

锂离子电池多尺度数值模型的应用现状及发展前景

程昀 李劫 贾明 汤依伟 杜双龙 艾立华 殷宝华 艾亮

Application status and future of multi-scale numerical models for lithium ion battery

Cheng Yun Li Jie Jia Ming Tang Yi-Wei Du Shuang-Long Ai Li-Hua Yin Bao-Hua Ai Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 210202 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.210202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.210202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

燃料抛撒成雾及其燃烧爆炸的光滑离散颗粒流体动力学方法数值模拟研究

Numerical simulation of fuel dispersal into cloud and its combustion and explosion with smoothed discrete particle hydrodynamics

物理学报.2015, 64(11): 110202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.110202>

充模过程中熔接痕的改进光滑粒子动力学方法模拟与预测

Simulation and prediction of the weld-line in the filling process using a corrected smoothed particle hydrodynamics method

物理学报.2015, 64(8): 080202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.080202>

非等温非牛顿黏性流体流动问题的修正光滑粒子动力学方法模拟

A corrected smoothed particle hydrodynamics approach to solve the non-isothermal non-Newtonian viscous fluid flow problems

物理学报.2014, 63(21): 210203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.210203>

风沙运动问题的SPH-FVM耦合方法数值模拟研究

Simulation of aerolian sand transport with SPH-FVM coupled method

物理学报.2014, 63(13): 130202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.130202>

谐振管内非线性驻波的有限体积数值算法

A finite volume algorithm for solving nonlinear standing waves in acoustic resonators

物理学报.2012, 61(19): 190203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.190203>

综述

锂离子电池多尺度数值模型的应用现状及发展前景*

程昀¹⁾ 李劼¹⁾ 贾明^{1)†} 汤依伟¹⁾ 杜双龙¹⁾ 艾立华²⁾
殷宝华²⁾ 艾亮²⁾

1) (中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

2) (湖南艾华集团股份有限公司, 益阳 413002)

(2015年6月22日收到; 2015年9月22日收到修改稿)

锂离子电池是一种较为复杂的电化学系统, 其涵盖质量传递、电荷传递、热量传递以及多种电化学反应等物理化学过程. 其不仅物理尺度跨越大, 从微观活性颗粒、极片、电芯跨越到电池模组, 还面临着成组配对以及均衡性的问题, 这些问题加剧了电池设计和性能综合评估的难度. 通过计算机数值仿真技术, 建立数学模型, 全面和系统地捕捉电池工作过程各物理场的相互作用机理, 分析其演化规律, 能够为优化电池系统设计提供理论支撑. 本文对锂离子电池的数值模型研究进展和发展趋势进行了综述. 同时对主要理论模型进行了分类整理, 总结了它们的特点、适用范围和局限性, 指出了将来进一步研究的方向和难点所在, 这些对锂离子电池多尺度数值模型的理论研究和工程应用都具有指导性的意义.

关键词: 锂离子电池, 多尺度模型, 数值仿真技术

PACS: 02.70.-c, 47.11.St, 78.20.Bh, 82.47.Aa

DOI: 10.7498/aps.64.210202

1 引言

作为电动汽车的动力核心, 电池技术的好坏决定了电动汽车能否健康快速地发展. 因此锂离子电池的设计和性能优化已成为重要的研究方向. 经过近30年的发展, 锂离子电池发生着涵盖材料体系、生产工艺、电池结构、电源管理控制等方面的进展, 电池的整体性能有了极大的提高, 锂离子电池已在便携式消费电子领域实现普及应用^[1], 并凭借诸多性能优点成为电动汽车的首选电池. 而动力电池领域的应用对锂离子电池的性能特别是热安全性提出了更高的要求^[2]. 在高功率、大电流的工作条件下, 一些传统上不被关注的问题日渐突出, 制约了锂离子电池在动力电池领域的普及.

锂离子电池作为一种典型的电化学储能系统, 涵盖多种电化学反应、质量传递、电荷传递以及热量传递等过程^[3], 除此之外, 锂离子电池还面临着成组配对以及均衡性的问题, 因此研究内容多样, 涵盖问题复杂. 目前先进的现代电化学分析手段和检测仪器, 使得传统的实验研究方法在一定程度上能够阐明电池材料对电池性能的作用机理, 归纳材料性质特征, 进而评价电池性能. 但却存在单一变量难以控制、多尺度难以连续、多物理场难以同时兼顾的局限性, 特别是难以形成材料设计对器件评估的直观认识. 从传统的基本评测步骤角度而言, 每一步的评测不仅需要大量的实验和重复性的操作, 耗费大量的人力物力; 同时由于材料的基本属性对电池模组具有重要的决定性作用, 而材料属性具有多样性的特征, 也就造成了整个电池系统的评

* 国家自然科学基金(批准号: 51204211)、中南大学博士研究生自主探索创新项目(批准号: 2015zzts033)和湖南省科技计划(批准号: 2014ZK3080)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiamingmoon@aliyun.com

测和优化需要较长的周期. 再者, 电池系统的相关性能和影响因素是相互联动和互相耦合的, 如电化学过程通常受到电池结构、电池温度场的影响, 而传统的实验研究方法难以做到单因素变量的完全控制, 更加难以实现多因素变量之间的多级联动.

因此寻求新的研究方法以突破多尺度和多物理场的研究难点一直是研究者追求的方向.

值得庆幸的是随着计算机技术的飞速发展, 数值仿真方法已经成为分析和解决复杂多物理场、开展产品预估、设计及优化的重要途径. 而对于锂离子电池领域, 通过计算机数值仿真技术, 建立数学物理模型, 能够全面和系统地捕捉电池工作过程各物理场的相互作用机理, 分析其演化规律, 为优化电池系统设计提供理论支撑.

目前, 数值仿真技术已成为多种学科的重要研究手段之一. 其本质是对现实对象或系统进行数理化抽象解析, 在结合基本假设的基础上构建数理模型(数理微分方程和定解条件), 通过合理的算法, 完成现实问题的仿真研究. 其不仅能够提供复杂重复性问题的快速解决方案, 而且能够发现研究系统或对象的新现象. 随着科学研究的微观化和宏观化的两极发展, 数值仿真技术也呈现出多尺度协同仿真的趋势, 仿真分析、设计和评价体系更趋近于真实条件, 仿真模型的合理性和结果的准确性更加获得认可和接受. 2013年, 诺贝尔化学奖授予了三位从事多尺度复杂化学系统的科学家便是数值仿真技术在科学研究领域取得广泛成功的有力证明. 诺贝尔化学奖评选委员会在当天发表的声明中说^[4]: “化学家可以用电脑来揭开复杂的化学过程, 通过计算机多尺度模拟, 获得比传统实验更快速、更精准的预测结果.”

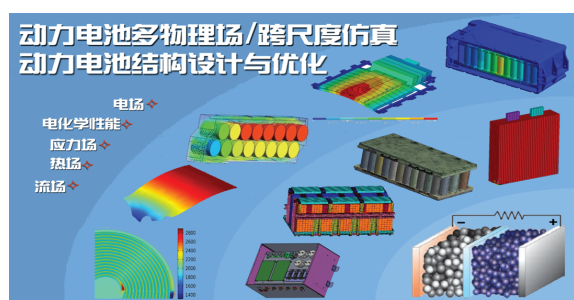


图1 (网刊彩色) 动力电池多尺度仿真示意图

Fig. 1. (color online) The multi-scale simulation and design for power battery.

将数值仿真技术运用于锂离子电池研究, 通过计算机数值仿真技术, 建立数学物理模型, 全面和

系统地捕捉电池工作过程各物理场的相互作用机理, 分析其演化规律, 能够为优化电池系统设计提供理论支撑^[5,6]. 基于多尺度数值仿真技术的锂离子仿真方法能够形成涵盖电极制备工艺、电池结构策略、电池安全评判、电池寿命预估、电池模块优化构建以及电源系统的整体运行维护的综合处理平台, 能够实现复杂条件环境下的电化学、热场、磁场、流场、电场等多物理场耦合作用下的电池性能预估, 如图1所示. 可以大大提高电池设计效率, 有效提高电池设计成功率, 降低电池设计成本. 本文详述了锂离子电池模型发展历程, 在对模型进行合理分类的基础上, 综合评述了锂离子电池多尺度数值模型的应用现状和未来的发展方向.

2 锂离子电池模型研究进展

按照模型种类划分, 电池模型可以划分为归纳性模型和原理性模型^[7], 如图2所示. 所谓归纳性模型是指在获取大量的宏观统计数据的基础上, 依靠归纳法进行数据挖掘和数值模拟, 总结出锂离子电池及其系统的变化规律模型. 归纳性模型以等效电路模型为代表, 包括内阻模型^[8,9]、等效电路模型^[10-12]、模糊算法模型^[13,14]、神经网络模型^[15-17]以及遗传算法模型等^[18-20]. 该模型操作方便, 易于实现, 但是需要大量的实验数据作为模型基础以实现拟合, 并且对于超出实验数据预测的真实性难以控制. 另外归纳模型仅能够对局部关系进行预测, 存在着一定的局限性.

而原理性模型是在电化学研究发展成熟的基础上建立起来的以内部机理为依据的模型, 也称为电化学模型. 其主要构建方式是通过对电池微观行为进行研究, 明晰电池内部多现象的机理(包括电化学反应、传热、传质等)并将其数值化, 通过数值方法实现对物理特征的联合计算, 从而建立完整的锂离子电池理论模型. 与归纳模型相比, 原理模型中含有大量的非线性特征方程, 完整的原理性模型计算求解时间通常较长, 因此原理性模型常常会结合电池的多尺度特性进行尺度简化和数值简化以降低计算量. 原理性模型是微观理论模型, 相比于归纳性模型, 在研究、预测及评估电池的微观过程具有无法替代的优势, 如对电池内部锂离子浓度的分布、电化学反应特征的变化等方面的研究, 而这些是归纳模型不能开展的.

