

锂离子动力电池高倍率充放电过程中弛豫行为的仿真

汤依伟 艾亮 程昀 王安安 李书国 贾明

Relaxation behavior simulation of power lithium-ion battery in high-rate charging-discharging process

Tang Yi-Wei Ai Liang Cheng Yun Wang An-An Li Shu-Guo Jia Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 058201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.058201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电子结构与输运特性

Electronic structure and transport properties of cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium-ion battery

物理学报.2015, 64(24): 248201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248201>

基于单粒子模型与偏微分方程的锂离子电池建模与故障监测

Modeling and failure monitor of Li-ion battery based on single particle model and partial difference equations

物理学报.2015, 64(10): 108202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108202>

Co_2SnO_4 /Graphene 复合材料的制备与电化学性能研究

Preparation and electrochemical properties of Co_2SnO_4 /graphene composites

物理学报.2014, 63(19): 198201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198201>

锂离子电池 SnSb/C 复合负极材料的热碳还原法制备及电化学性能研究

Lithium intercalation properties of SnSb/C composite in carbonthermal reduction as the anode material for lithium ion battery

物理学报.2014, 63(16): 168201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168201>

基于电化学与热能的耦合关系演算聚合物锂离子电池的温度状态及分布

Estimation of temperature distribution of the polymer lithium ion power battery based on the coupling relationship between electrochemistry and heat

物理学报.2013, 62(15): 158201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.158201>

锂离子动力电池高倍率充放电过程中 弛豫行为的仿真*

汤依伟¹⁾ 艾亮²⁾ 程昀¹⁾ 王安安²⁾ 李书国¹⁾ 贾明^{1)†}

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10月12日收到; 2015年12月8日收到修改稿)

基于电化学热耦合模型研究了动力锂离子电池高倍率充放电过程中的弛豫行为, 分析对比了不同充放电机制对电池弛豫行为的影响. 研究发现: 充放电过程中, 欧姆极化是造成电压骤变的主要原因; 而恒流-恒压的充电模式能够缓慢消除欧姆极化, 避免电池电压的骤变; 利用恒流恒压对电池进行充电能够充进更多的电量, 有利于电池性能的完全发挥; 固相锂离子浓度的弛豫时间比液相锂离子浓度的弛豫时间长, 并且在放电后期, 固相扩散的特征时间与液相扩散特征时间的比值不断增大, 固相扩散造成的极化在整个放电过程不可忽略.

关键词: 弛豫, 耦合, 固相扩散, 液相扩散

PACS: 82.80.Fk, 81.70.Pg, 82.47.Aa, 88.05.De

DOI: 10.7498/aps.65.058201

1 引言

作为电动汽车的动力核心, 电池性能决定着电动汽车能否健康快速地发展^[1]. 锂离子电池作为电动汽车电池的主要候选, 其设计和性能的优化已成为重要的研究方向. 经过近三十年的发展, 锂离子电池在材料体系、生产工艺、电池结构、电源管理控制等方面的进展, 使得电池的整体性能有了极大的提高, 已在便携式消费电子领域实现普及应用^[2], 而动力电池领域的应用对锂离子电池的性能提出了更高的要求^[3]. 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应用. 如电池的内部极化状态、大电流工作条件下的电池弛豫行为等已成为高功率动力锂离子电池的关键问题. 然而, 由于电池器件的多尺度特性, 传统的实验检测研究方法存在检测设备缺失、检测周期长的弊端. 随着20世纪

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, 科研工作者针对锂离子电池的基本特征, 构建了涵盖锂离子电池能量传递、质量传递以及电荷传递的多维多物理场模型^[4-8], 并对锂离子电池的多种现象和机理进行了大量的仿真研究, 如电池热效应^[9,10]、内部应力^[11]、荷电状态^[12]、容量衰减^[13,14]以及内部极化^[15,16]等方面, 这些工作对丰富锂离子电池仿真理论, 深入研究认识锂离子电池以及辅助锂离子电池设计方面起到重大的推动作用.

锂离子电池在使用过程中需要一定的时间才

* 国家自然科学基金(批准号: 51204211, 51222403)、中南大学基础研究基金(批准号: 2014zzts029)和工信部工业转型升级强基工程专项(批准号: 0714-EMTC02-5271/6)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: csulightmetals11@163.com

能恢复内部的电荷、离子浓度等物性的平衡, 通常将该时间定义为弛豫时间, 而电池内部的电荷、离子浓度等物性达到平衡的过程称为弛豫行为. 弛豫时间是电池恢复能力的量度, 其表征了电池从极化状态恢复到平衡态的能力. 特别是对于动力电池而言, 由于其工作电流较大, 内部的极化状况更加剧烈. 为了保证动力电池的良好性能的发挥, 动力电池必须具备快速恢复的能力, 因此弛豫行为与电池性能的关系越来越受到关注.

