



基于渐变孔隙正极和叉指型流道主动式 锂空气液流电池电化学反应性能理论研究

树 青, 陈 威, 康嘉伦

(上海海事大学 商船学院, 上海 201306)

摘 要: 提出了具有渐变孔隙正极结构的主动式锂空气液流电池, 利用溶液泵驱动电解液循环, 结合渐变孔隙正极结构, 强化电极内部 Li^+ 和 O_2 扩散和结合能力, 减弱电极钝化。基于 COMSOL Multiphysics 5.3, 建立二维电化模型, 用 Darcy 定律、Butler-Volmer 方程和组分输运公式描述在渐变孔隙正极结构($\varepsilon=0.55+\alpha X$ 等)下电极内部电解液流动、正负极电化学反应及电解液中 Li^+ 和 O_2 浓度场分布。由于 Li_2O_2 积聚在正极孔隙内, 电极比表面积下降, 采用 Carman-Kozeny 方程修正渗透率 K 。研究渐变孔隙率、压强差、氧气参数、正极厚度及动力学速率系数对该电池放电性能影响。结果表明: 在放电电流密度 0.1 mA/cm^2 , 电池比电容量是被动式结构的 2.5 倍; 与 $\varepsilon=0.85-0.1X$ 相比, 采用 $\varepsilon=0.55+\alpha X$ 结构的电化性能更佳; 在放电电流密度 0.1 mA/cm^2 下, 正极厚度为 $500\sim 750 \mu\text{m}$, 电池放电性能较好。

关键词: 锂空气液流电池; 主动式结构; 渐变孔隙率; 数值仿真

文章编号: 1004-0609(2020)-03-0629-11

中图分类号: TM911

文献标志码: A

1996 年 ABRAHAM 等^[1]提出了第一个带有非水电解质的锂空气电池系统, 至此学术界掀起了对锂空气电池研究热潮^[2]。锂空气电池放电比容量与碳材料参数(即孔容、孔径及比表面积)有关^[3]。ZHOU 等^[4]制备了以石墨烯凝胶^[5]为载体的空气阴极, 其独特的三维自支撑结构实现了 $10000 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的放电比电容量。WANG 等^[6]制备了三维多孔结构表面搭载 Ru 纳米颗粒的石墨烯基碳材料, 该电池系统放电比容量高达 $17710 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。DAI 等^[7]制备了具有珊瑚状结构的 N 掺杂碳纤维, 在限容 $1000 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 下, 电池首圈循环能量效率高达 90%。增大正极厚度会使电池比电容量增加, 但其循环使用寿命^[8]以及氧气扩散速率会大大下降^[9]。研究表明多孔电极内部存在明显的氧气浓度梯度^[10], 氧气浓度高 Li_2O_2 含量高, 电极钝化严重^[11]。XIA 等^[12]研究了部分润湿的分层多孔阴极结构, 在放电电流密度为 0.1 mA/cm^2 时, 该电极相比于纯浸润状态电极比电容量提高了 60%。HU 等^[13]研究了一种 3.4 mm 厚的分层多孔木材衍生阴极, 在放电电流密度为 0.1 mA/cm^2 , 电池面积放电比电容量高达 $56 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 。

目前不少国内外学者对新型液流电池展开了模拟研究^[14-16]。SHAH 等^[17]建立了全钒液流电池的瞬态模

型, 研究了流速, 钒离子浓度及电极孔隙率对电池性能的影响。ZHENG 等^[18]提出了锂空气液流电池概念, 模拟在不同电解质溶液^[19]下, 电池理论能量密度能从 $140 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 到 $1100 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。CHEN 等^[20]通过实验证明了锂空气液流电池可以保持高功率输出, 在放电电流密度为 4 mA/cm^2 时, 电池的能量密度可达 7.64 mW/cm^2 。

本文设计了一种基于渐变孔隙正极结构的锂空气液流电池系统, 模拟研究了渐变孔隙率, 压强差, 正极厚度, 动力学速率常数, 氧气浓度及扩散系数对该电池系统放电性能影响。

1 系统描述和物理模型

1.1 系统描述

该电池系统由锂金属电极、分离膜、渐变孔隙正极、溶液泵、氧气泵和储液罐组成。如图 1(a)~(b)所示, 空气中的 O_2 被氧气泵打入储液罐中, 使得储液罐中电解液溶解氧达到饱和, 然后通过溶液泵进入具有叉指型流道的渐变孔隙正极内, 在相邻流道间压力差的驱动下, 电解液渗流进入电极内部, 正极孔隙内电

解液中的 Li^+ 和 O_2 充分反应, 生成 Li_2O_2 , 完成放电化学反应。利用溶液泵驱动电解液循环, 结合渐变孔隙正极结构, 强化电极孔隙内部电解液中 Li^+ 和 O_2 扩散和结合能力, 使得电池具有更高的比电容。

1.2 物理模型

该二维物理模型图如图2所示, 从左到右分别是

锂金属电极, 分离膜, 渐变孔隙正极和叉指型流道。结合图1(b)中叉指型流道结构, 由于流动的对称性, 计算域仅覆盖入口和出口通道的一半。在计算中, 肋覆盖正极表面的 $2/5$ (40%的开口率)。

在结果与讨论中, 无量纲 χ 、自变量 X 和 x 取值范围和图2中坐标原点 0 和 0^* 的选取总结在表1, 无量纲 χ 由式(1)确定:

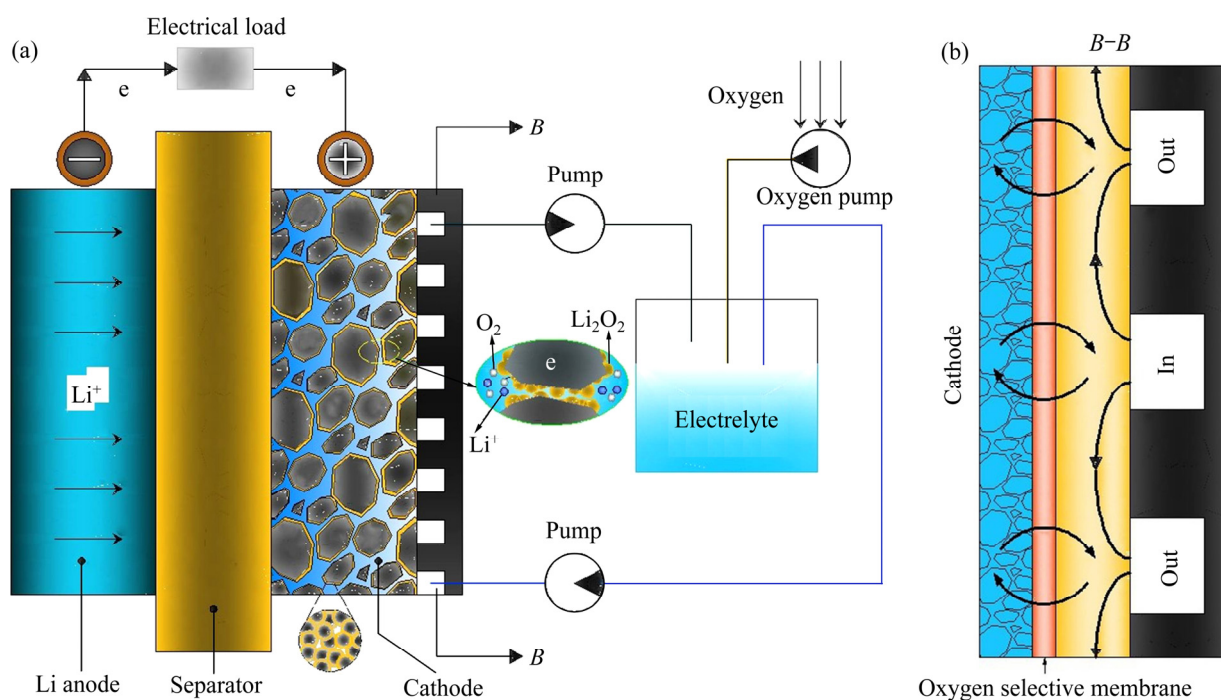


图1 主动式锂空气液流电池系统和叉指型流道横截面图

Fig. 1 Lithium-air liquid flow battery system(a) with active cathode and cross section view(b) of interdigital channel