模型的建立是以服务应用为最终目的. 目前电

池模型呈现两方面的应用分化, 对于尺度较大的整车或系统而言, 如果采用原理模型进行计算无疑要消耗巨大的计算资源. 因此对于电池系统的设计优化, 如 SOC 估算、系统动态仿真、电池均衡、保护等与电池管理系统相关的仿真计算通常采用归纳模型 [21-24]. 而对于尺度较小的电池单体而言, 通常可以采用原理性模型来研究电池材料属性、电极参数等对电池性能的影响, 从而优化电池设计.

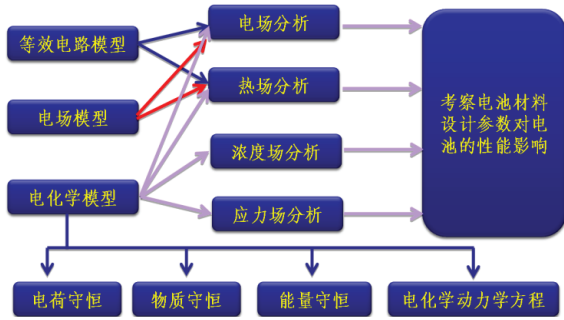


图2 (网刊彩色) 锂离子电池模型及其应用

Fig. 2. (color online) The models and their applications for lithium ion battery.

表1 锂离子电池不同物理现象特征时间

Table 1. Times constants for different physical phenomena in lithium ion battery.

物理过程	特征时间方程	时间尺度
放电过程	Q/I	h
固相扩散	R^2/D_s	min—h
液相扩散	L^2/D_1	min
界面反应	$1/[ak(c_e)^{1/2}]$	ms
双电层效应	$ac_{dl}L^2 \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{\sigma_s} \right)$	μs

注: 表中 Q 为电池容量 (Ah), I 为放电电流 (A), R 为活性材料粒径 (m), D_s 为活性材料固相扩散系数 (m^2/s), L 为电极厚度 (m), D_1 为锂离子液相扩散系数 (m^2/s), c_e 是电解液浓度 (mol/m^3), a 为活性材料活性比表面积 ($1/m$), k 为电极反应速率常数 ($m^{2.5}/(mol^{0.5}\cdot s)$), C_{dl} 为活性材料比表面电容 (F/m^2), k_s 是电解液有效电导率 (S/m), σ_s 为活性材料的有效电导率 (S/m).

按照尺度划分, 电化学系统是综合了时空多尺度特征的复杂系统, 包含从宏观尺度到微观尺度, 从长时间尺度到短时间尺度的跨越 (如表 1 所示), 并呈现出多物理耦合的特性. 如图 3 所示, 模型越往微尺度方向发展, 计算的复杂度越高; 越往高尺度方向发展, 模型复杂性越高. 在研究中要根据具体的研究对象合理选取仿真模型, 在满足模型合理

性和精确度的基础上尽量进行模型简化, 降低计算工作量.

电池电化学模型侧重于电池材料的电化学性质对电池行为的影响, 在微观上降低了对于第一性分子层面的依赖, 模型计算量适中; 同时又能够兼顾多物理场对电池行为的影响, 具有合适的模型复杂性, 因此电化学模型在电池的优化设计领域具有广泛的研究和应用价值.

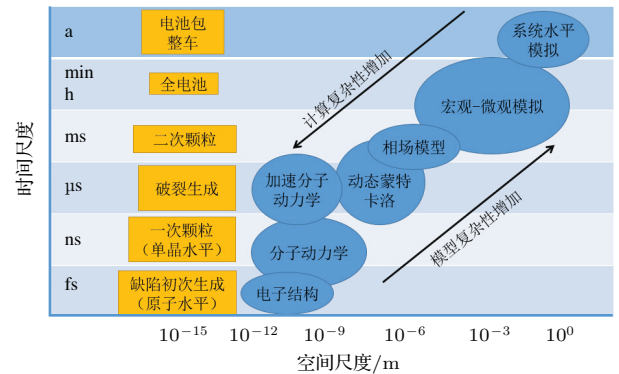


图3 (网刊彩色) 锂离子电池多时空特性示意图 [25]

Fig. 3. (color online) Multiple spatial and temporal scales of lithium ion battery [25].

由于电化学模型的应用和电池的构造紧密相关, 因此可以按照电池构造将电化学模型细分为三个水平, 即三维模型 (对应电池极片和单体层次)、准二维模型 (对应电池电极层次) 以及一维模型 (对应电池颗粒层次). 其模型构造及演化如图 4 所示.

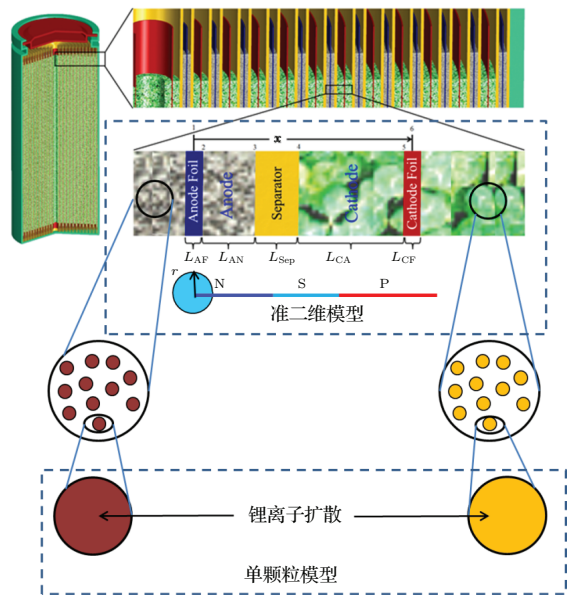


图4 (网刊彩色) 锂离子电池模型尺度演化示意图

Fig. 4. (color online) The scales for lithium ion battery models.

2.1 三维模型

三维模型即指电池的整体模型. 其在建模过程中考虑了锂离子的全尺寸特征和全物理场作用. 由于电池通常是由多层电池结构进行堆叠或者卷绕而成. 由于极片的厚度一般为微米级别, 而极片的尺寸一般达到厘米级别 (卷绕结构的电池极片, 其长度可以达到数十厘米). 巨大的尺度跨越使多结构分层模型难以形成高质量的网格划分策略, 模型计算量较为庞大, 所以通常在三维模型的建立过程中采用了平均体积的处理方式, 即以某个体积平均特征作为电池的整体特征进行电池行为的计算. 如电池生热计算的 Bernardi 模型便是最经典的体积平均法的代表. Bernardi 等 [26] 根据电池内部的热力学转换以及热量转换提出了电池的体积平均生热率的推算方程:

$$q = \frac{I}{V} \left(E_{OC} - U - T \frac{dE_{OC}}{dT} \right), \quad (1)$$

式中, I 为电流; V 为电池体积; E_{OC} 为电池平衡电动势; U 为电池工作电压; T 为电池温度. 该生热方程基于能量守恒的基本原理, 结合了电化学反应熵变以及电池的焦耳热等发展而成. 通过该生热方程, 将电池内部的多层结构等效成具有各向异性特

征的虚拟材料. 基于该生热方程的电池模型统称为电化学-热模型, 在电池的热仿真设计中取得了广泛的应用 [27-30].

美国可再生能源实验室 (National Renewable Energy Laboratory) [31-33] 是研究三维模型较为完整和系统的单位. 该实验室一直致力于电池的电热性能的模拟研究工作, 针对软包电池、圆柱型电池, 利用电化学-热耦合模型建立了三维软包电池模型和三维圆柱分层模型, 系统研究了电池的热效应以及外部散热策略和条件对电池行为的影响. 此外该实验室还结合电池的电路结构, 发展了电池电热模型, 重点研究了电池的极耳设计 (包括极耳位置、极耳数量, 如图 5 所示)、外部冷却制度对电池内部电势分布、电流密度分布、SOC 分布、温度分布以及电池生热率的影响.

体积平均法虽然考虑了电池温度传递的空间特性, 但是却忽略了电池产热量的空间差异以及电池内部的电化学状态的空间差异. 因此, 有部分研究者建立了多层结构的、完全电化学方程的电池模型, 以研究电池的空间分布特征 [34,35]. 但是计算量较大, 计算效率不尽人意, 模型仍然存在数值算法的优化空间.

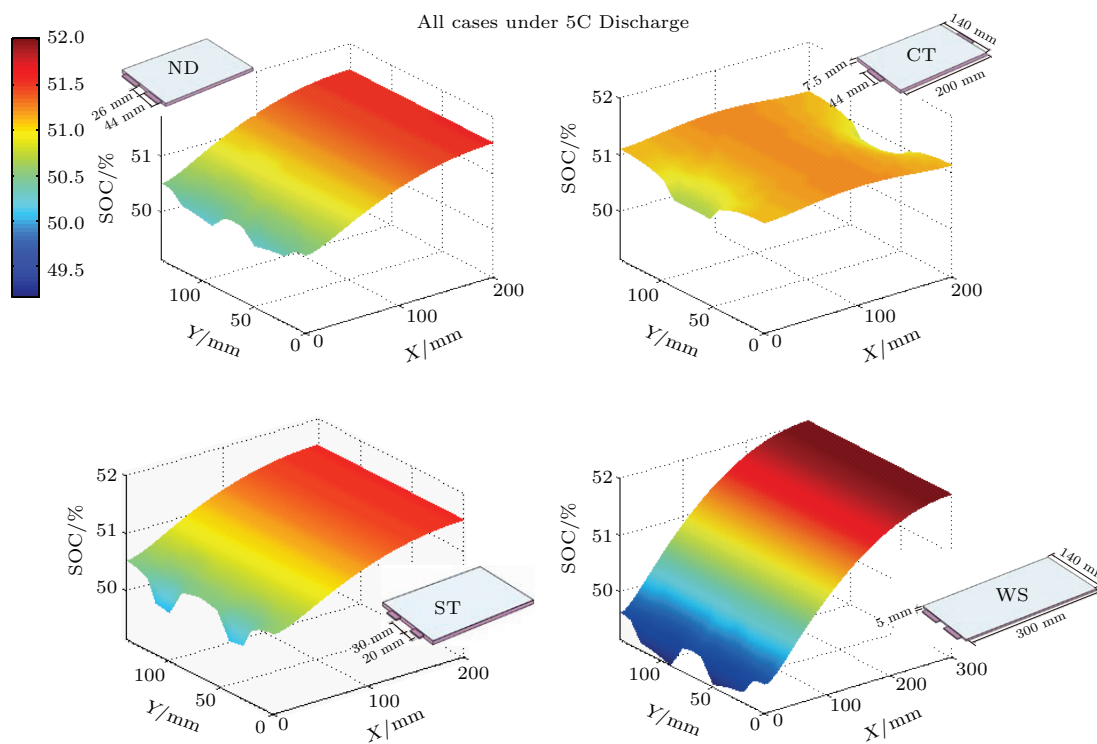


图 5 (网刊彩色) 不同电池结构, 5C 放电荷电状态分布

Fig. 5. (color online) The distribution of SOC for the battery with different structures at 5C discharge.

