

基于COMSOL的锂电池离子电导率仿真研究

汪鹏程, 王 影

上海工程技术大学, 机械与汽车工程学院, 上海

收稿日期: 2023年1月11日; 录用日期: 2023年3月14日; 发布日期: 2023年3月21日

摘 要

近年来, 新能源汽车在全球蓬勃发展, 锂离子电池的性能已成为新能源汽车行业发展的关键因素。倍率性能是锂离子电池非常重要的性能指标之一, 而离子电导率就是影响倍率性能的主要参数。故本文主要从离子电导率对锂离子电池性能影响的角度出发, 基于多物理场仿真软件COMSOL中的电化学与电池模块, 建立了多孔电极及锂离子电池模型。模拟了离子在多孔电极中的有效传输, 并仿真分析了锂离子电池的离子电导率对不同倍率放电时的放电容量、电池极化和内阻以及锂离子传输速率的影响。仿真结果显示, 锂离子电池的离子电导率对锂离子电池电化学性能的性能影响较大, 并且较高的离子电导率会改善锂离子电池的电化学性能。

关键词

锂离子电池, 仿真, 离子电导率, 电化学性能

Ion Conductivity Simulation Research of Lithium Battery Based on COMSOL

Pengcheng Wang, Ying Wang

School of Mechanical and Automobile Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: Jan. 11th, 2023; accepted: Mar. 14th, 2023; published: Mar. 21st, 2023

Abstract

In recent years, new energy vehicles have developed rapidly worldwide, and the performance of lithium ion batteries has become a key factor affecting the development of the new energy vehicle industry. High rate performance is one of the most important performance indicators of lithium

ion batteries, and ion conductivity is the main parameter affecting the high rate performance. In this paper, from the perspective of the impact of ionic conductivity on the performance of Li-ion batteries, porous electrode and lithium ion battery models were established by electrochemistry and battery modules based on COMSOL. The effective transport of ions in porous electrodes is simulated, and the effects of ionic conductivity of Li-ion battery on the discharge capacity, battery polarization, internal resistance and lithium ion transmission rate at different discharge rates were simulated and analyzed. The simulation results show that the ion conductivity of lithium ion battery has a great impact on the electrochemical performance of lithium ion battery, and higher ion conductivity will improve the electrochemical performance of lithium ion battery.

Keywords

Li-Ion Batteries, Simulation, Ionic Conductivity, Electrochemical Performance

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多年来, 研究者们为改善锂离子电池的性能所做的不懈努力和研究使锂离子电池在便携式二次电池市场上发挥了主导作用[1]。随着人们生活节奏的加快和品质的提升, 人们对寿命更长、容量更大并且可快速充电和大功率放电的动力锂离子电池产品的需求越来越大, 与此同时对于锂离子电池性能的要求也越来越高[2]。

为了推动锂离子电池的发展, 研究人员通过各种方法去设法改进锂电池的性能, 如: 通过开发新的电极活性材料来提高电池容量[3] [4]; 通过热处理、碳包覆等方法使电极材料的电子导电性增强, 进而提高电池的倍率性能[5]; 通过电极微结构设计减小锂电池的内阻来减少电池极化, 提升使用寿命[6]; 通过离子掺杂等方法提高离子电导率进而提高锂离子扩散速率, 提升电池充放电性能等等[7]。其中通过提高离子电导率来提升锂离子电池性能的方法在新型的水性电解液体系电池、厚电极电池以及固态锂电池领域研究非常广泛。Lu 等[8]通过研究天然木材中水分子传输导管的运输水分子的机理, 并将其运用到锂电池电极制作中, 使用铸模法将电极相关材料注入天然木材中, 该电极相对于对照组具有更高的离子电导率, 在测试中表现良好的倍率性能, 并且该团队对离子导电性对电池性能的影响做了进一步研究。Zhang 等[9]设计了一种 $r(\text{Go})/\text{TiO}_2$ 功能层级电极来提升电极的离子电导率进而提升电极中的锂离子扩散速率, 该电极在高倍率时表现出了良好的电化学性能, 在 20 C 时展现出 128 mAh/g 的比容量。

