

白皮书

锂离子电池建模

作者 ANDREAS NYMAN, HENRIK EKSTRÖM, 和 ED FONTES

目录

简介	3
纽曼模型	3
性能仿真	4
热管理与安全性	5
材料表征与健康状态监测	7
其他模型	8
多物理场模型与偏微分方程	8

更多资源

用户故事

cn.comsol.com/stories

案例下载

cn.comsol.com/models

论文和技术资料

cn.comsol.com/papers-presentations

COMSOL 博客

cn.comsol.com/blogs

联系信息

了解如何使用 COMSOL® 软件进行数值仿真和仿真 App 设计,完成您的建模方案,请访问:
comsol.com/contact。

获取技术支持,请访问:comsol.com/support。

关于作者

Andreas Nyman, Intertek, www.intertek.se

Andreas Nyman 是 Intertek Semko AB 的电池研究人员,他在位于瑞典斯德哥尔摩的皇家理工学院 (KTH) 获得了应用电化学博士学位,现供职于 Intertek 集团的全球电池与燃料电池部门,每年参与评估超过 20000 颗电池,涵盖了所有电池的种类及尺寸。他在电池、燃料电池及电解过程方面拥有丰富的建模知识和经验。

Henrik Ekström, COMSOL, www.comsol.com

Henrik Ekström 是 COMSOL 公司的工作人员,在位于瑞典斯德哥尔摩的皇家理工学院 (KTH) 获得了应用电化学博士学位,现担任 COMSOL 公司电化学技术项目经理,负责为电池、燃料电池、腐蚀、电镀以及其他常规电化学应用开发各类仿真及建模解决方案。

Ed Fontes, COMSOL, www.comsol.com

Ed Fontes 是 COMSOL 公司的首席技术官,在位于瑞典斯德哥尔摩的皇家理工学院 (KTH) 获得了应用电化学博士学位,现担任 COMSOL 公司化学工程、CFD 及传热产品系列的开发主管,并全面负责 COMSOL 的技术开发工作。

简介

锂离子电池因其具有高能量密度和功率密度、较高的电池电压,以及重量体积比小等优点,已成为消费类电子产品和汽车中最常见的可充电电池。



图1 锂离子电池可用于插电式混合动力车、电动汽车、相机和智能手机。

锂离子电池是一类化学电池的总称,这类电池的共同特征是正、负极材料均以锂离子为载体,并采用非水电解质。

由于市场需求的增长和电池性能提升的压力,锂离子电池设计对数学建模的需求越来越大。建模和仿真能以相对较低的成本分析几乎所有的设计参数和操作条件。通过实验测试可以对模型进行必要的验证。

对于电池制造商而言,建模和仿真有助于改善电池系统的材料和设计;对于产品和设备制造商而言,建模有助于了解和模拟电池在相关工作条件下的性能。

本书通过一系列示例,介绍了如何通过建模和仿真对锂离子电池进行性能预测、热管理和安全性评估、材料表征和健康状态监测,以及基础研究和机理理解。

纽曼模型

数学模型可以描述和预测放电、充电等瞬态过程的电池电压和电流密度,研究导致电池老化和失效的机理,以及不同材料特性和设计参数对电池性能的影响。

纽曼模型(Newman model)是对锂离子电池进行高保真建模的主要模型。该模型基于 Maxwell-Stefan 方程,模拟了以锂离子高度紧密结合的形式形成的高浓度二元电解质中离子的传输。此外,纽曼团队还提出将多孔电极中嵌锂与多孔电极理论相结合来描述电池电极。基于该理论,可以将电极材料和孔隙内的电解质视为一个均质的“平板”,建立均质电极模型。

多年来,纽曼模型已被众多科学家和研究人员验证,并且对其应用进行了开发和扩展。例如,用于描述具有多种电极材料的设计,固体电解质界面的形成以及交替的电极动力学。COMSOL Multiphysics 还对其原始的一维模型进行了扩展,使其适用于构建二维、二维轴对称和三维模型。

