیتیوم بدون جدایش فازی با $\xi = 0$ (در شکل های الف) و (ب)، $\tilde{r} = -1$ و در (ج) و (د) $\tilde{r} = 1$ در نظر گرفته شده است)

تیز نزدیک می شود. دلیل این امر آن است که پارامتر $\tilde{\lambda}$ کنترل کننده عرض ناحیه بین فازی در مدل میدان فازی است و این در حالی است که این عرض در مدل هسته- پوسته برابر صفر در نظر گرفته می شود. بنابراین با کاهش $\tilde{\lambda}$ ، مدل میدان فازی در عمل به مدل هسته- پوسته با ناحیه مرزی تیز نزدیک می شود. در مقایسه، با افزایش عرض ناحیه بین مرزی یعنی با افزایش $\tilde{\lambda}$ ، مدل میدان فازی از مدل هسته- پوسته فاصله گرفته و اختلاف قابل توجهی در نتایج به دست آمده از دو مدل مشاهده می شود.

۵-۳- تغییرات زمانی تنش های ناشی از نفوذ

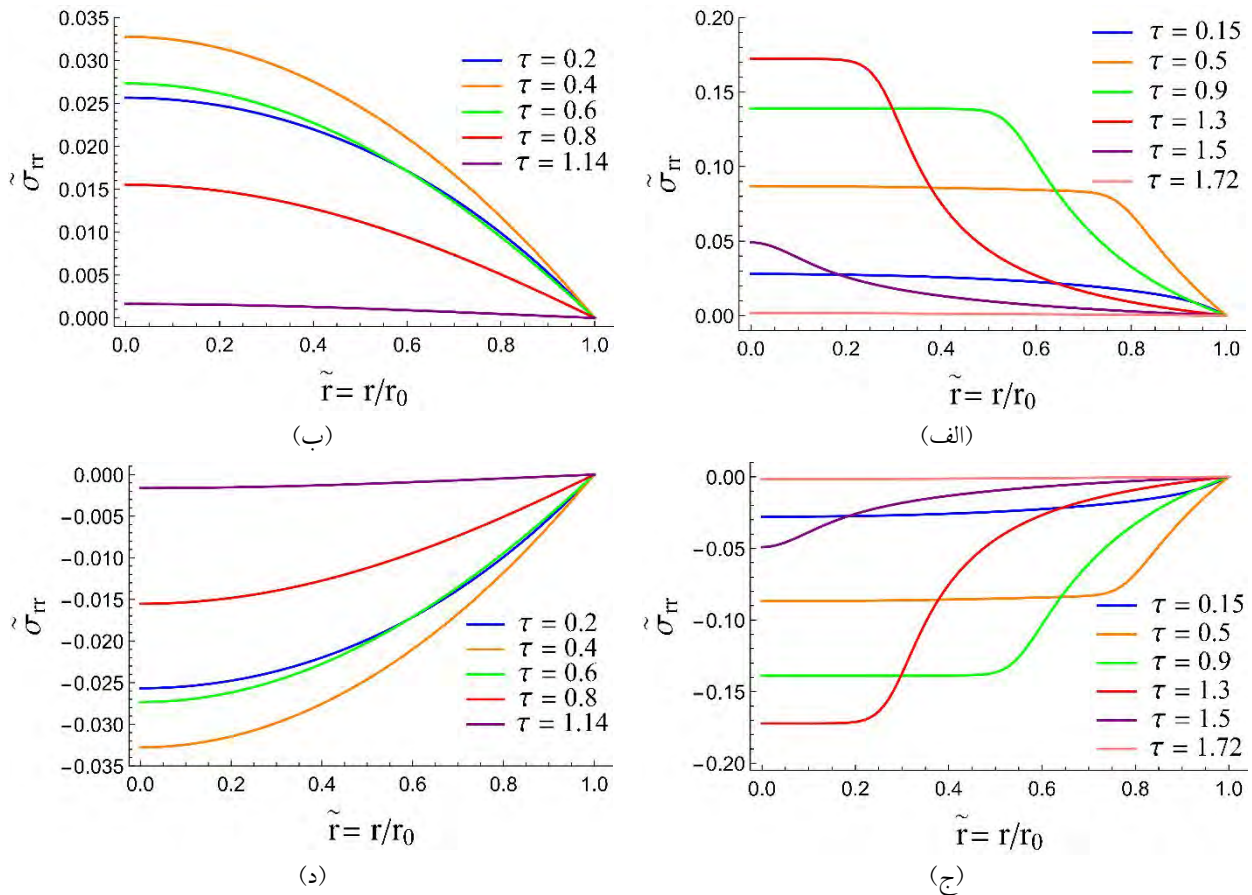
شکل (۶) توزیع تنش مماسی در ذره کروی، متناظر با

پوسته با مرز فازی تیز و با در نظر گرفتن $\tilde{c}_\beta = 0/8$ و $\tilde{c}_\alpha = 0/2$ (مربوط به $\xi = 2/31$ ، شکل (۲-ب)) را نشان می دهد. این منحنی ها برای الکتروود کروی به کمک روابط تحلیلی (۳۸) و (۳۹) و برای الکتروود استوانه ای به کمک روابط (ب-۱) و (ب-۲) به دست آمده اند. منحنی ها با خطوط توپر نیز نتایج عددی به دست آمده از مدل میدان فازی را در لحظه ای از فرایند نشان می دهند که مرز بین ناحیه کششی و فشاری در $\tilde{r}_c = 0/5$ واقع می شود. به منظور مقایسه، نتایج به دست آمده از مدل میدان فازی برای مقادیر مختلف پارامتر بی بعد $\tilde{\lambda}$ ارائه شده اند. همان طور که مشخص است برای هر دو هندسه کروی و استوانه ای، با کاهش $\tilde{\lambda}$ پروفیل تنش های به دست آمده از مدل میدان فازی به نتایج حاصل از مدل هسته- پوسته با مرز فازی

حالت مرکز الکتروود تحت تنش فشاری و سطح الکتروود تحت تنش کششی قرار می‌گیرد. مقایسه شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب)، و همین‌طور مقایسه شکل‌های (۶-ج) و (۶-د)، نشان می‌دهد که جدایش فازی باعث افزایش چند برابری تنش‌های کششی در الکتروود می‌شود. این افزایش به دلیل گرادیان شدید ایجاد شده در ناحیه بین دو فاز که در نتیجه بروز جدایش فازی ایجاد می‌شود، اتفاق می‌افتد.

