

白皮书

锂离子电池仿真

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	4
材料表征与健康状态监测	6
其他模型	7
多物理场模型与偏微分方程	7

更多资源

用户案例

www.comsol.com/stories

案例下载

www.comsol.com/models

论文和技术资料

www.comsol.com/papers-presentations

COMSOL 博客

www.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

联系技术支持, 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, 他于瑞典斯德哥尔摩的皇家理工学院(KTH)获得应用电化学博士学位, 现就职于 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 于瑞典斯德哥尔摩的皇家理工学院 (KTH) 获得应用电化学博士学位。现就职于 COMSOL 公司, 任电化学技术经理, 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仿真解决方案。

Ed Fontes, COMSOL, www.comsol.com

Ed Fontes 于瑞典斯德哥尔摩的皇家理工学院 (KTH) 获得应用电化学博士学位。现担任 COMSOL 公司的首席技术官, 负责 COMSOL 公司的技术开发工作。

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，已成为消费类电子和汽车应用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。

随着市场需求的增长，对电池性能的要求越来越高，使得越来越多研究人员借助数值仿真进行电池设计。仿真能以相对较低的成本分析几乎所有的电池设计参数和操作条件，并可以通过实验测试对模型进行必要的验证。

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

本文通过一系列示例，介绍了如何通过建模和仿真对锂离子电池的性能进行预测、对电池的热管理和安全性进行评估、对材料表征和健康状态进行监测，以及对电池进行基础研究和机理理解。

纽曼模型

数学模型可以描述和预测电池在充、放电的瞬态过程中的电压和电流密度，分析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模拟的主要模型。该模型基于描述浓的二元电解质中离子传递的 Maxwell-Stefan 方程，以更简洁的形式表述锂离子电解质。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。基于该理论建立的均质电极模型中，电极材料和孔隙内的电解质被视为一个均质的“平板”。

多年来，众多科学家和研究人员不但验证了纽曼模型，还将其做了进一步的开发和扩展。例如，将纽曼

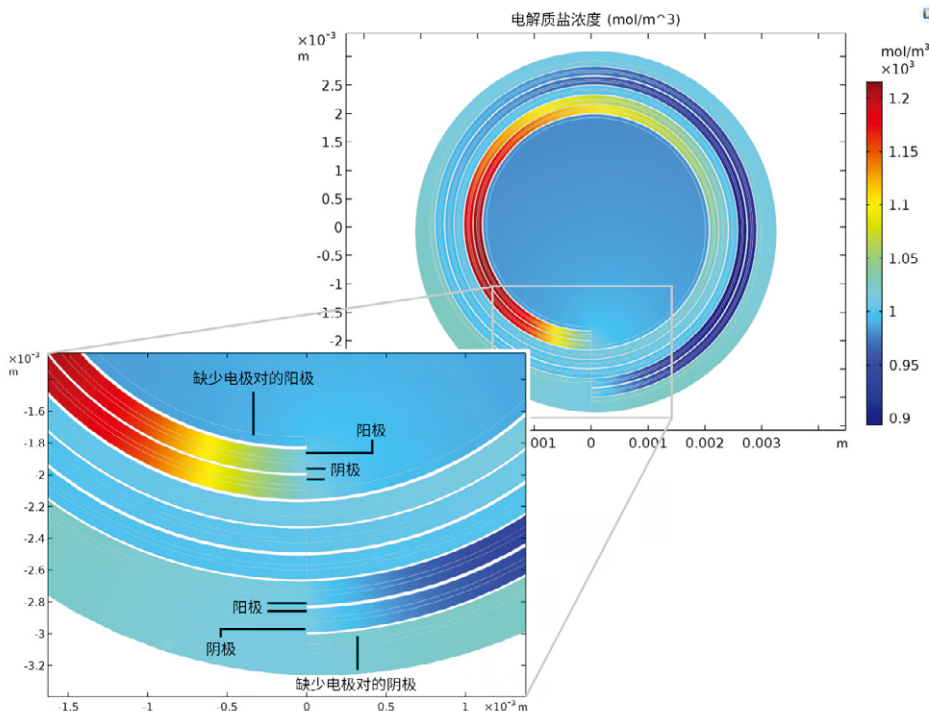


图 2 纽曼模型的二维模型预测了绕卷电池的边缘效应，其中在绕卷最内侧和最外侧的部分电极缺少对电极。电解质盐浓度不均匀显示了边缘效应的发生，而电流密度分布不均匀可能会加速电池老化。

