

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

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

۱- مقدمه

باتری‌های یون لیتیومی^۱، به علت داشتن بالاترین چگالی انرژی در بین انواع باتری‌های قابل شارژ، نقش مهمی در تکنولوژی ذخیره‌سازی انرژی داشته و به طور گسترده در صنایع متنوعی، نظیر صنایع الکترونیک، خودروسازی، هوافضا و نظامی استفاده می‌شوند [۱]. به همین 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 به مرور 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 الکترودها نسبت داده می‌شود که به دلیل تنش‌های مکانیکی ناشی از انتشار یون لیتیوم در طی فرایندهای الکتروشیمیایی به وقوع می‌پیوندند [۴-۶]. آزمایش‌های متعددی وقوع خرابی‌هایی نظیر ترک‌خوردگی، شکست، تغییر شکل‌های پلاستیک و خستگی را در اثر تکرار فرایندهای شارژ و دشارژ در انواع الکترودها نشان داده‌اند [۷-۹].

ورود و خروج یون‌های لیتیوم در طول فرایندهای شارژ و دشارژ با توزیع غیرهمگن آنها در الکترودها همراه است که باعث تولید کرنش‌های حجمی و در نتیجه ایجاد تنش‌های داخلی در الکترودها می‌شود [۴ و ۱۰]. گاهی بزرگی این تنش‌ها به قدری است که می‌تواند باعث شکل‌گیری و رشد خرابی‌های مکانیکی در الکترودها و در نهایت کاهش ظرفیت و عمر باتری شود. یکی از عواملی که باعث تشدید قابل توجه خرابی در الکترودها می‌شود وقوع پدیده ترمودینامیکی جدایش فاز^۲ است. جدایش فاز به حالتی گفته می‌شود که در طول فرایندهای ورود یا خروج یون لیتیوم از الکترودها، به طور خود به خودی، دو یا چند فاز در الکترودها تشکیل می‌شود که غلظت یون لیتیوم در آنها به طور 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. به ناحیه‌ای که در حداصل فازهای با غلظت متفاوت در الکترودها تشکیل می‌شود و

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 الکترودها می‌تواند از طریق تشدید تنش‌های ناشی از نفوذ^۴ باعث وقوع خرابی در الکترودها شود.

تحقیقات بسیاری به مطالعه تنش‌های ناشی از نفوذ و عوامل اثرگذار بر شدت آن در فرایندهای الکتروشیمیایی در الکترودها پرداخته‌اند [۲۰-۱۸]. به عنوان مثال، چنگ و وبروگ [۲۱] عبارت‌هایی تحلیلی برای تنش‌های ناشی از نفوذ و انرژی کرنشی حاصل از آن در الکترودهای 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 به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۲۲]. دشنپنده و همکاران [۲۳] نیز مطالعه مشابهی را برای نانوسیم-الکترودها انجام دادند. ژانگ و همکاران [۲۴] با در نظر گرفتن اثر اندرکنشی تنش هیدروستاتیک بر فرایند انتشار، توزیع غلظت و تنش را در ذرات الکترودهای بیضوی و کروی شکل مورد بررسی قرار دادند و برای جلوگیری از شکست در ذرات الکترودها، 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 فاز در این مواد مورد توجه مطالعات بسیاری بوده است [۱۶، ۲۵ و ۲۶]. به عنوان نمونه، هان و همکاران [۲۷] به منظور بررسی هم‌زمان نفوذ لیتیوم و تغییرات فاز و اثر آن بر ضریب انتشار^۵ در الکترودها از یک مدل میدان فاز^۶ تک‌بعدی که مبتنی بر معادله کان-هیلارد^۷ [۲۸] است، استفاده کردند. هوتین و کاملا [۲۹] نیز با استفاده از یک مدل میدان فاز و با در نظر گرفتن انرژی ناشی از تغییر شکل‌های الاستیک، به بررسی تأثیر اندازه ذرات بر وقوع جدایش فاز در نانوذرات پرداختند. این مطالعه نشان می‌دهد با کاهش قطر ذرات می‌توان از رخداد جدایش فاز در

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

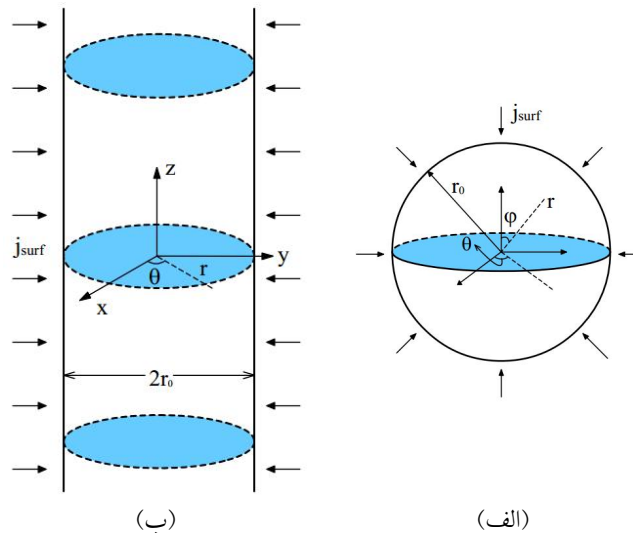
فرایندهای الکتروشیمیایی شارژ و دشارژ در ذرات الکتروود و تنش‌های ایجاد شده در اثر انتشار در آنها است. به‌منظور مدل‌سازی پدیده انتشار توأم با جدایش فازی در الکتروود، از یک مدل میدان فازی استفاده می‌شود. مدل میدان فازی مورد استفاده با در نظر گرفتن انرژی آزاد مربوط به شکل‌گیری مرز بین فازی که در آن غلظت 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}^{10} 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



شکل ۱- ذرات الکتروود با هندسه: (الف) کروی و (ب) استوانه‌ای (با طول بی‌نهایت)، هر دو به شعاع r 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 “” نشان‌دهنده ضرب داخلی است.

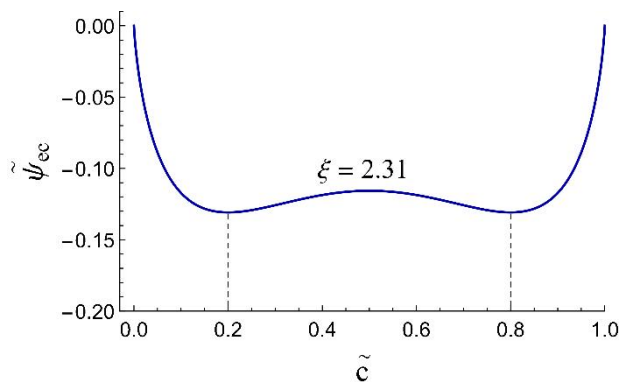
استوانه‌ای و در دستگاه مختصات کروی به دست می‌دهد. نرخ جریان یونی در محلول (j) به طور مستقیم با تغییرات موضعی در پتانسیل شیمیایی حاکم بر پدیده نفوذ μ ، مطابق رابطه (۲) در ارتباط است [۲۷]:

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

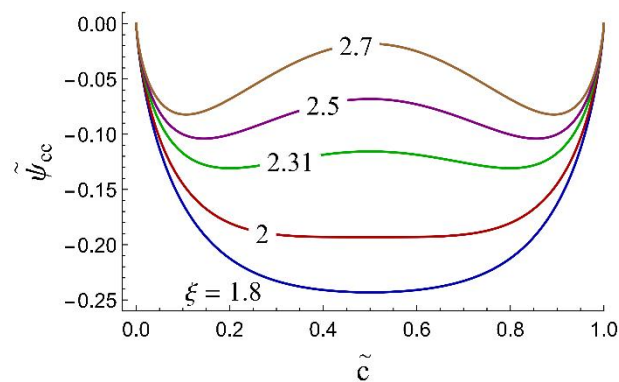
مطابق رابطه (۲)، تغییرات محلی در پتانسیل شیمیایی μ ، منجر به شکل‌گیری جریان یونی از نقطه‌ای با پتانسیل شیمیایی بالاتر به سمت نقطه‌ای با پتانسیل شیمیایی کمتر می‌شود و شدت این جریان با مقدار موضعی غلظت یونی c متناسب است. در این معادله، M ضریب جابه‌جایی یونی^{۱۱} خوانده می‌شود. افزایش غلظت یونی در نقطه‌ای 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



(ب)



(الف)

شکل ۲- الف) تغییرات انرژی آزاد محلول همگن بدون بعد، $\tilde{\Psi}_{ec}$ بر حسب غلظت بی بعد، $\tilde{c}$ برای مقادیر مختلف پارامتر اندرکنش ξ ،
 ب) نمودار $\tilde{\Psi}_{ec}$ بر حسب غلظت بی بعد $\tilde{c}$ 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 به طور خاص تمایل به رخداد یا عدم رخداد جدایش فازی تغییر می‌کند. شکل (۲- الف) چگونگی تغییرات انرژی آزاد محلول همگن بی بعد، $\tilde{\Psi}_{ec} = \Psi_{ec} / RTc_{max}$ را بر حسب غلظت بی بعد $\tilde{c}$ ، برای مقادیر متفاوت پارامتر اندرکنش ξ نشان می‌دهد. همان طور که در شکل (۲- الف) مشخص است، برای مقادیر به اندازه کافی کوچک ξ (به طور مشخص به ازای $\xi < 2$)، تابع انرژی آزاد همگن بر حسب $\tilde{c}$ دارای تنها یک مینیمم است که به ازای $\tilde{c} = 0/5$ حادث می‌شود. این رفتار بیانگر آن است که محلول با $\xi < 2$ تمایل به تشکیل محلول همگن تک فازی دارد. در مقایسه، با افزایش ξ به مقادیر بزرگتر از دو، رفتار تابع انرژی آزاد همگن دستخوش تغییر شده و این تابع بر حسب $\tilde{c}$ دو مینیمم از خود نشان می‌دهد. در نتیجه، محلول تمایل به تشکیل دو فاز با غلظت‌های متفاوت دارد. به عنوان نمونه، همان طور که در شکل (۲- ب) نیز نشان داده شده است، به ازای $\xi = 2/31$ ، دو فاز یکی با غلظت بالا، یعنی $\tilde{c}_\beta = 0/8$ و دیگری با غلظت پایین، یعنی $\tilde{c}_\alpha = 0/2$ 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 همین طور 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 به صورت رابطه (۵) به دست 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) به منظور به دست 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 به صورت 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 به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۷]:

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

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

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، $\tilde{j}$ به صورت زیر به دست می‌آید:

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

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:

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

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.

۳-۲- شرایط مرزی و اولیه

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

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:

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

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

$$j = j_{\text{surf}} = \tilde{j}_0 (1 - \tilde{c})^{\alpha_c} \tilde{c}^{\alpha_a}, \quad \text{at } r = r_0 \quad (12)$$

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

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

در رابطه (۱۲)، $\tilde{j}_0$ 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 (۹-۱۴) را می‌توان، پس از جای‌گذاری رابطه (۸) در

روابط (۷) و (۹)، و سپس بی‌بعدسازی روابط حاصل، به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tau} = & -\tilde{\lambda}^* \tilde{c} (1-\tilde{c}) \frac{\partial^* \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^*} - \gamma m \frac{\tilde{\lambda}^*}{\tilde{r}} \tilde{c} (1-\tilde{c}) \frac{\partial^* \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^*} - \\ & \tilde{\lambda}^* (1-\gamma \tilde{c}) \frac{\partial^* \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^*} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{r}} + \\ & \left\{ \tilde{c} (1-\tilde{c}) \left(-\gamma \xi + \frac{\tilde{\lambda}^* (\gamma m - m^*)}{\tilde{r}^*} \right) + 1 \right\} \frac{\partial^* \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^*} - \\ & \frac{m \tilde{\lambda}^*}{\tilde{r}} (1-\gamma \tilde{c}) \frac{\partial^* \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^*} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{r}} + \\ & \left\{ \tilde{c} (1-\tilde{c}) \left(\frac{-\gamma \xi m}{\tilde{r}} + \frac{\tilde{\lambda}^* (m^* - \gamma m)}{\tilde{r}^*} \right) + \frac{m}{\tilde{r}} \right\} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{r}} + \\ & (1-\gamma \tilde{c}) \left(-\gamma \xi + \frac{m \tilde{\lambda}^*}{\tilde{r}^*} \right) \left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{r}} \right)^2 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\tilde{c} = \tilde{c}_i, \quad \text{at} \quad \tau = 0 \quad (16)$$

$$\tilde{j} = 0, \quad \text{at} \quad \tilde{r} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{r}} = 0, \quad \text{at} \quad \tilde{r} = 0 \quad (18)$$

$$\tilde{j} = \tilde{j}_0 (1-\tilde{c})^{\alpha_c} \tilde{c}^{\alpha_a}, \quad \text{at} \quad \tilde{r} = 1 \quad (19)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{r}} = 0, \quad \text{at} \quad \tilde{r} = 1 \quad (20)$$

که در این روابط:

$$\begin{aligned} \tilde{j} = & \tilde{\lambda}^* \tilde{c} (1-\tilde{c}) \frac{\partial^* \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^*} + \frac{m \tilde{\lambda}^*}{\tilde{r}} \tilde{c} (1-\tilde{c}) \frac{\partial^* \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^*} - \\ & \left\{ \tilde{c} (1-\tilde{c}) \left(-\gamma \xi + \frac{m \tilde{\lambda}^*}{\tilde{r}^*} \right) + 1 \right\} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{r}} \end{aligned} \quad (21)$$

با بی‌بعدسازی نرخ جریان یونی از رابطه (۷) به دست آمده است. در این روابط، $\tilde{\lambda} = \lambda_c / r_0$ و $\lambda_c = \sqrt{(\kappa_c c_{\max}) / (RT)}$ طول مشخصه حاکم بر مسئله است که عرض ناحیه بین دو فاز را تعیین می‌کند. به علاوه در روابط (۱۵) تا (۲۱)، $\tilde{r} = r / r_0$ ، $\tau = D_0 t / r_0^2$ ، $\tilde{j}_0 = j_0 r_0 / D_0 c_{\max}$ و $\tilde{c}_i = c_i / c_{\max}$ و $D_0 = M_0 RT$ نیز ضریب نفوذ در غیاب تنش‌های خارجی است.