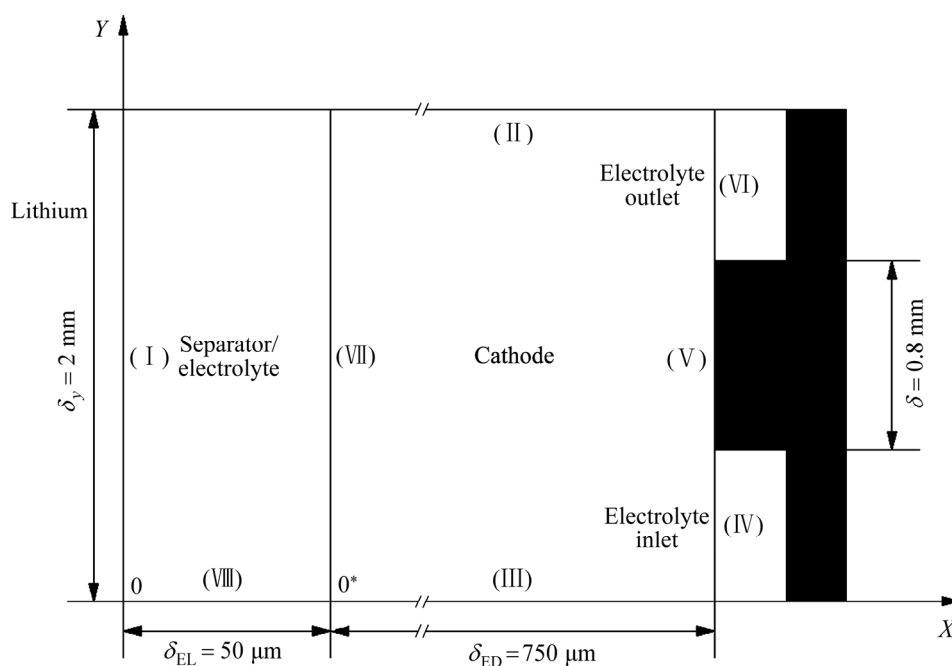


图2 模型的计算区域

Fig. 2 Computational domain of model

表1 变量描述表

Table 1 Variable description

Variable	Origin of coordinate	Range of value
Non-dimensional, χ	0	$0 < \chi < 1$ (End of cathode is set to 1)
Independent variable, x	0	$0 < x < \delta_{EL} + \delta_{ED}$
Independent variable, X	0^*	$0^* < X < 1$ (End of cathode is set to 1)

$$\chi = \frac{x}{\delta_{ED} + \delta_{EL}} \quad (1)$$

式中: δ_{ED} 为正极厚度; δ_{EL} 为分离膜的厚度。

1.3 理论建模

本文运用 Darcy 定律、Butler-Volmer 方程和组分输运公式描述在渐变孔隙正极结构($\varepsilon=0.55+\alpha X$ 等)下电极内部电解质流动、正负极电化学反应及电解液中 Li^+ 和 O_2 浓度分布。由于 Li_2O_2 沉积在正极孔隙内,导致电极比表面积下降,采用 Carman-Kozeny 方程修正渗透率 K 。

1.3.1 模型假设

为简化模型,模型建立过程中采用如下假设:电解质溶液内的氧气始终处于饱和状态; Li^+ 的扩散使用浓溶液电解质理论,多孔电极微孔中充满液相电解质;生成物 Li_2O_2 是电池放电过程中唯一产物(不考虑副反应以及 LiO_2 、 Li_2CO_3 生成)。

1.3.2 Li^+ 和 O_2 浓度描述

多孔介质中质量守恒方程及 Darcy 定律^[21]:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{M_{\text{Li}} r_{\text{Li}} + M_{\text{O}_2} r_{\text{O}_2}}{\rho_{\text{Li}}} \quad (2)$$

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mu_{\text{EL}}} \nabla p \quad (3)$$

式中: ε 为正极孔隙率; t 为时间; M_i 为物质 i 的相对分子质量; r_i 表示物质 i 的生成率; ρ_{Li} 为 Li^+ 的密度; μ_{EL} 为电解质溶液动力黏度; K 为渗透系数; $\mathbf{u}$ 为达西速度, p 为压强。

Li_2O_2 沉积在正极孔隙内部,渗透系数 K 随之改变,表达式遵从 Carman-Kozeny 方程^[21]:

$$K = \frac{d_p^2 (\varepsilon^0 - \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2})^3}{180 (1 - \varepsilon^0 + \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2})^2} \quad (4)$$

$$d_{\text{avg}} = d_{\text{avg}}^0 - 2\delta_{\text{Li}_2\text{O}_2} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\varepsilon^0}\right)^{1/3} d_{\text{avg}}^0 \quad (5)$$

式中: ε^0 为正极初始孔隙率; d_p 为粒径; d_{avg}^0 为孔径。假定 $d_p = d_{\text{avg}}$, 渗透率 K 由式(6)确定:

$$\frac{K}{K^0} = \left(\frac{\varepsilon^0 - \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\varepsilon^0}\right)^2 \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon^0}{1 - \varepsilon^0 + \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}\right)^2 \quad (6)$$

正极物质 i 的浓度控制方程可写为:

$$\frac{\partial(\varepsilon c_i)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + r_i \quad (7)$$

式中: c_i 表示溶液相中物质 i 的浓度; $\mathbf{N}_i$ 为物质 i 的摩尔通量,由下式确定:

$$\mathbf{N}_{\text{Li}^+} = -D_{\text{Li}^+, \text{eff}} \nabla c_{\text{Li}^+} + \frac{\mathbf{J}_2 t_+}{F} + \mathbf{u} c_{\text{Li}^+} \quad (8)$$

$$\mathbf{N}_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2, \text{eff}} \nabla c_{\text{O}_2} + \mathbf{u} c_{\text{O}_2} \quad (9)$$

式中: t_+ 为 Li^+ 的迁移数; $D_{i, \text{eff}}$ 为物质 i 的有效扩散系数; $\mathbf{J}_2$ 是溶液相中电流密度由式(10)确定:

$$\mathbf{J}_2 = -k_{\text{eff}} \nabla \phi_2 - \frac{2RTk_{\text{eff}}}{F} (t_+ - 1) \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}\right) \nabla \ln c_{\text{Li}^+} \quad (10)$$

