

电极颗粒力-化学耦合接触分析

龙永一, 赵 莹

(同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092)

摘 要: 锂电池电极颗粒在充放电过程中伴随着变形, 当变形过大时, 颗粒与颗粒之间会产生接触, 甚至相互挤压, 导致颗粒破碎, 影响电池的电化学性能。传统固体接触问题的数值求解方法基于拉格朗日描述, 需要复杂的接触检测算法来实现接触约束, 对于具有复杂形貌的颗粒在发生大变形时的接触行为不能准确捕捉, 导致对于颗粒间相互作用预估不准, 甚至发生错误判断。为解决这些问题, 基于相场法, 在欧拉描述下, 建立了考虑力-化学耦合的锂电池颗粒模型, 实现了锂电池充放电过程中接触检测的简化和固体间的接触分析, 并以线弹性的赫兹接触问题为例, 展示该方法在接触计算中的精度。通过仿真模拟了电极颗粒锂化膨胀发生接触的过程, 并探究了不同条件下不同形貌的电极颗粒在发生接触时的应力集中情况, 获得了电极颗粒在相互挤压时容易发生力学损伤的部位。

关键词: 锂电池; 电极颗粒; 固体接触; 欧拉描述; 相场法

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1856-09

网络出版时间: 2025-05-26



锂离子电池是当前应用最广泛的能源存储设备之一^[1]。尤其在近几年随着国内电动汽车的迅猛发展, 动力锂离子电池作为电动汽车的重要组成部分, 其市场需求也大幅增长。锂电池能够得到广泛应用, 得益于其循环寿命长^[2]、能量密度高^[3]、自放电率低^[4]以及目前技术较为成熟等优点。但是受限于充放电过程中化学、力学损伤, 锂电池在追求性能提升时遇到瓶颈, 无法获得更高的能量密度和更长的循环寿命。

在锂电池的充放电过程中, 锂离子在正负极之间发生往复运动, 在活性颗粒嵌入和脱出, 存储和释放能量。锂离子的嵌入和脱出伴随着电极活性材料的局部变形和体积变化, 这种变形和体积变化将导致电极材料产生力学损伤, 例如活性颗粒的断裂^[5]等。研究电极颗粒在锂化过程中的力学行为将有助于提高电池的容量和循环充放电寿命。硅作为负极拥有超高的容量, 被认为有望接替石墨成为新的电极材料, 然而其相比石墨在发生锂离子嵌入时具有过高的体积变化率, 这阻碍了硅电极的进一步发展^[6]。目前, 已经有学者进行了硅纳米柱锂化

膨胀并发生接触的实验^[7]。

在充放电的过程中, 电极中的应力主要由两种原因产生: 一是电极内锂离子浓度梯度导致的电极不均匀变形^[8], 二是电极颗粒发生膨胀后的接触^[9]。根据计算, 锂离子在颗粒中的扩散程度与颗粒大小相关^[10], 较小的颗粒中锂离子扩散更快、浓度更均匀, 颗粒内部应力较小, 不会引发断裂。为了提高电池容量, 电池中颗粒载量较大, 颗粒之间的距离很近, 在充放电过程中极易相互接触, 造成挤压断裂。此时, 颗粒之间接触挤压对于颗粒变形断裂影响更大。但是由于颗粒形貌不均匀, 对颗粒间在充放电过程中的接触研究仍处于空白。另外, 颗粒间的接触受颗粒内部锂离子浓度梯度影响较小, 接触点的位置主要取决于颗粒表面的不规则形貌, 尤其对于小颗粒, 浓度梯度的影响相当小。

固体接触的理论求解目前已经有了 Hertz 理论^[11]作为支撑, 其主要是通过计算接触面积和压入深度进行分析, 为简单外形的弹性体接触提供了理论解。针对复杂外形固体的仿真模拟主要采用拉格

收稿日期: 2025-01-02。 修订日期: 2025-02-01。

基金项目: 国家自然科学基金(12472175)。

第一作者: 龙永一(2002—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 赵 莹(1988—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2025-01-02. Revised date: 2025-02-01.

First author: LONG Yongyi (2002—), male, Master candidate.

E-mail: longyy@tongji.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Ying (1988—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: 19531@tongji.edu.cn

朗日描述,即在固体上划分网格,但是该方法在处理接触问题时需要建立多个系统,并且需要考虑系统间的接触关系,处理比较复杂^[12]。因此在欧拉描述下,建立了描述固体接触的相场模型,在空间上划分网格,所有物体处于统一网格中,便于考虑物体间的位置关系。在相场法中,接触力作为体力直接构造在控制方程中,并用罚函数法保证固体间在最终构型中不会相互穿透^[13]。

欧拉描述下的应力计算主要可以分为 3 种思路:一是初始化应力场后,直接利用速度场的梯度计算应力场的演化方程^[14],这避免了计算和存储形变梯度张量的信息;二是对形变梯度张量进行演化,进而计算应力^[15-17],这样的思路已经被应用在一些弹塑性问题包括蠕变的仿真计算上^[18];三是根据基本的质点位移信息计算和演化应力场。本研究中应力的计算采用了第 3 种思路,这种方法能够更自然地反映质点的运动情况,并为弹性体和超弹性体计算的建模提供基础。

为了在欧拉描述中区分不同的物体,通常需要引入一个额外的函数,用于跟踪物体的界面形状和位置,主流的方法包括水平集方法^[19]、流体体积法^[20]以及相场法^[21-22]。相场法往往被用于描述材料的相变过程,由于将尖锐界面描述为弥散界面,可以很方便地跟踪演化的界面,其已被证明适用于大量的场景,包括固态相变、液态凝固、裂纹扩展以及电化问题等^[23]。

因此将在欧拉描述下,利用相场法,建立力-化学耦合接触相关的模型,并应用在充放电条件下颗粒间的相关接触问题中。讨论了几种不同形貌下电极活性颗粒锂化膨胀过程中发生接触的应力分布情况。最后总结其中的机理和规律。

