

宽温域下固态锂离子电池倍率性能的建模与仿真

吕勇奇, 侯书增*, 曾博洋, 孙夏宜

四川轻化工大学机械工程学院, 四川 宜宾

收稿日期: 2025年12月10日; 录用日期: 2026年1月6日; 发布日期: 2026年1月19日

摘要

固态锂离子电池相对液态电池不但提升电池的能量密度, 而且解决传统液态电池漏引起爆炸的安全问题。由于离子电导率低、固-固界面反应速率差, 导致固态锂电池的倍率性能较差, 固态电池的倍率性能不能满足实际应用的需求, 成为目前发展的瓶颈。针对宽温域的环境和倍率性能对固态电池性能影响, 本文采用COMSOL多物理场仿真软件对正极为钴酸锂(LCO)、负极为金属锂(Li)及固态电解质为锂磷氧氮(LiPON)的固态电池进行建模仿真。通过三次电流分布、固体传热、稀物质传递等接口实现多物理场的耦合进行固态电池的倍率性能仿真, 研究固态锂离子电池分别在60°C、40°C、20°C、0°C、-5°C、-10°C、-15°C和-20°C不同温度下的电池自身温度的变化、电池倍率性能及锂离子的浓度分布。详细讨论探究改变电解质厚度以及阴极厚度使得锂离子传输距离减少提升锂离子工作效率达到对电池倍率性能的影响。仿真结果表明适当减少锂离子传输距离提升传输效率, 能有效提升固态电池的倍率性能。本文研究固态锂电池在高温环境下的倍率性能以及提出一种在低温环境下提高固态电池倍率性能的方法, 对固态电池的结构设计指导和工程价值。

关键词

宽温域, 倍率性能, 多物理场, 建模仿真

Modeling and Simulation of Rate Performance of Solid-State Lithium-Ion Batteries over a Wide Temperature Range

Yongqi Lyu, Shuzeng Hou*, Boyang Zeng, Xiayi Sun

School of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Yibin Sichuan

Received: December 10, 2025; accepted: January 6, 2026; published: January 19, 2026

*通讯作者。

文章引用: 吕勇奇, 侯书增, 曾博洋, 孙夏宜. 宽温域下固态锂离子电池倍率性能的建模与仿真[J]. 材料科学, 2026, 16(1): 25-40. DOI: 10.12677/ms.2026.161004

Abstract

Solid state lithium-ion batteries not only increase the energy density of batteries compared to liquid batteries, but also solve the safety problem of explosions caused by leakage in traditional liquid batteries. Due to low ion conductivity and poor reaction rate at the solid interface, the rate performance of solid-state lithium batteries is poor, and the rate performance of solid-state batteries cannot meet the needs of practical applications, becoming a bottleneck in current development. In response to the impact of wide temperature range environment and rate performance on the performance of solid-state batteries, this paper uses COMSOL multi physics field simulation software to model and simulate solid-state batteries with lithium cobalt oxide (LCO) as the positive electrode, lithium metal (Li) as the negative electrode, and lithium phosphorus oxygen nitrogen (LiPON) as the solid electrolyte. This study simulates the rate performance of solid-state batteries by coupling multiple physical fields through interfaces such as three current distributions, solid heat transfer, and dilute material transfer. And it studies the temperature changes, rate performance, and concentration distribution of lithium ions in solid-state lithium-ion batteries at different temperatures of 60°C, 40°C, 20°C, 0°C, -5°C, -10°C, -15°C, and -20°C. Detailed discussion and exploration of the impact of changing electrolyte thickness and cathode thickness on reducing lithium ion transport distance and improving lithium ion work efficiency on battery rate performance. The simulation results show that reducing the transmission distance of lithium ions appropriately to improve transmission efficiency can effectively enhance the rate performance of solid-state batteries. This article studies the rate performance of solid-state lithium batteries in high-temperature environments and proposes a method to improve the rate performance of solid-state batteries in low-temperature environments, providing guidance and engineering value for the structural design of solid-state batteries.

Keywords

Wide Temperature Range, Magnification Performance, Multiphysics, Modeling and Simulation

Copyright © 2026 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

锂离子电池又称为“摇椅电池”作为新一代的储能电池，与其他电池相比较，具有能量密度高、工作温度范围广、自放电小等优点。故此，锂离子电池多运用于电子通信、航空航天、新能源汽车等领域。然而，液态锂离子电池在极端的工作环境下导致发生漏液的几率大大增加，出现热失控问题，存在很大的安全隐患[1]-[4]。固态锂离子电池不仅解决了液态电池不可避免的电池安全问题，同时也是未来储能技术发展的重要方向。与传统的锂离子电池相对比，固态锂离子电池具有良好的热稳定性，并且锂离子的传递过程是在固相中进行，锂枝晶不易在固-固界面生成[5]。由于固态电解质具有离子电导率低、固-固界面反应速率慢等缺陷，使倍率性能和能量密度存在不可兼得现象[6]。因此，提升固态锂离子电池的倍率性能已成为目前主要挑战之一。

研究者们发现固态锂离子电池想要保持良好的倍率性能，必须在锂离子传输机理上深入研究。富忠恒等[7]提出固态锂离子电池上锂离子传输能力很大程度上决定电池的倍率性能，着重讨论影响固态电解质锂离子运输的重要因素(晶体结构、电子结构、外部因素及晶界)。Yaser [8]等通过实验推导出锂离子扩散系数与温度之间的关系，并发现在低温条件下电池的倍率性能大幅度降低。李煜宇[9]等介绍和讨论了

正极材料固-固界面稳定性及优化方法,同时归纳了常用的全固态锂离子电池正极材料固-固界面优化方法,提升化学稳定性、电化学稳定性和热稳定性等。

上述研究在材料层面取得了显著进展,当前针对固态电池宽温域性能的建模研究仍存在明显不足。尤其值得关注的是,大多数仿真模型侧重于材料本征属性的离子电导率、扩散系数等随温度的变化,而较少系统性地探究电池关键几何参数(如电解质厚度、电极厚度)与低温倍率性能之间的内在关联及优化空间。几何参数的改变直接影响锂离子的传输路径和界面接触面积,这对于离子电导率较低的固态电池在低温环境下的性能表现至关重要,但在这方面的定量仿真研究较少。

因此,本文采用 COMSOL 多物理场仿真软件建立固态锂离子电池的二维模型,以电解质厚度及阴极厚度作为关键几何参数,针对固态锂电池在宽温域下的倍率性能、锂离子浓度分布及电池自身温度的进行仿真。模拟了固态电池在其不同应用场所下的适应性和性能表现,通过优化固态电池结构进而提升电池倍率性能指明了方向,对电池结构设计具有理论指导和工程价值。

2. 仿真方法

2.1. 模型建立方法

为了有效计算和实现多物理场耦合,采用 COMSOL 仿真软件建立固态锂离子电池电化学模型(如图 1 所示)和三维热模型进行双向耦合,仿真使用关键参数如表 1 所示。

模型以钴酸锂(LCO)作为正极,以锂金属(Li)作为负极,以氮氧化锂磷(LiPON)作为电解质。本文采用正极和负极相同的厚度,简化模型的建立。基于对电池的电化学性能的评估,本文对电池模型做出以下假设:

- (1) 颗粒内部的锂离子固相扩散过程遵循 Fick 定律;
- (2) 电极与电解质界面的电化学反应过程适用于 Butler-Volmer 公式;
- (3) 电解质中锂离子的传质过程适用于 Nernst-Planck 公式;
- (4) 电池内部没有其他副反应发生;
- (5) 电池内部无气相生成;
- (6) 电池内部各个部分材料保持稳定;

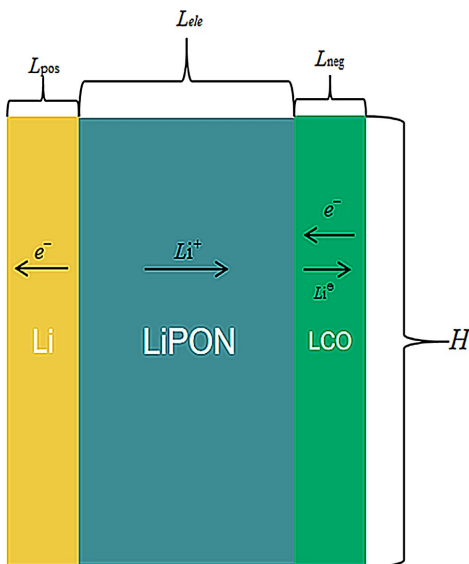


Figure 1. Schematic diagram of a two-dimensional solid-state lithium battery
图 1. 二维固态锂电池示意图