式中: k_{eff} 是电解质的有效电导率; ϕ_2 为电解质电位; F 为法拉第常数。

联立式(2)、(7)、(8)、(10),联立式(2)、(7)、(9),可分别得到 Li^+ 和 O_2 控制方程,如式(11)~(12)所示:

$$\varepsilon \frac{\partial c_{\text{Li}^+}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{\text{Li}^+, \text{eff}} \nabla c_{\text{Li}^+}) + \mathbf{u} c_{\text{Li}^+} = r_{\text{Li}^+} - \nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_2 t_+}{F} - \frac{M_{\text{Li}} r_{\text{Li}} + M_{\text{O}_2} r_{\text{O}_2}}{\rho_{\text{Li}}} c_{\text{Li}^+} \quad (11)$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_{\text{O}_2}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{\text{O}_2, \text{eff}} \nabla c_{\text{O}_2}) + \mathbf{u} c_{\text{O}_2} = r_{\text{O}_2} - \frac{M_{\text{Li}} r_{\text{Li}} + M_{\text{O}_2} r_{\text{O}_2}}{\rho_{\text{Li}}} c_{\text{O}_2} \quad (12)$$

固相电子传导电流密度 $\mathbf{J}_1$ 遵从欧姆定律^[22],在本模型中固液两相电荷守恒,由式(14)表示:

$$\mathbf{J}_1 = -\sigma_{\text{eff}} \nabla \phi_1 \quad (13)$$

式中: σ_{eff} 为多孔电极有效电导率; ϕ_1 为固相电位。

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_1 + \nabla \cdot \mathbf{J}_2 = 0 \quad (14)$$

由法拉第定律可得物质生成速率 r_i 的表达式:

$$r_i = -\frac{aS_i}{nF} J_c \quad (15)$$

式中: S_i 为物质 i 的浓度源项

1.3.3 正负极动力学表达式

对于正极电化学反应,应用 Butler-Volmer 方程^[23]:

$$\frac{J_c}{nF} = k_a(c_{\text{Li}_2\text{O}_{2,s}}) \exp\left[\frac{(1-\beta_1)nF}{RT}\eta_c\right] - k_c(c_{\text{Li}^+,s})(c_{\text{O}_{2,s}}) \exp\left[\frac{(-\beta_1)nF}{RT}\eta_c\right] \quad (16)$$

$$\eta_c = \phi_1 - \phi_2 - J_c R_{\text{film}} \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2} - E_0 \quad (17)$$

式中： J_c 为局部转移电流密度； $c_{i,s}$ 电极表面物质*i*的摩尔浓度； k_a 、 k_c 为阳极和阴极速率常数； β_1 是对称因子取0.5； n 是电化学反应过程中转移的电子数； η_c 为过电位； R_{film} 为欧姆极化所产生的电阻； E_0 为理论开路电压。

对于锂金属负极的电化学反应，应用 Butler-Volmer 方程：

$$J_a = J_0 \exp\left[\frac{(1-\beta_1)nF}{RT}\eta_a\right] - \exp\left[\frac{(-\beta_1)nF}{RT}\eta_a\right] \quad (18)$$

式中： J_a 是阳极交流电流密度； J_0 为交流电流密度； η_a 为阳极活化过电位。

电池放电时， Li_2O_2 在正极孔隙内的积聚，电极比表面积减少，有效比表面积式(19)所示^[24]：

$$a = a_0 \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\varepsilon^0} \right)^Z \right] \quad (19)$$

式中： a 是正极比表面积； a_0 为初始多孔电极表面积； Z 为几何因子，在本模型中取0.4^[24]。

1.3.4 正极 Li_2O_2 溶解过程孔隙变化描述

当 $c_{\text{Li}_2\text{O}_{2,s}} \leq c_{\text{max,Li}_2\text{O}_2}$ ，电解液中 Li_2O_2 浓度变化如式(20)所示；当 $c_{\text{Li}_2\text{O}_{2,s}} > c_{\text{max,Li}_2\text{O}_2}$ ， Li_2O_2 积聚在正极孔隙内壁面上，并呈现出薄膜状，如式(21)所示：

$$\frac{\partial(c_{\text{Li}_2\text{O}_{2,s}})}{\partial t} = -\frac{1}{2F} a J_c \quad (20)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{2F} a J_c \left(\frac{M_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}} \right) \quad (21)$$

式中： $c_{\text{Li}_2\text{O}_{2,s}}$ 为 Li_2O_2 在电解液中的摩尔浓度； $c_{\text{max,Li}_2\text{O}_2}$ 为 Li_2O_2 在电解液中的最大溶解度。

1.4 边界条件

边界条件如表2所示。图2物理模型中(I、II、III、IV、V、VI)与边界一一对应。在结果和讨论中，如果没有另外说明，流道通道处压力差为 $0.4p_0$ ，正极厚度为 $750 \mu\text{m}$ 。

本文建立了二维瞬态非等温模型，利用 COMSOL Multiphysics 5.3 对锂空气电池放电比电容、正极 Li_2O_2 体积分数、 O_2 和 Li^+ 浓度场分布进行有限元分析，求解器迭代方法是广义最小残差法(GMRES)^[30]，相对容差设置为 1×10^{-4} 。求解在上述控制方程(2)~(21)及边界条件下正极渐变孔隙率、正极厚度、动力学速率系数、压强差、 O_2 浓度和扩散系数对该电池系统放电性能和传质过程的影响(注：结果与讨论中 J 表示放电电流密度)。

1.5 模型验证

将 $J=0.2 \text{ mA/cm}^2$ 和 $J=0.5 \text{ mA/cm}^2$ 时实验得到的被动式锂空气电池放电曲线与模拟具有被动式正极结构电池放电曲线进行对比，以验证模拟数据的可靠性，实验数据来自文献[31]。从图3可以看出，模拟曲线与实验曲线吻合度较高，由于模型建立过程中存在诸多假设，以及部分物性参数的选取存在误差，因此在一定程度上会导致模拟结果与试验结果有所偏离。

1.6 网格独立性验证

网格质量对于数值计算准确性十分重要。为获得更加精确的计算结果需对网格进行细化。本模拟使用由三角形元素组成的非结构化网格。为了测试网格质量的影响，在 $J=1.5 \text{ mA/cm}^2$ 、 $\varepsilon=0.75$ 情况下，对比了四种不同网格数：较粗化(437个域单元)，粗化(529个域单元)，常规(770个域单元)，较细化(2545个域单元)。

表2 边界条件汇总表

Table 2 Summary of boundary conditions

Boundaries					
I	II	III	IV	V	VI
$\frac{\partial c_{\text{O}_2}}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial c_{\text{O}_2}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial c_{\text{O}_2}}{\partial y} = 0$	$c_{\text{O}_2}^{\text{ref}} = 3.784 \text{ mol/m}^3$	$\frac{\partial c_{\text{O}_2}}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial c_{\text{O}_2}}{\partial x} = 0$
	$\frac{\partial c_{\text{Li}^+}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial c_{\text{Li}^+}}{\partial y} = 0$	$c_{\text{Li}^+}^{\text{ref}} = 1000 \text{ mol/m}^3$	$\frac{\partial c_{\text{Li}^+}}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial c_{\text{Li}^+}}{\partial x} = 0$
	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$p_{\text{IV}} = 1.2 p_0$		$p_{\text{VI}} = 0.8 p_0$

表 3 模型参数表

Table 3 Parameters used in model

Parameter	Meaning	Value
$d_{\text{inf}} d_{\text{inc}}$	Activity dependence	$-1.03^{[25]}$
D_{O_2}	Diffusivity of oxygen in electrolyte	$7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}^{[26]}$
D_{Li^+}	Diffusivity of Li^+ in electrolyte	$2.11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{[27]}$
E_0	Thermodynamic equilibrium voltage	2.96 V [Assumed]
J_0	Exchange current density for anode	$1 \text{ A}/\text{m}^2$ [Assumed]
p_0	Standard atmospheric pressure	101325 Pa
R_{film}	Electrical resistivity across Li_2O_2 film formation	$50 \text{ }\Omega \cdot \text{m}^2$ [28]
t_+	Transference number of Li^+ in electrolyte	0.43
$c_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$	Reference concentration of O_2	$3.784 \text{ mol}/\text{m}^3$ [Assumed]
$c_{\text{Li}^+}^{\text{ref}}$	Reference concentration of lithium ion	$1000 \text{ mol}/\text{m}^3$ [Assumed]
ε_{ED}	Porosity of electrode	$0.75^{[29]}$
ε_{EL}	Porosity of separator	0.87
Gradual rate α	Linear ratio along cathode thickness	$0.1, 0.2, 0.3, 0.4$