شکل (۷) توزیع تنش شعاعی بدون بعد، $\bar{\sigma}_{rr} = \sigma_{rr}(1-\nu)/E\Omega c_{max}$ متناظر با پروفیل‌های غلظت نشان داده شده در شکل (۴) را نشان می‌دهد ($\lambda = 0/03$). شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) مربوط به نیم‌چرخه ورود یون لیتیوم (با $\bar{J}_0 = -1$) و شکل‌های (۷-ج) و (۷-د) مربوط به نیم‌چرخه خروج یون لیتیوم (با $\bar{J}_0 = 1$) از ذره کروی شکل هستند. اثر وقوع جدایش فازی در شکل‌های (۷-الف) و (۷-ج) با قراردادن $\xi = 2/31$ در نظر گرفته شده است. در مقابل، شکل‌های (۷-ب) و (۷-د)، چگونگی تغییرات توزیع تنش در شرایط عدم وقوع جدایش، به‌ازای $\xi = 0$ را نمایش می‌دهند. شکل (۷) نشان می‌دهد که تنش شعاعی در سرتاسر الکتروود در طول فرایند شارژ، کششی است. این مشاهده با نتایج به‌دست آمده از معادلات (۳۶) و (۳۷) با $c_s > c_0$ بر اساس مدل هسته- پوسته نیز سازگاری دارد. در تمامی زمان‌ها در طول فرایند شارژ، تنش کششی شعاعی در مرکز بیشترین مقدار خود را دارد و با دور شدن از مرکز مقدار آن کاهش می‌یابد تا اینکه در سطح الکتروود به مقدار صفر می‌رسد. از ابتدای فرایند ورود یون لیتیوم به داخل الکتروود، تنش کششی شعاعی در مرکز، ابتدا افزایش می‌یابد تا اینکه به مقدار حداکثر خود می‌رسد. سپس با گذشت بیشتر زمان، این مؤلفه تنش رو به کاهش گذاشته تا اینکه در انتهای فرایند شارژ صفر می‌شود. توزیع تنش شعاعی طی فرایند دشارژ را می‌توان بر اساس شکل‌های (۷-ج) و (۷-د) و به‌صورت مشابه توضیح داد، با این تفاوت که در این حالت الکتروود تحت تنش فشاری شعاعی قرار

پروفیل‌های غلظت نشان داده شده در شکل (۴) را، به‌ازای پارامترهای $\bar{J}_0 = -1$ در طی فرایند شارژ، $\bar{J}_0 = 1$ برای دشارژ و $\lambda = 0/03$ ، نشان می‌دهد. شکل‌های (۶-الف) و (۶-ج) به ترتیب مربوط به فرایندهای شارژ و دشارژ در شرایط وقوع جدایش فازی (به‌ازای $\xi = 2/31$) هستند. به‌منظور بررسی اثر وقوع جدایش فازی بر بزرگی و همچنین توزیع تنش در الکتروود، شکل‌های (۶-ب) و (۶-د) نیز به ترتیب توزیع تنش در الکتروود را در شرایط عدم وقوع جدایش فازی (به‌ازای $\xi = 0$) نمایش می‌دهند. از آنجا که پیش از آغاز فرایندهای ورود و خروج، غلظت یون لیتیوم در الکتروود به‌طور یکنواخت در نظر گرفته می‌شود، همه مؤلفه‌های تنش در لحظه شروع فرایندهای فوق در الکتروود برابر صفر هستند. با این حال، از آنجا که پس از آغاز فرایند شارژ، غلظت یون لیتیوم در نزدیکی سطح الکتروود افزایش می‌یابد (شکل‌های (۴-الف) و (۴-ب))، تنش مماسی فشاری در این ناحیه ایجاد می‌شود. در مقابل، همان‌طور که تعادل ایجاب می‌کند، در ناحیه‌ای در نزدیکی مرکز ذره که غلظت یون لیتیوم به نسبت کمتر از ناحیه نزدیک سطح خارجی آن است، تنش مماسی کششی تولید می‌شود. این نتیجه، با پیش‌بینی به‌دست آمده از مدل هسته- پوسته در بخش چهارم، روابط (۳۴) و (۳۵) نیز سازگار است. در اوایل فرایند شارژ ($\tau = 0/5$ در شکل (۶-الف))، وقتی هنوز تنش کششی در مرکز الکتروود در حال افزایش است، مقدار تنش فشاری در سطح ذره به حداکثر می‌رسد. با گذشت زمان، عرض ناحیه تحت فشار در نزدیکی سطح افزایش یافته و تنش فشاری در این ناحیه کاهش می‌یابد. هم‌زمان، تنش کششی در نزدیکی مرکز الکتروود افزایش می‌یابد، تا اینکه مقدار آن در مرکز الکتروود به حداکثر مقدار خود می‌رسد ($\tau = 1/3$). در ادامه فرایند، تنش‌های کششی و فشاری هر دو به تدریج کاهش می‌یابند، تا اینکه با یکنواخت شدن توزیع غلظت در انتهای فرایند، تنش در الکتروود به کلی صفر می‌شود ($\tau = 1/72$). توزیع تنش در حالت خروج لیتیوم را می‌توان بر اساس شکل‌های (۶-ج) و (۶-د) و به‌صورت مشابه فوق توضیح داد، با این تفاوت که در این

