

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.07.014

# 空心纳米柱状电极力-扩散耦合行为研究

李广明, 詹春晓, 李孝宝

(合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章以纳米尺度离子电池的电极结构为研究对象,建立可考虑表面效应的力-扩散双向耦合理论模型,对其在表面效应和外部载荷作用下的力学响应行为进行系统研究。借助建立的理论模型,研究尺寸效应、表面效应等对恒电压充电条件下空心纳米柱状电极中浓度场、应力场分布规律的影响并分析其内在机制。研究发现在该文条件下,表面效应对电极中环向和轴向应力场有压应力作用,且尺寸越小压应力作用越明显,而对径向应力场的作用则与位置有关。该研究为优化空心纳米柱状电极中的力-扩散耦合行为性能及应用拓展提供了一定的理论基础和参考依据。

**关键词:**锂离子; 纳米电极; 力-扩散耦合模型; 表面效应; 恒电压充电

**中图分类号:** O343.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1003-5060(2023)07-0950-07

## Research on mechano-diffusional coupling of nanoscale hollow cylindrical electrode

LI Guangming, ZHAN Chunxiao, LI Xiaobao

(School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In this paper, the mechanical and ionic diffusion behaviors of a nanoscale hollow cylindrical ionic battery electrode under surface effect and external load were investigated by establishing a mechano-diffusional coupling theoretical model. The surface effect was taken into account in the proposed model. The influence and mechanism of surface effect and size effect on the distribution of ionic concentration and stress field was explored for the electrode under potentiostatic operation. It is found that the surface effect on tangential and axial stress is more prominent for the electrode with a smaller size, and the stress is a compressive one. The surface effect on radial stress is dependent on the position of the electrode. This study can provide theoretical basis and reference for the optimization of mechano-diffusional coupling properties of nanoscale hollow cylindrical electrodes and their application.

**Key words:** lithium ion; nanoscale electrode; mechano-diffusional coupling model; surface effect; potentiostatic operation

随着经济的高速发展,现代化、智能化的生活对可再生能源或者绿色能源的需求日益增长,此外,传统能源带来的环境污染问题也亟待解决<sup>[1]</sup>。因此开发储能效率高、环保健康的新能源成为学者们的研究热点。近年来,具有高能量和功率密度的耐用锂离子电池备受关注。锂离子电池的工作原理本质上是在电极活性材料中发生电化

学势驱动的氧化还原反应,涉及锂离子和电子。电子通过导电剂和集流器流入外部电路,而锂离子通过电解质在阳极和阴极之间穿梭<sup>[2]</sup>。扩散引起的应力对锂离子电池的性能和寿命具有至关重要的影响。当锂离子输入到正极或负极时,电极会产生显著的体积变化或者在电极内部产生较大的应力,一般称之为“扩散诱导应力”。该应力的存在

**收稿日期:** 2022-01-19; **修回日期:** 2022-03-03

**基金项目:** 江苏省工程力学分析重点实验室开放课题资助项目(LEM21A01); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(LEM21A01)

**作者简介:** 李广明(1997—),男,安徽芜湖人,合肥工业大学硕士生;

李孝宝(1985—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,硕士生导师,通信作者, E-mail: xiaobaoli@hfut.edu.cn.

不仅对电池结构造成严重的破坏,如裂纹生长等对电池性能和循环使用造成的不利影响<sup>[3]</sup>,也会对离子的扩散和电化学响应产生影响,外部的力学激励也会对离子扩散行为产生较大的影响<sup>[4]</sup>。

研究发现,若将离子电池的电极尺寸缩小至纳米尺度,其力学性能显著提高。文献[5]研究表明,直径较小的纳米材料模量明显高于直径较大的纳米材料模量,后者与材料的宏观模量相当。此外,电子器件和集成电路的逐步微型化也对电池尺寸的进一步缩小提出了新的要求和挑战。由于纳米尺寸下尺寸效应不可忽略,学者们研究了纳米电极考虑表面应力情况下的浓度场和应力场等。文献[3]通过引入表面效应考虑恒电流和恒电压情况下纳米线电极的浓度场和应力场;文献[6]研究了表面能、表面应变及表面应力对具有尺寸依赖性的夹杂的弹性状态的影响,利用变分公式导出了具有表面效应的本征应变球面非均匀性弹性状态的封闭表达式;文献[7]研究了实心 and 空心纳米柱状电极在恒电流充电且无内外载荷的情况下浓度场和应力场的结果;文献[8]研究了锂离子电池中球形纳米颗粒电极表面效应与化学扩散的耦合效应等。

