

基于COMSOL的锂离子电池热失控仿真研究

戴明威

盐城工学院电气工程学院, 江苏 盐城

收稿日期: 2023年12月18日; 录用日期: 2023年12月31日; 发布日期: 2024年1月31日

摘要

为研究锂离子电池的热失控机理, 减少锂电池的因高温引起的热失控事故, 借助COMSOL Multiphysics 6.1软件对三元锂离子电池建立热滥用引起的热失控三维模型, 对不同高温环境下的热失控进行数值模拟。通过将电池处于不同加热环境、不同初始温度及不同传热系数等工况下, 分析锂电池内部的热失控反应。结果表明: 不同环境温度工况下, 温度越高, 热失控温度峰值越高, 出现热失控时刻越早; 不同传热系数工况下, 传热系数越大, 热失控时刻越早, 达到峰值后温度下降梯度越大; 发现在热失控过程中, 相较于正负极材料和电解液, SEI膜的分解更易受环境温度的影响。

关键词

锂电池, 热失控, COMSOL

Thermal Runaway Simulation of Lithium Batteries Based on COMSOL

Mingwei Dai

School of Electrical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu

Received: Dec. 18th, 2023; accepted: Dec. 31st, 2023; published: Jan. 31st, 2024

Abstract

In order to study the thermal runaway mechanism of lithium-ion batteries and reduce the thermal runaway accidents caused by high temperatures in lithium batteries, a three-dimensional model of

thermal runaway caused by thermal abuse was established on ternary lithium-ion batteries with the help of COMSOL Multiphysics 6.1 software, and the thermal runaway in different high-temperature environments was numerically simulated. The thermal runaway reaction inside the lithium battery was analyzed by subjecting the battery to different heating environments, different initial temperatures and different heat transfer coefficients. The results show that the higher the temperature, the higher the peak temperature of thermal runaway, and the earlier the thermal runaway moment occurs. Under different heat transfer coefficient conditions, the larger the heat transfer heat coefficient, the earlier the thermal runaway time, and the greater the temperature drop gradient after reaching the peak. It is found that in the process of thermal runaway, the decomposition of SEI membranes is more susceptible to the influence of ambient temperature than that of positive and negative electrode materials and electrolytes.

Keywords

Lithium Battery, Thermal Runaway, COMSOL

Copyright © 2024 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

锂离子电池由于其高比能量、高比功率、寿命长等显著优势，自问世来已被广泛应用于新能源汽车和储能行业。新能源汽车的安全事故也随之增加，其中以锂电池为动力源的电动汽车起火事故更为严重，因此锂电池热失控成为急需解决的重要问题[1]。

锂离子电池工作温度一般在 20~40℃ 之间，锂电池温度过高会对锂电池的寿命造成影响，甚至会引发锂电池热失控。针对锂离子电池的热失控行为，国内外学者做了大量的实验和仿真研究[2] [3] [4]。J. Ye 等人[5]开展了绝热环境过充、热诱导和针刺等诱因下的锂电池的热失控研究，揭示了不同滥用条件下热失控过程中的外特性参数变化规律。Mei W 等人[6]通过对锂电池外部加热触发电池热失控开展研究，研究表明当电池温度在 70~80℃ 时，电解液开始蒸发、SEI 膜尚未出现分解，锂电池的热失控处于可逆阶段，且该预警区间不受 SOC 的影响，具有普适性。Chiu 等人[7]建立锂离子电池内短路的电化学模型，该模型考虑了电荷和质量转移效应，其中短路锂离子电池热失控行为由多孔电极理论模拟，仿真模型模拟出锂离子电池由针刺造成的内短路发生后温度的变化。Spotnitz 等人[8]通过在热失控模型中加入一些放热反应并计算它们的反应热，并通过与大量实验数据的对比验证了模型的准确性。

锂电池的固体传热系数、电池环境温度以及初始温度大小是锂电池发生热失控的重要因素，目前缺乏锂电池热滥用引起热失控对锂电池内部产热和分解反应的研究。本文利用 COMSOL 软件建立锂电池热失控的三维模型，研究了热滥用条件下不同初始温度和传热系数等因数对锂电池热失控的影响，并分析不同环境温度下锂电池的内部产热及材料分解反应等情况。