1 方法

1.1 固体运动的相场法基本方程

考虑到计算量,主要考虑二维问题,但是相关数学模型与建模方法可以推广到三维问题。欧拉描述的关键在于计算空间上每一个空间点的物理量。考虑一个二维矩形平面计算域 Ω ,如图 1 所示。其中包含了 n 个固体 $B_i(i=1,2,\dots,n)$ 。对于每个变形固体,引入变量——序参量 ϕ_i , $\phi_i=1$ 表示在固体 B_i 内部; $\phi_i=0$ 表示在固体 B_i 外; $0<\phi_i<1$ 表示固体的弥散边界,其中 $\phi_i=0.5$ 为边界中心线位置,物体与这条线相切即为接触。对于域 Ω 中的所有固体,定义其自由能为^[24-25]:

$$\Psi_{\text{PF}}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n) = \int_{\Omega} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\epsilon^2}{2} (\nabla \phi_i)^2 + g(\phi_i) \right) d\Omega \quad (1)$$

式中: $g(\phi_i) = \phi_i^2(1-\phi_i)^2$, 为体积自由能密度,该函数作为一个双势阱函数,系统平衡时能量达到极小值,此时 ϕ_i 在 0 或 1 处。 $\epsilon^2(\nabla \phi_i)^2/2$ 为梯度能密度,控制边界上的梯度大小, ϵ^2 为能量梯度参数,其值越小,边界厚度越小,垂直边界方向序参量变化的梯度越大。

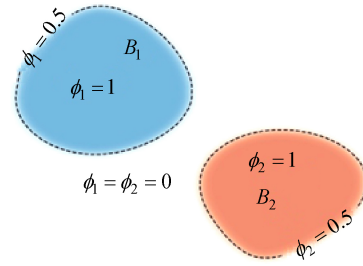


图 1 相场法固体接触示意图[图中 2 个固体 B_1 与 B_2 , 用两个序参量 ϕ_1 与 ϕ_2 表示物体所处区域, $\phi_i=1$ 表示在物体内部, $\phi_i=0$ 表示在物体外部, $\phi_i=0.5$ 处被定义为物体接触边界($i=1,2$)]

Fig. 1 Illustration of the phase-field model for contact (The area occupied by two bodies B_1 and B_2 under investigation are denoted by two phase-field order parameters ϕ_1 and ϕ_2 , respectively, which are 1 for interior and 0 for exterior of each respective body. The contacting boundary is defined at $\phi=0.5$)

根据式(1)可以计算得到该自由能泛函的变分导数:

$$\frac{\delta \Psi_{\text{PF}}}{\delta \phi_i} = -\epsilon^2 \nabla^2 \phi_i + g'(\phi_i) \quad (2)$$

取变分导数 $\delta \Psi_{\text{PF}} / \delta \phi_i = 0$, 得到相场自由能取最小值时序参量 ϕ_i 的函数表达式, 在一维坐标下, 其函数表达式为^[26]:

$$\phi_i(r) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{r}{\sqrt{2}\epsilon} \right) \right) \quad (3)$$

式中: ϵ 控制了界面厚度。对于序参量向平衡态的演化, 由于每个物体质量守恒, 考虑 Cahn-Hilliard 演化方程, 在欧拉描述下, 定义每一个质点上序参量 ϕ_i 的演化遵循以下方程:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi_i = \nabla \cdot \left(-M_i \nabla \left(\frac{\delta \Psi_{\text{PF}}}{\delta \phi_i} \right) \right) \quad (4)$$

式中: M_i 为迁移率系数, 与系统向平衡态演化速率有关。上式等号左边为欧拉描述下质点上 ϕ_i 的变化率, 右边则负责控制扩散边界的演化, 确保 ϕ 的值域始终保持在 0~1 之间, 并且具有维持边界厚度和

修饰边界轮廓的作用。

1.2 力-化学耦合基本方程

对于每一个固体 B_i ，基本的平衡方程为：

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_i + \mathbf{b}_i = 0 \quad (5)$$

其中： $\boldsymbol{\sigma}_i$ 和 $\mathbf{b}_i$ 分别为固体的应力张量和体力。在相场问题中，两个物体间的接触力也构造入体力 $\mathbf{b}_i$ 中，具体表达式见 1.3 节。在相场法中，利用序参量 ϕ_i 识别域 Ω 中物体的内部和外部，作为插值函数构造到应力 $\boldsymbol{\sigma}_i$ 中：

$$\boldsymbol{\sigma}_i = \phi_i \hat{\boldsymbol{\sigma}}_i \quad (6)$$

式中： $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_i$ 为每个物体内部柯西应力，在大变形框架下，其为形变梯度张量 $\mathbf{F}$ 的函数。拉格朗日描述下， $\mathbf{F}$ 的计算为：

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} \quad (7)$$

式中： $\mathbf{x}$ 为当前构型下物体上质点的坐标，而 $\mathbf{X}$ 为参考构型中物体上质点的坐标。欧拉描述下需要将该式转化为适用于空间坐标的公式，于是以 $\mathbf{x}$ 为空间坐标， $\mathbf{X}$ 则为参考构型中某一质点的坐标，即任一质点在初始时刻下空间中的坐标向量，式(7)应当转化为：

$$\mathbf{F} = \left(\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}} \right)^{-1} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} \right)^{-1} \quad (8)$$

这里采用逆运动函数表示现时构型到参考构型的映射： $\mathbf{X} = \boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, t)$ 。

对于充放电时的活性颗粒，考虑力-化学耦合模型，形变梯度张量 $\mathbf{F}$ 由 2 部分组成^[27]：

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^e \mathbf{F}^c \quad (9)$$

式中： $\mathbf{F}^e$ 为弹性形变梯度， $\mathbf{F}^c$ 为锂离子嵌入引起的化学本征形变梯度。假设 $\mathbf{F}^c$ 体积变化与锂的浓度成正比：

$$\mathbf{F}^c = (1 + \omega c)^{\frac{1}{3}} \mathbf{I} \quad (10)$$

此处 ω 为偏摩尔体积常数，表示每摩尔锂离子嵌入导致的硅的体积变化，在本研究中取为 2.625， c 为归一化浓度，即：

$$c = \frac{c_R}{c_{R, \max}} \quad (11)$$

式中： c_R 和 $c_{R, \max}$ 分别为参考构型下的实际浓度和参考构型下的最大浓度， $c_{R, \max} = 2.95 \times 10^5 \text{ mol/m}^3$ 。而当前构型下的实际浓度需要考虑活性颗粒的体积变化^[28]：

$$\hat{c} = J^{-1} c_R \quad (12)$$

其中 $J = \det(\mathbf{F})$ 。

为了简化，考虑等流充放电情况，且忽略锂在

颗粒内部的扩散，则颗粒内部浓度均匀，且随时间线性增加：

$$c = c_0 t \quad (13)$$

考虑锂化对活性颗粒的软化作用，其弹性常数 E 、 ν 与锂浓度之间满足以下插值关系^[29]：

$$\begin{aligned} a &= \frac{\chi c}{\chi c + 1}, \\ E &= a E_{\text{Li}} + (1 - a) E_p, \\ \nu &= a \nu_{\text{Li}} + (1 - a) \nu_p \end{aligned} \quad (14)$$

