

多孔电极不同粒径分布的比较研究

杨佳兴

上海工程技术大学机械与汽车工程学院, 上海

收稿日期: 2023年3月28日; 录用日期: 2023年5月24日; 发布日期: 2023年5月31日

摘要

锂离子多孔电极由电极活性材料、粘结剂、导电剂等粘结而成。而目前的电极设计是可以通过优化设计电极微观多孔结构来提高电池内部的液相离子与固相离子的导电速率与传输速率。本文着重分析了电极活性颗粒粒径分布对多孔电极的极化热与电池放电时间的影响, 结果发现, 随着颗粒粒径分布的降低, 多孔电极的极化热产热降低、电池容量显著增加。该分析有利于指导多孔电极的正向设计。

关键词

动力电池, 电化学模型, 多孔电极, 粒径分布

Comparative Study on Different Particle Size Distributions of Porous Electrodes

Jiaying Yang

School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: Mar. 28th, 2023; accepted: May 24th, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

The lithium-ion porous electrode is made by bonding electrode active materials, adhesives, conductive agents, etc. The current electrode design can improve the conductivity and transmission rate of liquid and solid ions within the battery by optimizing the porous structure of the electrode. This paper focuses on analyzing the influence of particle size distribution of electrode active particles on the polarization heat of porous electrode and battery discharge time. The results show that with the decrease of particle size distribution, the polarization heat generation of porous electrode decreases and battery capacity significantly increases. This analysis is helpful for guiding the forward design of porous electrodes.

Keywords

Power Battery, Electrochemical Model, Porous Electrode, Particle Size Distribution

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂离子电池作为一种典型的电化学储能系统，涵盖多种电化学反应、质量传递、电荷转移以及热量传递等过程。很多学者对复杂的电化学系统进行了研究。加州大学伯克利分校的 Bernardi 等人[1]对电化学系统提出了一个通用的能量平衡方程，该方程包括不可逆热源项，可逆热源项和相变与热容变化项。2003 年 Newman 等人[2]基于热力学基本参数，推导出一种多孔插入式电极的能量平衡方程，该方程包含不可逆热、可逆热、热容、电池中的化学反应热和混合热。随着计算机数值仿真技术的发展，已经能够建立更完善的数学物理模型，全面系统地分析计算各物理场的相互作用机理，探究其内部规律。

张志超等人[3]对锂离子电池充放电过程进行了产热研究，研究从电池的材料、电池循环寿命、充放电的电流大小以及环境温度和荷电状态五个维度来展开，全面概述各种因素对动力电池的影响。云凤玲[4]研究了高比能的三元锂离子电池的过电位与熵系数，也发现电池在放电过程中的温度变化源于不可逆热与可逆热，其中不可逆热与电池极化过电位与欧姆产热有关，而可逆热与电池熵系数有关，同时，对电池进行循环并测量其熵系数，发现循环前后熵系数变化趋势一致。张凯兰[5]研究了锂离子电池在极端情况下的热失控机制，并利用产热模型进行了电化学-热-力的耦合。吴彬[6]提出了基于时域和频域两种热参数估计方法，与交流阻抗类似，他把电学模型应用到热学，推导出了热阻抗谱模型，并用该模型对动力电池的导热系数进行参数辨识。时天禄[7]对锂离子电池进行了电化学-热耦合并进一步进行电池热管理研究，电化学-热模型从微观角度分析了电极中锂离子浓度过电位等的变化同时结合冷却结构，完成了电化学-热耦合下的动力电池热管理的研究。He 等人[8]为不同尺寸的圆柱形锂离子电池建立了电化学-热耦合模型。Hamza 等人[9]利用多尺度电化学-热学模型对一个电动双层电容器进行建模，研究其产热和温度分布。

