

# 锂离子电池充放电过程电极裂纹扩展分析\*

张本龙<sup>1</sup>, 李嘉颖<sup>1</sup>, 许泽<sup>1</sup>, 刘玉岚<sup>1</sup>, 王彪<sup>2</sup>

1. 中山大学航空航天学院, 广东 深圳 518107
2. 中山大学物理学院, 广东 广州 510275

**摘要:** 采用基于有限变形理论和扩散诱导应力假设的本构方程, 建立了三维直角坐标下张量形式的锂离子扩散—应力耦合模型。利用有限元法, 结合断裂理论中的 K 准则, 判定裂纹的开裂。将该模型应用到柱形电极和球形电极上, 在其中添加三维裂纹, 研究应力强度因子与裂纹尺寸的关系; 并结合材料的断裂韧性, 得到了裂纹开裂的临界尺寸  $a_{\min}$ 。研究发现: 电极中长度超过临界尺寸的裂纹将扩展, 柱形电极中沿轴向发展的裂纹将持续扩展直至贯穿, 沿径向发展的裂纹将逐渐稳定不会贯穿; 球形电极中的裂纹也将逐渐稳定, 贯穿与否取决于电极尺寸。且该三维模型不仅仅限于轴对称情况, 还适用于包含任意缺陷形式的颗粒电极, 具有普遍意义。研究成果可对颗粒电极内部缺陷筛查提出优化建议。

**关键词:** 锂离子电池; 扩散诱导应力; 裂纹扩展; K 准则

**中图分类号:** O34 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2022)03-0093-08

## Analysis of electrode crack propagation in Lithium battery during charge process

ZHANG Benlong<sup>1</sup>, LI Jiaying<sup>1</sup>, XU Ze<sup>1</sup>, LIU Yulan<sup>1</sup>, WANG Biao<sup>2</sup>

1. School of Aeronautics and Astronautics, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China
2. School of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

**Abstract:** A lithium-ion diffusion-stress coupling model in the form of a tensor in three-dimensional rectangular coordinates was established using the constitutive equation constructed by the finite deformation theory and the diffusion-induced stress hypothesis. Combined with the K criterion in fracture theory, the expansion of crack is determined by using the finite element method. The model is applied to the column electrodes and spherical electrodes, where three-dimensional cracks are added to study the relationship between stress strength factors and crack size. Combined with the fracture toughness of the material, the critical size of crack propagation is obtained. Cracks in the electrode that are longer than the critical size will expand, cracks in the column electrode developing in axial direction will continue to expand until they run through, cracks along radial development will gradually stabilize and will not run through, and cracks in the spherical electrode will gradually stabilize, depending on the size of the electrode. The 3D model is not limited to axis symmetry, but is suitable for particle electrodes containing any form of defect, which is of general significance, and the results can make optimization recommendations for the screening of particle electrode internal defects.

**Key words:** Lithium battery; diffusion induced stress; crack propagation; K criterion

\* 收稿日期: 2021-03-24 录用日期: 2021-05-28 网络首发日期: 2021-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (11232015, 11572355)

作者简介: 张本龙 (1995年生), 男; 研究方向: 固体力学; E-mail: zhangbl7@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 刘玉岚 (1962年生), 女; 研究方向: 功能材料力学; E-mail: stsllyl@mail.sysu.edu.cn

近年来,电动汽车行业的蓬勃发展对充电电池的性能提出了更高的要求。在各种可充电电池中,锂离子电池以其开路电压高、循环寿命长、能量密度高、自放电率低、无记忆性等优点引人注目<sup>[1]</sup>。锂离子电池在充放电过程中,锂离子进出电极会导致电极膨胀和收缩,而产生扩散诱导应力(DIS, diffusion-induced stresses),简称扩散应力。高水平的扩散应力会直接或间接地导致容量衰减<sup>[2]</sup>,所以电极材料扩散应力的研究十分必要。

Li<sup>[3]</sup>将扩散应力公式推广到柱形、球形和板模型。Cui等<sup>[4-5]</sup>建立了较为完善的张量形式非弹性有限变形理论,研究了扩散和界面化学反应之间的相互作用,给出了应力扩散耦合的化学势。Zhang等<sup>[6]</sup>和Ma等<sup>[7]</sup>分别对椭球和柱形颗粒电极不同粒径的应力进行了模拟研究。彭颖吒等<sup>[8]</sup>、Xing等<sup>[9]</sup>和Zhong等<sup>[10]</sup>分别采用不同的力学模型研究了杨氏模量、偏摩尔体积、扩散系数为梯度分布的材料充放电过程内部的扩散诱导应力,得到负梯度模型可以降低最大应力。

作为新一代锂电池的负极材料,完全锂化后硅的体积膨胀率高达400%<sup>[11]</sup>,这会导致电极开裂。为了防止DIS对电极的破坏,人们进行了大量的研究。Liu等<sup>[12]</sup>通过透射电子显微镜观察了硅纳米颗粒在第一次锂化过程中的断裂行为,给出颗粒表面发生开裂的临界粒度。Zhu等<sup>[13]</sup>发现,缺陷导致不同区域的应力集中程度不同。在充放电过程中,粒子中心的缺陷极有可能导致断裂。Klinsmann等<sup>[14]</sup>研究了第二个半周期内充放电过程以及二维圆形、三维轴对称球形电极的裂纹扩展和破碎。Gao等<sup>[15]</sup>利用J积分实现将裂纹扩展与扩散应力耦合,讨论了塑性电极材料的裂纹扩展,并应用到薄膜电极。詹思远等<sup>[16]</sup>研究了含有贯穿条形裂纹两端固支的柱形电极在不同充电电流、电极长径比、裂纹长度条件下,电极发生屈曲和裂纹开展的情况。

