

# 锂离子电池三元正极核-壳结构的 电化学-力学模拟

苟 蕾, 杨哲祺, 余金花, 樊小勇, 李东林, 李 辉

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

**摘要** 利用有限元模拟技术构建了电化学-力学耦合的三维多物理场锂离子电池模型, 进而获得了核-壳正极在放电过程中 $\text{Li}^+$ 浓度、应变和应力的分布与演变情况, 并研究了放电结束时不同放电倍率、壳厚度和核粒径对应变和应力的影响。结果表明, 颗粒中心及核-壳界面处的应力在放电初期迅速达到最大值, 然后随着 $\text{Li}^+$ 扩散过程的进行, 应力逐渐减小。另外, 黏结剂和相邻颗粒对电极应力分布有显著影响。减小放电速率和核粒径以及增加壳厚度能够降低电极中的应力。研究结果可为核-壳正极结构的设计与优化以及锂离子电池放电策略提供参考。

**关键词** 锂离子电池; 核-壳结构; 有限元; 电化学; 扩散应力

中图分类号 O646.54

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240259

## Electrochemical-mechanical Simulation of Ternary Cathode Materials with Core-shell Structure for Lithium-ion Batteries

GOU Lei\*, YANG Zheqi, YU Jinhua, FAN Xiaoyong, LI Donglin, LI Hui

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**Abstract** Ternary cathode material  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (NCM) with a core-shell structure is one of the key materials for the development of lithium-ion batteries with high specific capacity and long term cycle stability. However, stress-induced mechanical failure is one of the main factors that would lead to the capacity decay of such types of electrode materials. In order to better understand the stress distribution and evolution in the core-shell structural cathode during the electrochemical reaction process, a three-dimensional multiphysics lithium-ion battery model for electrochemistry-mechanics coupling was constructed in this paper. The distribution and evolution of  $\text{Li}^+$  concentration, strain and stress in the core-shell cathode during the discharge process were first obtained through the model, and then the effects of various discharge rates, shell thicknesses, and core radiuses on the strain-stress at the end of the discharge were investigated. The results show that stresses at the centre of the particle and the core-shell interface rapidly reach their maximum at the beginning of the discharge, and then undergo a gradual decreasing process with the prolonged diffusion process of  $\text{Li}^+$ . The binder and neighboring particles have significant effects on the stress distribution in this cathode. Decreasing the discharge rate and core radius, as well as increasing the shell thickness, can reduce the stress in the cathode. The obtained conclusions can provide a reference for the design and optimization of core-shell cathode structures as well as discharge strategies for lithium-ion batteries.

收稿日期: 2024-05-28. 网络首发日期: 2024-07-16.

联系人简介: 苟 蕾, 女, 博士, 教授, 主要从事新能源材料合成制备与理论计算研究. E-mail: leigou@chd.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22179011)、咸阳市秦创原科技创新专项(批准号: L2022-QCYZX-GY-005)、陕西省重点研发计划项目(批准号: 2023-YBGY-445)和陕西省教育厅服务地方专项计划项目(批准号: 22JE001)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22179011), the Project of Xianyang Qinchuangyuan Science and Technology Innovation, China(No.L2022-QCYZX-GY-005), the Key Research and Development Program of Shaanxi Province, China(No.2023-YBGY-445) and the Special Scientific Research Project for Local Service, Shaanxi Province Education Department, China(No.22JE001).

**Keywords** Lithium-ion battery; Core-shell structure; Finite element; Electrochemistry; Diffusion stress

锂离子电池(LIBs)作为一种重要的储能装置,已被广泛应用于便携式电子设备、可穿戴设备和电动汽车等领域<sup>[1-3]</sup>.为了满足人们对电动汽车续航里程、充电时长和服役年限等方面的更高要求,开发具有更高能量密度、更高功率密度和更长循环寿命的下一代锂离子电池至关重要.锂离子电池正极材料是提升电池性能的关键.其中,层状金属氧化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ( $x+y+z=1$ ,  $x \geq 0$ ),简称NCM,具有高可逆容量和低成本的特点,一直是研究的重点<sup>[4]</sup>.然而,NCM在循环过程中的容量衰减和循环寿命下降阻碍了其在锂离子电池中的实际应用.导致NCM性能下降的机制众多,除了阳离子混排和严重的表面副反应外,扩散诱导应力(简称扩散应力)也是重要因素之一.研究表明,扩散应力是由嵌入和脱出锂时活性物质体积的变化引起的,它在循环中不断积累,从而导致颗粒的开裂与脱落<sup>[5-7]</sup>.

构建核-壳电极结构即通过多种合成手段在活性材料表面包覆壳层材料,被认为是改善材料电化学性能的有效策略之一<sup>[7-9]</sup>.其中,壳可以防止正极材料和电解质直接接触,并在一定程度上限制活性物质的体积变化.然而,扩散应力在核-壳结构中仍不可忽视,它会导致核-壳结构自身的开裂与破碎,以及与相邻粒子、黏结剂、导电剂和集流器之间的接触失效.这将导致电池容量衰减、阻抗上升与循环寿命下降<sup>[10-12]</sup>.因此,了解核-壳结构中扩散应力的分布及变化规律对提升锂离子电池性能有重要意义.

相较于传统实验方法,数值模拟技术能够对实验难以观测的现象进行理论建模和分析,有效节约了实验成本,为科学研究提供理论指导<sup>[13]</sup>.近年来,数值模拟技术在电极材料的扩散应力研究领域也有相应报道.然而,在核-壳电极材料的扩散应力建模研究中,研究对象多采用简化的模型.如,Hao等<sup>[14]</sup>和Hu等<sup>[15]</sup>通过建立二维颗粒模型分别研究了以锰酸锂作为活性材料的核-壳和蛋黄-蛋壳颗粒中的扩散应力.Yang等<sup>[16]</sup>通过建立二维多层核-壳颗粒电极模型研究了硅纳米颗粒@氧化介碳微珠/碳(Si@O-MCMB/C)复合材料中的扩散应力.Sun等<sup>[17]</sup>通过建模研究了中空碳包覆硅负极充放电过程中的 $\text{Li}^+$ 浓度和应力分布.然而,这类基于二维微观颗粒模型的建模方式忽略了多种外部约束条件(如黏结剂、导电剂和相邻颗粒等)对扩散应力的影响,因而无法全面分析介观电极尺度中的复杂应力分布.因此,建立一种能够考虑相邻颗粒及导电黏结剂等外部约束的介观尺度下的三维电化学-力学耦合模型,对于准确研究核-壳电极中扩散应力至关重要.此外,对扩散应力的准确求解同样依赖高精度的材料体积应变数据.实验表明,NCM晶胞在放电中经历了由大到小的非线性体积应变<sup>[18]</sup>,而现有的核-壳电极模型在计算应力时忽略了这一规律<sup>[19]</sup>.

