arXiv:2601.01443v1 [physics.app-ph] 4 Jan 2026

采用相场法对嵌锂–脱锂过程中硅颗粒断裂行为进行全耦合多物理场建模

Jie Yang[1] 和 Wei Tan[1*]

[1]伦敦玛丽女王大学工程与材料科学学院，迈尔恩德路，伦敦，E14NS，英国。

*通讯作者。电子邮箱：wei.tan@qmul.ac.uk；贡献作者：exx845@qmul.ac.uk；

摘要

本研究建立了一种全耦合质量传输、变形、相场和疲劳损伤的多物理场模型，用于研究硅颗粒在单次嵌锂–脱锂循环中的开裂和断裂行为，以及多次循环中的疲劳损伤。系统分析了颗粒直径、充电倍率和预存缺口对硅颗粒失效行为的影响。结果表明，充电倍率、颗粒直径和预存缺口长度的增加会导致开裂速率增大、颗粒断裂加快。随后，建立了经验证的硅颗粒断裂行为等高线图。此外，还考察了预存缺口长度和充电倍率对疲劳损伤的影响，发现预存缺口越长、充电倍率越大，颗粒的循环寿命越短。最后，为减轻颗粒断裂，在颗粒中引入纳米孔，并研究了孔隙率对断裂行为的影响。结果表明，纳米孔能够减小膨胀、耗散全局拉伸应力，并延长裂纹扩展路径。所建立的计算框架揭示了应力-扩散耦合理论与颗粒尺度退化之间的预测关系，为未来设计和制造具有抗失效能力的硅基锂离子电池负极提供了指导。

关键词：多物理场建模；断裂行为；硅颗粒；相场法；嵌锂-脱锂

1 引言

电动汽车的快速发展使人们对更长续航里程的需求日益增长，同时，轻量化设计的要求也使开发能量密度更高的电极成为必要 [1, 2]。尽管锂镍锰钴氧化物（NMC）等正极材料的能量密度已接近其理论极限，负极材料目前仍展现出更大的提升潜力 [3]。硅基材料因其极高的理论锂离子容量（$Li_{15}Si_4$的理论锂离子容量为 3579 mAh/g），已成为一种颇具前景的替代材料，这一容量几乎是石墨（372 mAh/g）的十倍[4, 5]。然而，硅颗粒在嵌锂过程中会膨胀约 300% [6, 7], ，反复的嵌锂/脱锂循环会导致过度的周期性体积变化，进而引发颗粒开裂、断裂，最终造成电极失效 [8–10]。为研究硅颗粒的断裂行为，Liu 等人 [11]和 Tokranov 等人 [12]分别采用原位透射电子显微镜（TEM）和原子力显微镜（AFM）技术，研究颗粒直径的影响。他们发现，直径小于 150 nm 的颗粒不会发生开裂。

尽管取得了这些进展，但由于实验方法在捕捉应力和浓度分布等基本特征方面存在局限性，硅颗粒的失效机制仍不明确。为应对这些挑战，研究人员采用了模拟方法。例如，Huang 等人 [13] 采用弹性-理想塑性模型描述嵌锂诱导变形，并得出结论：颗粒尺寸会通过应变能释放影响断裂。Zhao 及其同事通过模拟和实验研究了晶体硅的嵌锂过程，展示了初始嵌锂期间的颗粒变形和应力演化 [14–16]。最近，Schoof 等人研究了非晶硅在单次循环和多次循环期间的应力演化与分布 [17]。尽管这些研究仅提供了应力分布方面的见解，并未描述颗粒损伤，但它们为研究硅颗粒在嵌锂和脱锂过程中的开裂与断裂行为奠定了坚实基础。

近年来，相场法在固体损伤建模中日益受到重视。基于Griffith能量型断裂理论，该方法将演化界面视为弥散界面而非尖锐界面，能够有效捕捉裂纹扩展 [18, 19]。此外，该方法兼容性良好，可与腐蚀 [20],、微观结构演化 [21], 、力学断裂 [22],、热剥落 [23],等其他物理过程无缝耦合，因此非常适用于多物理场建模。Xu 等人[24] 采用相场法开发了多物理场模型，用于描述硅纳米颗粒中的裂纹起始与扩展。他们证明，颗粒尺寸和嵌锂速率是影响开裂的主要因素，并提出了这两个变量与裂纹起始之间的定量关系。类似地，Choi 等人[25] 将相场损伤模型、锂离子扩散模型和力学模型相结合，以表征硅纳米颗粒中的裂纹起始与扩展，并指出浓度梯度导致的应力/应变失配是损伤的主要原因。

然而，这些模型主要关注单次充放电步骤中的电极颗粒，而实际情况下，颗粒会经历循环载荷和疲劳损伤。Chew 等人 [26] 采用包含预存微裂纹的有限元模型，研究有限应变、塑性流动和压力梯度对反复嵌锂/脱锂循环过程中锂扩散的综合影响。Ai 等人 [27] 采用多物理场相场模型来捕捉 NMC 正极颗粒中的疲劳裂纹扩展，并探讨了 C倍率、颗粒尺寸和裂纹几何形状对损伤的影响。Zhang 等人 [28]构建了一个机化耦合模型，用于分析循环诱导的应力演化、机械退化和容量损失，并提出了能够减轻损伤的最佳充电方案。

然而，现有研究仍存在不足。实验结果表明，硅颗粒在嵌锂过程中会发生晶态到非晶态相变，从而改变其力学性能 [29–33] ——这一因素在以往模型中常被忽略。此外，先前研究已证明，预存微缺陷会显著影响断裂行为 [26]。然而，尽管这些缺陷在实际应用中不可避免，其影响却尚未得到充分研究。最后，多孔结构有利于容纳膨胀，因此可能减少颗粒断裂 [34]。尽管已有研究提出使用多孔硅颗粒[35–38], ，但其影响机制以及孔隙率对断裂行为的影响仍鲜有探讨。为弥补这些不足，本研究开发了一种耦合质量传输、固体力学和相场损伤的多物理场模型，并通过实验结果对其进行验证。我们将疲劳损伤纳入相场损伤模型，以模拟循环嵌锂/脱锂过程。建模细节见第2节。第3节讨论硅颗粒断裂机制，并进一步研究颗粒直径、充电倍率的影响、预存缺口、低充电倍率下的疲劳损伤以及纳米孔的影响。

2 多物理场模型

硅颗粒中锂离子的嵌入和脱出可描述为由化学势梯度驱动的扩散过程。锂离子的迁移速度表示为 [39]:

$$\mathbf{v} = -M\nabla\mu, \tag{1}$$

其中， M 表示锂离子的迁移率， μ 表示化学势。因此，锂离子的通量可表示为:

$$\mathbf{J} = c\mathbf{v} = -Mc\nabla\mu, \tag{2}$$

其中， c 为锂离子浓度。

在理想固溶体中，化学势可写为 [40]:

$$\mu = \mu_0 + RT\ln c - \Omega_c\sigma_h, \tag{3}$$

其中 μ_0 为常数， R 为气体常数， T 为绝对温度，本研究中取 298K，以模拟室温下的等温条件， X为锂离子的摩尔分数， Ω_c 为锂离子的偏摩尔体积， σ_h 为静水应力，定义为 $\sigma_h = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) / 3$ 其中σ_{ij} 为应力张量中的元素。将式（1）和（3）代入式（2）：

$$\mathbf{J} = -D(\nabla c - \frac{c\Omega_c}{RT}\nabla\sigma_h) \text{ and } \mathbf{J}\cdot\mathbf{n} = \bar{J}, \tag{4}$$

其中， $D = MRT$ 表示锂离子在硅中的扩散系数， $\mathbf{n}$ 是颗粒边界的法向量， J 是外部通量载荷的大小。第二个方程假设通量方向垂直于颗粒边界。物种守恒表示为：

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla\cdot\mathbf{J} = 0. \tag{5}$$

2.1 扩散诱导变形

对于嵌入过程，假设材料的晶格常数随嵌入离子的体积线性变化，从而产生应力 [40]。因此，包含化学应变 ε_{Li} 的线弹性体应力-应变关系可表示如下 [41]:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{E}[(1+\nu)\boldsymbol{\sigma}_{ij} - \nu\boldsymbol{\sigma}_{kk}\mathbf{I}] + \boldsymbol{\varepsilon}_{Li}, \tag{6a}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{Li} = \frac{\Omega_c(c-c_0)}{3}\mathbf{I}, \tag{6b}$$

其中， $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$ 和 $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ 分别为应变分量和应力分量。 c_0 指初始无应力状态下的参考浓度，在模拟中设为零，因为固体中预存电子的贡献可以忽略不计。 E为杨氏模量， ν 表示泊松比。在首个循环中，颗粒发生从晶态硅到非晶态锂x硅的相变，导致力学性能发生变化。因此， E 和 ν 都与(x)相关，其定义如下 [30]:

$$E(x) = \frac{m_E x + n_E}{1+x}[\text{GPa}], \tag{7}$$

$$\nu(x) = \frac{m_v x + n_v}{1+x}, \tag{8}$$

其中 $x = \frac{x_{max}c}{c_{max}}$, $x_{max} = 3.75$ 和 c 表示局部锂离子浓度，而c_{max} 是硅颗粒中锂离子的最大浓度。根据文献，对于晶态硅颗粒， $m_{Ea} = 37.96$, $n_{Ea} = 156.13$, $m_{va} = 0.14$和 $n_{va} = 0.19$；对于非晶硅颗粒， $m_{Ec} = 18.9$, $n_{Ec} = 90.13$, m_{vc} =0。24 和 $n_{vc} = 0.28$。此外，断裂过程中杨氏模量会退化，退化后的模量表示为 $E_d = g(d)E$，其中 $g(d)$ 是将在下一节中定义的退化函数。应力分量的表达式如下：

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = 2\mu(\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} - \boldsymbol{\varepsilon}_{Li}) + \lambda(\boldsymbol{\varepsilon}_{kk} - \boldsymbol{\varepsilon}_{Li})\mathbf{I}, \tag{9}$$

where $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$, $\lambda = \frac{2\nu\mu}{1-2\nu}$ and $\mathbf{I}$ is the identical matrix.