在很多文献中, 对不同锂离子电导率对锂离子电池的性能影响的分析仅仅是基于实验结果, 只对电池的外部特性进行了分析, 而少有人去探究不同离子电导率的电池的内部电化学反应过程。然而后者的研究对于理解锂离子电池的电化学过程和电极动力学过程具有非常重要的意义, 对于改善锂离子电池性能的研究具有很高的参考价值与一定的指导作用。本文在微观层面对多孔电极进行建模, 通过三维模型仿真了电极中锂离子的扩散过程, 并在电极层面上对不同离子电导率的锂电池的电化学性能进行了研究, 从电化学模型中的倍率放电性能、电解质盐浓度、活性粒子表面锂离子浓度、电解液电势和极化电压这几个关键性能参数深入地分析了锂离子电池的离子电导率对其电化学性能的影响。研究结果均与实验结果进行了对照, 具有一定的准确性。

2. 模型建立

2.1. 模型概况

为了研究锂离子在多孔电极中的有效传递, 需要对多孔电极进行微观建模。由于锂离子在多孔电极运输情形在实际应用中的复杂性, 因此, 使用微流体在宏观三维多孔模型[10]中的流动来模拟电化学反应中的锂离子运输。本文建立的多孔电极三维模型如图 1 所示, 该模型仿真参数如表 1 所示。模型边界条件为一端为流体进口, 流体的速度 $u = 0.1 \text{ mm/s}$, 并且流体可以在另一端沿法向自由流出, 整个流体状态为不可压缩流动, 并忽略惯性项(斯托克斯流)。

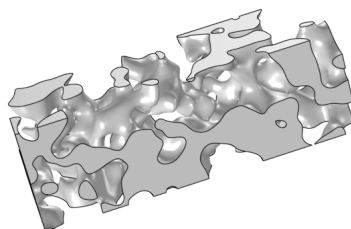


Figure 1. Porous electrode model
图 1. 多孔电极模型

Table 1. Simulation parameters of porous electrode

表 1. 多孔电极仿真参数

参数	数值
流体密度/(kg/m ³)	1.0×10^3
流体黏度/(Pa·s)	1.0×10^{-3}
入口速度/(m/s)	1.0×10^{-4}
模型宽度/(m)	2.0×10^{-2}
模型长度/(m)	6.0×10^{-2}
模型总体积/(m ³)	2.4×10^{-5}

为了研究锂离子电池电极层面的电化学反应, 本文建立了基于电极界面的一维等温锂离子电池模型, 用于研究锂离子电池的充放电过程中的电化学反应动力学过程。该几何模型为一维结构, 系统为等温状态。将锂离子电池各组分抽象为三个线段, 分别代表正极、隔膜、负极。本文中, 负极为碳材料, 正极为尖晶石锰酸锂(LiMn₂O₄), 电解质由体积比为 1:2 的 EC:DMC 溶剂、2 M LiPF₆ 组成。该模型为多孔电极 P2D (Newman) 模型, 该理论是基于 J. Newman 等人[11]的研究成果。其原理图如图 2 [11] 所示。该模型包括电化学过程: 电极中的电子导电、电极和电解质/隔膜中的离子传输、电解质中的物质传递过程, 并允许引入浓度对离子电导率和浓度过电位的影响, 电极反应过程基于 Butler-Volmer 电极动力学方程, 离子扩散基于菲克定律。表 2 为该锂电池模型使用的主要参数。

2.2. 数学模型

2.2.1. 控制方程

多孔模型蠕虫流的控制方程是斯托克斯 Brinkman 假设的不可压缩稳态 Brinkman 方程:

$$0 = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p} (\nabla \cdot u) \right) - \frac{\mu}{k} u \quad (1)$$