元), 如表 4 所示。结果表明, 网格质量几乎不会对模拟结果产生影响, 为节省计算时间, 本模型采用较细化网格。

2 结果与讨论

2.1 被动式与主动式正极结构比较

在放电截止电压都为 2.5 V 情况下, 由于主动式锂空气液流电池采用叉指型流道设计, 利用相邻流道之间的压力差强化电极内部电解液的传质过程, 改善电极内部 Li^+ 和 O_2 浓度分布, 使得电极孔隙内电解液中 Li^+ 得到充分利用, 提高了电极利用率。从图 4 可以看出, 主动式正极结构的电池放电比电容量为 2045.6 mA·h/g, 而被动式结构则为 835.5 mA·h/g, 提

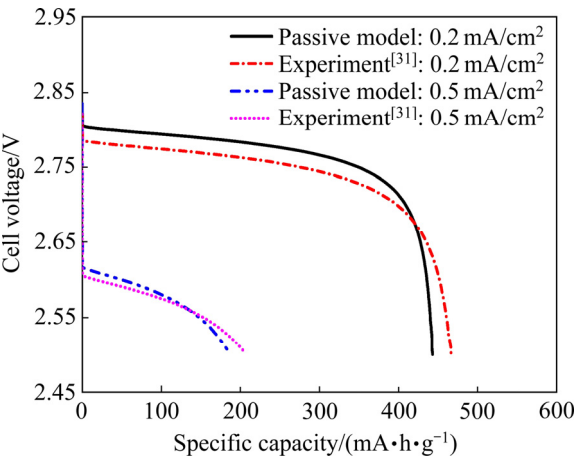


图 3 锂空气电池的试验放电曲线^[31]与模拟结果对比
Fig. 3 Comparisons between experimental discharge curves^[31] and passive model simulation curves of lithium-air batteries at $J=0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $J=0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and $\delta_{\text{ED}}=800 \text{ }\mu\text{m}$

表 4 比电容量随网格数量变化表

Table 4 Variations of specific capacity with grid number

Sequence number, n	Number of grid	Specific capacity/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Change rate of specific capacity/%
1	437	488.7	—
2	529	481.3	1.51
3	770	474.9	1.33
4	2545	470.3	0.98

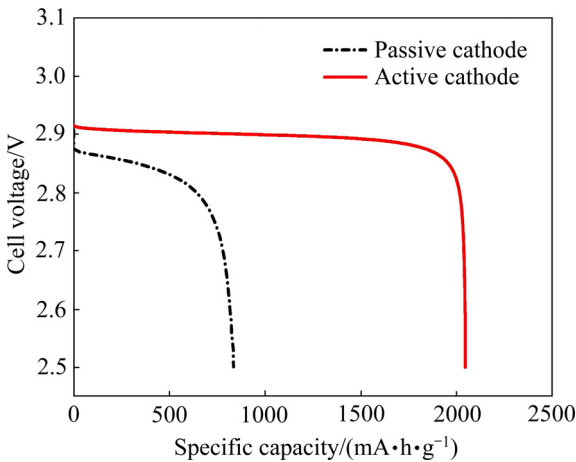


图 4 被动式与主动式电极结构放电对比图
Fig. 4 Comparison of cell voltage and specific capacity curves between lithium-air batteries with active and passive cathodes at $J=0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and $\varepsilon=0.75$

高了 2.5 倍, 因此主动式锂空气液流电池能较大程度上强化电池整体电容量发挥, 提高电池性能。

2.2 恒定孔隙率与渐变孔隙率比较

孔隙率是影响电池容量的重要参数。从图 5(a)可以看出, $\varepsilon=0.75+0.1X$ 与 $\varepsilon=0.85-0.1X$ 相比, 其放电比电容量从 446.4 mA·h/g 增加到 698.2 mA·h/g, 提高了 56.4%, 且 $\varepsilon=0.75+0.1X$ 与 $\varepsilon=0.85$ 和 $\varepsilon=0.75$ 相比, 其放电比电容量分别提高了 9%和 47.9%, 表明正极采用 $\varepsilon=0.75+0.1X$ 结构可以提高 O_2 、 Li^+ 、电极三相反应界面面积, 使得电解液中的 Li^+ 得到充分利用, 改善电池性能。由于多孔结构也为 Li_2O_2 的积聚提供了场所, 从图 5(b)可以看出, $\varepsilon=0.75+0.1X$ 时, Li_2O_2 生成量较大, 且分布呈梯度变化, 电极利用率较高。而 $\varepsilon=0.85-0.1X$ 时, 由于靠近流道侧孔隙率较小, 随着电化学反应继续, Li_2O_2 堵塞电极流道进口段活性位点, 阻塞 O_2 进

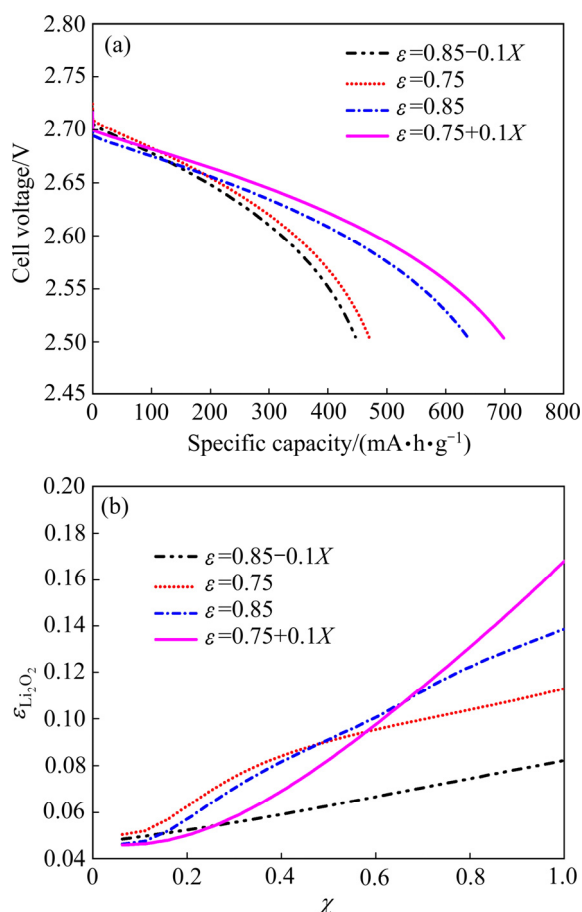


图 5 在 $J=1.5 \text{ mA/cm}^2$ 时恒定孔隙率与渐变孔隙率结构电池放电容量曲线图以及正极 Li_2O_2 分布图

Fig. 5 Cell voltage vs specific capacity curves(a) and distribution of Li_2O_2 volume fractions(b) of active lithium-air batteries with gradual-change porosity and single porosity at $J=1.5 \text{ mA/cm}^2$

一步扩散到电极内部, 导致 O_2 和 Li^+ 在电极内传输发生变化, 动力学降低, 浓度极化增大。因此, $\varepsilon=0.85-0.1X$ 相较于 $\varepsilon=0.75+0.1X$, 其 Li_2O_2 分布较为均匀, 电极利用率较低。

