

بررسی اثر جداسدگی فازی بر توزیع غلظت و تنش ناشی از نفوذ در جامدات

حامد هفت برادران^{۱*}، علی مداحیان^۲، فرشید مسیبی^۳

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه عمران

*h.haftbaradaran@eng.ui.ac.ir

خلاصه

خرابی مکانیکی ناشی از فرآیند شارژ-دشارژ در الکترودها، مورد مطالعه‌ی تحقیقات بسیاری از پژوهشگران در سال‌های اخیر بوده است. اگر چه تحقیقات اخیر نشان می‌دهد نانومواد عملکرد بسیار بهتری در چرخه‌های شارژ-دشارژ از خود نشان می‌دهند، با این وجود آزمایشات فراوانی نشان داده‌اند که نانو ساختارها هم می‌توانند متحمل خرابی و شکست در اثر تنش‌های ناشی از فرآیند نفوذ گردند. از عوامل موثر در افزایش فرآیندهای تنش‌های مذکور می‌توان به جداسدگی فازی و گرادیان غلظت در الکترودها اشاره کرد. بزرگی تنش‌های مکانیکی می‌تواند منجر به شکست و یا از دست رفتن تماس الکتریکی بین اجزای الکترودها شود. در این تحقیق به کمک یک مدل فازی به بررسی توزیع غلظت و تنش ناشی از انتشار یون در الکترودهای صفحه‌ای می‌پردازیم. معادلات حاصله به کمک روش تفاضل محدود گسسته سازی و از حل معادلات جبری به دست آمده توزیع مکانی غلظت و تنش در طول فرآیند شارژ به دست می‌آید. اثر پدیده جدا شدگی فازی بر تنش‌های کششی و فشاری که به ترتیب در مرکز و سطح الکترودها ایجاد شده مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که پدیده فازی شدن منجر به افزایش تنش‌های کششی در الکترودها می‌شود.

کلمات کلیدی: تنش ناشی از نفوذ، مدل فازی، جداسدگی فازی، روش تفاضل محدود.

۱. مقدمه

باتری‌های قابل شارژ نقش مهمی در صنعت ذخیره‌ی انرژی دارند. امروزه مواد نانو مقیاس سیلیسیوم، به عنوان جایگزین الکترودهای گرافیتی در این صنعت، به علت ظرفیت بالا، مورد مطالعه بسیاری از محققان قرار دارد [۱]. با وجود ظرفیت زیاد، الکترودهای ساخته شده از این نانو مواد لازم است در چرخه‌های شارژ-دشارژ متوالی، تنش‌ها و کرنش‌های قابل توجهی (تا حدود ۴۰۰٪) را متحمل شوند [۲]. این کرنش زیاد می‌تواند باعث انواع خرابی‌های مکانیکی، مانند ترک خوردگی، شکست و ورقه‌ای شدن ذرات الکترودها، گردد. خرابیهایی از این دست موجب اختلال در فرآیند شارژ-دشارژ و کاهش ظرفیت باتری می‌گردند [۳]. از دیگر پدیده‌هایی که طی نفوذ یونی در الکترودها اتفاق می‌افتد، جداسدگی فازی است [۴]. جداسدگی فازی موجب می‌گردد ماده به دو (یا چند) فاز مجزا تقسیم شود به نحوی که غلظت در هر فاز (تقریباً) ثابت، اما با فاز (های) دیگر کاملاً متفاوت باشد. اختلاف بین غلظت دو فاز، موجب پدیده آمدن ناحیه‌ای با ضخامت اندک با نام مرز فاز^۴ می‌شود؛ که غلظت با گرادیان زیاد روی آن تغییر می‌کند. اولین بار کان و هیلارد [۵]، با اضافه کردن انرژی ناشی از تغییر غلظت در مرز فاز به معادله‌ی کلاسیک تعادل ترمودینامیکی، با ارائه‌ی یک مدل فازی توانستند نفوذ توأم با جداسدگی فازی را مدل‌سازی