Table 1. Key parameters for battery modeling [10]
表 1. 电池建模关键参数[10]

| 名称 | 数值 |
|------------------------|---|
| LCO 关键参数 | |
| 电导率 σ_p | 1.13 ms·cm ⁻¹ |
| 反应活化能 Ea_e | 0.33 eV |
| 电极厚度 L_{pos} | 0.8 μm |
| 参考温度下扩散系数 D_p | 5×10^{-13} m ² ·s ⁻¹ |
| 密度 ρ_{LCO} | 4678 kg·m ⁻³ |
| 热容 C_p | 1172.8 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| 导热系数 K_p | 1.85 W·m ⁻² ·K |
| 阴极锂离子最大浓度 $C_{Li,max}$ | 28,000 mol/m ³ |
| LiPON 关键参数 | |
| 电导率 σ_e | 9×10^{-6} ms·cm ⁻¹ |
| 电解质厚度 L_{ele} | 2 μm |
| 参考温度下扩散系数 D_e | 9×10^{-16} m ² ·s ⁻¹ |
| 密度 ρ_{LiPON} | 2200 kg·m ⁻³ |
| 热容 C_e | 700 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| 导热系数 K_e | 20 W·m ⁻² ·K |
| 反应活化能 Ea_{LiPON} | 0.51 eV |

2.2. 电动力学方程

在负极处，因为锂负极与固态电解质是以固-固接触的方式发生反应，传统的锂电池电解质为液态仿真时采用 Newman 的多孔电极模型进行研究，固态电池电解质为固态多孔电极模型不能有效的表示固-固界面接触存在的问题，所以在 COMSOL 建模软件中采用一个电极表面进行仿真。

负极发生的化学反应为：



该反应过程可以通过 Butler-Volmer 电动力学方程进行描述：

$$i_n = i_{0,n} \left(e^{\frac{a_n F \eta}{RT}} + e^{-\frac{(1-a_n) F \eta}{RT}} \right) \quad (2)$$

式子中， i_n (A/cm²) 表示为负极电流密度； $i_{0,n}$ (A/cm²) 为负极交换电流密度； a_n 为反应(1)的传递系数； F (96485 C/mol) 为法拉第常数； R (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹) 表示为气体常数； T (K) 表示为温度； η (V) 表示为过电势。

其中公式(2)中的交换电流密度 $i_{0,n}$ 和过电势 η ，可分别用公式(3)和公式(4)表示：

$$i_n = FK_n \left(\frac{C_{Li^+}}{C_{Li^+,0}} \right)^{a_n} \quad (3)$$

$$\eta = \Phi_s - \Phi_l - E_{eq} \quad (4)$$

式子中， K_n ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 表示为反应(1)的反应速率常数； C_{Li^+} (mol/m^3) 表示为正极锂离子浓度； $C_{Li^+,0}$ (mol/m^3) 表示为电解质锂离子浓度； Φ_s (V) 表示为电极电势； Φ_l (V) 表示为电解质电势； E_{eq} (V) 表示为平衡电位。

公式(3)中反应速率常数 K_n 可用 Arrhenius 公式(5) [10] 进行表示：

$$K_n = K_n^0 e^{\frac{Ea_n}{k_B} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (5)$$

式子中， K_n^0 表示为参考温度下的反应速率常数； k_B 表示为玻尔兹曼常数； Ea_n 表示为阳极反应活化能； T_{ref} 表示为参考温度(298.15 K)。

在正极处，同样在 COMSOL 建模软件中采用一个电极表面进行仿真。

正极发生的化学反应为：



该反应过程可以通过 Butler-Volmer 电化学动力学方程进行描述：

$$i_p = i_{o,p} \left(e^{\frac{a_p F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-a_p) F \eta}{RT}} \right) \quad (7)$$

式子中， i_p (A/cm^2) 表示为正极电流密度； $i_{o,p}$ (A/cm^2) 表示为正极交换电流密度； a_p 表示为反应(6)的传递系数。

其中公式(7)中的交换电流密度 $i_{o,p}$ 可用公式(8)进行表示：

$$i_{o,p} = FK_p \left(\frac{(C_{Li,max} - C_{Li}) C_{Li^+}}{(C_{Li,max} - C_{Li,min}) C_{Li^+,0}} \right)^{a_p} \left(\frac{(C_{Li} - C_{Li,min}) C_{Li^+}}{C_{Li,max} - C_{Li,min}} \right)^{1-a_p} \quad (8)$$

式子中， K_p ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 为反应(6)的反应速率常数； C_{Li} (mol/m^3) 为固体电极中锂的浓度； $C_{Li,max}$ (mol/m^3) 为固体电极中锂的最大浓度； $C_{Li,min}$ (mol/m^3) 表示为固体电极中锂的最小浓度； a_p 表示为反应(6)的传递系数。

公式(8)中反应速率常数 K_p 可用 Arrhenius 公式(9) [11] 进行表示：

$$K_p = K_p^0 e^{\frac{Ea_c}{k_B} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (9)$$

其中， K_p^0 表示为参考温度下的反应常数速率； Ea_c 表为阴极反应活化能。

通过上述控制方程观察发现，无论是电化学动力学方程还是正负极反应常数速率公式时刻与温度精密联系。

2.3. 传质方程

固态电解质电池在充电时， Li^+ 从正极中释放出去，并穿过固态电解质移动到负极，在参与电化反

应后被还原成 Li 并嵌入负极晶格内，放电的过程则与上述过程相反。因此，固态电解质电池的物质传输过程包括两大部分。

一是 Li^+ 在电极中的扩散过程中，该过程遵循 Fick 定律：

$$J_i = -D_i \nabla c_i \quad (10)$$

该过程可由式子(10)表示，式子中表示为组分浓度；表示为锂离子扩散系数；表示为组分面通量；表示为梯度算子；负号表示为浓度梯度方向和扩散反向相反。

二是 Li^+ 在固态电解质中的扩散及迁移过程，该过程可以用 Nernst-Planck [11] 方程(11)描述。

$$J_i = -D_i \nabla c_i + \frac{z_i F D c_i}{RT} \nabla \Phi_i \quad (11)$$

式子中， j_i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 表示为传质面的通量； z_i 表示为组分电荷数。

$$D_i = D_i^0 \exp\left(\frac{Ea_{\text{LiPON}}}{k_B} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (12)$$

式子中， D_i^0 表示为参考温度下(298.15 K)的锂离子扩散系数； Ea_{LiPON} 表示为电解质(LiPON)的活化能。上述中 D_i 的表达式为(12)，其中表明锂离子的扩散系数收到温度的影响，固态锂离子仿真时应当考虑温度对模型的影响。

由于电极和固态电解质不具有流动性，因此电极和固态电解质中的传质过程需满足质量守恒方程(13)：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot j_i = R_i \quad (13)$$

式子中， R_i ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) 表示为组分中参与反应的速率； t (s) 表示为时间。

2.4. 传热方程

电池在充电和放电过程的热源包括可逆热和不可逆热两大部分[12]。可逆热由于化学反应的存在，物质的产生和消耗会引起系统的熵变，该变化产生的热名为可逆热，它产生于电极与固态电解质界面。不可逆热由于极化效应产生了多种类型的极化热，包括电化学极化热、浓差极化热和欧姆极化热，这部分热量是不可逆的。电化学极化热和浓差极化热发生在电极与固态电解质的界面，而欧姆极化热则在电极和固态电解质等导体内部产生[13]。对于固体内部的传热，由公式(14)和(15)表示：

$$d_z \rho C_p u \cdot \nabla T + \nabla q = d_z Q + q_0 \quad (14)$$

$$q = -d_z k \nabla T \quad (15)$$

$$q_0 = h(T_0 - T) \quad (16)$$

式子中， d_z (m) 表示为材料的厚度； ρ (kg/m^3) 表示为材料的密度； T (K) 表示为温度； C_p ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 表示为材料的等压热容； u (m/s) 表示为速度矢量； k (W/m) 表示为导热系数； Q (W/m^3) 表示为热源体积功率； q_0 ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 表示为热通量； T_0 (K) 表示为外界温度。