通过分析上述文献发现,虽然对锂离子电池和纳米电极的研究层出不穷,但是对空心纳米柱状电极在恒电压充电下考虑表面效应和外载荷影响的研究很少。为此,本文通过建立在表面效应和外部载荷共同作用下的力-扩散双向耦合模型,对空心纳米柱状电极中的力学和扩散行为进行了研究。

### 1 应力分析

材料的表面应力与材料特定的几何形状的表面能和应变张量有关,可以用 Gibbs 方程<sup>[6]</sup>表示为:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{surface}} = \gamma\delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon_{\alpha\beta}} \quad (1)$$

其中: $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{surface}}$ 为表面应力; $\gamma$ 为单位体积表面能; $\epsilon_{\alpha\beta}$ 为二阶表面应变张量; $\delta_{\alpha\beta}$ 为 Kronecker delta 函数。

在纳米柱状结构中,关于表面应力和表面变形的表面本构方程与无载荷时的平衡方程<sup>[9]</sup>可以表示为:

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\theta\theta} = \tau^0 + (2\mu^s + \lambda^s - \tau^0)\epsilon_{\theta\theta} = \tau^0 + K^s\epsilon_{\theta\theta} \quad (2)$$

$$\sigma_r^{\text{surface}} = -\frac{\sigma_{\theta}^{\text{surface}}}{r^{\text{surface}}} \quad (3)$$

其中: $\tau^0$ 为无约束条件下的残余表面张力; $\mu, \lambda$ 为各项同性材料的 Lamé 常数; $\mu^s, \lambda^s$ 分别为表面、界面 Lamé 常数; $\sigma_r^{\text{surface}}$ 为表面径向应力; $\sigma_{\theta}^{\text{surface}}$ 为表面环向应力; $r^{\text{surface}}$ 为表面对应的径向位置。

假定纳米电极为各向同性的线弹性空心柱状结构,受内外均布力作用,模型如图 1 所示。

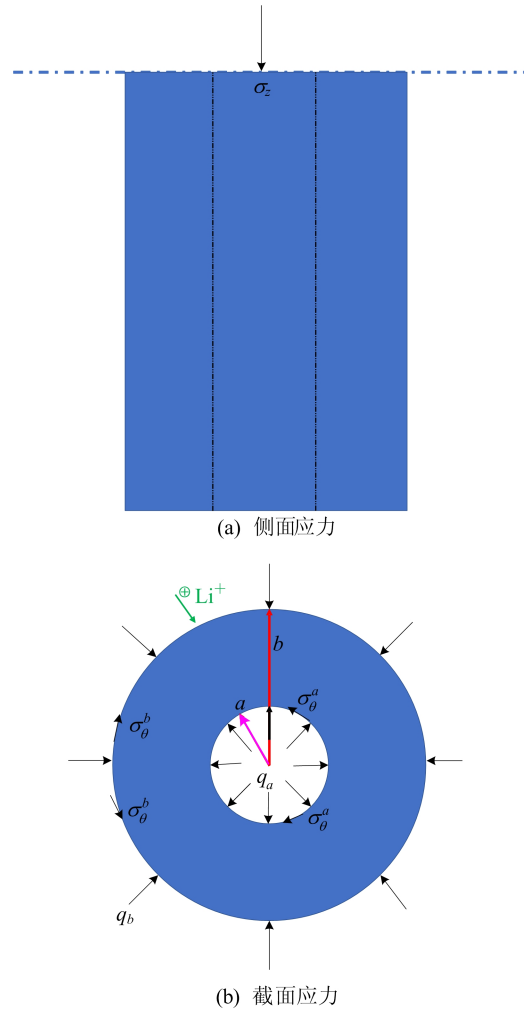


图 1 空心纳米柱状电极应力模型

类比热应力<sup>[3]</sup>和扩散诱导应力,本构方程可以表达为:

$$\epsilon_{rr} - \frac{\Omega c}{3} = \frac{1}{E}[\sigma_r - \nu(\sigma_{\theta} + \sigma_z)] \quad (4)$$

$$\epsilon_{\theta\theta} - \frac{\Omega c}{3} = \frac{1}{E}[\sigma_{\theta} - \nu(\sigma_r + \sigma_z)] \quad (5)$$

$$\epsilon_{zz} - \frac{\Omega c}{3} = \frac{1}{E}[\sigma_z - \nu(\sigma_r + \sigma_{\theta})] \quad (6)$$

其中: $\epsilon_{rr}, \epsilon_{\theta\theta}, \epsilon_{zz}$ 分别为径向应变、环向应变和轴向应变; $\sigma_r, \sigma_{\theta}, \sigma_z$ 分别为径向应力、环向应力和轴向应力; $E$ 为弹性模量; $\nu$ 为泊松比; $c$ 为浓度; $\Omega$ 为溶质的偏摩尔体积。

