

# 高精度锂离子电池仿真

由于涉及到许多物理场，以及对温度的高度依赖性，电池仿真在本质上是非线性的。COMSOL Multiphysics 仿真可以更改方程、简化电池建模，让人们了解电池仿真的非线性。

作者：MIKAEL CUGNET ( 法国原子与替代能源委员会, CEA )

无论是在手机、混合动力/电动汽车还是飞机中，电池已成为现代生活几乎不可缺少的物品。用传统方法分析具有复杂化学反应过程的电池性能(例如锂离子电池)并不能提供足够的信息，使研究者并不能更好地优化它们。因而他们转而使用仿真软件，更深入地了解电池内发生的情况，可以使用这些信息来设计更可靠、更安全的电池。

## 直到现在 EIS 和 ECM 还是主要方法

在车辆中，电池管理系统(BMS)旨在保护电池、预测车程，并根据行驶条件更新车程预测。这些 BMS 通常使用基于电化学阻抗谱 (EIS) 的电路模型，这是一种广泛用于描述电池的技术。使用来自EIS系统的读数，可以构造由串并联电阻器和电容器构成的电子元件模型 (ECM, 见图 1 右侧)。使用 ECM 求解的结果 (见图 1 左侧)，举例来说，可以确定电池的内阻，从而指示它可以供应多少电能——是否足以驱动车辆、是否足以点亮紧急出口标志，或者是否足以手机供电？一些人试图从废旧电池中获取更多的信息，但可以想见的是，在烧坏的电池上很难进行精确的研究。

通过 ECM，可以获得混合了电池中各种现象的元件值。但是，在等效电路模型中的电气元件的含义和表征电池性质的物理方程之间，存在一定的差距。对于我们而言，ECM无法提供任何关于重要电池属性 ( 电极活性材料

电阻、反应速率、特定电容和扩散系数等) 的信息。我们可以从多物理场模型中获取这些信息。

## 现实的多物理场仿真

在 INES，我们决定创建一个基于物理场的 LiFePO<sub>4</sub>/Li 半电池模型，而不是使用等效电路模型。它的输出类似于阻抗-频率曲线图，所以我们可以将其结果与EIS测量结果进行比较，从而进行验证。该模型为我们提供了更多的信息，我们可以使用这些信息设计更加安全可靠的电池。

由于我非常熟悉控制电池行为的方程，我在 COMSOL Multiphysics 中从零开始构造了自己的模型，这使我可以完全控制所有参数，并从仿真中获得了更深刻的体会。

物理电池模型是一个纽扣电池形状的半电

池 ( 见图 2 )。我需要研究半电池而不是常规电池，以便分离电极并更精确地评估它们的物理属性；如果使用完整电池，得到的将是各个电极中发生的所有现象的混合结果，而不知道所产生的参数值归属于哪个电极。

相应的仿实际上包含两个耦合的一维模型 ( 见图 3 )。第一个模型代表宏观层面。工作电极，再加上磷酸铁电极和锂箔之间的隔离体，锂箔还充当反电极 ( 见左图 3 )。第二个模型代表微观层面，它只有一个域，其对磷酸铁的球形粒子建模，这是工作电极活性物质的主要成分 ( 见右图 3 )。

## 使用通过 GUI 输入的 PDE 完成所有计算

这两个模型都是完全使用偏微分方程 (PDE) 创建的。宏观模型使用适用于固相电子导电的

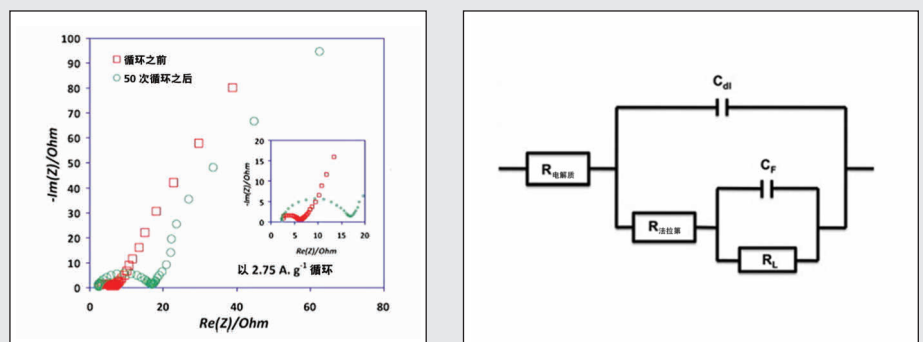


图 1: 使用电化学阻抗谱 (EIS)，在 mHz 到 kHz 频率范围内测量电池阻抗。根据该阻抗图 (左)，可以构造等效的电路模型 (右)。

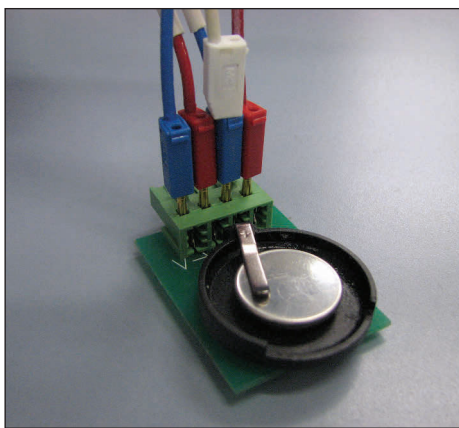


图 2: 建模和验证所基于的半电池。

电流守恒方程、液相离子导电的电流守恒方程，以及液相中溶解的  $\text{LiPF}_6$  盐的物质平衡方程。然后，将这三个方程耦合到微观模型方程中，微观模型方程是用于描述颗粒中被还原锂离子固相扩散的 Fick 定律。