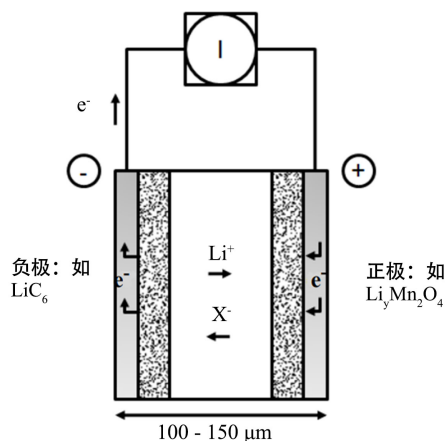


Figure 2. Schematic diagram of electrode electrochemical process

图 2. 电极电化学过程原理图

Table 2. Main parameters of one-dimensional lithium-ion battery

表 2. 一维锂离子电池主要参数

参数	正极	隔膜	负极
厚度/(μm)	183	52	100
粒子半径/(μm)	8		12.5
固相扩散系数/(m^2/s)	3.0×10^{-14}	—	3.9×10^{-14}
液相体积分数	0.444	0.724	0.357
最大固相浓度/(mol/m^3)	36100	—	30100
初始电解液浓度/(mol/m^3)	2000	2000	2000
固相电导率/(S/m)	3.7	—	100
锂离子转移系数	0.363	0.363	0.363

$$\rho \nabla \cdot u = 0 \quad (2)$$

其中, p —压力, Pa; u 是速度场, m/s; μ —流体的动力黏度, Pa·s; ε_p —孔隙率, κ —介质的渗透率。

锂离子模型采用 COMSOL 的电化学 - 锂离子电池模块仿真建模, 研究类型为一次电流分布, 该模型的锂离子电池控制方程如下:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \nabla \cdot J_1 = R_1 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot i_1 = Q_1 \quad (4)$$

$$\nabla \cdot i_s = Q_s \quad (5)$$

$$J_1 = -D_1 \nabla c_1 + \frac{i_1 t_+}{F} \quad (6)$$

$$i_1 = -\sigma_1 \nabla \phi_1 + \frac{2\sigma_1 RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} \right) (1 - t_+) \nabla \ln c_1 \quad (7)$$

$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (8)$$

$$\phi_1 = \text{phil}, \phi_s = \text{phis}, c_1 = \text{cl} \quad (9)$$

同时基于该模型, 多孔电极节点的反应方程为:

$$\frac{\partial \int_1 c_1}{\partial t} \nabla \cdot J_1 = R_1, R_1 = -\sum_m \frac{V_{Li+,m} i_{v,m}}{F} + R_{1,src} \quad (10)$$

$$\nabla \cdot i_1 = i_{v,total} + Q_1 \quad (11)$$

$$\nabla \cdot i_s = -i_{v,total} + Q_s \quad (12)$$

$$J_1 = -D_{1,eff} \nabla c_1 + \frac{i_1 t_+}{F} \quad (13)$$

$$i_1 = -\sigma_{1,eff} \nabla \phi_1 + \left(\frac{2\sigma_{1,eff} RT}{F} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} \right) (1 - t_+) \nabla \ln c_1 \quad (14)$$

$$i_s = -\sigma_{s,eff} \nabla \phi_s \quad (15)$$

$$D_{1,eff} = f_1 D_1, \sigma_{1,eff} = f_1 \sigma_1, \sigma_{s,eff} = \sigma_s \quad (16)$$

$$i_{v,total} = \sum_m i_{v,m} + i_{v,d1} \quad (17)$$

上述式中, ∇ —梯度算符; J_1 —交换通量数; R_1 —交换通量, mol; i_1/i_s —交换电流数, A; Q_1/Q_s —交换电流, A; $\sigma_{1,eff}$ —有效离子电导率, S/m; ϕ_1 —电解质电位, V; c_1 —电解质浓度, mol/m³; ϕ_s —电极电势, V; $i_{v,total}$ —总交换电流, A; $i_{v,m}/i_{v,d1}$ —局部交换电流, A; $R_{1,src}$ —局部交换通量, mol; F —法拉第常数, C/mol; R —通用气体常数, J/(mol/K); T —温度, K; σ_1 —电解质电导率, S/m; D_1 —电解质盐扩散系数, m²/s; $D_{1,eff}$ —有效电解质盐扩散系数, m²/s; t_+ —传递数; $\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1}$ —活性相关数; σ_s —电极电导率, S/m; $\sigma_{s,eff}$ —有效电极电导率, S/m; f/f_1 —修正因子; ϵ_1 —电解质体积分数; v_{Li+} —化学计量数。

上述锂电池控制方程与多孔电极节点方程分别描述电化学反应过程中的质量守恒与电流守恒方程, 上述方程基于 Newman 等[11]的研究成果。

2.2.2. 边界条件

为了仿真结果的准确性需要设置适合的边界条件, 锂电池仿真模型的边界条件如下:

- 1) 电接地: 考虑电子引起的电流守恒, 所以在负极的集流体边界上设置零电势。
- 2) 直流电流密度: 在正极集流体给定指定的电流密度。
- 3) 隔膜边界绝缘: 对于电子导电而言, 隔膜两侧的内部边界是绝缘边界条件。
- 4) 集流体边界绝缘: 为实现电解质中的离子电荷守恒, 集流体边界是绝缘的。
- 5) 边界物质绝缘: 物质守恒也使用绝缘边界条件。
- 6) 物质通量: 在颗粒模型中颗粒表面的物质通量由局部电化学反应速率决定。

3. 仿真与分析

为了研究多孔电极中的锂离子的有效传输过程, 通过“多孔介质流”模块进行建模。仿真过程为先导入模型, 设置材料及物理场属性, 并对模型进行网格划分, 再设置边界条件: 入口速度 $u = 0.1$ mm/s, 出口为压力为 0 的自由出口, 流入、流出方向均为界面法向。以此来模拟锂离子流在多孔电极里的有效运输。

图 3 为该三维模型的网格质量图, 该模型网格形状主要为三角形与四边形网格, 网格单元总数为 1,343,664。如图所示该模型网格质量较好, 最小单元质量为 0.01103, 平均网格质量为 0.6604, 良好的网格质量将有助于计算的收敛。图 4 为速度流线图, 图中展示了微流体在多孔电极模型中的流动状态包括流动方向及流动速度。由图可知, 在多孔电极中不同区域的微流体流速差异很大, 高速区域微流体流速较快, 低速区域流动很慢, 甚至在一些区域的流动停滞不前。这与多孔电极的孔隙率以及迂曲度关系很大, 当孔隙率较小时, 整个多孔电极中的供微流体运输的孔洞较少, 并且多孔电极中部分孔洞是半闭合的状态, 当微流体进入其中后将很难继续向其他方向运输传递; 迂曲度同样对微流体流动影响很大, 当迂曲度较大时意味着多孔电极中的低速区域更多, 流体流速将会更加缓慢。这种现象的可以用来描述锂离子在多孔电极中的有效传输, 锂离子的有效传输也主要由多孔电极的孔隙率和迂曲度两个参数决定[8], 当多孔电极的孔隙率越大, 迂曲度越小时, 锂离子在其中的有效传输速率越快, 即为电极的离子电导率越大, 反之越小。锂离子在多孔电极中的有效传输速率将会影响锂离子电池的性能, 将孔隙率和迂曲度作为影响因素带入锂离子电池模型中可进一步分析锂离子的电导率对锂离子电池性能的影响。