2.2 准二维模型 (pseudo two dimensional model, P2D model)

由于多层结构存在模型复杂性和计算庞大的弊端, 因此在工程应用中建立电池的实际完全模型是不现实的. 同时由于电池内部是多个相同结构(三明治结构)的重复, 多层完全模型的构建对于电池整体电化学性能的仿真计算也是不必要的. Newman 课题组 [36-39] 对电池进行简化, 假设电池极片上电流密度相等, 那么就可以用三条线段代表电池的三部分, 分别为正极, 隔膜和负极, 因此模型在电池尺寸上存在一个维度. 同时模型将电池活性材料处理成理想的均匀球体颗粒, 并采用菲克扩散定律描述锂离子在固相材料中的嵌入和脱出, 由于活性材料为匀质球形, 因此菲克定律只在颗粒径向方向进行求解, 也就意味着存在径向的维度. 因此模型存在两个维度, 但由于径向维度相对于电池长度维度较小(如图 6 所示), 所以这类模型并不是严格意义上的二维模型. 为了便于区分和识别, 称之为准二维模型 (pseudo two dimensional model).

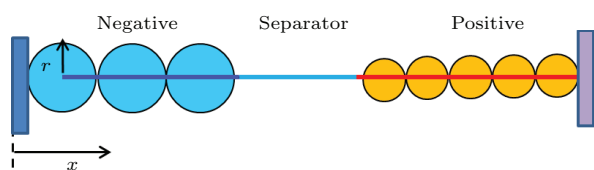


图 6 (网刊彩色) 准二维模型结构示意图

Fig. 6. (color online) The schematic diagram of P2D model.

该模型能够直观地将电池内部信息(如锂离子浓度分布, 电势分布, 活性材料利用率等微观信息)

展示出来, 并快速地对电池材料性能做出评估, 而这些对于传统的实验方法而言是很难完成或难以快速实现的. 这些优点使准二维模型成为锂离子电池模拟领域的一个重要里程碑, 标志着一套快速、完整的从材料性能对电池性能进行评价的科学研究体系的建立. 因此, 该模型自诞生以来便获得广泛的关注和应用.

准二维模型的发展历程主要可以分为三个方面, 一是研究对象和研究内容的拓展; 二是与多物理场的耦合; 三是模型计算方法的优化.

早期的模型应用主要针对嵌脱锂过程中只存在单一相(固溶体)的体系, 如锰酸锂 [38]、钴酸锂 [40,41] 等正极材料, 然而随着磷酸铁锂材料在动力电池领域的走俏, 模型开始关注与磷酸铁锂材料相关的相变过程. 在结合材料检测结果的基础上, Srinivasan 等 [42,43] 采用固相反应收缩核理论(如图 7 所示), 建立了以磷酸铁锂为正极, 石墨为负极的锂离子电池模型, 通过对放电过程中电池行为的模拟, 重点考察了磷酸铁锂材料在放电过程中的相变过程. 根据模拟结果, 作者认为锂离子在磷酸铁锂的扩散性差是导致磷酸铁锂功率密度低的重要因素, 并提出了优化电池功率密度的措施.

值得注意的是在该文中活性材料的粒径并没有限制成单一粒径, 意味着模型可以完成对电极粒径的优化研究. 当然也有部分研究者 [44-48] 为了追求模型的计算效率, 在实际操作中可以忽略磷酸铁锂材料的相变过程, 采用与锰酸锂、钴酸锂材料相同的模型进行计算也能获得较高的准确性.

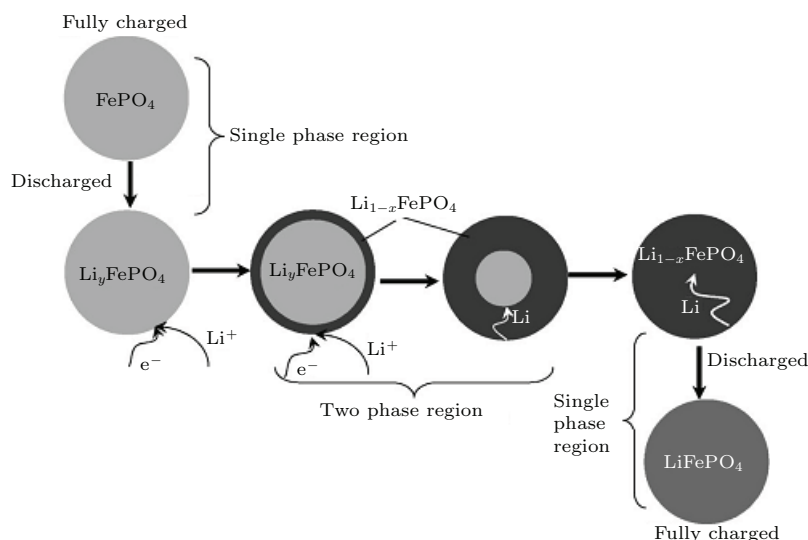


图 7 磷酸铁锂收缩核模型示意图 [29]

Fig. 7. The schematic of shrinking-core model for lithium iron-phosphate electrode [29].

而对于研究内容方面的拓展可谓是面面俱到, 由于该模型具有较强的原理性, 因此只要与电池原理相关的特征研究均能使用该模型或在该模型的基础上进行拓展. 如对电池脉冲行为、高低温性能、倍率性能、过充过放性能、储存性能、循环寿命等方面的研究.

另外, 对于宏观物体而言, 多物理场的交互作用无时不在. 而对于电池这一复杂的电化学系统而言, 最主要的物理场交互作用来源于温度场的影响 [2,28,49-51]. 温度过高会引起电池副反应加剧, 热应力显著, 造成电池寿命缩短, 甚至导致安全事故. 而温度过低, 会造成电池充放电困难, 性能难以发挥. 因此目前电池的热效应研究已成为电池安全设计的重要研究领域之一 [52,53]. 研究者在准二维电化学模型的基础上, 添加电池不同产热机理以研究电池的发热情况. 在获取单体电池产热规律的基础上, 开展电池系统的外部散热策略的设计, 例如外部风冷 [54,55]、液体冷却、相变材料冷却 [56]、肋板冷却、热管冷却 [57] 等, 因此在设计过程中又牵扯到外部流场的耦合. 另外, 电池材料内部本身存在着由于扩散引起的应力 (diffusion induced stress, DIS) [58-61], 温度的变化会引起电池内部的热应力加剧. 综合起来, 电池的仿真模拟就形成了流场-温度场-应力场-电化学多物理场相互耦合的格局. 因此, 准二维模型是一个开放式的模型, 其作为基础平台可以与多种物理场接口进行衔接和耦合, 可以开展多种多样的电池行为的模拟计算.

然而, 准二维模型中存在大量的偏微分方程和非线性方程, 在进行单一电化学研究时, 模型计算量和计算效率一般易于接受. 随着模型研究内容的复杂化以及多物理场耦合的日益加深, 模型的计算量日益增大, 计算效率不尽人意. 因此挖掘先进的数值求解方法, 降低计算量, 提高计算效率已成为了准二维模型研究的重要方向之一.

在电化学模型建立时, Newman 等 [33] 相应提出了一套以有限差分法为基础, 进行电化学模型计算的 BAND 程序, 以对模型中相互耦合的偏微分方程进行离散和求解. 该方法将求解域划分为差分网格, 用有限个网格节点代替连续的求解域, 把动力学方程中的导数用网格节点上的函数值的差商代替进行离散, 从而建立以网格节点上的值为未知数的代数方程组 [7].

随后不同的研究者将多种数值方法引入到模型的计算求解中, 如有限体积法、有限元法、光滑

粒子流体动力学法、格子玻尔兹曼法等, 以达到模型降阶和简化计算的目的. 相应的一些主流的仿真软件也将锂离子电池准二维模型作为主打的模块进行推广, 如 ANSYS, COMSOL 等大型仿真软件. 这些先进的数值方法和商业化仿真软件的引入, 能够满足用户对于电池及电池系统模拟设计的多种要求, 对于锂离子电池模拟的推广和电池设计的优化具有重要意义.

目前, 准二维模型已成为研究锂离子电池电化学性能、热性能、应力分析等方面的重要研究工具, 很多大型的锂离子电池企业日渐关注于基于准二维模型的锂离子电池单体和系统的仿真设计及性能优化.