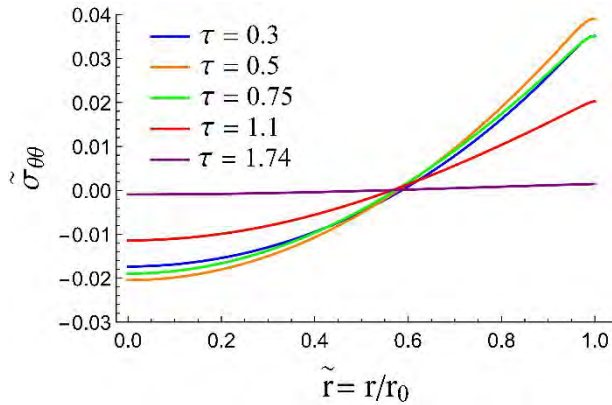


شکل ۷- (رنگی در نسخه الکترونیکی) توزیع تنش شعاعی بدون بعد در ذره کروی و تغییرات آن در طول: الف) فرایند شارژ با در نظر گرفتن پدیده جدایش فازی ($\xi = 2/31$)، ب) فرایند شارژ بدون رخداد جدایش فازی ($\xi = 0$)، ج) فرایند دشارژ با در نظر گرفتن جدایش فازی ($\xi = 2/31$) و د) فرایند دشارژ بدون جدایش فازی ($\xi = 0$) (در شکل های الف) و (ب)، $\vec{j}_0 = -1$ و در شکل های (ج) و (د) $\vec{j}_0 = 1$ در نظر گرفته شده است)

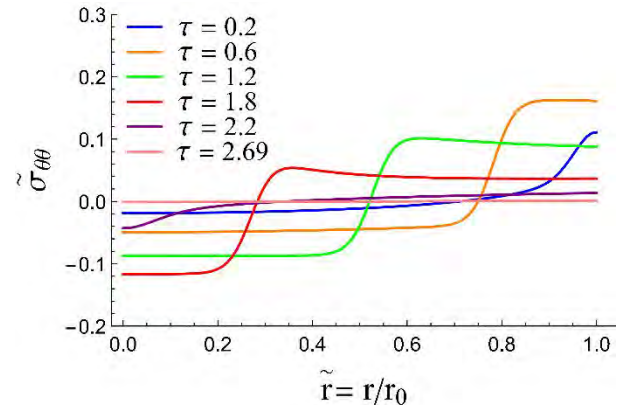
هستند. شکل های (۸-ج) و (۸-د) نیز تنش های شعاعی بدون بعد، $\tilde{\sigma}_{rr}$ را به ترتیب به ازای $\xi = 2/31$ و $\xi = 0$ نشان می دهند. توزیع تنش های مماسی و شعاعی در الکتروستاتیک می توان به طور مشابه با تنش های به وجود آمده در ذره کروی توضیح داد. همچنین شکل های (۸-ه) و (۸-و) نیز تغییرات تنش های محوری بدون بعد، $\tilde{\sigma}_{zz} = \sigma_{zz}(1-\nu)/E\Omega c_{max}$ را به ترتیب به ازای $\xi = 2/31$ و $\xi = 0$ نشان می دهند. طی فرایند دشارژ، در مرکز الکتروستاتیک، تنش فشاری و در نزدیکی سطح آن، تنش کششی به وجود می آید. این نتیجه با پیش بینی به دست آمده از مدل هسته-پوسته با مرز فازی تیز، یعنی روابط (ب-۵) و (ب-۶) نیز سازگار است. در ابتدای فرایند وقتی در مرکز الکتروستاتیک، تنش فشاری وجود دارد، تنش کششی در سطح

می گیرد. مقایسه شکل های (۷-الف) و (۷-ب) و همین طور مقایسه شکل های (۷-ج) و (۷-د) نشان می دهد که جدایش فازی باعث افزایش تنش های شعاعی می شود. همان طور که قبلاً نیز اشاره شد، علت این امر گردان ایجاد شده در ناحیه بین فازی است.

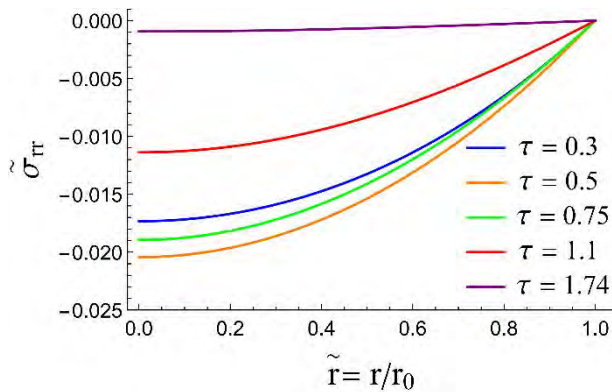
شکل (۸) تغییرات زمانی توزیع مؤلفه های تنش برای یک ذره استوانه ای را در طول فرایند دشارژ و اثر جدایش فازی بر پیشرفت فرایند را نمایش می دهد. در به دست آوردن نتایج ارائه شده در شکل (۸)، $\vec{j}_0 = 1$ و $\tilde{\lambda} = 0/03$ در نظر گرفته شده است. شکل های (۸-الف) و (۸-ب) که تغییرات تنش مماسی بدون بعد، $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}$ در طول فرایند دشارژ را نشان می دهند، به ترتیب مربوط به حالت وقوع جدایش فازی (به ازای $\xi = 2/31$) و حالت عدم وقوع جدایش فازی (به ازای $\xi = 0$)



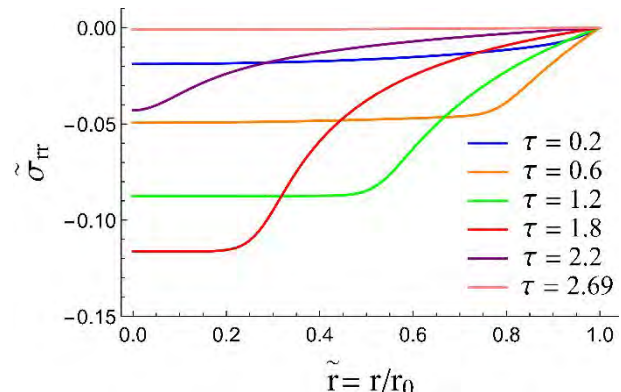
(ب)



