

石墨预锂化仿真研究

孙言飞¹, 厉运杰², 夏厚勇², 程思², 闫回想², 刘松寒²

1. 电池研究院, 合肥国轩高科动力能源有限公司, 合肥, 安徽省, 中国

简介: 为了研究石墨等负极预锂化过程, 本文利用COMSOL软件建立石墨阴极和锂金属阳极二维电化学瞬态模型, 基于锂离子电化学反应动力学、物质传递与扩散等过程, 研究石墨阴极在嵌锂过程中不同位置锂离子的浓度分布情况, 分析电流密度和温度对石墨预锂化的影响。

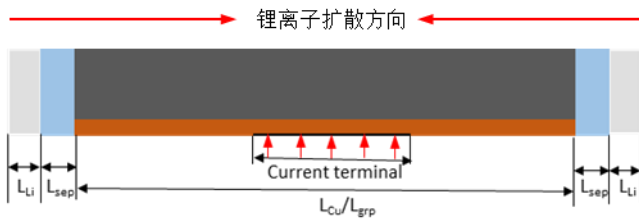


图 1. 石墨预锂化仿真示意图

计算方法: 模型包括石墨阴极、铜集流体、隔膜三个域组成, 锂金属设置为电极表面边界条件。考虑到电化学反应过程中电化学产热对锂离子扩散过程的影响, 同时在锂离子电池模块中添加固体传热模块。使用稀物质传递物理场接口描述锂离子在石墨中的扩散过程和质量传递过程。

锂离子嵌入石墨过程:

$$J = a_v i_0 [\exp(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}) - \exp(\frac{\alpha_c F \eta}{RT})]$$

锂离子液相扩散过程:

$$\epsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_e^{eff} \frac{\partial}{\partial x} c_e) + \frac{1-t_+^0}{F}$$

$$D_e^{eff} = D \cdot \epsilon_l^{brug}$$

锂离子在石墨中的扩散过程:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s (\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r})$$

结果: 图2-3为常温下 (25℃) 不同倍率放电下石墨不同位置嵌锂浓度随时间的变化曲线。由图可以看出, 0.01C放电石墨不同位置锂离子浓度分布较为均匀; 当放电电流增大到1C, 石墨中嵌锂浓度有所增加, 各部分均出现一定程度的浓度差, 其中石墨与锂金属界面处锂离子浓度最大, 主要是放电电流增大引起的浓差极化造成的。图2, 4-5为不同温度下石墨不同位置嵌锂浓度随时间的变化曲线。由图可以看出, 随着环境温度提高, 石墨与金属锂界面处的锂离子浓度均有所提高, 而其他位置锂离子浓度较常温的均有所降低, 主要原因是温度提高加速了锂离子在液相中的扩散速度, 使得石墨与锂金属界面处出现较大的浓差极化, 造成界面处的锂离子浓度大于其位置锂离子浓度。

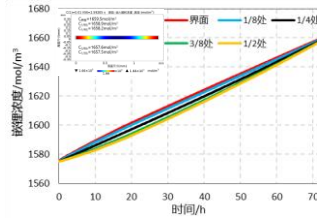


图 2. 0.01C放电72h后嵌锂浓度分布曲线 (25℃)

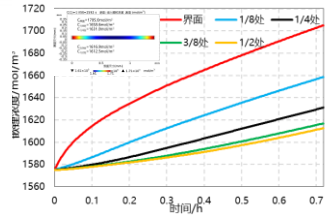


图 3. 1C放电0.72h后嵌锂浓度分布曲线 (25℃)

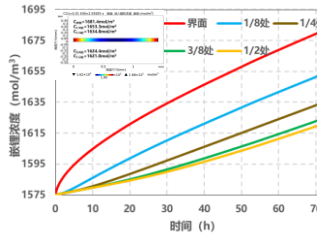


图 4. 0.01C放电72h后嵌锂浓度分布曲线 (35℃)

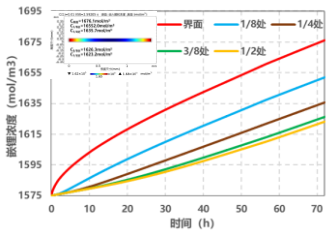


图 5. 0.01C放电72h后嵌锂浓度分布曲线 (45℃)

结论: 放电电流增大和环境温度提高均能在一定程度上加速石墨预锂化的过程, 但会出现较大的浓差极化现象, 造成石墨不同位置的嵌锂浓度分布不均匀。本文建立模型能够较为准确反映石墨不同位置中锂离子浓度的分布情况, 为实际中石墨预锂化工艺的改善提供一定的理论依据。

参考文献:

1. 张双虎, 迟彩霞, 张盛武. 锂离子电池预锂化技术的最新研究进展[J]. 电源技术, 2015(07):1543-1545.
2. Jarvis C R, Lain M J, Yakovleva M V. A prelithiated carbon anode for lithium-ion battery applications[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2):800-802.
3. Liang Z, Chang-Qing Y, Tao-Lai N I. Research status quo of prelithiation technology for Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2018.