2.2 相场损伤

在相场损伤模型中，裂纹被表示为在完整区域与完全开裂区域之间平滑过渡的界面 [42]。该界面由一个标量 d表征，其取值范围为 0 到 1，其中 $d=0$ 表示完整区域，$d=1$ 表示完全开裂区域。裂纹扩展遵循格里菲斯理论，该理论指出，形成新的裂纹表面所释放的应变能，等于裂纹表面积与临界能量释放率的乘积 G_c，后者也称为材料断裂韧度。在锂嵌入导致硅发生相变的过程中，G_c 也取决于 x ，其定义为 [31]:

$$G_c(x)=\begin{cases}k_{G1}x^2+k_{G2}x+k_{G3} & \text{if } 0\le x<1.5\\ 9.7 & \text{if } x\ge 1.5\end{cases}\ [\mathrm{J/m^2}], \tag{10}$$

其中， $k_{G1}=1.9$， $k_{G2}=2.2$ 和 $k_{G3}=2.1$ 为文献中的拟合参数。当 x 大于 1.5 时，文献结果表明 G_c达到平台值，因此选择 1.5 作为临界值。控制方程采用混合方法 [43]，在无体力的情况下纳入应力平衡方程，以及根据格里菲斯能量平衡推导的相场演化定律:

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot[g(d)\boldsymbol{\sigma}]=\mathbf{0}, \tag{11a}$$

$$\frac{G_c}{l}(d-l^2\nabla^2 d)=2(1-d)\mathcal{H}, \tag{11b}$$

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{n}=\bar{\mathbf{t}} \text{ and } \mathbf{u}=\bar{\mathbf{u}} \text{ at } \partial\Omega, \tag{11c}$$

$$\boldsymbol{\nabla}d\cdot\mathbf{n}=0 \text{ and } d=0 \text{ at } \partial\Omega, \tag{11d}$$

其中， l 为相场长度尺度， $\partial\Omega$ 为具有外法向 $\mathbf{n}$的边界，$\bar{\mathbf{t}}$ 为外力向量。对于硅颗粒的外表面，$\mathbf{t}$ 设为零。该条件在物理上代表一个未承受外部机械载荷的单个孤立颗粒。这是对当前模型的简化，因为假设颗粒处于固态电解质中，而固态电解质会对颗粒表面施加外部载荷。但本研究旨在表征硅颗粒自身由其体积变化驱动的固有断裂倾向。未来将研究同时考虑内部和外部影响的更复杂模型。$\mathbf{u}$ 为受约束 $\bar{\mathbf{u}}$的位移向量。外部自由表面不施加非零 $\bar{\mathbf{u}}$ 。相反，这些约束仅用于实施二维轴对称建模的对称条件。旋转对称轴上的节点受到约束，以防止径向位移。 $g(d)$ 为相场退化函数 [27]:

$$g(d)=(1-d)^2+k, \tag{12}$$

其中使用 $k=10^{-5}$ 以避免在 $d=1$处出现奇异性。 $\mathcal{H}$ 是最大拉伸弹性应变能的局部历史场 ψ_0^+（t）， $\mathcal{H}=$ 最大ψ_0^+. 采用体积-偏差分解 [44] ,

以减轻压缩载荷下的损伤。拉伸应变能和压缩应变能定义如下:

$$\psi_0^+ = 0.5K\left\langle \varepsilon_{kk} - \varepsilon_{Li} \right\rangle_+^2 + \mu(\boldsymbol{\varepsilon}^{dev} : \boldsymbol{\varepsilon}^{dev}), \tag{13a}$$

$$\psi_0^- = 0.5K\left\langle \varepsilon_{kk} - \varepsilon_{Li} \right\rangle_-^2, \tag{13b}$$

其中 K 为体积模量，$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$。 $\boldsymbol{\varepsilon}^{dev}$ 为偏弹性应变，$\boldsymbol{\varepsilon}^{dev} = (\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} - \boldsymbol{\varepsilon}_{Li}) - (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{Li})\mathbf{I}$ 且算子 $\langle * \rangle_{\pm}$ 定义为 $\langle x \rangle = (x \pm | x |)/2$.

2.3 疲劳损伤模型

疲劳损伤模型基于Carrara等人提出的疲劳退化函数。 [45]。材料韧性 G_c 会因疲劳损伤而退化，疲劳损伤通过累积历史变量 α 和退化函数 f（α）进行量化。因此，相场的控制方程修改为

$$\frac{G_d}{l}(d - l^2\nabla^2 d) - l\nabla d \cdot \nabla G_d = 2(1-d)\mathcal{H}. \tag{14}$$

其中 $G_d = f$（$\overline{\alpha}$）G_c，变量 α 为

$$\overline{\alpha} = \int_0^t \boldsymbol{H}(\alpha\dot{\alpha}) \mid \dot{\alpha} \mid d\tau, \tag{15}$$

其中， τ 为用于积分的伪时间， $\boldsymbol{H}$ 为用于防止卸载过程中损伤累积的Heaviside函数。历史变量 α 定义为弹性应变能密度的有效部分，即 $\alpha = g$（d）ψ_0^+，其中 $\dot{\alpha}$ 表示其变化率。疲劳退化函数 f（α）描述了循环载荷作用下材料抗断裂能力的退化，其定义如下:

$$f(\overline{\alpha}) = \begin{cases} 1 & \text{if } \overline{\alpha} < \alpha_T, \\ \left(\frac{2\alpha_T}{\overline{\alpha}+\alpha_T}\right)^2 & \text{if } \overline{\alpha} \geq \alpha_T, \end{cases} \tag{16}$$

其中，$\alpha_T = G_c/(12l)$ 为疲劳裂纹阈值，超过该阈值后，疲劳损伤开始累积。历史变量 $\mathcal{H}$ 和 α 根据以下方程进行更新

$$\begin{cases} \mathcal{H}^n = \psi_0^+ & \text{if } \psi_0^+ > \mathcal{H}^{n-1}, \\ \mathcal{H}^n = \mathcal{H}^{n-1} & \text{if } \psi_0^+ \leq \mathcal{H}^{n-1}, \end{cases} \tag{17a}$$

$$\begin{cases} \overline{\alpha}^n = \overline{\alpha}^{n-1} + \mid \alpha^n - \alpha^{n-1} \mid & \text{if } \alpha^n > \alpha^{n-1}, \\ \overline{\alpha}^n = \overline{\alpha}^{n-1} & \text{if } \alpha^n \leq \alpha^{n-1}, \end{cases} \tag{17b}$$

其中，上标 n 和 $n-1$ 分别对应第 n 个时间步及其前一个时间步。

众所周知，硅在嵌锂过程中会发生显著的体积膨胀，这属于大变形过程。因此，许多研究采用复杂的有限应变和弹塑性框架来详细捕捉这些效应 [14, 46]。然而，本研究的主要目标是探究脆性断裂的起始与扩展；这一过程从根本上受弹性应变能的储存与释放所支配。此外，为开展大规模参数研究（这是本研究的核心贡献之一），框架必须具备较高的计算效率。因此，本研究采用计算效率较高的小应变线弹性框架。该模型通过浓度相关的力学性质，有效纳入了材料演化与软化这一关键因素，可作为更复杂塑性行为的一种高效计算近似。

3 有限元实现

下文将介绍质量传输方程的有限元离散（第 3.1 节），随后介绍变形（第 3.2 节）和断裂（第 3.3 节）问题的离散、耦合问题的 formul化（第3.4 节）以及模型的实现细节（第 3.5 节）。虽然离散过程是在 COMSOL Multiphysics 中完成的，但本节中的推导对于定义非标准耦合和全耦合刚度矩阵至关重要，它们构成了本文的核心贡献。本节提供了确保结果可复现所需的数学蓝图。这些小节共同采用如下方式对主场的节点值进行插值:

$$\mathbf{u} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{N}_i \mathbf{u}_i \,, \quad d = \sum_{i=1}^{n} N_i d_i \,, \quad c = \sum_{i=1}^{n} N_i c_i \tag{18}$$

其中采用了 Voigt记号， n 表示节点数， $\boldsymbol{N}_i$ 为插值矩阵——由节点形函数 N_i 作为分量构成的对角矩阵。类似地，相应的梯度量离散如下，

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{B}_i^u \mathbf{u}_i \,, \quad \nabla d = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{B}_i d_i \,, \quad \nabla c = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{B}_i c_i \tag{19}$$

其中， $\boldsymbol{B}_i^u$表示标准应变-位移矩阵， $B_i^u = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_i}{\partial y} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} & \frac{\partial N_i}{\partial x} \end{bmatrix}$ 和B_i 是包含形函数空间导数的向量， $B_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} \,, & \frac{\partial N_i}{\partial y} \end{bmatrix}^{\mathrm{T}}$，应力张量的分量为

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{C}_0 \left[\mathbf{B}_i \mathbf{u}_i - N_i c_i \frac{\Omega}{3} \mathbf{I}^c \right], \tag{20}$$

其中，$\mathbf{C}_0$ 是线弹性刚度矩阵，$\mathbf{I}^c = [1,1,0]^{\mathrm{T}}$.

3.1 质量传输问题的有限元离散

质量传输问题的弱形式可表示为

$$\int_{\Omega} \nabla(\delta c) \cdot \mathbf{J} - \delta c \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}V - \int_{\partial\Omega} \delta c \overline{J} \mathrm{d}S = 0. \tag{21}$$

通过离散化式（21），可得到质量传输问题的残差向量，其中 δc表示锂离子浓度的任意变分，

$$r_i^c = \int_{\Omega} (\mathbf{B}_i^{\mathrm{T}} D \nabla c - \mathbf{B}_i^{\mathrm{T}} \frac{D\Omega_c c}{RT} \nabla \sigma_h + N_i \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}) \mathrm{d}V + \int_{\partial\Omega} N_i \overline{J} \mathrm{d}S. \tag{22}$$

由此可定义扩散率矩阵，

$$K_{ij}^c = \frac{\partial r_i^c}{\partial c} = \int_{\Omega} (\mathbf{B}_i^{\mathrm{T}} D \mathbf{B}_j - \mathbf{B}_i^{\mathrm{T}} \frac{D\Omega_c}{RT} N_j \mathbf{B}_j \sigma_h) \mathrm{d}V, \tag{23}$$

其中，粗体变量的下标 i和 j 表示来自节点i 和 j 的贡献，而非矩阵分量。考虑质量传输与变形之间的耦合，以及质量传输与相场之间的耦合：

$$K_{ij}^{c\mathbf{u}} = \frac{\partial r_i^c}{\partial \mathbf{u}} = -\frac{D\Omega_c K}{RT} \int_{\Omega} \mathbf{B}_i^{\mathrm{T}} \cdot \nabla \mathbf{B}_j \mathrm{d}V, \tag{24}$$

$$K_{ij}^{cd} = \frac{\partial r_i^c}{\partial d} = -\frac{2ED\Omega_c}{3RT} \int_{\Omega} \mathbf{B}_i^{\mathrm{T}} \nabla[(1-d)] N_j \mathrm{tr}(\mathbf{C}_0 \epsilon) \mathrm{d}V, \tag{25}$$