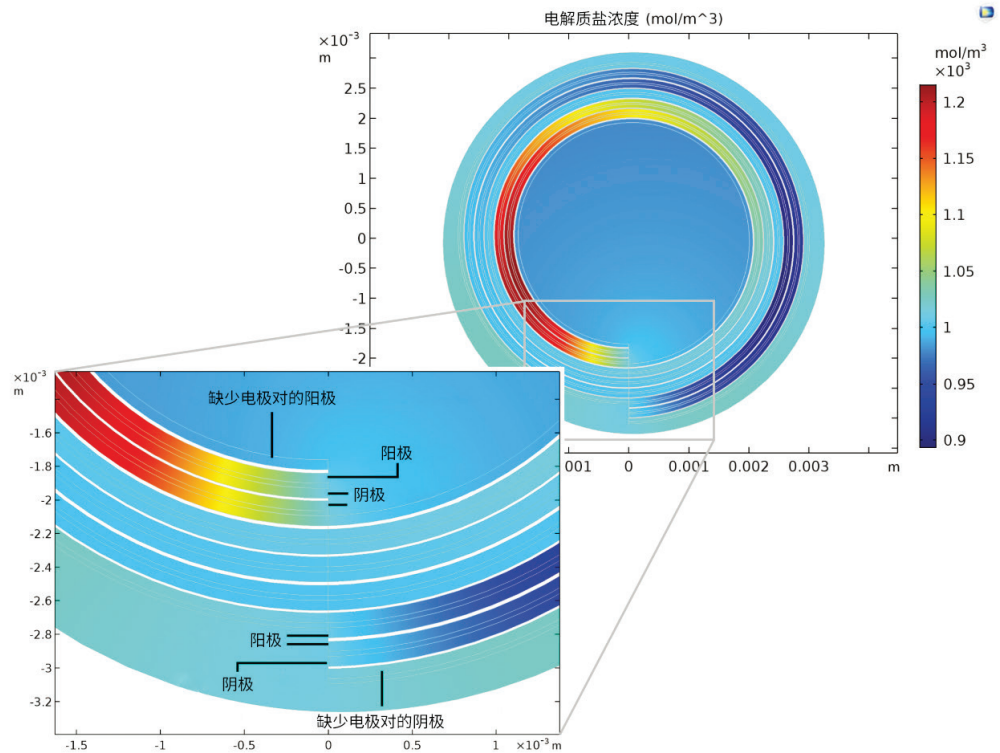


图2 二维纽曼模型预测了绕卷电池的边缘效应,其中在绕卷最内侧和最外侧的电极缺少对应的电极。电解质盐浓度不均匀显示了边缘效应的发生,而电流密度分布不均匀可能会加速电池老化。

性能仿真

可以通过电池模型准确描述的一个典型实验是放电 - 充电循环。图 3 模拟了移动设备中常用的高能量密度电池的放电 - 充电循环。在该模型中, 电池的內部过程通过方程和材料属性描述。这些材料属性的取值由精心设计的实验获得, 而这些实验设计通常基于理论模型。电池制造商可以使用此模型研究和优化几何参数; 对于设备制造商而言, 几何结构通常是模型的输入数据, 然而在某些情况下, 电池制造商往往不会透露电池的几何结构。这导致建模专家不得不打开电池, 仔细查看其内部结构, 然后才能着手开发模型。

在图 3 中, 绿色线代表电流密度。在最初的 2000 s 放电期间, 电流密度为正; 静置 300 s 后, 电流密度为零, 再充电 (负电流) 2000 s, 然后再静置。

电池模型非常准确地预测了电池电压 (蓝色曲线) 对这一循环过程的响应。由于传质阻力、浓差极化、电化学活化过电位以及热力学造成的损耗, 在电池放电过程中, 电压随时间变化而衰减; 在电池静置的 300 s 内, 由于没有电化学活化和欧姆损耗, 并且浓度梯度趋于平缓, 因此电压稍微恢复; 当再次充电后, 电池电压增加, 此过程也包含损耗, 只是符号与放电过程相反。当电池再次搁置时, 电压逐渐趋于平衡电压。