^۱استادیار

^۲دانشجو

^۳استادیار

^۴phase boundary

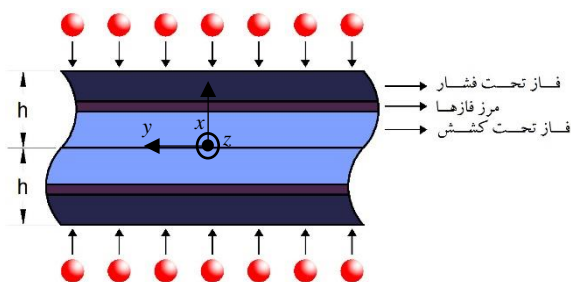
کنند. با پیشرفت فرآیند شارژ، مرز بین فازها جابجا می‌شود. بدون استفاده از یک مدل فازی، برای شبیه‌سازی جابجایی مرز، به یک شرط مرزی اضافه نیاز است که باید همزمان با حل معادله، این شرط نیز ارضا شود تا محل مرز در هر لحظه از زمان مشخص گردد. این موضوع منجر به چالش‌های محاسباتی می‌شود. حسن بزرگ مدل‌های فازی رهایی از این چالش، به کمک اضافه کردن عبارت مربوط به انرژی مرز فازها است [۶].

هان و همکاران [۶] با استفاده از معادله‌ی کان و هیلپارد، به بررسی الکتروود حین دشارژ پرداختند. در بررسی مذکور از روش عددی توانمند طیفی چیبیشف استفاده شده است؛ البته تأثیر تنش‌های مکانیکی در مدل لحاظ نشده است. در بسیاری از تحقیقات اخیر به بررسی اثر متقابل تنش‌های ایجاد شده در حین نفوذ در الکتروودها و آثار مکانیکی ناشی از آن، بر فرآیند نفوذ پرداخته شده است. سونگ و همکاران [۷] با استفاده از یک مدل فازی، تنش‌های به وجود آمده ناشی از نفوذ را در فرآیند شارژ بررسی کردند و نشان دادند که مقادیر تنش‌های ناشی از نفوذ با وقوع جداسازی فازی، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. البته در بررسی مذکور اثر تغییرشکل‌های بزرگ منظور نشده است. اولین بار گرتین [۸] تئوری جامعی ارائه کرد که توسط آن اثر تغییرشکل‌های هندسی غیرخطی را در مدل کان-هیلپارد وارد کرد. بر اساس تئوری گرتین تحقیقات فراوانی به انجام رسیده است که اثر تغییرشکل‌های بزرگ را بر مدل‌های فازی مختلف مورد بررسی قرار داده‌اند. [۹، ۱۰]

در مقاله‌ی حاضر، هدف بررسی پدیده‌ی جداسازی فازی و آثار آن بر نفوذ یون در یک الکتروود صفحه‌ای با استفاده از یک مدل فازی است. بدین منظور در بخش ۲، ابتدا به معرفی مدل فازی استفاده شده در این بررسی پرداخته و معادله‌ی حاکم بر نفوذ به دست می‌آید. سپس، با استفاده از تئوری الاستیسیته، تنش ناشی از میدان غلظت در الکتروود صفحه‌ای به دست آورده می‌شود. در بخش ۳ نتایج حاصل از حل عددی معادله‌ی حاکم بر نفوذ، میدان غلظت و تنش، مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. خلاصه‌ای از یافته‌های این تحقیق در بخش ۴ ارائه می‌شود.