因此,本文使用COMSOL Multiphysics建立了一个介观尺度下的耦合了锂离子电池模块、稀物质传递模块和固体力学模块的核-壳正极锂离子电池三维(3D)多物理场模型.模型研究了实际生产应用中较常见的NCM811@ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 核-壳结构,并通过NCM811随锂含量变化的晶胞体积变化率求解电极中的应力-应变.通过该模型成功获得了正极颗粒中的 $\text{Li}^+$ 浓度、应力和应变分布,并研究了放电倍率、壳厚度和核粒径参数对应力的影响.所得结论可为核-壳正极锂离子电池的结构设计与优化及电池放电策略提供参考.

## 1 仿真方法

### 1.1 几何与物理场设置

研究对象为一个包含正极、负极和隔膜结构的半电池装置(图1).在正极中,电极颗粒的不规则形状均简化为具有不同半径的球体.这些颗粒交错排列且相互不接触,在 $x$ ,  $y$ ,  $z$ 方向上的数量分别为3, 5, 3.选择位于正极中心粒子(绿色粒子)的 $y$ 轴正方向上的半径来研究颗粒内部 $\text{Li}^+$ 浓度、应力和应变的分布.该颗粒在此方向上不存在相邻颗粒,且所选颗粒及半径在参数化研究中保持不变.黏结剂与导电剂被简化为包裹着颗粒的均质多孔导电黏结剂,不包含具体的附加材料和几何形状.该功能是通过将颗粒与相邻的颗粒连接起来,形成一个完整的骨架和渗透网络来实现.这一假设降低了模型的复杂性,同时保持了准确性.隔膜定义为一个充满电解质的多孔基体.锂金属阳极则是通过直接在隔

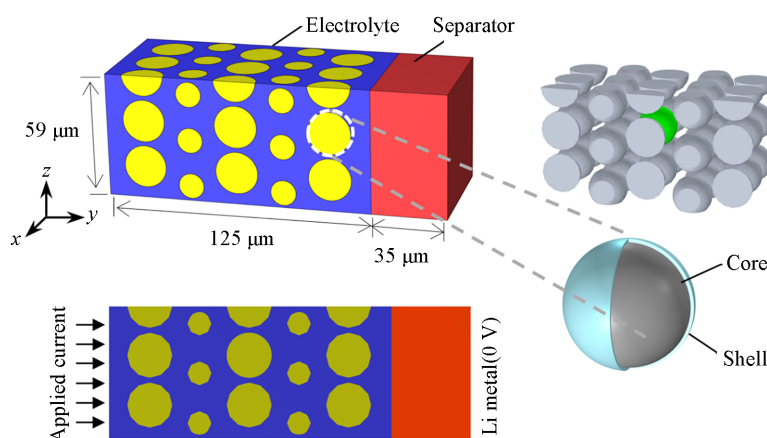


Fig. 1 Geometric schematics and boundary conditions for 3D model

膜的右侧表面上定义一个表面来实现, 因此在模型示意图中看不到其几何形状. 模型耦合了锂离子电池模块、稀物质传递模块和固体力学模块. 其中锂离子电池模块模拟电池循环过程中的电化学反应; 两个稀物质传递模块分别模拟Li<sup>+</sup>在内核和外壳材料中的扩散; 固体力学模型则用于模拟放电过程中电极的应变和应力.

## 1.2 参数设置

模型由NCM811@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒、多孔导电黏合剂、LiPF<sub>6</sub>电解液和Li金属负极组成, 材料的物理化学参数<sup>[20-24]</sup>列于表1. 为了简化模型, 忽略了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对NCM811平衡电势( $E_{ref}$ )的影响以及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>锂化时的体积变化. 这是因为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不具有电化学活性<sup>[9]</sup>, 且与内部活性材料相比, 其锂化时的体积膨胀率要小得多<sup>[22]</sup>. 不同的放电速率( $C$ )、壳厚度( $a_s$ )和核粒径( $r_c$ )被用于参数化研究(表2), 且一次只改变一个参数.

Table 1 Summary of parameters used in the model

Particle radius, $r_p$	$r_c + a_s$	Modulus of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $E_{Al_2O_3}$ <sup>[23]</sup>	140 GPa
Transfer coefficient, $\alpha_a \alpha_c$ <sup>[20]</sup>	0.5	Modulus of binder, $E_{bin}$ <sup>[24]</sup>	5 GPa
Maximum Li <sup>+</sup> concentration of NCM811, $C_{s,max}^{NCM}$ <sup>[21]</sup>	37825 mol/m <sup>3</sup>	Poisson's ratio of NCM, $\nu_{NCM}$ <sup>[21]</sup>	0.25
Diffusion coefficient of NCM811, $D_{NCM}$ <sup>[21]</sup>	$4 \times 10^{-14}$ m <sup>2</sup> /s	Poisson's ratio of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\nu_{Al_2O_3}$ <sup>[23]</sup>	0.2
Diffusion coefficient of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $D_{Al_2O_3}$ <sup>[22]</sup>	$1.1 \times 10^{-14}$ m <sup>2</sup> /s	Poisson's ratio of binder, $\nu_{bin}$ <sup>[24]</sup>	0.3
Modulus of NCM, $E_{NCM}$ <sup>[21]</sup>	194.4 GPa		

Table 2 Parameters used for parametric studies

Discharging rate, $C$	0.1C, 0.5C, 1.0C	Core radius, $r_c$	8 μm, 9 μm, 10 μm
Shell thickness, $a_s$	10 nm, 20 nm, 50 nm		

## 1.3 控制方程

电解质和固相电极中的电流密度分别定义如下:

$$i_1 = -\kappa_1^{eff} \left[ \nabla \phi_1 - \frac{2RT}{F} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_1} \right) (1 - t_+) \nabla \ln c_1 \right] \quad (1)$$

$$i_s = -\kappa_s^{eff} \nabla \phi_s \quad (2)$$

式中:  $\kappa_1^{eff}$  和  $\kappa_s^{eff}$  (S/m) 分别为电解质和电极的有效导电率;  $f_{\pm}$  为电解质活度系数;  $t_+$  为迁移数;  $c_1$  (mol/m<sup>3</sup>) 为电解质的Li<sup>+</sup>浓度;  $\phi_1$  和  $\phi_s$  (V) 分别为电解质和电极的电势;  $R$  (8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) 为气体常数;  $F$  (96485 C/mol) 为法拉第常数;  $T$  (K) 为热力学温度.