2.3 渐变孔隙率结构对电池性能影响

从图 6(a)和(c)可以看出, 当 $\varepsilon_{flow}=0.85$ 、 $\varepsilon=(0.75, 0.65, 0.55)+\alpha X$, 渐变率 α 从 0.1 增大到 0.3 时, 电容量从 702.4 mA·h/g 增大到 765.1 mA·h/g, 提高了 8.9%; 当 $\varepsilon_{flow}=0.95$ 、 $\varepsilon=(0.75, 0.65, 0.55)+\alpha X$, 渐变率 α 从 0.2 增大到 0.4 时, 电容量从 1558.1 mA·h/g 增大到 1928.7 mA·h/g, 提高了 23.8%, 并且比电容量的增加率是 $\varepsilon_{flow}=0.85$ 情况下的 2.7 倍。这表明在靠近流道处孔隙率一致的情况下, 渐变率 α 越大时, 电池放电性能越好且靠近流道处孔隙率越大电极利用率越高。由于渐变率 α 增加, ε 线性变化趋势变大, 正极孔隙中 O_2 和 Li^+ 反应场所增大, 电解液中 Li^+ 得到充分利用, 使得本体溶液与微孔溶液中浓度极化减小, 改善了正极动力学。从图 6(b)和(d)可以看出, Li_2O_2 分布呈梯度变化, 越靠近流动通道处, Li_2O_2 积聚越多; 渐变率 α 越大, Li_2O_2 分布梯度越大; $\varepsilon_{flow}=0.95$ 时与 $\varepsilon_{flow}=0.85$ 时相比, 其 Li_2O_2 在电极孔隙内积聚越多。这表明渐变孔隙正极结构三相反应界面面积较大, 能够容纳更多的 Li_2O_2 , 电池持续放电能力及电容量较佳(注: ε_{flow} 为靠近流动通道处孔隙率)。

2.4 压强差对渐变孔隙率正极结构电池性能影响

流动通道处压强差的大小与电池放电性能有关。从图 7(a)中可以看出, 当 $\varepsilon=0.75+0.1X$, Δp_a 从 $0.3p_0$ 增加到 $0.5p_0$, 比电容量从 500.5 mA·h/g 增加到 850.9 mA·h/g, 提高了 70%。从图 7(b)可以看出, Δp_a 变大, 高压强差下 Li_2O_2 浓度明显高于低压强差下的浓度。表明提高压强差可以改善电极内电解液传质极化, 使得电极内部 Li^+ 和 O_2 流场分布趋于均一化, 高效完成电池放电电化学反应, 提高电解液利用率。但本模拟流道采取叉指型流道, 高压强差会损毁流道且泵损也会有所增加。因此, 最佳压强差应该综合考虑上述因素, 从而使电池放电性能达到最佳。

2.5 氧气浓度及扩散系数对渐变孔隙率正极结构电池性能影响

氧气浓度及扩散系数与电池容量发挥密切相关。从图 8(a)可以看出, 当 O_2 浓度从 3.78 mol/m^3 增大到 15.14 mol/m^3 时, 比电容量从 697.1 mA·h/g 变化到

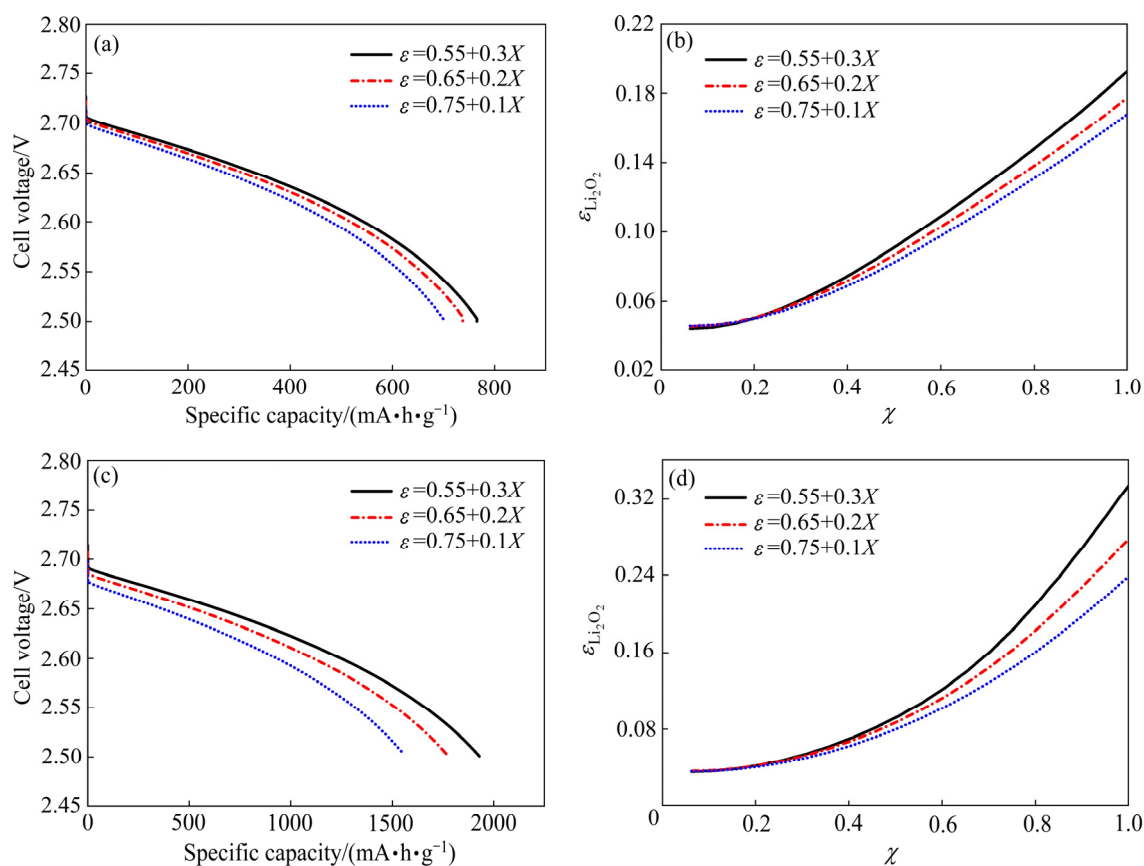


图6 在 $J=1.5 \text{ mA/cm}^2$ 时不同 α 下电池放电容量曲线图以及正极 Li_2O_2 分布图

Fig. 6 Cell voltage vs specific capacity curves((a), (c)) and distribution((b), (d)) of cathode Li_2O_2 with different α at $J=1.5 \text{ mA/cm}^2$: (a), (b) $\varepsilon_{\text{flow}}=0.85$; (c), (d) $\varepsilon_{\text{flow}}=0.95$