2.3 单颗粒模型 (single particle model, SP model)

准二维模型在锂离子电池模拟中取得了巨大的成功, 然而其模型中含有大量的非线性方程, 引入先进的算法虽然能够一定程度上降低计算时间, 但是对于多级串并联而形成的电池堆而言, 计算效率仍然不能满足要求. 为了在不消耗计算精度的同时, 降低计算量, 提高计算效率就需要从电池的基本原理出发, 向更低的模型尺度和计算维度前进, 减少非线性方程的数量, 建立更加简化的锂离子电池仿真模型.

相比于准二维模型, 维度更低, 尺度更小, 同时又能够体现电池的整体电化学特征的尺度非单颗粒尺度莫属, 也就是指利用单个的活性物质颗粒代替整个电极行为, 从而研究电池的整体行为. 而要建立单颗粒模型则必须要解决两个原理性问题: 一是液相传质怎么处理, 电解液相如何存在; 二是电化学反应的电流密度如何确定.

要解决第一个问题, 首先要明晰电解液相在准二维模型是如何处理的. 在准二维模型中, 锂离子的扩散机理综合考虑了锂离子在固相活性材料中的扩散和电解液相中的传输, 利用菲克扩散理论描述固相传输, 利用浓溶液理论描述电解液性质, 而浓溶液理论中方程复杂, 这也是造成准二维模型计算效率低的一部分原因. 因此液相传质的简化处理能够较大程度上降低计算量. 而通过固相扩散时间因子和液相扩散时间因子的比较可以发现, 固相扩散时间因子远大于液相扩散时间因子 [62], 可以认为锂离子在液相中的传输速度相比于在活性材料中的传输较快. 那么, 在中低倍率放电情况下,

固相传输是锂离子电池体系的控制步骤,因此可以忽略锂离子在液相中的扩散,只考虑固相扩散的作用.但是液相扩散虽然不是控制步骤,仍对电池行为存在着一定的影响,通过研究认为,将液相影响等效为液相扩散电阻是一种在不增加计算量的同时又能够考虑电解液相对电池行为影响的有效方法^[63,64].

对于第二个问题,有研究者认为^[65,66]由于电极材料具有良好的导电性能、因此电极材料的固相电势基本相等.同时电极厚度较薄,认为电极厚度方向上的电流密度分布均匀.电流密度可以采用充放电总电流与活性材料的总表面积相比获得.在解决了这两个理论性问题的基础上,对电极活性材料采取了与准二维模型材料相同的处理方式,即假设电极由均匀的球形颗粒构成.那么任意一个球形的状态都相等,都能够代表整个电池的行为.据此,锂离子电池的单颗粒模型就建立起来^[67,68].

可以发现,单颗粒球形以单个颗粒代表整个电池,以等效液相电阻归纳液相传质对于电池的影响,不仅降低了模型的尺度,而且减少了模型中的求解域的数量,因此其计算量大大降低,计算效率显著提高.另外单颗粒模型较为简单,主要偏微分方程为费克第二扩散定律,该方程能够进行一定程度上的简化和近似处理(如抛物线替换等),可以进一步降低求解难度和复杂性,从而能够进行多级模型的联立计算,实现多级电池模块或系统的尺度跨越,从而进行电池模型的荷电状态及故障检测的分析^[69].另外单颗粒模型也能够实现多物理场的耦合,如可以在模型中引入能量守恒方程,实现与热模型的耦合,进行电池及电池系统的热效应和流体力学的仿真优化^[70].

单颗粒模型是将电池电极看做一个材料颗粒进行计算的模型,其针对的是电池正负极片上的某一个活性材料颗粒.因此,在模型中忽略了集流体和电解液相的存在,其模型示意图如图8所示.由于电极颗粒具有对称性,因此图8中使用两条长度等于颗粒粒径的线段代替模型计算域.其中边界1代表负极颗粒中心位置,边界2代表负极颗粒表面位置,边界3代表正极颗粒中心位置,边界4代表正极颗粒表面位置.

值得注意的是,单颗粒模型实际上是固相扩散控制的电化学模型,因此该模型更能够直观地或更加可控地进行电池固相材料的优化设计.如对活性材料的固相扩散系数^[71]、活性材料颗粒的堆叠方

式、电极材料的几何构型等方面^[72]进行设计.另外,由于模型是直接以单颗粒为研究对象,因此通过对模型中球形颗粒的假设进行替换,如将电池的真实颗粒几何形状代替球形颗粒的假设,便能够进一步增强模型真实性,对电池材料进行应力场的仿真大有帮助.

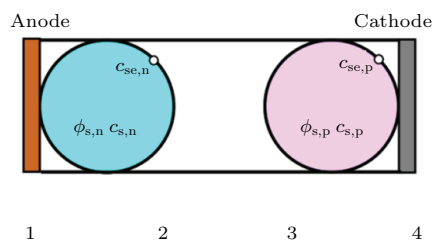


图8 (网刊彩色) 单颗粒模型示意图

Fig. 8. (color online) The schematic diagram of SP model.

单颗粒模型能够更加贴近于真实的材料尺度,对于材料的微观构造的研究具有先天性的优势,特别是在对于与材料的表面形貌相关的性质研究中更具有可操作性,在以后的仿真研究中可在单颗粒模型的基础上,深化界面状态研究,优化界面特征方程,将模型与多种材料表征手段相结合(如交流阻抗、循环伏安等电化学检测手段),开展材料界面的仿真研究将成为重点发展方向.

2.4 介观尺度模型

众所周知,目前锂离子电池电极材料种类繁多,电极材料形貌千差万别.电池材料的微观结构和形貌对电池器件的性能发挥有着决定性的作用,相同种类的电池材料,由于材料形貌的不同,电池性能发挥也不同,因此在电池材料设计时尤为注重电极材料形貌和微观结构的管控.然而,无论是三维电池模型、准二维模型还是单颗粒模型在模型构建过程中均采用的是宏观均一理论,该理论不考虑电极中孔的真实结构,而把多孔电极视为固体基质和电解液两种连续介质的叠加.这类模型着眼于宏观过程,假设电极(包括隔膜)为均质多孔介质,为了考虑锂在固体活性材料中的扩散,假设固体活性物呈固定粒径球形颗粒状.这些假设与实际电极和隔膜的复杂微孔结构差异极大.

宏观模型对电池细微尺度传输机理的研究和电池内部介观微结构的设计与优化贡献有限.为更好地描述和分析电极(包括隔膜)介观微结构对锂离子电池内耦合电化学反应的多物理传输机理的

影响,找出限制或影响电池性能的关键参数,以期对电极(包括隔膜)介观微结构进行设计与优化,开发先进的锂离子电池介观尺度模型已成为锂离子电池数值仿真领域的研究热点.

按照电池电极微观结构的构建方法,介观尺度模型又分为两大类.一类是人为的控制电极颗粒的形状及排列堆叠方式,直接构建电极的假想结构,本文将其定义为虚拟结构模型;另一类是基于高速发展的高精度层析成像技术获取多孔电极的二维形貌图像,通过图像处理技术,实现电极材料的三维微观结构重构.以三维微观重构结构代替传统电化学模型关于匀质球形颗粒的假设,在微结构重建的基础上建立数学、数值模型,本文将其定义为真实结构模型.

2.4.1 虚拟结构模型

虚拟结构模型的核心思想是电极颗粒按照特定的分布规律及重叠方式进行虚拟结构构建,其中最为代表的构建方法是将球型颗粒或椭球形颗粒在电极空间位置上进行随机堆叠,以获得电极的微观结构.

Yi等^[73]通过SEM采样将石墨负极(SL-20)颗粒处理成椭球,并采用随机分布函数控制椭球颗粒完成了锂离子电池负极的介观尺度模型构建(如图9所示).在此基础上,作者研究了碳阳极的压实程度对电极性能的影响,并考察了电极内部各组元之间的界面摩擦、外加压力与颗粒内部材料应力之间的关系. Wang等^[74]将锰酸锂电极处理成匀质球形,基于COMSOL仿真平台构建了规则排列和随机排列的两种不同的电极微观结构(如图10),基于此开展了电极颗粒及微观结构对电池性能的影响研究,研究认为较小的电极粒径及规则的颗粒排布方式更有利于电极材料的容量发挥. Goldin等^[75]将电极颗粒处理成球体,分别构建了长方体对称结构、三棱柱对称结构、长方体交错结构以及三棱柱交错结构以研究不同的电极颗粒的堆积方式以及孔隙率(以颗粒的重叠程度进行表征)对电池行为的影响(如图11所示).研究认为不同的颗粒堆积方式能够影响锂离子的传输,并通过与准二维模型的对比,优化了准二维模型中的Bruggeman系数和有效颗粒半径计算公式. Gupta等^[76]利用随机椭球堆积方法,并控制颗粒有效扩散系数,构筑了锰酸锂的三维微观结构,并利用其研究了电极固相锂离子浓度、电解液浓度以及电极电势对反应

电流密度的影响. Garcia等^[77]设计了两种不同结构的锂离子穿插电极,并构建了相应的电池介观尺度模型以研究电极微结构对电池行为的影响.研究发现,相比于传统三明治结构,穿插电极更能够克服由于锂离子扩散对高倍率放电的限制,更有利于电池倍率性能的发挥.同时作者研究发现,对于穿插结构电极而言,电极边缘效应更加明显.国内蒋方明等^[78]突破一直以来利用有限元法求解介观尺度电池模型的做法,将计算流体力学(CFD)和数值传热学广泛使用的光滑粒子水力学(SPH)方法引入到电池介观模型中,开发了能够描述和分析锂离子电池内耦合电化学反应多物理传输过程的介观尺度模型,并以电极中固体活性物颗粒尺寸为主要考虑参数,初步探讨了固体颗粒尺寸对电池行为的影响.由于SPH是一种无网格、拉格朗日形式的数值模拟技术,对复杂多物理问题以及自由表面和流体界面具有独特的优势,因此该模型相较于有限元法具有独特的优势.