2. 锂电池模型的建立

2.1. 几何模型

方形锂离子电池(120 mm × 35 mm × 3.2 mm)，正极活性材料为镍钴锰酸锂、负极活性材料为石墨。利用 COMSOL Multiphysics 6.1 软件，建立三维几何模型，电池几何模型的网格由 COMSOL 自备的网格

功能进行划分，网格划分图见图 1。

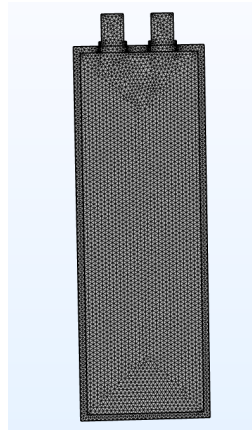


Figure 1. Lithium-ion battery geometry mesh
图 1. 锂离子电池几何模型网格

2.2. 热失控模型

锂电池在实际的工作中会有电极反应式参与。随着反应的进行，电池内部会产生大量热量，当副反应热的持续累积一定程度，会造成锂电池出现热失控。电池内部副反应产热的计算公式如下：

$$Q_{hot} = Q_{sei} + Q_{ne} + Q_{pos} + Q_{ele} \quad (1)$$

式中： Q_{hot} 为副反应热， W/m^3 ； Q_{sei} 为 SEI 膜分解反应时单位体积热生成量， W/m^3 ； Q_{ne} 为负极与电解液反应时单位体积热生成量， W/m^3 ； Q_{pos} 为正极与电解液反应时单位体积热生成量， W/m^3 ； Q_{ele} 为电解质溶液分解反应时单位体积热生成量， W/m^3 。 Q_{sei} 、 Q_{ne} 、 Q_{pos} 、 Q_{ele} 由 Arrhenius 反应速率公式构建产热模型，如公式(2)~(9)所示[9] [10] [11]。锂电池热失控仿真模型中的大部分参数来自有关文献模型中的使用值，少部分根据具体模型而调整，相关参数初值见表 1，相关变量参数见表 2。

Table 1. Preliminary values of parameters related to thermal runaway of lithium batteries

表 1. 锂电池热失控相关参数初值

描述	初始值	负极反应	正极反应
C_{sei}	0.2	α	0.05
C_{ne}	0.7	m_{ne}	1
m_{sei}	1	m_{pos1}	1
C_{pos}	1	m_{pos2}	1
C_{ele}	1	m_{ele}	1

Table 2. Parameters of lithium battery thermal runaway related variables

表 2. 锂电池热失控相关变量参数

参数	SEI	负极(ne)	正极(pe)	电解液(e)
Ei ($J \cdot mol^{-1}$)	1.38×10^5	1.32×10^5	0.99×10^5	2.70×10^5
Ai (s^{-1})	1.60×10^5	2.50×10^{13}	2.0×10^8	5.14×10^{25}
Hi ($J \cdot kg^{-1}$)	2.57×10^5	1.40×10^6	1.94×10^5	6.20×10^5
Wi ($kg \cdot m^{-3}$)	194.7	1700	960	500

2.2.1. SEI 膜分解

当 SEI 膜开始分解产热，导致电池温度持续上升，触发下一个链式不良反应。其产热方程 Q_{sei} 以及反应速率 R_{sei} 如下式所示。其中 m_{sei} 为 SEI 膜分解的反应阶数。

$$Q_{sei} = H_{sei} \cdot W_c \cdot R_{sei} \quad (2)$$

$$R_{sei} = -\frac{dc_{sei}}{dt} = A_{sei} \exp\left[-\frac{E_{a,sei}}{RT}\right] C_{sei}^{m_{sei}} \quad (3)$$

式中： H_{sei} 为单位反应的放热量，J/g； W_c 为单位含碳量， kg/m^3 ； A_{sei} 为指前因子， s^{-1} ； E_a 为反应活化能，J/mol； C_{sei} 为不稳定锂在 SEI 膜中所占比例。