电极和电解质界面上的电流密度由Butler-Volmer动力学方程给出:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right] - \exp \left( -\frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right\} \quad (3)$$

式中:  $i_0$  (A/m<sup>2</sup>) 是交换电流密度;  $\eta$  (V) 是过电势.

$$i_0 = i_0^{\text{ref}}(T) \left( \frac{c}{c_s^{\text{ref}}} \right)^{\alpha_c} \left( \frac{c_s^{\text{max}} - c}{c_s^{\text{max}} - c_s^{\text{ref}}} \right)^{\alpha_a} \left( \frac{c_l}{c_l^{\text{ref}}} \right)^{\alpha_e}, \quad c_s^{\text{ref}} = \frac{c_s^{\text{max}}}{2} \quad (4)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{\text{ref}} \quad (5)$$

式中:  $i_0^{\text{ref}}$  (A/m<sup>2</sup>) 为参考交换电流密度;  $c_s$  (mol/m<sup>3</sup>) 为电极的 Li<sup>+</sup> 浓度;  $c_s^{\text{max}}$  和  $c_s^{\text{ref}}$  (mol/m<sup>3</sup>) 分别为电极的最大 Li<sup>+</sup> 浓度和参考 Li<sup>+</sup> 浓度;  $E_{\text{ref}}$  (V) 为活性材料的平衡电位.

在活性粒子内部, Li<sup>+</sup> 的扩散过程由菲克第二定律定义为

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D_s \nabla c_s) \quad (6)$$

式中:  $t$  (s) 为时间;  $D_s$  (m<sup>2</sup>/s) 为电极扩散系数, 初始值和边界条件如下:

$$c = c_0 \Big|_{r,t=0}, \quad \frac{\partial c_s}{\partial r} = 0 \Big|_{r=0,t}, \quad D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} = J_s \Big|_{r=r_p,t} \quad (7)$$

式中:  $c_0$  (mol/m<sup>3</sup>) 为电极中的初始 Li<sup>+</sup> 浓度;  $c_s$  (mol/m<sup>3</sup>) 为电极的 Li<sup>+</sup> 浓度;  $r$  (m) 为距离球心的长度;  $J_s$  (mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) 为扩散通量.

为了表示核-壳界面上的 Li<sup>+</sup> 扩散过程, 还需要定义一组界面条件. 当忽略界面上的浓度差时, 连续条件可定义为

$$\begin{aligned} C_{\text{core}}(r = r_c, t) &= C_{\text{shell}}(r = r_c, t) \\ J_{\text{core}}(r = r_c, t) &= J_{\text{shell}}(r = r_c, t) \end{aligned} \quad (8)$$

式中:  $C_{\text{core}}$  和  $C_{\text{shell}}$  (mol/m<sup>3</sup>) 分别为核和壳中的 Li<sup>+</sup> 浓度;  $J_{\text{core}}$  和  $J_{\text{shell}}$  (mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) 分别为核和壳中的 Li<sup>+</sup> 通量.

在固体力学模型中, 电极颗粒中的扩散应力由力学平衡偏微分方程求解:

$$\nabla \sigma + F_b = 0 \quad (9)$$

式中:  $\sigma$  为柯西应力张量;  $F_b$  为体力. 本研究中没有假设外力, 所以  $F_b = 0$ .

对于弹性变形中的应力-应变关系, 可以用胡克定律表示:

$$\sigma = C : \varepsilon_e \quad (10)$$

式中:  $C$  为四阶刚度矩阵;  $\varepsilon_e$  为弹性应变. 总应变  $\varepsilon_t$  是弹性应变和扩散应变的总和:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_d = \frac{1}{2} [(\nabla u)^T + \nabla u] \quad (11)$$

式中:  $u$  (m/s) 为位移场;  $\varepsilon_d$  为扩散应变:

$$\varepsilon_d = \frac{1 \Delta V}{3V_0} I \quad (12)$$

式中:  $\varepsilon_d$  为插层应变;  $V_0$  (m<sup>3</sup>) 为初始电极体积;  $\Delta V$  (m<sup>3</sup>) 为电极体积的变化值;  $I$  为单位矩阵.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正极应力-应变分布及放电速率的影响

模型的壳厚度和核粒径分别设为 10 nm 和 10  $\mu\text{m}$ . 模拟结果见图 2. 图 2(A) 显示了在 0.1C, 0.5C 和 1.0C 3 种放电速率下半电池的电压-放电深度(DOD)曲线. 当电压降至 3.0 V 时, 放电停止. 放电速率对电压-DOD 曲线有很大影响. 在相同的 DOD 下, 放电速率越高, 电压越低. 这归因于高放电速率下 Li<sup>+</sup> 消耗增加导致的高过电位, 其增加了内阻[式(5)], 从而限制了电池内部的扩散过程<sup>[25]</sup>. 模型计算得到的放电电压与文献<sup>[26,27]</sup>中报道的结果基本一致, 证明了模型的有效性. 图 2(B) 显示了 1.0C 倍率下 Li<sup>+</sup> 浓度与位置和时间的函数关系. 颗粒外表面( $x=1.0$ ) 的浓度较高, 导致 Li<sup>+</sup> 向核中心( $x=0$ ) 扩散. 随着扩散时间的增加, 总的 Li<sup>+</sup> 浓度也在增加. 高放电速率降低了 Li<sup>+</sup> 的扩散, 因此导致了放电结束时颗粒中心与外表面的浓度差随放电倍率的增加而增加[图 2(C)]. 图 2(D) 和 (E) 分别为放电结束时电极颗粒以及电解质中 Li<sup>+</sup> 浓度分布图. 从图中也可形象看出, 当放电速率从 0.1C 增加到 1.0C 时, 固相电极和液