因为原子在固体中的扩散比弹性变形要慢得

多,所以机械平衡的建立要比扩散快得多。因此,力学平衡被当作静力平衡来处理<sup>[10-12]</sup>。在不考虑体力的情况下,圆柱体的静力力学平衡微分方程为:

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0 \quad (7)$$

其中, $r$  为径向位置。

对于无限小的变形,柱状颗粒的径向应变  $\epsilon_r$  和切向应变  $\epsilon_\theta$  可以通过与径向位移  $u$  的几何关系表达为:

$$\epsilon_r = \frac{du}{dr}, \quad \epsilon_\theta = \frac{u}{r} \quad (8)$$

由式(4)~(8)解得:

$$u(r) = \frac{\Omega(1+\nu)}{3(1-\nu)r} \int_a^r cr dr + Ar + \frac{B}{r} \quad (9)$$

$$\sigma_r = -\frac{\Omega E}{3(1-\nu)} \frac{1}{r^2} \int_a^r cr dr + \frac{EA}{(1+\nu)(1-2\nu)} - \frac{EB}{(1+\nu)r^2} + \frac{E\nu\epsilon_z}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (10)$$

$$\sigma_\theta = \frac{\Omega E}{3(1-\nu)} \frac{1}{r^2} \int_a^r cr dr + \frac{EA}{(1+\nu)(1-2\nu)} + \frac{EB}{(1+\nu)r^2} - \frac{\Omega Ec}{3(1-\nu)} + \frac{E\nu\epsilon_z}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (11)$$

$$\sigma_z = \frac{2EA}{(1+\nu)(1-2\nu)} - \frac{\Omega Ec}{3(1-\nu)} + \frac{E(1-\nu)\epsilon_z}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (12)$$

因此,静水压力可表示为:

$$\sigma_h = \frac{1}{3}(\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_z) = \frac{E(2A + \epsilon_z)}{3(1-2\nu)} - \frac{2\Omega Ec}{9(1-\nu)} \quad (13)$$

其中, $A$ 、 $B$  为与  $c$  有关的待定系数。

假设电极长度很大, $z$  方向的应变可以被忽略,即  $\epsilon_z = 0$ (平面应变)。径向应力需满足表面处的力学平衡,结合式(2)、式(3)得到应力边界条件如下:

$$\sigma_r(r=a) = \frac{\sigma_\theta^a}{a} - q_a = \frac{\tau^0 + K^s u(a)/a}{a} - q_a \quad (14)$$

$$\sigma_r(r=b) = -\frac{\sigma_\theta^b}{b} - q_b = -\frac{\tau^0 + K^s u(b)/b}{b} - q_b \quad (15)$$

将式(9)、式(10)代入式(14)、式(15)即得含  $c$  的系数  $A$ 、 $B$  和应力场。

## 2 扩散方程

反映锂离子嵌入和脱嵌的操作方式有恒电压

操作和恒电流操作<sup>[13]</sup>2种。恒电压充电时,电极被恒定浓度的锂离子包围着;恒电流充电时,电极表面离子通量为常数<sup>[9]</sup>。本文采取恒电压充电的方式,设电极内初始浓度  $c_0$  为 0,电极表面的锂离子浓度保持最大浓度  $c_b$ 。物质的通量可以表示为:

$$J = -Mc \nabla \mu \quad (16)$$

其中: $M$  为离子的迁移率; $\mu$  为每摩尔的化学势。

对于稀溶液而言,每摩尔的化学势  $\mu$ <sup>[14]</sup> 可以表达为:

$$\mu = \mu_0 + R_g H \ln c - \Omega \sigma_h \quad (17)$$

其中: $\mu_0$  为常数; $R_g$  为气体常数; $H$  为绝对温度。假设温度恒定,物质通量<sup>[15-16]</sup> 可以表达为:

$$J = -D \left( \nabla c - \frac{\Omega c}{R_g H} \nabla \sigma_h \right) \quad (18)$$

其中, $D = MR_g H$  为离子的扩散系数。

物质的质量守恒方程为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0 \quad (19)$$

其中, $t$  为时间。将式(13)、式(18)代入式(19),得到柱坐标下锂离子嵌入和脱嵌过程中的溶质浓度扩散方程,即

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \theta \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)^2 + \theta c \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \quad (20)$$

