

利用COMSOL Multiphysics®对锂电池进行容量衰减预测

李金东¹, 吴旭¹

华中科技大学

1.环境科学与工程学院, 华中科技大学, 湖北, 武汉

简介:在能源危机和气候变化的背景下, 电动汽车和混合动力汽车产业快速发展, 锂离子电池在其中发挥着重要作用。锂离子电池使用过程中的容量衰减研究是领域中的一个重要课题。锂锰氧化物(LMO)由于其经济、无毒害等优点, 成为锂离子电池的常用阴极材料之一。有文献报道, 在电解液中六氟磷酸锂分解产生质子的情况下, 锂锰氧化物会发生分解, 锰离子发生溶出并在阳极发生沉积。本模型通过仿真上述过程, 分析锂锰氧化物的分解与沉积对电池容量衰减的影响。

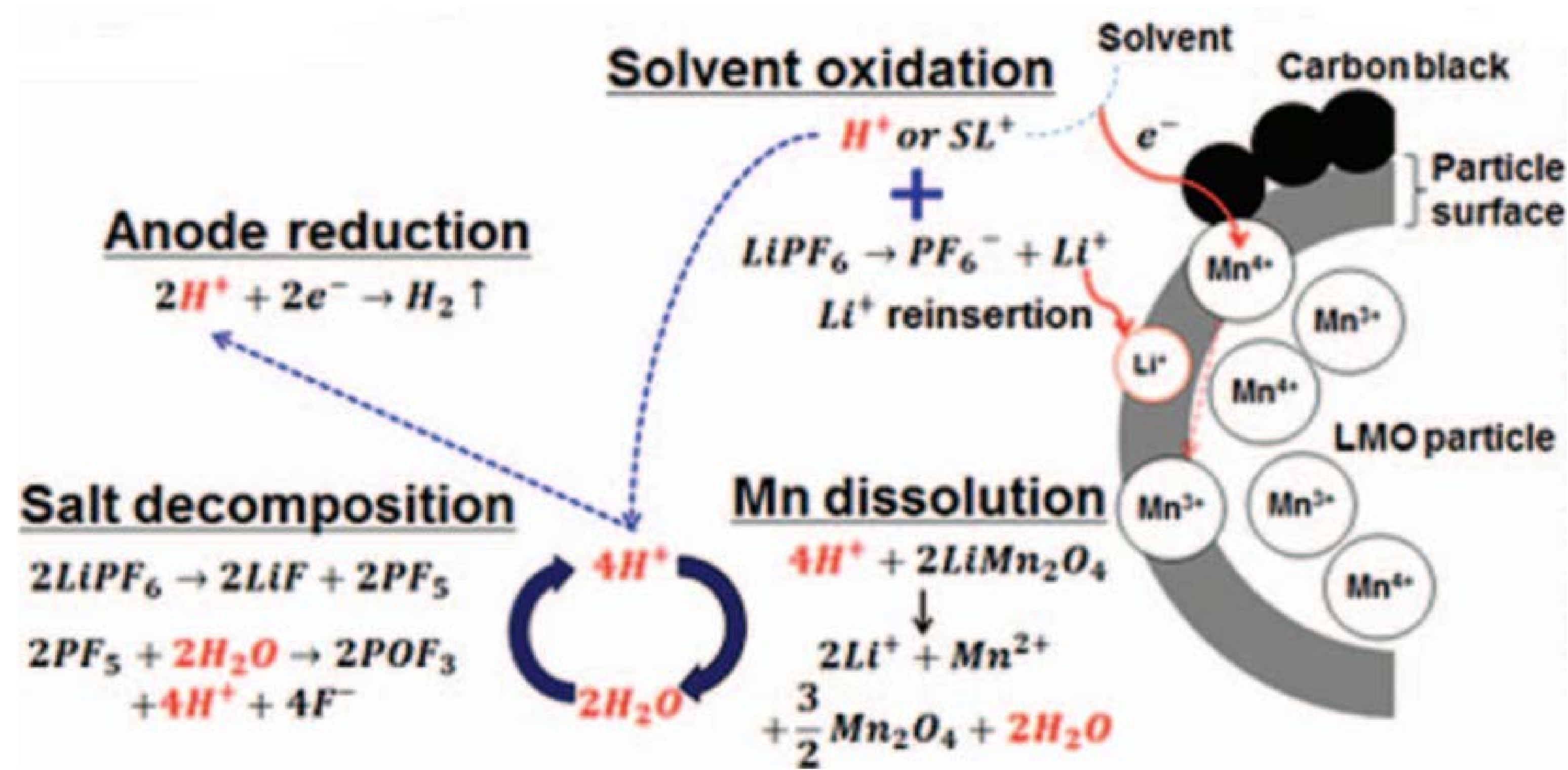


图 1. 锰离子的溶出反应示意图[1]