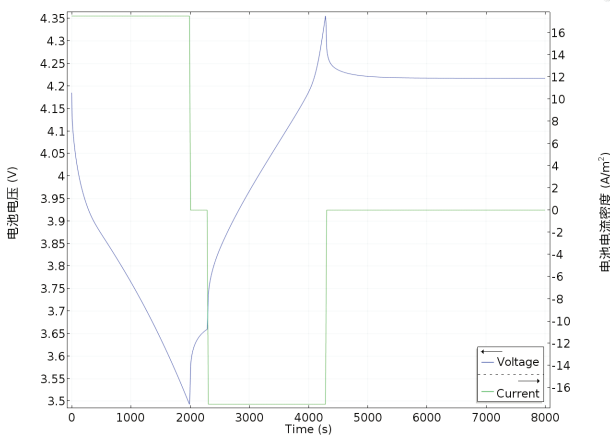


图 3 使用模型模拟的包含静置过程的电池放电-充电循环, 其中电流密度 (绿色线) 为输入参数, 电池电压 (蓝色线) 为模型预测结果。

在放电阶段, 随着锂离子在电极之间传输, 电解质盐浓度在负极升高而在正极降低。在静置期间, 电极颗粒和电解质盐浓度分布趋于平缓直至均匀分布, 并且由于电池电压取决于局部电解质盐浓度, 因此电池电压也逐渐趋向平衡电压。在充电阶段, 则是相反的现象。

性能仿真可用于查找并分析限制电池性能的原因, 以及由这些限制造成的损耗。当改变电极设计时, 性能仿真还可用于评估能量和功率密度如何变化, 以及在电池设计中如何选择电极材料。

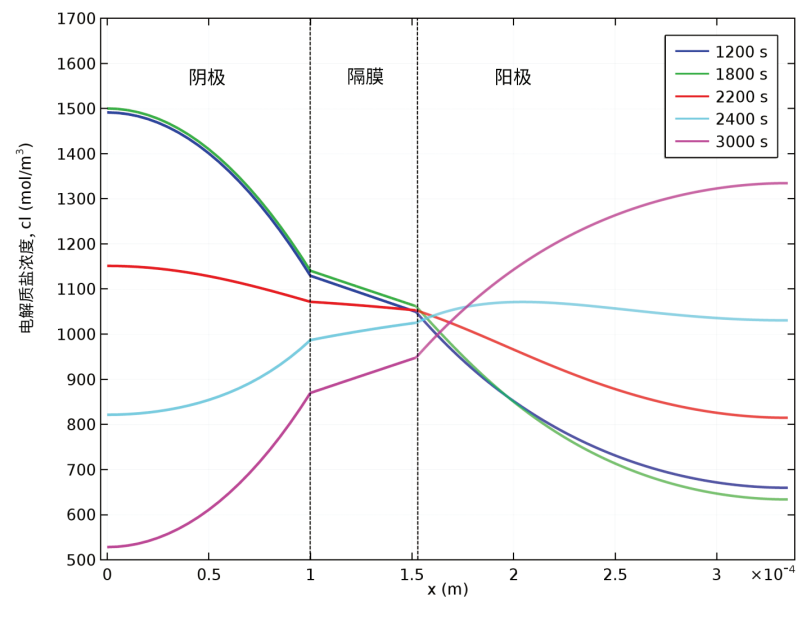


图 4 放电-充电循环中不同时刻电解质盐浓度 (单位: mol/m³) 的分布情况。在放电过程中, 当锂离子在电极之间传输时, 电解质盐浓度在负极升高而在正极降低。

热管理与安全性

大多数损耗（例如，欧姆损耗和活化过电位）都会在电池中产生热量。此外，在寒冷的天气和启动过程中，电池系统可能需要加热才能工作。因此，需要对电池系统的冷却和加热进行热管理。

使用基于物理场的仿真模型，可以直接获得不同的热源，如图 5 所示。在设计电池单元或电池组时，散热必须足够快才能避免电池温度过高，因为高温 (> 80°C) 会导致电极和电解质发生分解反应。而且分解反应通常是放热的，这意味着一旦发生分解反应，电池温度将继续升高。这一现象被称为热失控，它会造成电池单元的损坏。电池单元的表面温度可以通过实验监测。仿真模型的优势在于，可以通过已知电池单元的表面温度预估其内部温度分布。由内部短路等负面效应而产生的热点可能会导致热失控，借助仿真可以对这些负面效应进行研究。

图 6 为一个被动式风冷圆柱形电池单元的热模型示例。电池放电会产生热量，这些热量通过对流和辐射的形式耗散到周围环境。因此，电池内芯的温度通常比较高。当电池单元以较高的倍率放电时，电池芯与外层区域之间的温差会增大。由于高温会加速某些老化过程，靠近电池芯的电极材料可能会比外层区域电极材料老化得更快。反之，当温度较低时，石墨电极可能会析出更多的锂，这表明低温也会加速老化过程。