其中, $\theta = \frac{\Omega}{R_g H} \frac{2\Omega E}{9(1-\nu)}$ 。

初始条件和边界条件为:

$$c(r, t=0) = c_0, \quad a \leq r < b \quad (21)$$

$$c(r=b, t) = c_b, \quad t \geq 0 \quad (22)$$

为了更直观地展示浓度场和应力场与位置和时间关系,将位置和时间无量纲化,即

$$x = \frac{r}{b}, \quad T = \frac{Dt}{b^2} \quad (23)$$

由于式(20)的非线性特征,本文采用有限差分法求解恒电压充电条件下的浓度场  $c(x, T)$ 。本文使用有限差分方法时,对时间和空间进行离散的网格尺寸需要满足收敛性条件  $\Delta T / (\Delta x)^2 < 0.5$ ,本文中两者分别设置为  $\Delta T = 0.000\ 025$  和  $\Delta x = 0.01$ ,以满足收敛性条件。

然后结合式(23)将所得浓度场代入式(10)~(12),得到应力场  $\sigma_r(x, T)$ 、 $\sigma_\theta(x, T)$ 、 $\sigma_z(x, T)$ 。

## 3 计算结果与讨论

作为被广泛使用的正极材料  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $y < 1$ ),  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  在锂化过程中约发生大概 7% 的体积

膨胀<sup>[17-18]</sup>。本文以  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $y < 1$ ) 为例,研究空心纳米柱状电极中表面效应和外部载荷对浓度场和应力场的影响。

另外,一般仅可通过实验测量或者原子模拟预测才能获得纳米尺度下材料的性能参数,因此本文忽略了纳米尺度下尺寸效应对材料性能参数的影响,假设  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  相关参数扩散过程中保持不变,见表 1 所列<sup>[10,19-22]</sup>。

**表 1  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  和模型的相关参数**

参数	$\text{Mn}_2\text{O}_4$	参考文献
$D/(\text{m}^2/\text{s})$	$7.08 \times 10^{15}$	[19]
$E/\text{GPa}$	10	[19]
$\nu$	0.3	[19]
$\Omega/(\text{m}^3/\text{mol})$	$3.497 \times 10^{-6}$	[19]
$R_g/[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	8.31	[20]
$H/\text{K}$	273	[20]
$c_0/(\text{mol}/\text{m}^3)$	0	
$c_b/(\text{mol}/\text{m}^3)$	$2.29 \times 10^4$	[21]
$\tau^0/(\text{N}/\text{m})$	1	[22]
$K^s/(\text{N}/\text{m})$	5	[10]
$a/\text{nm}$	10	
$b/\text{nm}$	50	

空心纳米柱状电极在恒电压充电条件下锂离子嵌入过程中锂离子浓度、径向应力、环向应力、轴向应力随时间和位置的变化趋势如图 2 所示。

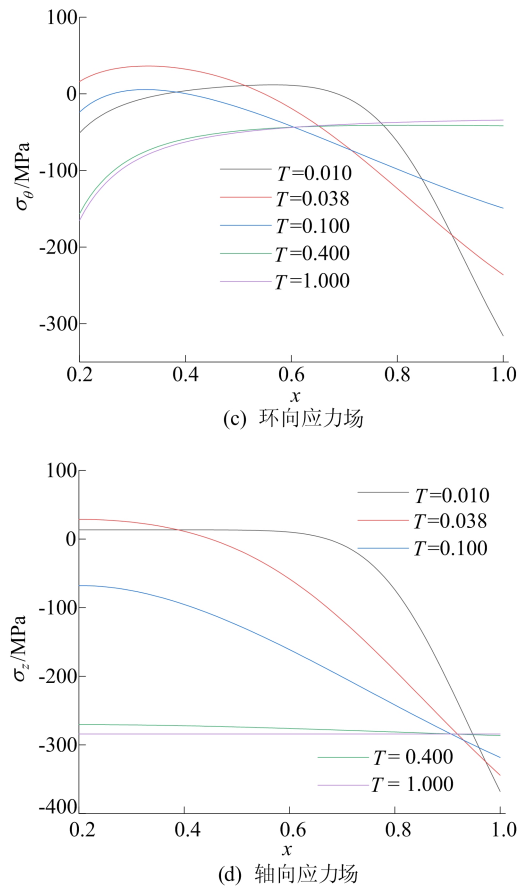
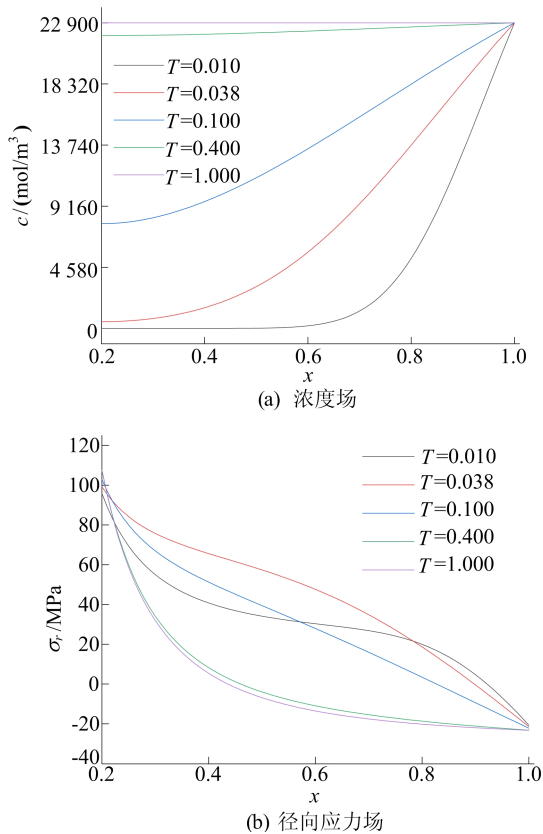