۲-۵- گسسته‌سازی و حل عددی معادلات

به منظور حل عددی، ابتدا معادلات حاکم، یعنی معادلات (۱۵) تا (۲۰)، به کمک روش تفاضل محدود مرکزی^{۱۶} در فاصله

$0 \leq \tilde{r} \leq 1$ و در زمان گسسته‌سازی^{۱۷} شده و در هر گام زمانی دستگاه معادلات جبری غیرخطی حاصل توسط روش نیوتن-رفسون^{۱۸} به صورت ضمنی حل می‌شود. روش تفاضل محدود به جهت سادگی آن و نیز پیچیدگی معادلات فوق‌العاده غیرخطی حاکم بر توزیع غلظت انتخاب و مورد استفاده قرار گرفته است. به این منظور، فاصله $0 \leq \tilde{r} \leq 1$ با در نظر گرفتن n نقطه گرهی با فواصل برابر گسسته‌سازی می‌شود به نحوی که $\tilde{r}_1 = 0$ و $\tilde{r}_n = 1$ ، که در اینجا پایین‌نویس‌ها بیانگر شماره گره‌ها هستند. پس از جایگزینی عملگرهای مشتق در معادله (۱۵) با عملگرهای معادل آنها در تفاضل محدود مرکزی و تکرار این معادله در هر یک از نقاط گرهی، n معادله حاصل می‌شود. در تشکیل این معادلات در نقاط مرزی $\tilde{r}_1 = 0$ و $\tilde{r}_n = 1$ نیاز به در نظر گرفتن دو گره مجازی خارج از دامنه مسئله در محدوده $\tilde{r} > 1$ و دو گره مجازی در محدوده $\tilde{r} < 0$ است. به علاوه با گسسته‌سازی معادلات بیانگر شرایط مرزی مسئله، یعنی معادلات (۱۷) و (۱۸) در $\tilde{r}_1 = 0$ و معادلات (۱۹) و (۲۰) در $\tilde{r}_n = 1$ ، چهار معادله دیگر نیز حاصل می‌شود. به این ترتیب، در مجموع تعداد $n+4$ معادله جبری به دست می‌آید که از حل آنها مقادیر گرهی متغیر $\tilde{c}$ در تعداد $n+4$ نقاط گرهی در نظر گرفته شده حاصل می‌شود. لازم به ذکر است که اعمال مستقیم شکل گسسته‌سازی شده معادلات (۱۵) و (۱۷) در نقطه مرزی $\tilde{r}_1 = 0$ ، به دلیل ظاهر شدن جملاتی شامل ضرایب $1/\tilde{r}$ ، $1/\tilde{r}^2$ و یا $1/\tilde{r}^3$ به لحاظ عددی امکان‌پذیر نیست. لذا به منظور اعمال این معادلات در $\tilde{r} = 0$ ، لازم است پیش از گسسته‌سازی، جملات مزبور در این معادلات با استفاده از روش‌های مرسوم حدگیری رفع ابهام شوند. برای نمونه، در اعمال شرط مرزی (۱۷) که نیاز به محاسبه $\tilde{j}$ از معادله (۲۱) در $\tilde{r} = 0$ است، می‌توان از رابطه زیر که درستی آن با استفاده از قانون هوپیتال و شرط مرزی (۱۸) به سادگی نشان داده می‌شود در رفع ابهام کمک گرفت:

$$\lim_{\tilde{r} \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial^* \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^*} - \frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{r}} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^3} \quad (22)$$

به این ترتیب، شرط مرزی (۱۷) با توجه به روابط (۱۸) و (۲۲)

به رابطه (۲۳) تبدیل می‌شود:

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

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

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tau} = -\frac{1}{3}(m+1)(m+3)\tilde{\lambda}^2 \tilde{c}(1-\tilde{c}) \frac{\partial^4 \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^4} + (m+1)(1-2\xi \tilde{c}(1-\tilde{c})) \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{r}^2}, \quad \text{at } \tilde{r} = 0 \quad (24)$$

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 الکتروند 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 الکتروند) و نحوه استخراج آنها، در پیوست (الف) آورده شده است.

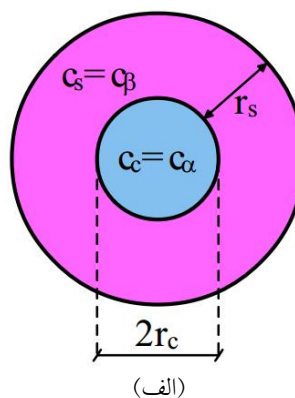
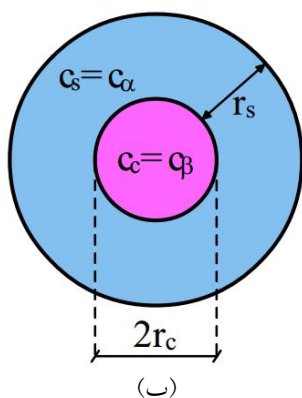
تقارن مرکزی برابری مؤلفه‌های تنش‌های مماسی $\sigma_{\theta\theta}^2$ و $\sigma_{\varphi\varphi}$ و همین‌طور برابری کرنش‌های مماسی $\varepsilon_{\theta\theta}$ و $\varepsilon_{\varphi\varphi}$ ذره کروی شکل را ایجاب می‌کند. لذا با قرار دادن $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi}$ و $\varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\varphi}$ ، 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 الکتروند می‌تواند منجر به تغییر خواص الاستیک ماده شود، در اینجا به منظور سادگی از تغییرات خواص الاستیک ماده در اثر تغییرات غلظت یونی در الکتروند 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 لیتیوم؛ (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)

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

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = \frac{E \Omega}{9(1-\nu)} (\gamma c_{avg}(r_s) + c_{avg}(r) - 3c(r)) \quad (32)$$

که در روابط (۳۱) و (۳۲)، $c_{avg}(r) = \left(\frac{3}{r^3}\right) \int_0^r \rho^3 c(\rho) d\rho$ میانگین غلظت در ناحیه‌ای کروی به شعاع r از مرکز کره است.