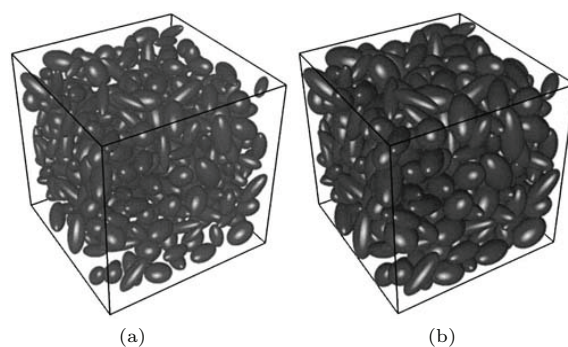


图9 随机分布模型构建的电极椭球颗粒微观结构 (a) 压实前; (b): 压实后

Fig. 9. Micro Structure of electrodes developed with ellipsoidal particles by random distribution model: (a) Uncompacted; (b) compacted.

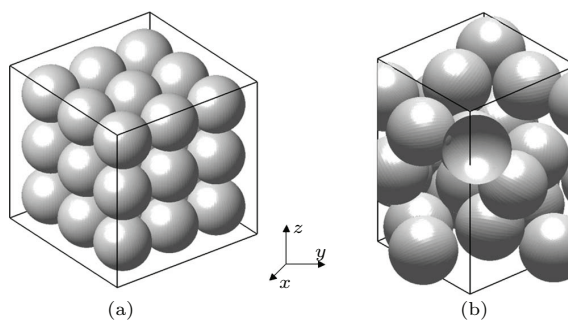


图10 锰酸锂电极颗粒排布图 (a) 规则排列; (b) 无规则排列

Fig. 10. The particle arrangements of $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$: (a) Regular array; (b) a random array.

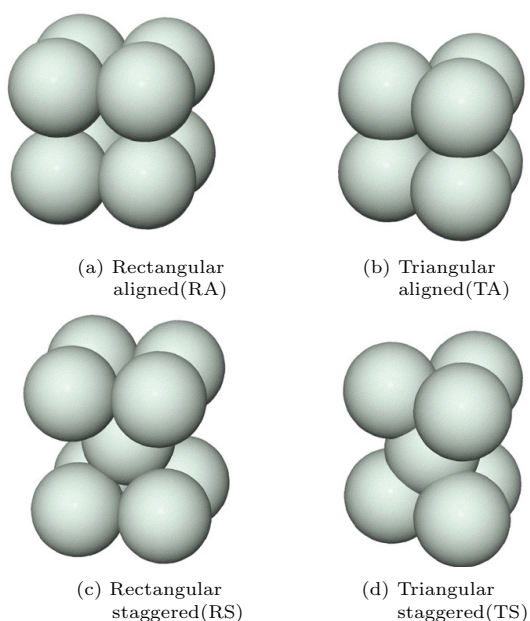


图 11 四种不同的电极结构图 (a) 长方体对称结构; (b) 三棱柱对称结构; (c) 长方体交错结构; (d) 三棱柱交错结构

Fig. 11. Illustration of the four electrode structures: (a) Rectangular aligned; (b) Triangular aligned; (c) rectangular staggered; (d) triangular staggered.

先进数值图像处理方法以及数值算法的引入使锂离子电池虚拟结构模型取得了很大的进步. 然而上述研究工作仍然停留在将电极材料颗粒处理成球形或椭圆形, 仍与电极材料的真实结构存在较大差异.

2.4.2 真实结构模型

近年来高速发展的材料微观结构表征技术, 使人们对微观结构的认识进一步加深. 研究者逐渐将高分辨率的检测技术与数值仿真技术相结合开展基于电池真实结构模型的研究. Smith 等^[79]直接将 18650 电池的横截断面的 SEM 二维结构图样作为数值分析的实体模型 (如图 12 所示), 利用有限元方法构建了锂离子电池的介观尺度模型, 并利用其研究了电极微结构对电池性能的影响, 发现通过控制阴极电子/离子的传输路径, 以及尽可能地增大固体活性物质与电解液的接触面 (调节颗粒尺寸和空间分布) 可以提高电池性能.

以聚焦离子束/扫描电子显微镜 (focused ion beam/Scanning electron microscope, FIB/SEM) 和纳米电子计算机断层扫描技术 (nano computed tomography, nano-CT) 为代表的层析技术能够获得材料的内部分层结构图像, 不仅能够利用二维图像进行电极材料微观结构的数值分析, 还可以结合

先进的数据挖掘与图像处理技术实现材料真实微观结构的重建.

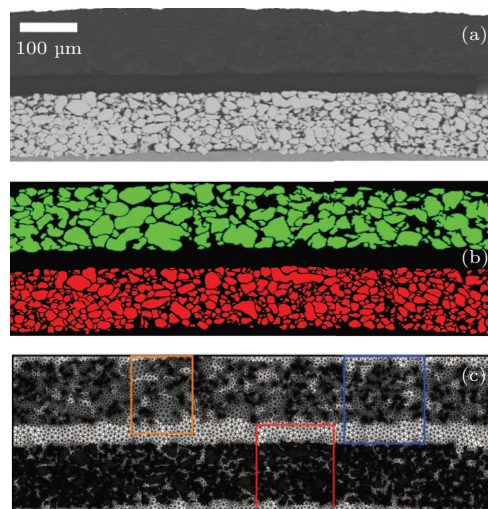


图 12 (网刊彩色) 钴酸锂全电池界面 SEM 图像、分离图以及网格划分图

Fig. 12. (color online) (a) SEM of LiCoO₂ battery; (b) the digitized and segmented image; (c) the grid mesh image.

FIB/SEM 技术是将 Ga 离子束斑聚焦到亚微米甚至纳米级尺寸, 在一定的加速电压下轰击样品表面, 可对材料和器件进行刻蚀、沉积等微纳加工, 每进行一次表面刻蚀, SEM 在横断面进行一次成像. 经过多次重复的切割-成像操作, 获得一系列的截面二维 SEM 图像, 利用重构软件 (如 3D-Imaging) 重构三维图像. nano CT 技术与 FIB/SEM 技术进行材料三维重构的过程类似, 也是在获取一系列的二维形貌图片的基础上进行图像处理从而实现三维结构重构, 两者的基本流程如图 13 所示^[80]. 所不同的是 nano CT 技术是利用 X 射线的高穿透性进行材料内部微观结构的检测, 因此其是一种非破坏性检测技术.

(a) FIB/SEM 技术

Wilson 等^[81]利用 FIB/SEM 测量方法获取了钴酸锂 (LiCoO₂) 正极微孔结构的一系列二维图像. 图像显示钴酸锂正极具有非常明显的形状不均匀性和明显的内部分裂结构 (如图 14 所示). 这些分裂结构增大了电极与电解液的接触面, 增大了锂离子传输的途径, 缩短了锂离子的传输路径. 通过图像处理重构三维微孔结构, 研究了晶粒边界对锂离子扩散的影响, 发现晶粒边界能够在粒子内部形成锂离子传输短路通道. 但遗憾的是该模型并没有考虑黏接剂以及其他固相添加剂的体积形貌.

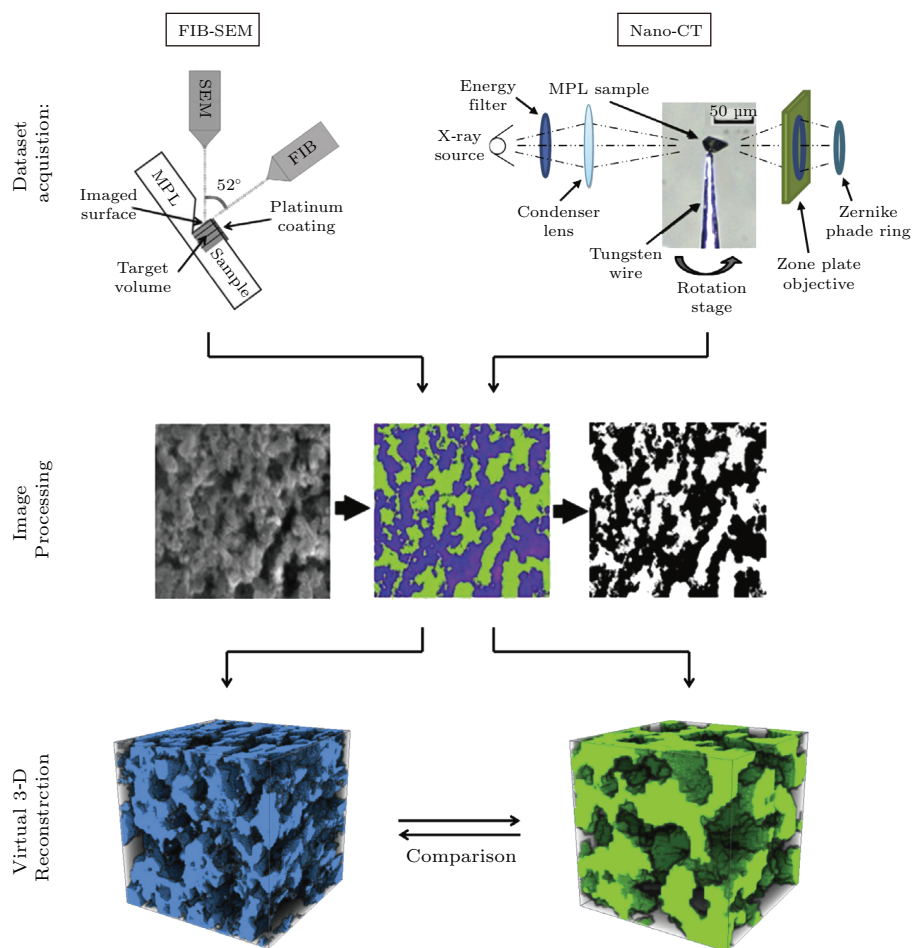


图 13 (网刊彩色) FIB/SEM 技术及 X 射线 nano CT 技术电极结构重构流程对比

Fig. 13. (color online) Comparison of focused ion beam versus nano-scale X-ray computed tomography for resolving 3-D microstructures of porous electrodes.