图 2 空心纳米柱状电极无载荷下不同时刻浓度场和应力场

由图 2a 可知,溶质浓度随时间的进行而增大。充电开始时,内部锂离子浓度增加缓慢,随着外界锂离子的不断嵌入,内部锂离子浓度不断增加并最后与外层锂离子浓度趋于一致。由图 2b 可知,空心电极充电过程中径向应力由内向外、由拉应力渐变为压应力,内壁处拉应力最大而外壁处压应力最大。随着时间的进行,电极内壁和外壁的径向应力均不断增大但均不显著。由图 2c 可知,随着充电过程的进行,充电开始后的一段时间内,电极中间的一部分环向应力为拉应力,此外,电极中环向应力大部分时间和位置均为压应力。其中,电极内壁的环向应力随时间先由压应力减小为 0 后变为拉应力增大至峰值(峰值对应时刻  $T=0.038$ ),而后减小至压应力峰值。另外,电极外壁环向应力一直为压应力且随时间逐渐减小。由图 2d 可知,随着充电过程的进行,与环向应力类似,轴向应力在内壁处由拉应力先变大后变小直至压应力后逐渐增大,在外壁处一直为压应力且缓慢变小。

由图 2 可知,浓度场和应力场在电极外壁梯度随着时间的增加而减小,这是由初始时刻外壁浓度差异最大,随着时间变化这种差异逐渐变小,

并且扩散和应力相互耦合造成的。

本文主要研究工作包括研究尺寸效应和外载荷对力-扩散耦合的影响。由式(20)~(22)可知浓度场不受表面效应和外载荷的影响,接下来本文研究尺寸效应和外载荷对应力场的影响。

空心纳米柱状电极恒电压充电条件下外半径为 10、50、100、1 000 nm 且均为  $T=0.038$  时刻的应力场(固定  $a:b=1:5$ ),如图 3 所示。