۴- مدل دوفازی هسته- پوسته با مرز بین فازهای 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 فازهای تیز است. بر اساس این مدل، تشکیل دو فاز مجزا در ذره الکتروود به صورت نواحی هم مرکز متقارن، مطابق شکل (۳) 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 لیتیوم c_α در ناحیه‌ای در مرکز الکتروود همراه است (شکل ۳- الف) [۲۵]. بر اساس مدل هسته- پوسته، تغییر غلظت از فاز غلیظ به فاز رقیق به صورت ناگهانی (با

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

به منظور تعیین میدان تنش در ذره کروی شکل، علاوه بر معادلات (۲۸-۲۵)، لازم است معادله تعادل استاتیکی در الکتروود نیز به کار گرفته شود. این معادله، در غیاب نیروهای خارجی به صورت زیر نوشته می‌شود [۳۸]:

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

با جای گذاری مؤلفه‌های کرنش از روابط (۲۷) و (۲۸) در روابط (۲۵) و (۲۶)، و قرار دادن روابط حاصل در معادله تعادل (۲۹)، 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 (۳۰)، 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 (۲۷)، (۲۸)، (۲۵) و (۲۶) به دست می‌آیند. نتیجه حاصل برای تنش‌های ناشی از نفوذ در ذره کروی شکل به صورت تابعی از میدان غلظت به شکل زیر است:

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 شارژ 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:

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

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

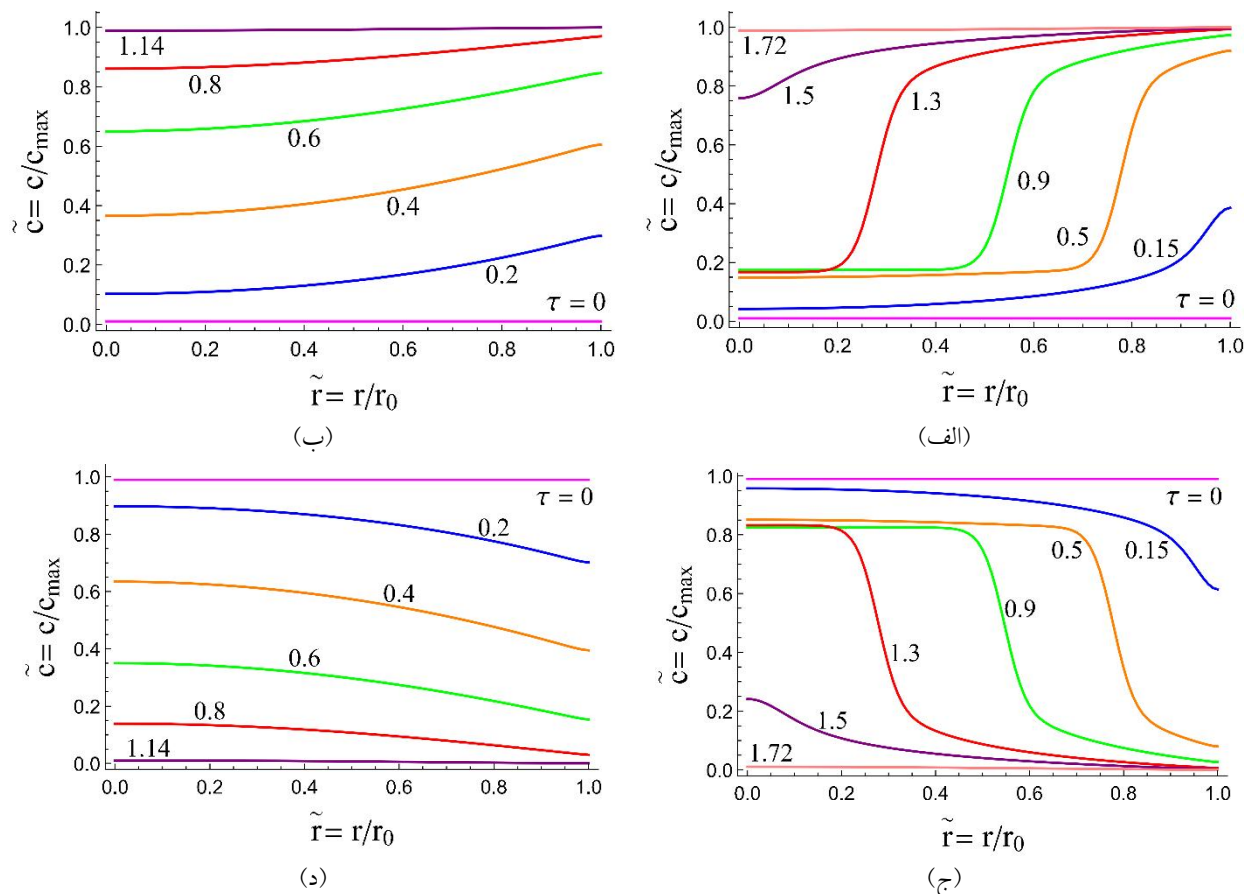
طول فرایند دشارژ ($c_c > c_s$) فشاری برآورد می‌شود. روابط حاکم بر توزیع تنش در ذره استوانه‌ای شکل که بر اساس مدل هسته-پوسته و مشابه روش فوق به دست می‌آیند در پیوست (ب) آورده شده است. در بخش پنج مقایسه‌ای از نتایج به دست آمده از روابط تحلیلی فوق با نتایج عددی به دست آمده بر اساس مدل میدان فازی در بخش‌های 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 $\tilde{c}_i = 0.01$ و $\tilde{c}_i = 0.99$ 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 $\tilde{J}_0 = -1$ نشان می‌دهند، به ترتیب، مربوط به حالاتی هستند که در آنها جدایش فازی فعال (به ازای $\xi = 2/31$) و غیرفعال (به ازای $\xi = 0$) است. شکل‌های (۴-ج) و (۴-د) نیز نیم‌چرخه خروج یون لیتیوم از الکتروود را به ترتیب به ازای $\xi = 2/31$ و $\xi = 0$ با در نظر گرفتن $\tilde{J}_0 = 1$ نشان می‌دهد. در تمامی شکل‌ها نتایج برای $\tilde{\lambda} = 0.03$ ارائه شده است. همان‌طور که از شکل‌های (۴-الف) و (۴-ج)