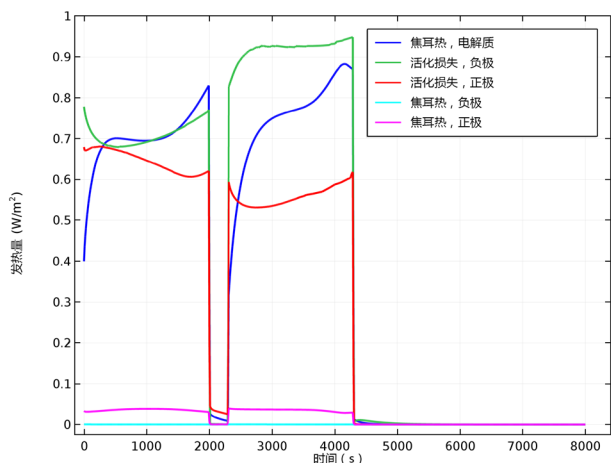


图 5 在放电和静置期间，电池单元内的热源曲线（单位： W/m^2 ）。使用基于物理场的仿真模型，可以直接获得不同的热源类型。

电流分布不均会导致热量分布不均匀，所以在大型电池单元中，温度变化尤为明显。由于电池的额定功率与温度相关，因此大型电池单元的性能仿真必须包含热分析。在内部短路模型中，化学副反应会在局部产生热量，因此单个电池的热仿真通常还是内部短路模型开发的起点。

电池包和电池模组中也会发生温度分布不均匀的现象。为了保障电池正常运行和常规启动，需要进行加热和冷却设计，以使电池包的质量和功耗最小。通常，冷却通道的形状、冷却液的流量、加热器的形状以及不同条件下的加热控制，是优化设计的因素。

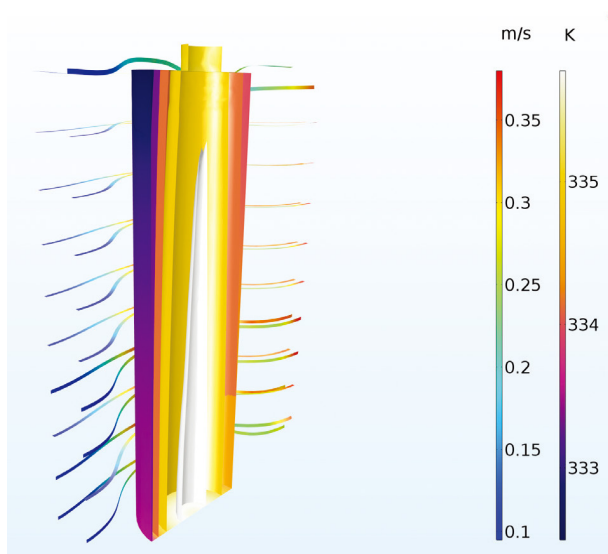


图 6 放电过程中，圆柱形电池的温度分布（单位： $^{\circ}C$ ）。当电池以较高的倍率放电时，内芯和外层区域之间的温差会增大。

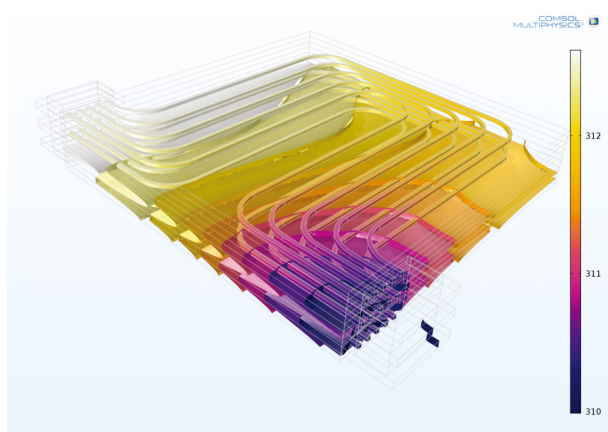


图 7 汽车用电池包和内部冷却通道中的温度分布。

图 7 为一个热管理系统的仿真结果, 其中电池通过一种液体冷却。该模型包括电池中的热量产生, 冷却液的流动以及电池包中的热传递。冷却效率受电池尺寸与冷却系统尺寸以及热管理系统设计的影响。

由于电池的热管理系统必须能够应对电芯故障, 因此其设计过程非常复杂。通常, 电极短路会引起故障, 这是由于阴极上形成的金属沉积物会在电解质中生长并与阳极形成电子接触, 从而导致电极短路。