结合浓度容量矩阵，

$$M_{ij} = \int_{\Omega} N_i^T N_j \mathrm{d}V, \tag{26}$$

以及扩散通量向量，

$$f_i^c = \int_{\partial\Omega_J} N_i^T \bar{J} \, \mathrm{d}S. \tag{27}$$

随后，离散后的水分传输方程为，

$$\boldsymbol{K}^c \mathbf{c} + \boldsymbol{M} \dot{\mathbf{c}} = \mathbf{f}. \tag{28}$$

3.2 变形问题的有限元离散

变形问题的弱形式可表述为

$$\int_{\Omega} [g(d)\boldsymbol{\sigma} : \delta\boldsymbol{\varepsilon}] \, \mathrm{d}V - \int_{\partial\Omega} \bar{\mathbf{t}} \cdot \delta\mathbf{u} \mathrm{d}S = 0. \tag{29}$$

利用公式（18）和（19）中给出的有限元离散，并考虑到公式（29）必须对原始场变量的任意取值成立，可推导出以下残差:

$$\mathbf{r}_i^{\mathbf{u}} = \int_{\Omega} g(d)(\mathbf{B}_i^{\mathbf{u}})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\sigma}\mathrm{d}V - \int_{\partial\Omega} N_i\bar{\mathbf{t}}\mathrm{d}S, \tag{30}$$

刚度矩阵的各分量通过对增量节点变量求残差的导数得到，如下所示:

$$K_{ij}^{\mathbf{u}} = \frac{\partial \mathbf{r}_i^{\mathbf{u}}}{\partial \mathbf{u}_j} = \int_{\Omega} \left\{ g(d)(\mathbf{B}_i^{\mathbf{u}})^T \rfloor \mathbf{B}_j^{\mathbf{u}} \right\} \mathrm{d}V\,, \tag{31}$$

考虑变形与相场之间的耦合，以及变形与质量传输之间的耦合，可得

$$K_{ij}^{\mathbf{u}d} = \frac{\partial \mathbf{r}_i^{\mathbf{u}}}{\partial d_j} = -2\int_{\Omega} \left\{ (1-d)N_j(\mathbf{B}_i^{\mathbf{u}})^T \mathbf{C}_0 \mathbf{B}_j^{\mathbf{u}}\mathbf{u}_j \right\} \mathrm{d}V\,, \tag{32}$$

$$K_{ij}^{\mathbf{u}c} = \frac{\partial \mathbf{r}_i^{u}}{\partial \mathbf{c}_j} = \int_{\Omega} (1-d)^2(\mathbf{B}_i^{u})^{\mathrm{T}} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial c_j}\mathbf{B}_k^{\mathbf{u}}\mathbf{u}_k N_j \mathrm{d}V, \tag{33}$$

其中，$\mathbf{C}$ 为弹性刚度张量。结合位移向量，

$$f_i^{\mathbf{u}} = -\int_{\partial\Omega_{\mathbf{u}}} N_i\bar{\mathbf{t}}\mathrm{d}S \tag{34}$$

3.3 相场问题的有限元离散

相场问题的弱形式可表示为

$$\int_{\Omega} \left[-2(1-d)\delta d\,\mathcal{H} + G_c\left(\frac{d}{\ell}\delta d + \ell\nabla d\cdot\nabla\delta d\right)\right] \mathrm{d}V \tag{35}$$

残差可表示如下

$$r_i^d = \int_{\Omega} \left[-2(1-d)N_i\,\mathcal{H} + G_c\left(\frac{d}{\ell}N_i + \ell\mathbf{B}_i^T\nabla d\right)\right] \mathrm{d}V, \tag{36}$$

刚度矩阵的分量通过对残差关于增量节点变量求导得到，如下所示

$$K_{ij}^d = \frac{\partial r_i^d}{\partial d_j} = \int_{\Omega} \left\{ \left[2\mathcal{H} + \frac{G_c}{\ell}\right] N_iN_j + G_c\ell\mathbf{B}_i^T\mathbf{B}_j \right\} \mathrm{d}V\,, \tag{37}$$

考虑相场与质量传输之间的耦合，以及相场与变形之间的耦合，可得

$$K_{ij}^{d\mathbf{u}} = \frac{\partial r_i^d}{\partial \mathbf{u}_j} = -2\int_\Omega (1-d)N_i(\mathbf{B}_j^{\mathbf{u}})^T\mathbf{C}_0\mathbf{B}_k^{\mathbf{u}}\mathbf{u}_k \mathrm{d}V, \tag{38}$$

$$K_{ij}^{dc} = \frac{\partial r_i^d}{\partial c} = -2\int_\Omega (1-d)N_i(\frac{1}{2}\epsilon : \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial c_j} : \epsilon)\mathrm{d}V + \int_\Omega \frac{\partial G_c}{\partial c_j}N_j(\frac{d}{l}N_i + l\mathbf{B}_i^T\nabla d)\mathrm{d}V, \tag{39}$$

3.4 耦合方案

变形、扩散和相场断裂问题通过一系列变量完全耦合，如图1所示。首先，质量传输通过扩散诱导化学应变影响断裂过程区内的应力场。此外，硅颗粒中锂离子的扩散诱发$\mathrm{Li_xSi}$的相变，从而改变相依赖的杨氏模量（$E(x)$）和泊松比（$\nu(x)$），并通过相依赖断裂韧性（$G_c(x)$）进一步影响相场的演化。其次，颗粒的变形（$\mathbf{u}$）反过来影响硅颗粒内锂离子的扩散，而由此产生的机械应力（$\boldsymbol{\sigma}_{ij}$）控制相场的演化。最后，相场断裂阻碍锂离子的扩散（$D(d)$），并降低杨氏模量（$E_d(x,d)$）。线性化有限元系统，

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{K}^{\mathbf{u}} & \boldsymbol{K}^{\mathbf{u}d} & \boldsymbol{K}^{\mathbf{u}c} \\ \boldsymbol{K}^{d\mathbf{u}} & \boldsymbol{K}^{d} & \boldsymbol{K}^{dc} \\ \boldsymbol{K}^{c\mathbf{u}} & \boldsymbol{K}^{cd} & \boldsymbol{K}^{c} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u} \\ \boldsymbol{d} \\ \boldsymbol{c} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \boldsymbol{M} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\mathbf{u}} \\ \dot{\boldsymbol{d}} \\ \dot{\boldsymbol{c}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \boldsymbol{f}^{\mathbf{u}} \\ 0 \\ \boldsymbol{f}^{c} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{r}^{\mathbf{u}} \\ \boldsymbol{r}^{d} \\ \boldsymbol{r}^{c} \end{bmatrix} \tag{40}$$

采用牛顿-拉夫森方法进行增量求解。对于单个循环，求解方案采用交错方法 [47], ，其中位移、锂离子浓度和相场问题按顺序求解，以降低计算负荷。相比之下，疲劳求解方案采用完全耦合方法 [48],，其中三个变量同时求解。这是因为对于疲劳断裂问题，交错求解方法需要显著增加载荷增量的数量才能达到平衡。

3.5 模型实现

该模型在有限元软件包 COMSOL Multiphysics 中实现。在 COMSOL 中，本研究选用了固体力学、稀物质传递和亥姆霍兹方程模块。结合使用固体力学、稀物质传递和亥姆霍兹方程模块，是近期文献中经过验证的方法。值得注意的是，Ai 等人 [27] 采用了这些模块来研究一个与电池NMC颗粒疲劳相关的类似问题。如图2所示，为简化模型，构建了二维轴对称模型来表示球形硅颗粒。几何模型采用自由三角形单元进行网格划分，并将单元的最小和最大尺寸分别控制为 $r_p/200$ 和 $r_p/100$，以确保

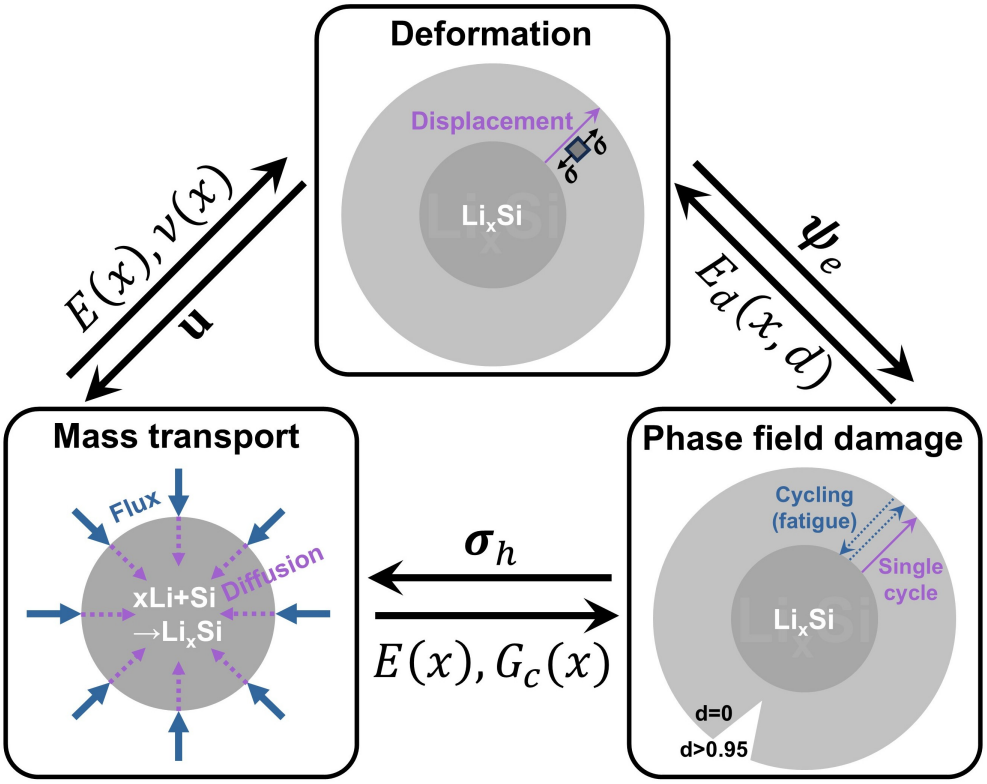

图1 多物理场之间的耦合关系。

良好的网格质量，其中 r_p 为颗粒半径。偏微分方程采用 PARDISO 求解器和隐式向后差分公式（BDF）求解。各模块以分离方式进行求解。本研究使用了玛丽女王大学的 ApocritaHPC 设施，该设施由 QMULResearch-IT 提供支持 [49]。