2.2.2. 负极与电解液反应

随着电池温度持续上升，SEI 膜已完全分解，负极失去保护暴露于电解液中，负极中锂化石墨将与电解液接触反应产热[12]。同时该反应也会生成新的 SEI 膜以阻止其反应，但由于再生 SEI 膜分布不均，负极与电解液的反应并不会完全受到阻碍。故该模型中忽略 SEI 膜再生反应对于负极与电解液反应的影响，用如下所示的产热方程 Q_{ne} 及速率方程 H_{ne} 来描述该过程。

$$Q_{ne} = H_{ne} \cdot W_c \cdot R_{ne} \quad (4)$$

$$R_{ne} = -\frac{dc_{ne}}{dt} = A_{ne} \exp\left[-\frac{E_{a,ne}}{RT}\right] C_{ne}^{m_{ne}} \quad (5)$$

式中： H_{ne} 为每千克物质反应的放热量； W_c 为单位含碳量； A_{ne} 为指前因子， s^{-1} ； $E_{a,ne}$ 为反应活化能，J/mol； C_{ne} 为嵌入碳中的锂量的无量纲数。

2.2.3. 正极与电解液反应

当电池温度高于 170°C 以后，正极活性物质一方面自身将会发生分解，另一方面将会与电解液反应，以上两者在产热的同时大量产气造成电池膨胀，加速热失控过程。其产热方程 Q_{pos} 与反应速率 R_{pos} 如下所示， m_{pos1} 和 m_{pos2} 为正极分解反应阶数。

$$Q_{pos} = H_{pos} \cdot W_c \cdot R_{pos} \quad (6)$$

$$R_{pos} = -\frac{dc_{pos}}{dt} = A_{pos} \alpha^{m_{pos1}} (1-\alpha)^{m_{pos2}} \exp\left[-\frac{E_{a,pos}}{RT}\right] \quad (7)$$

式中： H_{pos} 为每千克物质反应的放热量； W_c 为活性物质含量， kg/m^3 ； A_{pos} 为指前因子， s^{-1} ； $E_{a,pos}$ 为反应活化能，J/mol； α 为已反应的正极材料与全部正极材料之比。

2.2.4. 电解液分解

当电位增加到电解液分解电位后，电解液即会自身氧化分解产热，其产热方程 Q_{ele} 、分解速率方程 R_{ele} 如下式所示。

$$Q_{ele} = H_{ele} \cdot W_{ele} \cdot R_{ele} \quad (8)$$

$$R_{ele} = -\frac{dc_{ele}}{dt} = A_{ele} \exp\left[-\frac{E_{a,ele}}{RT}\right] C_{ele}^{m_{ele}} \quad (9)$$

式中： H_{ele} 为每千克物质反应的放热量，J/g； W_{ele} 为单位体积卷层碳含量， kg/m^3 ； A_{ele} 为指前因子， s^{-1} ； $E_{a,ele}$ 为反应活化能，J/mol； C_{ele} 为电解液含量的无量纲数； m_{ele} 为反应级数。

2.3. 传热模型

方形锂离子电池建立三维传热模型时,应该考虑电池本身的分层结构、电芯与外壳间间隙,以及电池所处的外界环境条件,比如对流、热传导、辐射传热等。通常用能量守恒方程[12]描述其热行为,控制方程如下式所示。

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot k \nabla T = Q_{hot} \quad (10)$$

式中: ρ 为电池平均密度, kg/m^3 ; C_p 为电池比热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; T 为温度, K ; k 为电池各项导热系数, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; Q_{hot} 为副反应热, W/m^3 。