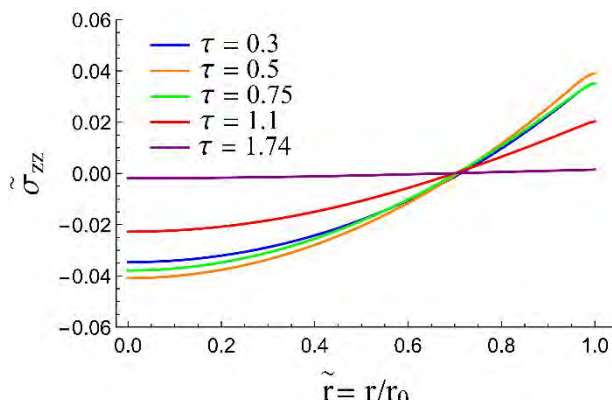
(ف)



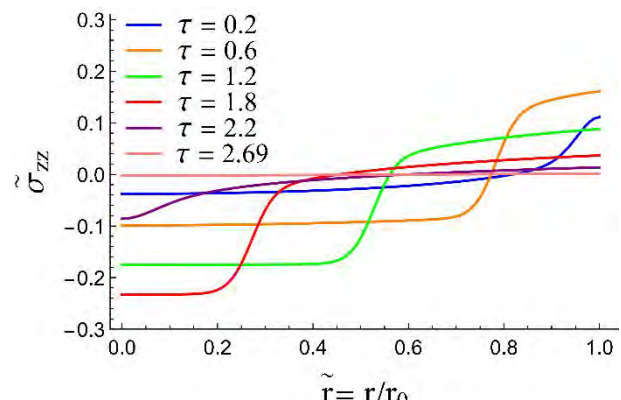
(د)



(ج)



(و)

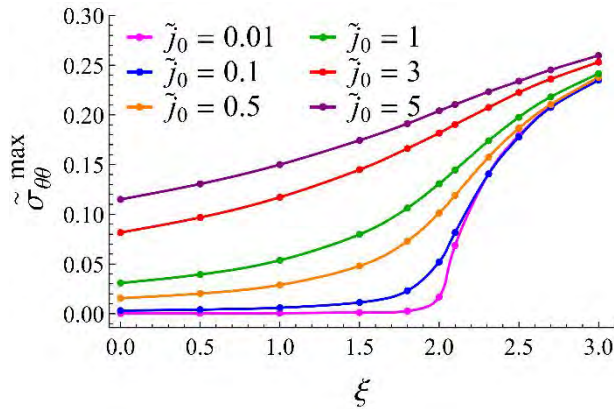


(ه)

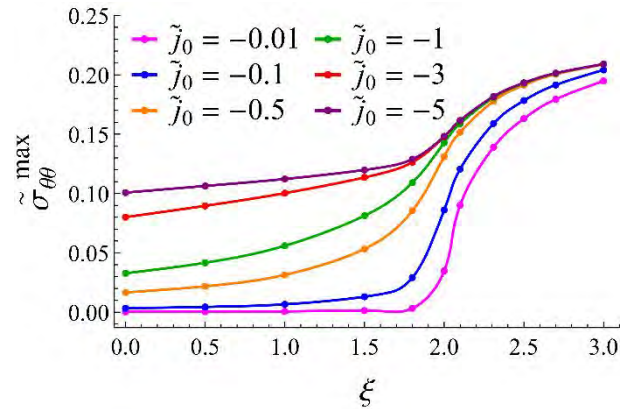
شکل ۸- (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات زمانی پروفیل تنش شعاعی بی‌بعد در ذره استوانه‌ای در طی فرایند دشارژ: (الف) در حضور جدایش فازی با $\xi = 2/31$ ، (ب) بدون رخداد جدایش فازی با $\xi = 0$. تغییرات زمانی پروفیل تنش مماسی بی‌بعد در ذره استوانه‌ای در طول فرایند دشارژ، (ج) با در نظر گرفتن جدایش فازی با $\xi = 2/31$ ، (د) بدون جدایش فازی با $\xi = 0$. تغییرات زمانی تنش محوری بدون بعد در ذره استوانه‌ای در طی فرایند دشارژ، (ه) در حضور جدایش فازی با $\xi = 2/31$ و (و) بدون جدایش فازی با $\xi = 0$ (در تمامی شکل‌ها $\tilde{r}_0 = 1$ در نظر گرفته شده است)

اینکه تنش فشاری محوری در مرکز الکتروود به حداکثر مقدار خود می‌رسد. سپس هر دو تنش فشاری و کششی به تدریج

ذره به مقدار حداکثر می‌رسد. سپس با گذشت زمان، مقدار تنش کششی کاهش یافته و مقدار تنش فشاری افزایش می‌یابد تا



(ب)



(الف)

شکل ۹- (رنگی در نسخه الکترونیکی) حداکثر تنش مماسی کششی به وجود آمده در یک ذره کروی برحسب پارامتر انرژی اندرکنش ξ و به ازای مقادیر مختلف نرخ جریان اعمالی در سطح، \tilde{j}_0 طی: الف) فرایند شارژ و ب) دشارژ (در به دست آوردن نتایج، $\tilde{\lambda} = 0/03$ در نظر گرفته شده است)