上述研究者运用电化学模型研究了电池的产热情况，但并没有从锂离子电池机理出发，研究不同电极内部参数大小对产热的影响，也缺少对多孔电极中电极参数对容量的影响，而多孔电极粒径大小会直接影响电极材料的设计与制备，本文将依靠电化学模型完成多孔电极的不同粒径分布的仿真研究。

2. 模型与参数选择

2.1. 数学模型

选用额定容量为 2.7 Ah、以人造石墨为正极材料的锂离子电池进行模型分析。其基本参数见表 1。

Table 1. Basic parameters of the battery

表 1. 电池的基本参数

参数	数值
标准容量/(mAh)	2700

Continued

标称电压/V	3.60
充电截止电压/V	4.20
放电截止电压/V	2.50

我们建立了一个微观尺度的电化学-热耦合模型，以研究多孔电极不同尺寸粒径下的极化热。

P2D 模型在这里被用来模拟离子传输并在建模中使用了以下假设。

- 1) 在负极和正极中的传输过程用同一套传输方程来描述。
- 2) 隔膜的多孔结构通过引入与孔隙度相关的平均曲率系数来描述。
- 3) 等效传质系数，如负极和正极的等效固相电子传导率和等效液相离子传导率与各自的孔隙率有关。
- 4) 在模拟中不考虑附属的物理成分，如导电剂和粘合剂。
- 5) 固体和液体两相共存，在任何一点上都被认为是体积平均理论框架下的混合均匀相。

基于 P2D 模型上述假设，该模型用五个控制方程表示，首先对于电极颗粒而言，在电极颗粒内部的物质传输分别用 Fick 第二定律与欧姆定律来表示，其中 Fick 第二定律将固相球形颗粒径向方向上的任意一点锂离子浓度随时间(t)的变化率转化为方程右侧中该点锂离子浓度随空间的变化率。而用欧姆定律描述了电子在固相颗粒沿电极厚度方向的移动。在电极颗粒内部的电荷守恒用 Buter-Volmer 方程表示。其次对于电解液而言，在电解液中的输运通常用浓溶液理论修正的 Nernst-Planck 方程来描述，而基于浓溶液理论，给出液相中锂离子的物质守恒方程。

极化热的来源主要与固液项界面的电化学反应有关，而电化学反应是锂离子电池产生持续充放电能力的基础，通常利用 Buter-Volmer 方程来描述电池内部的电极反应动力学。

$$j_p = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1)$$

其中， j_0 代表交换电流密度， α_a 和 α_c 为传递系数，表示电极电位对反应活化能的影响程度， η 是过电位。B-V 方程将反应电流密度与过电位联系起来，表明在两个电极上均存在着可逆的电化学反应，即同时存在着氧化和还原反应电流，两个电化学反应相反。

$$j_0 = Fk \left(\frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^{\alpha_a} \cdot c_{s,surf}^{\alpha_c} (c_{s,max} - c_{s,surf})^{\alpha_a} \quad (2)$$

其中， k 为反应速率常数， $c_{l,ref}$ 为液相锂离子参考浓度， $c_{s,surf}$ 为固相颗粒表面锂离子浓度， $c_{s,max}$ 为固相颗粒最大锂离子浓度。过电位用方程定义：

$$\eta = \Phi_s - \Phi_l - E \quad (3)$$

其中电极的极化热为：

$$q_{pol} = \alpha_p j_p \eta \quad (4)$$

2.2. 参数选择

本部分利用 P2D 电极模型进一步分析电极设计问题，即负极颗粒粒径分布对电极产热的影响，从而为负极材料粒度选型提供指导意见。由于负极颗粒的粒径分布主要影响负极区域的曲折系数以及活性颗粒内部的离子扩散过程。颗粒粒径分布函数可以通过扫描电子显微镜或者微米 X 光计算机成像获得的重构图像进行统计得到或者利用粒度仪等仪器获得。本文选取四个维度粒径进行仿真分析。如表 2 所示，每个维度下包含不同的粒径大小与固液相的体积分数。