目前,现有的大部分研究工作集中在薄膜电极以及轴对称的椭球和圆柱模型。轴对称的模型中裂纹的选取十分有限,只能设置垂直于旋转轴的圆盘或者圆环形的裂纹,不具备代表性。对于圆柱电极,导致电极力学失效的主要是环向拉力<sup>[17-18]</sup>,圆盘形裂纹尖端导致开裂的是轴向应力,所以该裂纹不能代表圆柱电极最易破坏的形式。本文构建了三维笛卡尔坐标系下的扩散-应力耦合

电极模型,该模型可以适用于任意形状缺陷的颗粒电极。由于电极中央的拉应力最大,选取电极中央位置添加三维狭窄裂纹,研究了不同尺寸的裂纹,得到了相对应的应力强度因子,从而求得裂纹开裂的临界尺寸。最后,根据结果对颗粒电极内部缺陷筛查提出了优化建议。

## 1 理论模型

为描述电极在充放电时的变形过程,采用张量的形式构建方程,并引入拉格朗日和欧拉两种坐标的描述形式。拉格朗日描述表示某点的初始坐标,欧拉描述表示该点在某时刻的真实坐标。

### 1.1 力学模型

假设电极微粒中某一点初始时刻的坐标为 $X$ (拉格朗日描述),经历时间 $t$ 之后,由于变形与位移坐标变为 $x$ (欧拉描述)。则 $t$ 时刻该点的位移为

$$u = x - X. \quad (1)$$

该点的变形梯度为

$$F = \frac{\partial x}{\partial X} = 1 + \frac{\partial u}{\partial X}. \quad (2)$$

本文考虑电化学反应产物对电极微粒应力的影响,电极的总变形梯度 $F$ 可分解为

$$F = F^e F^i, \quad (3)$$

其中 $F^e$ 为弹性项, $F^i$ 为非弹性项。扩散项是锂离子嵌入电极中产生变形的结果。为了方便计算,假设该项为各向同性变形,表达式为

$$F^i = (\Lambda)^{1/3} I, \quad (4)$$

式中 $I$ 是单位张量; $\Lambda$ 是电极的扩散变形体积比,扩散变形主要由电极内锂离子的浓度 $C$ 决定,即

$$\Lambda = 1 + \Omega C, \quad (5)$$

其中 $\Omega$ 是锂离子的偏摩尔体积。

综上,总的格林-拉格朗日应变张量 $E$ ,弹性格林-拉格朗日应变张量 $E^e$ ,非弹性格林-拉格朗日应变张量 $E^i$ 为

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} (F^T F - I), \\ E^e &= \frac{1}{2} [(F^e)^T F^e - I], \\ E^i &= \frac{1}{2} [(F^i)^T F^i - I]. \end{aligned} \quad (6)$$

引入弹性应变能密度 $W$ .有限变形的张量表达式中, $W$ 可表示为

$$W = \Lambda \frac{E_e}{2(1+\nu)} \left\{ \frac{\nu}{1-2\nu} [\text{tr}(E^e)]^2 + \text{tr}(E^e E^e) \right\}, \quad (7)$$

其中 $E_e$ 为电极的杨氏模量, $\nu$ 为电极的泊松比。

通过对 $W$ 求导得到第一类P-K应力 $\sigma^0$ 为

$$\sigma^0 = \frac{\partial W}{\partial F} = \frac{\partial W}{\partial E^e} \frac{\partial E^e}{\partial F^e} \frac{\partial F^e}{\partial F}. \quad (8)$$

把式(7)代入(8)中, 结合式(3)得

$$\sigma^0 = \Lambda \frac{E_c}{2(1+\nu)} \left[ \frac{2\nu}{1-2\nu} \text{tr}(E^e) + 2E^e \right] \frac{F^e}{F^i}. \quad (9)$$

由于本文研究的对象是电极内的缺陷, 建立三维直角坐标系模型。在拉格朗日描述下的任意一点 $(X, Y, Z)$ , 经过 $t$ 时间, 成为欧拉描述下的点 $(x, y, z)$ . 可给出在三维直角坐标下的总变形张量

$$F_{ij} = \delta_{ij} + u_{i,j}, \quad (10)$$

式中 $F_{ij}$ 是总变形 $F$ 的分项。

结合式(3)、(4)、(12), 可得到柱坐标下弹性部分的变形张量

$$F_{ij}^e = (\delta_{ij} + u_{i,j}) \Lambda^{-\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

将上述张量公式代入到公式(6)中, 可得到三维坐标中的应变张量为

$$E_{ij}^e = \frac{1}{2} F_{ik}^e F_{jk}^e - 1. \quad (12)$$

然后将式(5)、(11)、(12)代入到(9)中, 得到简化后的第一类P-K应力的分量

$$\begin{aligned} \sigma_{ii}^0 &= \Lambda^{\frac{1}{3}} \frac{E_c}{(1+\nu)(1-2\nu)} \\ &\cdot \left[ (1-\nu)E_{ii}^e + \nu(E_{jj}^e + E_{kk}^e) \right] F_{ii}^e, \\ \sigma_{ij}^0 &= \Lambda^{\frac{1}{3}} \frac{E_c}{(1+\nu)} E_{ij}^e F_{ij}^e, \quad i \neq j, \end{aligned} \quad (13)$$