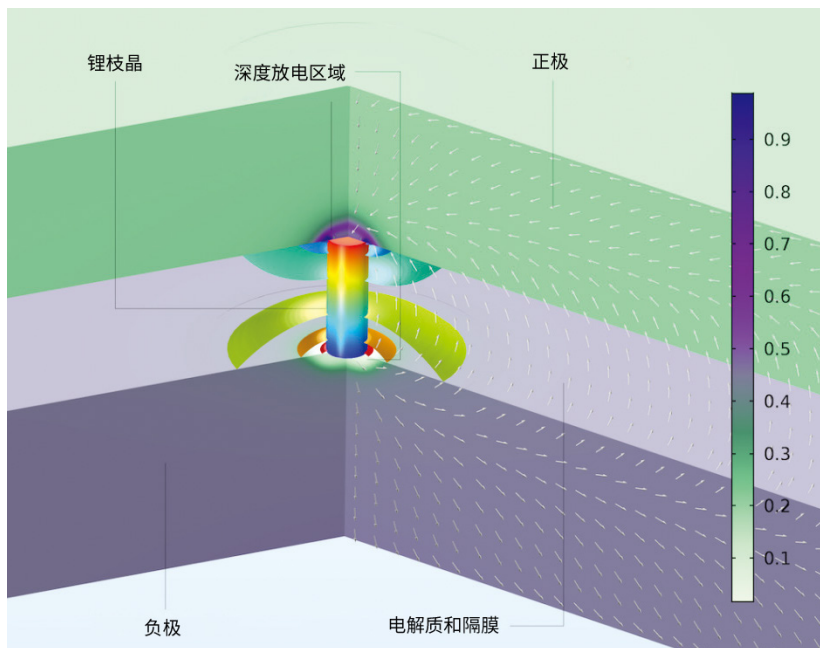


图 8 放电 0.01 s 后, 锂离子电池中电极颗粒表面的局部充电状态。由于内部短路, 负极 (底部) 耗尽, 正极 (顶部) 积聚。

机械损坏是引起电池内部短路的另一个原因。如果电池包被金属异物刺穿, 或由于挤压而损坏, 也会在其内部造成短路。“针刺试验”是测试锂离子电池安全性的一种标准方法。该方法通过将钉子穿刺入电池造成短路。当钉子在很小的负载下作为外部电路传导电流时, 其周围的区域表现出放电特征, 形成短路 (图 8—图 9)。

当形成短路时, 钉子周围的电流密度将非常高, 这会导致焦耳热和局部温度升高。当温度足够高时, 电池材料的催化燃烧会导致电池热失控。如果设计不当, 会导致电池着火, 甚至可能爆炸。