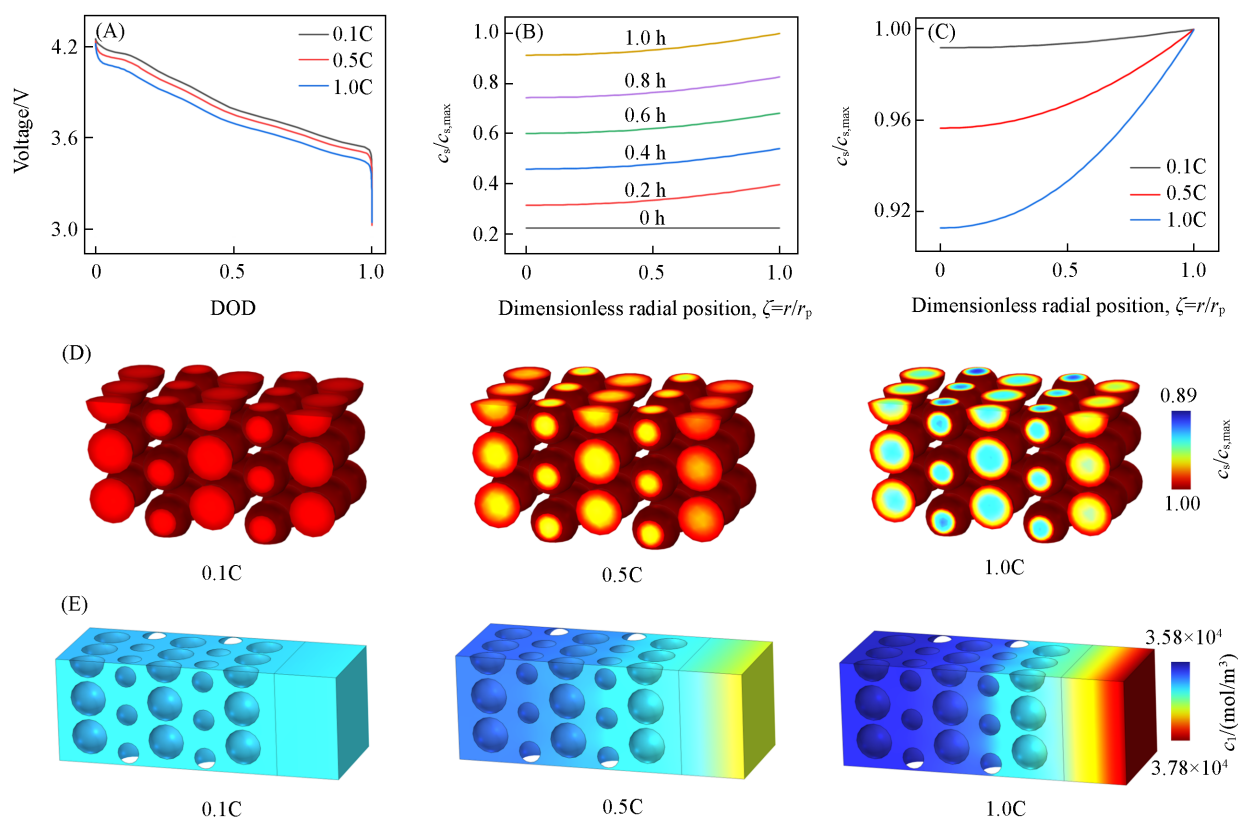


Fig. 2 Discharge voltage curves(A), evolution of radial  $\text{Li}^+$  concentration(B), radial  $\text{Li}^+$  concentration at the end of discharge(C),  $\text{Li}^+$  concentration in solid(electrode)(D) and liquid(electrolyte)(E) phase at the end of discharge

相电解质中  $\text{Li}^+$  浓度梯度均变大。

在 1.0C 放电速率下的应力-应变演变模拟结果如图 3 所示。图 3(A) 和 (B) 分别显示了核和壳的应变与位置和时间的函数关系。在放电开始时 (0 h)，由于  $\text{Li}^+$  的浓度最小，颗粒的应变最大 (核为 4.3%，壳为 2.0%)，然后随  $\text{Li}^+$  浓度的增加而减小。放电开始时较大的应变归因于 NCM 单胞的晶格参数  $a$  和  $c$  在充电过程中强烈变化导致的晶胞体积收缩。NCM 的收缩导致了壳的应变。颗粒的应变在放电初始阶段变化迅速，这可能与 NCM811 在低  $\text{Li}^+$  浓度时的非线性体积变化有关<sup>[18]</sup>。

图 3(C) 和 (E) 分别显示了核的径向应力 ( $\sigma_r$ )、切向应力 ( $\sigma_\theta$ ) 与位置和时间的函数关系。其中，径向应力的方向与颗粒的半径同向，切向应力的方向为半径的垂直方向。核的径向应力为拉伸应力，随着  $\text{Li}^+$  浓度的增加而减小。而切向应力在核中心为拉伸应力，在表面为压缩应力。值得注意的是，在放电初期 (0.2 h 附近)，中心的径向和切向拉伸应力都显著增加，然后逐渐减小。然而，在  $\text{Li}^+$  嵌入过程中，颗粒在拉力作用下 (中心附近) 比在压缩作用下 (表面) 更容易断裂<sup>[28]</sup>。因此，在放电的初始阶段，颗粒内部产生裂纹的风险更高。图 3(D) 和 (F) 显示放电时壳的径向应力为拉伸应力，切向应力为压缩应力，这些应力不利于 NCM811 内核的收缩，说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外壳能够防止核过大的应变。

图 4(A) 显示了颗粒内部的第一主应力分布随时间的变化情况。其中，第一主应力代表材料点上的最大拉应力。基于断裂力学，拉应力容易导致裂纹的产生和扩展，因此第一主应力能够很好地指示潜在的开裂位置。有相邻颗粒 ( $x$  和  $z$  轴方向) 的区域处第一主应力较大，因此该区域的材料有着更高的破碎和失效风险。同时，在颗粒内部也可以观察到第一主应力随  $\text{Li}^+$  的扩散经历了先迅速增加然后缓慢减小的过程。

图 4(B) 显示了相邻颗粒和黏结剂中的第一主应力分布随时间的变化情况。放电开始前，黏结剂在相邻颗粒之间较薄处的区域存在着较大的拉应力集中，且黏结剂与核-壳颗粒界面中过大的拉应力将导致壳体材料与黏结剂的分离而引起电化学网络的断裂。随着放电时间的增加，该区域的第一主应