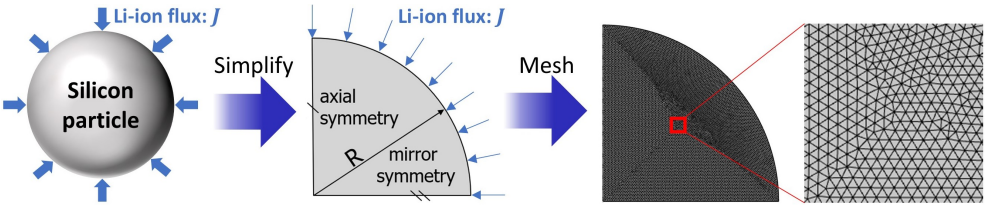

图2 仿真中的几何结构与网格划分。

¯进出颗粒的锂离子通量为 $s(t)\,\mathbf{J}$，其中 $s(t)$ 为用于控制充电、弛豫和放电状态的符号函数。这些状态之间的转换经过平滑处理，以促进数值收敛，转换状态

¯占每个周期的 0.02。通量 J 的大小表示为

$$\bar{J} = c_{\max} \frac{\text{volume}}{\text{area}} \frac{C}{3600} \, [\text{mol}\,\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}], \tag{41}$$

其中， C 是 C倍率，即电池完全充电或放电所需时间（以小时计）的倒数。当锂浓度达到截止值 $c = 0$或最大浓度时，便保持在这些限值不变。本研究将相场的完全开裂阈值设为 0.95，这意味着满足 $d \geq 0.95$ 的区域被视为已开裂。在假设的固态电解质系统中，裂纹会形成物理空隙，切断离子传输通道。一旦失去接触，断裂区域便失去电化学活性。为模拟这一现象，扩散系数 D被定义为相场损伤 d的函数：

$$D(d) = \begin{cases} D_0 & \text{if } d < 0.95, \\ 0 & \text{if } d \geq 0.95, \end{cases} \, [m^2 s^{-1}] \tag{42}$$

其中， $D_0 = 3 \times 10^{-6} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ 是硅中的锂离子扩散系数。对于预存裂纹，通过将非零历史场 $\mathcal{H}$ 设置到位于 $t = 0$的局部裂纹分区域来引入该裂纹，采用 [27]

$$\mathcal{H} = \alpha_0 \exp\left(-\frac{100 s^2}{l^2}\right), \tag{43}$$

其中 $\alpha_0 = 10^{12} \text{J}\text{m}^{-3}$， s 是到裂纹面的距离， $l = 0.01 \mu\text{m}$ 是相场长度尺度 [50]。预存裂纹的宽度 w_{cr}被设定为相对于颗粒半径而言较小的值 r_p， $w_{cr} = r_p/50$。颗粒半径因其为本研究的研究目标而变化。由于以下两个原因，忽略了固体电解质界面（SEI）在新形成的裂纹面上的形成所产生的影响：首先，根据所参考实验研究的实验设置，电解质被假定为固态， [11], 这可以大幅减少SEI的形成；其次，在较高库仑效率（99.99%）下，通量载荷的大小保持相对稳定，而多孔且脆弱的SEI层不会损害电极颗粒的结构完整性 [27]。其他材料属性和模型参数总结于表1。

表 1 本研究中的材料属性和模型参数。

符号	描述	数值	Unit	来源
Ω_c	锂的偏摩尔体积	8.5×10^{-6}	$\text{m}^3\text{mol}^{-1}$	[51]
$c_{\max}$	最大锂浓度	3.11×10^5	摩尔/米$^{-3}$	[24]
D_0	Li_xSi 中的锂离子扩散系数	3×10^{-6}	m^2s^{-1}	[52]

4 结果与讨论

4.1 模型验证

Liu等人报告的实验结果可用于验证该多物理场模型 [11]。在该研究中，记录了直径为620 nm的硅颗粒的开裂行为。文献显示，在49秒时嵌锂尚未完成，因此选择60C倍率以近似实验条件。模拟结果在直径变化、裂纹起始时间和位置、其他裂纹的位置，以及裂纹贯穿颗粒时颗粒的完全断裂时间等方面均与实验结果一致，如图3（a）和（b）所示。模拟中的直径变化通过探测颗粒表面未开裂区域上一点的位移获得。在3秒时，实验和模拟中的裂纹均从表面开始；在24秒时，初始裂纹继续扩展，且实验和模拟中均出现内部裂纹；在31秒时，裂纹贯穿硅颗粒，导致颗粒同时发生断裂。此外，尽管实验中的硅颗粒为晶态，颗粒膨胀几乎是各向同性的，这表明我们采用的具有各向同性材料属性的简化二维轴对称框架足以模拟实验中的颗粒生长。

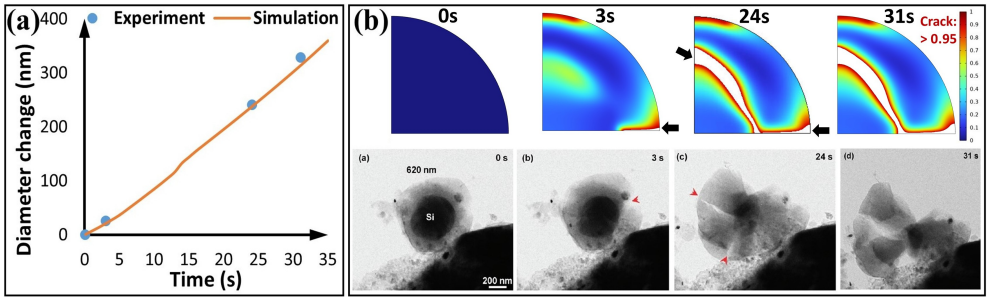

图 3 模拟结果与实验结果的验证 [11]: （a）颗粒直径的变化；（b）开裂与断裂行为。图例中的数值“1”表示相场损伤的最大值，数值“0.95”定义为裂纹临界值。

4.2 硅颗粒的开裂与断裂机制

如图所示 4，当锂离子扩散进入硅颗粒时，颗粒内部的扩散系数远低于周围环境中的扩散系数。这种浓度差异会导致拉伸应变能增大、局部应力差增大以及断裂韧度不均匀，从而引发裂纹起始。随后，裂纹会阻碍锂离子扩散，加剧浓度差异，并使裂纹尖端前方产生应力集中。应力集中与较高的拉伸应变能和相对较低的断裂韧度相结合，促进裂纹扩展，并最终导致颗粒断裂。这种累积效应会进一步放大

裂纹尖端处的局部应力，促进裂纹扩展，并最终导致颗粒断裂。冯·米塞斯应力分布显示，尽管没有可见裂纹，颗粒表面附近仍存在高应力区域。这一现象是由于断裂韧度随锂离子浓度（在Li_xSi中以 x 表示）而增加所致。在这一阶段，表面区域的断裂韧度有所提高，使其能够承受较高的应力。需要注意的是，一些研究在考虑塑性时观察到了表面环向应力反转 [11, 53], ，这可能会引发表面裂纹。本研究未观察到这一现象，因此将在未来研究中把塑性纳入模型。

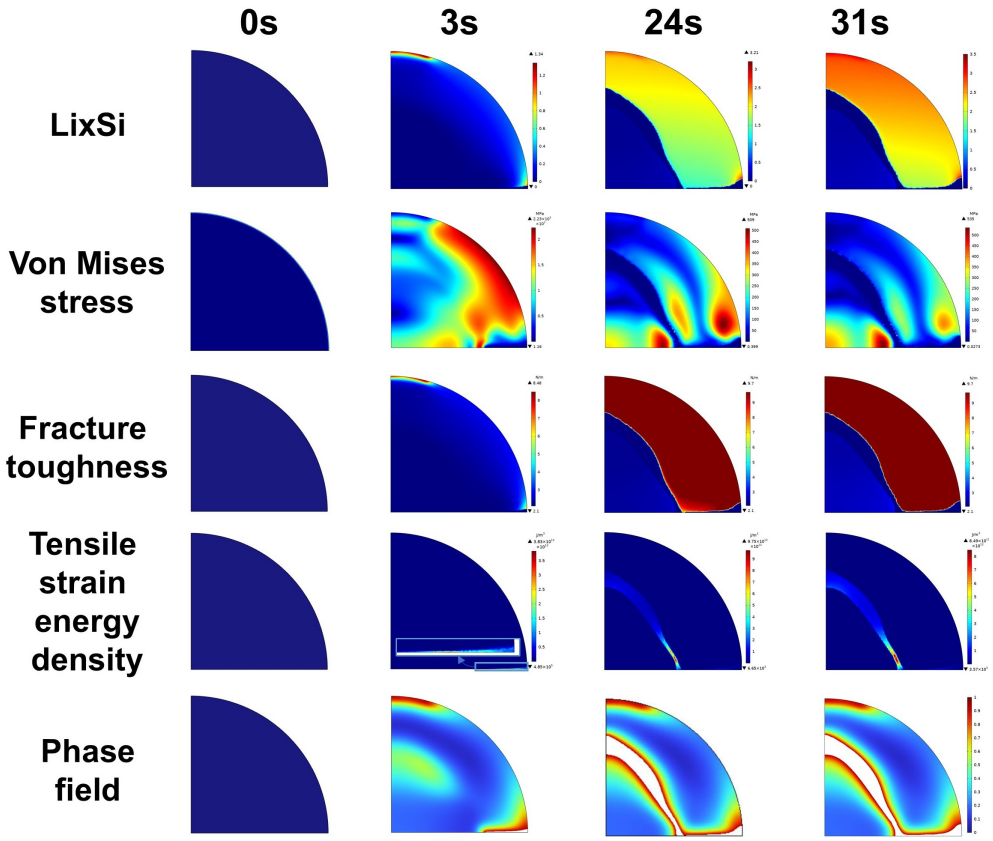

图 4 硅颗粒的开裂与断裂机制。

4.3 颗粒直径和充电倍率的影响

颗粒直径和充电倍率分别从空间和时间上影响锂离子扩散，并改变锂离子浓度分布和应力分布，进而影响硅颗粒的开裂与断裂行为。在本

节中，我们比较了不同颗粒直径和充电倍率下的断裂行为与损伤比，并绘制了开裂与断裂行为的等高线图。

开裂与断裂行为

图 5(a) 中，对于直径小于 150 nm 的颗粒，锂离子在整个颗粒中均匀扩散，形成均匀的锂离子浓度，化学应力可忽略不计，因此不会形成裂纹。对于直径为 150 nm 至 450 nm 的颗粒，锂离子扩散至颗粒的大部分区域，但未到达中心区域，导致外部区域显著膨胀，核心处产生拉应力，进而引发中心开裂。对于直径为 450 nm 至 1200 nm 的颗粒，锂离子在边界处积聚，形成明显的浓度梯度并引发开裂。随着锂离子进一步渗入颗粒，外部区域的膨胀会在内部结构中产生拉应力，导致颗粒中心出现裂纹。对于直径为 1200 nm 或更大的颗粒，锂离子在边界处大量积聚，导致边界完全开裂。此外，直径超过 620 nm 的颗粒开始发生断裂，其中一些会完全断裂。如图所示的断裂和完全断裂时间点表明，随着直径增大，发生断裂所需的时间缩短，而完全断裂所需的时间延长。需要注意的是，本研究中“完全断裂”是指一条连续裂纹路径（由局部失效点构成）完全贯穿颗粒，导致颗粒碎裂；这相当于实验中观察到的大尺寸硅颗粒发生的物理粉化。值得注意的是，直径为 1800 nm 的颗粒在整个过程中结束时并未发生断裂。归一化裂纹体积分析将进一步阐释这一行为。