通过建模和仿真, 可以测试不同配置的冷却系统。这使得即使发生短路, 也可以防止电池组进入热失控状态 (图 10)。

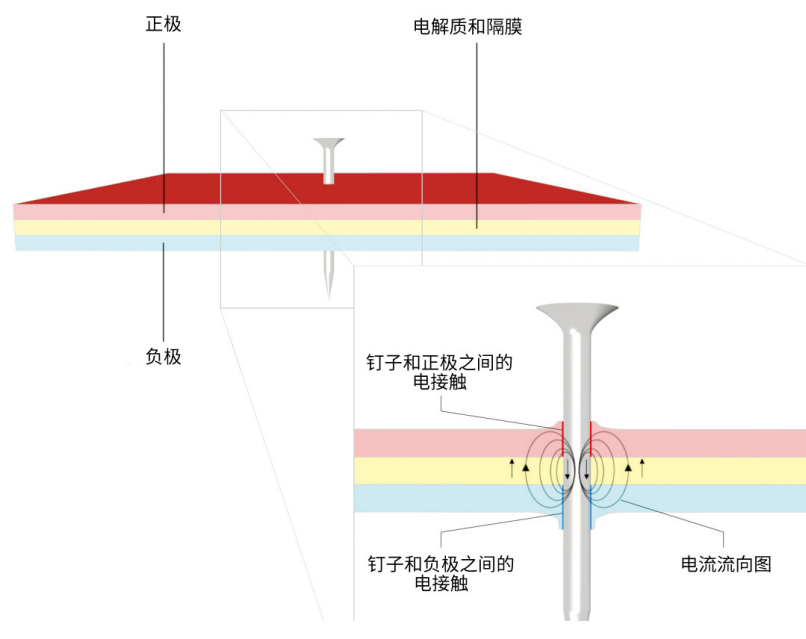


图 9 钉子穿透电池的安全性测试示意图。放大的横截面显示了钉子和电极之间的接触面积以及电流方向。

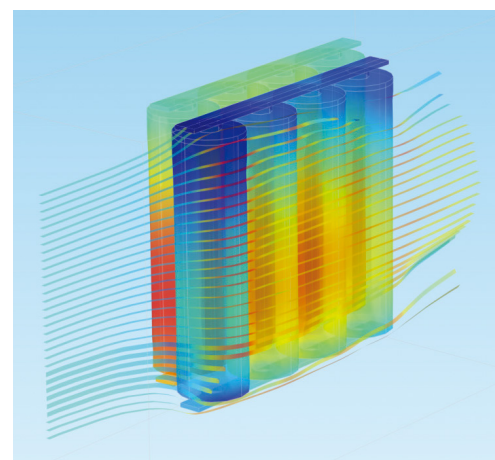


图 10 发生电池故障 (第二排, 左侧) 时, 电池组中的温度分布。

材料表征与健康状态监测

由理论和数学模型可知,锂离子电池属于高度非线性系统,同时涉及多种现象,如电子电流传导、离子传输、非均相电化学反应、均相化学反应、传热和流体流动等。

与所有的电化学电池相同,随着时间的增加,锂离子电池容量逐渐衰减,内部电阻增大。一段时间后,电池无法提供系统所需的能量或功率,因此必须更换。性能仿真包含造成电池老化的化学反应,将实验与仿真结果相结合,可以评估不同工况下的电池寿命。基于仿真结果,还可以合理设计和控制工作条件,避免电池加速老化。

影响电池性能的因素很多,通常很难区分不同设计和操作参数对性能的影响。区分这些因素的关键是:它们通常具有不同的时间尺度。例如,与扩散作用相比,电化学反应的时间尺度更大;电子电流传导过程非常快,因此能够立即对电势变化作出响应。

采用电化学阻抗谱(EIS)分析电池的健康状态是一种越来越普遍的方法。这是一种瞬态电化学方法,通过在给定的伪稳态电位周围施加一个小的正弦扰动来查看电流响应。由电池的各种反应过程造成的延迟可能会使电流响应发生微小变化。不同的频率对延迟时间和电流响应大小的影响不同:在较低的频率下,电解质和固相内的扩散可能会造成延迟;在较高的频率下,动力学效应可能会导致延迟。通过这种方式,可以区分不同时间尺度的电池内部

过程,从而对电池的材料属性和动力学特性进行参数估计。

基于物理场的 EIS 性能仿真可以与实验测量相结合,研究电芯级别的电池老化效应和电极材料的衰退对电池性能的影响。图 11 为一个使用上述基于物理场的电池模型与实测数据相结合进行参数估计的仿真 App。借助此仿真 App,电池专家可以输入材料属性和动力学参数估计值,以及电池工作条件,获得可以与实验组进行对比的仿真谱图。此外,还可以自动将所选参数拟合到实验数据。

图 11 中的仿真 App 使用了 Newman 模型的扩展模型——EIS 模型。该模型可用于创建和验证简化的集总模型(例如等效电路模型),并将其与电池系统协同,从而对电池健康状态进行监测。