2.3.1. 导热系数

锂离子电池为方形结构,锂电池在垂直于多层电芯堆叠方向(Y 方向)导热能力较差。而平行于多层电芯方向(X、Z 方向)则表现出良好的导热性能,即导热系数较好。因此锂电池本身表现为热特性各向异性[12]。故分别以下式计算,其中 $k_{T,i}$ 表示为各组导热系数,此时刻材料的导热系数视为各向同性。

$$k_{T,Y} = \frac{\sum L_i}{\sum \frac{L_i}{k_{T,i}}} \quad (11)$$

$$k_{T,X,Z} = \frac{\sum L_i \cdot k_{T,i}}{\sum L_i} \quad (12)$$

2.3.2. 电池密度与电池比热容

热模型能量守恒控制方程中的 ρ 、 C_p 均与电池电芯各组分有关,其中电池密度 ρ 与电池平均比热容 C_p 分别根据下式计算[9]:

$$\rho = \frac{\sum L_i \cdot \rho_i}{\sum L_i} \quad (13)$$

$$C_p = \frac{\sum L_i \cdot C_{p,i}}{\sum L_i} \quad (14)$$

其中 L_i 分别表示电芯的五部分,即 $i = negcc$ 、 neg 、 sep 、 pos 、 $poscc$,依次为负极集流体、负极、隔膜、正极、正极集流体厚度。

3. 结果与讨论

通过 COMSOL Multiphysics 软件模拟锂离子电池在不同环境温度,不同初始温度以及不同传热系数下锂电池内部的温度及各部分材料的反应变化,分析锂电池的热失控产生机理。

3.1. 不同环境温度下电芯的温度变化

锂离子电池的初温设置为 35°C ,传热系数设置为 $7.2 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$,将锂离子电池处于温度为(70°C 、 100°C 、 160°C 和 200°C)的热箱中加热,锂电池热滥用的仿真温度变化如图 2 所示。

由图 2 可知,当热箱的温度设置为 70°C 和 100°C 时,锂电池温度在与热箱设置的温度相近时,锂电池内部温度变化趋缓;当诱发温度分别设置为 160°C 和 200°C 时,电池温度随着时间的增加而持续上升,分别在 1000 s 和 2500 s 附近急剧上升,发生热失控。

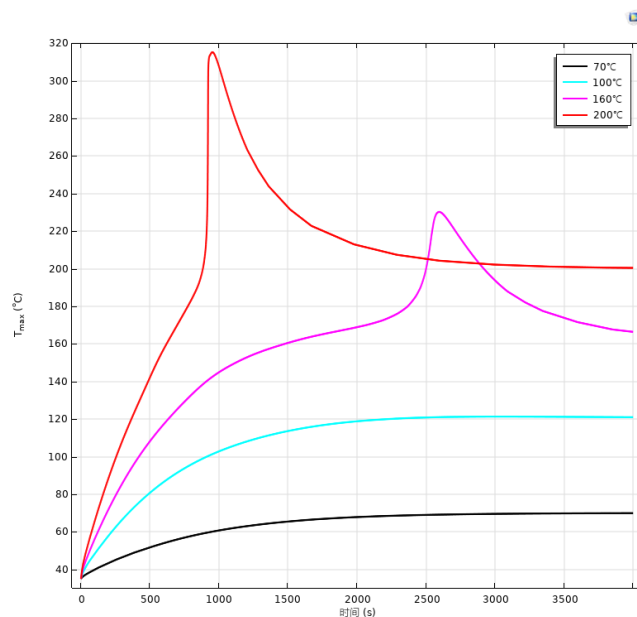
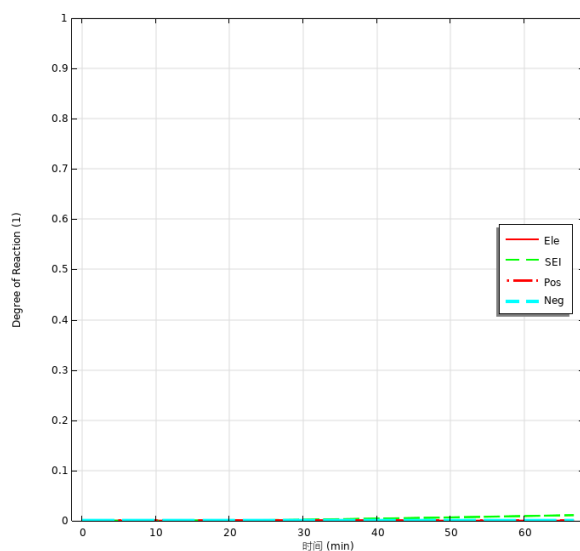