2.5. 耦合方法

电化学过程和传热过程是同时发生、相互影响的。电化学反应发生的过程会产生热量，改变锂离子固态电池的温度；由于温度的改变会影响电化学反应过程中的电导率、扩散系数、反应速率常数等物理量。热模型以电化学模型计算得到锂离子电池的产热速率作为热模型的热源推导出锂离子电池内部温度场，电化学模型根据温度调整相关的参数。两个模型的耦合关系如图 2 所示。

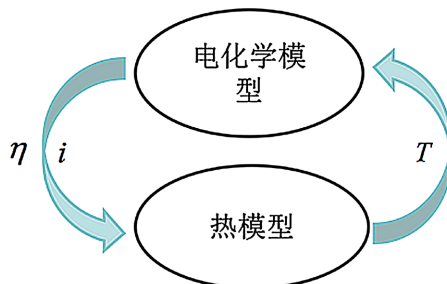


Figure 2. Relationship between electrochemical and thermal models
图 2. 电化学模型和热模型关系

电化学 - 热耦合模型应当满足能量守恒方程, 由公式(17)表示:

$$\rho C_p \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q_h \quad (17)$$

$$Q_h = Q_m + Q_{ohm} + Q_{rea} \quad (18)$$

$$Q_m = i_{loc} T \left(\frac{\partial E_{eq}}{\partial T} \right) \quad (19)$$

$$Q_{ohm} = -(i_s \cdot \nabla \Phi_s + i_l \cdot \nabla \Phi_l) \quad (20)$$

$$Q_{rea} = i_{loc} \cdot \eta \quad (21)$$

式子中, k 表示为导热系数; Q_h 表示为总热功率密度, 由极化热 Q_m 、欧姆热 Q_{ohm} 、反应热 Q_{rea} 之和。通过方程建立电化学模型和传热模型之间的关系, 完成电化学 - 热耦合模型求解。

2.6. 求解思路

通过 COMSOL 多物理场仿真软件从而修改参数 T (温度), 模拟固态锂电池分别在 60°C 、 40°C 、 20°C 、 0°C 、 -5°C 、 -10°C 、 -15°C 和 -20°C 不同温度下的电池放电曲线。

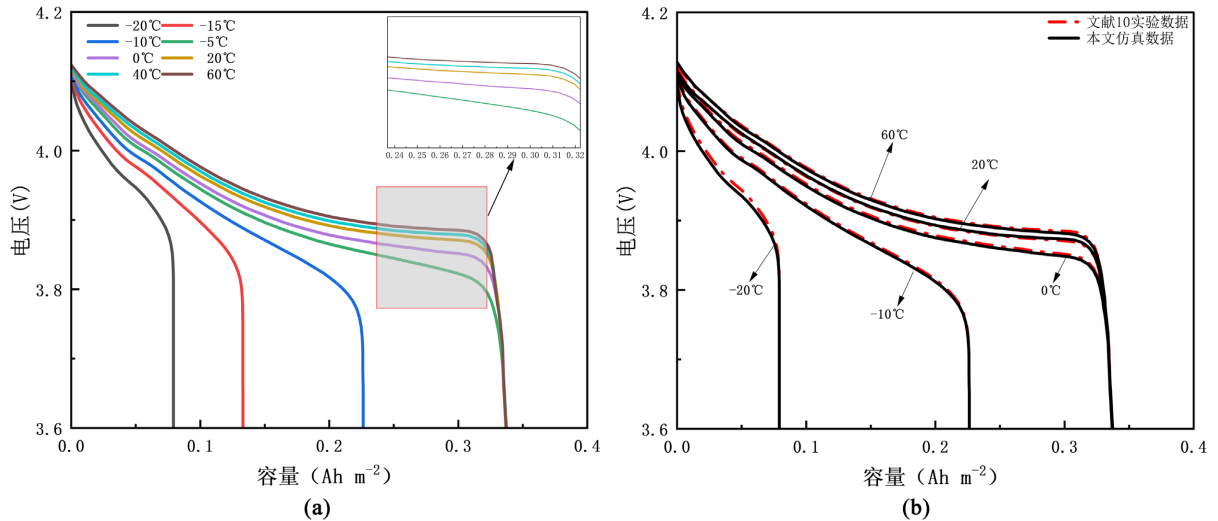
在使用软件参数化扫描的功能对正极体关于 0.1C, 1C, 2C 和 4C4 个倍率分别求解, 以得到固态锂电池的电池倍率性能, 并分析温度对电池倍率性能的影响。

3. 仿真分析

模拟了固态锂离子电池在宽温域下的锂离子浓度分布和电池容量的变化。固态电池在 60°C 、 40°C 、 20°C 、 0°C 、 -5°C 、 -10°C 、 -15°C 和 -20°C 不同温度下的放电容量如图 3 所示。通过图 3 可以发现, 极端温度下放电曲线图与文献[14]中基本一致。

从图 3 可知, 环境温度对电池放电容量的影响极为明显。在环境温度高于 -5°C 时, 随着温度的降低电池容量变化不明显, 但可以看出电压随着温度的降低而降低。降低温度影响固态电解质的离子扩散系数, 减少电池的放电效率, 同时降低温度固态电池电极材料中的电化学反应速率会减缓, 在放电过程中无法快速释放能量, 导致放电性能下降。当环境温度低于 -5°C 时, 电池的容量从 $0.336 \text{ Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ (-5°C) 快速下降至 $0.226 \text{ Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ (-10°C) 和 $0.133 \text{ Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ (-15°C)。当环境温度到 -20°C 时, 电池容量降低至 $0.079 \text{ Ah}\cdot\text{m}^{-2}$, 甚至不到原来室温容量的二分之一。以上数据表明高温环境下 ($20^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$) 对固态电池放电性能影响不明显, 但在低温环境下 ($-5^\circ\text{C}\sim -20^\circ\text{C}$) 对固态电池放电性能有着显著的影响, 特别是在极寒环境温度下。在高温环境下, 图 4 表明了不同环境温度及放电倍率下固态电池的相对容量(以常温 20°C 1C 倍率放电下的容量为参考)。从该图看出, 当电池以 0.1C、1C 及 2C 放电时, 环境温度对电池的容量基本上无任何影响, 电池都能放出约 99% 的容量。而当电池在 4C 的放电条件下, 能明显看出电池放电容量从 2C 的 98% 下降

到 91%左右。因为当放电倍率从 2C 增加到 4C，高倍率的放电会导致电池内部的电流密度增加，进而引发电池内部的电阻升高，产生较大的极化现象，高电流同时会加剧极化效应，使得电池的有效电压降低，进而降低电池的容量。



图注：(a) 不同温度放电曲线仿真图；(b) 极端温度下文献 14 放电曲线与仿真放电曲线对比。

Figure 3. Discharge curves at different temperatures
图 3. 不同温度下的放电曲线

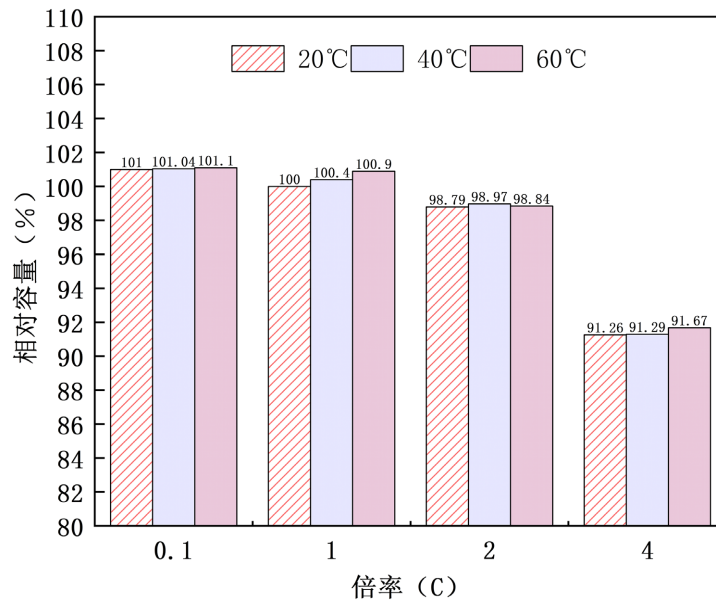


Figure 4. Effect of rate and temperature on relative capacity
图 4. 倍率与温度对相对容量的影响

通过图 5 发现随着温度的降低，固态电池放电容量整体层显下滑趋势。在相同倍率下，-5°C时的放电容量最高，-10°C其次，-15°C最低，表明倍率性能的剧烈变化直接加速电池容量的衰减，影响循环寿命，这是因为低温下固态电池内部的离子导电率和电化学反应活性降低，导致放电性能变差。在相同温度下，放电倍率越高，放电容量越低。因此倍率越高，电池内的离子传输速率和反应速率要求越高，固