所有模型方程都是瞬态的，所以无法直接从方程中获得阻抗图。如果要那么做，需要假定模型方程都是线性的，但是因为实际上它们是非线性，非稳态的，所以我不想做这样的假设。接下来，我希望模拟在不同频率的正弦波激励系统时，系统的物理行为方式。因此，需要在每个正弦激励频率下运行模型并读取结果。对于从 10 mHz 到 200 kHz 的每个十倍频，我测量了 6 个点，仿真所需的总运行时间为 15 分钟。为了计算每个频率下的结果，我们将该模型保存为 MATLAB® 可读的 M 文件。然后，我们运行 LiveLink™ for MATLAB® 来处理结果，获取半电池的完整阻抗谱。

输入到模型中的是电池的充电状态，设置为 100%；正弦激励电压的大小（以电池平衡电 3.490V 为中心，左右 7.1 mV）；以及激励频率（从 10 mHz 到 200 kHz）。模型输出为响应激励电压的电池电流、电子导电固相和离子导电液相中的电势，以及固相（对于微观

模型）和液相（对于宏观模型）中的锂离子浓度。

### 双电层的重要性

COMSOL Multiphysics 中一个被证明非常重要的特征是双电层 (EDL)。在文献中的所有锂离子电池模型中用于描述颗粒表面与液体之间界面上局部电流密度的电极动力学，只有 Butler-Volmer 方程。但是尽管使用了这个方程，图 4 左侧中表征电荷传递的半圆也不会出现，因为这些模型无法预测它。发生这种情况是因为，在高于 10 Hz 的频率下，模型中所有 PDE 描述的行为都类似于纯电阻。但是在添加 EDL 时，情况会发生改变，因为除了反应速率方程之外，还相当于添加了一个电容元件。它在某种程度上对应于一个与电阻并联的电容。由于我希望精确地模拟半电池中发生的情况，因此我在 PDE 中添加了该影响因素，从而将 EDL 考虑在内。

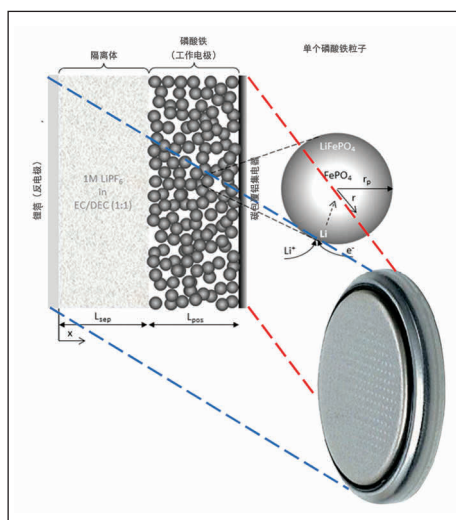


图 3: 在宏观 (左) 和微观 (右) 层面对半电池建模。

图 4 显示了一些我能够在特定频率下确定的关键参数的优化值。首先，我针对这些特定频率对我的模型进行了敏感度分析，这意味着我研究了模型参数值的变化对抗阻的影响。然后我发现，对于每个频率，为了与我的实验数

据良好地匹配，我必须调整某个特定参数。最后，为了获得这些优化值，我编写了一个基于优化工具箱优化功能的 MATLAB® 程序，与我的 COMSOL Multiphysics 仿真相配合。获取这些优化值非常重要，因为它们可以提供电池属性值的关键信息，例如活性物质电阻、反应速率、EDL 电容和离子扩散系数。

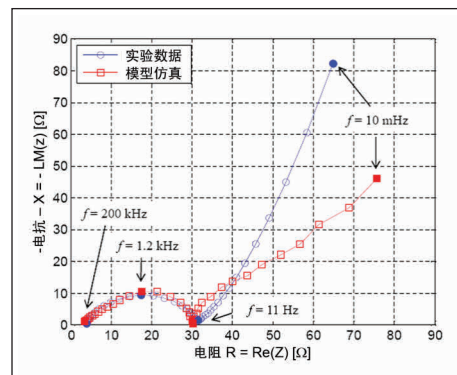


图 4: EDL 使高频下的仿真结果之间完美吻合。

### 执行下一步来更好地了解电池

我们的仿真结果对于获取一些关键物理参数非常有用。具体来说，在这个阶段，可以清楚地认识到，在我的电极中使用的活性物质确实只有很可怜的电子电导率。此外还可以发现，在高于 10 Hz 的频率下，电池的电容远不是可以忽略不计的。这意味着，如果要对脉冲操作或某些特定使用规则下的电池行为建模，则必须考虑 EDL。从电阻角度来说，可以确定由于反应速率引起的电荷传递电阻是最弱的一项。

在阻抗谱中，您可能会注意到低频处的曲线存在一定的偏离（右侧）。这是因为在我们的方法中并没有很好的描述活性物质粒子尺度。我们还不知道产生这种影响的原因——也许是忽略了模型中的某种现象，或者是必须调整某些参数值。这是我们当前工作的重心。