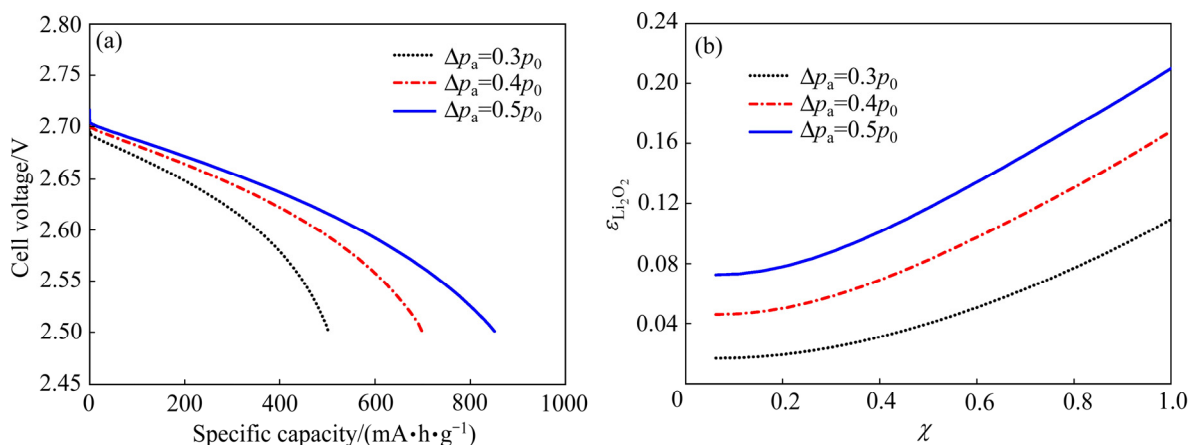


图7 不同 Δp_a 下的电池放电容量曲线图和正极 Li_2O_2 分布图

Fig. 7 Cell voltage vs specific capacity curves(a) and distribution(b) of cathode Li_2O_2 with different pressure differences at $J=1.5 \text{ mA/cm}^2$ and $\varepsilon_{\text{ED}}=0.75+0.1X$

1934.4 mA·h/g, 提高了 2.8 倍, 说明氧气浓度越高, 电池的放比电容量越大, 电池的放电电压也越高。从图 8(b)可以看出, 当 O_2 扩散系数从 $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 增大到 $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 时, 比电容量从 697.1 mA·h/g 变化到

908.8 mA·h/g, 提高了 30.4%, 说明氧气的扩散也是电池反应的控制步骤。因此, 选取高溶解度、高扩散系数的电解质溶液, 对优化锂空气放电性能具有重要意义。

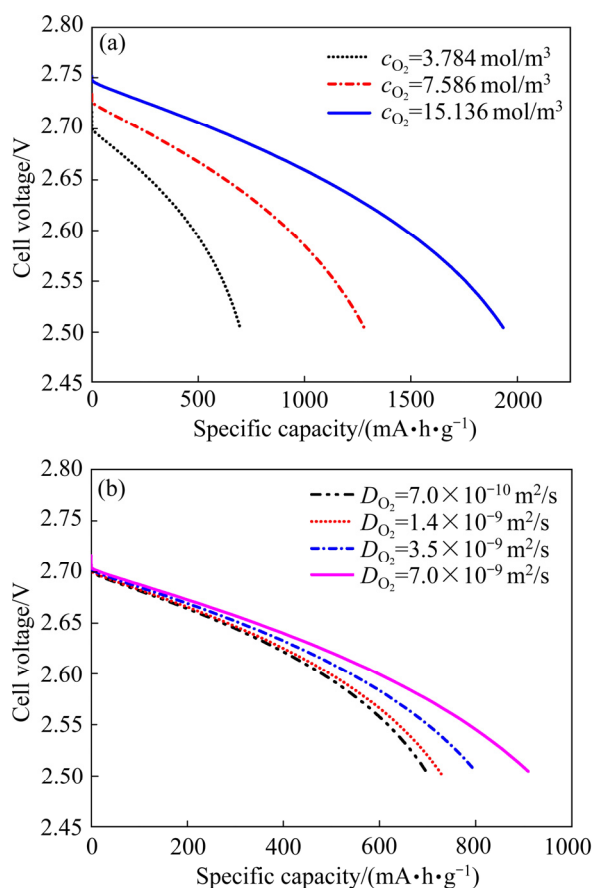


图 8 不同氧气浓度和不同氧气扩散系数下电池放电容量曲线图

Fig. 8 Battery discharge capacity curves under different oxygen concentrations(a) and different oxygen diffusion coefficients(b) ($J=1.5 \text{ mA/cm}^2$, $\varepsilon=0.75+0.1X$)

2.6 正极厚度对渐变孔隙率正极结构电池性能影响

为研究正极厚度对电池放电性能影响, 引入无量纲数 Damköhler(D_a 数), 如式(22)所示:

$$D_a = \frac{J}{nF} \cdot \frac{L}{D_{O_2, \text{eff}} \cdot c_{O_2}} \quad (22)$$

式(22)表征电化学反应速率与 O_2 扩散速率之比。

从图 9(a)可以看出, 正极厚度从 $500 \mu\text{m}$ 变化到 $1500 \mu\text{m}$, 比容量从 $309.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 增大到 $948.84 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, D_a 数从 13.90 增大到 41.70 , 比容量提高了 3.2 倍, 但 D_a 数也提高了 3 倍。正极厚度的增加使比容量有所提高, 但溶解氧的扩散速率远远小于电化学反应速率, 造成正极溶解氧分布不均匀, 降低了电解液的利用率。从图 9(b)可以看出, 正极厚度从 $500 \mu\text{m}$ 变化到 $750 \mu\text{m}$, 电池相对电容的增加量最大, 说明厚度在 $500\sim 750 \mu\text{m}$ 之间, 电池的放电性能较佳; 当 ε 从 0.65

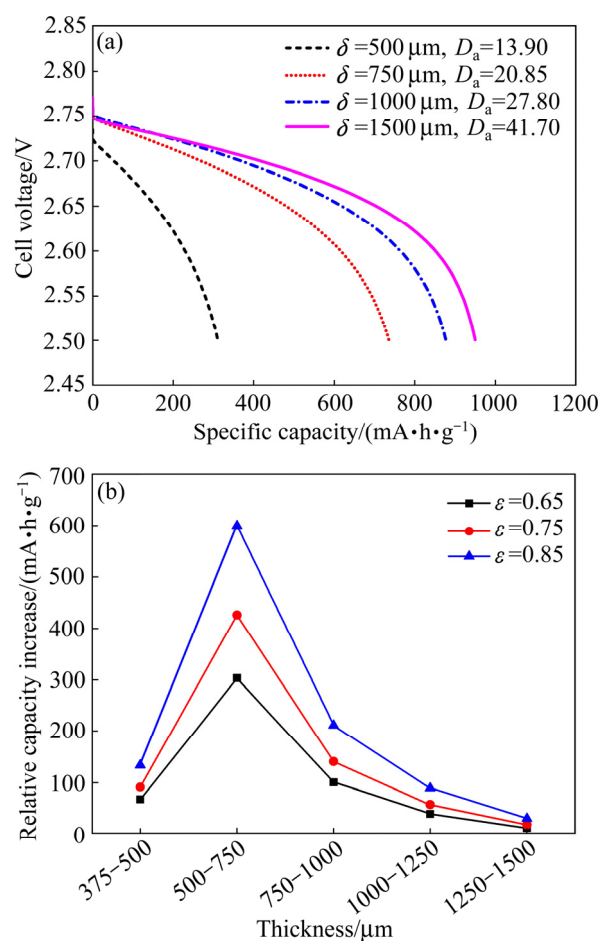


图 9 不同正极厚度下电池放电容量曲线图和不同孔隙率下电池比容量随厚度变化的相对增加量折线图

Fig. 9 Cell voltage vs specific capacity curves(a) with different cathode thickness ($J=1.0 \text{ mA/cm}^2$, $\varepsilon_{\text{ED}}=0.75$) and thickness vs relative capacity increase line chart(b) with different cathode porosity ($J=1.0 \text{ mA/cm}^2$, $\delta_{\text{ED}}=750 \mu\text{m}$)