计算过程:本模型通过锂离子电池接口和稀物质传递接口进行仿真, 关于副反应的主要方程如下:

电解质盐分解的质子产率:

$$j_{H^+} = Fk_{decom}(c_{H_2O})^2 c_{LiPF_6}$$

锰离子的溶出电流:

$$i_{Mn_{dis}} = f_{Mn_{dis}} Fk_{dis} c_{H^+}$$

锰离子的沉积电流:

$$i_{Mn_{dep}} = -Fk_{Mn_{dep}} c_{Mn^{2+}} \exp \left[-\frac{\alpha_c^{Mn_{dep}} 2F\eta_{Mn_{dep}}}{RT} \right]$$

锰离子扩散过程:

$$\varepsilon \frac{\partial c_{Mn^{2+}}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{Mn^{2+}}^{eff} \nabla c_{Mn^{2+}}) + \frac{a_{SiMn}}{F}$$

结果: 仿真的电池放电曲线, 容量衰减曲线如下图所示。

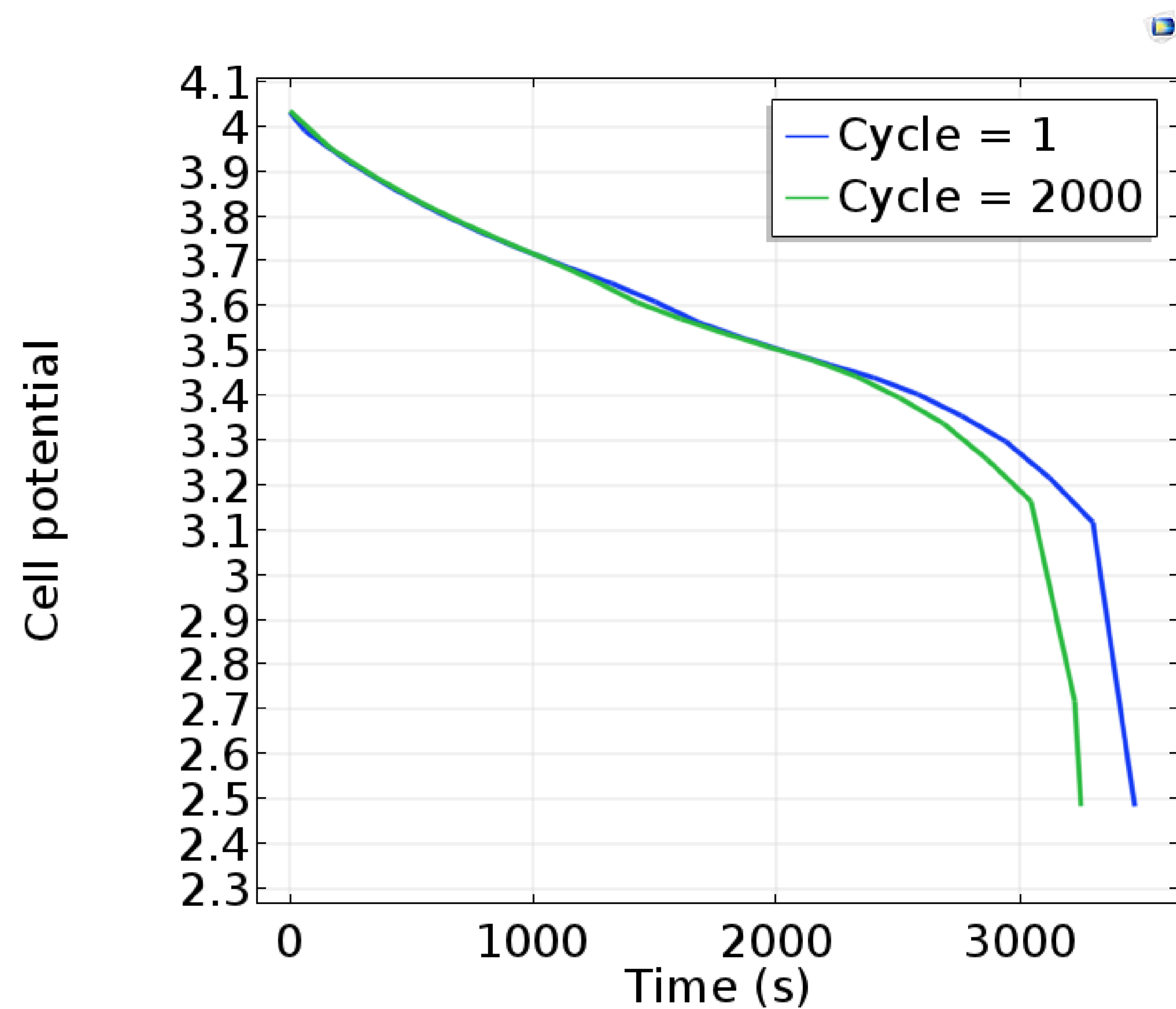


图 2. 以1C放电循环2000圈后电池放电时间的变化

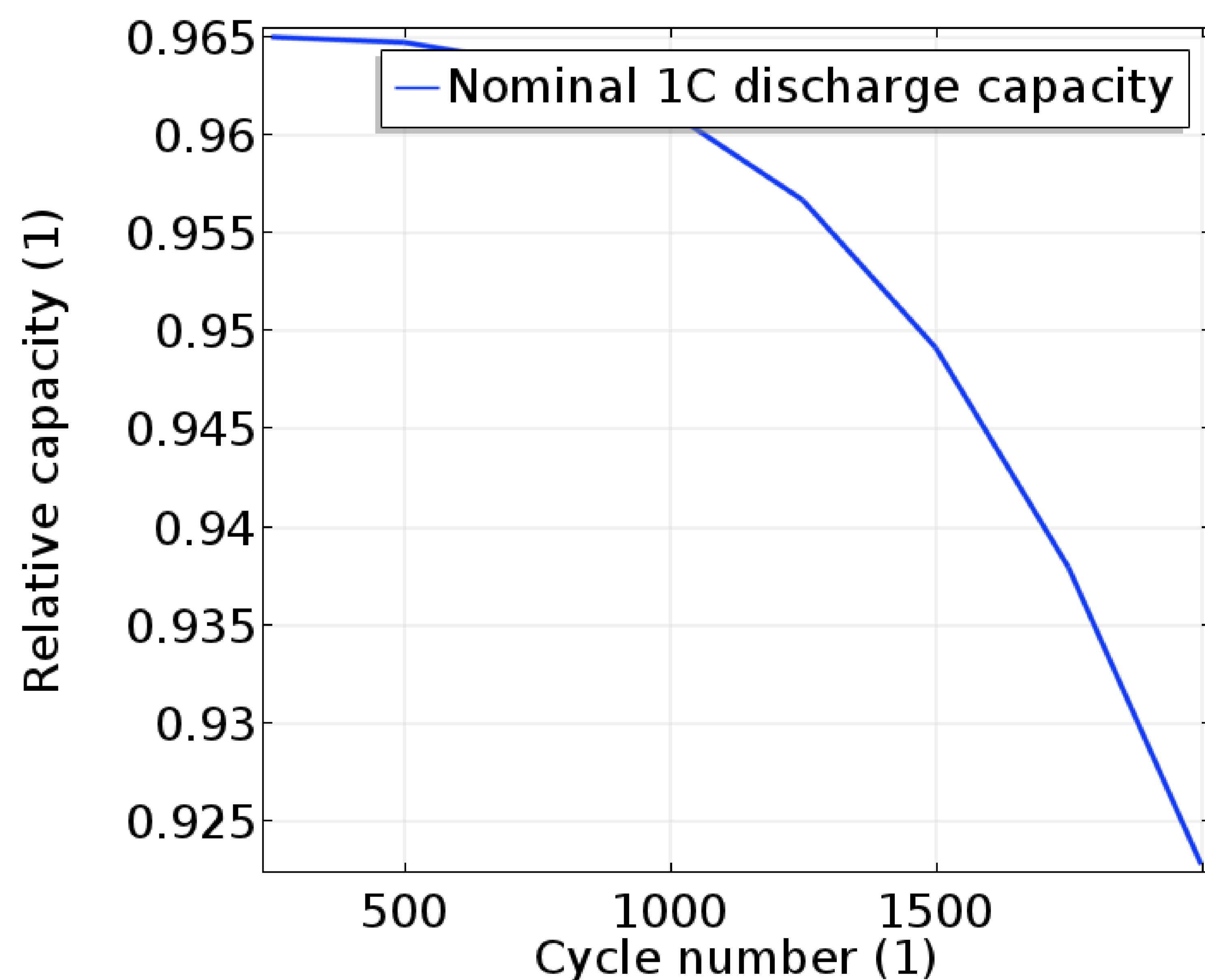


图 3. 电池随循环圈数的容量衰减

结论: 通过数学模型对锂电池中锂锰氧化物的分解和沉积过程进行仿真, 结果表明, 在模型中的仿真条件下, 锂电池以1C循环2000圈后, 该副反应会使锂电池的容量衰减4%左右。

参考文献:

[1] Lin X, Park J, Liu L, et al. A comprehensive capacity fade model and analysis for Li-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(10): A1701-A1710.