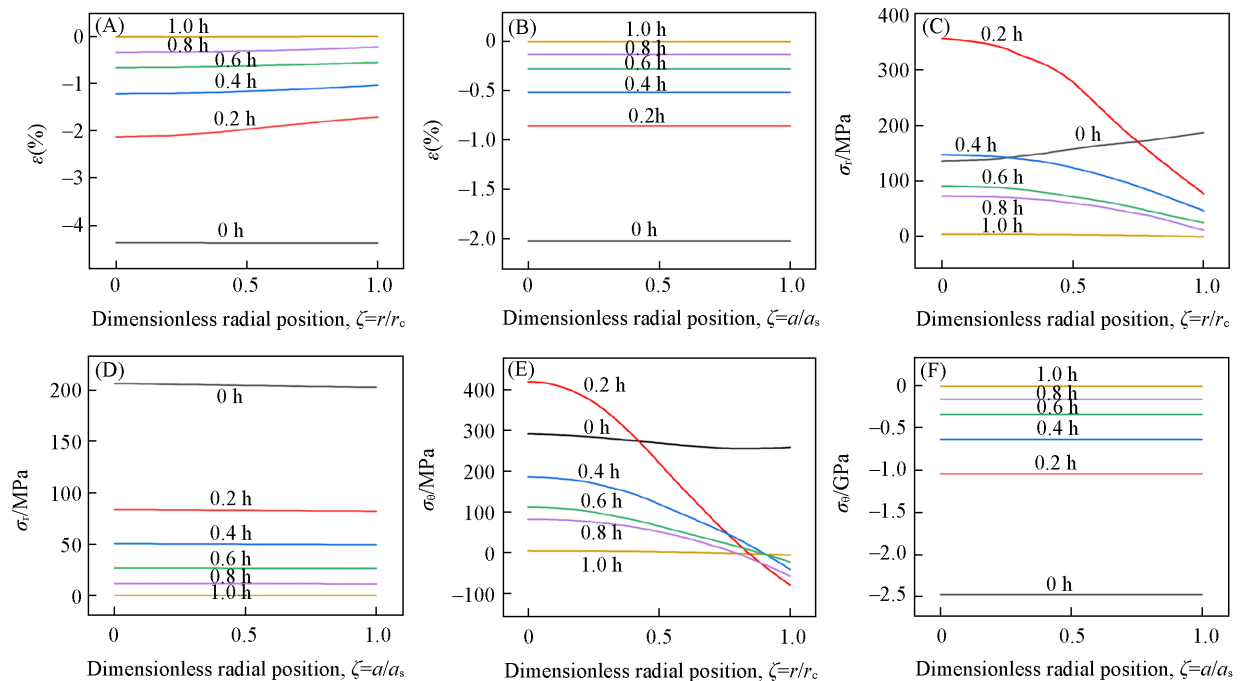


Fig. 3 Evolution of strain in core(A) and shell(B), evolution of radial stress in core(C) and shell(D), evolution of tangential stress in core(E) and shell(F)

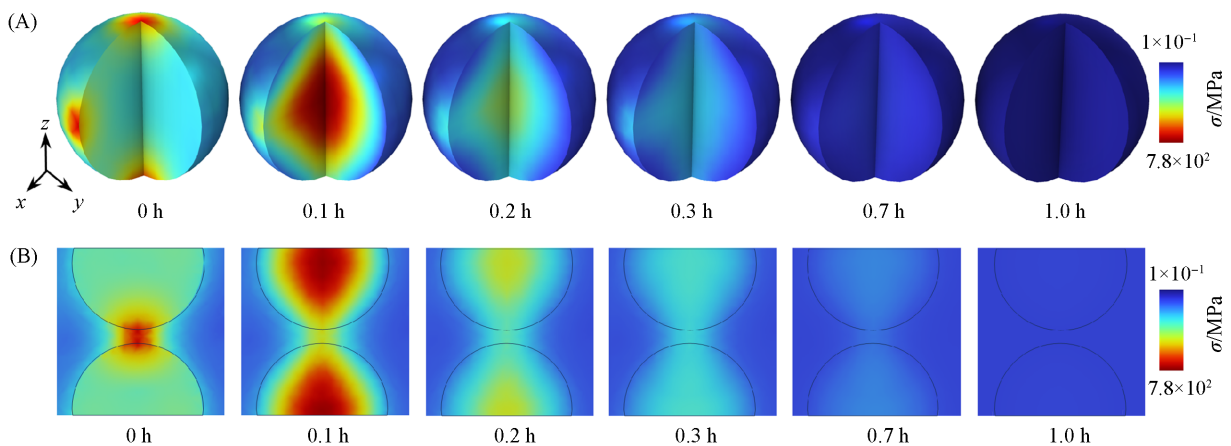


Fig. 4 Evolution of the first principal stress of the particle(A), cross-section of the evolution of the first principal stress of the binder and the particles(B)

力不断减小. 因此, 应当在放电初期采取适当的锂化策略, 可避免由于  $\text{Li}^+$  浓度的快速变化产生的巨大应力导致的裂纹与分离的风险.

放电速率对应力-应变影响的模拟结果如图 5 所示. 图 5(A) 显示了放电结束时核的应变. 可以观察到, 应变在放电结束时因为  $\text{Li}^+$  未充分扩散所以不会完全消除. 由于 0.1C 倍率下的  $\text{Li}^+$  浓度较高, 因此应变更小.

图 5(B) 和 (C) 分别显示了放电结束时核和壳中的径向应力. 当放电速率达到 1.0C 时, 核中心和壳的最大拉伸应力分别增加到 5.2 和 0.21 MPa. 同时, 切向应力也达到最大值 [图 5(D) 和 (E)]. 高放电速率导致的较大的核-壳界面切向应力差 [图 5(F)] 增加了核与壳破裂的风险<sup>[15]</sup>.

图 6 显示了放电结束时正极区域第一主应力分布的截面图. 可以看出, 在高放电速率下, 颗粒对多孔导电黏结剂施加了更大的应力. 虽然低速率放电能够有效减小电极中的应力, 但会大幅降低放电效率. 因此, 在放电末期同样需要合理控制锂化率来改善电极的循环性能.

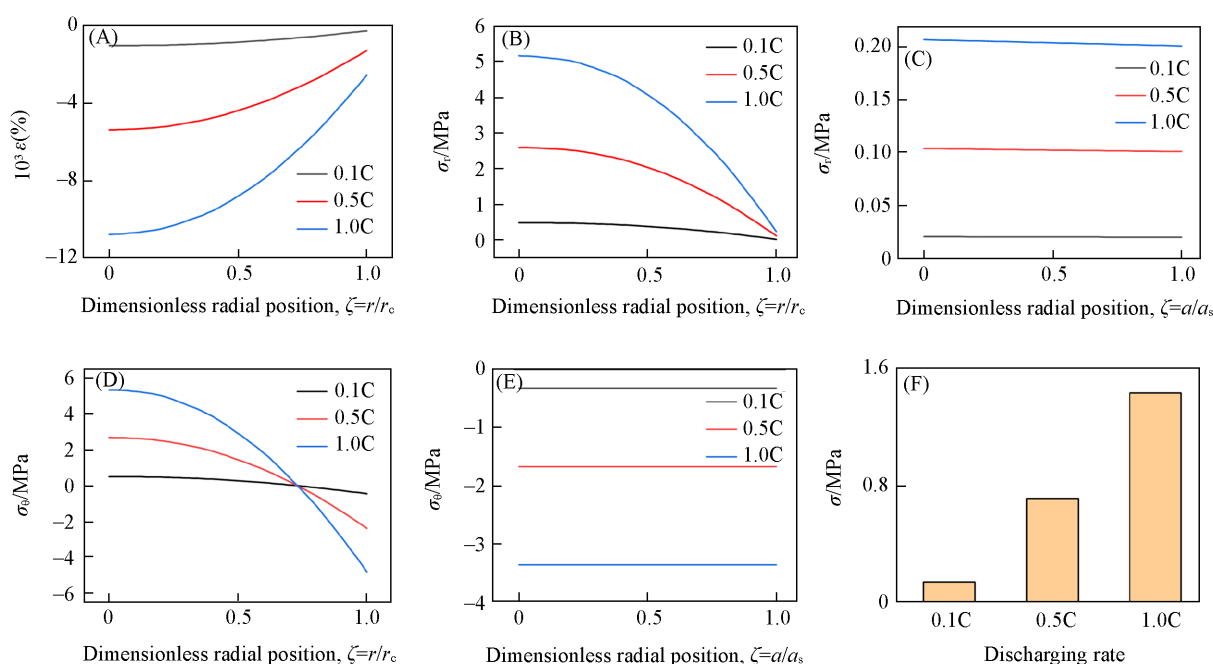


Fig. 5 Strain in core(A), radial stress in core(B) and shell(C), tangential stress in core(D) and shell(E), tangential stress difference at the core-shell interface(F)