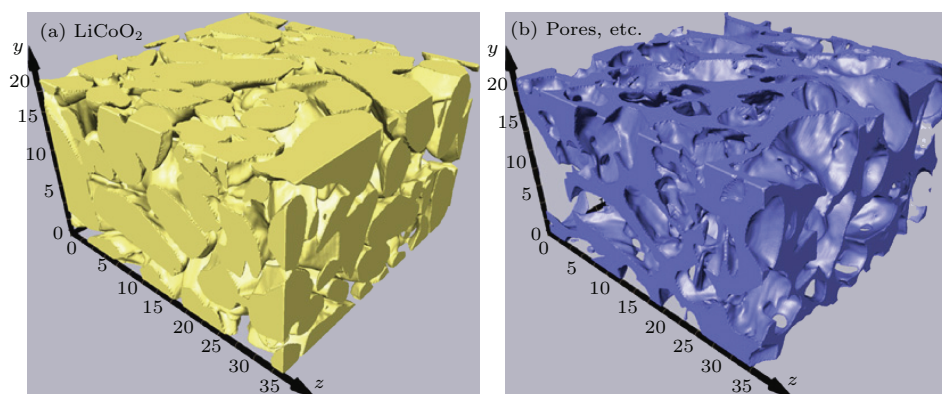


图 14 (网刊彩色) 钴酸锂电极三维重构 (a) LiCoO_2 颗粒网; (b) 空隙、炭材料及其他材料

Fig. 14. (color online) Three-dimensional images of the reconstructed volume: (a) The LiCoO_2 particle network; (b) the inverse image with the porosity, carbon, and all other materials.

Stephenson 等^[82] 基于 FIB/SEM 图像, 根据理论模型重建了 LiCoO_2 正极的两种三维微孔结构模型. 一种是 dynamic particle packing (DPP) 模型, 该模型基于聚合粒子内应力的集中迁移. 另一种模型是随即网格模型 stochastic grid (SG) 模型, 该模

型基于蒙特卡洛算法. 通过模型分析了不同的孔隙率对锂离子传输过程的影响, 推导出了离子传输路径的宏观扭曲率方程. Ender 等^[83] 用同样的方法对实验室电极和商用高功率型磷酸铁锂电池复合正极材料进行了三维重建, 用合适的图像处理技

术成功构建了包含炭黑, 磷酸铁锂活性材料, 以及空隙体积的三维立体图像. 研究认为磷酸铁锂体积分数、炭黑体积分数、孔隙率、电极材料粒径分布特征以及有效活性物质表面积对电极性能具有重要影响. 通过对重构图像精确度的分析, 作者认为由于电极材料的不同成分具有不同的尺寸尺度, 为了保证结构分析的精度, 三维重构的最小尺寸为 $18.15\mu\text{m} \times 17.75\mu\text{m} \times 27.8\mu\text{m}$. 吴伟等^[84,85]基于 FIB/SEM 技术, 采用 Monte Carlo 方法重构了 LiCoO_2 电池正极的三维微结构, 重构单元的特征尺寸为纳米量级, 从而得到了明确区分活性材料、固体添加物以及孔相(电解液)的微结构, 随后对重构电极进行了特征化分析, 得到了微结构的连通性、比表面积等特征信息, 并采用 D3 Q15 LBM 模型计算了重构电极的有效热导率、电解液(或固相)的有效传输系数, 电解液或固相的扭曲率. 此后, 吴伟等^[86]又利用模拟退火法构建了 LiCoO_2 电池正极的三维微结构, 通过研究发现, 与随机行走模拟或 Bruggemann 等经验公式相比, 基于实际电极微结构细节信息的介观数值方法对多孔电极有效传输系数的预测更为准确可靠.

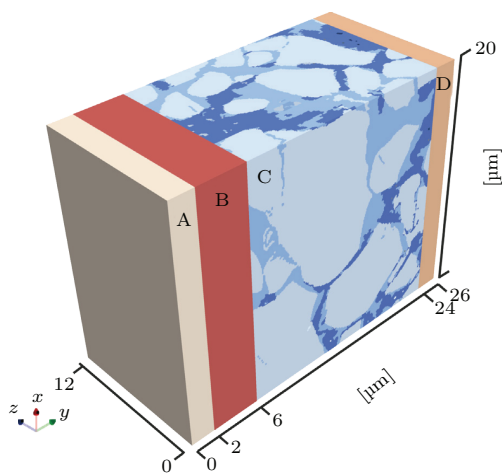


图 15 (网刊彩色) 钴酸锂全电池重构图

Fig. 15. (color online) The total calculation domain consisting of anode (A), separator (B), cathode (C) and cathode current collector (D).

可见利用 FIB/SEM 技术对锂离子电池多孔电极的微观结构进行表征已经取得了飞速的发展, 已能够基于真实的电极微观结构开展电极微观性能的预估. 然而由于三维重构结构的计算复杂性, 将三维重构模型进行全电池的性能模拟的报道较少. Hutzenlaub 等^[87,88]利用 FIB/SEM 构建了涵盖活性材料、导电剂以及孔隙的钴酸锂电极三相微观结

构, 并将负极、隔膜以及正极铝箔处理成单相材料, 从而创建了全电池模型(如图 15 所示), 并研究了 1 C 放电时的电池内部特征的变化. 研究认为, 导电剂在活性材料上进行局部覆盖能够有效提高电子的传输, 但是导电剂上的 SEI 膜的形成降低了活性材料与电解液的有效接触面积, 增大了体系的传输阻抗.

(b) X 射线 nano CT 技术

nano X 射线 CT 是在传统 CT 基础上发展起来的一种依据外部检测的投影数据, 运用计算机重建出被检测物体内部结构图像的无损检测技术. 其扫描过程一般是 X 射线通过检测目标, 检测目标内的各部分会不同程度的吸收 X 射线, 从而输出的 X 射线具有不同程度的衰减; 利用探测器采集衰减后的 X 射线信息到计算机, 此后通过 CT 重建技术, 得出被检测目标的二维或三维图像. CT 技术率先被应用于医学领域, 其后随着 CT 检测精度的提高, 被检测目标逐渐向微观尺寸发展, 形成了 X 射线 nano CT 技术. nano CT 成像技术以其高度的检测灵敏度、图像重建清晰度和分辨率等优点得到了越来越多的关注.

2010 年, Shearing 等^[89]通过使用硝酸溶解锂离子电池的负极集流体制取了石墨涂层, 首次使用 X 射线 CT 技术重构了尺寸为 $43\mu\text{m} \times 348\mu\text{m} \times 478\mu\text{m}$ 的石墨负极介观尺度图像, 并提取了该材料的孔隙率、扭曲率、活性表面积、孔分布以及粒径分布等特征. 该方法提供了一种直观评估电极微观结构对电池性能影响的新途径, 此后 X 射线 nano CT 技术在锂离子电池数值仿真模型中迅速发展.

Zhu 课题组^[90]基于 X 射线 nano CT 技术构建了钴酸锂电极的微观结构, 并提出了用有限体积法来计算锂离子半电池(电解液/正极)恒流放电的三维模拟框架, 模拟了不同倍率下电池的恒流放电过程, 并且探究了放电过程中正极的局部效应. 此外, 还揭示了众多物理及电化学性质的空间分布如: 浓度, 电流密度, 开路电压, 过电势, 嵌锂反应等. 模拟结果显示, 由于结构的不均匀性, 物性参数在很大范围内分布, 这对锂电池将产生负面影响, 尤其是在大电流放电过程中. 此后 Yan 等^[91]该课题组将微观传热机理与该半电池介观尺度模型相结合, 研究了恒流放电情况下的微观传热的演化过程. 结果显示, 在高倍率放电情况下, 基于微观结构的介观尺度模型所计算的电池生热率要比多孔电极理论所计算的生热率高, 在多孔电极理论中通常采用

1.5 作为 Bruggeman 修正系数, 低估了电解液的离子阻抗, 高估了正极材料的电子阻抗. Tariq 等^[92] 利用该技术对磷酸铁锂电极进行了结构不均性的研究, 研究发现电极材料有效扩散系数与扩散路径相关, 宏观上呈现矢量性质. 同时比较了随机行走法和扩散求解法对电极微结构不均匀性研究的优缺点, 通过稳态计算, 研究认为随机行走法算法简单, 所需计算量小, 更加适用于估算与微结构相关的材料参数, 如扭曲率、有效扩散系数及扩散路径.

值得注意的是, 由于介观尺度模型是建立在电极的微观结构上的, 因此其对于直接与微观形

貌相关联的特性(如应力性能)有着巨大的研究优势. Zhu 等^[93] 利用 X 射线 nano CT 对石墨负极和钴酸锂正极的单个颗粒进行了三维重构, 并对比研究了不同的颗粒形貌对颗粒扩散应力的影响(如图 16 所示). 研究结果显示, 在锂离子的嵌入过程中, 对于具有相同体积的颗粒而言, 真实电极颗粒的扩散应力比理想球体的扩散应力高 45%—410%, 应力最大的区域位于颗粒的尖锐凹陷处. 为了降低电极颗粒的扩散应力, 电极材料设计时应尽量降低颗粒粒径、扩散系数、杨氏模量以及偏摩尔体积绝对值.