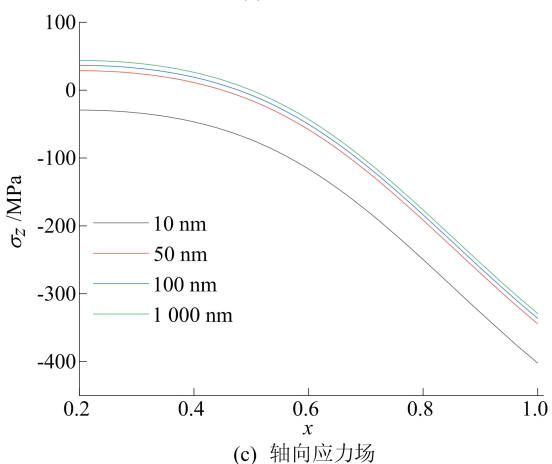
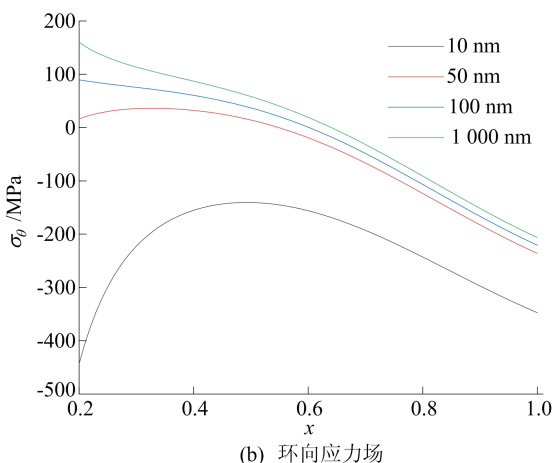
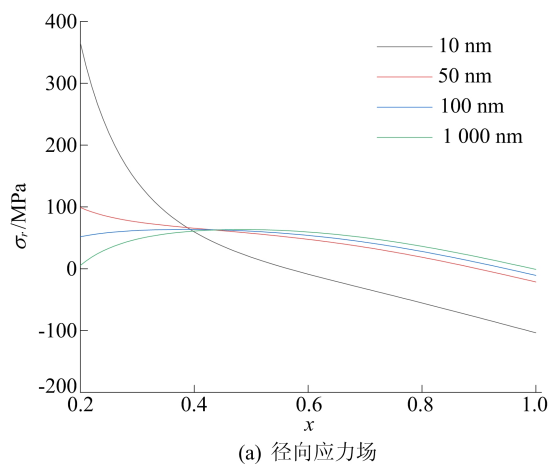
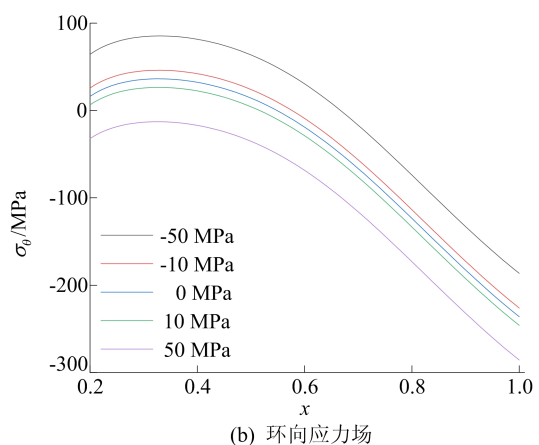
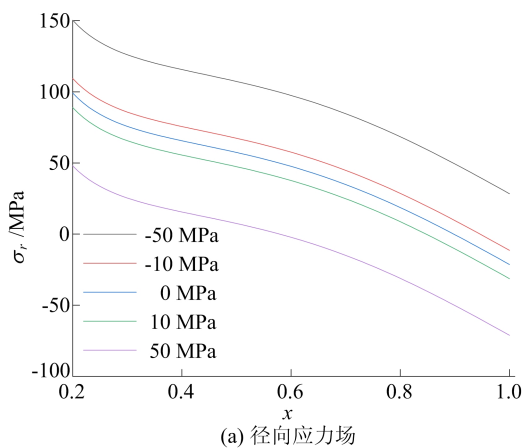


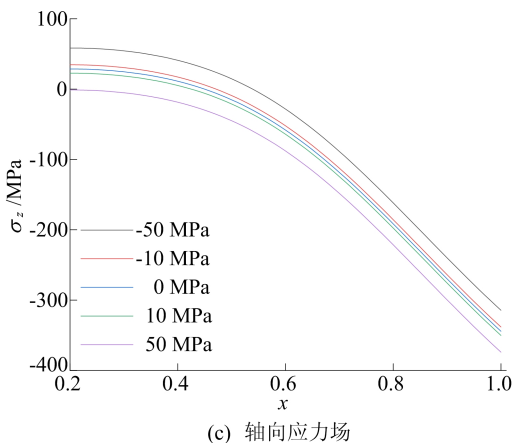
图 3 空心纳米柱状电极不同外半径条件下  $T=0.038$  时刻的应力场

从图 3a 可以看出,尺寸效应引起的表面效应对径向应力的作用与电极位置有关,表面效应在内侧起拉应力作用,在外侧起压应力作用,分界点所处位置以及内壁处应力梯度的方向可能还与电极材料的表面模量有关<sup>[21]</sup>。由图 3a 还可知,空心纳米柱状电极恒电压充电条件下可通过增大电极尺寸降低电极内部径向应力。由图 3b、图 3c 可知,尺寸效应引起的表面效应对环向应力和轴向应力起压应力作用,这与文献[10-11]的研究结果相似。当电极外半径达到 100 nm 以上时,表面效应的影响相对较小,某些情况下可以忽略不计。另外,从图 3a、图 3b 可以看出,电极内部表面效应对径向应力和环向应力的影响较外部大,可能是由电极内外尺寸差距引起的表面效应差异造成的,这对设计电极尺寸有一定的指导意义。