۲. بیان مسأله و حل

در مقاله‌ی حاضر، الکتروودی با هندسه‌ی صفحه‌ای (شکل ۱) با ضخامت $2h$ و ابعاد جانبی بینهایت مورد بررسی قرار می‌گیرد. به منظور فرمول‌بندی مسأله، دستگاه مختصات x, y, z مطابق آنچه در شکل ۱ نشان داده شده معرفی شده است. صفحات $x = +h$ و $x = -h$ منطبق بر سطوح الکتروود می‌باشند که در این مقاله فرض می‌شود آزاد و بدون تنش هستند. مطابق آنچه در تحقیقات پیشین انجام گرفته، به منظور مدل‌سازی فرآیند شارژ، فرض می‌شود الکتروود مورد مطالعه در زمان $t = 0$ در معرض نفوذ یونی قرار می‌گیرد، بدین ترتیب که به محض تماس الکتروود با الکتروولیت، غلظت یون‌ها در سطوح الکتروود بلافاصله به نزدیکی حد اشباع رسیده و در طول فرآیند شارژ، غلظت یون‌ها در سطوح الکتروود بدون تغییر باقی می‌ماند. به عبارت دیگر، فرآیند شارژ به صورت غلظت ثابت روی سطح فرض شده است. در مدل ارائه شده غلظت یونی در سطح الکتروود با C_0 (بر حسب مول بر واحد حجم) نشان داده می‌شود. به علاوه فرض می‌شود غلظت یون‌ها در الکتروود پیش از شروع فرآیند شارژ برابر صفر باشد. در ادامه، هدف به دست آوردن چگونگی توزیع غلظت در درون الکتروود به صورت تابعی از زمان و مکان می‌باشد.



شکل ۱- الکتروود صفحه‌ای به ضخامت $2h$ و ابعاد جانبی بی‌نهایت تحت نفوذ یونی از دو سمت

با توجه به ابعاد نامتناهی ورق الکتروود در راستاهای y و z ، و از آنجا که غلظت در امتداد تمام سطح الکتروود برابر مقدار ثابت c_0 می‌باشد، میدان غلظت در درون الکتروود تنها تابعی از x خواهد بود. از آنجا که مسأله دارای تقارن نسبت به صفحه‌ی $x = 0$ می‌باشد، فقط نیمی از ورق که در فاصله $h \geq x \geq 0$ قرار گرفته در نظر گرفته می‌شود. معادله‌ی پیوستگی جرم در انتقال جرم به صورت زیر است،

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0. \quad (1)$$

در رابطه‌ی (۱)، c غلظت (بر حسب مول بر واحد حجم)، J شار یون و t بیانگر زمان از ابتدای فرایند شارژ است. از سوی دیگر، شار انتقال جرم در جامدات از طریق رابطه‌ی زیر به گرادیان پتانسیل شیمیایی مرتبط است [۹]،

$$J = -Mc \frac{\partial \mu}{\partial x}, \quad (2)$$

که در این رابطه μ پتانسیل شیمیایی و M ضریب جابجایی^۶ می‌باشد که بسته به میزان غلظت می‌تواند متغیر باشد. در اینجا به پیروی از مرجع [۶] ضریب جابجایی به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود،

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

که در این رابطه c_{\max} حداکثر غلظت ممکن یونها در الکتروود (غلظت اشباع الکتروود) و M_0 ضریب جابجایی به ازای $c = 0$ است. در یک مدل فازی پتانسیل شیمیایی μ به کمک رابطه‌ی زیر تعیین می‌شود [۹]،

$$\mu = \frac{\partial \psi}{\partial c} - k_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (4)$$

که در این رابطه، k_c ضریبی وابسته به ماده می‌باشد که تعیین کننده ضخامت ناحیه مرزی تشکیل شده بین دو فاز مجزا است. به علاوه در رابطه‌ی (۴)، ψ چگالی انرژی آزاد همگن است که بر اساس [۹] به صورت زیر است،

$$\psi = RTc_{\max} \left(\alpha \bar{c} - \alpha \bar{c}^2 + \bar{c} \log \bar{c} + (1 - \bar{c}) \log(1 - \bar{c}) \right). \quad (5)$$