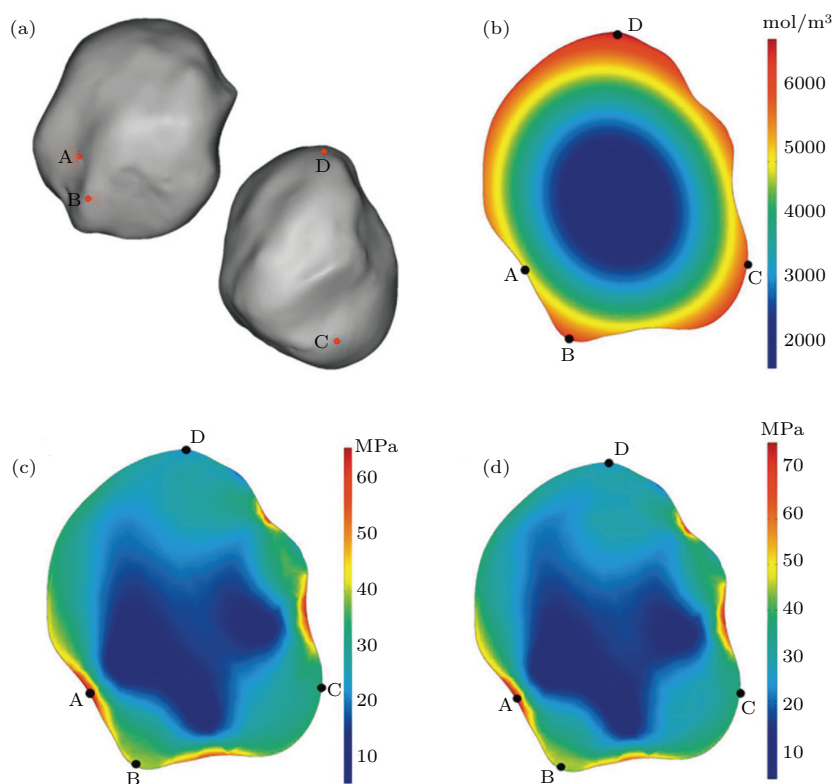


图 16 (网刊彩色) 1C 嵌锂过程中石墨内部物性模拟结果 (a) 选定位置 (A, B, C, D); (b) 锂离子浓度; (c) 冯米塞斯应力; (d) Tresca 应力

Fig. 16. (color online) Simulation results of Li_xC_6 particle with 1C intercalation condition, (a) Selected positions (A, B, C, D); (b) lithium concentration; (c) von Mises stress, and (d) Tresca stress.

可以发现, FIB/SEM 与 X 射线 nano CT 技术都能够实现电极微结构的重构, 在估算电极参数及电池性能演化与微结构之间的关系得到广泛应用. 然而由于两者的原理不同, 在实际应用中两者各有千秋. Liu 等^[94] 分别研究了两种锂离子电池电极 LiCoO_2 和 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, 对 FIB/SEM 与 X 射线断层成像方法进行了比较, 发现使用 FIB/SEM 和 X 射线断层技术都可以有效定量分析电极介观结构, 但是由于 FIB/SEM 在进行成像时为了获得对比度均匀的切片, 通常将电极样

本进行环氧树脂浸泡处理, 但是由于环氧树脂和电极黏接剂及导电剂之间对比不明显甚至无对比度, 因此为了获得能够提供氧化物活性材料、空隙以及导电剂空间信息的图像, 必须采用特定的硅基环氧树脂或不采用树脂做衬底材料, 这无形中增加了重构过程的难度和特殊性. 此外, SEM 对不同的氧化物的成像分辨能力不明显(如钴酸锂和锰酸锂), 因此当利用 FIB/SEM 技术对复合正极材料如 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 进行表征时, 无法提供明显的活性材料相分区^[95]. 而 X 射线

nano CT 技术则不存在这些问题. 因此, FIB/SEM 比较适用于易控制且组织结构均匀的电极. 对于那些组织结构不均匀的电极 (如现在的商用电池), X 射线断层技术具有无破坏性 (无论是在循环前后) 的优势.

3 结论及展望

锂离子电池的多尺度特性促使锂离子电池模型向着多元化的方向发展, 其中电化学模型从锂离子电池的基本原理出发, 能够获得较为丰富的电池仿真信息, 在电池的设计和系统的开发中具有重要的意义. 锂离子电池模拟仿真的发展应按照纵向和横向的两方面进行拓展. 纵向发展是指应该往更宏观和更微观发展, 横向发展是指拓展综合应用, 具体提几点建议:

1) 拓展宏观尺度的多物理场仿真

锂离子电池能否承载各国对新能源发展的迫切需求, 关键点还是着落在宏观尺度上的电池系统的综合开发. 而电池系统不仅受电池本身物性状态的影响, 同时还要承受内外部多种物理场的交互作用, 如热场、应力场、流场、电场等方面, 因此开展宏观尺度的多物理场仿真是电池系统综合设计的必经之路, 也是锂离子电池仿真模拟是否成功的重要评定方面之一.

2) 深化微观尺度的模型应用及算法优化研究

目前结合现代化的高分辨率的材料形貌表征手段, 在微结构重构基础上发展起来的介观模型, 较大程度上减少了模型假设, 降低了模型系统误差, 更重要的是使直观展示电极结构与电池性能的演化关系成为了可能. 然而由于微观结构的复杂性, 介孔模型往往需要较大的计算量, 因此其应用目前还停留在实验室阶段. 因此开发新的算法, 提高模型的计算效率将是未来介观模型的重要发展方向. 另外, 目前的介观尺度模型的应用领域基本还停留在电极材料本体性质的研究, 还没有完全发挥其在界面特性研究方面的潜力, 包括材料的表面状态研究、材料纳米效应研究以及复合储能等方面.

3) 开展新型电化学储能体系仿真研究

随着储能技术的发展, 新型的更具有优势的储能体系层出不穷, 如锂空气电池、锂硫电池、高安全性全固态锂离子电池、超级电容电池等, 因此电池仿真也要与时俱进, 积极参与到新型电池体系的开

发设计中.

4) 基于网络的电池大数据仿真模拟技术

将电池仿真技术与网络技术相结合, 向公众和私人提供商业化的网络电池模拟器或模拟平台, 有助于电池公司对电池从业人员的高效培训和提高客户对电池选型信赖度, 同时有助于电子产品公司在线评估电源系统对电子产品设计的相互影响, 从而优化电源和电子产品设计.

仿真模拟的构建初衷是解决实际问题, 其优势也在于易于与实践应用相结合, 可以说实践应用是仿真模拟的生命力的根本来源, 因此在电池模拟的发展过程中要积极注重理论与实际相结合, 不能厚此薄彼, 两者统一发展.

参考文献

- [1] Lu L G, Han X B, Li J Q, Hua J F, Ouyang M G 2013 *J. Power Sources* **226** 272
- [2] Rao Z H, Wang S F 2011 *Renew Sust. Energ. Rev.* **15** 4554
- [3] Newman J, Thomas-Alyea E K 2004 *Electrochemical Systems* (3rd Ed.) (Hoboken: John Wiley & Sons) pp1-21
- [4] The Royal Swedish Academy of Sciences http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html [2014-05-23]
- [5] Tang Y W, Jia M, Li J, Lai Y Q, Cheng Y, Liu Y X 2014 *J. Electrochem. Soc.* **161** E3021
- [6] Franco A A 2013 *RSC Advances* **3** 13027
- [7] Feng Y 2008 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [冯毅 2008 博士学位论文 (北京: 中国科学院研究生院)]
- [8] Buller S, Thele M, De Doncker R W A A, Karden E 2005 *IEEE T. Ind. Appl.* **41** 742
- [9] Karden E, Mauracher P, Schöpe F 1997 *J. Power Sources* **64** 175
- [10] Gomez J, Nelson R, Kalu E E, Weatherspoon M H, Zheng J P 2011 *J. Power Sources* **196** 4826
- [11] Cho S, Jeong H, Han C, Jin S, Lim J H, Oh J 2012 *Computers & Amp; Chemical Engineering* **4** 1
- [12] Hu X, Li S, Peng H 2012 *J. Power Sources* **198** 359
- [13] Wang Z P, Liu P, Wang L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 088801
- [14] Xu L, Wang J P, Chen Q S 2012 *Energy Conversion and Management* **53** 33
- [15] Fang K, Mu D, Chen S, Wu B, Wu F 2012 *J. Power Sources* **208** 378
- [16] Capizzi G, Bonanno F, Tina G M 2011 *IEEE T. Energy Conver* **26** 435
- [17] Bi J, Shao S, Guan W, Wang L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 118801
- [18] Brand J, Zhang Z, Agarwal R K 2014 *J. Power Sources* **247** 729