增大到 0.85 , 比电容增加量从 $303.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 提高到 $599.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 这也与高孔隙率下电池放电性能较好的规律一致。如表 5 所示, 在高电流密度高正极厚度下, D_a 数远大于 1 , 表明放电电流密度越大, 则单位时间参加反应的活性物质越多。由于电极微孔中 O_2 和 Li^+ 消耗过快, O_2 来不及渗入到电极内部, 同时由于靠近流动通道区域 Li_2O_2 的生成阻碍了 O_2 扩散电极内部, 因此使得电极内部 Li^+ 得不到充分利用, 电解液利用率低。由图 9(b)可知, 正极厚度从 $500 \mu\text{m}$ 变化到 $750 \mu\text{m}$ 时, 比容量增加最多, 同时在 $J=0.1 \text{ mA/cm}^2$ 时, D_a 数较小, O_2 在电极内部分布较为均匀, 因此该工况电池放电性能较佳。

表5 不同放电电流密度和正极厚度下 Damköhler 数表

Table 5 Comparison of Damköhler number at different current densities and cathode thickness

Thickness/ μm	D_a				
	0.1 mA/cm^2	0.2 mA/cm^2	0.5 mA/cm^2	1.0 mA/cm^2	1.5 mA/cm^2
500	1.39	2.78	8.35	13.90	20.85
750	2.09	4.17	10.43	20.85	31.28
1000	2.78	5.56	13.90	27.80	41.70
1250	3.48	6.95	17.38	34.75	52.13
1500	4.17	8.34	20.85	41.70	62.56

2.7 动力学速率系数对渐变孔隙率正极结构电池性能影响

催化剂可以改善电池 ORR 动力学,降低过电位。假定反应速率系数在正极内部恒定且均匀,如图 10 所示,当 k_c 从 $3.49 \times 10^{-18} \text{ m}^7/(\text{s} \cdot \text{mol}^2)$ 变化到 $3.49 \times 10^{-16} \text{ m}^7/(\text{s} \cdot \text{mol}^2)$ 、起始电压从 2.7 V 提高到 2.8 V 时,比电容量从 746.9 mA·h/g 增加到 1262.8 mA·h/g,提高了 69.1%。仿真结果与文献[32]中的结论一致,说明具有更高催化活性的催化剂有利于提高锂空气电池性能。由于催化剂活性归结于官能团和正极表面缺陷度,可有效降低电池放电过程中 Li_2O_2 结合能,而在缺陷位点上 Li_2O_2 成核长大后为纳米晶粒,这些纳米晶粒不会堵塞孔道,从而改善电池性能。

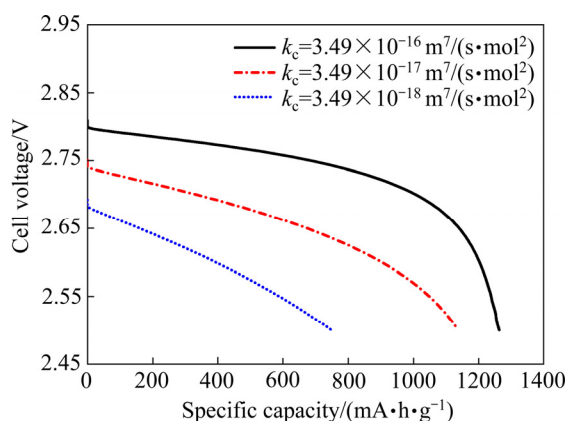


图10 不同阴极反应速率系数下电池放电曲线图

Fig. 10 Cell voltage vs specific capacity curves with different cathodic reaction rate coefficients at $J=1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and $\varepsilon=0.75+0.1X$

3 结论

1) 主动式锂空气液流电池相较于传统的锂空气

电池可以明显提高电池放电比电容量。在 $J=0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 主动式电池系统比电容量是被动式结构的 2.5 倍。

2) 提出了一种渐变孔隙率正极结构(即孔隙率沿正极厚度方向线性递增)。渐变率 α 越大,电池的放电性能越佳。在 $J=1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, $\varepsilon=0.75+0.1X$ 与 $\varepsilon=0.85-0.1X$ 相比,其电容量提高了 56.4%; $\varepsilon=0.75+0.1X$ 与 $\varepsilon=0.85$ 和 $\varepsilon=0.75$ 相比,其电容量分别提高了 9%和 47.9%。

3) 流动通道处压强差的大小影响电极内部 Li^+ 和 O_2 传质过程。在 $J=1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 当 $\varepsilon=0.75+0.1X$ 时, Δp_a 从 $0.3p_0$ 增加到 $0.5p_0$, 比电容量提高了 70%, 然而高压强差会损毁流道且泵损失也会有所增加, 因此, 应综合考虑上述因素以优化流动通道处的压力差。

4) 氧气浓度及扩散系数是影响电容量的重要因素。在 $J=1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 当 O_2 浓度从 $3.784 \text{ mol}/\text{m}^3$ 增大到 $15.136 \text{ mol}/\text{m}^3$ 时, 电容量提高了 2.8 倍; 当 O_2 扩散系数从 $7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 增大到 $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 时, 电容量提高了 30.4%。这表明具有高溶解度、高扩散系数的电解质溶液可以有效提高电解液内溶解氧的扩散能力, 从而改善正极钝化现象。正极厚度也在电化学反应中起着重要作用。在 $J=0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和正极厚度在 $500 \mu\text{m}$ 到 $750 \mu\text{m}$ 之间时, 电池放电性能较佳。

5) 合适的催化剂可以有效改善 ORR 动力学, 降低过电位。在 $J=1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $\varepsilon=0.75+0.1X$ 时, k_c 从 $3.49 \times 10^{-18} \text{ m}^7/(\text{s} \cdot \text{mol}^2)$ 变化到 $3.49 \times 10^{-16} \text{ m}^7/(\text{s} \cdot \text{mol}^2)$, 起始电压从 2.7 V 提高到 2.8 V, 电容量提高了 69.1%, 说明具有更高催化活性的催化剂有利于提高锂空气电池性能。

REFERENCES

- [1] ABRAHAM K M, JIANG Z. A Polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(1): 1-5.
- [2] WOO H, KANG J, KIM J, KIM C, NAM S, PARK B. Development of carbon-based cathodes for Li-air batteries: Present and future. Electronic Materials Letters[J]. 2016, 12(5): 551-567.
- [3] JIE X, WANG D H, XU W, WANG D Y, RALPH E W, LIU J, ZHANG J G. Optimization of air electrode for Li/air batteries[J]. Journal of the Electro-chemical Society, 2010, 157(4): 2057-2063.
- [4] JIANG J, HE P, TONG S F, ZHENG M B, LIN Z X, ZHANG X P, SHI Y, ZHOU H S. Ruthenium functionalized graphene aerogels with hierarchical and three-dimensional porosity as a free-standing cathode for rechargeable