در این رابطه، R ثابت گازها، T دمای مطلق و $\bar{c} = c / c_{\max}$ غلظت بدون بعد می‌باشد. به علاوه، در رابطه‌ی (۵)، α ضریب ثابت بدون بعدی است که شدت انرژی اندرکنش بین یون‌های ماده نفوذکننده و اتمهای ماده جامد میزبان (الکتروود) را تعیین می‌کند. با تغییر دادن α ، رفتار نفوذ را می‌توان به طوری تنظیم کرد که منجر به نفوذ ساده بدون تشکیل فازهای مجزا و یا منجر به تشکیل دو فاز با غلظت‌های متفاوت شود. برای نمونه رفتار تابع ψ به صورت تابعی از \bar{c} برای دو مقدار متفاوت $\alpha = 0$ و $\alpha = 2.31$ به ترتیب در شکل‌های ۲ (الف) و ۲ (ب) نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲ (الف) دیده می‌شود، تابع ψ به ازای $\alpha = 0$ دارای یک مینیمم در $\bar{c} = 0.5$ است، حال آنکه در شکل ۲ (ب) به ازای $\alpha = 2.31$ دارای دو مینیمم در $\bar{c} = 0.2$ و $\bar{c} = 0.8$ می‌باشد. در نتیجه به ازای مقدار $\alpha = 0$ انتظار می‌رود تا فرایند شارژ بدون جدا شدگی فازی و به شکل نفوذ معمولی پیش برود در حالیکه به ازای $\alpha = 2.31$ انتظار می‌رود در طول فرایند شارژ پدیده دوفازی شدن به وقوع بپیوندد.

با استفاده از پتانسیل شیمیایی به دست آمده از روابط (۴-۵)، می‌توان شار را به کمک رابطه‌ی (۲) تعیین نمود. با قرار دادن رابطه‌ی حاصل برای شار در معادله‌ی (۱) و پس از بی‌بعد نمودن نتیجه‌ی حاصل، معادله‌ی حاکم بر توزیع غلظت در الکتروود در زمان و مکان به شکل زیر به دست می‌آید،

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = -\bar{\lambda}_c^2 \bar{c} (1 - \bar{c}) \frac{\partial^4 \bar{c}}{\partial \bar{x}^4} - \bar{\lambda}_c^2 (1 - 2\bar{c}) \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{x}} \frac{\partial^3 \bar{c}}{\partial \bar{x}^3} + [1 - 2\alpha \bar{c} (1 - \bar{c})] \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{x}^2} - 2\alpha (1 - 2\bar{c}) \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{x}} \right)^2, \quad (6)$$

که در این رابطه $\bar{\lambda}_c^2 = \frac{k_c c_{\max}}{RT h^2}$ ، $\tau = \frac{M_0 RT t}{h^2}$ زمان بدون بعد و $\bar{x} = \frac{x}{h}$ مکان بی‌بعد می‌باشد. برای حل عددی معادله‌ی دیفرانسیل فوق که یک معادله‌ی مرتبه‌ی چهار غیر خطی بر حسب \bar{c} است لازم به اعمال یک شرط اولیه و چهار شرط مرزی به قرار زیر است. برای شرط اولیه از آنجا که الکتروود در ابتدای فرآیند شارژ خالی از یون در نظر گرفته می‌شود، خواهیم داشت،

$$\tau = 0, \bar{c} = 0. \quad (7)$$

⁶ mobility coefficient

با توجه به تقارن مسأله، شار یونی و گرادیان غلظت در $x = 0$ بایستی صفر باشد،

$$\bar{x} = 0, J = 0, \quad (8\text{الف})$$

$$\bar{x} = 0, \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{x}} = 0. \quad (8\text{ب})$$

بر روی سطح الکتروود، با توجه به ثابت بودن غلظت در طول فرآیند شارژ، شرط زیر در نظر گرفته می‌شود،

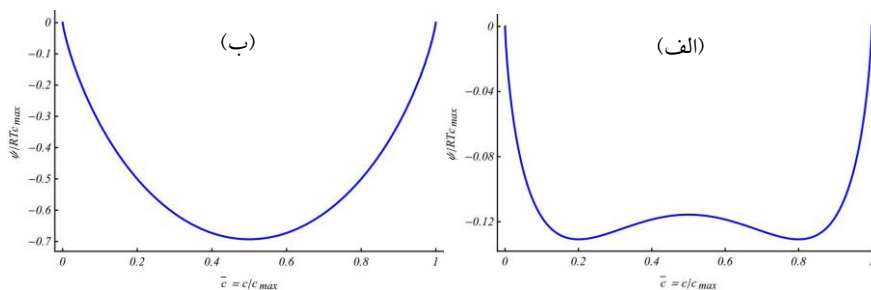
$$\bar{x} = 1, \bar{c} = c_0 / c_{\max}, \quad (8\text{پ})$$

که در این رابطه c_0 غلظت ثابت روی سطوح الکتروود است.