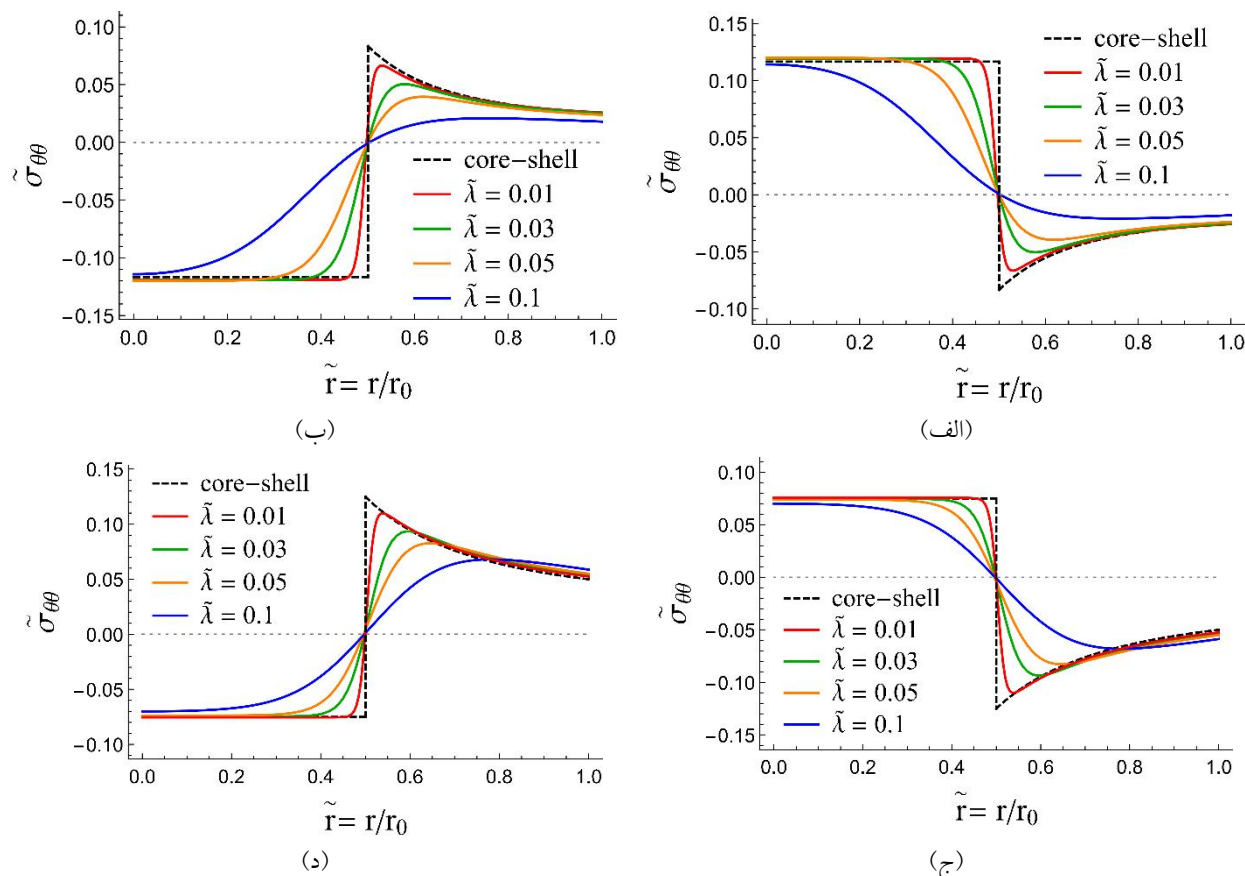


شکل ۴- تغییرات زمانی پروفیل توزیع غلظت در ذره کروی در طول: الف) نیم چرخه شارژ با در نظر گرفتن پدیده جدایش فازی ($\xi = 2/31$), ب) نیم چرخه شارژ بدون رخداد جدایش فازی ($\xi = 0$), ج) نیم چرخه دشارژ با در نظر گرفتن جدایش فازی ($\xi = 2/31$) و د) نیم چرخه دشارژ بدون جدایش فازی ($\xi = 0$) (در شکل های الف)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

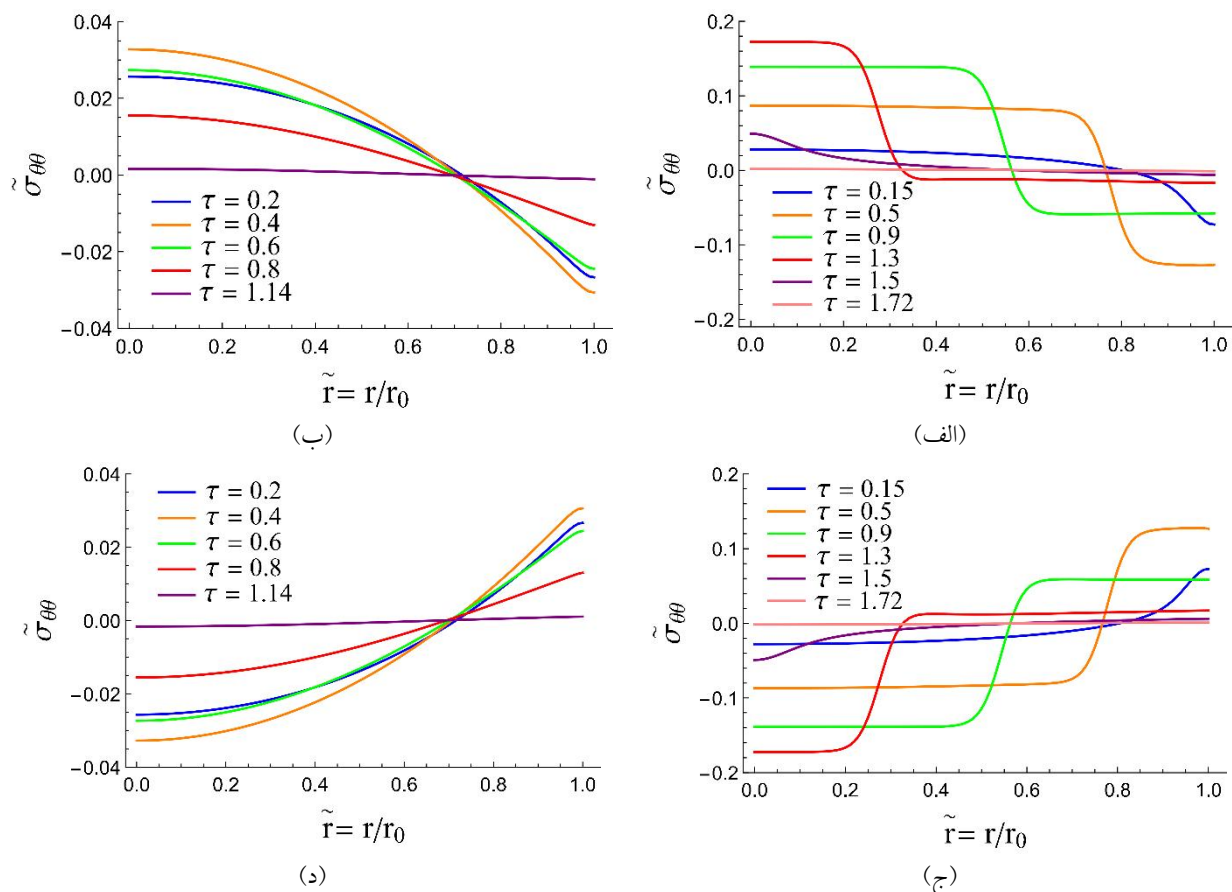


شکل ۵- (رنگی در نسخه الکترونیکی) پروفیل تنش مماسی به دست آمده از مدل سازی عددی با مقادیر مختلف پارامتری بعد $\tilde{\lambda}$ و مقایسه آن با پیش بینی تحلیلی به دست آمده از مدل هسته- پوسته، زمانی که مرز بین دو فاز در $\tilde{r}_c = 0.5$ واقع است: الف) در ذره کرووی در فرایند شارژ، ب) در ذره کرووی در فرایند 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 $\tilde{j} = -0.01$ برای فرایند شارژ و $\tilde{j} = 0.01$ 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 کرووی 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)، $\tilde{J}_0 = -1$ و در (ج) و (د) $\tilde{J}_0 = 1$ 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 درحالی 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.