Fuller 等^[17] 基于 Doyle 和 Newman^[5] 所提出的锂离子电池准二维模型, 首次提出了锂离子电池中弛豫效应的定义, 并预测了弛豫时间对电池充放电循环过程和脉冲放电的影响, 研究认为降低锂离子电池极片厚度和增大固相扩散系数能够降低电池达到平衡所需要的时间. Bernardi 和 Go^[18] 通过仿真研究了锂离子电池搁置过程中的电压变化及各阶段的控制因素, 研究认为在电池断电的瞬间电压的变化主要是欧姆电阻的变化, 其次是浓差电势, 但浓差电势却控制着断电之后的电势变化. 计算结果表明, 当弛豫时间大于 50 s 时, 弛豫时间与 R_s^2/D_s 呈现出线性相关. 为了控制电池材料的颗粒完整性, 应尽量避免在高荷电状态 (state of charge, SOC) 区域和低 SOC 区域的该倍率脉冲放电. Reichert 等^[19] 针对 Tesla Roadster 所采用的商用 18650 锂离子电池系统, 比较了电池搁置策略对电池循环性能的影响. 研究认为相比于较长时间的连续搁置, 多个微小的搁置时间所组成的搁置策略使电池的容量降低更快, 电极电阻增长更快, 对电池的恢复效果没有较长时间的连续搁置所产生的恢复效果好. 可见, 弛豫现象的研究对优化动力

锂离子电池的控制策略具有十分重要的现实意义.

然而, 电池的弛豫行为在很大程度上受电池所处的环境因素如温度的影响, 目前在电池弛豫行为的模拟研究中所采用的电池模型并没有考虑电池在工作过程中的热效应, 并且研究内容也忽视了弛豫行为在整个充放电过程中的影响. 本文基于锂离子电池的基本原理, 在 COMSOL 仿真平台构建了锂离子电池电化学热耦合模型, 实现锂离子电池电化学性能与热效应的直接耦合; 运用计算与材料学科交叉的手段, 模拟了锂离子电池的放电-搁置-充电-搁置过程, 得到电池内部正负电极各个位置的锂离子浓度分布情况, 基于计算结果研究了影响电池弛豫行为的因素.

2 模型创建

锂离子电池包括正极集流体、正极涂层、隔膜、负极涂层, 负极集流体等基本结构, 本研究将电池处理成不同长度的线段所组成的线型结构, 模型的基本简化结构如图 1 所示.

图 1 中五条线段分别代表负极集流体、负极活性物质涂层、隔膜、正极活性物质涂层、正极集流体. 为了便于表述, 对线段的各个节点进行了数字定义. 其中边界 1 代表负极集流体 (铜箔) 的端点, 边界 2 代表负极集流体/负极活性涂层界面, 边界 3 代表负极活性涂层/隔膜界面, 边界 4 代表隔膜/正极活性涂层界面, 边界 5 代表正极活性涂层/正极集流体界面, 边界 6 代表正极集流体 (铝箔) 端点. 由于集流体具有双面导电的功能, 因此, 模型中的集流体为实际集流体厚度的一半.

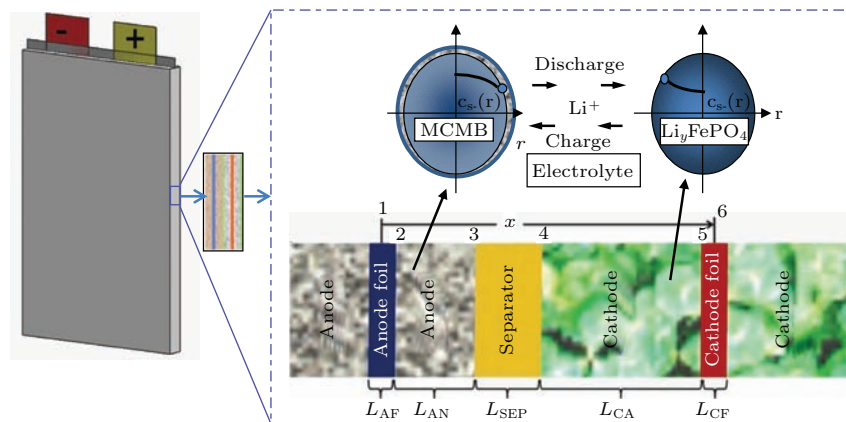


图 1 (网刊彩色) 电池模型示意图

Fig. 1. (color online) Schematic diagram of lithium ion battery.

2.1 电化学模型

本研究中的电化学模型基于多孔电极理论, 该模型涵盖了固液相锂浓度、固液相电势以及电化学反应速度等相关控制方程^[20], 具体如下。

2.1.1 锂离子浓度

液相锂离子浓度: 锂电池电解液的锂盐浓度通常在约 1 M (1 M = 1 mol/L) 水平, 符合浓溶液理论, 因此, 电解液中锂离子的平衡方程可描述为

$$\frac{\partial(\varepsilon_e c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1-t_+^0}{F} j^{\text{Li}}, \quad (1)$$

电极活性物质无法渗透集流体, 即边界条件为

$$\left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=L} = 0. \quad (2)$$

固相锂离子浓度: 将活性物质当作理想的球体考虑, 锂离子在活性物质颗粒内部的传输过程符合菲克第二定律, 其动力学方程为

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right), \quad (3)$$

球形颗粒中心对称, 界面浓度连续, 即边界条件为

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad -D_s \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R_s} = \frac{j^{\text{Li}}}{a_s F}. \quad (4)$$

2.1.2 电势计算

液相电势: 控制方程为

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_D^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} \ln c_e \right) + j^{\text{Li}} = 0, \quad (5)$$

电极活性物质无法渗透集流体, 即边界条件为

$$\left. \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right|_{x=L} = 0. \quad (6)$$

固相电势: 用欧姆定律描述为

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right) = j^{\text{Li}}, \quad (7)$$