模型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。借助 COMSOL Multiphysics 软件，研究人员还对纽曼模型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。

性能仿真

通过电池模型准确描述的一个典型实验是放电 - 充电循环，如图 3 所示，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基于理论模型精心设计的实验获得。电池制造商可以使用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。某些情况下，电池制造

商不会透露电池的几何结构，建模专家不得不拆开电池，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 2000s 放电期间，电流密度为正；然后静置 300s（电流为 0）；然后电池被重新充电（负电流）2000s，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、电活化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，由于没有电活化过电位和欧姆损耗，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。当电池再次静置时，电压逐渐趋于平衡电压。

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，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。性能仿真还可用于评估当电极设计改变时，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。

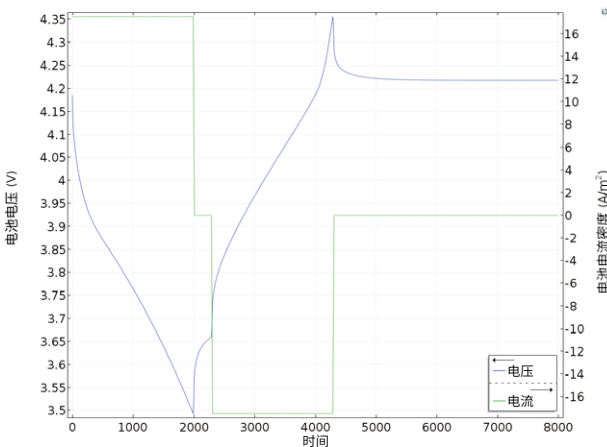


图 3 包含静置过程的电池放电 - 充电循环模拟图，其中电流密度（绿色线）为输入参数，电池电压（蓝色线）为模型预测结果。

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

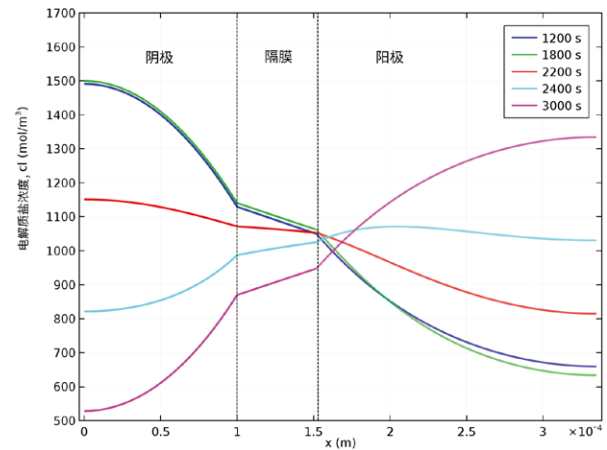


图 4 放电 - 充电循环中不同时刻电解质盐浓度 (mol/m³) 的分布情况。在放电过程中，当锂离子在电极之间传输时，电解质盐浓度在负极升高，在正极降低。

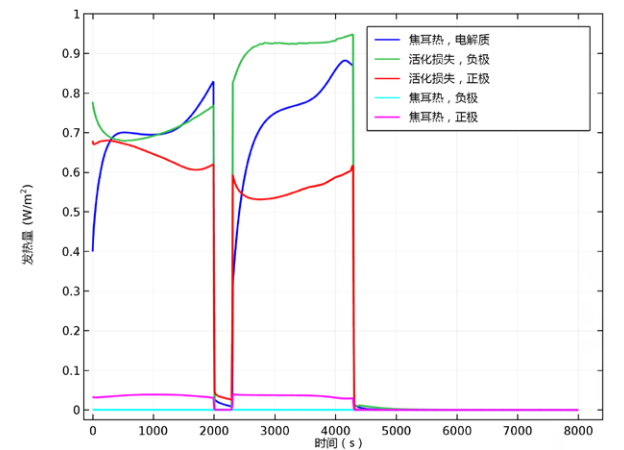


图 5 在放电和静置期间，电芯内的热源曲线 (W/m²)。使用基于物理场的仿真模型，可以直接获得不同的热源类型。

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。在设计电芯或电池包时，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。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，它会造成电池的损坏。电芯的表面温度可以通过实验监测。仿真的优势在于，可以通过已知的电芯的表面温度预估其内部温度分布。由内部短路等负面效应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芯的热模型示例。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，电芯内部的温度通常比较高。