式中 $\Lambda$ 即为扩散场对应力场的影响。

充放电过程中, 锂离子的扩散速度远远小于电极的弹性变形, 因此可假设任意时刻都满足准静态力学平衡, 即第一类P-K应力 $\sigma^0$ 满足

$$\nabla \sigma^0 = 0. \quad (14)$$

以上为三维直角坐标系下的平衡方程组。

## 1.2 扩散模型

拉格朗日描述下的扩散第二定律为

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0, \quad (15)$$

式中 $J$ 是拉格朗日描述下锂离子的扩散通量。

假定电极完全置于电解液中, 对于柱形电极, 由于上下表面远小于侧面, 因此假定锂离子只从侧面嵌入到电极当中。但是由于初始缺陷的影响, 导致局部已然存在 $Z$ 方向的扩散。对于球形电极, 扩散是 $X, Y, Z$ 三个方向进行的。所以三个方向的扩散都包含欧拉描述下的扩散通量

$$j_i = -\frac{cD}{R_g T} \mu_{,i}(x, c), \quad (16)$$

其中 $D$ 是锂离子在电极中的扩散系数;  $T$ 为绝对温

度;  $R_g$ 为通用气体常数;  $\mu(x, c)$ 是驱动锂离子扩散的化学势。 $c$ 是欧拉坐标下的浓度, 它与拉格朗日坐标下的浓度 $C$ 的关系为

$$C = c \cdot \det(F). \quad (17)$$

根据扩散通量的性质可得拉格朗日描述下的名义通量与欧拉描述下的真实通量的关系为

$$J_i = j_i (F_{jj} F_{kk} - F_{jk} F_{kj}). \quad (18)$$

基于前人研究得到由多个项组成的化学势

$$\mu(x, c) = \mu_0 + R_g T \log(\gamma c) - \Omega \sigma_m, \quad (19)$$

其中化学势参考值 $\mu_0$ 为常数;  $\gamma$ 为锂离子活度系数, 本文取 $\gamma=1$ ;  $\sigma_m$ 为静水应力, 且

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \frac{1}{3} \sigma_{ii} \\ &= \frac{1}{3} \left[ \frac{F_{11}}{\det(F)} \sigma_{11}^0 + \frac{F_{22}}{\det(F)} \sigma_{22}^0 + \frac{F_{33}}{\det(F)} \sigma_{33}^0 \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

补充方程(20)中的柯西应力 $\sigma$ 与第一类P-K应力 $\sigma^0$ 之间的关系

$$\sigma = \frac{\sigma^0}{\det(F) f}, \quad (21)$$

式中 $f = \frac{\partial X}{\partial x} = I - \frac{\partial u}{\partial x}$ 是变形梯度的倒数。

将式(19)代入(16)中, 然后结合式(18)得到拉格朗日描述下的扩散通量

$$\begin{aligned} J_i &= -\frac{D \cdot (F_{jj} F_{kk} - F_{jk} F_{kj})}{F_{ii}} \left( c_{,i} \cdot \frac{1}{\det(F)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{C}{\det(F)^2} \cdot \frac{\partial \det(F)}{\partial X_i} \right) \\ &\quad + \frac{CD}{R_g T} \cdot \frac{(F_{jj} F_{kk} - F_{jk} F_{kj})}{\det(F) \cdot F_{ii}} \Omega \frac{\partial \sigma_m}{\partial X_i}. \end{aligned} \quad (22)$$

圆柱形电极的扩散方程由公式(15)、(20)以及(22)构成。

## 1.3 裂纹扩展准则

电极在充放电时, 根据应力状态为对称的拉应力, 可认定为I型裂纹。由于暂时未考虑塑形变形, 因而本文采用K准则来判断裂纹的扩展。取 $\theta=0$ (裂纹延长线上)的正应力 $\sigma_y$ , 计算 $K_I$ 。

$$K_I = \sigma_y \sqrt{2\pi r}, \quad (23)$$

其中 $r$ 为该点到裂纹尖端的距离。求出不同位置的应力, 得到对应的 $K_I$ , 作 $K_I - r/R_0$ 直线。后推得到与纵坐标轴的交点, 即是所要求的 $K_I$ 值。将其与断裂韧性 $K_{IC}$ 作比较, 裂纹开裂扩展的条件是

$$K_I > K_{IC}. \quad (24)$$

## 1.4 边界和初始条件

首先定义初始条件, 电极在初始时刻的位移

和锂离子浓度都为零。表达式为

$$u(X, Y, Z, 0) = 0, \quad C(X, Y, Z, 0) = 0. \quad (25)$$

假设柱形电极侧面和球形电极整个表面没有约束, 为自由边界, 即侧面边界的径向应力任意时刻都为 0, 分别表示为

$$\sigma_n^0 \Big|_{x^2+y^2=R_0^2} = 0, \quad \sigma_n^0 \Big|_{x^2+y^2+z^2=R_0^2} = 0, \quad (26)$$

其中  $R_0$  为圆柱电极的半径。同时, 结构对称、电极中心没有位移, 即

$$u(0, 0, 0, t) = 0. \quad (27)$$

本文采用恒压条件, 即电极外侧的电解液中锂离子浓度保持最大浓度  $C_m$ , 由于柱形电极上下两端的面积相比侧面积可忽略, 所以假定侧面保持最大浓度; 而球形电极的整个表面都为最大浓度, 可分别表示为

$$C \Big|_{x^2+y^2=R_0^2} = C_m, \quad C \Big|_{x^2+y^2+z^2=R_0^2} = C_m. \quad (28)$$