在图5(b)中，充电倍率表现出的影响与颗粒直径所呈现的影响相似。请注意，模拟中的充电倍率最高达75C，因为高C倍率模拟对于绘制完整的化学-力学失效包络至关重要，也反映了颗粒即使在电池以中等倍率充电期间所经历的现实局部电流 [54, 55]。如图所示，在低充电倍率下（C倍率 $<$ 5C），流入颗粒的锂离子与扩散出边界的锂离子达到平衡，从而避免锂离子积累并确保应力分布均匀。在中等充电倍率下（5C $<$ C倍率 $<$ 15C），锂离子渗入颗粒的大部分区域，但中心区域除外，导致外部区域膨胀、核心处产生拉应力，最终造成开裂。在高充电倍率下，锂离子迅速积聚于颗粒边界，产生显著的化学应力并导致表面开裂。此外，充电倍率超过45C时，颗粒开始断裂。随着充电倍率升高，发生断裂和完全断裂所需的时间均会缩短。请注意，Liu等人 [11], 在其研究中得出结论：在特定实验条件下，嵌锂速率并不重要，这似乎与我们的模拟结果相矛盾。在足够高的充电倍率下，外部锂离子通量可能超过界面反应前沿的最大速度。在这些条件下，系统会进入扩散限制区间，锂离子在外壳层积累，形成陡峭的浓度梯度 [56]。在这一高倍率极限下，晶体硅的应力生成和断裂行为也会变得

强烈依赖于倍率，这与我们的模型预测趋于一致。此外，一项原位实验研究表明，低充电倍率仅会导致电极膨胀，而高充电倍率则可能引发电极断裂和粉碎 [57]。其他一些研究 [24, 25] 也表明，硅颗粒断裂行为具有倍率依赖性。实验观察已充分证实，晶态硅的初始嵌锂通过两相机制进行，其特征是在原始晶体硅核心与非晶态a-锂$_x$硅外壳层之间移动的尖锐反应限制界面。在本研究中，虽然采用的是连续介质框架，而非显式的尖锐界面模型或相场相变模型，但通过将力学性能（E 和 ν）及断裂韧度（G_c）定义为局部锂浓度的连续函数，可以观察到嵌锂前沿两侧的力学性能和化学应变存在陡峭梯度，尤其是在颗粒直径较大或充电倍率较高的模拟中。

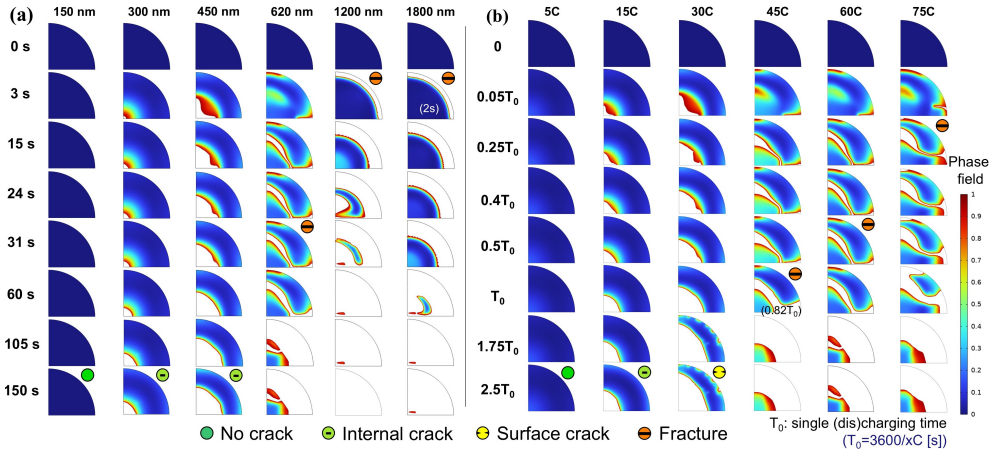

图 5 颗粒的开裂与断裂行为：（a）不同直径的颗粒（充电倍率为 @60C）和（b）不同充电倍率下的颗粒（颗粒直径为 @620 nm）。

损伤比

损伤比定义为开裂颗粒体积与颗粒总体积之比。图 6（a）和（b）展示了具有上述参数的颗粒的损伤比。通过分析损伤比随循环状态的变化，开裂行为可分为两类：（i）内部裂纹占主导；（ii）表面裂纹占主导。第一类中，开裂速率较低，因此首个循环结束时的损伤比很小，颗粒仍保持完整。第二类中，开裂速率较高，最终导致颗粒断裂。此外，结果表明，与内部裂纹相比，表面裂纹造成的损伤更严重。后续章节将考察预存裂纹（缺口）的影响，以作进一步阐释。

开裂与断裂行为等高线图

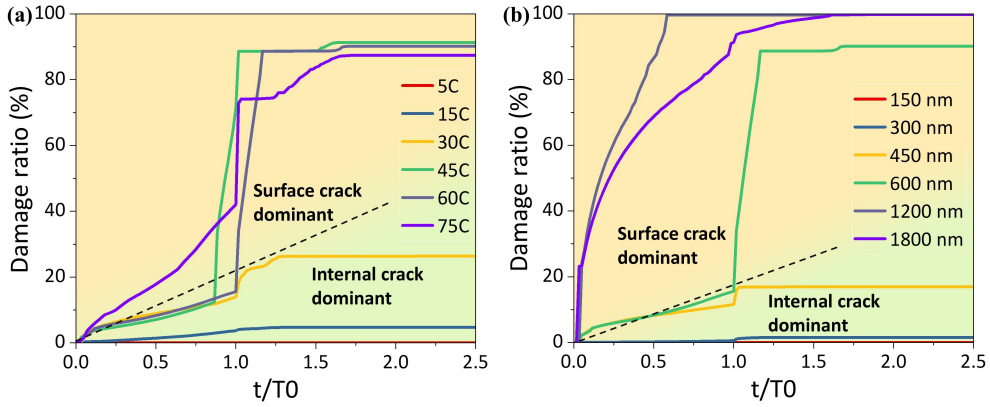

图 6（a）不同直径颗粒的损伤比（充电倍率为 60C）；（b）不同充电倍率下颗粒的损伤比（颗粒直径为 620 nm）。

为系统表征不同条件下的断裂行为，构建了等高线图（图 7），用于展示首个循环期间硅颗粒的开裂与断裂模式。该图基于 60 多次模拟绘制，涵盖多种充电倍率和颗粒直径，并根据颗粒在首个循环后的最终状态，将断裂行为分为四种：无裂纹、内部裂纹、表面裂纹和断裂。直径小于 150 nm 的颗粒中未出现裂纹。在高充电倍率（>60C）下，直径大于 450 nm 的颗粒出现了断裂。此外，直径大于 1200 nm 的颗粒在充电倍率超过 10C 时也会发生断裂。实验结果 [11] 绘制在图中，表明除直径为 1800 nm 的颗粒外，实验结果与模拟预测高度吻合。这一差异可能归因于较大颗粒中存在预存微裂纹，这些微裂纹使断裂程度超出预测。该发现表明，预存缺口会显著影响硅颗粒的开裂与断裂行为。因此，下一节将研究预存裂纹的影响。

4.4 预存缺口的影响

生产过程中硅颗粒内产生的微裂纹十分常见。本节研究了不同充电倍率下，预存缺口的位置、长度和取向对硅颗粒开裂与断裂行为的影响。

不同充电倍率和缺口位置 **ns**

图8（a）展示了不同充电倍率和不同类型预存缺口条件下颗粒的开裂和断裂行为。每种充电倍率对应一种特征开裂模式：（i）内部裂纹占主导；（ii）表面裂纹占主导。在这两种情况下，预存缺口都会加速颗粒断裂并增大损伤比。在第一种开裂模式下（例如，15C