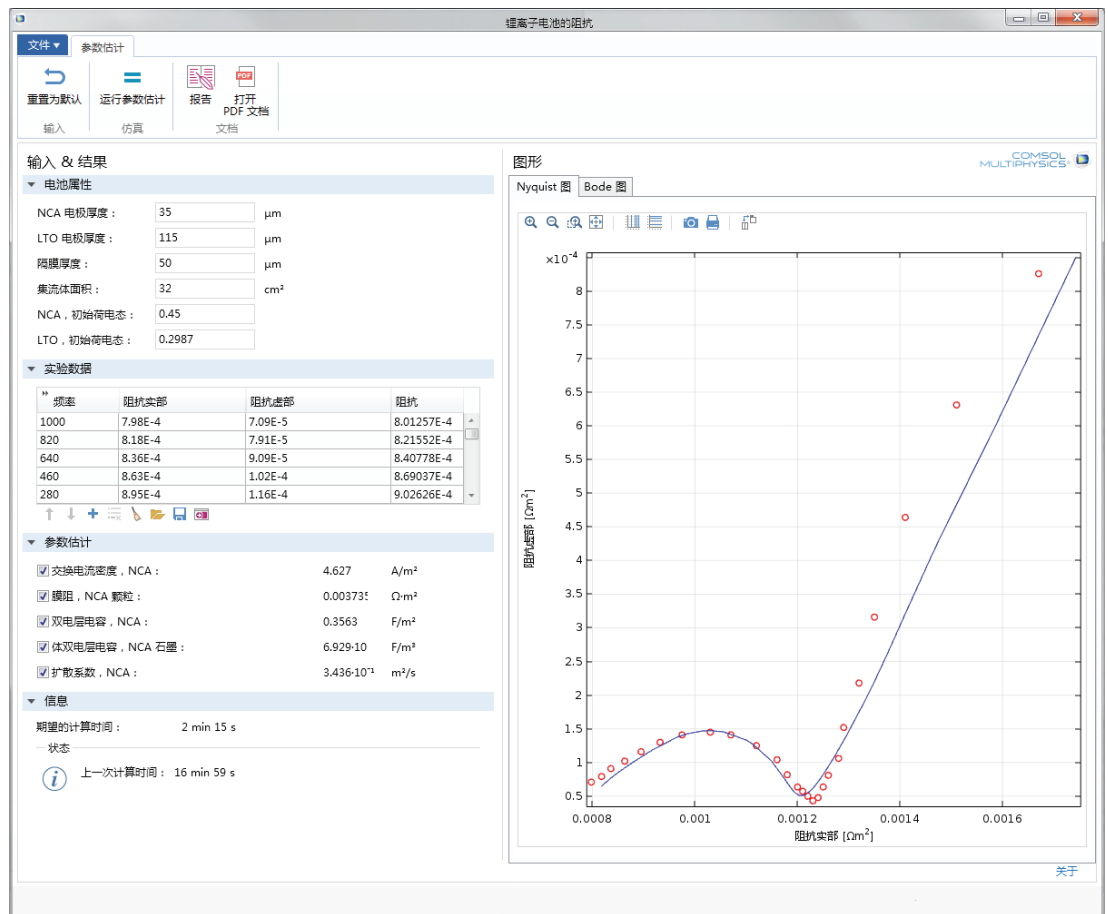


图 11 基于物理场的 EIS 模型模拟结果与实验测量结果的比较(奈奎斯特图)。由于模型中不包含第二种材料,因此图中模拟值与实测值没有完美匹配。

其他模型

与均质模型相比,采用异质模型详细地模拟材料的几何结构是研究电池电极的最新进展。异质模型的几何结构通常基于显微照片创建。

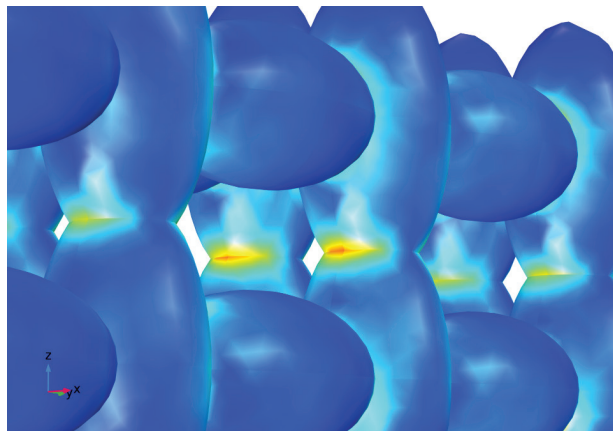


图 12 锂离子电池模型中由椭圆状颗粒组成的假想结构,应力集中在负电极颗粒之间的颈部。

图 12 为一个假想的异质结构示例,模型中的椭圆体代表石墨颗粒,椭圆体骨架之间的空隙由电解质填充。结构力学与详细的电化学耦合分析表明,由于锂的嵌入而引起负极材料的体积膨胀,使骨架结构的颈部承受的应力和应变最高。因此,重复的放电 - 充电循环可能会在此处形成裂纹,增加欧姆损耗,最终导致电池性能下降。

多物理场模型与偏微分方程

基于偏微分方程建立的物理场模型是准确描述锂离子电池的最佳方法。锂离子电池的进一步研发需要新的模型和公式,如上述的异质模型。数学模型必须能够描述决定电池性能的基本过程,以便更深入的开发新材料和新设计。数学模型和数值仿真是开发新型锂离子电池的唯一捷径。

cn.comsol.com