## 2 数值分析与讨论

通过求解应力平衡和扩散方程(14)-(15), 得到电极锂化过程的各项结果。电极外表面锂离子浓度恒定, 而电极内锂离子浓度为 0, 浓度差的存在导致锂离子持续进入电极中。通过求解式(15), 可得模型的浓度场  $C$  和由此引起的体积变形  $\Lambda$ 。根据体积变形求解公式(14), 得到应力场  $\sigma$ , 进而影响电极内的扩散通量  $J$ , 代入式(15)中重新求解。整个过程中, 需要对方程(14)和(15)不断进行求解和迭代, 从而得到电极锂化过程的瞬态解。

由于方程组的数量较多计算量巨大, 且存在原始裂纹缺陷的模型较为复杂, 需要用有限元法进行求解。本文使用 COMSOL Multiphysics 有限元软件进行求解。为了作图方便, 将  $t$  无量纲化为

$$\tau = t \frac{D}{R_0^2}. \quad (29)$$

选取具有代表性的时间点, 比如: 初始和稳定时刻, 以及应力最大时刻。本文电极材料为锰酸锂材料, 其物理参数如表 1 所示。

构建含有裂纹的柱形和球形电极, 图 1 是圆柱电极中裂纹的剖面图, 裂纹的长宽为  $a$  和  $b$ 。本文研究的裂纹为方片形(边长  $a$ )和圆片形(直径  $a$ ), 模型分三类: 含方片形裂纹(方形裂纹)的柱形电极, 含圆片形裂纹(圆形裂纹)的柱形电极和含圆片形裂纹的球形电极。由于裂纹宽度远小于裂纹长度, 对计算结果影响不大, 所以将裂纹宽度设为  $0.002R_0$ 。对于圆柱电极, 取其中的一段长度进行研究, 其上下两端是对称边界条件。

表 1 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极的各项物理参数<sup>[19]</sup>

Table 1 Material properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

参数	值
弹性模量 $E_e$ /GPa	90
泊松比 $\nu$	0.25
最大 Li 离子浓度 $C_m$ / (mol·m <sup>-3</sup> )	2.290×10 <sup>4</sup>
扩散偏摩尔体积 $\Omega_0$ / (m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	3.497×10 <sup>-6</sup>
气体常数 $R_g$ / (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	8.310
扩散系数 $D$ / (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	7.080×10 <sup>-15</sup>
温度 $T$ / K	300
电极半径 $R_0$ / nm	300
断裂韧性 $K_{IC}$ / (MPa·m <sup>1/2</sup> )	0.240