Figure 2. Temperature curves of the battery at different induced temperatures
图 2. 不同诱发温度下电池温度变化曲线

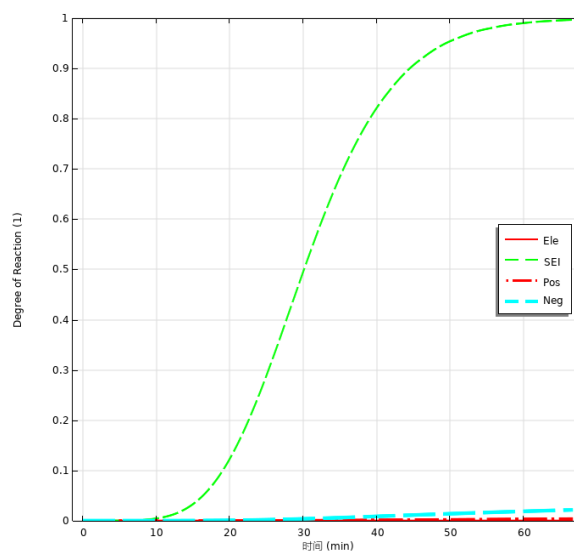
3.2. 热失控过程中的反应分析

根据上述 4 种热箱不同诱发温度的条件，观察各个材料的反应速率，研究锂电池电芯的内部反应程度，结果如图 3 所示。Ele 为电解液反应速率；SEI 为 SEI 膜反应速率；Pos 为正极材料反应速率；Neg 为负极材料反应速率。

由图 3 的数据可知，当热箱设置的诱发温度为 70°C 时，除 SEI 膜由轻微分解，其它各项材料未发生反应，这表明 SEI 膜对高温较为敏感；当热箱的诱发温度逐渐提高，SEI 膜分解反应加快。热箱设置的诱发温度为 100°C 时，SEI 膜分解反应在 70 min 左右完成；诱发温度为 160°C 和 200°C 时，其反应结束时间分别在 20 min 和 10 min 左右。



(a) 70°C 时锂电池内部反应速率



(b) 100°C 时锂电池内部反应速率

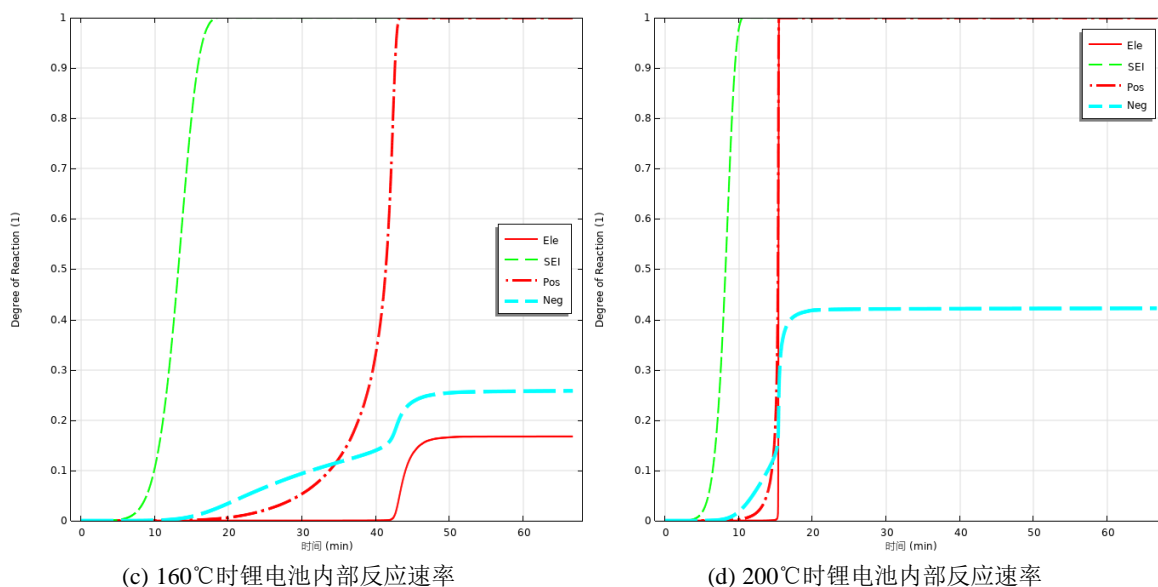


Figure 3. The internal reaction rate of lithium batteries at different induced temperatures