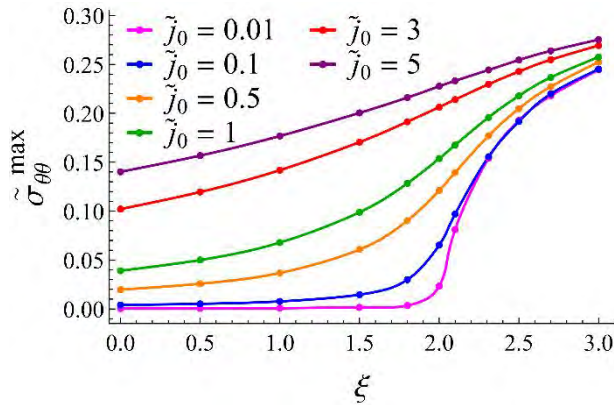
مماسی کششی به وجود آمده در فرایندهای شارژ و دشارژ را در یک ذره کروی شکل برحسب پارامتر انرژی اندرکنش ξ و به ازای مقادیر مختلف نرخ اعمالی جریان ورودی \tilde{j}_0 نشان می دهند. در این شکل $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}^{\max}$ حداکثر تنش مماسی کششی بی بعد بوده و در به دست آوردن این نتایج، $\tilde{\lambda} = 0/03$ در نظر گرفته شده است. شکل های (الف) و (ب-۱۰) نیز حداکثر تنش مماسی کششی به وجود آمده در ذره استوانه ای را تحت شرایط مشابه فوق نشان می دهند. این نمودارها نشان دهنده اثرات جدایش فازی بر تنش مماسی کششی حداکثر در الکتروده هستند. به روشنی مشخص است که جدایش فازی (محلول با $\xi > 2$) باعث ایجاد تنش های کششی بزرگتری در الکتروده می شود. در شکل های (۹) و (۱۰) دیده می شود که تنش های کششی حداکثر در الکترودهای تک فاز یعنی با $\xi < 2$ ، به طور قابل ملاحظه ای تحت تأثیر جریان اعمالی بر سطح ذره، \tilde{j}_0 هستند. در حالی که تنش های کششی حداکثر در سیستم های دوفازی یعنی سیستم هایی با $\xi > 2$ ، حساسیت کمتری نسبت به تغییر \tilde{j}_0 دارند. این نتیجه را می توان این گونه توضیح داد که در الکتروده تک فاز، گرادیان غلظت فقط در اثر تغییر در شار سطحی \tilde{j}_0 ایجاد می شود. در مقابل در سیستم های دوفازی، در ناحیه بین دو فاز حتی در شارهای سطحی خیلی کم نیز گرادیان غلظت شدیدی به دلیل دوفازی شدن محلول ایجاد می شود.

کاهش یافته و در انتهای فرایند دشارژ تنش در الکتروده به کلی صفر می شود. از مقایسه شکل های (الف-۸)، (ب-۸)، (ج-۸) و (د-۸) و (ه-۸) به ترتیب با شکل های (الف-۸)، (ب-۸)، (ج-۸) و (د-۸) مشخص می شود که جدایش فازی و تشکیل گرادیان شدید در مرز بین دو فاز باعث افزایش چند برابری تنش های کششی و فشاری در الکتروده می شود.

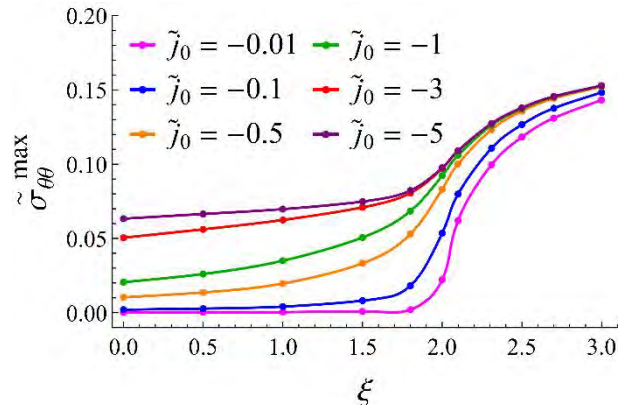
۴-۵- تنش مماسی کششی حداکثر

در این بخش، اثر جدایش فازی و نرخ جریان اعمالی بر مقادیر حداکثر تنش مماسی کششی در طول فرایندهای شارژ و دشارژ در الکترودها ارائه می شوند. همان طور که پیش از این در بخش چهار نشان داده شد، حداکثر تنش مماسی کششی در طول فرایند شارژ در مرکز الکتروده و در طول فرایند دشارژ در سطح خارجی الکتروده حادث می شود. لذا، به خصوص حداکثر تنش مماسی در طی فرایند دشارژ از آن حیث دارای اهمیت است که می تواند منجر به رشد ترک های سطحی به داخل الکتروده شود و عملکرد باتری را مورد تأثیر قرار دهد. این قبیل ترک های سطحی اغلب در طی فرایندهای تولید در مواد شکل می گیرند و بارگذاری های اعمالی می توانند باعث گسترش آنها در ماده شوند.

شکل های (الف-۹) و (ب-۹) به ترتیب حداکثر تنش



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- (رنگی در نسخه الکترونیکی) حداکثر تنش مماسی کششی به وجود آمده در یک ذره استوانه‌ای برحسب پارامتر انرژی اندرکنش ξ و به‌ازای مقادیر مختلف نرخ جریان اعمالی در سطح، j_0 طی: (الف) فرایند شارژ و (ب) دشارژ (نتایج برای $\tilde{\lambda} = 0.03$ ارائه شده‌اند)

هندسه‌های کروی و استوانه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مدل میدان فازی، معادله دیفرانسیل حاکم بر مسئله نفوذ به‌صورت یک معادله دیفرانسیل پاره‌ای غیرخطی برحسب غلظت یونی در دستگاه‌های مختصات کروی و استوانه‌ای استخراج و به‌منظور حل عددی آن از روش تفاضل محدود مرکزی استفاده شد. روابط توزیع تنش در الکتروود فرایندهای نفوذ به‌صورت تابعی از توزیع غلظت برای الکتروودهای کروی و استوانه‌ای و بر اساس تئوری الاستیسیته ارائه شد. به‌علاوه، بر اساس مدل هسته- پوسته با مرز بین فازی تیز روابطی تحلیلی برای توزیع تنش در الکتروودها ارائه شد. در ادامه، نتایج عددی به‌دست آمده از معادلات مدل میدان فازی برای تغییرات زمانی پروفیل‌های غلظت و مؤلفه‌های تنش در الکتروودها ارائه و نقش پدیده جدایش فازی بر چگونگی توزیع غلظت، تنش و بزرگی تنش‌های ایجاد شده مورد مطالعه قرار گرفت. به‌علاوه، میدان تنش به‌دست آمده از مدل عددی میدان فازی با نتایج تحلیلی به‌دست آمده از مدل هسته- پوسته مقایسه و نشان داده شد با کاهش عرض ناحیه بین فازی در مدل میدان فازی نتایج عددی به نتایج حاصل از مدل هسته- پوسته نزدیک می‌شود. در انتها، تنش کششی حداکثر در طی نیم‌چرخه‌های ورود و خروج در الکتروودهای کروی و استوانه‌ای به‌صورت تابعی از پارامتر اندرکنش محلول و برای مقادیر متفاوت نرخ

