

## 锂离子电池 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /石墨电极放电过程中 扩散极化的仿真

张 凯<sup>1</sup>, 汤依伟<sup>1</sup>, 邹 忠<sup>1</sup>, 程 昀<sup>1</sup>, 宋文锋<sup>1,2</sup>, 贾 明<sup>1,2</sup>, 卢 海<sup>1,2</sup>, 张治安<sup>1,2</sup>

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 深圳研究院 深圳高性能电池材料与器件工程研究中心, 深圳 518057)

**摘 要:** 针对扩散极化及其影响因素, 以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /石墨锂离子电池为研究对象, 基于一维电化学模型开展了其放电过程中扩散极化的数值仿真研究。结果表明: 在放电过程中, 正负电极均存在固、液相扩散极化, 且随着放电过程的深入, 固、液相扩散极化均在增大。电极活性物质颗粒粒径对固相扩散过程影响显著, 减小活性物质颗粒粒径能有效地降低固相扩散极化。当正、负极活性物质颗粒粒径分别由 10 和 12  $\mu\text{m}$  减小到 5 和 6  $\mu\text{m}$ , 在 1C 放电 1 800 s 时, 颗粒表面和中心的锂离子浓度差分别降低至原来的 25.35%和 25.07%; 当正、负极活性物质颗粒分别由 10 和 12  $\mu\text{m}$  增加至 20 和 24  $\mu\text{m}$  时, 颗粒表面和中心的锂离子浓度差分别增加至原来的 391.66%和 266.96%。电极厚度是影响液相扩散极化的一个主要因素, 厚度的减小能够缩短液相扩散的路径, 从而减小电极的液相扩散极化。当正、负极电极厚度分别由 90 和 60  $\mu\text{m}$  增加至 112.5 和 75  $\mu\text{m}$ , 在 1C 放电 1 800 s 时, 厚度方向的最大锂离子浓度差与平均浓度的比值相应地由 14.05%和 1.71%增加至 19.54%和 2.61%; 当正、负极厚度分别由 90 和 60  $\mu\text{m}$  减小至 67.5 和 45  $\mu\text{m}$  时, 厚度方向的最大锂离子浓度差与平均浓度的比值分别由 14.05%和 1.71%减小至 8.72%和 0.98%。

**关键词:** 数值仿真; 电化学模型; 固相扩散; 液相扩散; 锂离子电池

**中图分类号:** O646

**文献标志码:** A

## Simulation of diffusion polarization in $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite Li-ion battery during discharge process

ZHANG Kai<sup>1</sup>, TANG Yi-Wei<sup>1</sup>, ZOU Zhong<sup>1</sup>, CHENG Yun<sup>1</sup>, SONG Wen-Feng<sup>1,2</sup>, JIA Ming<sup>1,2</sup>,  
LU Hai<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhi-an<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Engineering Research Center of High Performance Battery Materials and Devices in Shenzhen,  
Research Institute in Shenzhen, Central South University, Shenzhen 518057, China)

**Abstract:** Taking a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite battery as the research object, the diffusion polarization and its influencing factors of the battery were studied by numerical simulation method based on the one-dimensional electrochemical model. The results show that both liquid phase and solid phase diffusion polarizations exist in the positive and negative electrodes, and diffusion polarization increase with the conducting of the discharge process. The particle size of active materials has a distinct impact on the solid phase diffusion polarization, reducing the active material particle sizes can reduce the solid phase diffusion polarization effectively. As the particle radius of active materials in positive and negative electrodes decrease from 10 and 12  $\mu\text{m}$  to 5 and 6  $\mu\text{m}$ , respectively, the lithium ion concentration differences at surface and center will drop by 25.35% and 25.07%, respectively, when it discharges at 1C for 1 800 s. When the particle radius of active materials in positive and negative electrodes increase from 10 and 12  $\mu\text{m}$  to 20 and 24  $\mu\text{m}$ , respectively, the lithium ion concentration differences at surface and center in positive and negative electrode rise by 391.66% and 266.96%,

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目( 51204211); 中国博士后科学基金资助项目( 2012M521543); 高等学校博士学科点专项科研基金资助( 20120162120089)

**收稿日期:** 2012-10-30; **修订日期:** 2013-04-08

**通信作者:** 贾 明, 讲师, 博士; 电话: 0731-88876454, 0755-26551807; E-mail: jiamingsunmoon@aliyun.com

respectively. The electrode thickness is a major influence factor of the liquid phase diffusion polarization, decreasing it can decrease the liquid diffusion path and the liquid phase diffusion polarization. As the thicknesses of positive and negative electrode increase from 90 and 60  $\mu\text{m}$  to 112.5 and 75  $\mu\text{m}$ , respectively, the ratios of the largest lithium ion concentration difference and the average lithium ion concentration along the positive and negative thickness direction increase from 14.05% and 1.71% to 19.54% and 2.61%, respectively. And when the thicknesses of positive and negative electrode decrease from 90 and 60  $\mu\text{m}$  to 67.5 and 45  $\mu\text{m}$ , respectively, the ratios between the largest lithium ion concentration difference and the average lithium ion concentration along the positive and negative thickness direction decrease from 14.05% and 1.71% to 8.72% and 0.98%, respectively.