空心纳米柱状电极在受不同外载荷(设空心电极内外载荷相同且正值为压力)情况下,  $T=0.038$  时刻的应力场如图 4 所示。

由图 4 可知,拉应力和压应力的外部载荷均相应地起到了拉应力或压应力的作用,这说明可以通过在电极内外施加拉力或压力对电极内的应力进行调控。



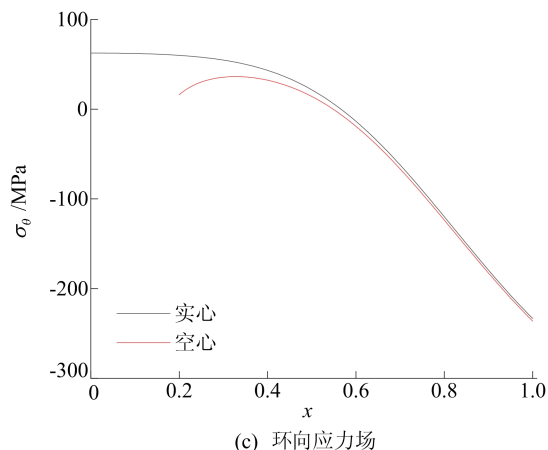


(c) 轴向应力场

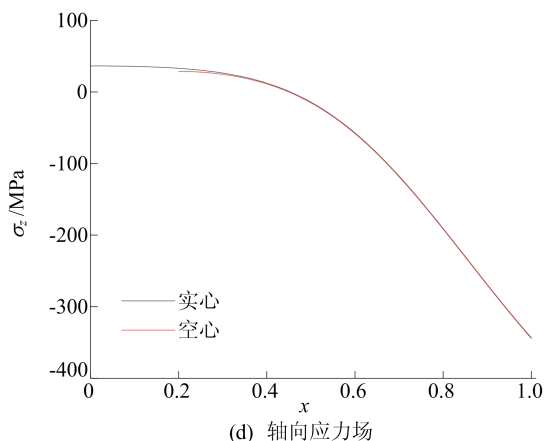
图 4 空心纳米柱状电极不同载荷条件下  $T=0.038$  时的应力场

以  $b=50\text{ nm}$  为例,由图 4a 可知,对电极内部施加一定的均布压力可降低电极内侧拉应力;由图 4b、图 4c 可知,对电极内部施加一定的均布压力,外部施加一定的均布拉力,可以实现对环向应力和轴向应力的拉压应力极值的减小。

为对比空心与实心结构不同导致的对恒电压充电过程中浓度场和应力场的影响,均采用表 1 所列参数绘制同尺寸下 ( $b=50\text{ nm}$ ) 空心 and 实心纳米柱状电极浓度场和应力场的对比图,如图 5 所示。

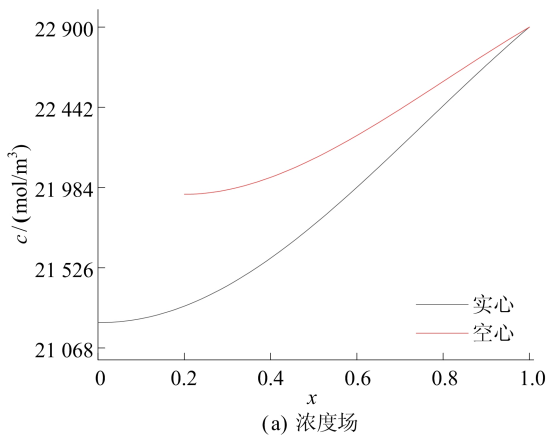


(c) 环向应力场

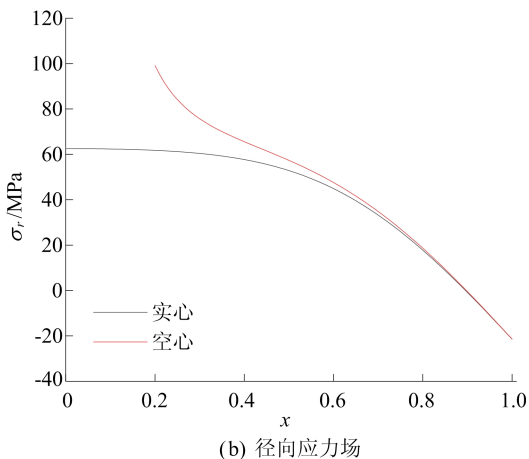


(d) 轴向应力场

图 5 空心与实心纳米柱状电极外半径为  $50\text{ nm}$  时同一时刻浓度场和应力场对比



(a) 浓度场



(b) 径向应力场

因为充电开始阶段浓度对比差异相对不明显,所以浓度场的对比采用  $T=0.400$  时刻,应力场的对比时间均保持  $T=0.038$  时刻。由图 5 可知,充电过程中同尺寸下空心与实心电极外表面处浓度场和应力场基本一致。

由图 5a 可知,充电达同一时刻浓度空心较实心电极高,这表明在本文条件下空心柱状电极充电速度在一定程度上比实心柱状电极略快。由图 5b 可知,空心与实心电极在内外表面径向应力相差较大,两者外表面处径向应力相等均为压应力,而在内表面处径向应力均为拉应力且空心电极应力较实心大。由图 5c、图 5d 可知,空心与实心纳米柱状电极内侧环向应力和轴向应力为拉应力、外侧为压应力且空心结构应力数值在内侧均小于实心结构。研究结果对设计电极结构有一定的指导意义。