式中： E_{Li} 、 ν_{Li} 分别为锂的弹性模量和泊松比， E_p 、 ν_p 分别为未充锂时颗粒的弹性模量和泊松比。

针对正极颗粒和硅颗粒，考虑 2 种本构关系。小变形弹性体针对正极颗粒，超弹性体针对硅颗粒，其弹性本构模型描述如下。

1.2.1 小变形弹性体 传统的拉格朗日描述下，应变张量通过右柯西-格林张量构建，而在欧拉描述下，应当采用左柯西-格林应变张量：

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \quad (15)$$

进而给出阿尔曼西应变张量：

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}) \quad (16)$$

于是可以得到柯西应力张量为：

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \lambda \text{tr}(\mathbf{A}) \mathbf{I} + 2\mu \mathbf{A} \quad (17)$$

式中： $\text{tr}(\mathbf{A})$ 表示张量 $\mathbf{A}$ 的第一不变量， λ 和 μ 为拉梅常数。拉梅常数可通过杨氏模量和泊松比换算：

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad \mu = \frac{1}{2(1+\nu)} \quad (18)$$

1.2.2 大变形超弹性体 超弹性体的本构方程通过自由能密度函数 ψ_e 构建，本工作采用 neo-Hookean 模型，在二维问题中，其弹性应变能密度 ψ_e 定义为：

$$\psi_e = \frac{\lambda}{2} (\ln J)^2 + \frac{\mu}{2} (\text{tr}(\mathbf{B}) - 2 - 2 \ln J) \quad (19)$$

于是可以计算得到欧拉描述下通过左柯西-格林应变张量构建的本构方程为：

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{1}{J} (\lambda \ln J \mathbf{I} + \mu (\mathbf{B} - \mathbf{I})) \quad (20)$$

式中： J 为形变梯度张量 $\mathbf{F}$ 的行列式。

为捕获物体变形，利用了参考映射技术^[30]。函数 $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{x}, t)$ 表示从现时构型坐标 $\mathbf{x}$ 到参考构型坐标 $\mathbf{X}$ 的映射，即质点在初始时刻的坐标。由于对于域 Ω 中的任一质点，其在初始时刻的坐标向量是固定的，变化率为 0，于是有：

$$\frac{\partial \boldsymbol{\xi}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\xi} = 0 \quad (21)$$

1.3 接触计算

考虑在域 Ω 中, 有两个物体 B_1 和 B_2 , 发生接触时其穿透量可以表示为:

$$\theta_{12} = \left\langle \phi_1 \phi_2 - \frac{1}{4} \right\rangle^+ \quad (22)$$

式中: $\langle \cdot \rangle^+$ 为麦考利括号。其意义为: 当括号内的值为正时, 取其本身, 当括号内的值为负时, 取 0。假设两固体间相互作用力与穿透量成正比, 构造入力平衡方程[式(5)]的体力中:

$$\mathbf{b}_1 = \kappa \theta_{12} \mathbf{n}_2, \quad \mathbf{b}_2 = \kappa \theta_{12} \mathbf{n}_1 \quad (23)$$

式中: κ 为罚参数; $\mathbf{n}_i$ 为物体 B_i 的边界单位外法向量。物体的边界向量可通过序参量的梯度计算:

$$\mathbf{n}_i = -\frac{\nabla \phi_i}{|\nabla \phi_i|} \quad (24)$$

从式(22)可以看出, θ_{12} 的理论最大值为 0.75, 而穿透量将作为体积分中被自然地计算, 随着 2 个接触物体间的穿透量增加, 相应的惩罚力也会增加, 从而约束物体间的穿透, 实现接触约束的效果。

1.4 相场法表示的接触模型

最终得到用于电极颗粒的接触的力-化学耦合模型: 在域 Ω 内, 求解满足以下方程组的 $\mathbf{v}$, ϕ , μ , ξ :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{b} = 0 \\ \frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi + \nabla \cdot M \nabla \mu = 0 \\ \mu + \epsilon^2 \nabla^2 \phi - g'(\phi) = 0 \\ \frac{\partial \xi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \xi = 0 \end{cases} \quad (25)$$

式中: 第 1 式为力平衡方程, 四阶的 Cahn-Hilliard 方程被拆分为第 2、3 式 2 个二阶方程, 这是为了便于在有限元计算中使用一阶单元, 最后一式为参考映射方程。式(25)的边界条件为:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} &= 0, \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \quad \text{on } \Gamma_D \\ \nabla \phi \cdot \mathbf{n} &= 0, \quad \nabla \mu \cdot \mathbf{n} = 0 \end{aligned} \quad (26)$$

1.5 控制方程弱形式

为了便于有限元计算, 式(25)改写为如下弱形式:

$$\begin{cases} \int_{\Omega} \phi \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \nabla \delta \mathbf{v} d\Omega - \int_{\Omega} \mathbf{b} \cdot \delta \mathbf{v} d\Omega = 0 \\ \int_{\Omega} (\phi_{t+1} - \phi_t) \delta \phi d\Omega + \int_{\Omega} \mathbf{v}_{t+1} \cdot \nabla \left(\frac{\phi_{t+1} + \phi_t}{2} \right) \delta \phi d\Omega + \\ M \int_{\Omega} \nabla \mu \cdot \nabla \delta \phi d\Omega = 0 \\ \int_{\Omega} \mu \delta \mu d\Omega - \int_{\Omega} \epsilon^2 \nabla^2 \left(\frac{\phi_{t+1} + \phi_t}{2} \right) \cdot \nabla \delta \mu d\Omega - \\ \int_{\Omega} g' \left(\frac{\phi_{t+1} + \phi_t}{2} \right) \delta \mu d\Omega = 0 \\ \int_{\Omega} (\xi_{t+1} - \xi_t) \cdot \delta \xi d\Omega + \int_{\Omega} \mathbf{v}_{t+1} \cdot \nabla \left(\frac{\xi_{t+1} + \xi_t}{2} \right) \cdot \delta \xi d\Omega = 0 \end{cases} \quad (27)$$