边界条件为

$$-\sigma_-^{\text{eff}} \left. \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right|_{x=0} = \sigma_+^{\text{eff}} \left. \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right|_{x=L} = \frac{I}{A}, \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta_-} = \left. \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta_+} = 0. \quad (9)$$

2.1.3 电化学反应速度

使用 Butler-Volmer 方程计算电极/电解液界面单位面积的反应速率:

$$j^{\text{Li}} = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right], \quad (10)$$

$$\eta = \varphi_s - \varphi_e - U.$$

2.2 热模型

充放电过程中锂电池生热源有反应过程焓变引起的反应热 (Q_{rea})、欧姆电势引起的欧姆产热 (Q_{Ohm})、电极极化引起的活化极化热 (Q_{act}) (该模型不考虑副反应产生的热量), 即可用方程 (11) 表示:

$$Q = Q_{\text{rea}} + Q_{\text{Ohm}} + Q_{\text{act}}, \quad (11)$$

其中,

$$Q_{\text{rea}} = j^{\text{Li}} T \frac{dU}{dT}, \quad (12)$$

$$Q_{\text{act}} = j^{\text{Li}} (\varphi_s - \varphi_e - U). \quad (13)$$

欧姆电势引起的欧姆产热包括多孔电极上离子欧姆热、电子欧姆热、隔膜上离子欧姆热以及集流体上电子欧姆热。

多孔电极上电子欧姆热:

$$q_{(1)} = \sigma^{\text{eff}} \nabla \varphi_s \cdot \nabla \varphi_s. \quad (14)$$

多孔电极上离子欧姆热:

$$q_{(2)} = k_e^{\text{eff}} \nabla \varphi_e \cdot \nabla \varphi_e + \frac{2RTk_e^{\text{eff}}}{F} (t_+ - 1) \times \left[1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_e} \right] \cdot \nabla (\ln c_e) \cdot \nabla \varphi_e. \quad (15)$$

隔膜上离子欧姆热:

$$q_{\text{sep}} = k_e^{\text{eff}} \nabla \varphi_e \cdot \nabla \varphi_e + \frac{2RTk_e^{\text{eff}}}{F} (t_+ - 1) \times \left[1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_e} \right] \cdot \nabla (\ln c_e) \cdot \nabla \varphi_e. \quad (16)$$

集流体上电子欧姆热:

$$q_c = \sigma_c \nabla \varphi_c \cdot \nabla \varphi_c. \quad (17)$$

因此, 总的欧姆产热为

$$Q_{\text{Ohm}} = q_{(1)} + q_{(2)} + q_{\text{sep}} + q_c. \quad (18)$$

另外, 根据能量守恒得

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q. \quad (19)$$

根据牛顿冷却定律, 锂离子电池热模型的边界条件可以用 (20) 式描述:

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right) = h(T_{\text{amb}} - T_{\infty}). \quad (20)$$

上述公式中涉及的变量及参数所代表的意义列于表 1.

表1 符号说明
Table 1. List of symbols.

符号	物理意义
a_s	电极单位体积有效反应面积/cm ² ·cm ⁻³
A	电极面积/cm ²
c	物相中锂的平均体积浓度/mol·cm ⁻³
D	锂的扩散系数/cm ² ·s ⁻¹
E_{act}	活化能/J·mol ⁻¹
F	法拉第常数, 96487/C·mol ⁻¹
i_0	电极反应交换电流密度/A·cm ⁻²
I	工作电流/A
j	反应电流密度/A·cm ⁻³
l_s	固相扩散路径/cm
r	活性材料颗粒径向/cm
R	通用气体常数, 8.314/J·mol ⁻¹ ·K ⁻³
R_s	活性材料颗粒半径/cm
t	时间/s
t_+^0	锂离子迁移数
U	开路电压/V
L	电极厚度
x	负极固相化学计量数
y	正极固相化学计量数
希腊字母	
α_a, α_c	阳极、阴极电极反应转化系数
ε	体积分数
η	过电位/V
κ	电导率/S·cm ⁻¹
κ_D	锂离子扩散电导率/S·cm ⁻¹
σ	电极活性物质固相电导率/S·cm ⁻¹
φ	平均电势/V
ψ	通用理化性能
上、下标	
e	电解液相
eff	有效
max	最大值
ref	参考值
s	固相
c	集流体
sep	隔膜
-	负极
+	正极
amb	环境温度

根据传热学基本原理, 结合电化学反应方程和电池物性参数描述电池的生热传热情况, 将计算得到的电芯平均温度实时引入到电化模型中, 并作为电化反应的温度, 同时, 由电化模型计算得到的平均生热率会反馈到热模型, 作为电芯的平均

生热率, 通过上述参数的传递, 实现电化热模型的耦合.

3 模型参数

按照参数位置, 电池系统中的动态参数可以分为三部分: 电极活性材料相关参数、电解液相关参数、集流体相关参数. 具体包括以下特征参数: 1) 反应速率常数; 2) 固相扩散系数; 3) 电极开路电势; 4) 电解液扩散系数; 5) 电解液电导率; 6) 电解液热力学相对活性系数; 7) 电解液锂离子迁移数; 8) 集流体电导率. 电化-热模型中电池性能参数列于表 2.