### 4 结 论

本文建立了一个可以考虑表面效应的力-扩散耦合模型,用于研究恒电压充电情况下表面效

应和外载荷对空心纳米柱状电极中离子扩散和应力的影响。通过理论推导和数值计算的方法得到电极充电时的浓度场和应力场,分析出外载荷和尺寸效应引起的表面效应对两者的影响,对比了同尺寸下空心 and 实心电极充电时浓度场和应力场的差异。这些结果对研究纳米柱状电极中的离子扩散、应力演变以及设计电极结构和尺寸有一定的参考价值。

### [参 考 文 献]

- [1] 戴玮. 基于电化学力耦合模型的锂离子电池扩散极化及扩散应力分析[D]. 镇江:江苏大学,2020.
- [2] ZHAO Y,STEIN P,BAI Y,et al. A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*,2019,413:259-283.
- [3] DESHPANDE R,CHENG Y T,VERBRUGGE M W. Modeling diffusion-induced stress in nanowire electrode structures [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (15): 5081-5088.
- [4] CHRISTENSEN J,NEWMAN J. Stress generation and fracture in lithium insertion materials[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*,2006,10(5):293-319.
- [5] CUENOT S,FRTIGNY C,DEMOUSTIER-CHAMPAGNE S,et al. Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy[J]. *Physical Review B*,2004,69(16):1124-1133.
- [6] SHARMA P,GANTI S,BHATE N. Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nano-inhomogeneities [J]. *Applied Physics Letters*,2003,82(4):535-537.
- [7] MONROE C,NEWMAN J. The effect of interfacial deformation on electrodeposition kinetics[J]. *Journal of the Electrochemical Society*,2004,151(6):A880-A886.
- [8] JIA N,PENG Z L,YANG Y Z,et al. The coupling effect of surface effect and chemical diffusion in lithium-ion battery with spherical nanoparticle electrodes [J]. *International Journal of Applied Mechanics*,2020,12(8):2050091.
- [9] DESHPANDE R,CHENG Y T,VERBRUGGE M W. Modeling diffusion-induced stress in nanowire electrode structures [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (15): 5081-5088.
- [10] CHENG Y T,VERBRUGGE M W. The influence of surface mechanics on diffusion induced stresses within spherical nanoparticles [J]. *Journal of Applied Physics* 2008, 104(8):083521-083526.
- [11] VERBRUGGE M W,CHENG Y T. Stress distribution within spherical particles undergoing electrochemical insertion and extraction[J]. *Electrochemical Society Transactions*,2008,16(13):127-139.
- [12] VERBRUGGE M W,CHENG Y T. Stress and strain-energy distributions within diffusion-controlled insertion-electrode particles subjected to periodic potential excitations [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(11):A927-A937.
- [13] CHENG Y T,VERBRUGGE M W. Evolution of stress within a spherical insertion electrode particle under potentiostatic and galvanostatic operation[J]. *Journal of Power Sources*,2009,190(2):453-460.
- [14] LI C M. Physical chemistry of some microstructural phenomena[J]. *Metallurgical Transactions A*,1978,9(10): 1353-1380.
- [15] ZHANG X C,SHYY W,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.
- [16] SONG Y C,SHAO X J,GUO Z S,et al. Role of material properties and mechanical constraint on stress-assisted diffusion in plate electrodes of lithium ion batteries[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*,2013,46(10):105307.
- [17] CHRISTENSEN J,NEWMAN J. A mathematical model of stress generation and fracture in lithium manganese oxide [J]. *Journal of the Electrochemical Society*,2005,153(6): A1019-A1030.
- [18] GOLDMAN S. Generalizations of the Young-Laplace equation for the pressure of a mechanically stable gas bubble in a soft elastic material[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(18):184502.
- [19] HAO F,FANG D N. Diffusion-induced stresses of spherical core-shell electrodes in lithium-ion batteries; the effects of the shell and surface/interface stress[J]. *Journal of the Electrochemical Society*,2013,160(4):A595-A600.
- [20] LI Y,ZHANG K,ZHENG B L,et al. Effect of local deformation on the coupling between diffusion and stress in lithium-ion battery[J]. *International Journal of Solids and Structures*,2016,87(1):81-89.
- [21] HAO F,GAO X,FANG D N. Diffusion-induced stresses of electrode nanomaterials in lithium-ion battery; the effects of surface stress[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(10):103507.
- [22] VITOS L,RUBAN A V,SKRIVER H L,et al. The surface energy of metals[J]. *Surface Science*,1998,411(1): 186-202.

(责任编辑 张 镛)