态电池在高倍率下难以保持较高的容量。当低温和高倍率共同作用时(如 -15°C 和 4C)，放电容量降到最低。这是由于低温和高倍率会产生叠加效应，导致电池性能衰减最为严重。

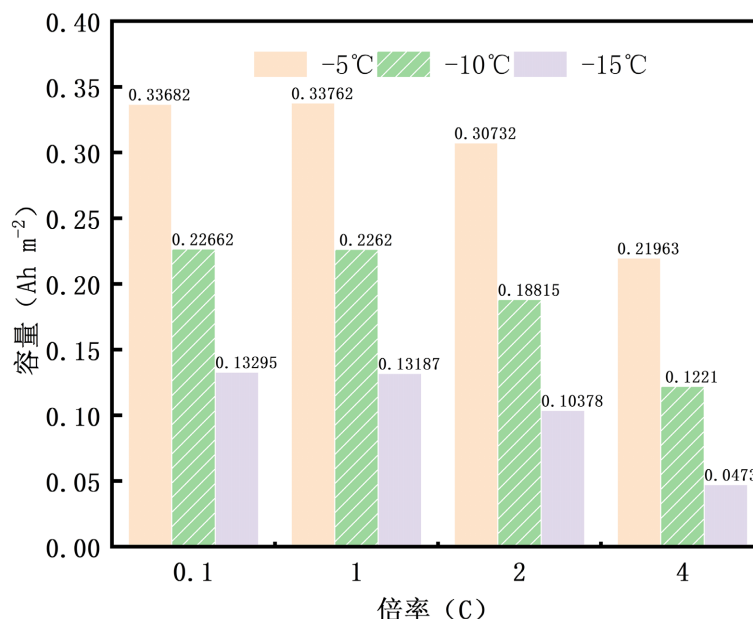


Figure 5. The effect of rate and temperature on capacity
图 5. 倍率与温度对容量的影响

图 6 展示了电池在 -5°C 、 -10°C 及 -15°C 的环境下的放电曲线。发现环境温度对固态电池有着显著的影响，随着温度的降低，电池容量下降的越明显。当环境温度为 -5°C 电池以 0.1C 放电时，电池容量能达到 $0.336\text{ Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ ，当电池以 4C 放电时电池容量为 $0.219\text{ Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ ，容量下降 34.8% 。可以看出电池的放电平台电压逐渐下降，是因为电流增大引起的电压下降、在低温条件下化学反应速率不足所造成的极化现象。在较低倍率(0.1C 和 1C)的情况下，电池的放电曲线更加平缓，电压较为稳定，放电平台较高且持续时间长。而在较高倍率(如 2C 和 4C)时，电压下降更快，放电平台变得不明显，意味着在高倍率放电时内阻效应较为明显，导致高倍率放电时电压下降和容量减少。

为了研究温度对电池容量衰减的机理，对锂离子扩散系数进行计算。通过对公式(5)变形为公式(22)。

$$D_i = D_i^0 e^{\frac{Ea_{LiPON}}{k_B T_{ref}} (T - T_{ref})} \quad (22)$$

根据方程发现 K_n^0 、 k_B 、 T_{ref} 、 Ea_{LiPON} 和 D_i 在本次实验中均为固定值，猜想最终影响锂离子扩散系数的主要因素是环境温度和电池温度 T 。为了进一步验证实验猜想，对电池在各个倍率进行下放电仿真实验并记录电池内部温度的变化。

图 7 展示了固态电池在 60°C (a)、 40°C (b)、 20°C (c)、 -5°C (d)、 -10°C (e)及 -15°C (f)温度下以 1C 放电条件放电 1800 s 电池内部温度的变化情况。在高温环境下，发现固态电池放电 1800 s 时自身温度与环境温度差为 5.8°C (60°C)、 4.7°C (40°C)和 3.5°C (20°C)，结合图 3 不同温度下的电池放电曲线，表明环境温度越高电化学反应加快，电池放电容量增加，电池自身产热越多，电池放电平台也越稳定。在低温环境下，放电 1800 s 时自身与环境温差为 3.42°C (-5°C)、 2.37°C (-10°C)和 1.9°C (-15°C)，随着温度的降低自身反应产热下降，电化学反应速率下降，导致电池容量下降。

图 8 展示了 1800 s 时的固态电池在 4C 高放电倍率下不同温度电解质中锂离子浓度的二维图。发现

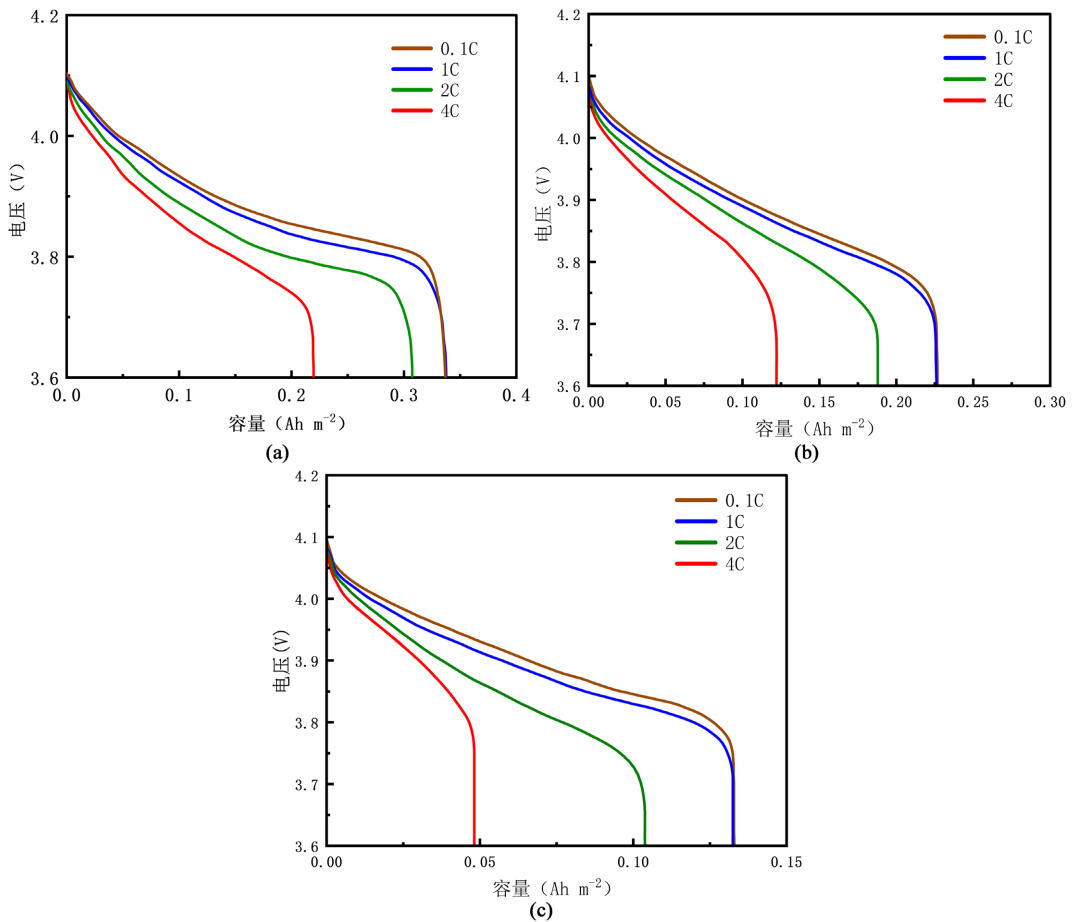


Figure 6. Discharge curves of the battery at different rates at -5°C (a), -10°C (b), and -15°C (c)
图 6. 在 -5°C (a)、 -10°C (b)及 -15°C (c)下电池不同倍率的放电曲线