همچنین مقایسه منحنی‌های ارائه شده در شکل‌های (۹-۹) و (۹-ب) برای ذرات کروی شکل نشان می‌دهد که در محدوده رخداد جدایش فازی، یعنی در محدوده $\xi > 2$ ، تنش کششی حداکثر به‌وجود آمده در الکتروود در طی فرایند دشارژ بیش از فرایند شارژ به نرخ جریان اعمالی در سطح، j_0 حساس است. دلیل این امر آن است که در طول فرایند دشارژ، تنش کششی در ناحیه‌ای نزدیک به سطح الکتروود ایجاد می‌شود که در آن توزیع غلظت تحت تأثیر جریان خروجی j_0 قرار دارد. در صورتی که در طول فرایند شارژ، ناحیه دور از سطح الکتروود که توزیع غلظت در آن نسبت به تغییر j_0 حساسیت کمتری دارد، تحت کشش قرار می‌گیرد. مقایسه شکل‌های (۱۰-الف) و (۱۰-ب) برای الکتروودهای استوانه‌ای شکل نیز نتیجه مشابهی را به‌دست می‌دهد.

۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله با هدف توسعه نتایج مطالعات موجود در ادبیات و بررسی نقش هندسه الکتروود در فرایندهای نفوذ همراه با جدایش فازی در جامدات از مدل میدان فازی کان- هیلارد استفاده شد. به این منظور، اثر رخداد پدیده جدایش فازی بر فرایندهای ورود و خروج یونی (شارژ و دشارژ) و تنش‌های مکانیکی به‌وجود آمده ناشی از آنها در الکتروودهای با

$$\varepsilon_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r} \quad (\text{الف-۶})$$

که در اینجا u_r مؤلفه شعاعی بردار جابه‌جایی، تنها مؤلفه غیرصفر بردار جابه‌جایی است. به علاوه، معادله تعادل استاتیکی در دستگاه مختصات استوانه‌ای و در غیاب نیروهای خارجی به ترتیب زیر است [۳۸]:

$$\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (\text{الف-۷})$$

انجام مراحل مشابه با روند انجام شده برای ذره کروی در بخش سه و اعمال شرایط مرزی لازم، مؤلفه‌های تنش در ذره استوانه‌ای شکل به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\sigma_{rr} = \frac{E\Omega}{\varepsilon(1-\nu)} (c_{avg}(r_s) - c_{avg}(r)) \quad (\text{الف-۸})$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{E\Omega}{\varepsilon(1-\nu)} (c_{avg}(r_s) + c_{avg}(r) - \nu c(r)) \quad (\text{الف-۹})$$

$$\sigma_{zz} = \frac{E\Omega}{\nu(1-\nu)} (c_{avg}(r_s) - c(r)) \quad (\text{الف-۱۰})$$

که در اینجا $c_{avg}(r) = \left(\frac{2}{r}\right) \int_0^r c(\rho) \rho d\rho$ متوسط غلظت در ناحیه‌ای استوانه‌ای به شعاع r از محور استوانه است.

پیوست ب- مؤلفه‌های تنش در نانوسیم- الکتروود دوفازی بر اساس مدل مرز فازی تیز

با جای‌گذاری معادله (۳۳) در روابط (الف-۸) - (الف-۱۰)، مؤلفه‌های تنش در نانوسیم- الکتروود دوفازی به صورت زیر به دست می‌آیند:

$$\sigma_{\theta\theta}^c = \frac{E\Omega(c_s - c_c)}{\varepsilon(1-\nu)} \left(1 - \frac{r_c^2}{r^2} \right), \quad 0 < r < r_c \quad (\text{ب-۱})$$

$$\sigma_{\theta\theta}^s = \frac{E\Omega(c_c - c_s)}{\varepsilon(1-\nu)} \left(\frac{r_c^2}{r^2} - \frac{r_c^2}{r_s^2} \right), \quad r_c < r < r_s \quad (\text{ب-۲})$$

$$\sigma_{rr}^c = \frac{E\Omega(c_s - c_c)}{\varepsilon(1-\nu)} \left(1 - \frac{r_c^2}{r^2} \right), \quad 0 < r < r_c \quad (\text{ب-۳})$$

$$\sigma_{rr}^s = \frac{E\Omega(c_s - c_c)}{\varepsilon(1-\nu)} \left(\frac{r_c^2}{r^2} - \frac{r_c^2}{r_s^2} \right), \quad r_c < r < r_s \quad (\text{ب-۴})$$

$$\sigma_{zz}^c = \frac{E\Omega(c_s - c_c)}{\nu(1-\nu)} \left(1 - \frac{r_c^2}{r^2} \right), \quad 0 < r < r_c \quad (\text{ب-۵})$$

جریان ورودی/ خروجی اعمالی در سطح الکتروود ارائه و نشان داده شد جدایش فازی باعث تشدید قابل توجه حداکثر تنش کششی در الکتروود طی فرایندهای شارژ/ دشارژ می‌شود.