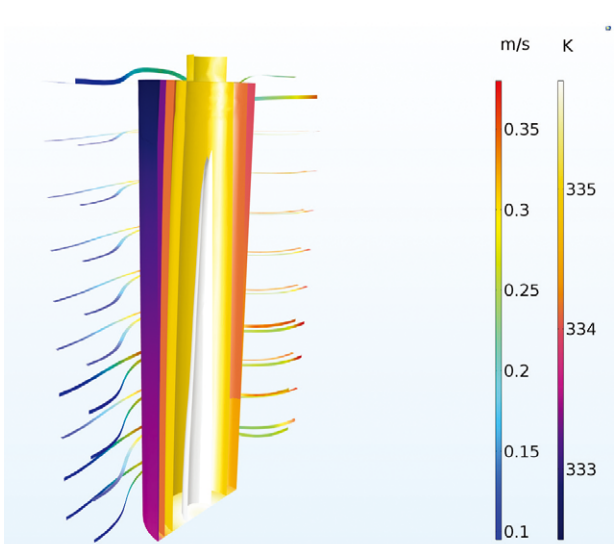


图 6 放电过程中，圆柱形电池的温度分布。当电池以较高的倍率放电时，内芯和外层区域之间的温差会增大。

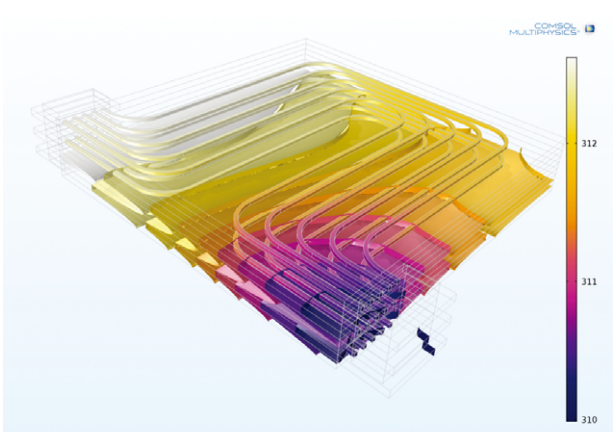


图 7 汽车用电池包的内部冷却通道以及电芯中的温度分布。

当电芯以较高的倍率放电时，电芯内部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，靠近电芯内部的电极材料可能会比外层区域电极材料老化得更快。相反，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。

电流分布不均会导致热量分布不均匀，所以在大尺度电芯中，温度变化尤为明显。由于电池的额定功率与温度相关，因此大尺度电芯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作为开发内部短路模型的起点。

电池包和电池模组中也会发生温度分布不均匀的现象。为了保障电池正常启动和运行，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，是优化设计关注的主要因素。

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、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。故障通常是由电极短路引起的，这是由于阴极上的金属沉积物会在电解质中生长并与阳极形成电子接触。

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

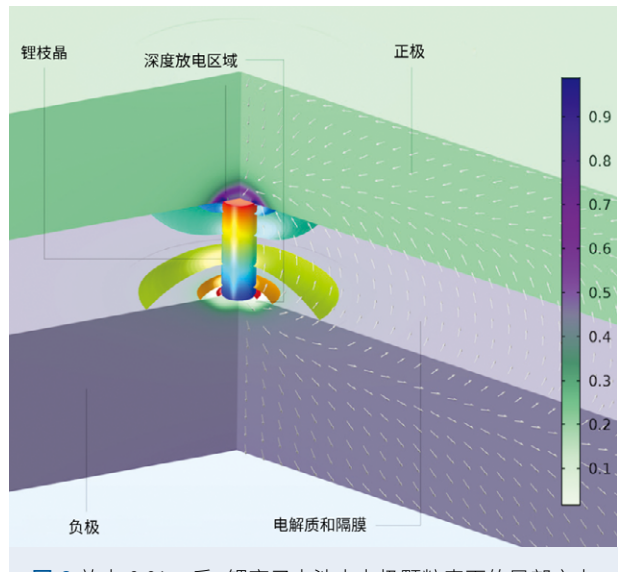


图 8 放电 0.01 s 后，锂离子电池中电极颗粒表面的局部充电状态。由于内部短路，负极(底部)耗尽，正极(顶部)积聚。

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。该方法是将钉子穿刺入电池，由于其极小的负载形成一个外部电路传导电流，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电池冷却系统，以防止电池包进入热失控状态，即使在发生短路的情况下（图 10）。