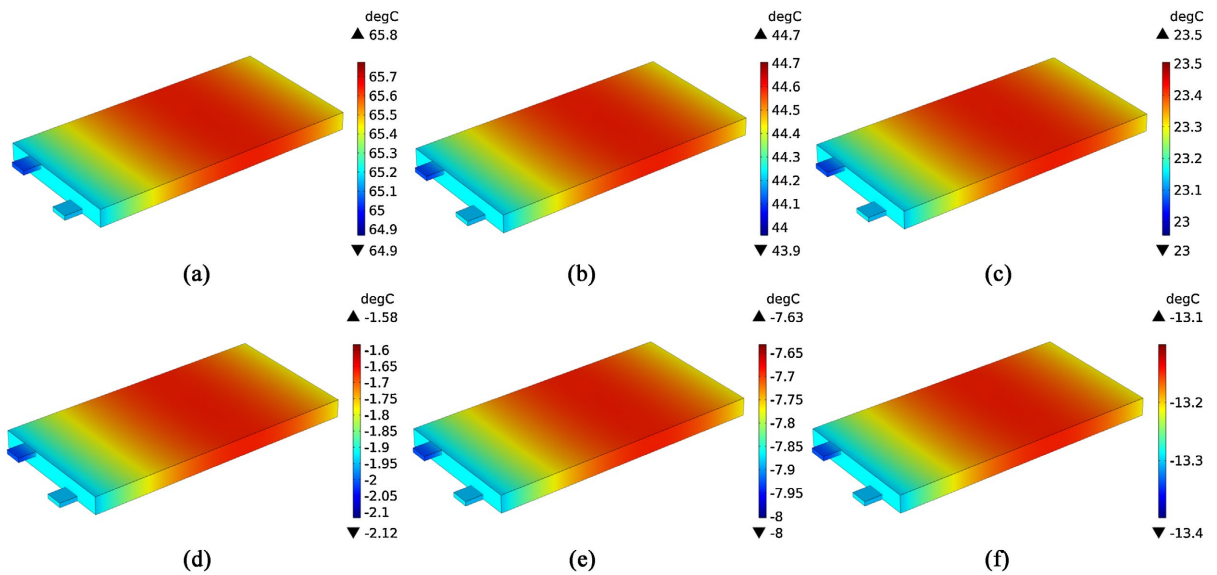


Figure 7. Internal temperature changes of the battery at a discharge rate of 1C under conditions of 60°C (a), 40°C (b), 20°C (c), -5°C (d), -10°C (e), and -15°C (f)

图 7. 电池以 1C 的放电倍率在温度为 60°C (a)、 40°C (b)、 20°C (c)、 -5°C (d)、 -10°C (e)及 -15°C (f)的条件下内部温度变化

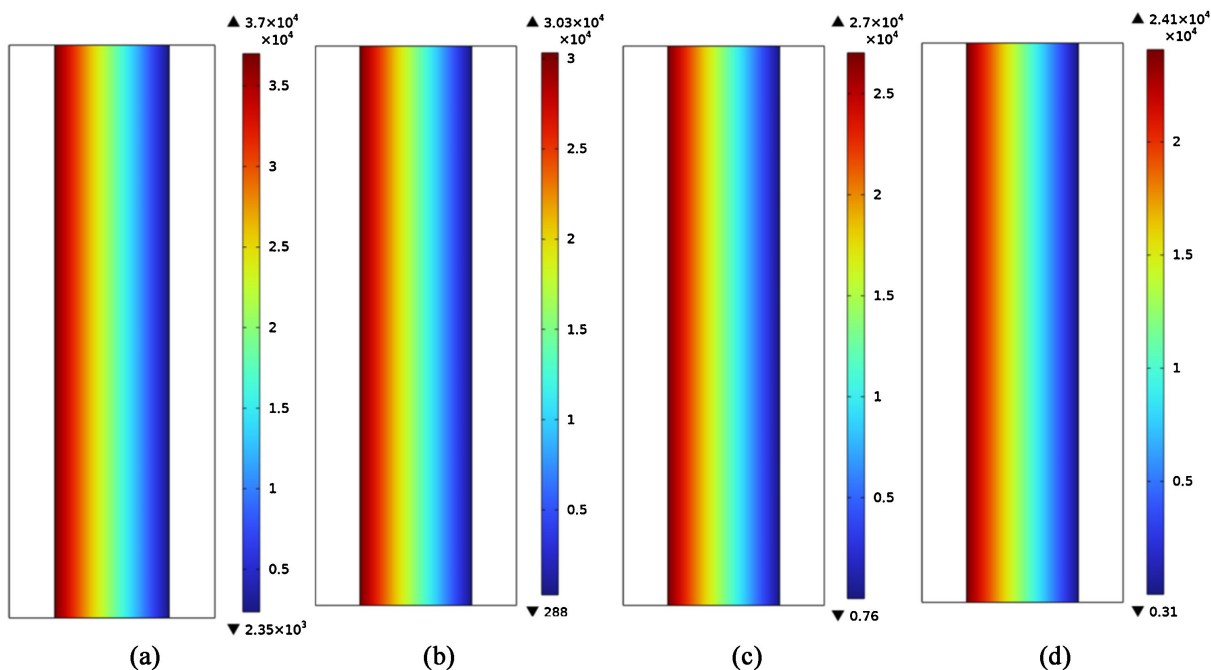


Figure 8. Lithium ion concentration in electrolytes at 60°C (a), 0°C (b), -5°C (c), and -15°C (d)

图 8. 60°C (a)、0°C (b)、-5°C (c)、-15°C (d) 电解质中锂离子浓度图

电解质两侧的浓度差分别为 $34,652.1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (60°C)、 $30,036.9 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (0°C)、 $27,022.24 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (-5°C) 及 $24,080.69 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (-15°C)。随着温度的降低电解质两侧浓度差不断减小，电解质中锂离子的扩散随着温度的降低而逐渐降低，使得阳极与电解质处锂离子最大浓度不断下降，影响锂离子的扩散运动，从而影响阴极与电化学反应的进行和电池的充放电性能。这是由于随着温度的降低电解质两侧锂离子浓度差减小，阴极界面处锂离子浓度接近零，导致严重的界面浓差极化。这种持续的极化状态会引发不可逆的界面副反应，并因锂的不均匀沉积与脱嵌产生巨大的界面应力，反复作用下导致固-固界面接触失效，从而加速电池容量衰减，缩短循环寿命。

仿真结果表明在低温环境中锂离子扩散系数下降严重，锂离子在电解质中的运动下降引起阴极与电解质界面处锂离子浓度非常接近于 $0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，导致阴极界面的锂离子不能满足电化学反应的需求电解质的两侧产生严重的浓差极化，严重的浓差极化会产生较高的极化电位使得电化学反应难以进行，促使锂离子无法从电解质中进入阴极电池也无法的正常进行工作，极大影响着固态电池的整体性能。这一仿真结果所得到的变化趋势图和文献[14]上的变化趋势图基本相似。

图 9 展示了 1800 s 时的固态电池在 4C 高放电倍率下不同温度电解质中最大锂离子浓度图。分别对应着 $37,003 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (60°C)、 $30,325 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (0°C)、 $27,023 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (-5°C) 及 $24,081 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (-15°C)，随着温度的升高电解质中锂离子最大浓度也不断增加，这一显著现象是由于高温使得锂离子扩散系数加大从而加快锂离子浓度的扩散运动，进一步提升电池的放电性能。

从图 10 中显示了，固态电池在 4C 放电倍率下及不同温度下阴极中锂离子浓度的二维分布图。结果表明：当温度为 -5°C 和 -15°C 时，对应的阴极锂离子浓度为 $21,743 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $17,734 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，远远低于阴极中锂离子的最大浓度。当温度为 60°C 时，对应的阴极锂离子浓度为 $27,357 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，非常接近阴极最大锂离子浓度 ($28,000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$)。在 -15°C 时阴极锂离子浓度差为 $13,004.7 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，相比于 60°C ($1809 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 -5°C ($1395 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$) 时锂离子浓度差较大。这说明随着温度的下降，电极-电解质界面阻抗增加及锂离子的扩散系数降低，严重阻碍了锂离子的传输效率，放电反应不完全。在阴极的锂离子浓度不