其中, 式(26)中的自然边界条件被整合到弱形式中。

为描述时间演化, 取时间步 $\Delta t=1$, 并使用 Crank-Nicolson 格式, 将 ϕ 离散为 $(\phi_{t+1} + \phi_t)/2$, ξ 离散为 $(\xi_{t+1} + \xi_t)/2$ 。

为了使整个系统中的质点均能受到合理的约束, 物体外的部分需要维持一个残余刚度。在这里将残余刚度的大小设定为 10^{-3} , 即在平衡方程中, 对于 $\phi < 10^{-3}$ 的区域, 取 $\phi = 10^{-3}$ 。

以上的方程描述了域 Ω 中单个物体的状态, 它们基于 4 个自由度: $\mathbf{v}$, ϕ , μ , ξ 。对于 2 个物体的接触问题, 则建立 2 组变量及相应的方程, 并通过接触力 $\mathbf{b}$ 的计算即可耦合。后续的仿真计算通过开源有限元平台 FEniCS^[31]实现。

2 结果与讨论

2.1 小变形弹性体接触问题

为说明计算方法的可行性和证明其精度, 首先演示一个简单的小变形弹性体接触问题。考虑 1 个二维矩形平面域 Ω , 其中包含了 1 个弹性的半平面和 1 个弹性半圆, 两者的杨氏模量均为 $E=1$, 半圆的半径为 $R=10$, 如图 2a 所示, 这里显示了 2 个弹性体接触状态下的 von Mises 应力。弹性半平面与弹性半圆相互挤压, 相互挤压的厚度为 0.1。对半平面施加的位移边界条件为: Ω 顶部速度 $\mathbf{v}=0$; 对半圆柱施加的位移边界条件为: Ω 底部速度 $\mathbf{v}=0$ 。

图 2b 演示了 2 个弹性体在进行接触计算前后的边界位置和形变状态。可以看出, 在初始时刻, 两者相互穿透, 而在相场演化后, 由于式(23)接触力的作用, 两者变成相切状态。对于穿透的约束可以通过调整式(23)中的参数 κ 来控制, κ 值越大, 约束越大, 则构型越快消除穿透现象, 仿真结果越接近实际情况。由式(23)可以看出, 该方法所能施加的最大接触力可达到 0.75κ , 只需保证该值远大于接触力密度即可实现良好的接触效果。作为参考, 本例中 κ 取值 500。

Hertz 接触理论为这种简单外形的固体接触问题提供了理论解。在接触面上, 接触力的大小呈现出 1 个半圆的形状, 由以下公式给出:

$$p_{\text{Hertz}}(x) = \frac{2P\sqrt{a^2 - x^2}}{\pi a^2} \quad (28)$$

式中: x 为接触面上一点到接触中心点的距离; P 为接触力的大小; a 为接触面的半宽, 由下式给出。

$$a = 2\sqrt{\frac{PR}{\pi E}} \quad (29)$$

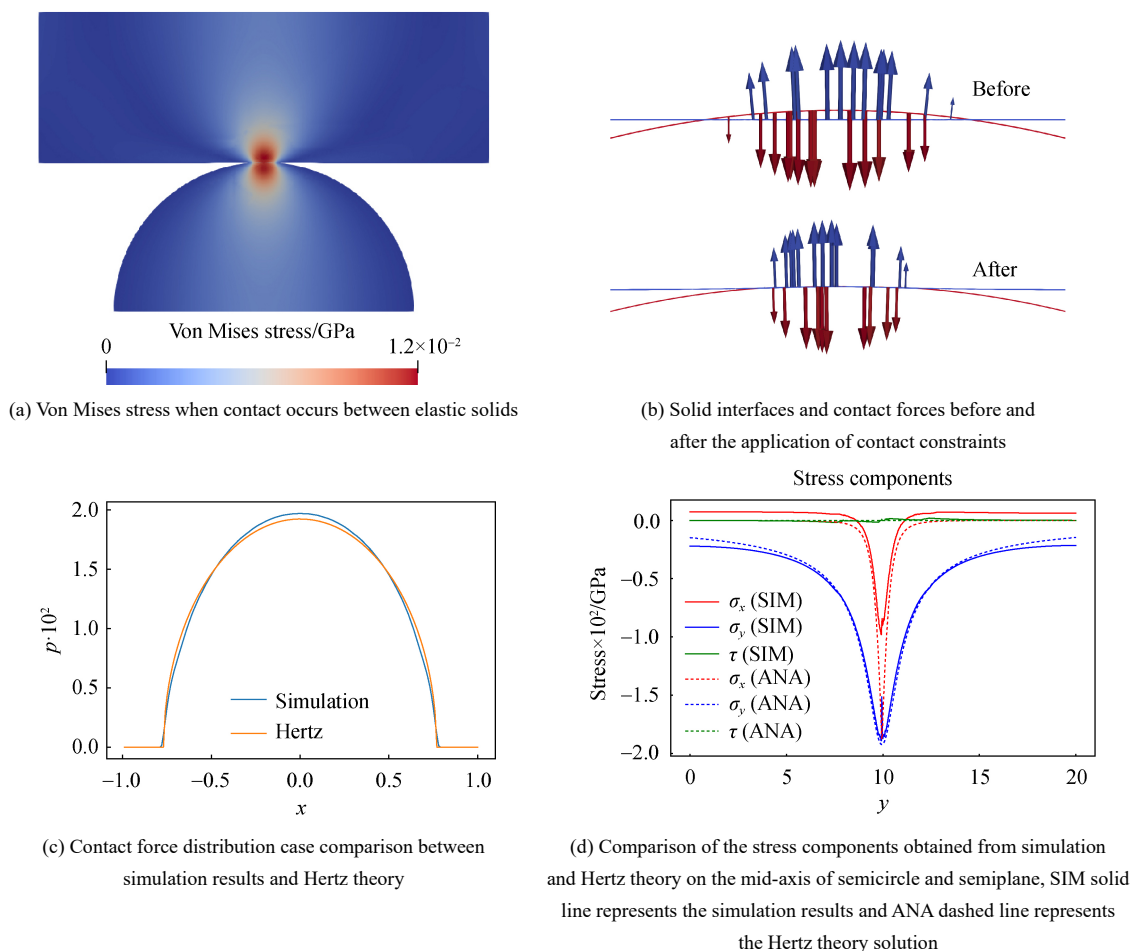


图 2 弹性半圆与弹性半平面接触

Fig. 2 Contact between elastic semicircle and semiplane

由于本算例中并非以直接施加作用力的方式进行仿真，而是指定弹性体间挤压的位移大小，因此对总接触力的计算来自仿真结果，其值为接触力在施力物体界面法向方向上的积分：

$$P = \int_{\Omega} \mathbf{b} \cdot \mathbf{n} d\Omega \quad (30)$$

本例中仿真的接触力分布计算由以下线积分给出：

$$p_{\text{sim}}(x) = \int_{y=x} b_y dy \quad (31)$$

图 2c 为接触力分布情况与理论解的对照。需要说明的是，式(18)中的杨氏模量需要用等效杨氏模量 E^* 替换，其满足：

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \quad (32)$$

图 2d 为 2 个弹性体的应力分量在中轴线处的值，实线部分为仿真结果，虚线部分为 Hertz 理论解。可以看出，应力分量的仿真结果与理论大致相符合，部分数值存在偏差，这可能与边界上的约束有关。理论解所描述的问题是一个完整的圆与一个

无限大的半平面间的接触问题，其中圆受到均匀分布的荷载，除此之外没有其他约束。

2.2 电极颗粒锂化膨胀接触行为

在这一节中，针对不同形貌的电极颗粒，考察在锂化过程中的接触应力情况。考察力-化学耦合模型，针对硅颗粒本构，采用了超弹性模型，忽略塑性变形的影响，参数取值由表 1 给出。

表 1 弹性常数相关参数^[28]Table 1 Parameters related to elastic constants^[28]