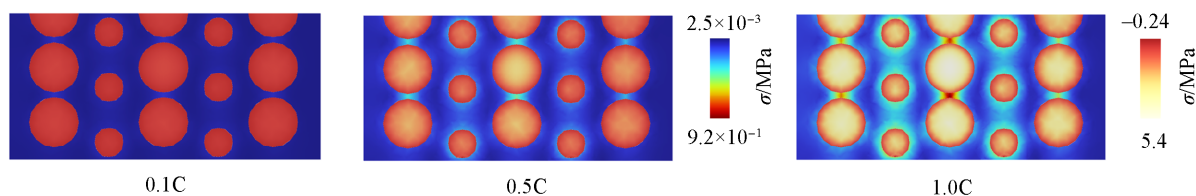


Fig. 6 Cross-section of the first principal stress of the cathode

## 2.2 壳厚度和核粒径的影响

图7显示了不同壳厚度下的模型在放电结束时的模拟结果。模型采用1.0C放电速率。核粒径为10  $\mu\text{m}$ ，壳厚度分别为10, 20和50 nm。图7(A)显示了半电池电压-DOD曲线。当壳厚度增加时，电压略有下降。这是由于壳厚度的增加延长了 $\text{Li}^+$ 的扩散路径，同时 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 较低的 $\text{Li}^+$ 扩散系数限制了 $\text{Li}^+$ 的扩散[图7(B)]。图7(C)和(D)显示了核和壳的应变。由于较厚壳颗粒内部的 $\text{Li}^+$ 浓度较低，因此其在放电结束时的应变更大。图7(E)~(H)分别显示了放电结束时核和壳的径向应力和切向应力。壳厚度的增加虽然提高了其内部应力，但它降低了核中的最大径向和切向应力以及黏结剂中的第一主应力[图7(J)]。这表明较厚的壳能够提高活性材料的机械稳定性。然而，实验和模拟结果表明<sup>[22,29]</sup>， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在锂化过程中会转变为热力学稳定的Li-Al-O玻璃。虽然这种结构具有更高的 $\text{Li}^+$ 扩散系数，但由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 锂化过程会消耗 $\text{Li}^+$ ，因此会导致初次循环中电池容量不可逆地下降。图7(I)显示了放电结束时正极中的归一化活性 $\text{Li}^+$ 容量。在各种放电速率下，较厚的壳均降低了活性颗粒内的 $\text{Li}^+$ 浓度。因此，为了避免过多活性 $\text{Li}^+$ 的损失，在保证核-壳结构稳定性的前提下，电池壳厚度应尽可能薄一些。

图8显示了不同核粒径下的模型在放电结束时的模拟结果。模型采用1C放电速率。壳厚度为10 nm，核粒径分别为8, 9和10  $\mu\text{m}$ 。拥有不同粒径颗粒的正极几何结构示意图如图8所示。

图9(A)显示了电压-DOD曲线。颗粒较小的半电池电压较高。这是因为较小的颗粒具有较大的比活性和较短的扩散路径，有利于 $\text{Li}^+$ 的扩散[图9(B)]，这也使得在放电结束时的应变较小[图9(C)和(D)]。图9(E)~(H)分别显示了放电结束时核和壳的径向和切向应力。当粒径从10 nm减小到8 nm