**Key words:** numerical simulation method; electrochemical model; solid phase diffusion; liquid phase diffusion; Li-ion battery

锂离子电池由于具有工作电压高、能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优点<sup>[1]</sup>, 在便携式电子产品中获得了广泛的应用, 而且有望应用于电动汽车和储能等领域<sup>[2]</sup>。在锂离子电池的使用过程中, 极化的产生会导致电池充放电容量的降低和循环寿命的衰减。因此, 如何准确地对电池的各种极化进行定量分析和减小电池的极化以改善电池的性能, 是当前研究的热点问题。建立在严格电极动力学理论框架和大量电池数据积累基础上的数学模型, 可以评价其电化学性能, 是分析电池极化的有效手段<sup>[3-4]</sup>。

NEWMAN 等<sup>[5-9]</sup>建立了数学模型研究锂离子电池的性能, 此模型基于多孔电极理论, 采用 Butler-Volmer 方程来描述电极与电解液界面间的电化学反应过程, 使用 Fick 定律描述锂离子在活性物质颗粒内部的嵌入与脱出, 根据浓溶液理论描述电解液中的锂离子传质过程。通过计算得到了电池各个位置的锂离子浓度分布、电化学电位以及交换电流密度等随充放电时间的变化规律, 这在传统的实验测试中很难获得。与 NEWMAN 等<sup>[5-9]</sup>使用 Fick 定律不同, WHITE 等<sup>[10-16]</sup>通过抛物线近似法从宏观上描述了固相中锂的平衡与扩散。DARLING 等<sup>[17]</sup>和 NOGARAJAN 等<sup>[18]</sup>研究了不同活性物质粒径及粒度分布、电极厚度、活性物质体积分数等对电池容量的影响。结果表明, 通过调整颗粒大小、不同粒径颗粒的体积分数以及电极厚度等, 可以改善电池的放电性能。这些研究对锂离子电池内部的极化和动力学过程进行了深刻的阐述, 但是没有对电池内部的极化进行分类以及定量分析。

NYMAN 等<sup>[4]</sup>在 Newman 模型的基础上, 研究锂离子电池在间歇脉冲放电下的极化情况, 分析了不同荷电状态下欧姆极化、扩散极化以及电化学极化所占的比例。结果表明: 电池以 10C 放电, 荷电状态(State of charge, 简称 SOC)为 40% 的状态下, 极化主要是由液相扩散造成的, 其所占的比例为 43%, 且随着放电电流的增大以及放电过程的继续进行, 扩散极化所占的比例还会继续增大。该研究对于指导电池的设计和

优化电池性能具有很大的指导意义, 但是没有对扩散极化及其影响因素进行较深入的研究。

本文作者基于 NEWMAN 等<sup>[5-9]</sup>提出的电化学模型, 运用计算与材料学科交叉的手段, 使用 COMSOL 软件, 模拟了常温条件下  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /石墨锂离子电池的放电过程, 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电池的扩散极化, 并对固相扩散极化和电极的液相扩散极化的影响因素进行了深入分析, 提出了减小电池扩散极化的措施。

## 1 模型描述

在本研究中, 使用的电化学模型基于以下假设<sup>[19]</sup>:

- 1) 忽略电池放电过程产生的气体;
- 2) 不考虑放电过程电池发生的副反应;
- 3) 活性物质是理想的球体, 并且均匀分布在电极上;

图 1 所示为锂离子电池的电化学模型示意图。图

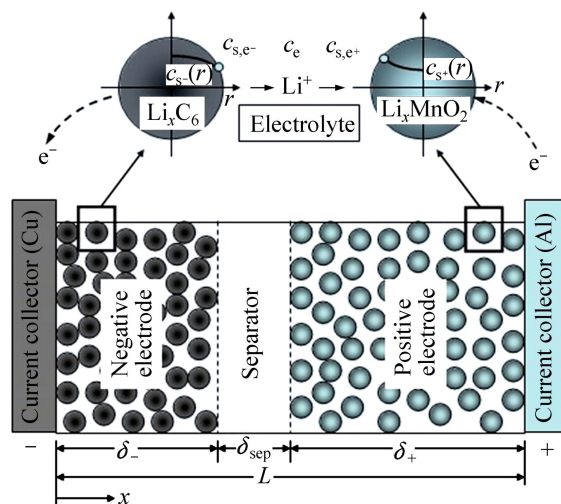


图 1 锂离子电池的电化学模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical model of Li-ion battery