Parameter	Value
χ	3.75
E_{Li}/GPa	4.91
ν_{Li}	0.36
E_{p}/GPa	80
ν_{p}	0.22

针对硅纳米线的接触，考察了表面光滑与表面粗糙 2 种情况下，3 根硅纳米线在不同锂化程度下的应力分布，分别如图 3 和图 4 所示。

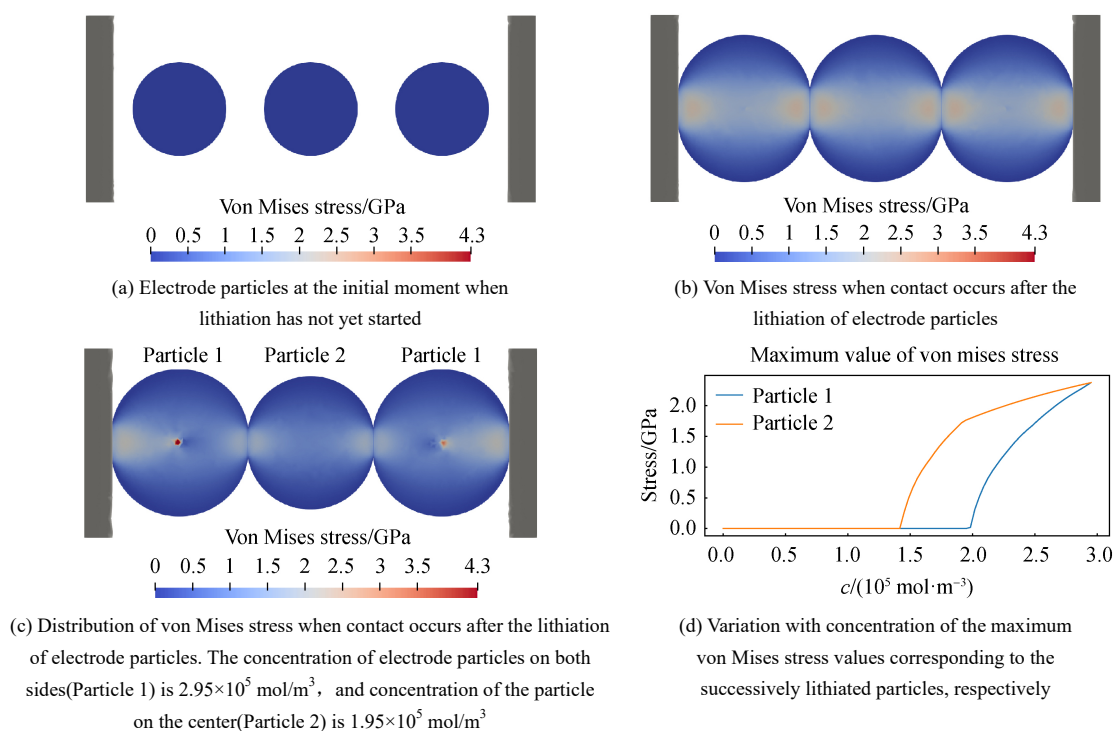


图 3 电极颗粒锂化膨胀发生接触的数值模拟

Fig. 3 Simulations of contact between electrode particles under lithiation

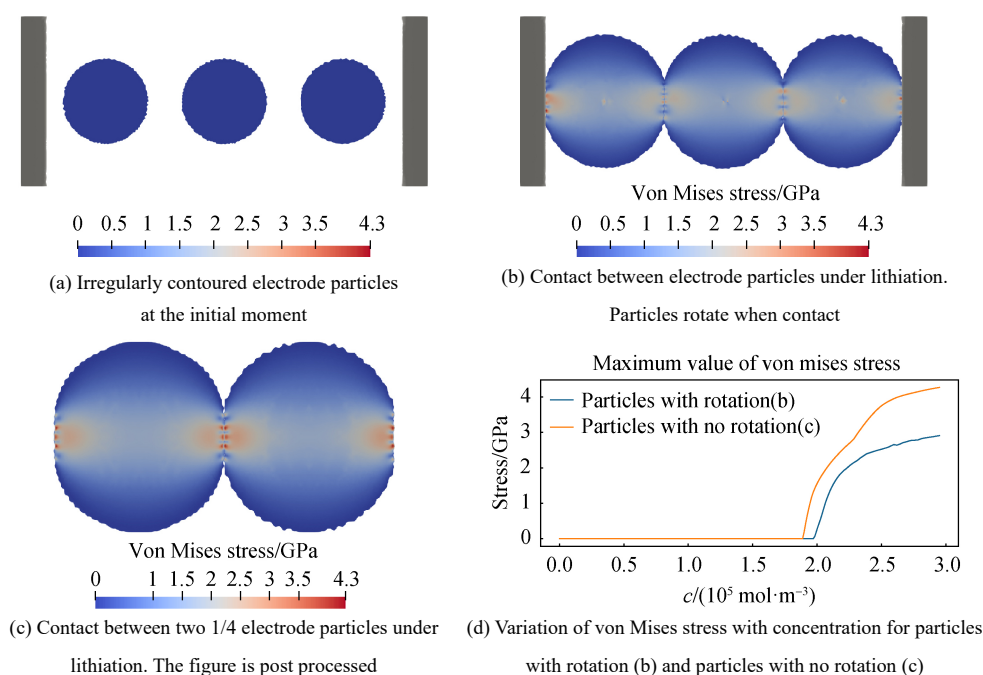


图 4 不规则轮廓的电极颗粒锂化膨胀接触仿真

Fig. 4 Simulations of contact between electrode particles with irregular shape under lithiation

图 3 考察了具有光滑表面的硅纳米线相互接触情况。对于每一个电极颗粒, 其位移边界条件设置在几何中心处, 以中间的电极颗粒为例, 假设其圆心坐标为(0,0), 则(0,0)处 $v=0$, (0.1,0)处速度的 y 方向分量 $v_y=0$, 分别用于限制刚体平移和转动。初始时硅纳米线内均无锂离子(见图 3a), 随时间增加

逐渐锂化, 内部锂离子浓度升高, 体积膨胀, 直至发生接触, 产生应力(见图 3b)。3 个电极颗粒同时锂化, 浓度达到 $2.95 \times 10^5 \text{ mol/m}^3$ 。可以看到, 应力分布呈现对称性。对于规则的圆形, 大小相同的圆柱, 其相互之间的接触等价于与刚体壁面之间的接触。

当 3 个颗粒锂化程度不同时, 如图 3c 所示,

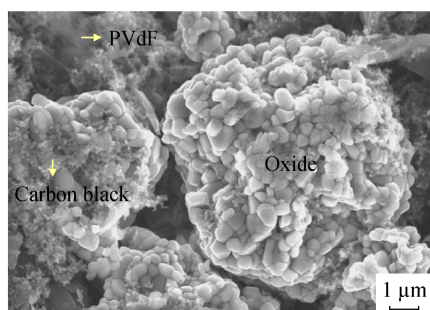
则应力呈现不对称的情况。靠近刚体壁面的两侧电极颗粒更先锂化，两侧电极颗粒浓度达到 $2.95 \times 10^5 \text{ mol/m}^3$ ，中间电极颗粒浓度为 $1.95 \times 10^5 \text{ mol/m}^3$ 。此时，由于颗粒受力不对称，颗粒内部应力集中现象更加明显，容易发生裂纹。此时，分析不同电极颗粒内部锂化时最大的 von Mises 应力，如图 3d 所示。可以看出，先锂化的颗粒(颗粒 1)先达到应力最大值，而后锂化的颗粒(颗粒 2)也达到了同样的最大应力，两者有时间差，与锂化的间隔时间有关。而且，后锂化颗粒的应力曲线发生转折处正是先锂化的电极颗粒达到最大锂化浓度之时。

当电极颗粒轮廓并非完全规则、光滑时，其应力情况如图 4 所示。轮廓的不规则扰动是随机生成的。如图 4b 所示，圆柱中心出现较小的应力，这是由于圆柱中心用于限制转动的边界条件导致了应力产生，但是其约束较弱。对于不规则轮廓的电极颗粒，应力集中于表面凸出部分，尤其在与刚体壁面接触时，这种现象尤为明显。同时，可以观察到，接触时凹凸不平的表面的相互接触带来了转动，卸掉了部分应力，而且，得益于转动时两者凹凸表面互相嵌入，接触面积扩大，应力水平较低。

实际电极材料中，电极颗粒受摩擦和黏合剂的

限制，并不一定能自由转动，针对此类情况，进行了仿真模拟，如图 4c 所示。其最大应力值与图 4b 中两侧电极颗粒与壁面接触产生的应力值相近。但是，如图 4d 所示，颗粒转动对于应力释放有显著作用，尤其是在膨胀到最后阶段时，最大应力可以减小 1/3 左右。

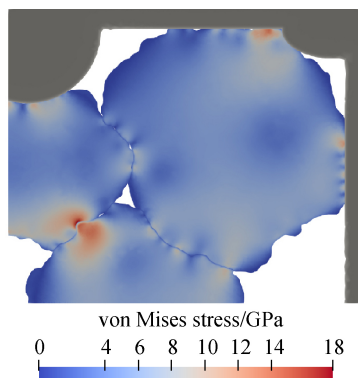
在最后，进行了任意外形的电极颗粒锂化膨胀的仿真模拟，如图 5 所示。基于真实颗粒形貌^[32] (见图 5a)，构造了 3 个颗粒(见图 5b)，考察它们之间的相互接触与应力分布，如图 5c 所示。颗粒间相互作用力最大处在颗粒外边缘突起比较明显处(左侧颗粒与下侧颗粒接触处)，说明颗粒表面明显突起容易造成应力集中，引发开裂，不利于颗粒保持机械完整性。图 5d 画出了右侧电极颗粒最大 von Mises 应力值随颗粒内部浓度的变化曲线。颗粒中最大应力随着锂化程度的加深逐渐增加，拐点处为该颗粒与左侧颗粒相接触的时刻。在超过拐点一段时间后，由于 3 个颗粒间相互作用，颗粒内部应力趋于平稳，不再随着锂化程度加深而显著增加。在 Hertz 接触理论中，接触力的计算来自与物体间的压入深度与接触面积，随着浓度增加，颗粒间的接触面积逐渐增大，接触力被分散，因此位于颗粒边缘的最大应力值不再显著增大。