3.1 电极材料相关参数

电极材料相关参数包括热力学相关参数和动力学相关参数. 热力学参数主要是电极开路电势和电极材料熵变; 而动力学相关参数主要包括电极材料固相扩散系数以及界面反应速率常数.

工作电压的表达式为

$$U_i = U_{ref,i} + (T - T_{ref}) \frac{dU_i}{dT}, \quad (21)$$

其中, $U_{ref,i}$ 是参比电势, 是随着锂离子的嵌入量而变化的. 在本模型中, 开路电压定义为随电池材料的锂离子相对嵌入量变化的函数.

$$\begin{aligned} U_{ref,n} &= 0.6379 + 0.5416 \exp(-305.5309x) \\ &+ 0.044 \tanh\left(\frac{-x - 0.1958}{0.1088}\right) \\ &- 0.1978 \tanh\left(\frac{x - 1.0571}{0.0854}\right) \\ &- 0.6875 \tanh\left(\frac{x + 0.0117}{0.0529}\right) \\ &- 0.0175 \tanh\left(\frac{x - 0.5692}{0.0875}\right). \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} U_{ref,p} &= 3.4323 - 0.4828 \exp[-80.2493(1 - y)^{1.3198}] \\ &- 3.2474 \times 10^{-6} \exp[20.2645(1 - y)^{3.8003}] \\ &+ 3.2482 \times 10^{-6} \exp[20.2646(1 - y)^{3.7995}]. \end{aligned} \quad (23)$$

正极磷酸铁锂和负极中间相碳微球 (mesocarbon microbeads, MCMB) 的电压温度系数随嵌锂百分数的函数关系^[24] 公式如下:

表2 电化学-热模型中电池性能参数
Table 2. The cell parameter values used in electrochemical-thermal model.

参数名称	负极	正极	隔膜	电解液	负极集流体	正极集流体
设计参数						
ε_s	0.45 ^a	0.43 ^a				
ε_e	0.33 ^a	0.332	0.54 ^a			
$L/\mu\text{m}$	42 ^a	52 ^a	25 ^a		12 ^a	20 ^a
$r/\mu\text{m}$	6.0 ^a	0.08 ^c				
锂离子浓度						
$c_{0,e}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$				1200 ^a		
$c_{\text{max},s}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	30, 555 ^b	22, 806 ^c				
$c_{0,s}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	30, 555*0.83 ^b	22, 806*0.022 ^c				
反应动力学及传输特性参数						
a_a, a_c	0.5 ^c	0.5				
γ	1.5 ^c	1.5 ^c	1.5 ^c			
$D_e/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$				Eq. (27)		
$D_s/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$8. \times 10^{-18}$ ^d	$3.8. \times 10^{-14}$ ^b				
$k_s/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	100 ^c	0.5 ^c				
$k_e/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$				Eq. (29)		
常数						
$h/\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	2 ^d					
T_{ref}/K	298.15					
$F/C\cdot\text{mol}^{-1}$	96, 487					

注: a, Calculated or obtained directly from cell design parameters; b, Ref. [22]; c, Ref. [23]; d, estimated.

$$\begin{aligned} \frac{dU_p}{dT} = & -0.35376y^8 + 1.3902y^7 - 2.2585y^6 \\ & + 1.9635y^5 - 0.98716y^4 + 0.28857y^3 \\ & - 0.046272y^2 + 0.0032158y \\ & - 1.9186 \times 10^{-5}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{dU_n}{dT} = & 344.1347148 \times \exp(-32.9633287x \\ & + 8.316711484)[1 + 749.0756003 \\ & \times \exp(-34.79099646x + 8.887143624)]^{-1} \\ & - 0.8520278805x + 0.362299229x^2 \\ & + 0.2698001697. \end{aligned} \quad (25)$$

对于电极动力学相关参数(电极固相扩散系数、界面电化学反应速率常数扩散系数)而言, 参数扰动的最大来源主要为温度. 可以采用阿伦尼乌斯定律来标定温度的影响 [25,26]:

$$\psi = \psi_{\text{ref}} \exp \left[\frac{E_{\text{act}}^\psi}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (26)$$

活化能 E_{act}^ψ 决定参数 ψ 随温度的变化率, ψ_{ref} 表示参考温度为 298.15 K 时, ψ 的取值.

3.2 电解液相关参数

与电解液相关的参数主要是液相扩散系数、液相锂离子电导率、锂离子迁移数以及电解液热力学相对活性系数等. 本文中假定电解液体系和 Valøen 和 Reimers [27] 所报道的体系相同, 即为 PC/EC/DMC (10 v% : 27 v% : 63 v%), 相关电解液参数符合其相关函数.

$$D_e = 1 \times 10^{-4} \times 10^{-4.43 - \frac{54.0}{T-229.0-0.05C}} - 2.2 \times 10^{-4} C, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \nu = & 0.601 - 0.24\sqrt{10^{-3}C} + 0.982(1 \\ & - 0.0052(T - 294.0)\sqrt{10^{-9}C^3}), \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} k_e = & 1 \times 10^{-4} \left(-10.5 + 0.074T - 6.69 \times 10^{-5}T^2 \right. \\ & + 6.68 \times 10^{-4}C - 1.78 \times 10^{-5}CT \\ & + 2.8 \times 10^{-8}CT^2 + 4.49 \times 10^{-7}C^2 \\ & \left. - 8.86 \times 10^{-10}C^2T \right), \end{aligned} \quad (29)$$

$$t^+ = 2.67 \times 10^{-4} \exp \left(\frac{833}{T} \right) \left(\frac{C}{1000} \right)$$

$$\begin{aligned}
 &+ 3.09 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{653}{T}\right) \left(\frac{C}{1000}\right) \\
 &+ 0.517 \exp\left(-\frac{49.6}{T}\right). \quad (30)
 \end{aligned}$$

3.3 其他热物性相关参数

电池在工作过程中伴随着明显的热效应, 而电极材料和电解液体系的参数都深受电池温度的影响, 因此开展电池的热效应仿真以明确电池的温度场是十分必要的. 而进行温度场计算的基础或前提条件是电池的各种热物性参数, 如密度、比热以及导热系数等的获取. 表 3 为电池主要材料的热物性参数.