در فرمولاسیون مدل‌های فازی علاوه بر شرایط مرزی فوق، شرط مرزی طبیعی دیگری که مبین چگونگی تغییرات انرژی سطحی با تغییرات غلظت است نیز استفاده می‌شود [۱۱]. در صورتی که این تغییرات ناچیز باشد، این شرط مرزی به صورت زیر در می‌آید،

$$\bar{x} = 1, \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{x}} = 0. \quad (8\text{ت})$$

به این ترتیب میدان غلظت در الکتروود از حل معادلات (۶-۸) به دست می‌آیند.



شکل ۱- چگالی انرژی آزاد محلول همگن. (الف): بدون جدا شدگی فازی ($\alpha = 0$)، (ب): توأم با جدا شدگی فازی ($\alpha = 2.31$)

توزیع غیر یکنواخت یونها در ماده جامد میزبان (الکتروود) می‌تواند منجر به وجود آمدن تنش در آن شود. به منظور محاسبه تنش‌های به وجود آمده در اثر نفوذ در جامدات، از شبیه سازی آن با مسائل تنش‌های حرارتی استفاده می‌شود. همانطور که تغییرات دمایی در جامدات منجر به ایجاد کرنش-های حرارتی و در نتیجه به وجود آمدن تنش می‌شود، نفوذ مواد خارجی نظیر یونهای لیتیوم در یک الکتروود جامد باعث ایجاد کرنش‌های حجمی می‌شود که در اثر جای گرفتن ماده خارجی در جامد میزبان به وجود می‌آید. این کرنش‌های حجمی در جامدات می‌تواند منجر به ایجاد تنش در آنها شود. در این جا با فرض اینکه رفتار الکتروود مورد بحث را می‌توان با استفاده از تئوری الاستیسیته توصیف نمود، در پی به دست آوردن توزیع میدان تنش متناظر با میدان غلظت به دست آمده از معادلات (۶-۸) خواهیم بود.

با استفاده از تقارن موجود در مسأله و از آنجا که مؤلفه‌های برشی و قائم تنش بر سطح آزاد الکتروود صفر می‌باشند، می‌توان نشان داد که وضعیت

تنش در الکتروود صفحه‌ای به صورت تنش دومیوری^۷ است. به عبارت دیگر خواهیم داشت،

$$\sigma_{xx} = 0, \sigma_{zz} = \sigma_{yy} = \sigma_b(x). \quad (9)$$

با توجه به تشابه مسأله‌ی حاضر و مسائل ترموالاستیسیته، کرنش کل در الکتروود میزبان به صورت حاصل جمع کرنش الاستیک و کرنش ایجاد شده در اثر حجم یون‌هایی که در طول فرآیند شارژ به الکتروود وارد شده‌اند به صورت زیر نوشته می‌شود،

$$\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \frac{1-\nu}{E} \sigma_b + \frac{\Omega c}{3}, \quad (10)$$

⁷ biaxial



که در این رابطه، E و ν به ترتیب مدول الاستیسیته و ضریب پواسون الکتروود بوده و Ω نسبت حجمی مولی^۸ یون‌های نفوذ کننده در الکتروود است. شایان ذکر است که در رابطه (۱۰)، جمله Ωc کرنش حجمی ناشی از یونهای وارد شده به الکتروود بوده و ضریب $1/3$ به منظور تبدیل کرنش حجمی به کرنش خطی وارد معادله شده است. بنابراین کرنش $\Omega c/3$ را می‌توان نظیر کرنش حرارتی در مسائل ترموالاستیسیته دانست. از آنجا که به الکتروود در نظر گرفته نیروی خارجی وارد نمی‌شود، برآیند تنش‌های محوری در الکتروود نباید منجر به نیروی محوری غیر صفر گردد، یا به عبارت دیگر باید داشته باشیم،

$$\int_{-h}^{+h} \sigma_b(x) dx = 0. \quad (11)$$

حال با توجه روابط (۱۰-۱۱)، می‌توان تنش σ_b در الکتروود را به صورت زیر به دست آورد [۱۲]،

$$\sigma_b(x) = \frac{\Omega E}{3(1-\nu)} [c_{avg} - c(x)], \quad (12)$$

که در این رابطه، c_{avg} متوسط غلظت یونی در الکتروود در هر لحظه است،

$$c_{avg} = \frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} c(x) dx. \quad (13)$$