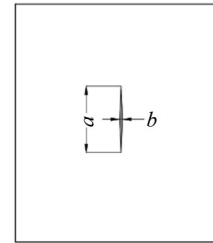


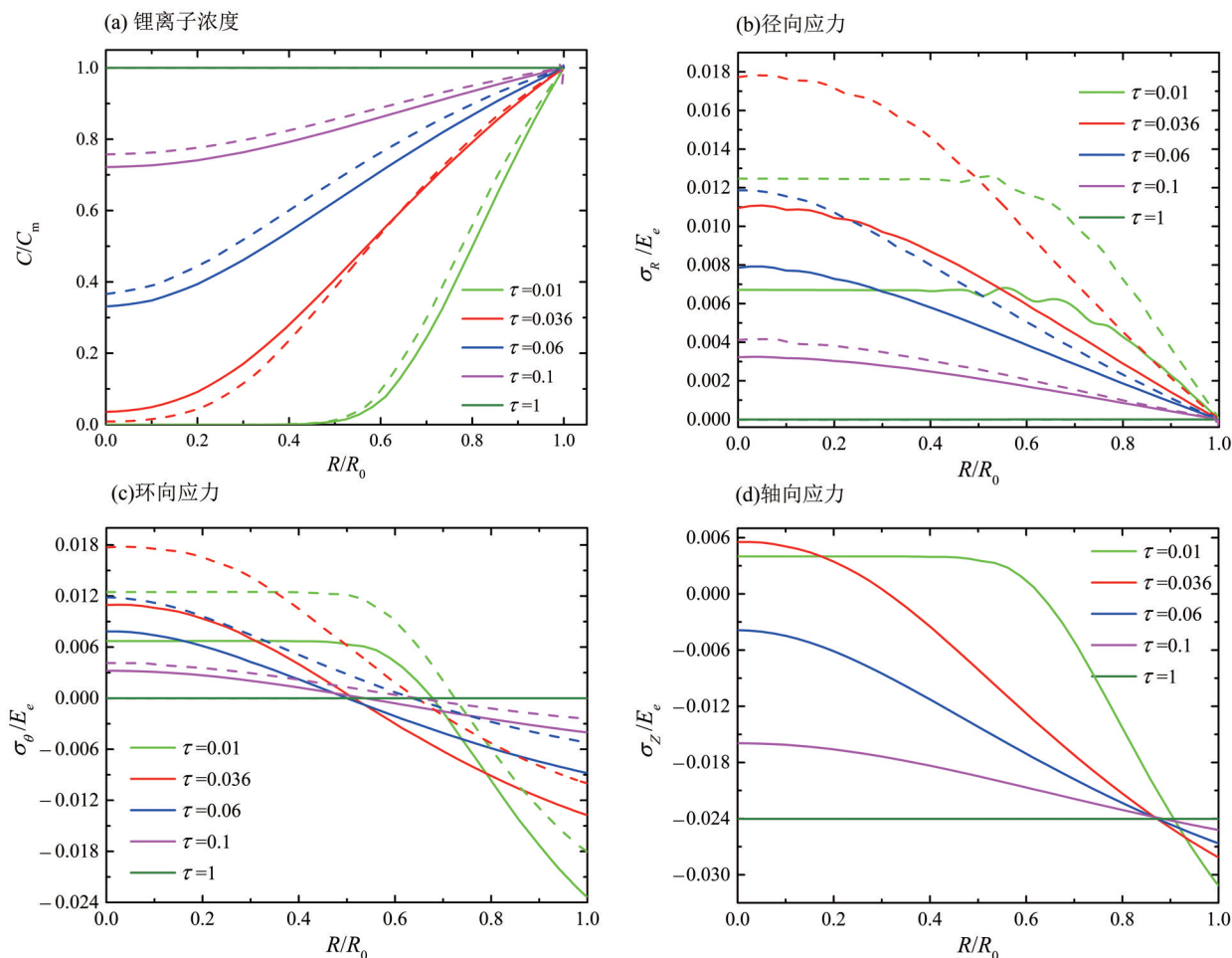
图 1 含裂纹的柱形电极示意图

Fig. 1 Cylindrical electrode with cracks

### 2.1 柱形电极和球形电极的应力分析

分析无裂纹模型的应力状态, 从而获得整个模型的应力分布。在本节中, 为了表述的形象, 将三维直角坐标系  $(X, Y, Z)$  转换成柱坐标系  $(R, \theta, Z)$  和球坐标系  $(R, \theta, \phi)$  进行讨论。选取从圆心到边缘的半径作为输出路径, 提取柱形电极的浓度、径向应力、环向应力、轴向应力。由于球形电极是球对称的,  $\theta$  和  $\phi$  方向的应力状态相同, 所以只提取球形电极的浓度、径向应力和环向应力。为了比较方便, 将参数无量纲化。具体结果见图 2。

首先, 球形电极在锂化过程中浓度要高于柱形电极。这是由于相同体积的电极, 球形电极的表面积更大, 锂离子的扩散速度更快。更快的扩散速度导致球形电极内的扩散应力也更加剧烈。图 2(b)、(c)中, 球形电极的拉应力明显大于柱形电极。球形电极拉应力最大值为  $0.0178E_e$ , 是柱形电极的 1.6 倍。在锂化过程的前半段球形电极的径向应力都大于柱形电极,  $\tau=0.1$  之后两者的径向应力下降到相同大小。这是由于这段时间两者锂离子浓度都接近平稳, 扩散速度很小。图 2(c)中, 锂化前期球形电极环向应力更大, 球形电极内环向应力的平衡点也更靠近边缘, 球形电极边缘的



实线表示柱形电极, 虚线表示球形电极。

图2 无裂纹柱形与球形电极曲线

Fig. 2 Curves of crack-free cylindrical and spherical electrodes

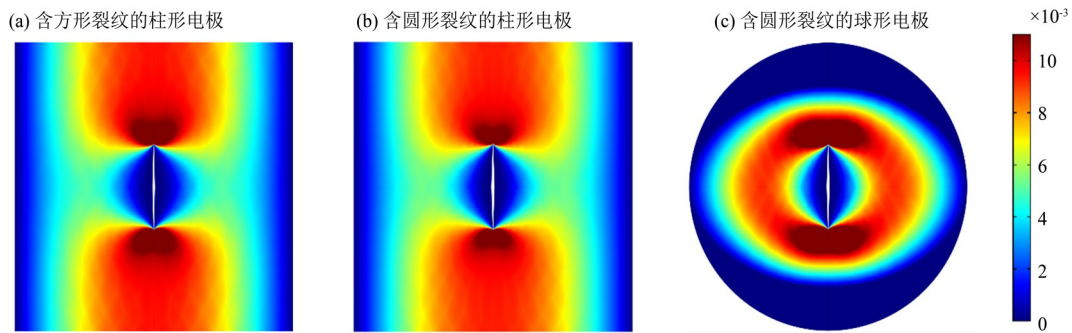
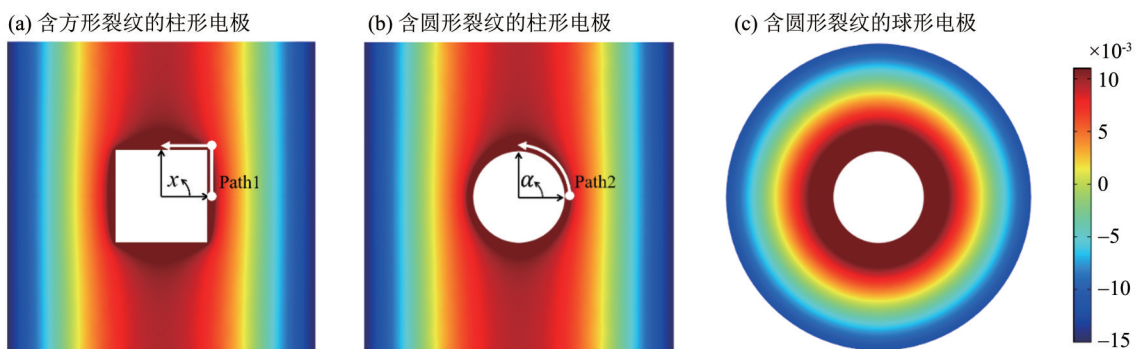
压应力明显小于柱形电极。这导致裂缝在球形电极中更容易开裂, 且不容易稳定。图2(d)中, 柱形电极的轴向拉应力较小, 持续时间比较短, 在锂化的过程中主要是压应力。因而柱形电极的轴向应力不是电极裂纹开裂的主要因素, 因重点分析电极的环向和径向应力。而电极中心处各个方向的应力值都是最大值, 所以把裂纹设置在电极中心处是合理的。将本文的结果与文献<sup>[4, 8-10, 20]</sup>对比, 曲线的趋势和数值都符合得很好。