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，通过将实验结果与仿真相结合，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况条件，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。区分这些影响因素的关键是

它们通常具有不同的时间尺度。例如，与扩散作用相比，电化学反应的速度通常很快；电流传导过程非常快，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验测量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 将纽曼模型扩展为上述 EIS 分析，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。

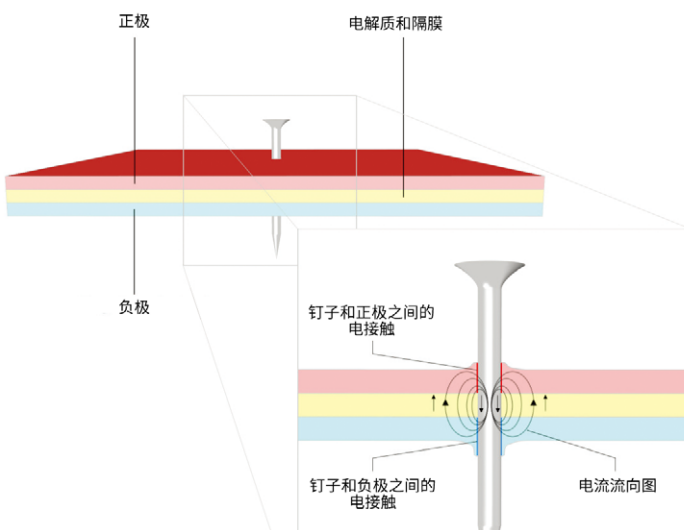


图 9 钉子穿透电池的安全性测试示意图。放大的横截面显示了钉子和电极之间的接触面积以及电流方向。

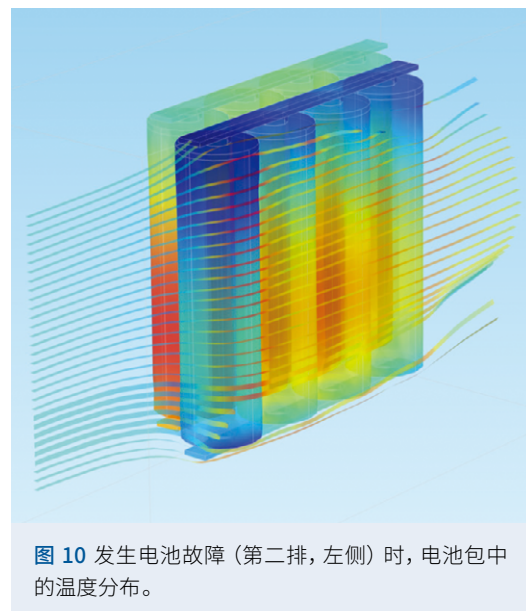