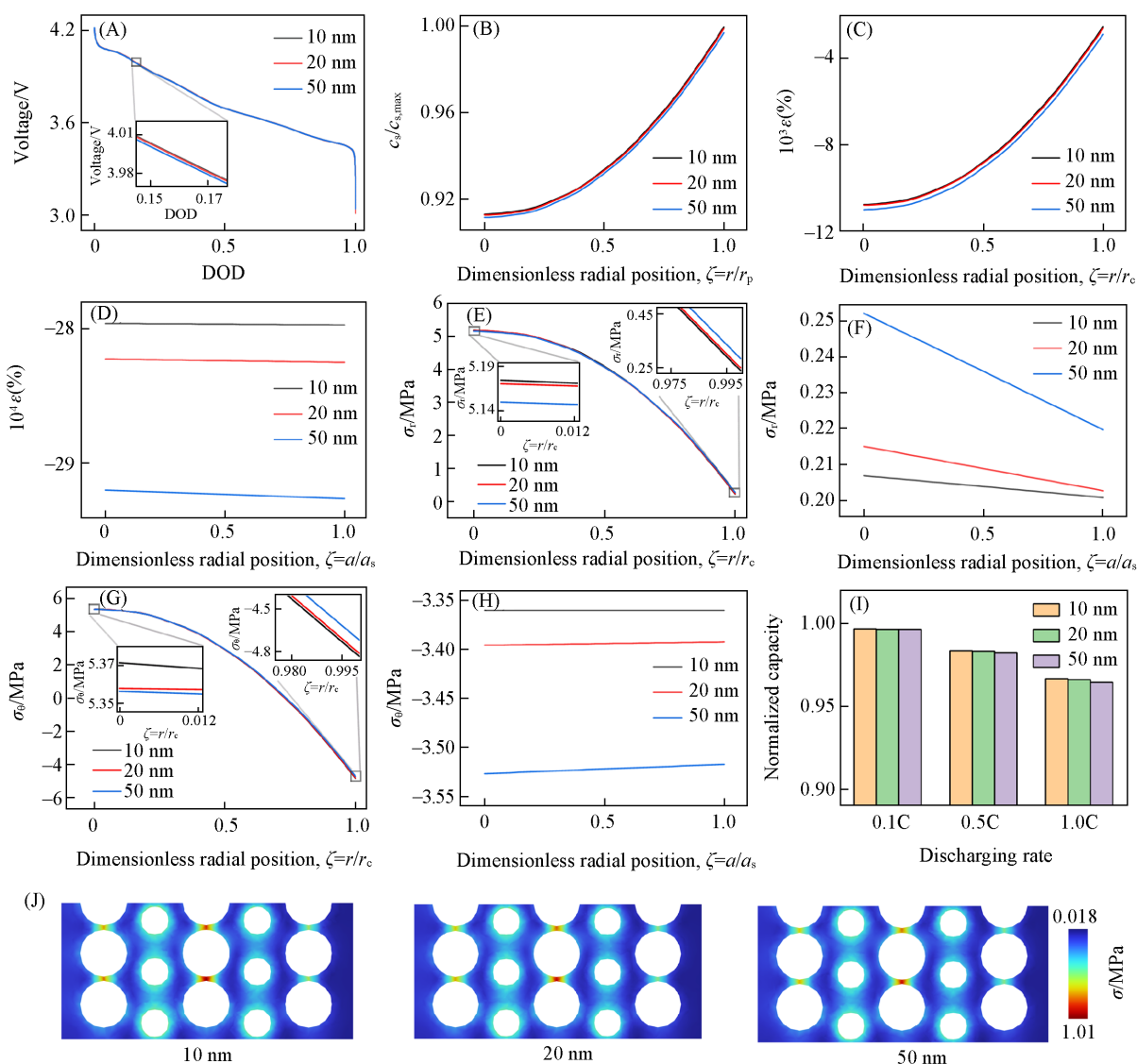


Fig. 7 Discharge voltage curves(A), radial  $\text{Li}^+$  concentration(B), strain in core(C) and shell(D), radial stress in core(E) and shell(F), tangential stress in core(G) and shell(H), normalized total capacity of cathode particles(I), cross-section of the first principal stress of the binder(J)

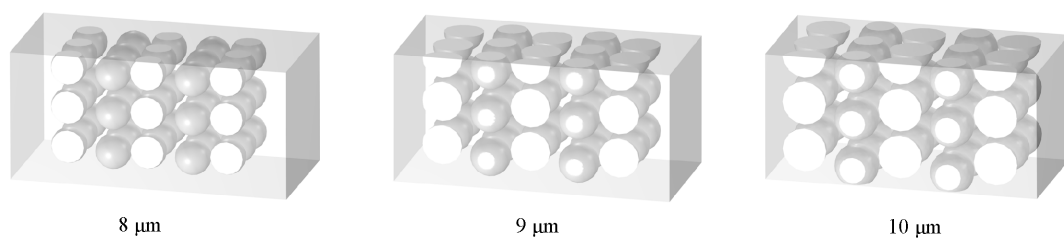


Fig. 8 Geometric schematics of cathode with various particle radius

时, 颗粒内核的最大径向应力和切向应力分别降低了39%和38%, 壳的最大径向和切向应力分别降低了69%和36%。同时, 核-壳界面的切向应力差也从1.43 MPa降至0.90 MPa[图9(I)]。因此, 减小颗粒径可以显著降低核-壳结构中的机械应力。

图10显示了放电结束时正极中第一主应力分布的横截面。减小颗粒粒径对降低多孔导电黏结剂的应力也有显著效果。然而更小颗粒的电化学表面积更大, 在形成固体电解质相时消耗的 $\text{Li}^+$ 量也更多<sup>[30]</sup>。因此, 电极颗粒的尺寸不能太小。

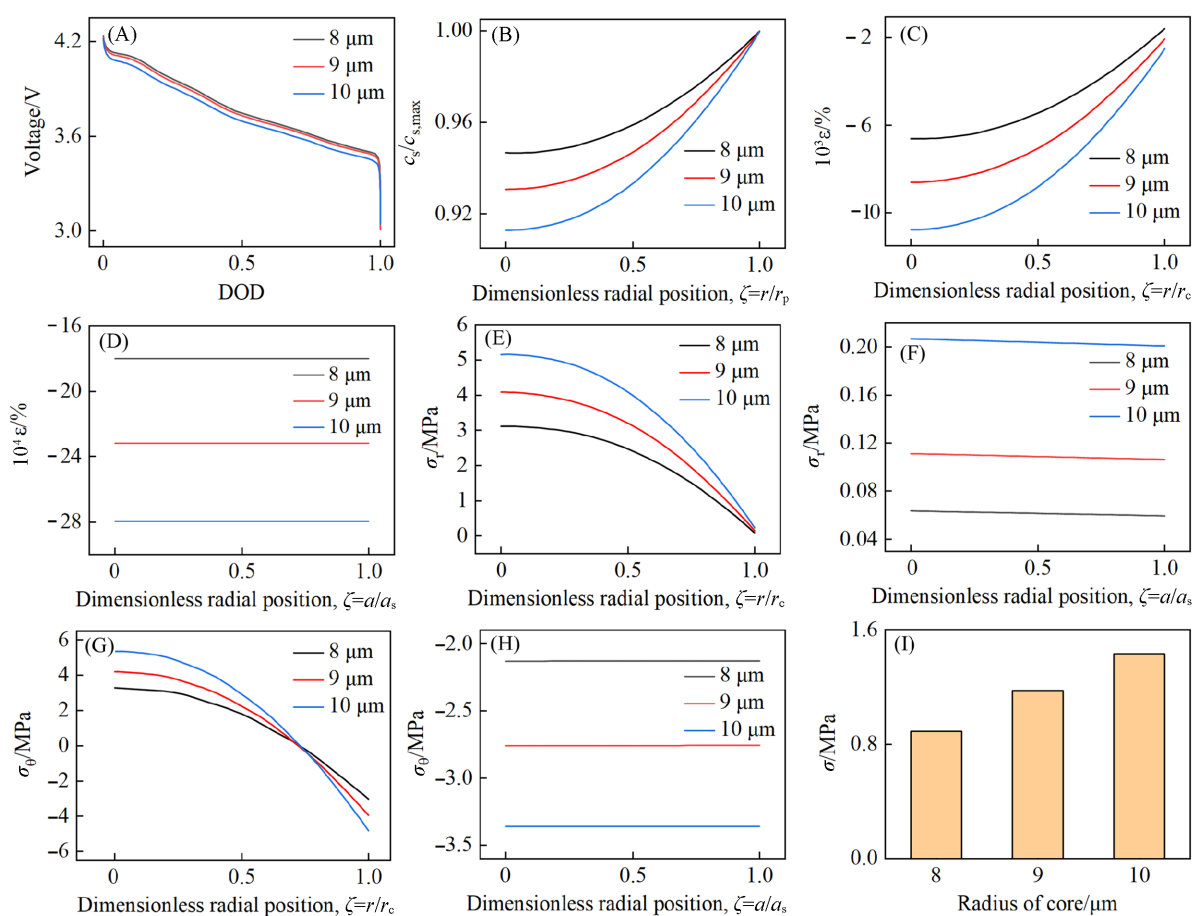


Fig. 9 Discharge voltage curves(A), radial  $\text{Li}^+$  concentration curves(B), strain in core(C) and shell(D), radial stress in core(E) and shell(F), tangential stress in core(G) and shell(H), tangential stress difference at the core-shell interface(I)

