

锂离子电池的循环寿命仿真

陈思, 何见超, 李峰宇, 王连旭, 赵通
平台开发部, 蜂巢能源科技有限公司, 保定市, 河北省, 中国

简介: 循环性能是动力电池性能的关键指标之一。锂离子电池是包含电化学、热学、力学等的复杂系统。电池在使用过程中, 导致其寿命衰减的原因有过充、过放、环境温度、充电方式等。深入机理研究发现SEI膜的生长和锂沉积会使电池寿命衰减。利用COMSOL仿真软件的多物理场来模拟SEI膜生长, 采用不同充放电制式, 预估其循环寿命的优劣, 从而筛选充电制度。

计算方法: 模型通过锂离子电池模块和全局常微分和微分代数方程模块的耦合实现。在锂离子电池模块中, 将锂离子电池等效为一维模型 (如图1所示), 分别对应为铜箔, 负极材料, 隔膜, 正极材料, 铝箔。电池的循环步骤通过充分的循环边界来描述。考虑SEI膜生长造成的循环容量衰减, 在多孔电极 (负极) 添加SEI膜电阻及子节点多孔电极反应来描述SEI生长过程^[1,2], 其负极颗粒表面局部电流密度 j_{SEI} 用以下公式描述:

$$j_{SEI} = -aFk_{0, SEI}c_{EC}^s \exp\left(-\frac{\alpha_{c, SEI}F}{RT}(\varphi_s - \varphi_e - \frac{j_{tot}}{a}R_{film} - U_{SEI})\right)$$

其中 a 是比表面积, F 是法拉第常数, $k_{0, SEI}$ 反应常数, c_{EC}^s 是负极表面EC浓度, U_{SEI} 是SEI膜生成的平衡电位, φ_s, φ_e 是固液相电势, j_{tot} 是总电流密度, R_{film} 是SEI膜阻。

在全局常微分与微分代数方程模块中, 采用 $\partial T/\partial t * (m * C_p) = Q - h * A * (T - T_0)$ 公式来描述循环过程的产热情况, 时刻记录循环过程中电池温度变化。通过电化学与热耦合来描述循环过程中电池自身的状态。改变充放电循环边界中的充放电电流大小 (如1C充电/1C放电, 2C充电/1C放电) 来调控循环初始条件, 利用实测数据对相关参数进行优化, 从而使模型与真实电池的循环寿命结果相吻合。

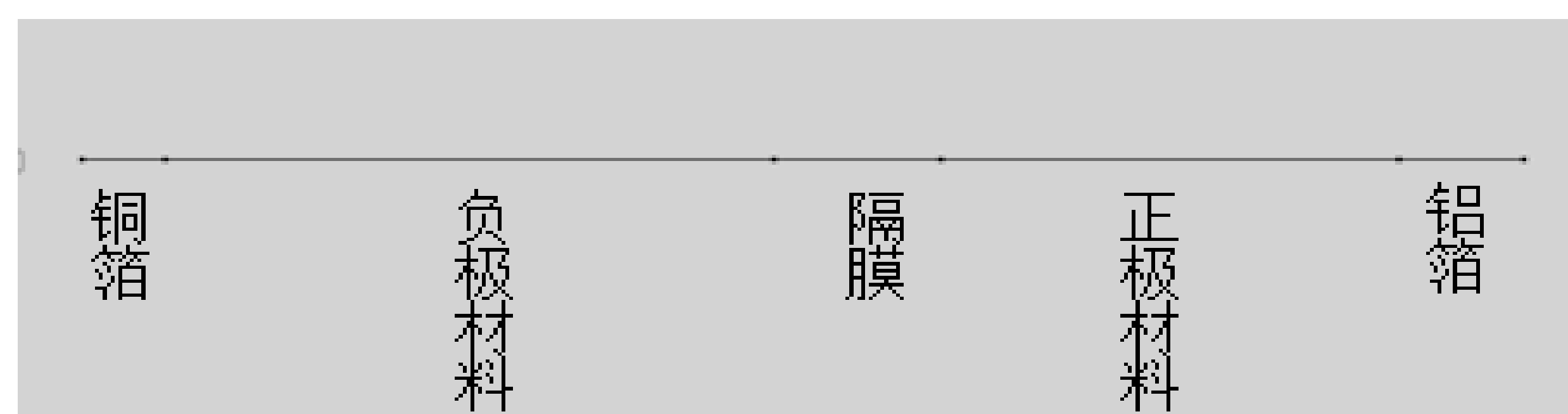


图1. 锂离子电池的1D几何模型

结果: 如图2所示, 电压曲线及温升曲线的仿真与实测趋势基本一致, 说明修正后的动力学与热力学参数接近电池真实状态。图3显示了仿真与实测在2C充电/1C放电循环1200圈的容量保持率, 可以看出仿真与实测的保持率非常接近, 其误差值在2%以内。