پیوست الف- معادلات حاکم بر توزیع تنش در ذرات استوانه‌ای شکل

برای به دست آوردن تنش‌ها در ذرات استوانه‌ای شکل مراحل مشابه با آنچه برای ذرات کروی شکل در بخش سه انجام شد پی گرفته می‌شود. از آنجا که انتهای نانوسیم- الکتروودها در طی فرایندهای الکتروشیمیایی معمولاً آزاد است، معادلات حاکم بر توزیع تنش در نانوسیم در حالت کرنش مسطح توسعه یافته و با نیروی محوری صفر در نظر گرفته می‌شود. به این ترتیب، روابط تنش- کرنش در دستگاه مختصات استوانه‌ای بر اساس قانون هوک به صورت زیر نوشته می‌شود [۳۸]:

$$\varepsilon_{rr} = \frac{1}{E} (\sigma_{rr} - \nu(\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz})) + \frac{\Omega c}{\nu} \quad (\text{الف-۱})$$

$$\varepsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{E} (\sigma_{\theta\theta} - \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{zz})) + \frac{\Omega c}{\nu} \quad (\text{الف-۲})$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} (\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta})) + \frac{\Omega c}{\nu} = \varepsilon_{zz}^0 \quad (\text{الف-۳})$$

که در اینجا، σ_{rr} ، $\sigma_{\theta\theta}$ و σ_{zz} مؤلفه‌های تنش شعاعی، مماسی و محوری، و ε_{rr} ، $\varepsilon_{\theta\theta}$ و ε_{zz} نیز مؤلفه‌های کرنش شعاعی، مماسی و محوری هستند. به علاوه، ε_{zz}^0 در رابطه (الف-۳) کرنش محوری در نانوسیم است که در تحلیل کرنش مسطح توسعه یافته به صورت ثابت مجهولی در نظر گرفته می‌شود که مقدار آن در ادامه تحلیل با توجه به انتهای آزاد نانوسیم به کمک اعمال شرط نیروی محوری صفر، یعنی رابطه (الف-۴)، به دست می‌آید:

$$F_z = \int_0^{r_s} 2\pi r \sigma_{zz} dr = 0 \quad (\text{الف-۴})$$

که در این رابطه F_z معرف نیروی محوری در نانوسیم است. با توجه به تقارن محوری مسئله و فرض تغییر شکل‌های کوچک، روابط کرنش- جابه‌جایی به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$\varepsilon_{rr} = \frac{du_r}{dr} \quad (\text{الف-۵})$$

معادله (ب-۳) و (ب-۴) بیانگر آن هستند که تنش شعاعی در سرتاسر الکتروود در طی فرایند شارژ ($c_s > c_c$) کششی و در طی فرایند دشارژ ($c_c > c_s$) فشاری است. روابط (ب-۵) و (ب-۶) نیز نشان می‌دهند که تنش محوری در الکتروود نیز همانند تنش مماسی، همواره در فاز با غلظت بالا فشاری و در فاز با غلظت پایین کششی است.

$$\sigma_{zz}^s = \frac{E\Omega(c_c - c_s)}{r(1-\nu)} \left(\frac{r_c^2}{r_c^2} \right), \quad r_c < r < r_s \quad (\text{ب-۶})$$

که در این روابط بالانویس‌های c و s به ترتیب معرف فازهای هسته و پوسته هستند. سایر پارامترها مانند پارامترهای تعریف شده در بخش چهارم و شکل (۳) هستند. رابطه (ب-۱) و (ب-۲) نشان می‌دهند که تنش مماسی در الکتروود، در فاز با غلظت بالا فشاری و در فاز با غلظت پایین کششی است. همچنین،

واژه‌نامه

- | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 1. lithium-ion batteries | 9. regular solution theory | 17. discretization |
| 2. phase separation | 10. ionic flux | 18. Newton-Raphson method |
| 3. interphase region | 11. ionic mobility coefficient | 19. generalized plane strain |
| 4. diffusion induced stresses | 12. interstitial sites | 20. hoop stresses |
| 5. diffusivity | 13. variational derivative | 21. linear elastic |
| 6. phase-field model | 14. mean-field approximation | 22. isotropic |
| 7. Cahn-Hilliard equation | 15. Butler-Volmer equation | 23. partial molar volume |
| 8. sharp-interphase core-shell model | 16. central finite difference | |

مراجع

1. Tarascon, J. -M., and Armand, M., "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries", *Nature*, Vol. 414, No. 6861, pp. 359-367, 2001.
2. Kasavajjula, U., Wang, C., and Appleby, A. J., "Nano-and Bulk-silicon-based Insertion Anodes for Lithium-ion Secondary Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 163, No. 2, pp. 1003-1039, 2007.
3. Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., and Novak, P., "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Advanced Materials*, Vol. 10, pp. 725-763, 1998.
4. Beaulieu, L., Eberman, K., Turner, R., Krause, L., and Dahn, J., "Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 4, pp. A137-A140, 2001.
5. Go, J. -Y., and Pyun, S. -I., "Investigation of Stresses Generated During Lithium Transport Through the RF Sputter-Deposited $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$ Film by a DQCR Technique", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, No. 8, pp. A1037-A1043, 2003.
6. Wang, D., Wu, X., Wang, Z., and Chen, L., "Cracking Causing Cyclic Instability of LiFePO_4 Cathode Material", *Journal of Power Sources*, Vol. 140, No. 1, pp. 125-128, 2005.
7. Arora, P., White, R. E., and Doyle, M., "Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-ion Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 10, pp. 3647-3667, 1998.
8. Cheng, Y. -T., and Verbrugge, M. W., "Diffusion-induced Stress, Interfacial Charge Transfer, and Criteria for Avoiding Crack Initiation of Electrode Particles", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 4, pp. A508-A516, 2010.
9. Zhao, K., Pharr, M., Vlassak, J. J., and Suo, Z., "Fracture of Electrodes in Lithium-ion Batteries Caused by Fast Charging", *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, No. 7, p. 073517, 2010.
10. Gabrisch, H., Wilcox, J., and Doeff, M., "TEM Study of Fracturing in Spherical and Plate-like LiFePO_4 Particles", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 11, No. 3, pp. A25-A29, 2008.
11. Xia, Y., and Yoshio, M., "An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 3, pp. 825-833, 1996.
12. Sun, C. -F., Karki, K., Jia, Z., Liao, H., Zhang, Y., Li, T., Qi, Y., Cumings, J., Rubloff, G. W., and Wang, Y., "A Beaded-string Silicon Anode", *Acs Nano*, Vol. 7, No. 3, pp. 2717-2724, 2013.
13. Lin, Y., Yang, Y., Ma, H., Cui, Y., and Mao, W. L., "Compressional Behavior of Bulk and Nanorod LiMn_2O_4 under Nonhydrostatic Stress", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 20, pp. 9844-9849, 2011.
14. Laffont, L., Delacourt, C., Gibot, P., Yue Wu, M., Kooyman, P., Masquelier, C. and Marie Tarascon, J.,