中  $c_{s-}(\mathbf{r})$  和  $c_{s+}(\mathbf{r})$  为负极和正极内部锂离子浓度;  $c_{s,e-}$ 、 $c_e$  和  $c_{s,e+}$  分别为负极表面、电解液以及正极表面的锂离子浓度;  $\delta_-$ 、 $\delta_{\text{sep}}$ 、 $\delta_+$  以及  $L$  分别为负极极片、隔膜、正极极片以及电池总厚度;  $x$  表示沿负极至正极方向。如图 1 所示, 一维锂离子电池模型由 3 个部分组成: 负极( $\text{Li}_x\text{C}_6$ )、隔膜、正极( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )。放电时, 固相

$\text{Li}_x\text{C}_6$  内部的锂离子扩散至表面并在电极/电解液两相界面发生电化学反应, 进入到电解液中, 通过扩散和电迁移传递到正极颗粒表面, 在两相界面发生电化学反应嵌入到正极颗粒中, 电子通过外电路进行反向的迁移。本研究使用的模型参数如表 1 所列, 控制方程及边界条件如表 2 所列。表 2 中  $j^{\text{Li}}$  为锂离子通量;

表 1 电化学模型参数

Table 1 Electrochemical model parameters

| Property                                                | Parameter                                                                                      | Negative electrode                  | Separator                           | Positive electrode                  |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Design specification (geometry and volume fraction)     | Thickness, $\delta/\mu\text{m}$                                                                | 60                                  | 25                                  | 90                                  |
|                                                         | Particle radius, $R_s/\mu\text{m}$                                                             | 12                                  |                                     | 10                                  |
|                                                         | Active material volume fraction, $\varepsilon_s$                                               | 0.56                                |                                     | 0.5                                 |
|                                                         | Polymer phase volume fraction, $\varepsilon_p$                                                 | 0.058                               |                                     | 0.12                                |
|                                                         | Conductive filler volume fraction, $\varepsilon_f$                                             | 0.05                                |                                     | 0.05                                |
|                                                         | Porosity(electrolyte phase volume fraction), $\varepsilon_e$                                   | 0.332                               | 0.5                                 | 0.330                               |
| Solid and electrolyte phase $\text{Li}^+$ concentration | Average electrolyte concentration, $c_e/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$                        | 1 200                               | 1 200                               | 1 200                               |
|                                                         | Maximum solid phase concentration, $c_s/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$                        | 26 390 <sup>a)</sup>                |                                     | 22 860 <sup>a)</sup>                |
| Kinetic and transport property                          | Charge-transfer coefficients, $\alpha_a, \alpha_c$                                             | 0.5, 0.5                            |                                     | 0.5, 0.5                            |
|                                                         | $\text{Li}^+$ diffusion coefficient of solid phase, $D_s/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$       | $3.9 \times 10^{-14}$ <sup>a)</sup> |                                     | $1.0 \times 10^{-13}$ <sup>a)</sup> |
|                                                         | Solid phase conductivity, $\sigma/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$                                | 100 <sup>b)</sup>                   |                                     | 3.8 <sup>a)</sup>                   |
|                                                         | $\text{Li}^+$ diffusion coefficient of electrolyte phase, $D_e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$ | $2.6 \times 10^{-10}$ <sup>b)</sup> | $2.6 \times 10^{-10}$ <sup>b)</sup> | $2.6 \times 10^{-10}$ <sup>b)</sup> |
|                                                         | Electrolyte phase ionic conductivity, $\kappa/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$                    | 1.896 <sup>c)</sup>                 | 1.896 <sup>c)</sup>                 | 1.896 <sup>c)</sup>                 |
|                                                         | $\text{Li}^+$ transference number, $t_+^0$                                                     | 0.363                               | 0.363                               | 0.363                               |

a) Ref[6]; b) Ref[20]; c) Estimated.

表 2 一维电化学方程

Table 2 1D electrochemical model equations

| Characteristic part                    | Conservation equation                                                                                                                                                                                                  | Boundary condition                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Species, electrolyte phase             | $\frac{\partial(\varepsilon_e c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1-t_+^0}{F} j^{\text{Li}}$                                       | $\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big _{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big _{x=L} = 0$                                                                                                                                                                                      |
| Species, solid phase                   | $\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$                                                                                     | $\frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=0} = 0, -D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=R_s} = \frac{j^{\text{Li}}}{a_s F}$                                                                                                                                                  |
| Charge, electrolyte phase              | $\frac{\partial}{\partial x} \left( k^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( k_D^{\text{eff}} \frac{\partial (\ln c_e)}{\partial x} \right) + j^{\text{Li}} = 0$ | $\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big _{x=0} = \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big _{x=L} = 0$                                                                                                                                                                                |
| Charge, solid phase                    | $\frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) = j^{\text{Li}}$                                                                                                    | $-\sigma_-^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big _{x=0} = \sigma_+^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big _{x=L} = \frac{I}{A},$<br>$\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big _{x=\delta_-} = \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big _{x=\delta_+} = 0$ |
| Electrochemical kinetics reaction rate | $j^{\text{Li}} = a_s i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right] \right\}, \quad \eta = \phi_s - \phi_e - U$                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