Table 2. Different particle size distribution parameters
表 2. 不同颗粒粒径分布参数

	参数名称	负极	隔膜	正极
D1	粒径大小 R (μm)	1.1		1.7
	固相体积分数	0.384	0.63	0.43
	液相体积分数	0.444	0.37	0.4
D2	粒径大小 R (μm)	6.375		4.889
	固相体积分数	0.42		0.45
	液相体积分数	0.486	0.45	0.44
D3	粒径大小 R (μm)	9.93		6.32
	固相体积分数	0.65		0.547
	液相体积分数	0.23	0.53	0.332
D4	粒径大小 R (μm)	12.5		8
	固相体积分数	0.685		0.56
	液相体积分数	0.3		0.266

本模型采用锂离子电池模块进行求解，模型基于 P2D 模型进行计算，在进行产热及容量计算时，使用解析的方式求出该模型的瞬态解。

3. 不同粒径仿真分析

通过计算不同粒径完成了对该电池的极化热分析。从图 1 中可以看出，随着粒径分布的增加，电池极化热也增加。在同一粒径分布下，可以看到随着放电时间的增加，电池的极化热呈现先降低后增加的状态。关于粒径分布，可以发现，当粒径分布越大，对该电池的放电时间也存在显著的影响。当粒径分布为 D1 时，电池可以放 3600 s 的电量，而当粒径分布为 D4 时，电池放电时间出现衰减，没法在原有规定的放电时间下完成放电。由此可以知道，提高与完善负极颗粒粒径分布集中度、降低颗粒粒径大小可有效改善电池内部离子在电解液以及活性颗粒内部的有效传输速率，从而造成了电池极化热的降低，并且提高电池的可用容量。

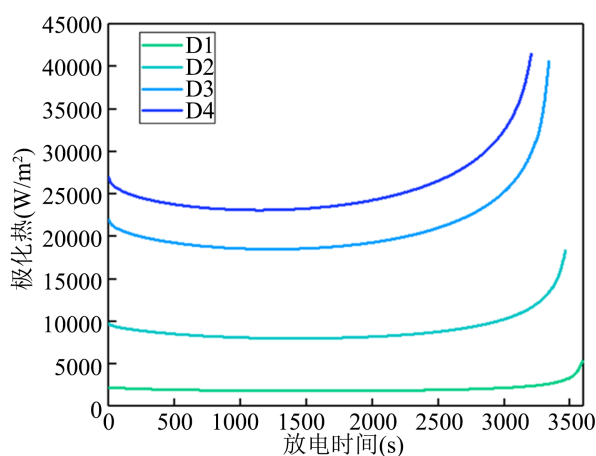


Figure 1. Polarization heat of batteries with different particle size distributions
图 1. 不同粒径分布下的电池极化热

图2采用D3粒径分布分离出了锂离子电池的正负极极化热与过电势,从图2(a)中可以看出,在放电前期和中期,正负极极化热持续稳定输出,负极极化热大于正极极化热。而在放电末期,正极极化热基本保持不变,负极极化热迅速增加。而对该产热进行深入分析,可以看到图2(b)中的过电势随时间的变化,负极过电势在放电末期的过电位迅速增加,锂离子电池放电结束时负极锂离子消耗过大,导致“低锂状态”使其负极内部极化加剧,从而极化热产热较大。