表 3 电池主要材料热物性参数

Table 3. Thermal properties of main battery components.

材料	密度/ kg·m ⁻³	热容/ J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	导热系数/ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
负极	2223	641	1.04
正极	1500	800	1.48
隔膜	900	1883	0.5
电解液	1210	1518	0.099
铜箔	8700	396	398
铝箔	2700	897	237

3.4 模型有效性验证

锂离子电池是一个全封闭体系, 内部的参数和变化规律难以通过实验测量得到. 因此将模型计算得到的放电曲线与实际电池的放电进行对比, 验证模型的可靠性. 我们课题组前期已经进行了多次验证, 具体参见参考文献 [9, 10, 23].

4 结果与讨论

4.1 弛豫过程中的电压行为

锂离子电池以一定电流充电或放电至指定电压, 在断开外电路的瞬间, 电压会迅速地降低或升高, 然后缓慢变化, 需要经过一定的时间, 才能达到稳定状态. 图 2 所示为模拟得到的按以下条件运行时电池的电压变化: 1) 电池初始荷电状态为 100%, 以 5 C 放电至 2.0 V, 控制曲线为图中 AB 段, 对应电压响应阶段为 1 至 2; 2) 搁置 300 s, 控制曲线为图中 B'C 段, 对应电压响应阶段为 2 至 4; 3) 恒流充电至 3.65 V, 控制曲线为图中 C'D 段, 对应电压响应阶段为 4 至 6; 4) 3.65 V 恒压充电至电流减小为

0.02 C, 控制曲线为图中 DE 段, 对应电压响应阶段为 6 至 7; 5) 搁置 300 s, 控制曲线为图中 EG 段, 对应电压响应阶段为 7 至 9.

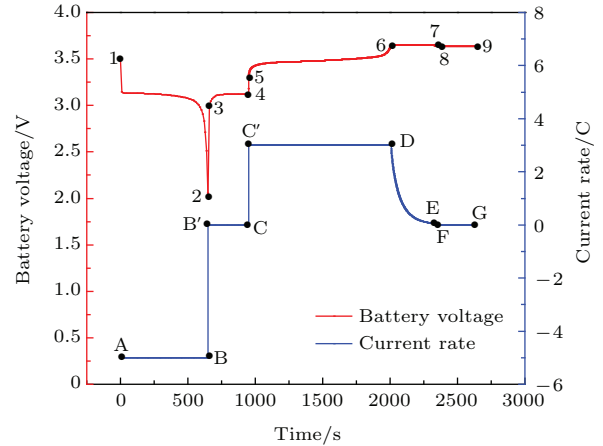


图 2 (网刊彩色) 放电-搁置-充电-搁置过程中电池电势变化

Fig. 2. (color online) Potential changes in discharging-relaxing-charging process.

结果表明, 在恒流放电和充电结束后的搁置阶段, 由于没有外电流, 欧姆极化形成的电压消失, 同时因为欧姆极化响应时间非常快, 电池电压会相应地瞬时变化. 如电池在电压达到 2.0 V 后的搁置过程中, 电压从 2.0 V (点 2) 迅速升高到 2.9 V 左右 (点 3), 表明存在 0.9 V 左右的欧姆电势; 此后经过小幅缓慢上升至 3.1 V 左右趋于稳定 (3—4 阶段). 当充电开始时, 由于欧姆电势的存在, 电池电势从 3.1 V 快速升高到 3.3 V (从点 4 至点 5), 此后到充电转换电压 3.65 V (点 6) 后进入恒压充电阶段, 在该阶段电流不断减小直至降低到 0.02 C 时 (D 至 E) 完成充电过程. 对于充电完成后的搁置过程, 由于恒流充电过程消除了部分欧姆极化和扩散极化, 因此该过程并没有明显的电压变化. 为了验证恒流充电阶段对电池的影响, 设计了不同充电制度的对比实验 (1, 3 C 恒流充电至 3.65 V; 2, 3 C 恒流充电至 3.65 V 再恒压充电至电流减小到 0.02 C), 电池的充电行为及搁置过程中的弛豫行为对比如图 3 所示. 可以看出, 恒流恒压充电后的搁置过程中, 电池的电压值变化幅度较小, 与开路电位的差值更小, 并且达到开路电位的时间短. 说明上述恒流恒压充电方式比单纯的恒流方式在充电结束时的极化小, 电压更接近于平衡状态. 分析可知, 利用恒流恒压对电池进行充电能够充进更多的电量, 有利于电池性能的完全发挥. 根据 (7) 式, 电压与活性物质颗粒表面和电解液中锂离子浓度相关, 搁置过程中电压