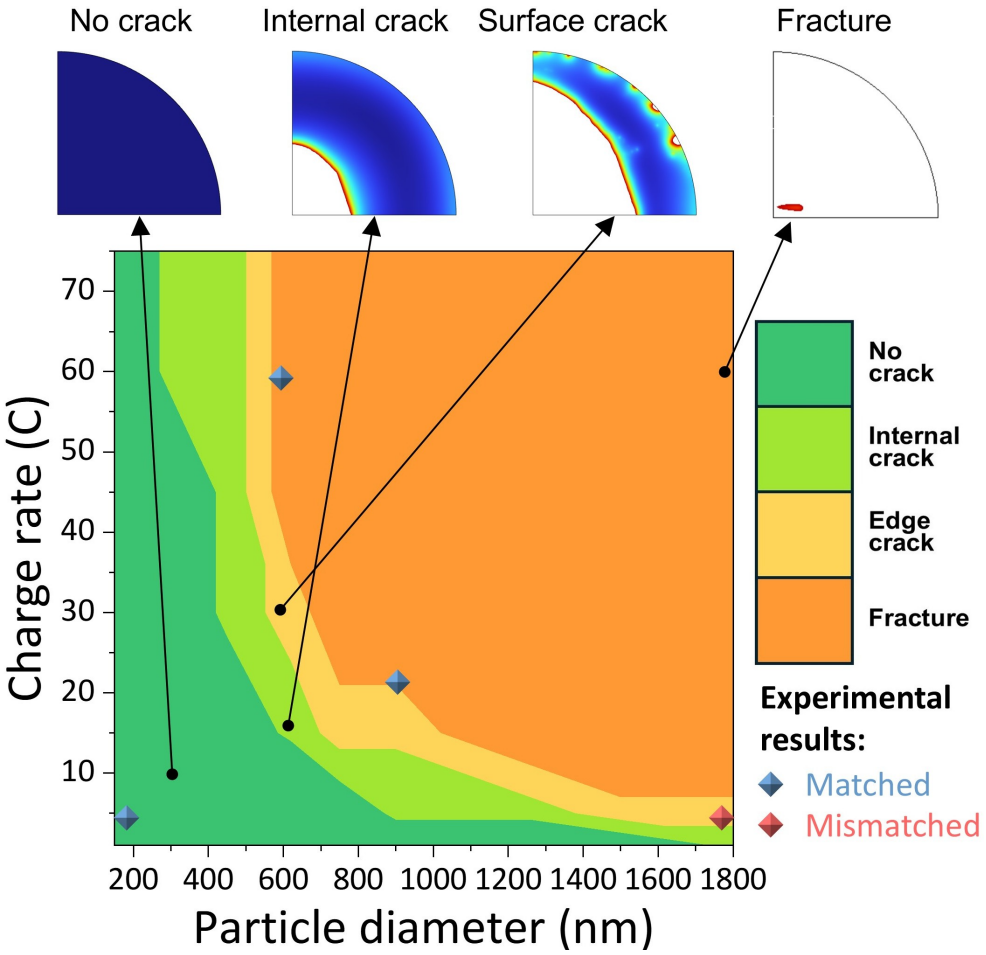

图 7 开裂与断裂行为的等高线图。

充电倍率），内部预存裂纹对颗粒断裂的影响极小，而表面预存缺口则会显著加速断裂过程。在第二种开裂模式下（例如，45C 充电倍率），表面和内部预存缺口都会缩短颗粒断裂时间，其中内部裂纹通过加速断裂过程产生的影响更为显著。

为进一步说明预存缺口对不同开裂模式的影响，图中展示了归一化裂纹体积随循环状态的变化关系。8(b)。对于以内裂纹为主的开裂模式（例如 15C），表面预存裂纹的存在会加快开裂过程，导致损伤比增大。相反，对于以表面裂纹为主的开裂模式（例如 60C），内部预存裂纹会显著提高开裂速度。

结果表明，当预存裂纹的位置与主要开裂模式不同区域时，往往会加速裂纹扩展。相反，当

预存裂纹位于与主要开裂模式相同的区域时，其对裂纹扩展的影响不如位于相反区域时显著。这种现象可归因于位于不同区域的预存缺口和裂纹在化学应力或颗粒膨胀作用下同时扩展，从而提高了开裂速度。然而，当裂纹位于同一区域时，它们的作用相互重叠，减轻了裂纹扩展的严重程度。

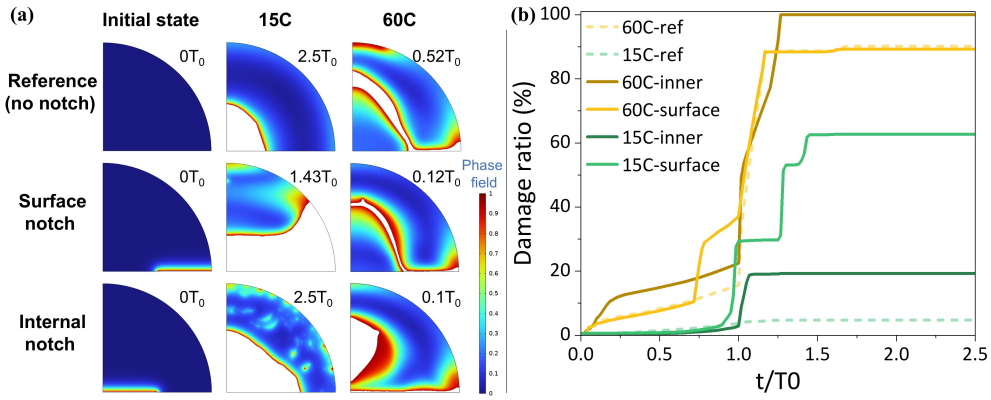

图8 (a) 不同充电倍率及不同类型预存缺口条件下颗粒的断裂时间和 (b) 归一化裂纹体积。颗粒直径为 620 nm。

不同缺口长度和取向

随后，分析了预存裂纹长度和取向的影响。如图9 (a) 所示，预存缺口长度从颗粒半径的 0.05 增至 0.5 时，颗粒断裂时间缩短，其中含有表面裂纹的颗粒所受影响更为显著。关于裂纹取向，如图9 (b) 所示，垂直预存缺口会延长颗粒断裂时间。这一现象可归因于对称面和旋转轴的设置。水平裂纹会形成薄平面，并容易在尖锐内边界处扩展；而垂直裂纹会形成针状结构，在这些边界处扩展的可能性较小。

4.5 疲劳损伤

为研究疲劳损伤，进行了低充电倍率（0.5C - 3C）下的循环模拟，并选取了直径较小的颗粒（200 nm），这是商用硅纳米颗粒的常见尺寸。这里假设该颗粒为预锂化非晶硅，这是一种常见的预处理方法 [34]。随后研究了预存缺口长度和充电倍率的影响。

预存缺口长度的影响

图 10（a）展示了具有不同预存缺口长度的颗粒，其损伤比随循环次数的演化情况。根据损伤速率，损伤演化可分为三个不同阶段：（I）初始阶段，其

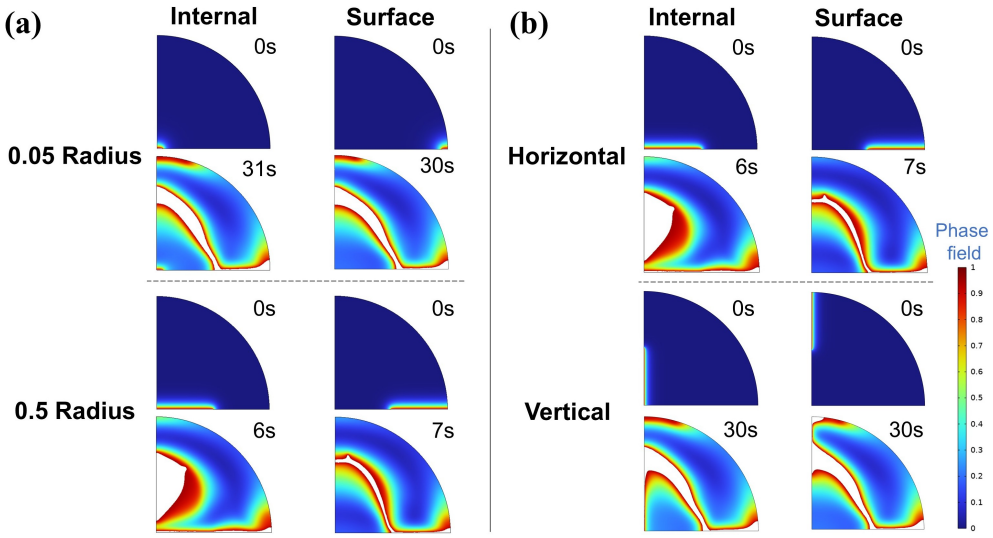

图9 具有（a）不同预存裂纹长度和（b）不同预存裂纹取向的颗粒的断裂时间。颗粒直径为620 nm，充电倍率为60C。

特征是在早期循环中损伤比急剧上升，这是由机械梯度和化学（锂离子浓度）梯度逐渐平衡时发生的应力重新分布所驱动的。（II）稳定阶段，其损伤速率相对较低，这是由于应力分布趋于稳定且锂离子逐渐扩散所致。（III）加速阶段，当损伤比超过临界损伤比（$\tilde{9}0\%$（以 0.5C 倍率循环的颗粒）后，损伤比会迅速、非线性地增加，最终导致灾难性失效。图 10（b）绘出了具有不同预存缺口长度的颗粒在状态转变点处的断裂行为。随着缺口长度增加，从初始阶段到稳定阶段的转变会推迟至循环次数更多、损伤比更高时。这是因为较长的缺口会更有效地阻碍空间均匀的锂离子扩散，使应力重新分布不稳定，从而延长初始阶段 [58]。此外，这种扩散阻碍会导致非均匀离子浓度，进而加剧裂纹尖端处的应力局部化。较高的局部应力会加速变形和损伤累积，使损伤比从首个循环开始便增加，从而延迟向更高损伤比的转变。

充电倍率的影响

图 11（a）和（b）分别展示了不同充电速率下颗粒的损伤比随循环次数的演变，以及状态转变点处的断裂行为。随着充电倍率提高，从初始阶段转变至稳定阶段的时间提前，且转变时的损伤比更高。这是因为快速充电加剧了锂离子通量梯度，增强了每个循环中的应力集中，从而加速状态转变。此外，预先存在的缺口会形成应力集中源，而较高的充电倍率会加剧缺口附近的局部锂耗尽/积累。这会促进早期循环期间的损伤累积

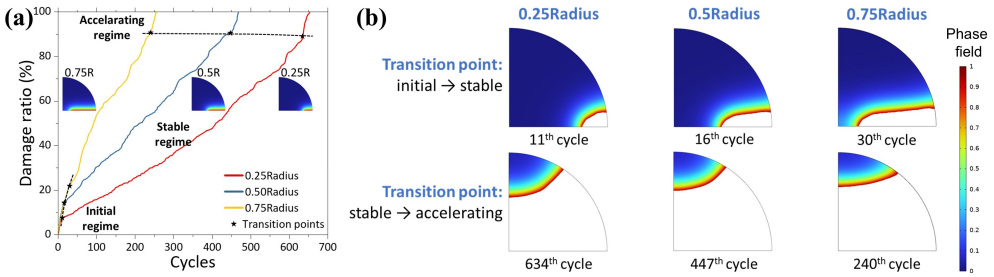

图10 (a) 随循环次数变化的损伤比，以及 (b) 具有不同预存缺口长度的颗粒在状态转变点处的断裂行为。颗粒直径为 200 nm，变化速率为 0.5C，且预存缺口位于颗粒表面。

，从而导致转变点处的损伤比更高。快速充电下，进入加速阶段所需的临界损伤比降低，这是因为预先存在的缺口附近应力局部化严重，使拉伸应变能密度升高 [59]。因此，系统在整体损伤比较低时便达到断裂能垒。