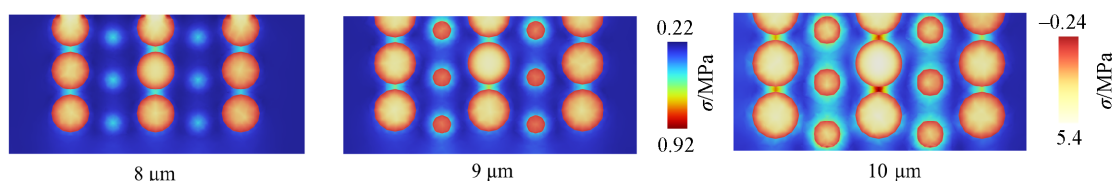


Fig. 10 Cross-section of the first principal stress distribution of the cathode

### 3 结 论

使用COMSOL Multiphysics建立了一个核-壳正极锂离子电池3D多物理场模型. 通过该模型得到了放电过程中正极颗粒的 $\text{Li}^+$ 浓度、应力和应变分布与演变规律, 并研究了放电倍率、壳厚度和核粒径对应变和应力的影响. 研究发现, 颗粒尺度上的 $\text{Li}^+$ 浓度的变化与不均匀分布是导致应力的主要原因. 但与文献中报道结果不同的是: 在放电过程中, 颗粒内部及核-壳界面处的应力在放电开始后迅速达到最大值, 然后随着 $\text{Li}^+$ 扩散的进行不断减小. 由于核中心的径向和切向应力都是拉应力, 因此放电初期颗粒内部容易出现裂纹. 黏结剂和相邻颗粒对电极内部的应力分布有着显著影响, 增加了相邻区域的颗粒及黏合剂失效的风险. 放电结束时, 颗粒内部仍存在应力, 可通过减小放电速率、核粒径和增加壳厚度来限制应力, 但壳厚度和半径不能太厚或太小. 可在放电开始和结束时采用合适的放电速率策略来提高电池的循环容量. 研究结果揭示了核-壳电极在放电过程中的力学行为, 可从力学角度为开发锂离子电池更加坚固的电极提供结构与使用方面的参考.

参 考 文 献

- [ 1 ] Xu J. J., Cai X. Y., Cai S. M., Shao Y. X., Hu C., Lu S. R., Ding S. J., *Energy Environ. Mater.*, **2023**, 6(5), e12450
- [ 2 ] Gao Y. L., Pan Z. H., Sun J. G., Liu Z. L., Wang J., *Nano-Micro Lett.*, **2022**, 14(1), 94
- [ 3 ] Duan J., Tang X., Dai H. F., Yang Y., Wu W. Y., Wei X. Z., Huang Y. H., *Electrochem. Energy Rev.*, **2020**, 3(1), 1—42
- [ 4 ] Zhao S. Q., Guo Z. Q., Yan K., Wan S. W., He F. R., Sun B., Wang G. X., *Energy Storage Mater.*, **2021**, 34, 716—734
- [ 5 ] Su Y. F., Zhang Q. Y., Chen L., Bao L. Y., Lu Y., Chen S., Wu F., *J. Energy Chem.*, **2022**, 65, 236—253
- [ 6 ] Kebede M. A., *Curr. Opin. Electrochem.*, **2023**, 39, 101261
- [ 7 ] Yin S. Y., Deng W. T., Chen J., Gao X., Zou G. Q., Hou H. S., Ji X. B., *Nano Energy*, **2021**, 83, 105854
- [ 8 ] Britala L., Marinaro M., Kucinskis G., *J. Energy Storage*, **2023**, 73, 108875
- [ 9 ] Nisar U., Muralidharan N., Essehli R., Amin R., Belharouak I., *Energy Storage Mater.*, **2021**, 38, 309—328
- [ 10 ] Arora P., White R. E., Doyle M., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145(10), 3647—3667
- [ 11 ] Lu B., Yuan Y. A., Bao Y. H., Zhao Y. F., Song Y. C., Zhang J. Q., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24(48), 29279—29297
- [ 12 ] Guo Z. S., Ji L., Chen L., *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(23), 13606—13625
- [ 13 ] Gao X., Lu W. Q., Xu J., *J. Power Sources*, **2020**, 449, 227501
- [ 14 ] Hao F., Fang D. N., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160(4), A595—A600
- [ 15 ] Hu B., Ma Z., Lei W., Zou Y., Lu C., *Theor. Appl. Mech. Lett.*, **2017**, 7(4), 199—206
- [ 16 ] Yang S. Y., Li C. W., Qi Z. F., Xin L. P., Li L. A., Wang S. B., Wang Z. Y., *Chin. Phys. B*, **2021**, 30(9), 098201
- [ 17 ] Sun F. N., Feng L., Bu J. H., Zhang J., Li L. A., Wang S. B., *Acta Phys. Sin.*, **2019**, 68(12), 42—51(孙凤楠, 冯露, 卜家贺, 张静, 李林安, 王世斌. 物理学报, **2019**, 68(12), 42—51)
- [ 18 ] de Biasi L., Kondrakov A. O., Gesswein H., Brezesinski T., Hartmann P., Janek J., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121(47), 26163—26171
- [ 19 ] Li Q. F., Wang Y. N., Li H., Lian C., Wang Z. K., *Int. J. Energy Res.*, **2021**, 45(3), 3913—3928
- [ 20 ] Lars Ole Valøen, Reimers J. N., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152(5), A882—A891
- [ 21 ] Iqbal N., Choi J., Lee C., Ayub H. M. U., Kim J., Kim M., Kim Y., Moon D., Lee S., *Mathematics*, **2022**, 10(24), 4697
- [ 22 ] Jung S. C., Han Y. K., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4(16), 2681—2685
- [ 23 ] Davis S., Gutiérrez G., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2011**, 23(49), 495401
- [ 24 ] Vinogradov A., Holloway F., *Ferroelectrics*, **1999**, 226(1—4), 169—181
- [ 25 ] Ansah S., Hyun H., Shin N., Lee J. S., Lim J., Cho H. H., *Comput. Mater. Sci.*, **2021**, 196, 110559
- [ 26 ] Kimura N., Seki E., Tooyama T., Nishimura S., *J. Alloys Compd.*, **2021**, 869, 159259
- [ 27 ] Hu D., Du F. H., Cao H. S., Zhou Q., Sun P. P., Xu T., Mei C. X., Hao Q., Fan Z. X., Zheng J. W., *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, 880, 114910
- [ 28 ] Christensen J., Newman J., *J. Solid State Electrochem.*, **2006**, 10(5), 293—319
- [ 29 ] Liu Y., Hudak N. S., Huber D. L., Limmer S. J., Sullivan J. P., Huang J. Y., *Nano Lett.*, **2011**, 11(10), 4188—4194
- [ 30 ] Ma S., Zhang X. D., Wu S. M., Fan E. R., Lin J., Chen R. J., Wu F., Li L., *Energy Storage Mater.*, **2023**, 55, 556—565

(Ed.: Y, K, S)