断下降，所需的锂离子不能及时补充，最终导致电池放电随着锂离子的耗尽而终止。

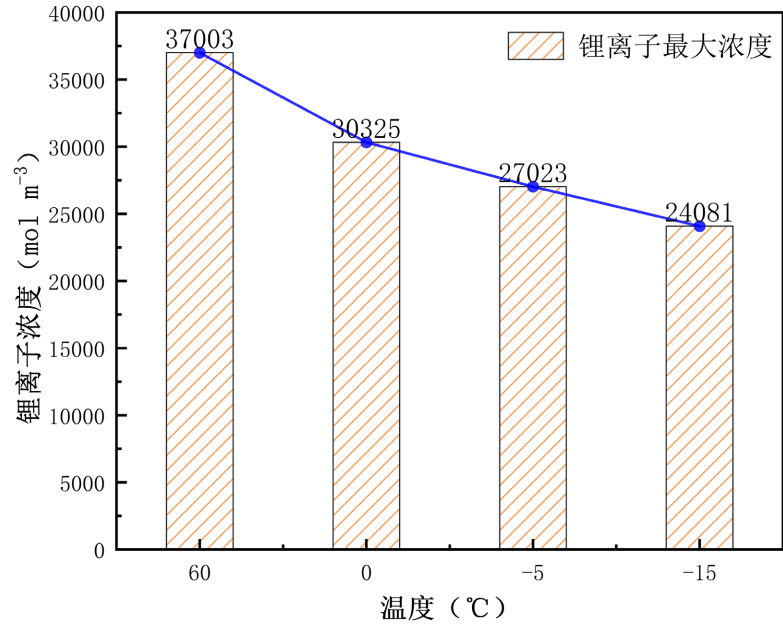


Figure 9. Maximum lithium-ion concentration in electrolyte at different temperatures
图 9. 不同温度下电解质中最大锂离子浓度图

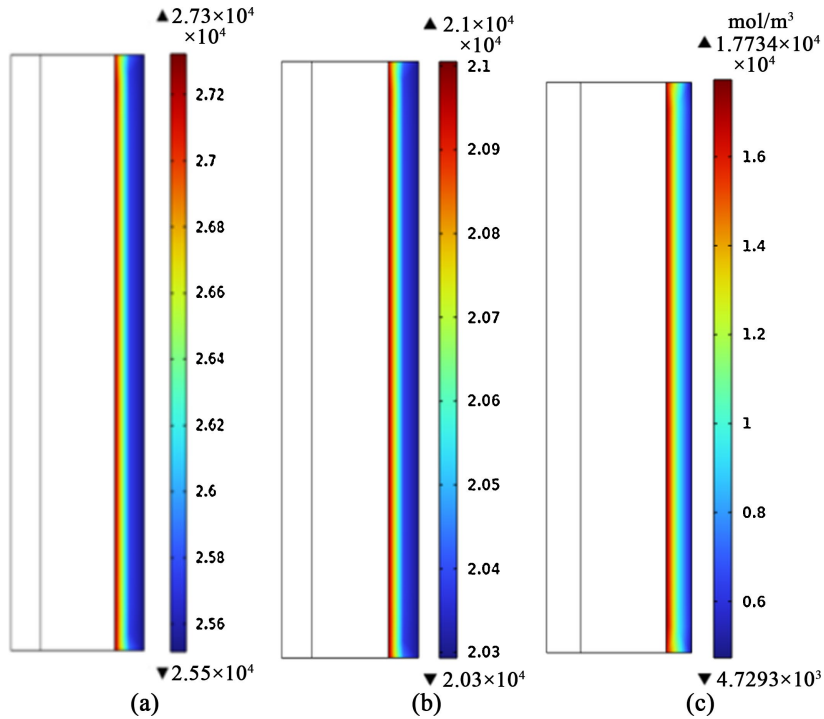


Figure 10. Cathode lithium-ion concentration graphs at 60°C (a), -5°C (b), and -15°C (c)
图 10. 60°C (a)、-5°C (b)、-15°C (c)阴极锂离子浓度图

上述表明环境温度越高使得锂离子扩散系数增加。锂离子在电极中的迁移速度加快，嵌入容易，使电池放电容量加大；锂离子在电解质中的扩散速度加快，能更快的到达界面进行反应，减少局部浓度差

异, 从而降低浓差极化提高电池的寿命。在低温环境下锂离子扩散系数下降, 锂离子在电极和电解质中的扩散较为缓慢, 嵌入困难, 导致使得电池容量急速下降。因此, 锂离子的扩散系数是限制电池低温性能的重要因素之一, 提升电池在低温环境下的性能, 必须提升锂离子在工作中扩散的速率, 增强锂离子扩散系数或者减少锂离子的扩散路径。接下来以减少锂离子扩散路径为研究重心, 研究了不同阴极厚度以及不同电解质厚度对固态电池性能的影响。

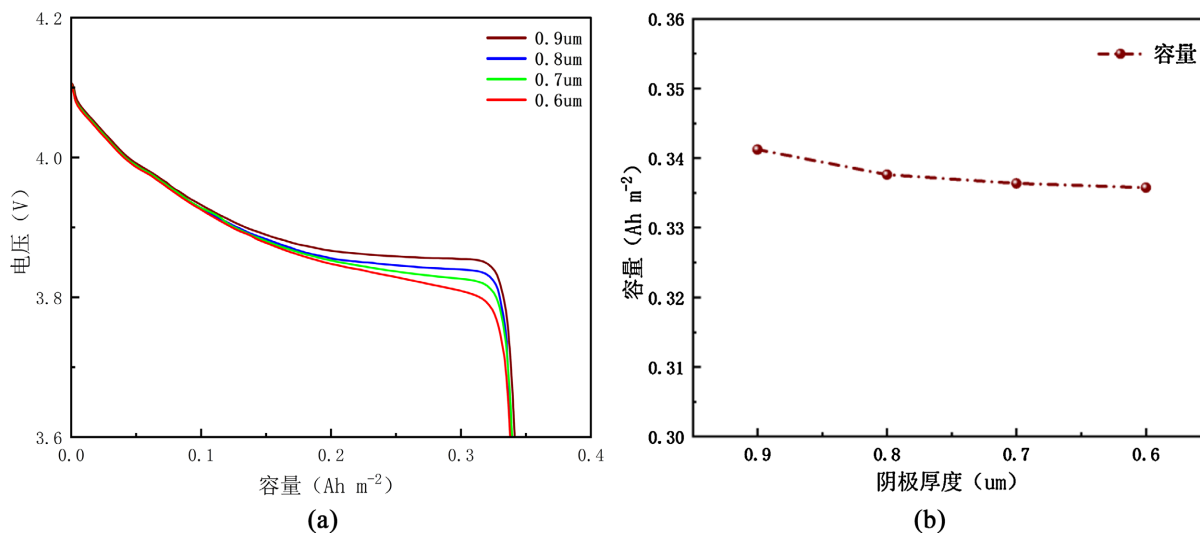


Figure 11. Discharge curves at a discharge rate of 1C at -5°C for different cathode thicknesses (a); relationship between cathode thickness and capacity (b)

图 11. 在 -5°C 放电倍率为 1C 时, 不同阴极厚度的放电曲线图(a); 阴极厚度与容量关系图(b)

不同阴极厚度下的固态电池放电曲线如图 11 所示。通过图像可以看出随着阴极厚度的降低, 电池放电容量逐渐降低, 原本被稳定的放电平台逐渐消失。当电池阴极的厚度从 $0.9\ \mu\text{m}$ 下降至 $0.6\ \mu\text{m}$ 时, 容量的大小从 $0.341\ \text{Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ 下降至 $0.335\ \text{Ah}\cdot\text{m}^{-2}$, 容量衰减率约为 2%。这是由于降低电池阴极的厚度使得阴极活性材料的总量减少, 最终导致储存在阴极锂离子的总数量减少, 从而降低电池容量。