به این ترتیب پس از آنکه توزیع غلظت در هر لحظه از فرایند شارژ به صورت تابعی از x از حل معادلات (۶-۸) به دست آید، می‌توان میدان تنش نظیر آنرا از طریق معادلات (۱۲-۱۳) به دست آورد.

در این جا برای حل عددی معادلات حاکم، از روش تفاضل محدود استفاده شده است. تمامی مشتقات مکانی با استفاده از روابط تفاضل محدود گسسته سازی شده است. گسسته سازی زمانی هم با روش اویلر پسرو^۹ و به صورت کاملاً ضمنی^{۱۰} انجام شده است. در این صورت معادله دیفرانسیل غیر خطی حاکم، به یک دستگاه معادله‌ی خطی در هر لحظه از زمان تبدیل خواهد شد. دستگاه معادلات حاصله با روش نیوتون-رفسون حل شده است. این روند برای تمامی گام‌های زمانی تکرار شده است.

۳. بررسی نتایج

از حل معادله (۷) میدان غلظت به صورت تابعی از زمان و مکان به دست می‌آید. در به دست آوردن نتایج این بخش، مقدار $\bar{\lambda}_e = 0.05$ و $c_0 = 0.95c_{max}$ در نظر گرفته شده‌اند. شکل ۳ (الف) میدان غلظت را در زمان‌های مختلف در طول فرایند شارژ بدون در نظر گرفتن پدیده‌ی جدایش فازی ($\alpha = 0$) نشان می‌دهد. در مقایسه با این شکل، شکل ۳ (ب) اثر پدیده‌ی فازی شدن توأم با نفوذ ($\alpha = 2.31$) را در توزیع غلظت در طول این فرایند نشان می‌دهد. در حالت نفوذ کلاسیک در شکل ۳ (الف)، نمودار غلظت رفتاری نرم دارد در حالی که جدایش فازی باعث می‌شود نمودار غلظت دارای گرادیان شدید شود. این گرادیان شدید، در هر لحظه از زمان، در محل مرز بین دو فاز اتفاق می‌افتد و منجر به افزایش مقادیر تنش می‌گردد که در ادامه بحث بدان پرداخته می‌شود.