图 10 发生电池故障（第二排，左侧）时，电池包中的温度分布。

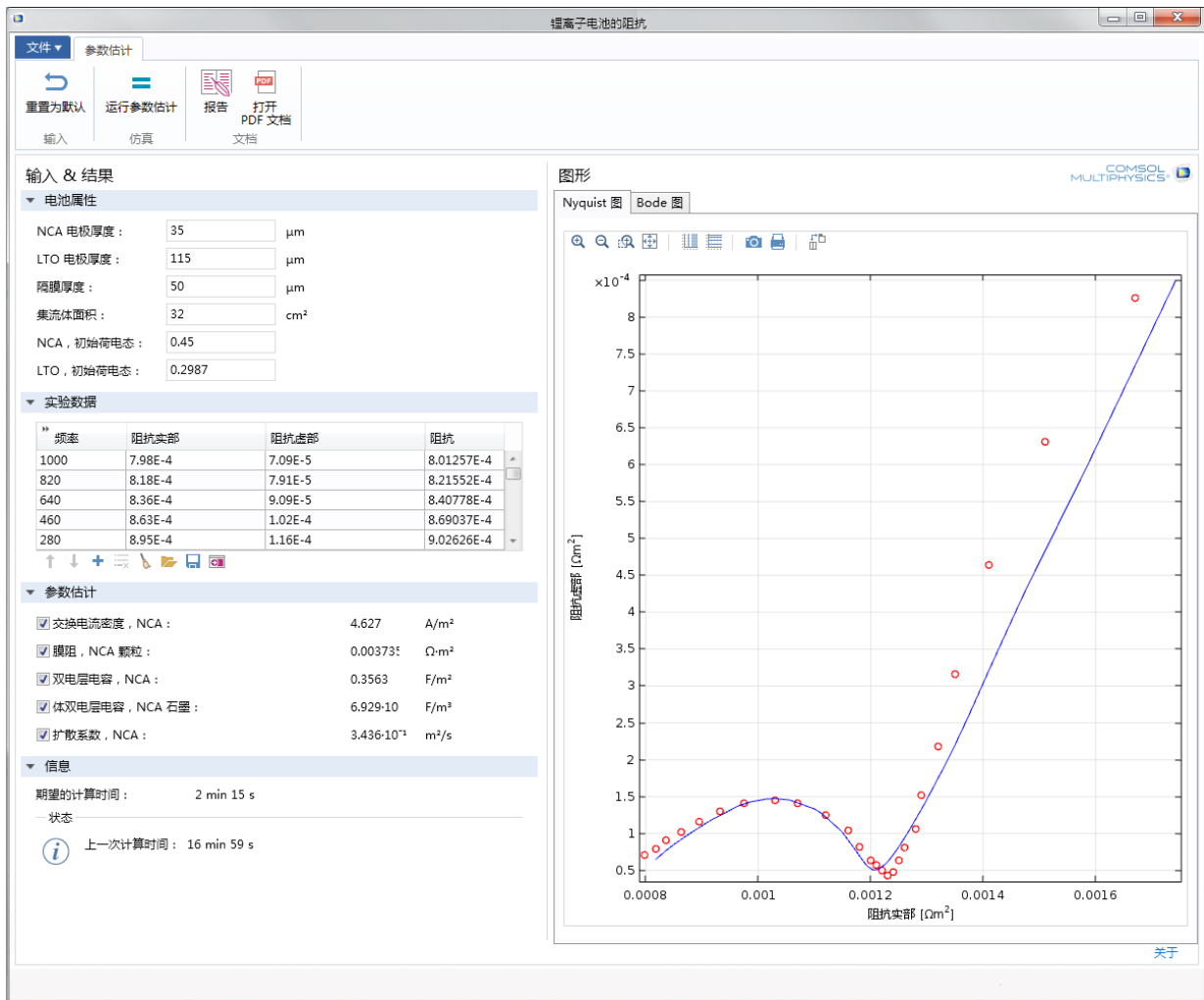


图 11 基于物理场的 EIS 仿真的模拟结果与实验测量结果的比较 (奈奎斯特图)。由于模型中不包含实验中存在的第二种材料, 因此图中模拟值与实测值没有完美匹配。

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, 这种结构通常基于显微照片创建。

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, 最终导致电池的性能下降。

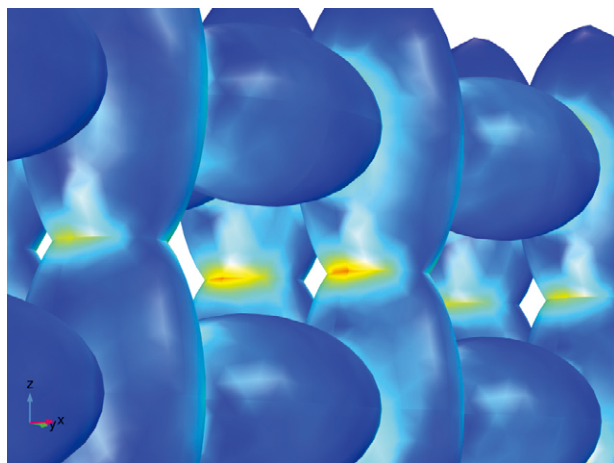


图 12 锂离子电池模型中由椭圆状颗粒组成的假想结构, 应力集中在负电极颗粒之间的颈部。

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究需要新的

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, 以便更深入的开发电池新材料和新设计。建模和仿真为开发新型锂离子电池提供了一条捷径。

www.comsol.com