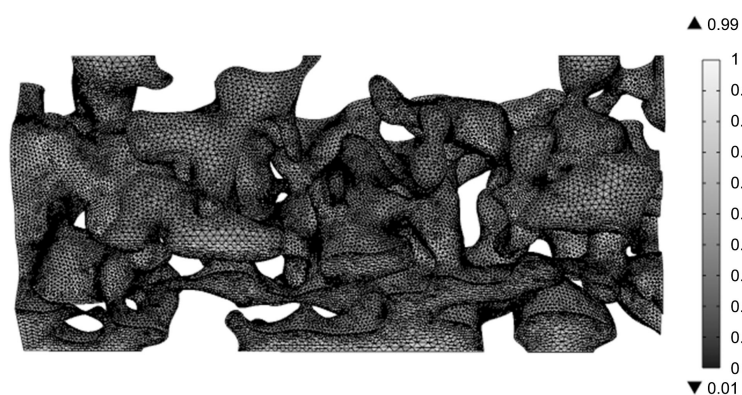


Figure 3. Grid quality chart
图 3. 网格质量图

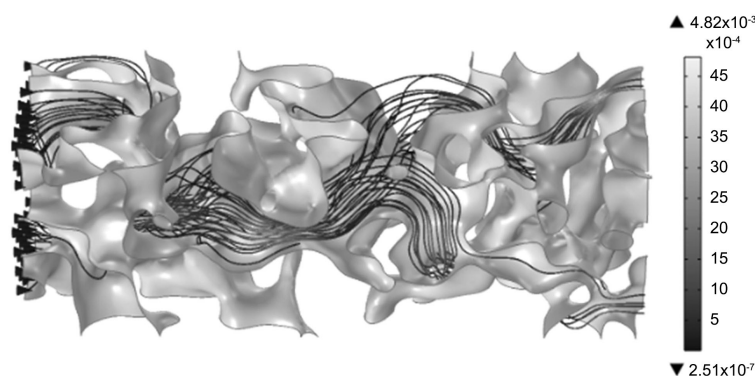


Figure 4. Velocity streamline diagram
图 4. 速度流线图

为了进一步分析不同的离子电导率对于锂离子电池放电性能的影响, 对于锂离子电池模型(LiMn₂O₄/石墨电池)进行了充放电模拟, 过程为在 1C 条件下先放电 2000 s, 开路 300 s, 再充电 2000 s, 剩余时间为开路, 总过程为 8000 s。并且通过多孔电极的孔隙率及迂曲度对离子电导率的影响来对模型进行设置。

图 5 显示了该电池的充放电过程曲线, 电池电压的变化是由欧姆极化(损耗)、电化学极化和浓差极

化引起的。离子电导率低的电池的电压变化更加剧烈，压降更加明显，并且在充电和放电过程中，该电池发生欧姆损耗，当离子电导率低时欧姆损耗约为 200 mV，其中的浓度过电位损耗约 50 mV，但当离子电导率较高时，这些损耗会明显减小。图 6 显示了分别为放电 10 s 和放电 1000 s 时沿着电池厚度方向上的电解质盐浓度的曲线图。结果表明，在放电初期，低离子电导率和高离子电导率电池的负极处电解质盐浓度基本相差不大，但随着放电的持续，由于离子电导率的差距，高离子电导率的电池的电解质盐浓度下降更快，意味着其锂离子有效扩散速率越快，所导致的欧姆极化和浓差极化越小。图 7 为 1000 时电解质的电压降，结果表明低离子电导率的电池的电解质压降更大，意味着其由于有效离子扩散速度更慢导致了更大的极化，这与图 5、图 6 中的结果保持一致。

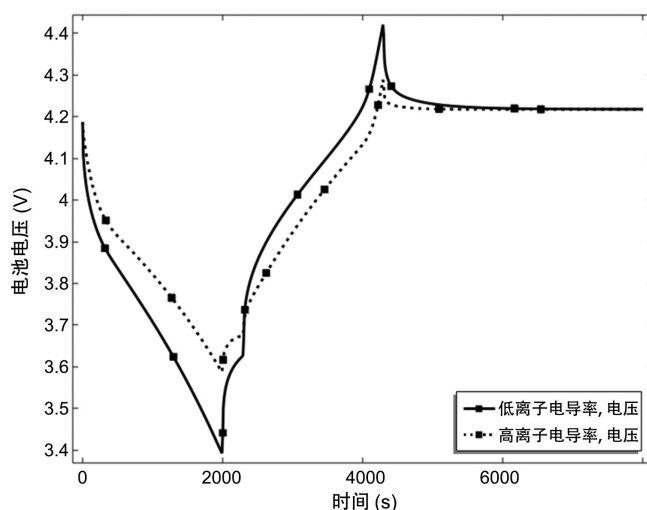


Figure 5. Charging and discharging curve

图 5. 充放电曲线

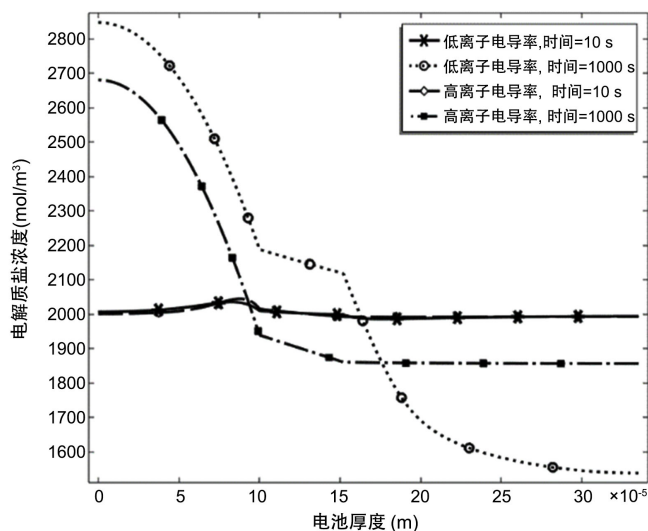


Figure 6. Electrolyte salt concentration curve

图 6. 电解质盐浓度曲线

根据 Andreas 等[12]的研究成果进行锂电池参数设置，研究极化和离子电导率的关系。其结果如图 8 所示，在 10 C 大电流放电过程中，低离子电导率的电池的总极化都大于高离子电导率电池，该结果表