۳-۵- تغییرات زمانی تنش های ناشی از نفوذ

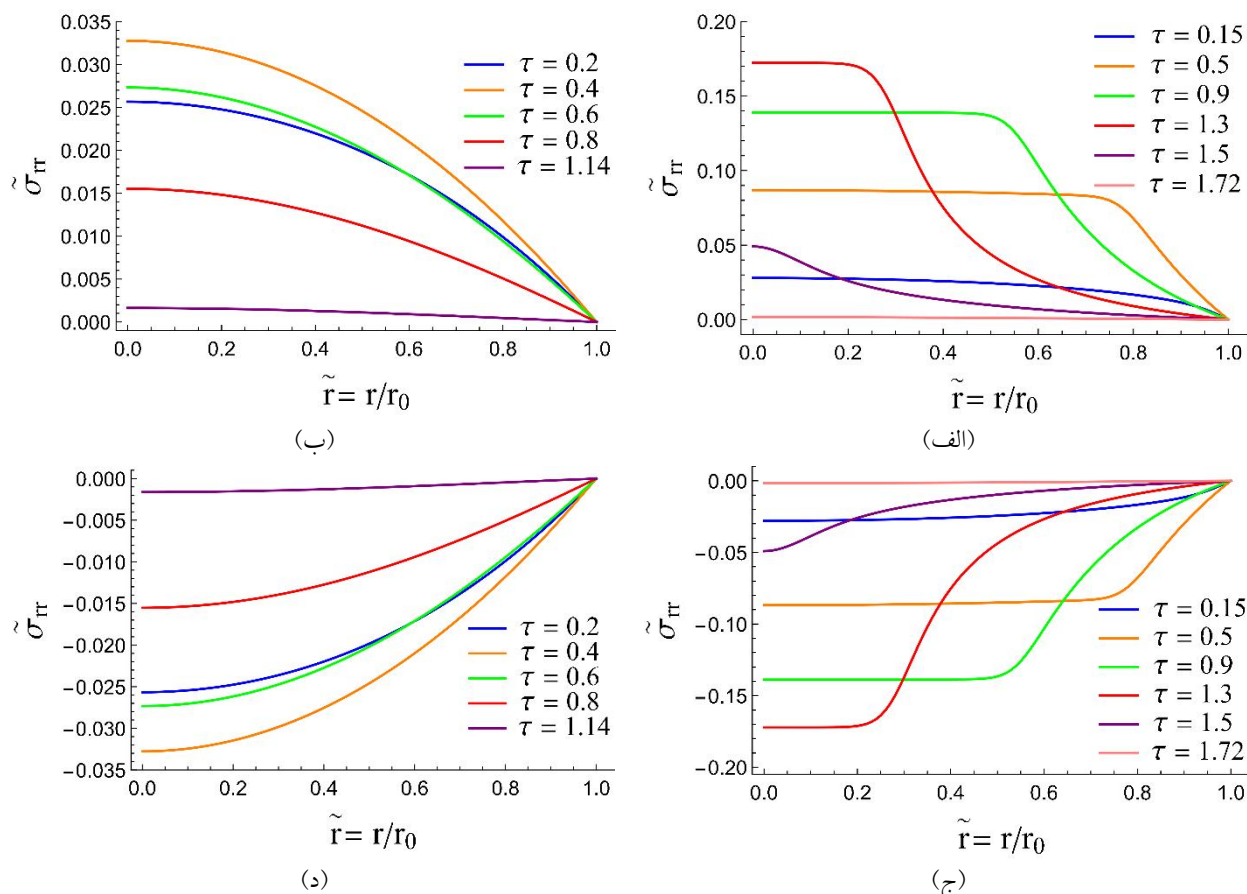
شکل (۶) توزیع تنش مماسی در ذره کروی، متناظر با

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

پروفیل‌های غلظت نشان داده شده در شکل (۴) را، به‌ازای پارامترهای $\tilde{j}_0 = -1$ در طی فرایند شارژ، $\tilde{j}_0 = 1$ برای دشارژ و $\tilde{\lambda} = 0/0.3$ ، نشان می‌دهد. شکل‌های (۶-الف) و (۶-ج) به‌ترتیب 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 به‌ترتیب 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 چهار، 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 به‌تدریج کاهش می‌یابند، تا اینکه با یکنواخت شدن توزیع غلظت در انتهای فرایند، تنش در الکتروود به‌کلی 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

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 به‌دلیل 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، $\tilde{\sigma}_{rr} = \sigma_{rr}(1-\nu)/E\Omega c_{max}$ متناظر با پروفیل‌های غلظت نشان داده شده در شکل (۴) را نشان می‌دهد ($\tilde{\lambda} = 0/0.3$). شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) مربوط به نیم‌چرخه ورود یون لیتیوم (با $\tilde{j}_0 = -1$) و شکل‌های (۷-ج) و (۷-د) مربوط به نیم‌چرخه خروج یون لیتیوم (با $\tilde{j}_0 = 1$) 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 $c_s > c_e$ 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

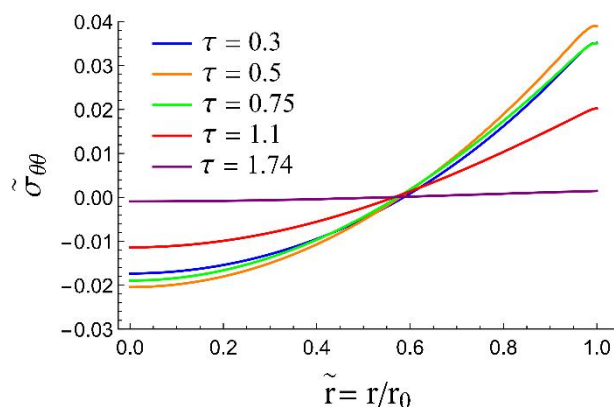


شکل ۷- (رنگی در نسخه الکترونیکی) توزیع تنش شعاعی بدون بعد در ذره کروی و تغییرات آن در طول: (الف) فرایند شارژ با در نظر گرفتن پدیده جدایش فازی ($\xi = 2/31$)، (ب) فرایند شارژ بدون رخداد جدایش فازی ($\xi = 0$)، (ج) فرایند دشارژ با در نظر گرفتن جدایش فازی ($\xi = 2/31$) و (د) فرایند دشارژ بدون جدایش فازی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

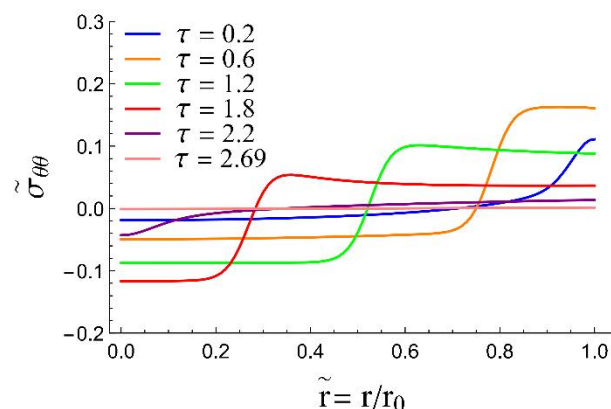
هستند. شکل های (۸-ج) و (۸-د) نیز تنش های شعاعی بدون بعد، $\tilde{\sigma}_{rr}$ را به ترتیب به ازای $\xi = 2/31$ و $\xi = 0$ نشان می دهند. توزیع تنش های مماسی و شعاعی در الکترواستوانه ای را می توان به طور مشابه با تنش های به وجود آمده در ذره کروی توضیح داد. همچنین شکل های (۸-ه) و (۸-و) نیز تغییرات تنش 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 الکترواستوانه ای، 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 الکتروستوانه، 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.