的改变意味着活性物质颗粒和电解液中的锂离子浓度在发生变化。

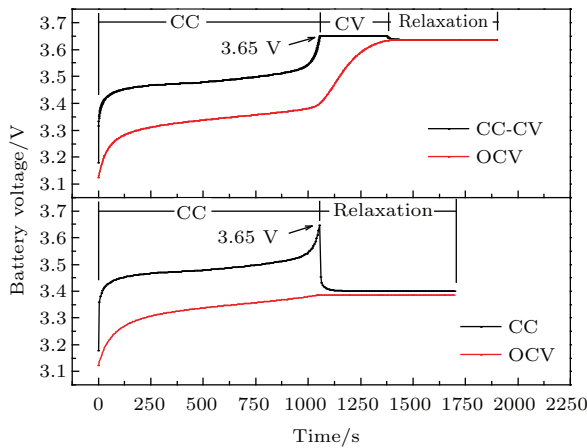


图3 (网刊彩色) 不同充放电机制电池电压变化
Fig. 3. (color online) Potential changes in different discharging-charging systems.

4.2 弛豫过程中固相锂离子浓度变化

活性物质颗粒具有一定的粒径, 锂离子在其中的扩散需要一定的时间, 从而使得颗粒表面和中心存在锂离子的浓度差, 差值越大, 固相扩散极化越大, 活性物质利用率越低. Doyle 和 Newman [5] 采用 S_s 表示固相扩散时间与放电时间的比值, 以正极为例,

$$S_s = \frac{R_s^2 I}{D_s n F \epsilon_s (C_t - C_s^0) L}, \quad (31)$$

其中 R_s 为活性材料颗粒半径, I 为放电电流, D_s 为固相扩散系数, n 为离子所带电荷数, ϵ_s 为活性材料体积分数, C_t 为最大固相锂离子浓度, 而 C_s^0 为表面固相锂离子浓度, L 为电极厚度.

无量纲参数 S_s 可以用来评价固相扩散相对于放电时间的重要性. 当 $S_s \ll 1$ 时, 锂离子在固相中的扩散不是速度控制步骤, 可以忽略固相扩散造成的浓度差对放电性能的影响. 由于放电过程的温度变化, 导致锂离子在固相中的扩散系数改变, 并且因为锂离子的嵌入和脱出, 活性物质颗粒中锂离子浓度也随着放电时间而变化, 因此, S_s 值也会随着放电的进行发生改变. 基于表 1 中的数据, 图 4 给出了 5 C 放电时, S_s 随时间的变化. 可以看出, 整个放电过程中, 正负极 S_s 均大于 1, 并且在放电后期显著增大, 表明锂离子在活性物质颗粒中的扩散对放电过程有较大影响. 从图 4 中还可以看出, 放电过程中温度持续上升, 由 (27) 式可知扩散系数也随之增大, 在一定程度上会使得 S_s 减小, 扩散极化降

低; 但是由于扩散系数随温度的上升有限, 并且随着放电进行, 活性物质颗粒中锂离子的嵌入脱出难度增大, 从而使得 S_s 增大, 导致固相扩散造成的极化在整个放电过程不可忽略, 锂离子在活性物质颗粒表面和中心存在浓度差. 同理, 充电过程的锂离子在活性物质颗粒表面和中心也存在浓度差.

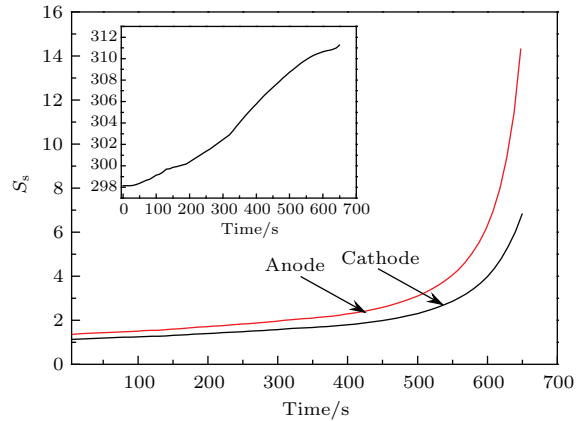


图4 正负极在充电过程中 S_s 的变化
Fig. 4. S_s changes during charging-discharging process.

充放电结束后的弛豫过程中, 由于外电流的消失, 固相中的锂离子会在扩散作用下达到平衡. 图 5 为充放电结束后, 正极、负极活性物质颗粒表面和中心的浓度差随弛豫时间的变化. 可以看出, 随着弛豫时间的增加, 固相中锂离子的浓度差越来越小, 说明弛豫过程浓度趋于平衡; 并且, 正负极达到平衡所需的时间接近, 这是因为固相中锂离子扩散达到平衡的时间因子主要由 R_s^2/D_s 决定 [17]. 由表 2 中的数据计算可得, 正极与负极固相扩散的时间因子相差不大, 导致平衡时间接近.