$D_e^{\text{eff}}$  为锂离子在电解质中的有效扩散系数;  $t$  为时间;  
 $k^{\text{eff}}$  为电解质有效电导率;  $k_D^{\text{eff}}$  为有效扩散电导率;  $\sigma_+^{\text{eff}}$   
 和  $\sigma_-^{\text{eff}}$  分别为正、负极固相电导率;  $U$  为开路电压;  
 $a_s$  为比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模型有效性

在本研究中, 使用不同位置处锂离子的浓度来表征扩散极化, 然而, 锂离子电池是一个封闭体系, 固相和液相内部的锂离子浓度难以通过实验测量得到, 因此, 通过锂离子浓度的对比来验证模型的准确性非常困难。采用放电曲线进行对比, 从侧面验证模型的可靠性。图 2 所示为在 1C 条件下模拟得到的电池放电曲线与实验结果的对比图。由图 2 可以看出, 两者具有较高的一致性, 表明模型具有较好的准确性。

### 2.2 初始模型的扩散极化分析

图 3 所示为电池以 1C 放电 10、900、1 790 s 时正负电极各个位置处的活性物质颗粒中心和表面锂离子浓度的分布。由图 3 可以看出, 随着放电过程的进行, 负极活性物质颗粒表面和中心的锂离子浓度逐渐减小, 相应地, 正极锂离子浓度逐渐升高, 印证了放电过程中, 锂离子从负极往正极迁移。活性物质颗粒中心和表面的锂离子浓度差随着放电的深入而增大, 说明固相扩散极化增加。图 3 中的 3 个放电时刻, 负极活性物质颗粒中心和表面的锂离子浓度差均大于正

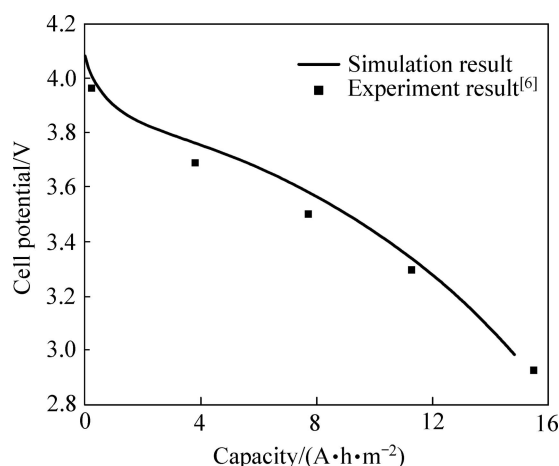


图 2 1C 条件下模拟得到的锂离子电池放电曲线与实验结果的对比

Fig. 2 Comparison of simulated results with experimental data of Li-ion battery discharged at 1C

极的, 由表 2 可知, 本研究中负极的活性物质颗粒粒径大于正极, 并且负极的固相扩散系数小于正极的扩散系数, 因此, 锂离子从负极表面扩散至中心所需要的时间<sup>[6]</sup> ( $R_s^2/D_s$ ) 远大于正极的, 所以负极扩散的极化较正极严重。

从图 3 还可以看出, 正负电极厚度方向活性物质中的锂含量存在浓度差, 这是由于电极是多孔结构, 电解液填充在孔隙中, 锂离子需要通过电解液输运到活性物质颗粒表面。电极本身存在一定厚度, 电解液渗入电极内部靠近集流体附近的孔结构中有一定距离, 因此, 电极表面(靠近隔膜)的活性物质比内部(靠