明了离子电导率对电池极化的影响较大, 短时间的极化主要由离子传输即质量传递过程引起, 锂电池的离子电导率提高可以相应的减小电池极化。

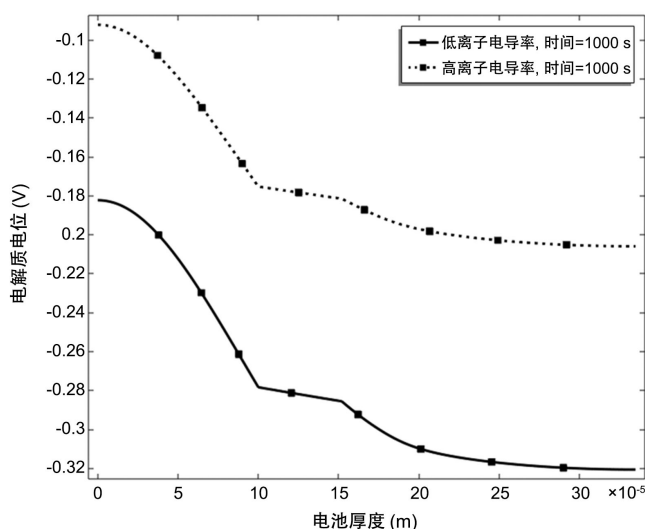


Figure 7. Electrolyte voltage drop curve

图 7. 电解质电压降曲线

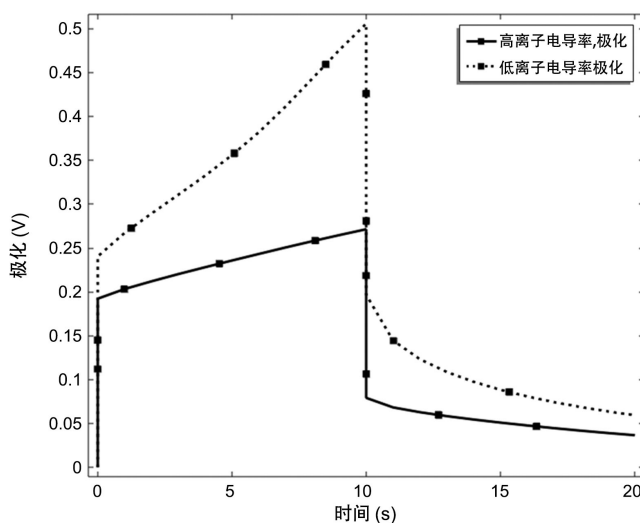


Figure 8. Polarization curve of total battery with pulse discharge

图 8. 脉冲放电总电池极化曲线

倍率放电性能是现如今锂离子电池非常重要的性能指标, 特别是车用动力电池领域, 对于电池的大功率放电、快速充电能力的需求更加迫切[13] [14]。研究离子电导率对于电池高倍率放电的影响, 对该锂离子电池模型进行单次放电模拟, 放电截止电压为 2 V。模拟结果如图 9 所示, 在放电倍率为 0.1 C 时, 两种电池的放电容量差别不大, 但当放电速率上升到 4 C 时, 高离子电导率的电池的放电容量明显高于低离子电导率的电池。该结果表明离子电导率对锂电池的倍率放电性能有明显影响, 当放电倍率较高时, 影响会更加明显。离子电导率越高, 其电池的倍率放电性能越好, 在高倍率放电时容量衰减越小。仿真结果基于实验室数据, 该结论真实有效。