## 2.2 带有裂纹电极分析

在两种电极中分别构建长度为 $0.6R_0$ 的裂纹。由于裂纹位于电极的中心, 且应力对称分布, 所以可看作I型裂纹。导致裂纹开裂的原因是与裂纹垂直方向的拉应力即 $\sigma_y$ , 下面给出应力最大时刻 $\tau=0.036$ 时的 $\sigma_y$ 应力云图(无量纲化), 如图3和图4所示。图3(a)中在裂纹尖端应力集中, 同时球形电极内的裂纹尖端 $0.002R_0$ 处应力值为

裂纹中间段应力几乎为0, 这是由于裂纹表面为自由边界。如图3(a)和(c)所示, 球形电极中的应力远大于柱形电极, 与上文的曲线图相符。图3(a)和(b)中, 方形裂纹的裂纹尖端应力比圆形裂纹略大, 说明有更大的应力集中, 这是由于相同尺寸的正方形比圆形面积更大。图4(a)中裂纹尖端上应力在水平和竖直边上都是在中间处达到最大, 裂纹尖端的应力大小如图5所示。由于裂纹边缘应力值理论上无穷大, 选择距裂纹尖端 $0.002R_0$ 处, 其路径如图4(a)所示, 坐标为 $x$ , 应力见图5(a)。同时, 可得该路径的应力强度因子。图4(b)中裂纹尖端上应力从最上方到最右方逐渐减小, 应力曲线如图5(b)所示, 路径如图4(b)所示, 坐标 $\alpha$ 表示角度。图4(c)中裂纹尖端上应力是均匀分布的, 这与理论预测的相同, 任意取一个位置的裂纹尖端计算应力强度因子即可。

$0.0287E$ , 应力强度因子为 $0.739 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 高于

图3  $XOZ$ 平面的 $\sigma_y$ 云图Fig. 3  $\sigma_y$  cloud diagram of  $XOZ$  plane图4  $YOZ$ 平面的 $\sigma_y$ 云图Fig. 4  $\sigma_y$  cloud diagram of  $YOZ$  plane

柱形电极中的值。如图5(a)所示,裂纹在边缘中间最容易开裂,而直角处反而不容易开裂,可见中间处应力集中更明显。另图中曲线并非对称,右侧要高于左侧,说明裂纹沿轴向开裂的应力强度因子更大,与图4(a)的结果一致。这是由于圆柱的环向应力在中心的位置更大。下文将关注裂纹水平和竖直边的中间点和直角处。图5(b)中,应力和应力强度因子的值都随着角度变大而递增,与图4(b)一致。裂纹最上方和最右侧代表了柱形电极中圆形裂纹应力强度因子最大值和最小值的位置。所以下面将关注该裂纹最上方和最右侧的点。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的断裂韧性 $K_{\text{IC}}$ 为 $0.240 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,而以上三种模型中裂纹尖端的应力强度因子都超过了 $K_{\text{IC}}$ 。根据K准则,这一尺寸的裂纹都会开裂。

### 2.3 含不同尺寸裂纹的电极分析

选取长度不同的裂纹进行模拟,分别获取所关注点的应力强度因子,得到裂纹开裂的临界尺寸。电极的直径为 $2R_0$ ,所以选取的长度分别为 $0.01R_0$ 、 $0.02R_0$ 、 $0.04R_0$ 、 $0.1R_0$ 、 $0.2R_0$ 、 $0.4R_0$ 、 $0.6R_0$ 、 $0.8R_0$ 、 $R_0$ 、 $1.2R_0$ 、 $1.4R_0$ 、 $1.6R_0$ 、 $1.7R_0$ 、 $1.8R_0$ 和 $1.9R_0$ 。结合裂纹延长线上的应力求得应力强度因子如图6所示,并且将断裂韧性标示在图中。

如图6所示,球形电极内的裂纹最先开裂,临界尺寸为 $0.032R_0$ 。柱形电极内方形裂纹开裂的临界尺寸为 $0.08R_0$ ,而方形裂纹上方中心位置和侧方几乎同时开裂。这是由于在裂纹尺寸很小时,两个位置应力状态几乎相同。裂纹直角处的临界尺寸为 $0.46R_0$ ,这表明裂纹会在边上先开裂,开裂之后不会保持方形,而是向圆形裂纹发展。柱形电极内圆形裂纹的临界尺寸为 $0.12R_0$ ,此时裂纹边缘各个方向的应力强度因子相同,说明裂纹将同时朝各个方向开裂。随着裂纹尺寸增大,裂纹上方边缘的应力强度因子将超过侧边,裂纹将向椭圆的形状发展。在裂纹尺寸超过 $R_0$ 时,裂纹侧边的应力强度因子会下降,直到小于断裂韧性。此时方形裂纹长度为 $1.75R_0$ ,圆形裂纹长度为 $1.82R_0$ 。由于假设锂化过程为准静态,所以认为裂纹侧边的断裂会终止,不会贯穿。裂纹上边的应力强度因子会一直增加,说明裂纹一旦扩展,即会发展为贯穿。球形电极中裂纹在 $1.2R_0$ 长度之后,应力强度因子也会下降,但依旧会大于断裂韧性。说明裂纹最终会贯穿,电极将裂分成两半。