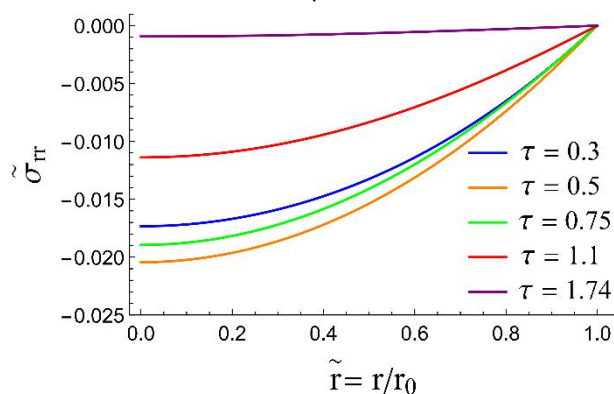
شکل (۸) تغییرات زمانی توزیع مؤلفه های تنش برای یک ذره استوانه ای را در طول فرایند دشارژ و اثر جدایش فازی بر پیشرفت فرایند را نمایش می دهد. در به دست آوردن نتایج ارائه شده در شکل (۸)، $\tilde{\lambda} = 0.3$ و $\tilde{j}_r = 1$ در نظر گرفته شده است. شکل های (۸-الف) و (۸-ب) که تغییرات تنش مماسی بدون بعد، $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}$ 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 $\xi = 0$)



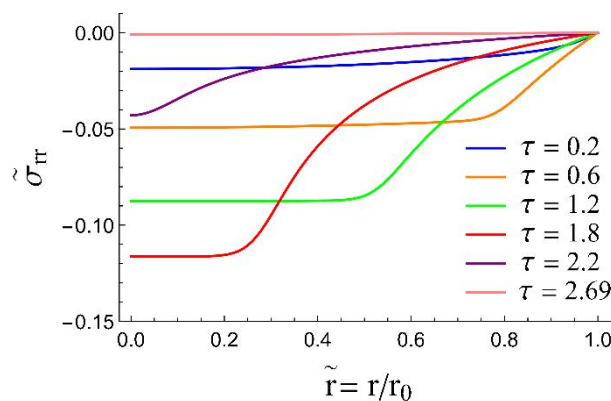
(ب)



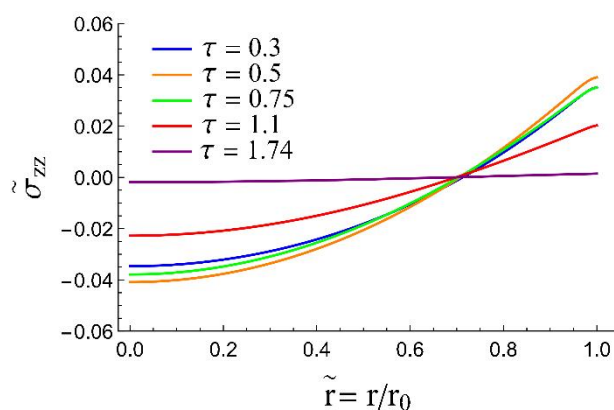
(الف)



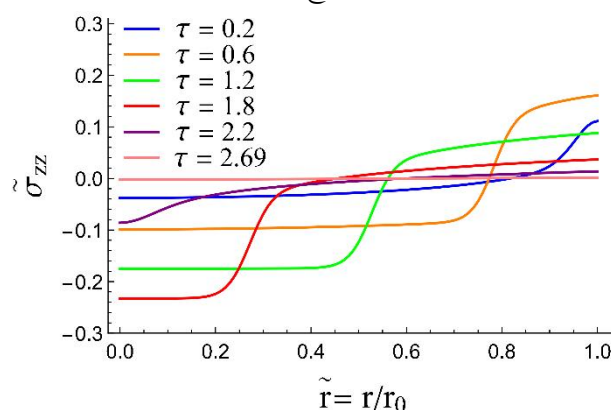
(د)



(ج)



(و)

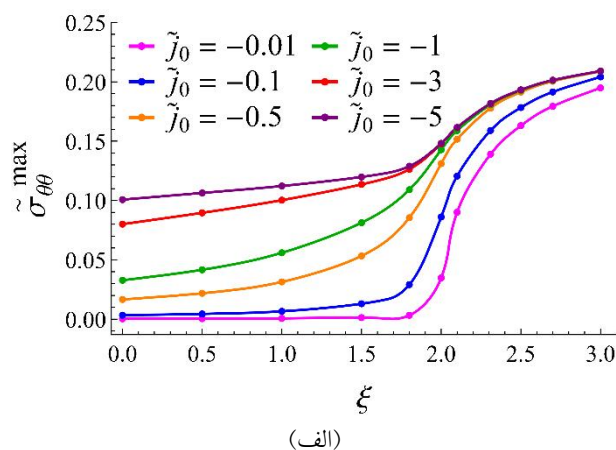
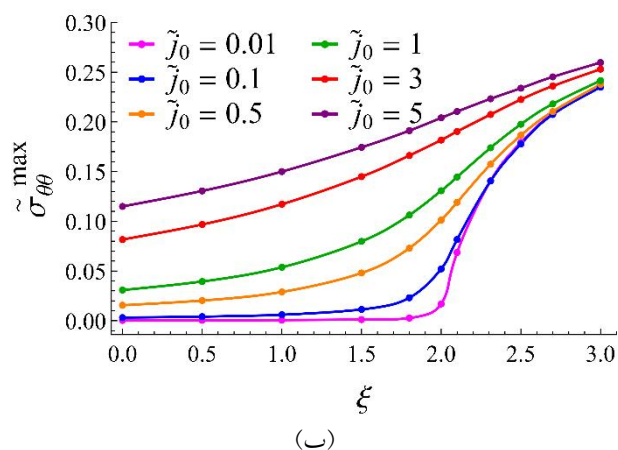


(ه)

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



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، $\tilde{j}$: طی: الف) فرایند شارژ و ب) دشارژ (در به دست آوردن نتایج، $\tilde{\lambda} = 0.3$ در نظر گرفته شده است)