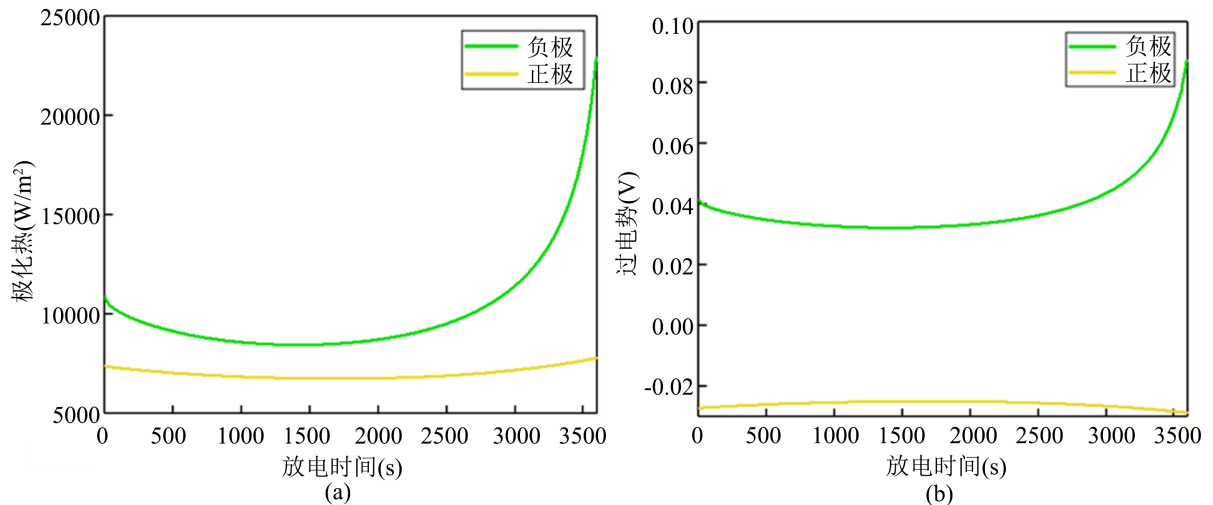


Figure 2. Positive and negative: (a) Polarization heat, (b) Overpotential
图2. 正负极: (a) 极化热, (b) 过电势

4. 结论

本文利用电化学模型研究了锂离子电池在不同粒径分布下的产热与容量情况。通过对锂离子电池进行不同粒径分布的1C放电倍率的仿真研究,发现电池的颗粒粒径整体大小会影响电池的极化产热,结果表示颗粒粒径越大电池的极化热越大。而在同一粒径下,电池极化热随着放电过程呈现先降低后增加的趋势。由于粒径变动影响孔隙率等体积分数,进而影响了电极颗粒传输参数,从而造成了电池放电时间的衰减。

参考文献

- [1] Bernardi, D., Powlikowski, E. and Newman, J. (1985) A General Energy Balance for Battery Systems. *Electrochemical Science and Technology*, **132**, 5-12. <https://doi.org/10.1149/1.2113792>
- [2] Thomas, K.E. and Newman, J. (2003) Thermal Modeling of Porous Insertion Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, A176-A192. <https://doi.org/10.1149/1.1531194>
- [3] 张志超, 郑莉莉, 杜光超, 冯燕, 王栋, 戴作强, 张洪生. 锂离子电池充放电过程中产热特性研究综述[J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(S1): 31-37.
- [4] 云凤玲. 高比能量锂离子动力电池热性能及电化学-热耦合行为的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2016.
- [5] 张凯兰. 基于多层结构多物理场耦合的锂离子电池热特性仿真研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2021.
- [6] 吴彬. 锂离子动力电池热设计方法研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 2015.
- [7] 时天禄. 锂离子电池热管理及电化学-热耦合特性研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- [8] He, T.F., Zhang, T., Wang, Z.R. and Cai, Q. (2022) A Comprehensive Numerical Study on Electrochemical-Thermal Models of a Cylindrical Lithium-Ion Battery during Discharge Process. *Applied Energy*, **313**, Article ID: 118797. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118797>

-
- [9] Hamza, M., Li, J.Y., Zhang, W.T., Zuo, Z.X., Liao, R.D. and Mei, B.-A. (2022) Multi-Scale Electrochemical Thermal Model of Electric Double Layer Capacitor under Galvanostatic Cycling. *Journal of Power Sources*, **548**, Article ID: 231983. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231983>