根据本文的理论可推得电极内的应力与电极半径无关。根据断裂准则中的公式(23),可知应

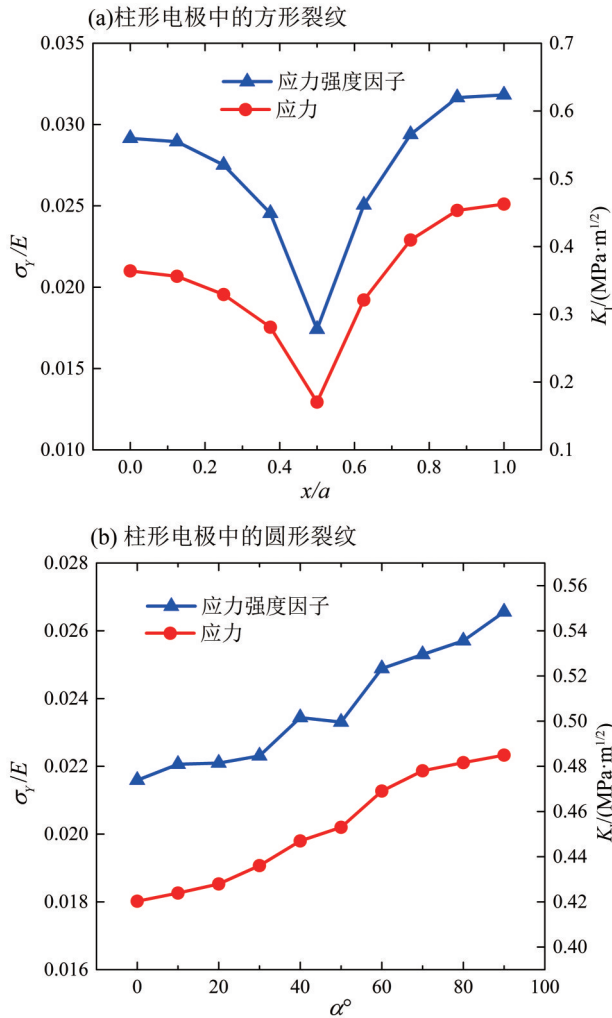


图5 裂纹尖端的应力与应力强度因子曲线  
Fig. 5 Curves of stress and stress intensity factor at the crack tip

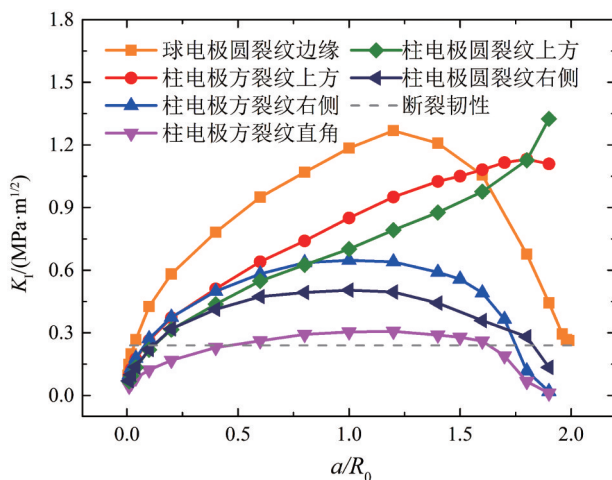


图6 不同尺寸裂纹的应力强度因子  
Fig. 6 Stress intensity factor of different size cracks

力确定时应力强度因子跟距离的开方成正比。因此相同尺寸比例的裂纹, 电极半径越大, 裂纹越

容易开裂。由于图6中方形裂纹侧边的最大应力强度因子为  $0.648 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 将该值与断裂韧性相比, 即可得若电极半径  $< 0.13R_0$ , 无论裂纹尺寸多大都不会开裂。同样, 若电极半径  $< 0.16R_0$ , 圆形裂纹无论尺寸多大都不会开裂。而球形电极半径  $< 0.036R_0$  不会发生开裂。若球形电极半径  $< 0.958R_0$  电极中的裂纹发生开裂但不会贯穿。获得不同电极半径下的临界尺寸与电极半径的比值, 再与电极长度相乘, 可得裂纹的长度。不同电极半径的裂纹开裂临界尺寸如图7所示。图中, 裂纹开裂的临界尺寸随电极半径的增大而减小。