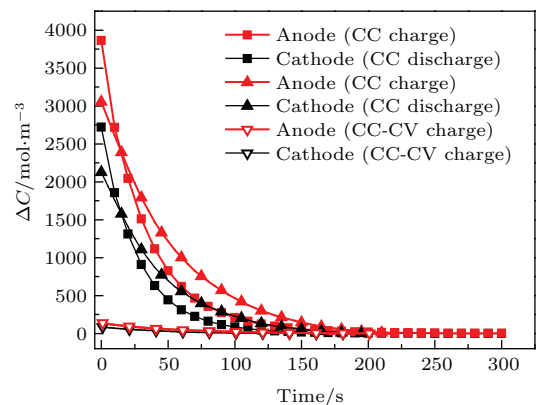


图5 (网刊彩色) 充放电结束后, 正极、负极活性物质颗粒表面和中心的浓度差随搁置时间的变化
Fig. 5. (color online) Concentration gradient changes with relaxing time at anode or cathode active material particles surface and the center at the end of discharging.

4.3 弛豫过程中液相锂离子浓度变化

在整个电池体系内, 电池活性材料浸泡在电解液中, 电池反应也是在电解液/电极界面进行的, 因此研究充放电过程中的电解液浓度变化对于明细内部物质迁移与电状态演化有重要意义. 图6(a)为不同电极边界处的电解液浓度在整个放电-搁置-恒流恒压充电-搁置过程中的变化. 在放电过程中, 锂离子从负极脱出, 经电解液传输, 嵌入正极材料中. 但是锂离子在电解液的传输并没有嵌入和脱出的速度快, 因此导致负极锂离子浓度升高, 正极锂离子浓度降低. 因此在电极边界2, 3附近的电解液浓度高于边界4, 5处的电解液浓度. 在放电终止时, 电解液浓度迅速回落至初始值(1200 mol/m³), 远小于固相中锂离子浓度的达到平衡所需要的时间, 可见锂离子在液相的传输速度要大于固相的传输速度. 经过300 s的搁置后, 电池

进入恒流充电阶段. 充电阶段锂离子的流向与充电阶段相反, 因此在充电阶段电极边界4, 5附近的电解液浓度高于边界2, 3处的电解液浓度. 由于电池的恒流充电倍率(3 C)小于放电电流(5 C), 因此恒流充电过程中的电解液浓度偏离平衡态的程度小于恒流放电阶段. 在电池恒压充电过程中, 电解液浓度呈现出缓慢趋于平衡位置的变化. 在断电之前, 电解液浓度已经基本恢复到初始值. 而反观恒流充电后直接搁置的物理过程(图6(b), 不同电极边界处的电解液浓度在整个放电-搁置-恒流充电-搁置过程中的变化), 可以发现在充电截止后, 电解液浓度快速变化. 结合电池电势的变化趋势, 恒压充电过程能够消除电池内部极化, 防止过充电.

5 结 论

本文通过数值仿真技术, 建立了耦合热场效应的锂离子电池电化热耦合模型, 基于该模型研究了锂离子电池在充放电过程中的弛豫行为. 通过研究, 获得以下结论.

1) 充放电过程中, 欧姆极化是造成电压骤变的主要原因. 而恒流-恒压的充电模式能够缓慢消除欧姆极化, 避免电池电压的骤变. 而且利用恒流恒压对电池进行充电能够充进更多的电量, 有利于电池性能的完全发挥.

2) 对于本电池体系而言, 正负极材料的极化程度相同.

3) 固相锂离子浓度的弛豫时间比液相锂离子浓度的弛豫时间长, 并且在放电后期, 固相扩散的特征时间与液相扩散特征时间的比值不断增大, 固相扩散造成的极化在整个放电过程不可忽略.

4) 电解液浓度变化迅速, 在断电后能够快速恢复平衡.

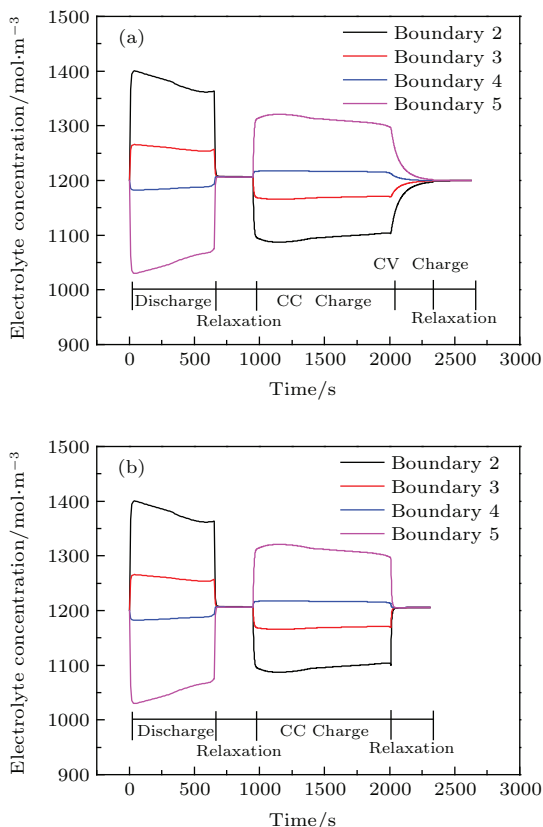


图6 (网刊彩色) 不同充电机制下电池循环过程中液相浓度的变化 (a) 放电-搁置-恒流恒压充电-搁置过程; (b) 放电-搁置-恒流充电-搁置过程

Fig. 6. (color online) Liquid concentration changes during battery cycling at different charging systems: (a) Process of discharging-constant current constant voltage charging-relaxing; (b) process of discharging-constant current charging-relaxing.