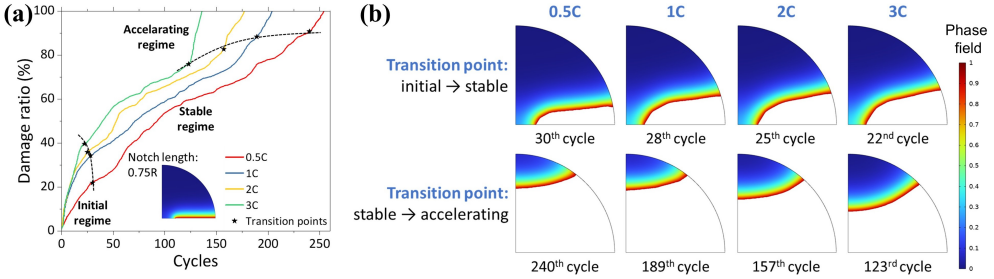

图11 (a) 随循环次数变化的损伤比，以及 (b) 不同充电倍率下颗粒在状态转变点处的断裂行为。颗粒直径为 200 nm，预存表面缺口长度为半径的 0.75 倍。

4.6 纳米孔对减缓断裂的影响

减小颗粒膨胀对于减缓颗粒断裂至关重要。作为一种解决方案，本研究采用了多孔硅颗粒。在 COMSOL Multiphysics 的应用程序模式下开发并执行了 Python脚本，以在颗粒内部生成随机均匀分布的孔隙（图 12(a)）。所有纳米孔的内表面均被赋予无牵引和无通量边界条件，从而确保机械载荷不会传递，且锂离子不会穿过纳米孔。

开裂曲线（图12（b））表明，随着孔隙率增加，最终损伤比降低。至于开裂速度，孔隙率为 10% 和 20% 的颗粒在前 60 秒内开裂速度较快，随后开裂速度有所下降。这种初期快速开裂

可能是由相对较大的膨胀以及孔隙所致；孔隙促进了其与预存缺口相连，从而加速了早期扩展。在循环疲劳研究中，以孔隙率为 40% 的多孔硅颗粒为例。如图 12（c）所示，与非多孔颗粒相比，多孔颗粒的损伤累积减少了 52%；而非多孔颗粒完全断裂时（损伤达到 100%），多孔颗粒的损伤比为 48%。Wei Wang 等人的研究中也观察到了多孔硅颗粒抗疲劳性的增强 [36]。

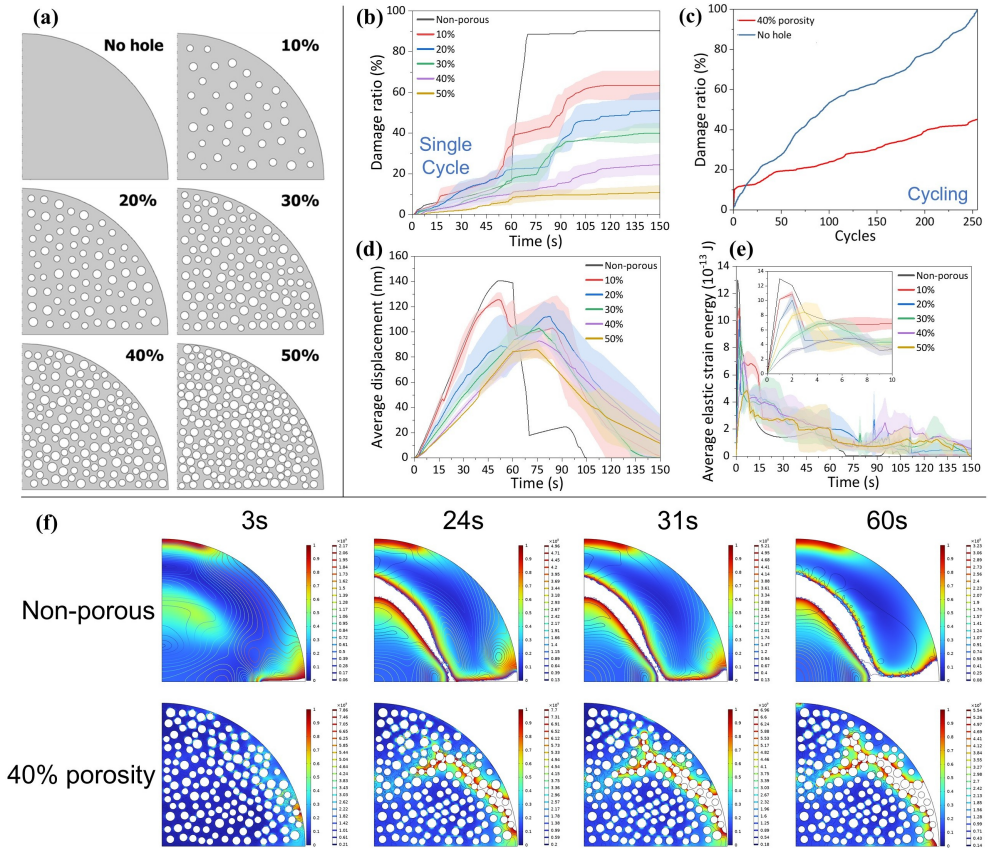

图1 2 (a) 不同孔隙率多孔硅颗粒的几何模型。(b) 单循环研究中不同孔隙率下归一化裂纹体积的演变；(c) 循环研究中孔隙率为40%的多孔硅颗粒与无孔颗粒的损伤比演变。(d) 平均直径变化，以及(e) 不同孔隙率下的平均弹性应变能。(f) 无孔颗粒与孔隙率为40%的多孔颗粒的断裂行为及应力分布图。单循环研究中，颗粒直径为620 nm，充电倍率为60C。循环研究中，颗粒直径为200 nm，充电倍率为0.5C，初始表面缺口长度为0.75倍半径。

为更好地理解孔隙缓解颗粒断裂的机制，本文分析了单循环研究中不同孔隙率颗粒的平均位移和最大应力，如图 12(d) 和 (e) 所示。结果表明，随着孔隙率增加，平均位移和位移速率下降，平均弹性应变能也随之降低。这些发现表明，颗粒内部的孔隙能够缓解膨胀并耗散应变能。图12(f) 对比了无孔颗粒与孔隙率为 40% 的颗粒的断裂行为和应力云图。分析发现，应力集中主要出现在孔隙边缘，而孔隙附近的应力梯度低于无孔颗粒。除此之外，与无孔颗粒相比，多孔颗粒中的裂纹扩展路径明显发生偏转且有所延长。这些现象表明，纳米孔充当局部应力集中源，有效耗散全局拉伸应力，并使裂纹扩展绕经空隙，从而延长裂纹路径，减缓裂纹速度，延迟甚至阻止断裂。值得注意的是，完成一个完整的加载循环（150s）后，多孔颗粒仍未断裂，而无孔颗粒在 31s 时已断裂。

关于多孔硅颗粒的经济可行性，尽管多孔硅负极的成本高于石墨，但其高能量密度以及新兴的可规模化生产方法（例如二氧化硅镁热还原） [60], 使这项投资物有所值。在颗粒尺寸方面存在权衡：与 <150 nm 纳米颗粒相比，620 nm 颗粒的损伤比例更高，但生产成本低得多。具体而言，制备 150 nm 颗粒的复杂合成方法 [61–63] 远比用于制备 620 nm 颗粒的球磨或还原技术 [38, 60, 64] 昂贵。

5 结论

本研究开发了一种完全耦合质量传输、变形、相场和疲劳损伤的多物理场模型，用于研究硅颗粒在单次嵌锂/脱锂循环中的开裂与断裂行为，以及在多次循环中的疲劳损伤。系统分析了颗粒直径、充电倍率和预存缺口的影响，并绘制了开裂与断裂行为的对照图。此外，还考察了预存缺口长度和充电倍率对疲劳损伤的影响。最后，将纳米孔引入硅颗粒中以减轻断裂，并阐明了其背后的缓解机制及孔隙率的影响。主要发现总结如下：

1. 硅颗粒中的裂纹因锂离子浓度差异而起始，并在裂纹尖端的高局部应力作用下扩展。

2. 增大颗粒直径和充电倍率会改变裂纹起始模式，加速裂纹起始和颗粒断裂，并导致表面裂纹比内部裂纹更严重。

3. 在单循环研究中，识别出四种不同的开裂行为：无裂纹、内部裂纹、表面裂纹和断裂，并绘制了这些行为的等高线图。当颗粒直径小于 150 nm 时，不会出现裂纹。

4. 预存缺口会加速颗粒断裂，尤其是较长且沿横向取向的裂纹。当预存缺口位于裂纹起始位置的另一侧时，会显著加速断裂；而位于同一侧时，影响较小。

5. 在疲劳损伤过程中，识别出三个损伤阶段：初始阶段、稳定阶段和加速阶段。预存缺口较长、充电倍率较高，会使颗粒循环寿命缩短，这是因为预存缺口的边界（尤其是缺口尖端）处的局部应力较大。

6. 硅颗粒中的纳米孔通过减少膨胀、耗散全局拉伸应力并延长裂纹扩展路径，减轻了断裂。

所开发的计算框架建立了应力-扩散耦合理论与颗粒尺度退化之间的预测关系，为未来锂离子电池抗失效硅基负极的设计与制造提供了指导。

6 致谢

Jie Yang 感谢 QMUL/CSC奖学金提供的资金支持。

参考文献

[1] He, W.等高能量密度锂离子电池富锂正极材料的挑战与最新进展。*Advanced Materials* **33**, 2005937 (2021).[2] Wang, C., Yang, C. & Zheng, Z. 面向实用化高能量和高功率锂电池负极：现状与未来。*Advanced Science* **9**, 2105213 (2022).[3] Cheng, H., Shapter, J. G., Li, Y. & Gao, G. 锂离子电池先进负极材料的最新进展。*Journal of Energy Chemistry* **57**, 451–468 (2021).[4] Sun, L.等实用型硅负极锂离子电池的最新进展与未来展望。*Energy Storage Materials* **46**, 482–502 (2022).[5] Hossain, M. M. 等锂离子电池硅基纳米球负极：特性、进展、有效性、挑战与前景。*Journal of EnergyStorage* **99**, 113371 (2024).[6] Lee, Y. 等针对体积变化显著的微米级负极的应力缓解原理及其在实用型高能量锂离子电池中的应用。*Advanced FunctionalMaterials* **30**, 2004841 (2020).[7] Ma, J. 等用于容纳锂离子电池负极中高硅含量所引起体积变化的策略性孔结构设计。*Advanced Energy Materials* **10**, 1903400 (2020).

