

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Partikelmodellering av elektroder för att prediktera kapacitetsdegradering i litium-jon batterier	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Discrete electrode particle modeling for predicting capacity degradation in lithium-ion batteries	
Universitet/högskola/företag KTH	Avdelning/institution Material- och strukturmekanik
Adress Institutionen för Teknisk Mekanik, Teknikringen 8, KTH, 100 44, Stockholm	
Namn på projektledare Per-Lennart Larsson	
Namn på ev övriga projektdeltagare Peter Gudmundson, Artem Kulachenko, Axel Lundkvist, Erik Olsson	
Nyckelord: 5-7 st Litiumjonbatterier, mekanisk karakterisering, numeriska simuleringar, kontaktmekanik, diskret elementmetodik, kapacitetsdegradering	

Förord

Energimyndigheten har finansierat projektet. För att nu avsluta projektet används KTH-medel.

Personerna som har varit mest involverade i projektet är:

Professor Peter Gudmundson, KTH

Professor Artem Kulachenko, KTH

Professor Per-Lennart Larsson, KTH

Civilingenjör Axel Lundkvist, KTH

Biträdande professor Erik Olsson (Luleå Tekniska Universitet)

Dessa personer utgör batterigruppen på KTH-Teknisk Mekanik (Hållfasthetslära) som träffas en gång i veckan för att diskutera bl. a. det aktuella projektet. Det kan betecknas som projektets referensgrupp. Inledningsvis i projektet var Erik Olsson projektledare. När Erik Olsson lämnade KTH, för en position som biträdande professor på LTU, tog Per-Lennart Larsson över som projektledare.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	2
Summary.....	2
Inledning/Bakgrund.....	3
Genomförande.....	4
Resultat	5

Diskussion.....	5
Publikationslista	6
Referenser, källor	7
Bilagor	7

Sammanfattning.

Projektet behandlar mikromekanisk modellering av litiumjonbatterier. Resultaten visar att den diskreta elementmetoden är en mycket användbar metod för att beskriva batteriets mekaniska egenskaper och speciellt då den mekaniska degradering som sker vilket leder till en reduktion av uppladdningskapaciteten. I projektet har speciellt den positiva elektroden undersökts och dess granulära struktur har återskapats. Resultaten gör det möjligt att som en fortsättning av projektet föreslå olika metoder för att reducera den mekaniska degraderingen. Dessa metoder kan då också utvärderas med den framtagna numeriska metodiken.

Bakgrunden till projektet är att litiumjonbatterier numera är den ledande batteriteknologin vad gäller portabla enheter och elfordon. Det finns då självklart en önskan om utökade batterilivslängder vilket dock leder till en reduktion av uppladdningskapaciteten. Denna reduktion beror på både kemisk och mekanisk degradering av battericellerna. Tidigare har mest intresse riktats mot den kemiska degraderingen men det är självklart så att den mekaniska degraderingen också har ett betydande inflytande.

Det numeriska ramverk som skapats i projektet, och som verifierats med hjälp av experiment, bygger som sagts ovan på modellering med användande av den diskreta elementmetoden. I denna metod sker den mikromekaniska analysen på partikelnivå där kontaktmekanik används för att beskriva interaktionen mellan partiklar i det positiva elektrodlagret. Även bindemedlets inverkan (bindemedlet ger elektrodlagret dess strukturella integritet) ingår i analysen. Ramverket gör det möjligt att dels simulera tillverkningsprocesser men också att fastställa elektrodlagrets mekaniska egenskaper och att analysera den mekaniska degraderingen. Mekanisk degradering kan t. ex. bero på att partiklar spricker på grund av höga kontaktspänningar.

Summary

The project is directed towards micromechanical modelling of lithium-ion batteries. The results show that the discrete element method is a very useful method for describing the mechanical behaviour of such batteries, and in particular then the mechanical degradation leading to a reduction of the charging capacity. In particular, the positive electrode has been investigated in the project and its granular microstructure was reconstructed. From the results in the project it is possible, as a continuation of the project, to suggest different methods to be applied in order to reduce the mechanical degradation. Such methods can also be evaluated based on the developed numerical procedure.

The background to the project is that lithium-ion batteries nowadays are the leading battery technology when it comes to portable devices and electric vehicles. It is of course then desirable to increase the life span of the battery but this will unfortunately lead to a reduction of charging capacity. This reduction is due to both chemical and mechanical degradation. Earlier on most interest have been devoted towards the chemical degradation but of course also mechanical degradation has to be accounted for.

The numerical framework constructed in the project, verified by experimental results, has as said above a foundation built on the discrete elementmethod. In this numerical method the micromechanical analyses is conducted on the particle level. Contact mechanics is used to describe the interaction between particles in the positive electrode layer. Also the influence from the binder (the binder is introduced in order to give the layer its structural integrity) is included in the analysis. The framework makes it possible to simulate the manufacturing processing steps as well as determining the mechanical properties of the layer and also analyse the mechanical degradation. The mechanical degradation is due to, among other things, the cracking of particles initiated by high contact stresses.