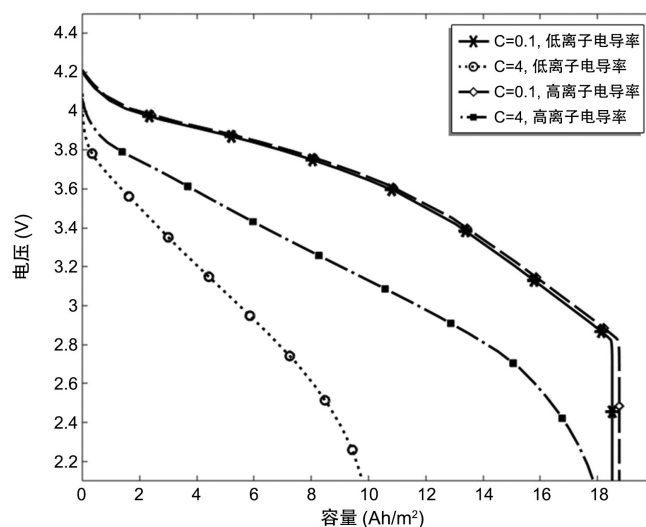


Figure 9. Multiply discharge curve

图 9. 倍率放电曲线

4. 总结

本文通过建立三维多孔电极模型模拟了锂离子在多孔电极中的有限传递过程, 并以动力锂离子电池 ($\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{石墨}$) 电化学模型为研究对象, 仿真分析了不同的离子电导率对锂离子电池性能的影响, 得出了以下结论: 1) 电池充放电仿真结果显示: 当离子电导率较高, 锂离子迁移速率越快, 电压损耗越小。2) 离子电导率会影响电池的极化大小, 并且离子电导率越高的电池极化越小。3) 离子电导率会影响电池倍率放电的容量大小, 并且离子电导率越高电池的倍率性能越好, 放电容量越大。本文的研究对于理解动力锂离子电池的电化学过程和电极动力学过程具有重要的意义, 对于改善电动车用的动力锂离子电池性能的研究具有很高的参考价值与一定的指导作用, 仿真结果与实验数据进行了对照, 具有一定的工程实践价值。

参考文献

- [1] 王鹏博, 郑俊超. 锂离子电池的发展现状及展望[J]. 自然杂志, 2017, 39(4): 283-289.
- [2] Nishi, Y. (2001) Lithium Ion Secondary Batteries: Past 10 Years and the Future. *Journal of Power Sources*, **100**, 101-106. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00887-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00887-4)
- [3] 李杨, 丁飞, 桑林, 钟海, 刘兴江. 全固态锂离子电池关键材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 615-626.
- [4] 李春晓. 锂离子电池负极材料研究进展[J]. 新材料产业, 2017(9): 27-33.
- [5] 路密, 尹鸽平, 史鹏飞. 锂离子电池负极石墨材料的修饰与改性[J]. 电池, 2001(4): 195-197.
- [6] 王兆翔, 陈立泉, 黄学杰. 锂离子电池正极材料的结构与改性[J]. 化学进展, 2011, 23(Z1): 284-301.
- [7] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. and Aurbach, D. (2011) Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3243-3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>
- [8] Lu, L.L., et al. (2018) Wood-Inspired High-Performance Ultrathick Bulk Battery Electrodes. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1706745. <https://doi.org/10.1002/adma.201706745>
- [9] Zhang, Y., et al. (2017) Reducing the Charge Carrier Transport Barrier in Functionally Layer-Graded Electrodes. *Angewandte Chemie*, **129**, 15043-15048. <https://doi.org/10.1002/ange.201707883>
- [10] Auset, M. and Keller, A.A. (2004) Pore-Scale Processes That Control Dispersion of Colloids in Saturated Porous Media. *Water Resources Research*, **40**, 115-120. <https://doi.org/10.1029/2003WR002800>
- [11] Doyle, M., Newman, J., Gozdz, A.S., Schmutz, C.N. and Tarascon, J.M. (1996) Comparison of Modeling Predictions

with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 1890.
<https://doi.org/10.1149/1.1836921>

- [12] Nyman, A., Zavalis, T.G., Elger, R., Behm, M. and Lindbergh, G. (2010) Analysis of the Polarization in a Li-Ion Battery Cell by Numerical Simulations. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, A1236.
<https://doi.org/10.1149/1.3486161>
- [13] 安富强, 赵洪量, 程志, 周伟男, 李平. 纯电动车用锂离子电池发展现状与研究进展[J]. 工程科学学报, 2019, 41(1): 22-42.
- [14] 闫金定. 锂离子电池发展现状及其前景分析[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2767-2775.