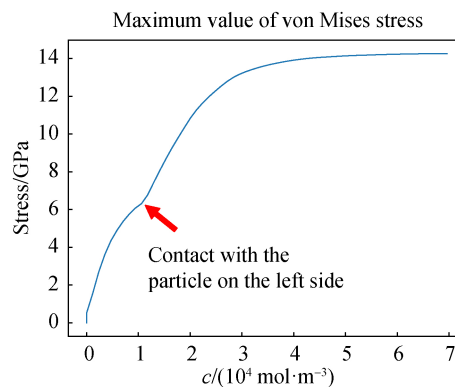
(a) Illustration of real electrode particle morphology^[32]



(b) Electrode particles at initial moment



(c) Von Mises stress after lithiation



(d) Profile of maximum von Mises stress for the electrode particle on the right side

图 5 基于真实电极颗粒形貌^[32]进行的锂化接触仿真计算分析
Fig. 5 Contact analysis upon lithiation based on actual electrode particle morphology^[32]

3 结论

对于理想状态外形完全规则的圆形电极颗粒, 其相互之间的接触等价于与刚体壁面之间的接触。而不规则外形的电极颗粒之间的接触情形有所不同, 其与刚体壁面之间的接触由于接触面更尖锐将产生更大的应力, 而电极颗粒之间发生接触时, 由于凹凸面的存在发生转动, 凹面与凸面相合时, 释放了一定应力。考虑到摩擦和黏合剂的存在, 进行了限制转动的仿真模拟, 此时应力集中在凸出部分表面。针对摩擦与黏合剂问题, 仅考虑 2 个极端情况: 界面之间无约束以及界面直接完美接触。前者忽略摩擦力与黏合剂的影响, 后者考虑摩擦与黏合强度足够大使颗粒间没有相互转动。当然, 摩擦力与黏合剂强度对于颗粒接触的影响不可忽略, 为考虑其影响, 今后的工作中将进一步完善模型, 开展这方面的研究。最后进行的仿真则参考了实际情况中的电极颗粒形貌。这些仿真模拟能够为锂电池中电极颗粒的锂化膨胀行为研究提供参考, 展示了电极颗粒在相互挤压时可能发生力学损伤或断裂的部位, 进而有望在将来为锂电池优化设计提供参考。

参考文献:

- [1] REDDY M V, MAUGER A, JULIEN C M, et al. Brief history of early lithium-battery development[J]. *Materials*, 2020, 13(8): 1884.
- [2] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(33): e1800561.
- [3] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 587–603.
- [4] BABU B. Self-discharge in rechargeable electrochemical energy storage devices[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 67: 103261.
- [5] LI J, FANG Q H, WU H, et al. Investigation into diffusion induced plastic deformation behavior in hollow lithium ion battery electrode revealed by analytical model and atomistic simulation[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 178: 597–607.
- [6] MUKHOPADHYAY A, SHELDON B W. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 63: 58–116.
- [7] XU R, ZHAO K J. Mechanical interactions regulated kinetics and morphology of composite electrodes in Li-ion batteries[J]. *Extreme Mech Lett*, 2016, 8: 13–21.
- [8] JANGID M K, MUKHOPADHYAY A. Real-time monitoring of stress development during electrochemical cycling of electrode materials for Li-ion batteries: Overview and perspectives[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(41): 23679–23726.
- [9] HONG Y H, ZHENG J Q, DENG D R, et al. Heterogeneous aging of large-scale flexible lithium-ion batteries based on micro-heterostructures and simulation[J]. *Int J Energy Res*, 2020, 44(14): 12112–12125.
- [10] JI L, GUO P Z, WU P Y. Computational and experimental observation of Li-ion concentration distribution and diffusion-induced stress in porous battery electrodes[J]. *Energy Technol*, 2017, 5(9): 1702–1711.
- [11] WANG Q J, ZHU D. Hertz theory: Contact of spherical surfaces[M]//*Encyclopedia of Tribology*. Boston, MA: Springer US, 2013: 1654–1662.
- [12] BENSON D J, OKAZAWA S. Contact in a multi-material Eulerian finite element formulation[J]. *Comput Meth Appl Mech Eng*, 2004, 193(39–41): 4277–4298.
- [13] WRIGGERS P. *Computational Contact Mechanics*[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [14] XIAO H, BRUHNS O T, MEYERS A. Thermodynamic laws and consistent Eulerian formulation of finite elastoplasticity with thermal effects[J]. *J Mech Phys Solids*, 2007, 55(2): 338–365.
- [15] PLOHR B J, SHARP D H. A conservative Eulerian formulation of the equations for elastic flow[J]. *Adv Appl Math*, 1988, 9(4): 481–499.
- [16] LIU C, WALKINGTON N J. An eulerian description of fluids containing visco-elastic particles[J]. *Arch Ration Mech Anal*, 2001, 159(3): 229–252.
- [17] TRANGENSTEIN J A, COLELLA P. A higher-order Godunov method for modeling finite deformation in elastic-plastic solids[J]. *Commun Pure Appl Math*, 1991, 44(1): 41–100.
- [18] NARAYAN S, ANAND L. A large deformation elastic–viscoplastic model for lithium[J]. *Extreme Mech Lett*, 2018, 24: 21–29.
- [19] OSHER S, FEDKIW R. *Level set methods and dynamic implicit surfaces*[M]. New York: Springer, 2003.
- [20] HIRT C W, NICHOLS B D. Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries[J]. *J Comput Phys*, 1981, 39(1): 201–225.
- [21] ANDERSON D M, MCFADDEN G B, WHEELER A A. Diffuse-interface methods in fluid mechanics[J]. *Annu Rev Fluid Mech*, 1998, 30: 139–165.
- [22] SUN Y, BECKERMAN C. Sharp interface tracking using the phase-field equation[J]. *J Comput Phys*, 2007, 220(2): 626–653.
- [23] ZHAO Y. Phase-field modeling of electro-chemo-mechanical behavior of li-ion battery electrodes[D]. Darmstadt, Germany: Technische Universitaet Darmstadt, 2017.
- [24] CAHN J W, HILLIARD J E. Free energy of a nonuniform system. I. interfacial free energy[J]. *J Chem Phys*, 1958, 28(2): 258–267.
- [25] LOREZ F, PUNDIR M, KAMMER D S. Eulerian framework for contact between solids represented as phase fields[J]. *Comput Meth Appl Mech Eng*, 2024, 418: 116497.
- [26] Provatas N, Elder K. *Spatial Variations and Interfaces*[C]//*Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010: 27–32.
- [27] ZHAO Y, XU B X, STEIN P, et al. Phase-field study of electrochemical reactions at exterior and interior interfaces in Li-ion battery electrode particles[J]. *Comput Meth Appl Mech Eng*, 2016, 312: 428–446.
- [28] DI LEO C V, REJOVITZKY E, ANAND L. Diffusion–deformation theory for amorphous silicon anodes: The role of plastic deformation on electrochemical performance[J]. *Int J Solids Struct*, 2015, 67: 283–296.
- [29] SETHURAMAN V A, CHON M J, SHIMSHAK M, et al. *In situ* measurement of biaxial modulus of Si anode for Li-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2010, 12(11): 1614–1617.
- [30] KAMRIN K, RYCROFT C H, NAVE J C. Reference map technique for finite-strain elasticity and fluid–solid interaction[J]. *J Mech Phys Solids*, 2012, 60(11): 1952–1969.