- [19] Forman J C, Moura S J, Stein J L, Fathy H K 2012 *J. Power Sources* **210** 263
- [20] Shi J X, Xue X J 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** B143
- [21] Yann Liaw B, Nagasubramanian G, Jungst R G, Doughty D H 2004 *Solid State Ionics* **175** 835
- [22] Chiang Y H, Sean W Y, Ke J C 2011 *J. Power Sources* **196** 3921
- [23] Kim T, Qiao W 2011 *IEEE T. Energy Conver* **26** 1172
- [24] Cho S, Jeong H, Han C, Jin S, Lim J H, Oh J 2012 *Comput Chem. Eng.* **41** 1
- [25] Daniel C, Besenhard J O 2011 *Handbook of Battery Materials* Second Edition (Weinheim: Wiley-VCH) pp844
- [26] Bernardi D, Pawlikowski E, Newman J 1985 *J. Electrochem. Soc.* **132** 5
- [27] Kim U S, Shin C B, Kim C S 2009 *J. Power Sources*. **189** 841
- [28] Lee J, Choi K W, Yao N P, Christianson C C 1986 *J. Electrochem. Soc.* **133** 1286
- [29] Gu W B, Wang C Y 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 2910
- [30] Guo G F, Long B, Cheng B, Zhou S Q, Xu P, Cao B G 2010 *J. Power Sources* **195** 2393
- [31] Lee K-J, Smith K, Pesaran A, Kim G-H 2013 *J. Power Sources* **241** 20
- [32] Guo M, Kim G-H, White R E 2013 *J. Power Sources* **240** 80
- [33] Newman J <http://www.cchem.berkeley.edu/jsngrp/> [2014-05-28]
- [34] Jeon D H, Baek S M 2011 *Energy Convers. Manage.* **52** 2973
- [35] Zhang X W 2011 *Electrochim. Acta* **56** 1246
- [36] Newman J, Tiedemann W 1975 *AIChE Journal* **21** 25
- [37] Doyle M, Newman J 1995 *Electrochim. Acta* **40** 2191
- [38] Doyle M, Newman J, Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 1890
- [39] Rao L, Newman J 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 2697
- [40] Zhang Q, Guo Q Z, White R E 2007 *J. Power Sources* **165** 427
- [41] Zhang Q, White R E 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** A587
- [42] Srinivasan V, Newman J 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1517
- [43] Srinivasan V, Newman J 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1530
- [44] Ye Y H, Shi Y X, Tay A A O 2012 *J. Power Sources* **217** 509
- [45] Saw L H, Ye Y, Tay A A O 2013 *Energy Convers. Manage.* **75** 162
- [46] Safari M, Delacourt C 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A562
- [47] Li J, Cheng Y, Jia M, Tang Y, Lin Y, Zhang Z, Liu Y 2014 *J. Power Sources* **255** 130
- [48] Wang S R, Lu L L, Liu X J 2013 *J. Power Sources* **244** 101
- [49] Chen Y F, Evans J W 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 2947
- [50] Li J, Cheng Y, Ai L H, Jia M, Du S L, Yin B H, Woo S, Zhang H L 2015 *J. Power Sources* **293** 993
- [51] Du S L, Jia M, Cheng Y, Tang Y W, Zhang H L, Ai L H, Zhang K, Lai Y Q 2015 *Int. J. Therm. Sci.* **89** 327
- [52] Tang Y W, Jia M, Cheng Y, Zhang K, Zhang H L, Li J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158201 (in Chinese) [汤依伟, 贾明, 程昀, 张凯, 张红亮, 李劫 2013 物理学报 **62** 158201]
- [53] Bandhauer T M, Garimella S, Fuller T F 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** R1
- [54] Xun J Z, Liu R, Jiao K 2013 *J. Power Sources* **233** 47
- [55] Xu X M, He R 2013 *J. Power Sources* **240** 33
- [56] Khateeb S A, Farid M M, Selman J R, Al-Hallaj S 2004 *J. Power Sources* **128** 292
- [57] Zavalis T G, Klett M, Kjell M H, Behm M, Lindström R W, Lindbergh G 2013 *Electrochim. Acta* **110** 335
- [58] Bohn E, Eckl T, Kamlah M, McMeeking R 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A1638
- [59] Dai Y, Cai L, White R E 2014 *J. Power Sources* **247** 365
- [60] Hao F, Fang D N 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A595
- [61] Song Y C, Lu B, Ji X, Zhang J Q 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A2060
- [62] Schalkwijk W V, Scrosati B 2002 *Advances in Lithium-Ion Batteries* (New York: Kluwer Academic Publishers) pp378
- [63] Zhang D, Popov B N, White R E 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 831
- [64] Guo M, Kumaresan K, Sikha G, White R 2008 *ECSS Meeting Abstracts* **801** 39
- [65] Ning G, Popov B N 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1584
- [66] Ning G, White R E, Popov B N 2006 *Electrochim. Acta* **51** 2012
- [67] Evans T I, White R E 1987 *J. Electrochem. Soc.* **134** 2725
- [68] Santhanagopalan S, Guo Q Z, Ramadass P, White R E 2006 *J. Power Sources* **156** 620
- [69] Huang L, Li Jian Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 108202 (in Chinese) [黄亮, 李建远 2015 物理学报 **64** 108202]
- [70] Guo M, Sikha G, White R E 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** S11
- [71] Renganathan S, White R E 2011 *J. Power Sources* **196** 442
- [72] Chung M D, Seo J H, Zhang X C, Sastry A M 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A371
- [73] Yi Y B, Wang C W; Sastry A M 2006 *ASME J. Eng. Mater. Technol.* **128** 73
- [74] Wang C W, Sastry A M 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** A1035
- [75] Goldin G M, Colclasure A M, Wiedemann A H, Kee R 2012 *J. Electrochim. Acta* **64** 118
- [76] Gupta A, Seo J H, Zhang X, Du W, Sastry A M, Shyy W 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A487
- [77] Garcia R E, Chiang Y M, Carter W C, Limthongkul P, Bishop C M 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A255
- [78] Zeng J B, Jiang F M 2013 *Acta Phys. Chim. Sin.* **29** 2371 (in Chinese) [曾建邦, 蒋方明 2013 物理化学学报 **29** 2371]
- [79] Smith M, Garcia R E, Horn Q C 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A896
- [80] Wargo E A, Kotaka T, Tabuchi Y, Kumbur E C 2013 *J. Power Sources* **241** 608

- [81] Wilson J R, Cronin J S, Barnett S A, Harris S J 2011 *J. Power Sources* **196** 3443
- [82] Stephenson D E, Walker B C, Skelton C B, Gorzkowski E P, Rowenhorst D J, Wheeler D R 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A781
- [83] Ender M, Joos J, Carraro T, Ivers-Tiffée E 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A972
- [84] Wu W, Jiang F M, Chen Z, Wang Y, Zhao F G, ZENG Y Q 2013 *J Inorg Mater* **28** 1243 (in Chinese) [吴伟, 蒋方明, 陈治, 汪颖, 赵丰刚, 曾毓群 2013 无机材料学报 **28** 1243]
- [85] Wu W, Jiang F M, Zeng J B 2013 *Acta Phys. Chim. Sin.* **29** 2361 (in Chinese) [吴伟, 蒋方明, 曾建邦 2013 物理化学学报 **29** 2361]
- [86] Wu W, Jiang F M, Zeng J B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048202 (in Chinese) [吴伟, 蒋方明, 曾建邦 2014 物理学报 **63** 048202]
- [87] Hutzenlaub T, Asthana A, Becker J, Wheeler D R, Zengerle R, Thiele S 2013 *Electrochem Commun.* **27** 77
- [88] Hutzenlaub T, Thiele S, Paust N, Spotnitz R, Zengerle R, Walchshofer C 2014 *Electrochim. Acta* **115** 131
- [89] Shearing P R, Howard L E, Jørgensen P S, Brandon N P, Harris S J 2010 *Electrochem Commun.* **12** 374
- [90] Yan B, Lim C, Yin L L, Zhu L K 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A1604
- [91] Yan B, Lim C, Yin L L, Zhu L K 2013 *Electrochim. Acta* **100** 171
- [92] Tariq F, Yufit V, Kishimoto M, Shearing P R, Menkin S, Golodnitsky D, Gelb J, Peled E, Brandon N P 2014 *J. Power Sources* **248** 1014
- [93] Lim C, Yan B, Yin L, Zhu L K 2012 *Electrochim. Acta* **75** 279
- [94] Liu Z, Cronin J S, Chen-Wiegart Y-C K, Wilson J R, Yakal-Kremiski K J, Wang J, Faber K T, Barnett S A 2013 *J. Power Sources* **227** 267
- [95] Chen-Wiegart, Karen Y-c, Liu Z, Faber K T, Barnett S A, Wang J 2013 *Electrochem Commun.* **28** 127

REVIEW

Application status and future of multi-scale numerical models for lithium ion battery*

Cheng Yun¹⁾ Li Jie¹⁾ Jia Ming^{1)†} Tang Yi-Wei¹⁾ Du Shuang-Long¹⁾
Ai Li-Hua²⁾ Yin Bao-Hua²⁾ Ai Liang²⁾

1) (*School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China*)

2) (*Hunan Aihua Group Co., Ltd, Yiyang 413002, China*)

(Received 22 June 2015; revised manuscript received 22 September 2015)

Abstract

Lithium ion battery is nowadays one of the most popular energy storage devices due to its high energy, power density and cycle life characteristics. It has been known that the overall performance of battery depends on not only electrolyte and electrode materials, but also operation condition and choice of physical parameters. Designers need to understand the thermodynamic and kinetic characteristics of battery, which is costly and time-consuming by experimental methods. However, lithium ion battery is a complicated electrochemical system with multi physicochemical processes including the mass, charge, and energy conservations as well as the electrochemical kinetics. It not only has a typical multiple level arrangement: across the electrode level, cell level, and extending to the battery module level, which is different from the basic active material particle level arrangement, but also confronts the challenges to meeting the requirements for sorting and consistency method for battery. These facts increase the difficulties in designing the battery and evaluating the overall performance. Owing to the rapid development of multi-scale numerical simulation technology, the multi-scale mathematical models for lithium ion battery are developed to help battery designer comprehensively and systematically gain the interaction mechanisms between different physicochemical fields in the battery working process and analyze the regulations of these interaction mechanisms, which is significant in providing theoretical supports for designing and optimizing the battery systems. At present, multi-type lithium ion battery models coupled with many physicochemical processes have been developed on different scales to study different issues, such as thermal behavior, inner polarization, micro structure, inner stress and capacitance fading, etc. In this paper, we review the research statuses and development trends of multi-scale mathematical models for lithium ion battery. The primary theoretical models for lithium ion battery are systemized and their features, application ranges and limitations are also summarized. Furthermore, the future research area and the difficulty in industry application are discussed. All of these are helpful for the theoretic research and engineering application of the multi-scale numerical models for lithium ion battery.

Keywords: lithium ion battery, multi-scale models, numerical simulation technology

PACS: 02.70.-c, 47.11.St, 78.20.Bh, 82.47.Aa

DOI: [10.7498/aps.64.210202](https://doi.org/10.7498/aps.64.210202)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51204211), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University (Grant No. 2015zzts033), and the Science and Technology Program of Hunan Province, China (Grant No. 2014ZK3080).

† Corresponding author. E-mail: jiamingsunmoon@aliyun.com