图 12 展示了固态电池在温度 -5°C 下, 不同阴极厚度中锂离子浓度的二维分布图。结果表明: 当电池阴极厚度分别为 $0.7\ \mu\text{m}$ 、 $0.8\ \mu\text{m}$ 、 $0.9\ \mu\text{m}$ 时, 分别对应的正极锂离子浓度大小为 $22,082\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $21,005\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $20,814\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 远远低于阴极中锂离子的最大浓度。这说明在 1C 倍率放电条件下, 锂离子的扩散系数较低, 放电反应不完全, 导致锂离子在阴极中残留空位。当电解液厚度为 $0.6\ \mu\text{m}$ 时, 放电结束时固态锂离子电池阴极内锂离子浓度为 $25,146\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 逐步接近阴极内锂离子的最大浓度。由此可得, 随着固态电池阴极厚度的减小, 缩短锂离子在阴极中的传输路径, 活性物质的利用率下降, 导致电池的总容量的下降。

图 13(a)展示了不同电解质厚度的固态电池在低温下的放电性能。当电解质为 $0.6\ \mu\text{m}$ 时所得容量 $0.335\ \text{Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ 与电池正常放电最大容量 $0.336\ \text{Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ 相比, 之间的差异不到 0.5%。放电倍率为 4C 时, 电解质厚度从 $2\ \mu\text{m}$ 降低至 $0.6\ \mu\text{m}$ 时电池的容量从 $0.306\ \text{Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ 升高至 $0.335\ \text{Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ 电池容量增加 9.4%, 且放电平台更加稳定。此外, 随着电解质的厚度减少, 可以明显的看出电池放电性能越来越稳定。从图 13(b) 看出电解质厚度在 $1\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间, 电池容量呈线性增加; 当电解质厚度为 $0.6\sim 1\ \mu\text{m}$ 之间增长率大大减少, 由此可以推测出最优电解质厚度范围可能位于 $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 之间。结果表明电池在高倍率放电条件下, 适当的减小电解质的厚度, 不仅可以提高固态电池的电容, 而且改善和稳定了电池的放电平台。但是通过牺牲体积能量密度为潜在代价, 更薄的电解质层可能降低系统的机械强度, 为保证结构完整性和安全性。因此, 倍率性能的优化必须与能量密度目标协同考虑。

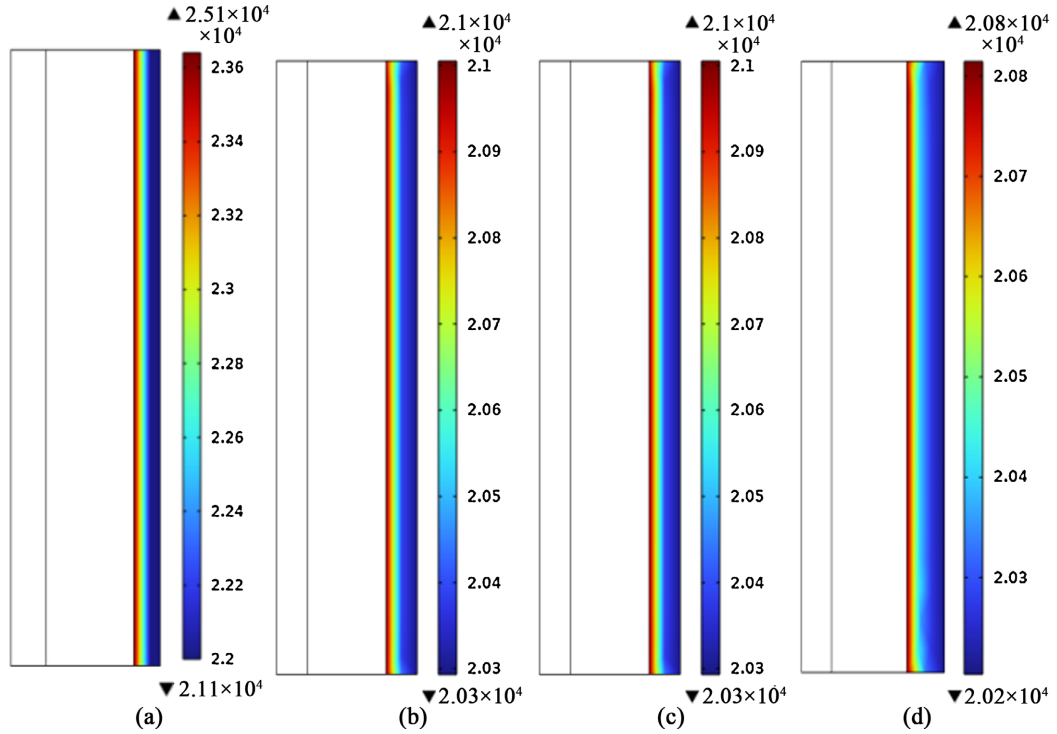


Figure 12. Two-dimensional distribution of lithium-ion concentration at -5°C and a discharge rate of 1C: (a) $0.6\ \mu\text{m}$, (b) $0.7\ \mu\text{m}$, (c) $0.8\ \mu\text{m}$, (d) $0.9\ \mu\text{m}$

图 12. 在 -5°C 放电倍率为 1C 时, 不同阴极厚度内锂离子浓度的二维分布: (a) $0.6\ \mu\text{m}$ 、(b) $0.7\ \mu\text{m}$ 、(c) $0.8\ \mu\text{m}$ 、(d) $0.9\ \mu\text{m}$

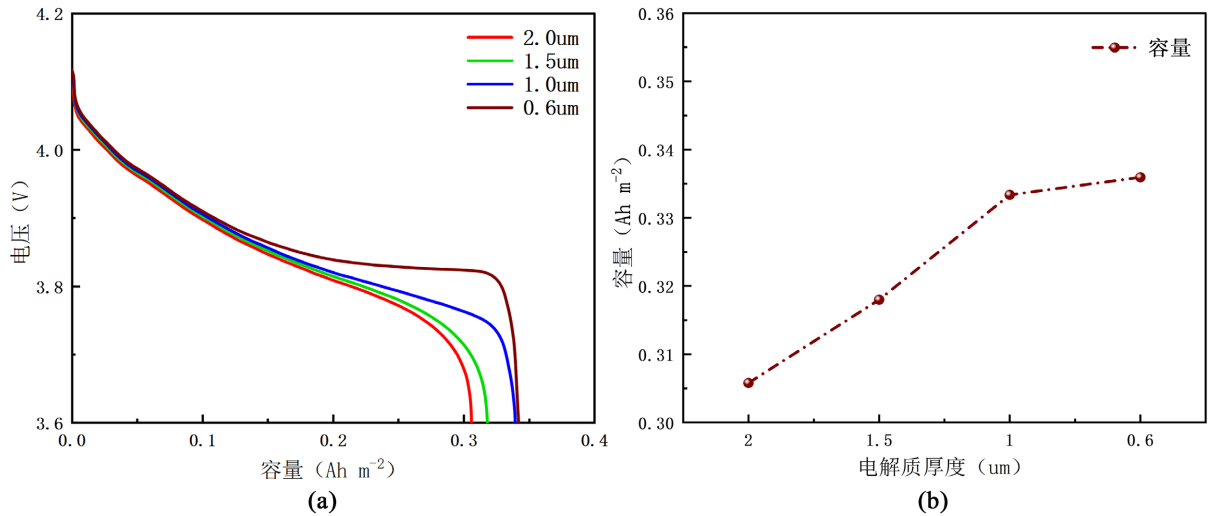


Figure 13. Discharge curves of different electrolyte thicknesses at a discharge rate of 4C at -5°C (a); Relationship diagram between electrolyte thickness and capacity (b)

图 13. 在 -5°C 放电倍率为 4C 时, 不同电解质厚度的放电曲线图(a); 电解质厚度与容量关系图(b)

图 14 展示了电池在 4C 放电倍率下, 不同电解质厚度中锂离子浓度分布二维图。当电解质厚度为 $1.5\ \mu\text{m}$ 时, 电解质左右两侧的锂离子浓度差为 $27024\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 阴极与电解质界面处的锂离子浓度为 $0\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 电极两侧的锂离子浓度极化严重。当电解质厚度减少至 $0.6\ \mu\text{m}$ 时, 电解质两侧的锂离子浓度差减小至 $19,518.5\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右, 以及阴极与电解质界面处的锂离子浓度为 $3752.5\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 引起这一变化最主要的