[31] Anders L, Kent-Andre M, Garth W. Automated Solution of Differential Equations by the Finite Element Method[M]. SpringerLink, 2012.

[32] Abraham D P, Dees D W, Knuth J, et al. Diagnostic examination of Generation 2 lithium-ion cells and assessment of performance degradation mechanisms [C/OL]. 2005: ANL-05/21, 861617.

Chemo-mechanical Contact Analysis of Electrode Active Particles

LONG Yongyi, ZHAO Ying

(School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Extended Abstract

Introduction In lithium-ion batteries, electrode active particles are used to store and release lithium ions. The insertion and extraction of lithium ions are accompanied by a local deformation of the electrode active material, which can lead to mechanical degradation. Studies on the chemo-mechanical behavior of electrode particles can favor to improve the capacity and cycle life of batteries. Silicon has a super high capacity as an anode and is considered as a promising electrode material. However, its excessively high volume change rate hinders the further development of silicon electrodes. Two main reasons lead to mechanical failure of silicon electrode particles, *i.e.*, the non-uniform volume change due to Li-ion concentration gradient, and the contact between particles upon lithium insertion induced volume expansion. Contacts between elastic deformable parts with simple morphologies are investigated based on the Hertz theory, which mainly analyzes contacts *via* calculating the contact area and indentation depth. Simulations of solids are mainly based on the Lagrangian description, which requires to create multiple systems and inter-system connections that are computationally complex. A phase-field model is developed with Eulerian description that can conveniently identify and distinguish the inside and outside of an object by the value of a variable “order parameter”. In addition, some examples for calculation the contact between electrode particles with different morphologies are also calculated to explore the ability of the proposed method.

Methods The calculation model is based on 3 equations, *i.e.*, the equilibrium equation, Cahn-Hilliard equation and the reference map equation. After splitting the Cahn-Hilliard equation into two parts, 4 variables v, ϕ, μ, ξ need to be calculated. The constitutive law is calculated through ξ and contact force is calculated through the ϕ of the contact bodies. Deformation gradient is decomposed into elastic part and lithium-intercalation-induced part. The elastic part is constructed on neo-Hookean theory, and lithium-intercalation-induced part is calculated through the concentration of Li. Elastic constants are also functions of the concentration as Si and Li both contribute to it. 4 PDEs are generated, including the Cahn-Hilliard equation, the equilibrium equation and the evolution equation of ξ . After applying boundary conditions, the PDEs are transformed to weak forms. The simulations are performed by the finite element method.

Results and discussion A simple elastic contact problem is simulated to verify the feasibility and accuracy of the method. The result is compared with the Hertz theory. The lithiation of electrode particles is then simulated. The electrode particles are initialized as cylinders with regular and irregular profiles. The figure of von Mises stress shows that the contact between particles with regular profile is equivalent to the contact between a nanowire and rigid plane. And particles show different behaviors when they start lithiation at different durations. Particles with irregular circle profile shows a higher stress when the contact with rigid plane while the stress is lower when contacting with other particles. That is because particles rotate when the irregular profiles contact, which releases part of the stress and expands the contact area. To exclude the effects of rotation, considering that friction and binder can impede rotation, an example of 1/4 electrode particles is simulated. Particle rotation has a significant effect on stress relief, especially in the final stages of expansion, where the maximum stress can be reduced by approximately 1/3. Finally, simulations are performed with a reference to the actual electrode particle morphology. The internal stress in the particles becomes stable at a certain point and no longer increases significantly with deeper lithiation.

Conclusions The simulation modeling of the contact between solids was implemented based on the phase-field method, and its feasibility and accuracy were verified through a simple example. Subsequently, the simulations of the contact problem of the lithiation of electrode particles were carried out to investigate the deformation and stress state of electrode particles with different shapes when the contact occurs to show the region where mechanical degradation might occur. The simulation of electrode particles' lithiation showed different behaviors when the profile changed. This was because particles with irregular profile rotate when contacts occurred so that concave surface and convex surface coupled. However, smaller contact area resulted in higher stress when concave surface contacted with rigid plane. The final simulations were performed with a reference to the morphology of the electrode particles in the real situation. These simulations could provide a reference for the study of the lithiation behavior of electrode particles in Li-ion batteries, showing the possible sites of mechanical damage or fracture of the electrode particles when they squeezed against each other, which in turn could be expected to contribute to the optimal design of Li-ion batteries in the future.

Keywords lithium-ion battery; electrode particle; solid contact; Eulerian description; phase-field method