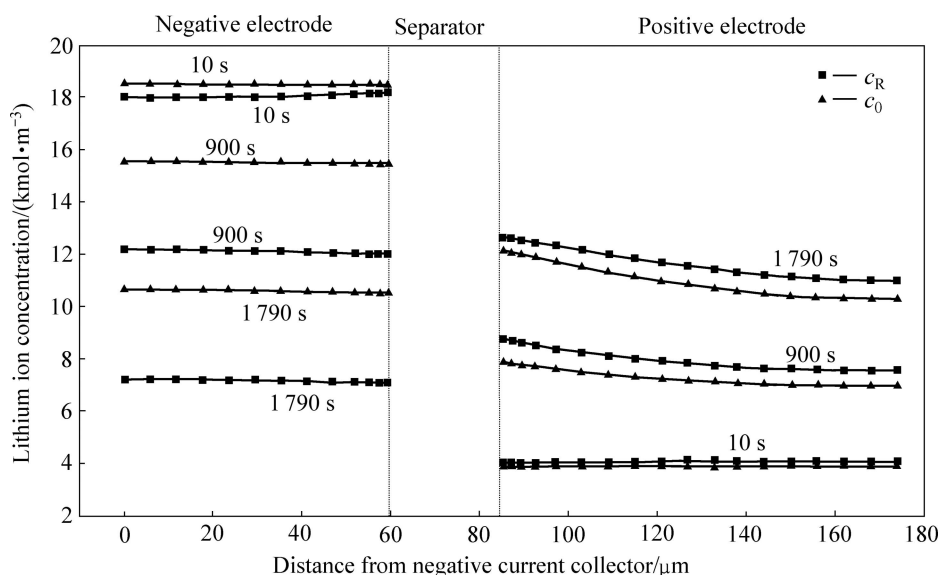


图 3 1C 放电 10、900 和 1 790 s 时正负电极各位置处的活性物质颗粒中心锂离子浓度和表面锂离子浓度的分布

Fig. 3 Lithium ion concentration at center ( $c_0$ ) and surface ( $c_R$ ) of positive and negative active materials particles across electrode after discharged at 1C for 10, 900, 1 790 s

近集流体)的先参与反应,使电极厚度方向产生了锂离子浓度差,形成液相扩散极化。另外,负极厚度方向活性物质中的锂离子浓度差小于正极的,说明这部分负极极化小于正极大化。为了更清晰地描述锂离子通过电解液在正负电极中的扩散情况,模拟电池在 1C 放电 1 800 s 后,电池搁置 0、100、200 s 时正负电极各位置处的活性物质颗粒表面的锂离子浓度分布。表 3 所列为电池搁置 0、100、200 s 时正负极厚度方向的锂离子浓度的最大值、最小值及平均值。由表 3 可以看出,随着搁置时间的增加,正负电极厚度方向的锂离子浓度差在均在减小,并且负极浓度差远小于正极。

另外,负极的浓度差随时间减小的速度大于正极,如搁置时间 200 s 时,负极的最大浓度差为刚开始搁置时的 32.68%,是浓度平均值的 0.48%;而正极相应的值分别为 79.83%和 11.49%,这说明负极的液相扩散极化小于正极的。从表 2 可得,正负电极电解液体积分数  $\varepsilon_e$  相差很小,电解液相的锂离子扩散系数  $D_e$  取值相等,因此,正负电极厚度不同是引起液相扩散极化差异较大的一个主要因素。

综上所述,锂离子电池内部的扩散极化可以分为固相扩散和液相扩散极化。对于固相扩散过程,可以使用活性物质颗粒表面与中心的锂离子浓度差来表征极化的大小,而对于锂离子在电极电解液中的扩散过程,使用搁置阶段电极不同位置处活性物质表面的锂离子浓度差表征。由于本研究使用的固相和液相扩散系数均为常数,因此,固相和液相扩散路径的长短,即颗粒粒径和电极厚度的大小,对电池的扩散极化会产生很重要的影响。为了减小电池的极化,改善充放电性能,有必要研究粒径和电极厚度对固相和液相扩散的影响规律,以期为电池的材料和工艺设计提供指导。

2.3 活性材料的粒径对极化的影响

图 4 所示为模拟得到的活性物质粒径不同的电池

表 3 电池搁置不同时间时正、负极厚度方向的锂离子浓度的最大值、最小值、平均值及浓度差

Table 3 Maximum, minimum and average lithium ion concentrations and concentration difference along thickness direction of positive and negative electrode relaxed for different times after discharged at 1C for 1 800 s

| Relaxation time/s | Negative electrode                              |                                                 |                                                 |                                                        | Positive electrode                              |                                                 |                                                 |                                                        |
|-------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                   | $c_{\text{avg}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | $c_{\text{max}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | $c_{\text{min}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | $\Delta c_{\text{max}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | $c_{\text{avg}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | $c_{\text{max}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | $c_{\text{min}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | $\Delta c_{\text{max}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ |
| 0                 | 7 172.8                                         | 7 226.5                                         | 7 103.5                                         | 123.0                                                  | 11 723.8                                        | 12 652.0                                        | 11 004.3                                        | 1 647.7                                                |
| 100               | 8 027.5                                         | 8 056.1                                         | 7 992.1                                         | 64.0                                                   | 11 481.5                                        | 12 296.6                                        | 10 823.6                                        | 1 473.0                                                |
| 200               | 8 236.1                                         | 8 254.1                                         | 8 213.9                                         | 40.2                                                   | 11 452.5                                        | 12 170.3                                        | 10 854.9                                        | 1 315.4                                                |