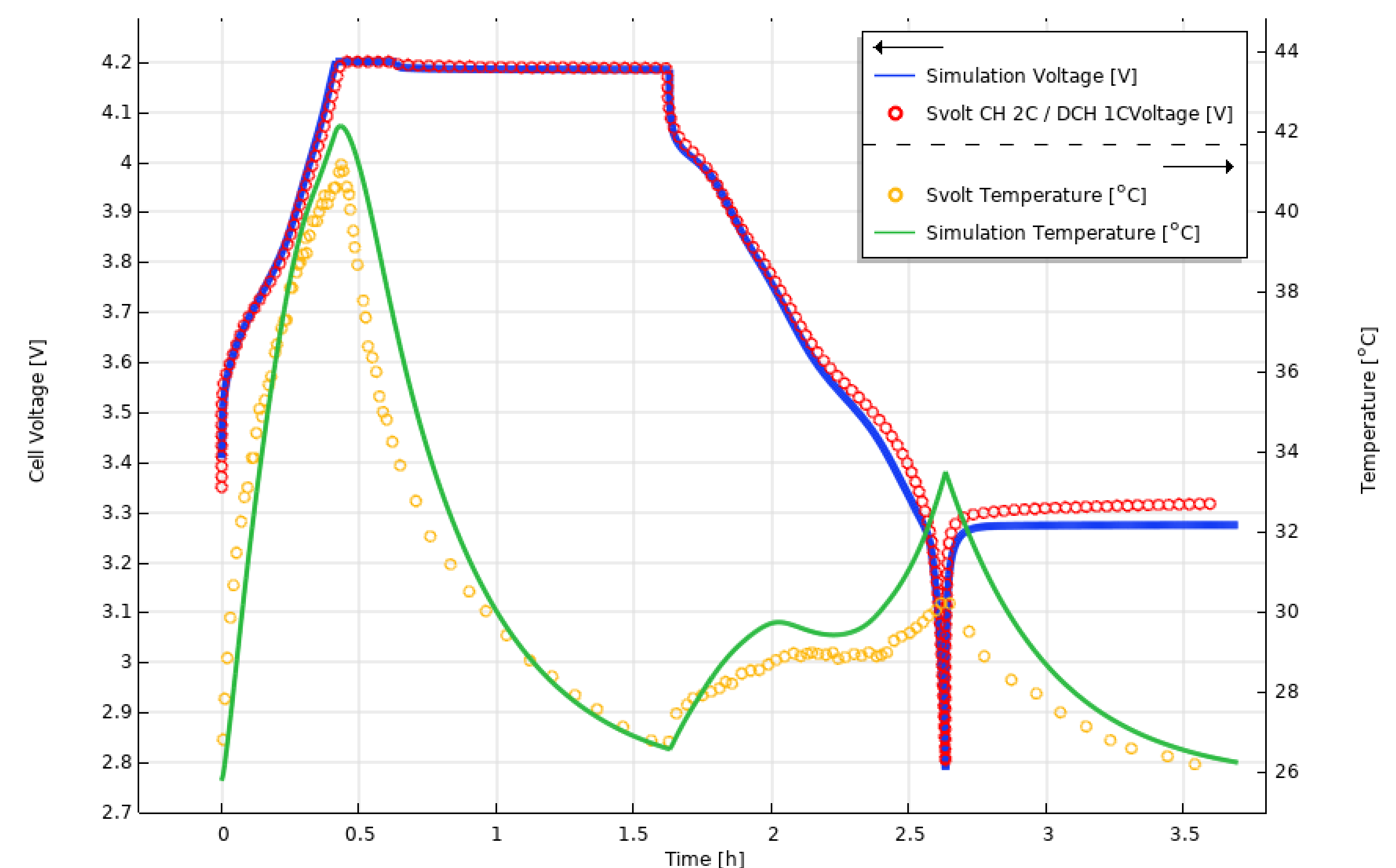


图2. 充放电、温度曲线的实测与仿真对比

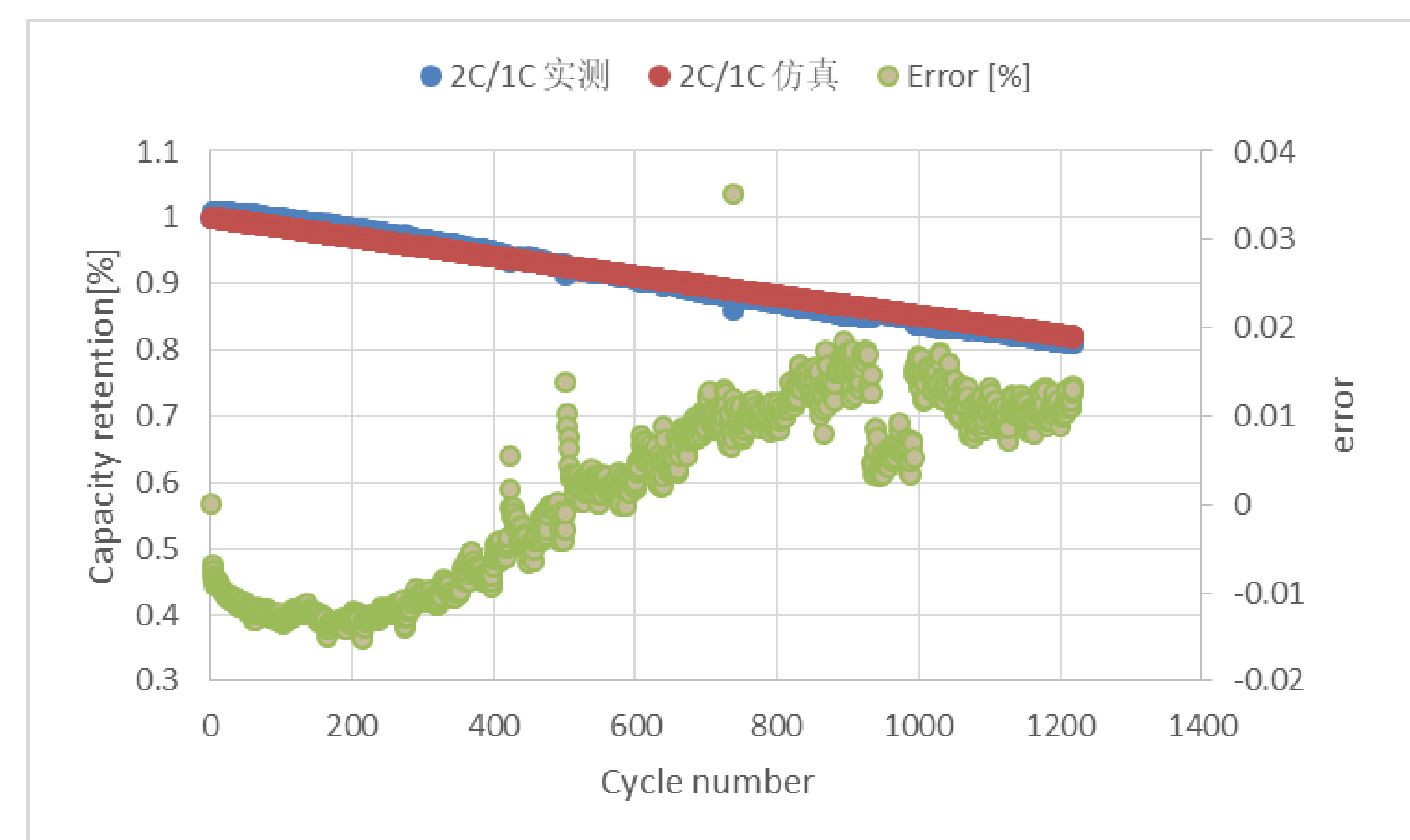


图3. 2C充电/1C放电循环曲线的实测与仿真对比

结论: 通过COMSOL仿真能快速模拟SEI生长, 从而预测锂离子电池寿命。采用不同的充放电制式, 预估循环圈数, 为加速电池开发提供了有效的手段。

参考文献:

1. Xiao-Guang Yang, Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging, Journal of Power Sources, 360(2017)28-40.
2. Hao Ge, Investigating Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries at Low Temperatures Using Electrochemical Model with NMR Assisted Parameterization, Journal of The Electrochemical Society, 164 (6) A1050-A1060 (2017)