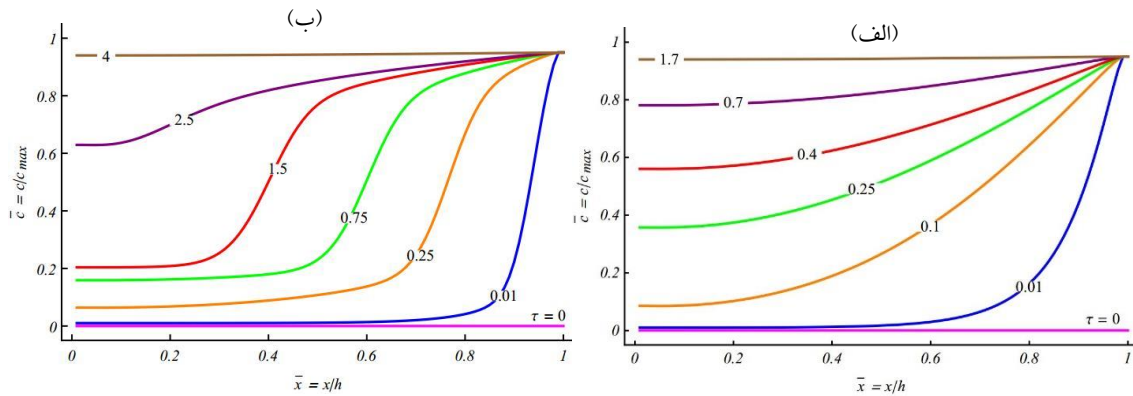
شکل ۴ میدان تنش ناشی در طول فرایند شارژ را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها $\bar{\sigma}_b = (1-\nu)\sigma_b / E$ تنش بدون بعد است که به صورت تابعی از عمق الکتروود نشان داده شده است. پارامترهای مربوط به ماده که در محاسبه‌ی تنش مورد استفاده قرار گرفته‌اند، $\Omega = 3.497 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$ و $c_{max} = 2.29 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$ ، برای نفوذ لیتیوم در Mn_2O_4 با استفاده از مرجع [۹] در نظر گرفته شده‌اند. همانطور که در این شکل دیده می‌شود و می‌توان از معادله (۱۴) پیش‌بینی کرد، در نواحی نزدیک سطح الکتروود، به علت تجمع یون‌ها، الکتروود تحت فشار قرار می‌گیرد. از آنجا که صفحه باید در حالت تعادل استاتیکی باشد، انتظار می‌رود ناحیه‌ی مرکزی الکتروود تحت کشش قرار گیرد. ماکسیمم تنش فشاری در اوایل فرایند شارژ (در نزدیکی $\tau = 0$) بر روی سطح الکتروود رخ می‌دهد زیرا تفاوت غلظت میانگین و غلظت روی سطح، در ابتدای نفوذ ماکسیمم است؛ اما اندازه‌ی تنش کششی در

⁸ partial molar volume

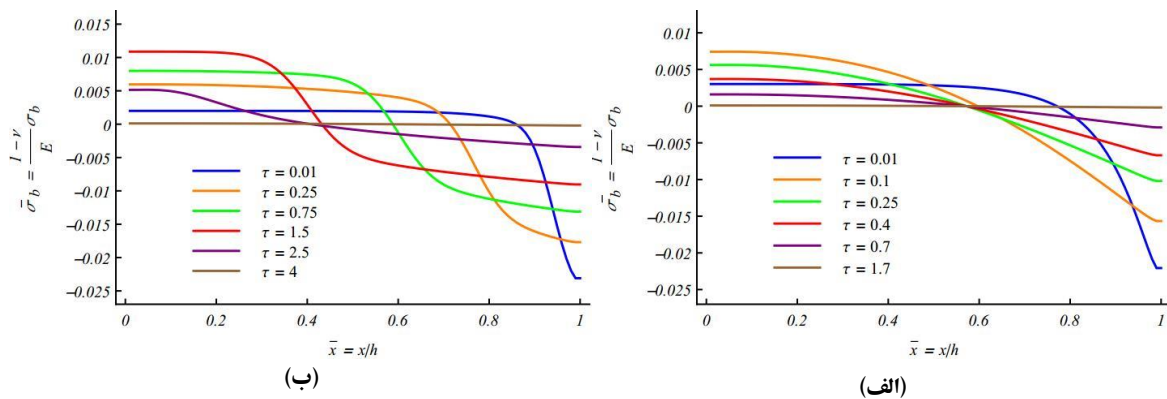
⁹ backward Euler method

¹⁰ fully implicit

ابتدای فرآیند افزایشی و سپس کاهش است. همان طور که در شکل ۴(ب) مشخص شده است، جداشدگی فازی توزیع تنش را، همانند توزیع غلظت، تحت تأثیر قرار می‌دهد. با مقایسه‌ی شکل‌های ۴(الف) و ۴(ب) درمی‌یابیم که جداشدگی موجب شده است مقادیر تنش کششی حدود ۵۰٪ افزایش یابد.