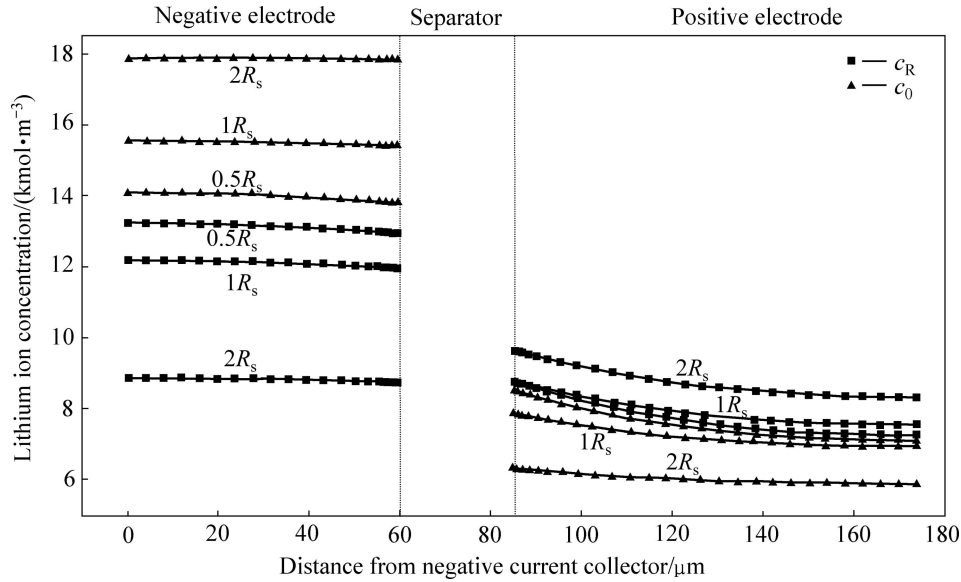


图 4 不同活性物质粒径的电池在 1C 放电 1 800 s 时正负电极各位置处的活性物质颗粒中心浓度和表面锂离子浓度的分布

Fig. 4 Lithium ion concentration at center ( $c_0$ ) and surface ( $c_R$ ) of active material particles across electrode with different active material particle sizes discharged at 1C for 1 800 s

1C 放电 1 800 s 时正负电极各位置处的活性物质颗粒中心和表面锂离子浓度的分布。

由图 4 可以看出, 当正负极活性物质粒径均减小为初始模型的 1/2 时, 颗粒表面与中心的锂离子浓度差明显减小; 而当粒径增加为初始模型的 2 倍时, 颗粒表面与中心的锂离子浓度差增大。计算数据表明, 当正负极活性物质颗粒粒径均减小一半时, 负极颗粒表面和中心的平均浓度差减小为原来的 25.07%, 正极颗粒表面和中心的平均浓度差减小为原来的 25.35%; 当粒径增加一倍时, 负极颗粒表面和中心的平均浓度差增加至原来的 266.96%, 正极颗粒表面和中心的平均浓度差增加至原来的 391.66%, 说明减小活性物质颗粒粒径能有效的降低固相扩散极化。这是因为粒径越小, 锂离子嵌入和脱出的路程越短, 在固相扩散系数不变的情况下, 颗粒表面和中心的锂离子浓度达到平衡所需要的时间更短。另外, 由比表面积计算公式 (1) 可知:

$$a_s = \frac{3\varepsilon_s}{R_s} = \frac{3(1 - \varepsilon_e - \varepsilon_p - \varepsilon_f)}{R_s} \quad (1)$$

式中:  $a_s$  为比表面积;  $\varepsilon_s$  为活性物质体积分数;  $\varepsilon_e$ 、 $\varepsilon_p$  和  $\varepsilon_f$  分别为空隙、黏结剂以及导电剂体积分数。

粒径减小能增大活性物质的比表面积, 当电极的放电电流密度一定时, 比表面积越大, 电极的表面电流密度就会随之减小<sup>[21]</sup>, 从而使固相扩散的极化也越小。

## 2.4 电极厚度对极化的影响

图 5 所示为不同电极厚度的电池经 1C 放电 1 800 s 后搁置 0、100、200 s 时正负电极各个位置处的活性物质颗粒表面的锂离子浓度分布。0.75L、1L、1.25L 分别表示电极厚度为表 2 中数据的 0.75 倍、1 倍和 1.25 倍。当电极中活性物质比例一定时, 电极厚度的变化会导致活性物质含量的变化, 为了保证各个不同厚度的电极以相同的倍率放电, 模拟实验中的放电电流也随着厚度变化做了相应调整。

从图 5 可以看出, 相同倍率放电的情况下, 电极厚度越小, 厚度方向活性物质颗粒表面的锂离子浓度差越小。表 4 所列不同电极厚度的电池放电后搁置 0、100、200 s 时厚度方向的最大锂离子浓度差与平均浓度的比值, 根据图 5 的曲线可知, 锂离子浓度分布是渐变式的, 没有突变点, 所以锂离子浓度差与平均浓度的比值越小, 可认为整体分布越均匀。