Inledning/Bakgrund

Skälet till varför projektet genomfördes var att lithiumjonbatterier numera är den ledande batteriteknologin vad gäller portabla enheter och elfordon. För att kunna utnyttja den aktuella teknologin på ett bättre sätt är det nödvändigt att förlänga batteriernas livslängd. Detta leder dock till en reduktion av uppladdningskapaciteten.

Denna reduktion beror på både kemisk och mekanisk degradering (och även elektriska mekanismer). Olika typer av skademekanismer har diskuterats av Zhang [5]. I detta projekt undersöks framförallt de skador som kan uppstå under laddnings- urladdningsprocessen då partiklarna i elektrodlagret sväller och krymper cykliskt. Detta leder till skada, och därigenom nedsatt batterikapacitet, på grund av t. ex. höga kontaktkrafter mellan partiklarna. Detta fenomen har diskuterats av bland annat McDowell et al [6].

För att analysera problemet på partikelnivå är den diskreta elementmetoden (DEM) ett utmärkt alternativ. I metoden, som utvecklades av Cundall and Strack [7], behandlas varje partikel som diskreta punkter vars interaktion ges av kontaktkrafter mellan partiklarna. Kontaktkrafternas storlek ges av partiklarnas och bindemedlets materialegenskaper utgående från noggranna kontaktmekaniska analyser, t. ex. i [8]. DEM har varit den huvudsakliga simuleringsmetoden i projektet.

Innan projektet igångsattes hade mycket få DEM-analyser genomförts med avsikt att studera batterielektroder. I huvudsak har det då rört sig om undersökningar av mikrostrukturen [9]. För att kunna på ett heltäckande sätt studera degradering med hjälp av DEM måste följande delar/fenomen beaktas:

- 1) Packningsprocessen.
- 2) Kalendreringsprocessen

- 3) Mekaniska egenskaper
- 4) Degradering på grund av svällning och sprickbildning.

Samtliga dessa delar beaktas i det i projektet framtagna numeriska (DEM) ramverket. De numeriska resultaten har visat god överensstämmelse med experimentella resultat.

Ramverket möjliggör en djup förståelse av den mekaniska degraderingen av battericellerna. Detta i sin tur gör det möjligt att optimera material och processer för att förbättra batteriernas uppladdningskapacitet vilket ger nya möjligheter för elektrifiering i till exempel fordonsindustrin.

Genomförande

De olika delmomenten i projektet var:

- 1) Framtagning av DEM-modellen.
- 2) Implementering av kontaktmekaniskt och konstitutivt väl underbyggda kraft-förskjutningssamband i DEM-modellen. Analytisk och experimentell validering.
- 3) Implementering av svällning och sprickbildning i modellen som möjliggör studier av mekanisk degradering på grund av svällning och sprickbildning.

I samtliga dessa delmoment har DEM använts som numerisk simuleringsmetod ([3] och [4]). I projektet framtagna experimentell metodik [1] och analytiska resultat [2] har använts för verifiering.

Under projektets genomförande har, som nästan alltid är fallet, vissa problem uppstått. Doktorandanställningsprocessen tog mer tid än förutspått och den först rekryterade doktoranden avslutade sin anställning efter en relativt kort tid. Nästan samtidigt med detta erbjöds den första projektledaren (Erik Olsson) en position som biträdande professor vid Luleå Tekniska Universitet. Per-Lennart Larsson tog då över som projektledare och Axel Lundkvist rekryterades som ny doktorand. Projektet blev givetvis något försenat på grund av detta. Dock: Eftersom en hel del grundläggande arbete då redan utförts blev inte förseningen alltför stor.

Detta initiala grundläggande arbete bestod dels av att den förste projektledaren Erik Olsson deltog i en experimentell studie [1] där de globala mekaniska egenskaperna för elektrodlagret bestämdes. Dessa resultat användes sedan för verifiering av DEM-modellen.

Ytterligare förberedande arbete gjordes av den andra projektledaren Per-Lennart Larsson, tillsammans med Professor Peter Gudmundson, varvid en approximativ modell av problemet togs fram [2]. Denna modell har visat sig väldigt användbar för att undersöka noggrannheten i resultat framtagna av DEM-modellen.

Utöver detta gjorde Covid-epidemin att ytterligare omfattande experimentell verksamhet vad gäller materialbeteende (hos partiklar och bindemedel) omöjliggjordes. Detta problem löstes genom omfattande litteraturstudier.

Det skall alltså återigen påpekas att projektet har haft en hel del problem. Alla dessa problem har dock lösts genom ”hårt arbete” och en grundläggande god kännedom om material- och kontaktmekanik.

En följd av dessa problem är dock att litteraturlistan nedan inte innehåller några publikationer med bäring på punkt 3) ovan. DEM-ramverket är till fullo redo att producera resultat om detta, svällning och sprickbildning är redan implementerat, men det återstår att sammanställa resultaten på ett relevant sätt. Detta kommer att ske snarast i en eller två artiklar och detta arbete finansieras med hjälp av KTH-medel. När detta är avklarat kommer doktoranden Axel Lundkvist att presentera sin doktorsavhandling.