- lithium-oxygen batteries[J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8(1): 239–239.
- [5] 曹亮, 王安安, 艾立华, 贾明, 刘业翔. 石墨烯在锂离子电池材料性能优化中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 807–820.
- CAO Liang, WANG An-an, YAI Li-hua, JIA Ming, LIU Ye-xiang. Application of graphene in performance optimization of lithium ion battery materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 807–820.
- [6] SUN B, HUANG X D, CHEN S Q, MUNROE P, WANG G X. Porous graphene nanoarchitectures: An efficient catalyst for low charge-overpotential, long life, and high capacity lithium-oxygen batteries[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3145–3152.
- [7] SHUI J L, DU F, XUE C M, LI Q, DAI L M. Vertically aligned N-doped coral-like carbon fiber arrays as efficient air electrodes for high-performance nonaqueous Li-O₂ batteries[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 3015–3022.
- [8] FREUNBERGER S A. True performance metrics in beyond-intercalation batteries[J]. *Nat Energy*, 2017, 2: 17091.
- [9] ANDREI P, ZHENG J, HENDRICKSON M, PLICHTA E J. Some possible approaches for improving the energy density of Li-air batteries[J]. *Electrochemical Society*, 2010, 157(12): 1287–1295.
- [10] JIANG J, DENG H, LI X, TONG S F, HE P, ZHOU H S. Research on effective oxygen window influencing the capacity of Li-O₂ batteries[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 16(8): 10375–10382.
- [11] SHUI J L, WANG H H, LIU D J. Degradation and revival of Li-O₂ battery cathode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34: 45–47.
- [12] XIA C, BENDER C L, BERGNER B, PEPPLER K, JANEK J. An electrolyte partially-wetted cathode improving oxygen diffusion in cathodes of non-aqueous Li-air batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 26: 93–96.
- [13] SONG Hui-yu, XU Shao-mao, LI Yi-ju, DAI Jia-qi, GONG A, ZHU Ming-wei, ZHU Chun-liang, CHEN Chao-ji, CHEN Ya-nan, YAO Yong-gang, LIU Bo-yang, SONG Jian-wei, PASTEL G, HU Liang-bing. Hierarchically porous, ultrathick, “breathable” wood-derived cathode for lithium-oxygen batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8(4): 1701203.
- [14] WEBER A Z, MENCH M M, MEYERS J P, ROSS P N, GOSTICK J T, LIU Qing-hua. Redox flow batteries: A review[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41: 1137–1164.
- [15] 杜双龙, 赖延清, 贾明, 程昀, 张红亮, 张凯, 刘业翔. 圆柱锂离子动力电池电热特性仿真[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(7): 1823–1830.
- DU Shuang-long, LAI Yan-qing, JIA Ming, CHENG Yun, ZHANG Hong-liang, ZHANG Kai, LIU Ye-xiang. Electrothermal characteristics simulation of cylindrical automotive lithium-ion battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(7): 1823–1830.
- [16] 杜双龙, 赖延清, 贾明, 程壮, 艾立华, 艾亮. 基于电化学模型的锂空气电池仿真[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(6): 1143–1150.
- DU Shuang-long, LAI Yan-qing, JIA Ming, CHENG Zhuang, AI Li-hua, AI Liang. Simulation for lithium air batteries based on electrochemical model[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(6): 1143–1150.
- [17] SHAH A A, WATT-SMITH M J, WALSH F. A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species[J]. *Electrochemistry Acta*, 2008, 53(27): 8087–8100.
- [18] ZHENG J P, ANDREI P, HENDRICKSON M, PLICHTA E J. The theoretical energy densities of dual-electrolytes rechargeable Li-air and Li-air flow batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(1): 43–46.
- [19] 洪波, 闫霄林, 洪树, 赖延清, 李劼, 姜锋. 宽温域锂离子电池功能电解液的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(6): 1208–1221.
- HONG Bo, YAN Xiao-lin, HONG Shu, LAI Yan-qing, LI Jie, JIANG Feng. Review of functional electrolyte for lithium-ion battery working in wide temperature scope[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(6): 1208–1221.
- [20] CHEN X J, SHELLIKERI A, WU Q, ZHENG J P, HENDRICKSON M A, PLICHTA E J. A high-rate rechargeable Li-air flow battery[J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2013, 160(10): 1619–162.
- [21] NIELD D A, BEJAN A. Convection in porous media[M]. New York: Springer, 2006: 1–778.
- [22] UKRIT S, HUA Cheng, KEITH S. Modelling of electrolyte degradation and cycling behaviour in a lithium-air battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 243: 409–418.
- [23] CANO M, RODRIGUEZ-AMARO R, FERNANDEZ-ROMERO A J. Use of Butler-Volmer treatment to assess the capability of the voltammetric ion sensors: Application to a PPy/DBS film for cations detection[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10: 190–194.
- [24] LI X L, HUANG J, FAGHRI A. A critical review of

- macroscopic modeling studies on Li_2O_2 and Li-air batteries using organic electrolyte: Challenges and opportunities[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 420–446.
- [25] NYMAN A, BEHM M, LINDBERGH G. Electrochemical characterization and modelling of the mass transport phenomena in LiPF_6 -EC-EMC electrolyte[J]. *Electrochemical Acta*, 2008, 53(22): 6356–6365.
- [26] READ J, MUTOLO K, ERVIN M. Oxygen transport properties of organic electrolytes and performance of lithium/oxygen battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(10): 1351–1356.
- [27] STEWART S G, NEWMAN J. The use of UV/vis absorption to measure diffusion coefficients in LiPF_6 electrolytic solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(1): 13–16.
- [28] LI Q, SUN H Y, TAKEDA Y, YAMAMOTO O. Interface properties between a lithium metal electrode and a poly(ethylene oxide) based composite polymer electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 94(2): 201–205.
- [29] REN X M, ZHANG S, TRAN D T, READ J. Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 27(21): 10118–10125.
- [30] LELE A F, KUZNIK F, OPEL O, RUCK W K L. Performance analysis of a thermochemical based heat storage as an addition to cogeneration systems[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 106: 1327–1344.
- [31] READ J. Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery[J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2002, 149(9): 1190–1195.
- [32] CHENG H, SCOTT K. Carbon-supported manganese oxide nanocatalysts for rechargeable lithium-air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(5): 1370–1374.

Investigation on electrochemical performance of active gradual-change porosity cathode in interdigital flow channel of lithium-air flow battery

SHU Qing, CHEN Wei, KANG Jia-lun

(School of Merchant Marine, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Lithium-air flow battery with active gradual-change porosity cathode was proposed in which more oxygen in the electrolyte and electrochemical reaction occurred due to the utilization of solution pump to drive electrolyte recycled and gradual-change porosity to achieve better O_2 migration in cathode. Based on COMSOL Multiphysics 5.3, a two-dimensional electrochemical model was established. The electrolyte flow, electrochemical reactions in the cathode and anode as well as the Li^+ and O_2 concentrations in the gradual-change porosity cathode of $\varepsilon=0.55+\alpha X$ etc, were described by Darcy's law, Butler-Volmer equation and component transport formulae, respectively. The permeability K inside porous cathode changed with the electrochemical reaction as the occurrence of Li_2O_2 deposition in the pore, which was modified by Carman-Kozeny equation. The effects of discharge current density, porosity, pressure difference, oxygen parameters, cathode thickness and kinetic rate coefficient were investigated. The results show that the 2.5 times capacitance occurs in the active lithium-air battery at 0.1 mA/cm^2 current density than that of a passive mode; more electrochemical reaction happens in the gradual-change porosity cathode of $\varepsilon=0.55+\alpha X$ in comparison with that of $\varepsilon=0.85-0.1X$; and better discharge performance can be obtained in the $500 \text{ }\mu\text{m}$ to $750 \text{ }\mu\text{m}$ thick cathode of active lithium-air battery at 0.1 mA/cm^2 current density.

Key words: lithium-air flow battery; active cathode structure; gradual-change porosity; numerical simulation

Foundation item: Project(19ZR1422400) supported by the Shanghai Natural Science Foundation, China

Received date: 2019-03-13; **Accepted date:** 2019-10-08

Corresponding author: CHEN Wei; Tel: +86-21-383282921; E-mail: weichen@shmtu.edu.cn

(编辑 何学锋)