[8] Meng, X. 等. 锂电池负极材料的内部失效——关键综述。Green Energy & Environment 5, 22–36 (2020).[9] Ge, M. 等. 硅基电极的最新进展：从基础研究走向实际应用。Advanced Materials 33, 2004577 (2021).[10] Kim, N., Kim, Y., Sung, J. & Cho, J. 阻碍高能量密度含硅锂离子电池实验室创新成果商业化的问题。Nature Energy 8, 921–933 (2023).[11] Liu, X. H. 等. 嵌锂过程中硅纳米颗粒的尺寸依赖性断裂。ACS Nano 6, 1522–1531 (2012).[12] Tokranov, A., Sheldon, B. W., Li, C., Minne, S. & Xiao, X. 通过原子力显微镜原位研究锂离子电池硅电极上固体电解质界面的初始形成。ACS Applied Materials & Interfaces 6, 6672–6686 (2014).[13] Huang, S., Fan, F., Li, J., Zhang, S. & Zhu, T. 锂离子电池中高容量电极颗粒嵌锂过程中的应力产生。Acta Materialia 61, 4354–4364 (2013).[14] Zhao, K. 等. 锂离子电池中晶态硅初始嵌锂过程中的反应与塑性并发。Journal of The Electrochemical Society 159, A238 (2011).[15]Zhao, K. 等. 锂离子电池硅电极的锂辅助塑性变形：第一性原理理论研究。Nano Letters 11, 2962–2967 (2011).[16] Pharr, M., Zhao, K., Wang, X., Suo, Z. & Vlassak, J. J. 锂离子电池晶态硅电极初始嵌锂的动力学。Nano Letters 12, 5039–5047 (2012).[17] Schoof, R., Niermann, J., Dyck, A., Böhlke, T. & Dörfler, W. 化学-弹性-塑性耦合电池活性颗粒的建模与仿真。Computational Mechanics 75, 185–210 (2025).[18] Zhuang, X., Zhou, S., Huynh, G., Areias, P. & Rabczuk, T. 相场建模与计算机实现：综述。Engineering Fracture Mechanics 262, 108234 (2022).[19] Li, P. 等. 断裂与疲劳相场模型综述。Engineering Fracture Mechanics 289, 109419 (2023).[20] Kovacevic, S., Ali, W., Martínez-Pañeda, E. & LLorca. 用于生物医学镁合金点蚀与机械辅助腐蚀的相场建模

应用。《生物材料学报》**164**，641–658（2023）。

[21] Tourret, D., Liu, H. & LLorca, J. 微观结构演化的相场建模：近期应用、展望与挑战。《材料科学进展》**123**, 100810 (2022年)。[22] Simoes, M. & Martínez-Pañeda, E. 形状记忆合金断裂与疲劳的相场建模。《应用力学与工程中的计算方法》**373**, 113504 (2021年)。[23]Cheng, P., Zhu, H., Zhang, Y., Jiao, Y. & Fish, J. 用于混凝土火灾诱发剥落的热-水-力-相场耦合建模。《应用力学与工程中的计算方法》**389**, 114327 (2022年)。[24]Liu, B. & Xu, J. 负极中硅纳米颗粒的裂纹：基于相场法的力学-电化学耦合建模框架。《*ACS*应用能源材料》**3**, 10931–10939 (2020年)。[25] Choi, J., Lee, Y. M. & Kim, S. Y. 相场分析颗粒尺寸、扩散率和力学性能对硅纳米颗粒开裂的影响。《应用物理快报》**123**(2023年)。[26] Chew, H. B., Hou, B., Wang, X. & Xia, S. 嵌锂硅薄膜电极的开裂机制。《国际固体与结构杂志》**51**, 4176–4187 (2014年)。[27] Ai, W., Wu, B. & Martínez-Pañeda, E. 用于锂离子电池电极颗粒疲劳开裂建模的耦合相场公式。《电源学报》**544**, 231805 (2022年)。[28] Zhang, K. 等硅基锂离子电池的循环诱导损伤：建模与实验验证。《国际疲劳学报》**172**, 107660 (2023年)。[29]Ogata, K. 等通过原位核磁共振光谱揭示纳米结构硅基锂离子电池中的锂-硅化物相变。《自然-通讯》**5**, 3217 (2014年)。[30] Shenoy, V. B., Johari, P. & Qi, Y. 随锂浓度增加非晶和晶态锂硅相的弹性软化：一项第一性原理研究。《电源学报》**195**, 6825–6830 (2010年)。[31] Choi, Y. S., Pharr, M., Oh, K. H. & Vlassak, J. J. 一种测量不同锂浓度下嵌锂薄膜硅电极断裂能的简便技术。《电源学报》**294**, 159–166 (2015年)。

[32] Shi, F. 等. 锂离子电池中单晶硅电极的失效机制。《自然-通讯》7, 11886 (2016年)。[33] Khosrownejad, S. & Curtin, W. 非晶锂硅负极的裂纹扩展与断裂韧度：通过原子模拟研究充放电的机制及作用。《力学与固体物理学杂志》107, 542–559 (2017年)。[34] Zhang, C. 等. 下一代锂离子电池硅基负极材料面临的挑战与最新进展。《小型结构》2, 2100009 (2021年)。[35] Ge, M. 等. 多孔硅纳米颗粒的可规模化制备及其在锂离子电池负极中的应用。《纳米研究》6, 174–181 (2013年)。[36] Wang, W. 等. 用作锂离子电池负极材料的单分散多孔硅球。《科学报告》5, 8781 (2015年)。[37] Jia, H. 等. 一种合成微米级多孔硅的新方法，可用作高性能锂离子电池负极。《纳米能源》50, 589–597 (2018年)。[38] Yan, Z., Jiang, J., Zhang, Y., Yang, D. & Du, N. 多孔硅纳米颗粒的可规模化低成本合成及其作为高性能锂离子电池负极的应用。《今日材料：纳米》18, 100175 (2022年)。[39] McKinnon, W. & Haering, R. 电化学的现代进展。纽约 15, 235 (1983年)。[40] Zhang, X., Shyy, W. & Sastry, A. M. 锂离子电池电极颗粒中嵌入诱导应力的数值模拟。Journal of the Electrochemical Society 154, A910 (2007年)。[41] Yang, F. 扩散与化学应力之间的相互作用。《材料科学与工程：A》409, 153–159 (2005年)。[42] Miehe, C., Welschinger, F. & Hofacker, M. 断裂的热力学一致相场模型：变分原理与多场有限元实现。《国际工程数值方法杂志》83, 1273–1311 (2010年)。[43] Ambati, M., Gerasimov, T. & De Lorenzis, L. 脆性断裂相场模型综述及一种快速混合公式。Computational Mechanics 55, 383–405 (2015年)。[44] Amor, H., Marigo, J.-J. & Maurini, C. 带单边接触的变分脆性断裂正则化公式：数值实验。《力学与固体物理学杂志》57, 1209–1229 (2009年)。

[45] Carrara, P., Ambati, M., Alessi, R. & De Lorenzis, L. 基于变分相场方法的脆性材料疲劳行为建模框架。《应用力学与工程中的计算方法》361, 112731 (2020年)。[46] Chen, L. 等. 与大弹塑性变形耦合的相场模型：在嵌锂硅电极中的应用。Journal of The Electrochemical Society 161, F3164 (2014年)。[47]Miehe, C., Hofacker, M. & Welschinger, F. 用于速率无关裂纹扩展的相场模型：基于算子分裂的稳健算法实现。《应用力学与工程中的计算方法》199, 2765–2778 (2010年)。[48] Kristensen, P. K. & Martínez-Pañeda, E. 使用拟牛顿方法和新的自适应步长方案进行相场断裂建模。《理论与应用断裂力学》107, 102446 (2020年)。[49] King, T., Butcher, S. & Zalewski, L. Apocrita——伦敦玛丽女王大学高性能计算集群 (2017年)。网址 https://doi.org/10. 5281/zenodo.438045.[50]Klinsmann, M., Rosato, D., Kamlah, M. & McMeeking, R. M. 使用断裂相场方法对储能颗粒中的锂嵌入过程进行裂纹扩展建模。《力学与固体物理学杂志》92, 313–344 (2016年)。[51] Mesgarnejad, A. & Karma, A. 嵌入电极化学力学断裂的相场建模：充电速率和维度的作用。《力学与固体物理学杂志》132, 103696 (2019年)。[52] Wang, M., Xiao, X. & Huang, X. 用于锂离子电池硅负极的多物理场微结构解析模型。《电源学报》348, 66–79 (2017年)。[53] Cui, Z., Gao, F. & Qu, J. 有限变形下与应力相关的化学势及其在锂离子电池中的应用。《力学与固体物理学杂志》60, 1280–1295 (2012年)。[54] Fan, F. 等. 非晶态 lixsi 合金的力学性能：反应力场研究。《材料科学与工程建模及仿真》21, 074002 (2013年)。[55]Zhu, Y. 等. 锂电池中由局部温度热点引发的快速锂生长和短路。《自然-通讯》10, 2067 (2019年)。[56] Chen, S., Du, A. & Yan, C. 分子动力学研究嵌锂过程中晶态和非晶硅的结构与应力。Computational

《材料科学》**183**，109811（2020年）。

[57] Dienwiebel, I., Winter, M. & Borner, M. 通过准原位扫描电子显微镜和能量色散X射线光谱观察基于硅纳米颗粒的锂离子电池负极的衰退机制。《物理化学杂志*C*》**126**, 11016–11025 (2022)。[58] Pluvinage, G. 疲劳中的缺口效应。《应力集中引发的断裂与疲劳》155–185 (2003)。[59] Gao, E.等. 锂离子电池快速充电和长循环寿命的应力调控方案：建模与实验。《电化学学会杂志》**168**, 060549 (2021)。[60] Entwistle, J., Rennie, A. & Patwardhan, S. 关于镁热还原二氧化硅制备多孔硅在锂离子电池应用及其他领域的综述。《材料化学杂志*A*》**6**, 18344–18356 (2018)。[61] Amoruso, S.等. 在真空中通过飞秒激光烧蚀制备硅纳米颗粒。《应用物理快报》**84**, 4502–4504 (2004)。[62] Saito, G., Sasaki, H., Takahashi, H. & Sakaguchi, N. 通过溶液等离子体介导合成制备用于锂离子电池负极材料的硅纳米颗粒。《纳米材料》**8**, 286 (2018)。[63]Bishoyi, S. S. & Behera, S. K. 使用氧化铝介质通过高能机械球磨合成并结构表征纳米晶硅。《先进粉末技术》**33**, 103639 (2022)。[64] Kuntyi, O., Zozulya, G. & Shepida, M. 通过电化学蚀刻形成多孔硅。《材料科学与工程进展》**2022年**, 1482877 (2022年)。