参考文献

- [1] Chen Y, Li J, Jia M, Tang Y W, Du S L, Ai L H, Yin B H, Ai L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 210202 (in Chinese) [程响, 李劫, 贾明, 汤依伟, 杜双龙, 艾立华, 殷宝华, 艾亮 2015 物理学报 **64** 210202]
- [2] Scrosati B, Garche J 2010 *J. Power Sources* **195** 2419
- [3] Hannan M A, Azidin F A, Mohamed A 2014 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **29** 135
- [4] Newman J, Tiedemann W 1975 *AIChE J* **21** 25
- [5] Doyle M, Newman J 1995 *Electrochim. Acta* **40** 2191

- [6] Li J, Cheng Y, Jia M, Tang Y W, Lin Y, Zhang Z A, Liu Y X 2014 *J. Power Sources* **255** 130
- [7] Huang L, Li J Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 108202 (in Chinese) [黄亮, 李建远 2015 物理学报 **64** 108202]
- [8] Tang Y W, Jia M, Li J, Lai Y Q, Cheng Y, Liu Y X 2014 *J. Electrochem. Soc.* **161** E3021
- [9] 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, 程响, 张凯, 张红亮, 李劫 2013 物理学报 **62** 158201]
- [10] 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
- [11] Dai Y, Cai L, White R E 2014 *J. Power Sources* **247** 365
- [12] Zheng H, Liu X, Wei M 2015 *Chin. Phys. B* **24** 098801
- [13] Dai Y, Cai L, White R E 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A182
- [14] Kang J Q, Conlisk A T, Rizzoni G 2014 *J. Solid State Electrochem.* **18** 2425
- [15] Nyman A, Zavalis T G, Elger R, Behm, M, Lindbergh, G 2010 *J. Electrochem. Soc.* **157** A1236
- [16] Safari M, Delacourt C 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A562
- [17] Fuller T F, Doyle M, Newman J 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 982
- [18] Bernardi D M, Go J Y 2011 *J. Power Sources* **196** 412
- [19] Reichert M, Andre D, Rösman A, Janssen P, Bremes H G, Sauer D U, Passerini S, Winter M 2013 *J. Power Sources* **239** 45
- [20] Smith K, Wang C Y 2006 *J. Power Sources* **160** 662
- [21] Jin W R, Lu S G, Pang J 2011 *Chin. J. Inorg. Chem.* **27** 1675
- [22] Gerver R E, Meyers J P 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A835
- [23] Tang Y W, Jia M, Li J, Lai Y Q, Cheng Y, Liu Y X 2014 *J. Electrochem. Soc.* **161** E3021
- [24] Ramadass P, Haran B, Gomadam P M, White R E, Popov B N 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A196
- [25] Srinivasan V, Wang C Y 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** A98
- [26] Bernardi D, Pawlikowski E, Newman J 1985 *J. Electrochem. Soc.* **132** 5
- [27] Valøen L O, Reimers J N 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A882

Relaxation behavior simulation of power lithium-ion battery in high-rate charging-discharging process*

Tang Yi-Wei¹⁾ Ai Liang²⁾ Cheng Yun¹⁾ Wang An-An²⁾ Li Shu-Guo¹⁾ Jia Ming¹⁾†

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

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

(Received 12 October 2015; revised manuscript received 8 December 2015)

Abstract

The relaxation behaviors of a power lithium-ion battery significantly affect its performance, and these properties are greatly affected by temperature. This study presents a validated electrochemical-thermal model battery model covering the conservations of charge, mass, and energy and the electrochemical reaction kinetics, and considering the effect of heat on electrochemical performance of a battery. Using this battery model, the relaxation behavior of power lithium-ion battery in high-rate charging-discharging process and the effect of difference among charge-discharge systems are investigated. It is found that ohmic polarization is the main reason for voltage change in charging-discharging process. Constant-current-constant-voltage charging mode can effectively remit ohmic polarization and then avoid changing the voltage rapidly. In the shelving process after constant-current-constant-voltage charging, voltage change is smaller and the time for it to take to reach open circuit potential is shorter than in the shelving process after constant-current charging. In charging-discharging process, the values of polarization at positive and negative electrode are almost the same. Power lithium-ion battery can be charged into more energy by constant-current-constant-voltage charging modes, meaning that it is beneficial to battery performance. Because active material particles in electrodes have certain sizes, in discharging process, there is some gradient between the surface and center of solid particle, and the electrodes each have a certain thickness, different place of electrode has a different lithium-ion concentration. In the shelving process after discharging, there is no outer current, so the gradient of lithium-ion concentration disappears due to the effect of diffusion process. The relaxation time of lithium-ion concentration in solid phase is longer than in liquid phase. The ratio between characteristic time of solid diffusion and that of liquid diffusion increases constantly near the end of the discharge, thus the polarization due to solid diffusion cannot be neglected in the whole discharging process.

Keywords: relaxation, coupling, solid diffusion, liquid diffusion

PACS: 82.80.Fk, 81.70.Pg, 82.47.Aa, 88.05.De

DOI: 10.7498/aps.65.058201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51204211, 51222403), the Fundamental Research Funds for Central Universities of Central South University, China (Grant No. 2014zzts029), and the Special Foundation for Industrial Upgrading Transformation and Strengthen the Foundation of Ministry of Industry and Information Technology, China (Grant No. 0714-EMTC02-5271/6).

† Corresponding author. E-mail: csulightmetals11@163.com