图 3. 不同诱发温度时锂电池内部反应速率

当热箱设定的诱发温度为 70°C 和 100°C 时，电解液和正负极材料的反应速率几乎为零；当诱发温度提高到 160°C 和 200°C 时，电解液和正负极反应急剧变化，热失控加剧。这表明随着锂电池的内部温度升高到电解液与负极材料发生反应的阈值时，负极材料开始发生变化，锂电池由于所处的环境温度的提高，其负极与电解液反应速率也会随之加快。

在热箱设置的诱发温度为 70°C 和 100°C 时，正极材料的反应速率与负极材料相识。但在诱发温度为 160°C 发现，在 35 min 之前负极材料的反应速率快于正极材料，在 35 min 左右正极材料的反应速率快于负极材料，并且之后的反应速率大幅提高。诱发温度为 200°C 也出现了相同现象，因此选取稳定的正极材料对防止锂电池出现热失控极为有益。

3.3. 不同传热系数对热失控过程的影响

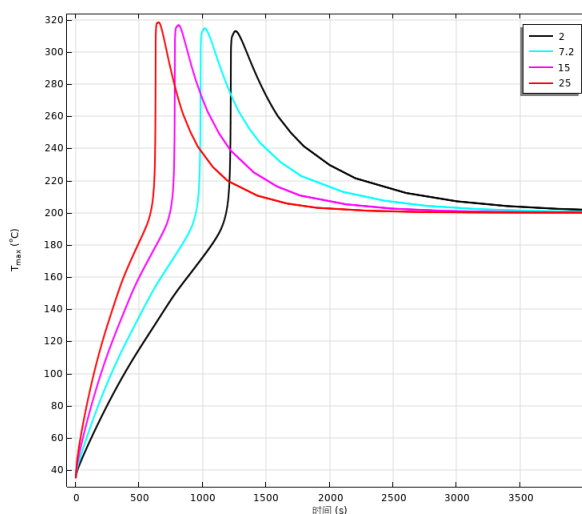


Figure 4. Effect of different heat transfer coefficients on battery thermal runaway

图 4. 不同传热系数对电池热失控的影响

通过在软件中模拟不同的传热条件，可分析在相同的环境下不同传热系数对电池热失控的影响。不同传热条件下的锂电池温度变化如图 4 所示。

当初始温度为 35℃、热箱的诱发温度设置为 200℃时，由图 4 可知，图中当传热系数为 2 W/m²·K 时，热失控的发生时间在 1350 s 左右；当传热系数为 15 W/m²·K 时，在 750 左右热失控就已经发生，而当传热系数为 25 W/m²·K 时，热失控的时间相较于的传热系数为 2 W/m²·K 时缩短了一半，在 650 s 左右就已经发生热失控。由此可知，锂电池的传热系数越大，热失控产生的时间就越短。

3.4. 锂电池不同初始温度对热失控过程的影响

在实际使用过程中，锂离子电池自身的温度也会影响热失控的变化。当环境诱发温度为 200℃、传热系数为 7.2 W/m²·K 时模拟了锂离子电池在不同初始温度条件下的热失控变化过程，结果见图 5。