Resultat

Det viktigaste resultatet från projektet är att ett numeriskt ramverk, baserat på DEM, har byggts upp för att analysera mekanisk degradering av litiumjonbatterier. De numeriska resultaten har verifierats analytiskt och experimentellt.

Den viktigaste slutsatsen är att DEM är en mycket användbar metod när det gäller att analysera det mekaniska beteendet hos elektrodslaget.

När det gäller mera detaljerade resultat kan nämnas:

- Kalendreringstryckets inverkan på materialdensiteten.
- Explicita värden på lagrets materialkonstanter kan bestämmas med hjälp av ramverket.
- Skillnaden i mekaniskt beteende vid tryck- och dragbelastning kan beskrivas på ett noggrant sätt.
- Bindemedlets tidsberoende kan väl fångas med linjärt viskoelastiska modeller tillsammans med avancerade kontaktmekaniska relationer.
- Inverkan av pålastningshastigheten har kvantifierats.
- Svällning och sprickbildning kan väl beskrivas med relativt enkla mekaniska modeller.

De detaljerade resultaten ovan är beskrivna i [3] och [4] tillsammans med kommande artiklar inriktade på 3) ovan (”Implementering av svällning och sprickbildning i modellen som möjliggör studier av mekanisk degradering på grund av svällning och sprickbildning”).

Diskussion

Det har redan påpekats ovan men det förtjänas att sägas igen: Litiumjonbatterier är numera den ledande batteriteknologin vad gäller portabla enheter och elfordon. Det är då viktigt att kunna ta fram metoder för att kunna uppnå längre batterilivslängder. Detta leder dock till en reduktion av uppladdningskapaciteten på grund av kemisk

och mekanisk degradering. I detta projekt har den mekaniska degraderingen undersökts.

Det absolut viktigaste (övergripande) resultatet från projektet är att ett DEM-ramverk för att analysera mekanisk degradering har fastställts. Betydelsen (tolkningen) av detta resultat är att en djup förståelse av den mekaniska degraderingen av battericellerna möjliggörs. Detta i sin tur gör det möjligt att optimera material och processer för att förbättra batteriernas uppladdningskapacitet.

Från ett hållbarhetsperspektiv är detta självklart positivt eftersom det ger nya möjligheter för elektrifiering i till exempel fordonsindustrin. Elektrifiering har redan haft betydande samhällseffekter och förhoppningsvis kan resultaten från detta projekt bidra till denna utveckling.

Publikationslista

Som ett direkt resultat av projektet har följande artiklar/rapporter slutförts. Notera att tre av dessa redan är publicerade och den fjärde är under granskning för internationell publicering. Som nämnts ovan har fenomenen svällning och sprickbildning också implementerats i DEM-ramverket och dessa resultat kommer att sammanställas i en eller två artiklar.

1. P. Gupta I. B. Ucel, P. Gudmundson och E. Olsson, Characterization of the constitutive behavior of cathode layer in lithium-ion batteries using a novel test method, *Experimental Mechanics*, 2020.
2. P. Gudmundson och P.-L. Larsson, An Analytic Model for Effective Mechanical Properties and Local Contact Stresses in Lithium-Ion Porous Electrodes, *Extreme Mechanics Letters*, 2021.
3. A. Lundkvist, P.-L. Larsson och E. Olsson, A discrete element analysis of the mechanical behaviour of a lithium-ion battery electrode active layer, *Powder Technology*, 2023,
4. Discrete element modelling of the elastic-plastic and viscoelastic properties of a lithium-ion battery electrode layer, A. Lundkvist, P.-L. Larsson, A.H.S. Iyer och E. Olsson, under granskning för internationell publicering, 2024.

Länkar, med publiceringsdetaljer, medföljer denna rapport. Artiklarna [1] – [4] har diskuterats ovan. Det skall dock påpekas att [3] och [4] beskriver grunden för DEM-ramverket.

Projektesultaten har presenterats på ett antal konferenser/konferensserier. Här ingår t. ex. "Particles", "Svenska Mekanikdagarna" och "BATTERY 2030+ annual conference". Speciellt vad gäller den sistnämnda är deltagarnas bakgrund väldigt blandad med en stor andel representanter från både akademi och industri.

Referenser, källor

5. W.-J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2011;196:13–24.
6. M. T. McDowell, I. Ryu, S.W. Lee, C. Wang, W.D. Nix and Y. Cui, Studying the Kinetics of Crystalline Silicon Nanoparticle Lithiation with In Situ Transmission Electron Microscopy, *Adv. Mater.*, 2012;24:6034–41.
7. P.A. Cundall, O.D.L. Strack, A discrete numerical model for granular assemblies, *Géotechnique* 1979;29:47–65.
8. E. Olsson, P.-L. Larsson, On force-displacement relations at contact between elastic-plastic adhesive bodies. *J. Mech. Phys. Solids* 2013;61.
9. D.-W. Chung, P.R. Shearing, N.P. Brandon, S.J. Harris and R.E. Garcia, Particle Size Polydispersity in Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 2014;161:A422–30.

Bilagor

- Administrativ bilaga till Slutrapport