原因是锂离子的传输距离缩短，电解质的内阻降低促进锂离子的迁移，使得锂离子的传输能够满足在电极处的消耗，从而改善了固态电池在低温下的倍率性能。

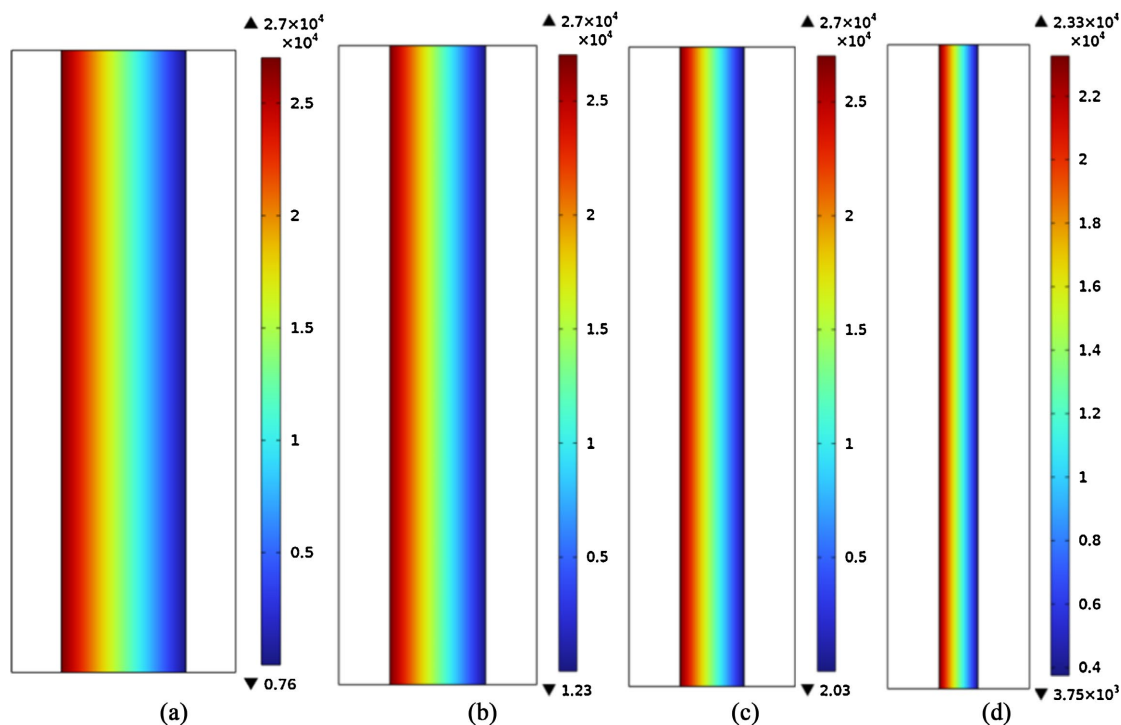


Figure 14. Two-dimensional distribution of lithium-ion concentration in different electrolyte thicknesses at a discharge rate of 4C at -5°C : (a) $2\ \mu\text{m}$, (b) $1.5\ \mu\text{m}$, (c) $1\ \mu\text{m}$, (d) $0.6\ \mu\text{m}$

图 14. -5°C 放电倍率为 4C 时，不同电解质厚度中锂离子浓度的二维分布：(a) $2\ \mu\text{m}$ 、(b) $1.5\ \mu\text{m}$ 、(c) $1\ \mu\text{m}$ 、(d) $0.6\ \mu\text{m}$

4. 结论

在本次实验研究中，通过有限元仿真软件构建了固态锂离子电池的二维模型，并模拟固态锂电池在宽温域下的倍率性能及电池内部温度的变化情况，结果表明：

(1) 固态电池在高温环境下高倍率的放电会导致电池内部的电流密度增加，进而引发电池内部的电阻升高，产生较大的极化现象，高电流同时会加剧极化效应，使得电池的有效电压降低，进而降低电池的容量。

(2) 在低温环境下，阴极厚度从原来的 $0.9\ \mu\text{m}$ 减少至 $0.6\ \mu\text{m}$ 并在 4C 放电时，容量的大小从 $0.341\ \text{Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ 下降至 $0.335\ \text{Ah}\cdot\text{m}^{-2}$ ，容量衰减率约为 2%，阴极厚度的减少对电池的性能影响并不明显。

(3) 在低温环境下，电解质厚度从 $2\ \mu\text{m}$ 降低至 $0.6\ \mu\text{m}$ 时电池容量提升 9.4%，当电解质为 $0.6\ \mu\text{m}$ 时放电容量接近理论最大值。但处于对电池结构考虑推测出最优厚度范围可能为 $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ ，在确保电池安全性的同时提升电池的性能。适当降低电解质厚度可有效减少极化现象、提升容量并增加高倍率的放电性能，但需要权衡机械强度与制造工艺限制。

(4) 通过结构优化提升电池低温倍率性能需要牺牲能量密度为代价，而在高倍率性能下，会急剧加速寿命衰减、引发机械失效和热失控风险。因此，电池设计必须进行系统性的多目标协同优化，确保倍率性能的提升不以牺牲其他关键性能为代价。

参考文献

- [1] Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J. and Ouyang, M. (2013) A Review on the Key Issues for Lithium-Ion Battery Management

- in Electric Vehicles. *Journal of Power Sources*, **226**, 272-288. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.060>
- [2] 李泓, 陈立泉. 固态电池关键材料体系发展研究[J]. 中国工程科学, 2024, 26(3): 19-33.
- [3] Moradi, Z., Lanjan, A., Tyagi, R. and Srinivasan, S. (2023) Review on Current State, Challenges, and Potential Solutions in Solid-State Batteries Research. *Journal of Energy Storage*, **73**, Article 109048. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109048>
- [4] 戚俊毅, 方儒卿, 吴勇民, 等. 全固态薄膜锂电池倍率性能[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2023, 63(9): 1440-1451.
- [5] 周静颖, 胡晨吉, 郜一蓉, 等. 全固态电池的研究进展与挑战——以表征技术和理论机制的突破推动全固态电池的原始创新[J]. 中国科学基金, 2023, 37(2): 199-208.
- [6] Zheng, G., Xue, S., Li, Y., Chen, S., Qiu, J., Ji, Y., *et al.* (2024) Anion-Mediated Interphase Construction Enabling High-Voltage Solid-State Lithium Metal Batteries. *Nano Energy*, **125**, Article 109617. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.109617>
- [7] 富忠恒, 陈翔, 姚楠, 等. 固态电解质锂离子输运机制研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2023, 44(5): 11-23.
- [8] Hamed J Jouybari, Y., Berkemeier, F. and Schmitz, G. (2022) High Performance All-Solid-State Lithium Battery: Assessment of the Temperature Dependence of Li Diffusion. *Journal of Power Sources*, **517**, Article 230709. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230709>
- [9] 李煜宇, 李真. 全固态锂离子电池正极界面的研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(4): 253-260.
- [10] Yue, F., Xia, Q., Gong, Y., Wang, M., Xia, H. and Huang, X. (2022) A Fully Coupled Electrochemical-Mechanical-Thermal Model of All-Solid-State Thin-Film Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **539**, Article 231614. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231614>
- [11] Kazemi, N., Danilov, D.L., Haverkate, L., Dudney, N.J., Unnikrishnan, S. and Notten, P.H.L. (2019) Modeling of All-Solid-State Thin-Film Li-Ion Batteries: Accuracy Improvement. *Solid State Ionics*, **334**, 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.003>
- [12] Pang, M., Wei, Y., Wang, H., Marinescu, M., Yan, Y. and Offer, G.J. (2020) Large-Format Bipolar and Parallel Solid-State Lithium-Metal Cell Stacks: A Thermally Coupled Model-Based Comparative Study. *Journal of The Electrochemical Society*, **167**, Article 160555. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd493>
- [13] Zhang, X. (2011) Thermal Analysis of a Cylindrical Lithium-Ion Battery. *Electrochimica Acta*, **56**, 1246-1255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.054>
- [14] Shen, X., Yang, Y., Zhang, X. and Chen, M. (2023) Modeling and Simulation in Rate Performance of Solid-State Lithium-Ion Batteries at Low Temperatures. *Journal of Energy Storage*, **74**, Article 109296. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109296>