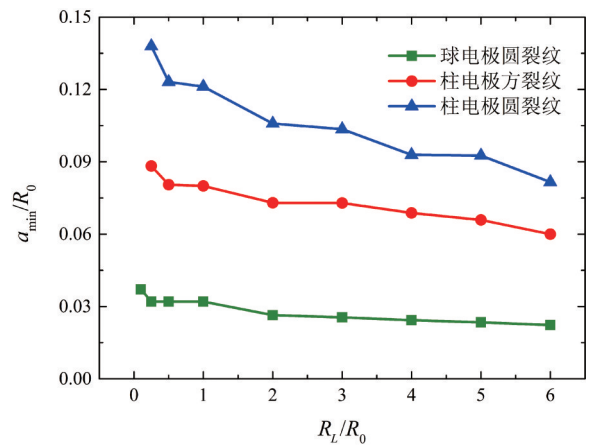


图7 不同半径电极的裂纹临界尺寸  
Fig. 7 Critical crack size of electrodes with different radius

### 3 结论

本文构建了扩散和应力耦合模型, 并应用到圆柱电极和球形电极上。利用有限元软件 COMSOL Multiphysics 求解, 得到了带有初始裂纹的应力场; 结合K准则判定裂纹是否开裂扩展, 得到以下结论:

- 1) 在相同半径下, 球形电极的应力是圆柱电极的1.6倍左右, 球形电极更容易开裂。
- 2) 柱形电极内的方形裂纹会在每条边上的中点首先开裂, 逐渐发展成圆片形裂纹。圆片形裂纹会在边缘同时开裂, 随着裂纹尺寸变大, 径向的开裂减缓, 轴向的开裂更加剧烈, 裂纹变成椭圆形状。
- 3) 给定的电极半径下, 可确定开裂的临界尺寸。圆柱电极中裂纹轴向开裂一旦发生就会贯穿, 而裂纹径向开裂后不会贯穿。对于球形电极, 只有电极半径大于贯穿的临界半径, 裂纹才会贯穿。
- 4) 裂纹发生扩展的临界尺寸随电极颗粒半径增加而减小, 电极越大越容易开裂。电极尺寸小

于临界尺寸时,无论内部裂纹的尺寸多大都不会发生扩展。

因未考虑塑性变形对裂纹尖端的影响,伴随着充放电循环裂纹损伤积累造成的疲劳也就无法

研究。同时,本文仅采用了恒压条件,没有考虑恒流条件的方式。未来将引入塑形变形,并添加损伤积累的本构模型,研究多个循环下电极裂纹的扩展。

#### 参考文献:

- [1] BROUSSELY M. Recent developments on lithium ion batteries at SAFT [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81 : 140-143.
- [2] DAVID C, LEIF E. Thermal and diffusion induced stresses in a structural battery under galvanostatic cycling [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 179 : 69-78.
- [3] LI C M . Physical chemistry of some microstructural phenomena [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1978, 9 (10):1353-1380.
- [4] CUI Z, FENG G, QU J. A finite deformation stress-dependent chemical potential and its applications to lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*, 2012, 60(7):1280-1295.
- [5] CUI Z, GAO F, QU J. Interface-reaction controlled diffusion in binary solids with applications to lithiation of silicon in lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2013, 61(2): 293-310.
- [6] ZHANG X C ,WEI S,SASTRY A M . Numerical simulation of intercalation-induced stress in Li-ion battery electrode particles [J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2007,154 (10): A910-A916.
- [7] MA Z S, GAO X, WANG Y, et al . Effects of size and concentration on diffusion-induced stress in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Applied Physics* , 2016, 120: 025302.
- [8] 彭颖吒,张锴,郑百林,等. 广义平面应变锂离子电池柱形梯度材料颗粒电极中扩散诱导应力分析[J]. *物理学报*,2016,65(10):5-12.
- [9] XING H , LIU Y , WANG B . Mechano-electrochemical and buckling analysis of composition-gradient nanowires electrodes in lithium-ion battery [J]. *Acta Mechanica*, 2019, 230(12):4145-4156.
- [10] ZHONG Y , LIU Y , WANG B . Stress analysis in cylindrical composition-gradient electrodes of lithium-ion battery [J]. *AIP Advances*, 2017, 7(7):359.
- [11] UDAY K J, WANG C S, APPLEBY A J . Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163 (2): 1003-1039.
- [12] LIU X H. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation [J]. *ACS Nano*, 2012, 6 (2) : 1522-1531.
- [13] ZHU M , PARK J , SASTRY A M . Fracture analysis of the cathode in Li-Ion batteries: A simulation study [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(4):A492.
- [14] KLINSMANN M , ROSATO D , KAMLAH M , et al. Modeling crack growth during Li extraction and insertion within the second half cycle [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331(1):32-42.
- [15] GAO Y F , ZHOU M . Coupled mechano-diffusional driving forces for fracture in electrode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 230(15):176-193.
- [16] 詹思远,郑百林,张锴. 柱状电极屈曲或裂纹扩展的临界力学参数研究 [J]. *力学季刊*, 2020, 41 (1) : 136-146.
- [17] WOODFORD W H , CHIANG Y M , CARTER W C . "Electrochemical shock" of intercalation electrodes: A fracture mechanics analysis [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(10):A1052-A1059.
- [18] BHANDAKKAR T K , GAO H . Cohesive modeling of crack nucleation in a cylindrical electrode under axisymmetric diffusion induced stresses [J]. *International Journal of Solids & Structures*, 2011, 48 (16/17) : 2304-2309.
- [19] MUHAMMAD M , HUGUES-YANIS A , RICCARDO M , et al. A comparison of microscale techniques for determining fracture toughness of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  particles [J]. *Materials*, 2017, 10(4):403.
- [20] LI Y , ZHANG K , ZHENG B , et al. Effect of local velocity on diffusion-induced stress in large-deformation electrodes of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 319(1):16.