由表 4 可得, 电极厚度方向的锂离子浓度分布均匀性与电极厚度密切相关。随着电极厚度的增加, 锂离子浓度差随之增大, 反之, 则减小, 并且正极的锂离子浓度差大于负极的。结合 2.2 中的分析可知, 厚度的变化使液相扩散的路程发生了变化, 在扩散系数不变的情况下, 锂离子通过电解液运输到电极内部所需的时间也会相应的改变。因此, 为减小液相扩散极化, 可以适当减小电极厚度。

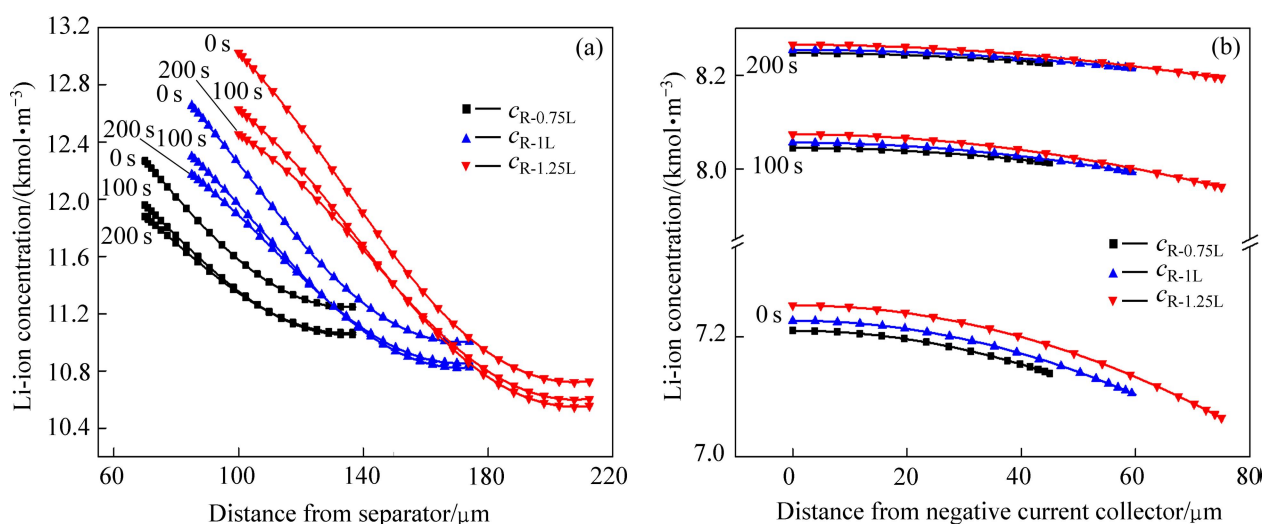


图 5 不同电极厚度的电池在 1C 放电 1 800 s 后搁置 0、100、200 s 时正极、负极各位置处的活性物质颗粒表面的锂离子浓度分布

Fig. 5 Lithium ion concentration at surface ( $c_R$ ) of positive (a) and negative (b) active material particles across electrode of batteries with different electrode thickness relaxed 0, 100, 200 s after discharging at 1C for 1 800 s

表 4 不同电极厚度的电池 1C 放电 1 800 s 后搁置 0、100、200 s 后正、负极厚度方向的最大锂离子浓度差与平均浓度的比值

Table 4 Ratio of maximum lithium ion concentration difference and average lithium ion concentration along thickness direction of positive and negative of batteries with different electrode thickness relaxed 0, 100, 200 s after discharging at 1C for 1 800 s

| Relaxation time/s | Negative electrode               |       |       | Positive electrode               |        |        |
|-------------------|----------------------------------|-------|-------|----------------------------------|--------|--------|
|                   | $\Delta c_{\max}/c_{\text{avg}}$ |       |       | $\Delta c_{\max}/c_{\text{avg}}$ |        |        |
|                   | 0.75L                            | L     | 1.25L | 0.75L                            | L      | 1.25L  |
| 0                 | 0.98%                            | 1.71% | 2.61% | 8.72%                            | 14.05% | 19.54% |
| 100               | 0.40%                            | 0.80% | 1.40% | 7.88%                            | 12.83% | 18.01% |
| 200               | 0.25%                            | 0.48% | 0.86% | 7.10%                            | 11.49% | 16.19% |

3 结论

1) 在放电过程中,正、负电极均存在固相扩散极化和液相扩散极化,并且随着放电过程的深入,固、液相扩散极化均在增大。

2) 电极活性物质颗粒粒径对固相扩散有很大影响,正、负极活性物质颗粒粒径分别由 10 和 12  $\mu\text{m}$  减小到 5 和 6  $\mu\text{m}$ ,在 1C 放电 1 800 s 时,颗粒表面和中心的锂离子浓度差分别降低至原来的 25.35%和 25.07%。当正、负极活性物质颗粒粒径分别由 10 和 12  $\mu\text{m}$  增加至 20 和 24  $\mu\text{m}$  时,颗粒表面和中心的锂离子浓度差分别增加至原来的 391.66% 和 266.96%。