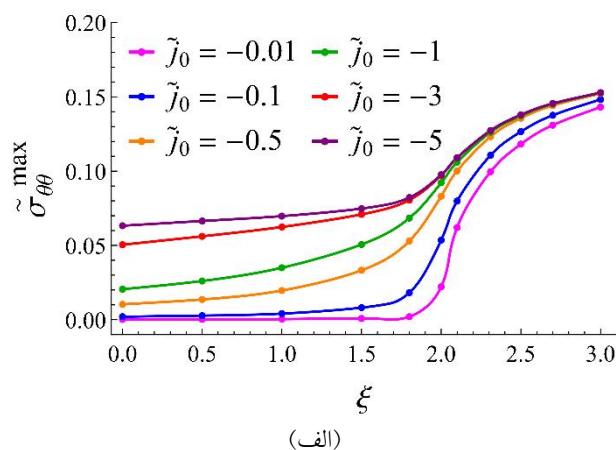
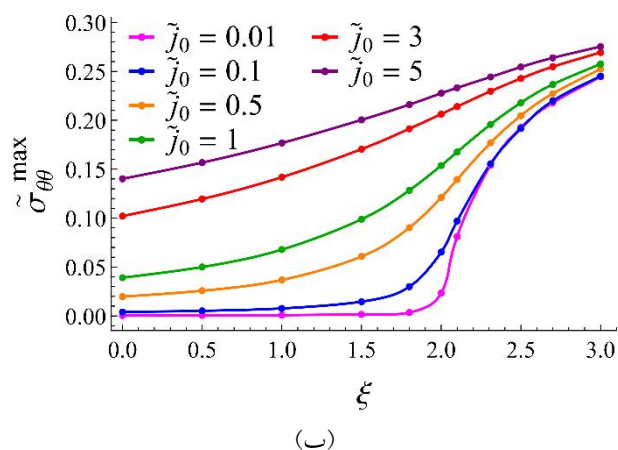
مماسی کششی به وجود آمده در فرایندهای شارژ و دشارژ را در یک ذره کروی شکل برحسب پارامتر انرژی اندرکنش ξ و به ازای مقادیر مختلف نرخ اعمالی جریان ورودی $\tilde{j}$ نشان می دهند. در این شکل $\sigma_{\theta\theta}^{\max}$ حداکثر تنش مماسی کششی بی بعد بوده و در به دست آوردن این نتایج، $\tilde{\lambda} = 0.3$ در نظر گرفته شده است. شکل های (۱۰- الف) و (۱۰- ب) 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 الکترودهستند. به روشنی مشخص است که جدایش فازی (محلول با $2 > \xi$) 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 $2 < \xi$ ، به طور قابل ملاحظه ای تحت تأثیر جریان اعمالی بر سطح ذره، $\tilde{j}$ هستند. در حالی که تنش های کششی حداکثر در سیستم های دوفازی یعنی سیستم هایی با $2 > \xi$ ، حساسیت کمتری نسبت به تغییر $\tilde{j}$ دارند. این نتیجه را می توان این گونه توضیح داد که در الکتروده تک فاز، گرادیان غلظت فقط در اثر تغییر در شار سطحی $\tilde{j}$ 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 (۸- الف)، (۸- ج) و (۸- ه) به ترتیب با شکل های (۸- ب)، (۸- د) و (۸- و) 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 (۹- الف) و (۹- ب) به ترتیب حداکثر تنش



شکل ۹-۱۰ (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، $\tilde{j}_0$ طی: (الف) فرایند شارژ و (ب) دشارژ (نتایج برای $\tilde{\lambda} = 0.3$ ارائه شده‌اند)

هندسه‌های کروی و استوانه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مدل میدان فازی، معادله دیفرانسیل حاکم بر مسئله نفوذ به صورت یک معادله دیفرانسیل پاره‌ای غیرخطی برحسب غلظت یونی در دستگاه‌های مختصات کروی و استوانه‌ای استخراج و به منظور حل عددی آن از روش تفاضل محدود مرکزی استفاده شد. روابط توزیع تنش در الکتروود فرایندهای نفوذ به صورت تابعی از توزیع غلظت برای الکتروودهای کروی و استوانه‌ای و بر اساس تئوری الاستیسیته ارائه شد. به علاوه، بر اساس مدل هسته-پوسته با مرز بین فازی تیز روابطی تحلیلی برای توزیع تنش در الکتروودها ارائه شد. در ادامه، نتایج عددی به دست 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. به علاوه، میدان تنش به دست آمده از مدل عددی میدان فازی با نتایج تحلیلی به دست 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 به صورت تابعی از پارامتر اندرکنش محلول و برای مقادیر متفاوت نرخ

همچنین مقایسه منحنی‌های ارائه شده در شکل‌های (۹-۹) (الف) و (۹-ب) برای ذرات کروی شکل نشان می‌دهد که در محدوده رخداد جدایش فازی، یعنی در محدوده $\xi > 2$ ، تنش کششی حداکثر به وجود آمده در الکتروود در طی فرایند دشارژ بیش از فرایند شارژ به نرخ جریان اعمالی در سطح، $\tilde{j}_0$ 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 $\tilde{j}_0$ قرار دارد. در صورتی که در طول فرایند شارژ، ناحیه دور از سطح الکتروود که توزیع غلظت در آن نسبت به تغییر $\tilde{j}_0$ حساسیت کمتری دارد، تحت کشش قرار می‌گیرد. مقایسه شکل‌های (۱۰-الف) و (۱۰-ب) برای الکتروودهای استوانه‌ای شکل نیز نتیجه مشابهی را به دست 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 به وجود آمده ناشی از آنها در الکتروودهای با

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 می شود.

پیوست الف- معادلات حاکم بر توزیع تنش در ذرات استوانه ای شکل

برای به دست آوردن تنش ها در ذرات استوانه ای شکل مرحله ای مشابه با آنچه برای ذرات کروی شکل در بخش سه انجام شد پی گرفته می شود. 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 می شود. به این ترتیب، روابط تنش- کرنش در دستگاه مختصات استوانه ای بر اساس قانون هوک به صورت زیر نوشته می شود [۳۸]:

$$\varepsilon_{rr} = \frac{1}{E} (\sigma_{rr} - \nu (\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz})) + \frac{\Omega c}{3} \quad (\text{الف- ۱})$$

$$\varepsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{E} (\sigma_{\theta\theta} - \nu (\sigma_{rr} + \sigma_{zz})) + \frac{\Omega c}{3} \quad (\text{الف- ۲})$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} (\sigma_{zz} - \nu (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta})) + \frac{\Omega c}{3} = \varepsilon_{zz}^0 \quad (\text{الف- ۳})$$

که در اینجا، σ_{rr} ، $\sigma_{\theta\theta}$ و σ_{zz} مؤلفه های تنش شعاعی، مماسی و محوری، و ε_{rr} ، $\varepsilon_{\theta\theta}$ و ε_{zz} نیز مؤلفه های 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 می شود 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 می آید:

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

که در این رابطه F_z معرف نیروی محوری در نانوسیم است. با توجه به تقارن محوری مسئله و فرض تغییر شکل های کوچک، روابط کرنش- جابه جایی به صورت زیر بیان می شوند:

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

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

که در اینجا u_r مؤلفه شعاعی بردار جابه جایی، تنها مؤلفه غیر صفر بردار جابه جایی است. به علاوه، معادله تعادل استاتیکی در دستگاه مختصات استوانه ای 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 مرحله ای مشابه با روند انجام شده برای ذره کروی در بخش سه و اعمال شرایط مرزی لازم، مؤلفه های تنش در ذره استوانه ای شکل به صورت زیر به دست می آید:

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

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{E\Omega}{\varepsilon(1-\nu)} (c_{avg}(r_s) + c_{avg}(r) - 2c(r)) \quad (\text{الف- ۹})$$

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

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

پیوست ب- مؤلفه های تنش در نانوسیم- الکتروود فازی بر اساس مدل مرز فازی تیز

با جای گذاری معادله (۳۳) در روابط (الف- ۸) - (الف- ۱۰)، مؤلفه های تنش در نانوسیم- الکتروود فازی به صورت زیر به دست می آیند:

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

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

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

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

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

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.

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

که در این روابط بالانویس‌های c و s به ترتیب معرف فازهای هسته و پوسته هستند. سایر پارامترها مانند پارامترهای تعریف شده در بخش چهار 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 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 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 LiFePO_4 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 LiFePO_4 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. Dissertation 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.