شکل ۳- توزیع غلظت در فرآیند شارژ. (الف): نفوذ ساده بدون پدیده دو فازی شدن (ب): نفوذ توأم با جداشدگی فازی



شکل ۴- توزیع تنش در فرآیند شارژ. (الف): نفوذ ساده بدون پدیده جداشدگی (ب): نفوذ توأم با جداشدگی فازی

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق به مطالعه اثر پدیده‌ی جداشدگی در طول فرآیند شارژ در الکترودهای صفحه‌ای پرداخته شد. برای مدل‌سازی این پدیده از فرمول‌بندی کان-هیلبارد استفاده شد که در آن معادله‌ی حاکم به شکل یک معادله‌ی غیر خطی مرتبه چهار بر حسب غلظت به دست می‌آید. حل معادله‌ی حاصل به کمک روش عددی تفاضل محدود انجام گرفت. با استفاده از تئوری الاستیسیته، میدان تنش در الکترودهای بر حسب میدان غلظت بیان می‌شود. نتایج حاصل برای میدان‌های غلظت و تنش در الکترودها برای دو حالت مختلف، یکی بدون اثر پدیده جداشدگی و دیگری با در نظر گرفتن این اثر ارائه شدند. این نتایج نشان می‌دهند که پدیده جداشدگی فازی باعث به وجود آمدن گرادینان شدید در توزیع غلظت و در پی آن به وجود آمدن تنش‌های کششی بزرگتر در الکترودها می‌شود. این در حالیست که در غیاب این پدیده هر دو میدان غلظت و تنش تغییرات هموارتری را در عمق الکترودها نشان می‌دهند. نتایج به دست آمده همین‌طور نشان می‌دهد که در طول فرآیند شارژ ناحیه‌ای در نزدیکی سطح الکترودها تحت تنش‌های فشاری قرار می‌گیرد و بالعکس مرکز الکترودها تحت کشش واقع می‌شود. افزایش تنش‌های کششی در ناحیه مرکزی الکترودها در اثر پدیده‌ی فازی شدن می‌تواند منجر به افزایش احتمال ترک خوردگی و یا به وجود آوردن سایر خرابی‌های مکانیکی در الکترودها شود.



۵. مراجع

1. Winter, M. Jurger, O. Besenharfd, M. Spah, E and Novak, P. (1998), "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries," *Advanced Materials*, 10(10), pp 725-763.
2. Kasavajjula, U. Wang, C. and Appleby, A.J. (2007), "Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells," *Journal of Power Sources*, 163(2), pp 1003-1039.
3. Arora, P. White, R.E. and Doyle, M. (1998), "Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, 145(10), pp 3647-3667.
4. Chon, M.J. Sethuraman, V.A. MacCormick, A. Srinivasan, V. and Guduru, P. R. (2011), "Real-time measurement of stress and damage evolution during initial lithiation of crystalline silica," *Physical Review Letters*, 107, pp 045503.
5. Cahn, J.W. and Hilliard, J.E. (1958), "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy," *The Journal of Chemical Physics*, 28(2), pp 258-267.
6. Han, B. A. Van der Ven, D. Morgan, and Ceder, G. (2004), "Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models," *Electrochimica Acta*, 49(26), pp 4691-4699.
7. Song, Y. Li, Z. Soh, A. and Zhang, J. (2015), "Diffusion of lithium ions and diffusion-induced stresses in a phase separating electrode under galvanostatic and potentiostatic operations: Phase field simulations," *Mechanics of Materials*, 91(2), pp 363-371.
8. Gurtin, M. E. (1996), "Generalized Ginzburg-Landau and Cahn-Hilliard equations based on a microforce balance," *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 92(3-4), pp 178-192.
9. Walk, A. C. Huttin, M. and Kamlah, M. (2014), "Comparison of a phase-field model for intercalation induced stresses in electrode particles of lithium ion batteries for small and finite deformation theory," *European Journal of Mechanics-A/Solids*, 48, pp 74-82.
10. Anand, L. (2012), "A Cahn-Hilliard-type theory for species diffusion coupled with large elastic-plastic deformations," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60(12), pp 1983-2002.
11. Bucrch, D. and Bazant, M. Z. (2009), "Size-dependent spinodal and miscibility gaps for intercalation in nano particles," *Nano Letters*, 9(11), pp 3795-3800.
12. Haftbaradaran, H. Gao, H. and Curtin, W. (2010), "A surface locking instability for atomic intercalation into a solid electrode," *Applied Physics Letters*, 96(9), pp 091909.