3) 电极厚度是影响液相扩散极化的一个主要因素,正、负极电极厚度分别由 90 和 60  $\mu\text{m}$  增加至 112.5 和 75  $\mu\text{m}$ ,在 1C 放电 1 800 s 时,厚度方向的最大锂离子浓度差与平均浓度的比值相应的由 14.05%和 1.71% 增加至 19.54%和 2.61%;当正、负极电极厚度分别由 90 和 60  $\mu\text{m}$  减小至 67.5 和 45  $\mu\text{m}$  时,厚度方向的最大锂离子浓度差与平均浓度的比值由 14.05%和 1.71%减小至 8.72%和 0.98%。

REFERENCES

[1] 汤小辉, 李国希, 高桂红, 胡金丰, 梁国标. 锂离子电池正极材料  $\text{LiCoO}_2\text{-LiFePO}_4$  的性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 139-144.

TANG Xiao-hui, LI Guo-xi, GAO Gui-hong, HU Jin-feng, LIANG Guo-biao. Performance of  $\text{LiCoO}_2\text{-LiFePO}_4$  cathode materials for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 139-144.

[2] SCOSATI B, GARCHE J. Lithium batteries: Status, prospects

and future[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 2419-2430.

[3] 王大为, 李东江, 李 军, 杨 勇. 锂离子电池电化学反应模型研究进展浅析[J]. 电化学, 2011, 17(4): 355-362.

WANG Da-wei, LI Dong-jiang, LI Jun, YANG Yong. A brief review of research progress in the development of engineering models for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry, 2011, 17(4): 355-362.

[4] NYMAN A, ZAVALIS T G, ELGER R, BEHM M, LINDBERGH G. Analysis of the polarization in a Li-ion battery cell by numerical simulations[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(11): 1236-1246.

[5] DOYLE M, FULLER T F, NEWMAN J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(6): 1526-1533.

[6] DOYLE M, NEWMAN J,GOZDZ A S, SCHMUTZ C N, TARASCON J M. Comparison of modeling predictions with experimental from plastic lithium ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(6): 1890-1903.

[7] DOYLE M, NEWMAN J. The use of mathematical modeling in the design of lithium/polymer battery systems[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(13): 2191-2196.

[8] ALBERTUS P,CHRISTENSEN J,NEWMAN J. Experiments on and modeling of positive electrodes with multiple active materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(7): A606-A608.

[9] STEWART S, ALBERTUS P, SRINIVASAN V, PLITZ I, PEREIRA N, AMATUCCI G, NEWMAN J. Optimizing the performance of lithium titanate spinel paired with activated carbon or iron phosphate[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(3): 253-261.

[10] KUMARESAN K, SIKHA G, WHITE R E. Thermal model for a li-ion cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(2): 164-171.

[11] STAMPS A, HOLLAND E, WHITE R E, GATZKE E P. Analysis of capacity fade in a lithium ion batter[J]. Journal of

- Power Sources, 2005, 150(4): 229–239.
- [12] BOTTE G, WHITE R E. Modeling lithium intercalation in a porous carbon electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(1): 54–66.
- [13] YUE T, WHITE R E. Mathematical model of a lithium/polypyrrole cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(5): 1327–1336.
- [14] GUO Meng, SIKHA G, WHITE R E. Sing-particle model for a lithium-ion cell: Thermal behavior[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(5): 122–132.
- [15] GUO Meng, WHITE R E. Thermal model for lithium ion battery pack with mixed parallel and series configuration[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(10): 1166–1176.
- [16] YU Ping, POPOV B N, RITTER J A, WHITE R E. [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(1): 8–14.
- [17] DARLING R, NEWMAN J. Modeling a porous intercalation electrode with two characteristic particle sizes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(2): 4201–4208.
- [18] NAGARAJAN G S, VAN ZEE J W, SPOTNITZ R M. A mathematical model for intercalation electrode behavior[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(3): 771–779.
- [19] YE Yong-huang, SHI Yi-xiang, CAI Ning-sheng, LEE Jian-jun, HE Xiang-ming. Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 199(10): 227–238.
- [20] SMITH K, WANG C Y. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 662–673.
- [21] 卢立丽, 王松蕊, 刘兴江. 锂离子电池电化学模拟模型的比较[J]. 电源技术, 2011, 35(7): 765–883.
- LU Li-li, WANG Song-rui, LIU Xing-jiang. Contrast between lithium-ion cells models[J]. Chinese Journal of Power Source, 2011, 35(7): 765–883.

(编辑 李艳红)