- “Study of the LiFePO₄/FePO₄ Two-phase System by High-resolution Electron Energy Loss Spectroscopy”, *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 23, pp. 5520-5529, 2006.
15. Weichert, K., Sigle, W., van Aken, P. A., Jamnik, J., Zhu, C., Amin, R., Acartürk, T., Starke, U., and Maier, J., “Phase Boundary Propagation in Large LiFePO₄ Single Crystals on Delithiation”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, No. 6, pp. 2988-2992, 2012.
 16. Bai, P., Cogswell, D. A., and Bazant, M. Z., “Suppression of Phase Separation in LiFePO₄ Nanoparticles During Battery Discharge”, *Nano Letters*, Vol. 11, No. 11, pp. 4890-4896, 2011.
 17. Tang, M., Huang, H. -Y., Meethong, N., Kao, Y. -H., Carter, W. C., and Chiang, Y. -M., “Model for the Particle Size, Overpotential, and Strain Dependence of Phase Transition Pathways in Storage Electrodes: Application to Nanoscale Olivines”, *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 8, pp. 1557-1571, 2009.
 18. Golmon, S., Maute, K., Lee, S. -H., and Dunn, M. L., “Stress Generation in Silicon Particles During Lithium Insertion”, *Applied Physics Letters*, Vol. 97, No. 3, p. 033111, 2010.
 19. Haftbaradaran, H., Song, J., Curtin, W., and Gao, H., “Continuum and Atomistic Models of Strongly Coupled Diffusion, Stress, and Solute Concentration”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 1, pp. 361-370, 2011.
 20. Hao, F., and Fang, D., “Reducing Diffusion-induced Stresses of Electrode-Collector Bilayer in Lithium-ion Battery by Pre-strain”, *Journal of Power Sources*, Vol. 242, pp. 415-420, 2013.
 21. Cheng, Y. -T., and Verbrugge, M. W., “Evolution of Stress Within a Spherical Insertion Electrode Particle under Potentiostatic and Galvanostatic Operation”, *Journal of Power Sources*, Vol. 190, No. 2, pp. 453-460, 2009.
 22. Cheng, Y. -T., and Verbrugge, M. W., “The Influence of Surface Mechanics on Diffusion Induced Stresses Within Spherical Nanoparticles”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, No. 8, p. 083521, 2008.
 23. Deshpande, R., Cheng, Y. -T., and Verbrugge, M. W., “Modeling Diffusion-induced Stress in Nanowire Electrode Structures”, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 15, pp. 5081-5088, 2010.
 24. Zhang, X., Shyy, W., and Sastry, A. M., “Numerical Simulation of Intercalation-induced Stress in Li-ion Battery Electrode Particles”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 10, pp. A910-A916, 2007.
 25. Deshpande, R., Cheng, Y. -T., Verbrugge, M. W., and Timmons, A., “Diffusion Induced Stresses and Strain Energy in a Phase-transforming Spherical Electrode Particle”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 6, pp. A718-A724, 2011.
 26. Park, J., Lu, W., and Sastry, A. M., “Numerical Simulation of Stress Evolution in Lithium Manganese Dioxide Particles Due to Coupled Phase Transition and Intercalation”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 2, pp. A201-A206, 2011.
 27. Han, B., Van der Ven, A., Morgan, D., and Ceder, G., “Electrochemical Modeling of Intercalation Processes with Phase Field Models”, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 26, pp. 4691-4699, 2004.
 28. Cahn, J. W., and Hilliard, J. E., “Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 28, No. 2, pp. 258-267, 1958.
 29. Huttin, M., and Kamlah, M., “Phase-field Modeling of Stress Generation in Electrode Particles of Lithium Ion Batteries”, *Applied Physics Letters*, Vol. 101, No. 13, p. 133902, 2012.
 30. Song, Y., Li, Z., Soh, A., and Zhang, J., “Diffusion of Lithium Ions and Diffusion-induced Stresses in a Phase Separating Electrode under Galvanostatic and Potentiostatic Operations: Phase Field Simulations”, *Mechanics of Materials*, Vol. 91, pp. 363-371, 2015.
 31. Haftbaradaran, H., Maddahian, A., and Mossaiby, F., “A Fracture Mechanics Study of the Phase Separating Planar Electrodes: Phase Field Modeling and Analytical Results”, *Journal of Power Sources*, Vol. 350, pp. 127-139, 2017.
 32. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1979.
 33. Levi, M., and Aurbach, D., “Frumkin Intercalation Isotherm-a Tool for the Description of Lithium Insertion Into Host Materials: A Review”, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 1, pp. 167-185, 1999.
 34. Burch, D., and Bazant, M. Z., “Size-dependent Spinodal and Miscibility Gaps for Intercalation in Nanoparticles”, *Nano Letters*, Vol. 9, No. 11, pp. 3795-3800, 2009.
 35. Burch, D., “Intercalation Dynamics in Lithium-ion Batteries”, Ph.D. Desertation Massachusetts Inst of Tech Cambridge Dept of Mathematics, 2009.
 36. Doyle, M., Fuller, T. F., and Newman, J., “Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/polymer/insertion Cell”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, No. 6, pp. 1526-1533, 1993.
 37. Bazant, M. Z., “Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer Based on Nonequilibrium Thermodynamics”, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 46, No. 5, pp. 1144-1160, 2013.
 38. Timoshenko, S., and Goodier, J., *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill book Company, 1951.