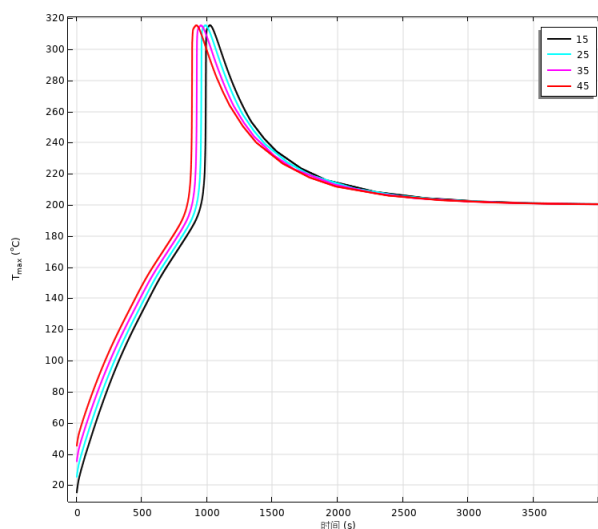


Figure 5. Effect of different initial temperatures on battery thermal runaway

图 5. 不同初始温度对电池热失控的影响

由图 5 的数据可知，当锂离子电池处于固定的诱发温度和传热条件下，锂电池的热失控变化趋势不受锂电池的初始温度影响，但会影响锂电池的热失控的发生时间。图 5 中的数据显示，当初始温度为 15℃ 时，热失控发生约为 1100 s；而当初始温度为 45℃ 时，热失控在 800 s 左右就已经发生。这表明了锂电池的初始温度越高，电池的内部反应就更容易受外界温度的影响，热失控发生的时间就越短。

4. 结论

本文利用 COMSOL 软件建立了三元正极材料锂离子电池高温热失控模型，模拟不同环境温度，不同传热系数，不同电池初温对锂电池的热失控影响。仿真结果显示，当锂电池处于不同的高温环境下，环境温度越高，越可能出现热失控。锂电池内部反应发生过程中，SEI 膜对高温最为敏感，正极材料的反应速率出现缓慢上升后急剧加快的现象。锂电池的初温和传热系数大小也是影响锂电池热失控的重要因素，初始温度越低和传热系数越小，锂电池的内部温度变化就越缓慢，热失控发生的时间也长。因此设置合理的电池热管理系统，使用热稳定好的正极材料，有助于避免锂电池热失控的发生。

参考文献

- [1] 冯旭宁. 车用锂离子动力电池热失控诱发与扩展机理、建模与防控[D]: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2016.

-
- [2] 孙磊. 锂离子电池热特性分析及管理技术的研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [3] Liao, Z.H., Zhang, S., Li, K., *et al.* (2019) A Survey of Methods for Monitoring and Detecting Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **436**, Article 226879. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226879>
- [4] 王明珠, 肖占龙, 郑岳久. 不同温度下磷酸铁锂电池的模型参数敏感性分析[J]. 上海理工大学学报, 2022, 44(5): 449-456.
- [5] Ye, J.N., Chen, H.D., Wang, Q.S., Huang, P.F., Sun, J.H. and Lo, S.M. (2016) Thermal Behavior and Failure Mechanism of Lithium Ion Cells during Overcharge under Adiabatic Conditions. *Applied Energy*, **182**, 464-474. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.124>
- [6] Mei, W., Liu, Z., Wang, C., *et al.* (2023) Operando Monitoring of Thermal Runaway in Commercial Lithium-Ion Cells via Advanced Lab-On-Fiber Technologies. *Nature Communications*, **14**, Article No. 5251. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40995-3>
- [7] Chiu, K.C., Lin, C.H., Yeh, S.F., *et al.* (2014) An Electrochemical Modeling of Lithium-Ion Battery Nail Penetration. *Journal of Power Sources*, **251**, 254-263. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.069>
- [8] Spotnitz, R. and Franklin, J. (2003) Abuse Behavior of High-Power, Lithium-Ion Cells. *Journal of Power Sources*, **113**, 81-100. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00488-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00488-3)
- [9] Giambastiani, B.M.S. (2007) Evoluzione Idrologica ed Idrogeologica della Pineta di San Vitale (Ravenna). Ph.D. Thesis, Bologna University, Bologna.
- [10] 饶中浩, 张国庆. 电池热管理[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [11] Kim, G.H., Pesaran, A. and Spotnitz, R. (2007) A Three-Dimensional Thermal Abuse Model for Lithium-Ion Cells. *Journal of Power Sources*, **170**, 476-489. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.018>
- [12] Lee, C.H., Bae, S.J. and Jang, M.Y. (2015) A Study on Effect of Lithium Ion Battery Design Variables upon Features of Thermal-Runaway Using Mathematical Model and Simulation. *Journal of Power Sources*, **293**, 498-510. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.095>