

数学模拟方法研究导电剂形貌对锂离子电池高倍率放电性能的影响

靳尉仁 卢世刚* 庞 静

(北京有色金属研究总院动力电池中心, 北京 100088)

摘要: 制备了正极中只含有一种导电剂(KS-6 或 Super-P)的锂离子电池, 比较了它们的倍率放电性能并对放电过程进行了模拟。以 Super-P 为正极导电剂的电池 15C 放电容量为 1C 容量的 84.3%, 以 KS-6 为正极导电剂的电池 15C 放电容量为 1C 容量的 21.8%, 前者的倍率放电性能明显优于后者。数学模拟结果显示, 以 KS-6 为导电剂的正极的 Bruggeman 系数为 3.1, 以 Super-P 为导电剂的正极的 Bruggeman 系数为 2.76, 前者明显大于后者, 认为这是由于 KS-6 的片状形貌使其容易相互平行排列造成的。大电流放电时, 以 KS-6 为导电剂的正极中出现了电解质耗竭而导致该区域内电化学反应停止的现象, 从而导致电池放电容量急剧降低。

关键词: 导电剂形貌; 数学模拟; 倍率放电性能; Bruggeman 系数; 电解质传输

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)09-1675-10

Effect of Conductive Agent Morphology on High Rate Discharge Capability of Li-Ion Batteries by Mathematical Simulation

JIN Wei-Ren LU Shi-Gang* PANG Jing

(R&D Centre for Vehicle Battery and Energy Storage, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Two kinds of lithium ion batteries, using one kind of conductive agent in cathode only, KS-6 or Super-P, were prepared and their rate discharge performances were compared. Their discharge processes were simulated also. The discharge capacity of cell using Super-P as cathode conductive agent at 15C is 84.3% of that at 1C rate. The discharge capacity of cell using KS-6 as cathode conductive agent at 15C rate only holds 21.8% of that at 1C rate. The rate discharge performance of former is superior to the latter. The results of simulation demonstrate that the Bruggeman coefficient for cathode using KS-6 is 3.1, which is much larger than that for cathode using Super-P (2.76). This is ascribed to flaky shape of KS-6 since these particles are prone to stack parallel in electrode. When discharged at large current, the electrolyte in cathode using KS-6 is depleted and the electrochemical reaction in this region ceases. The discharge capacity declines steeply.

Key words: conductive agent morphology; mathematical simulation; high rate discharge capability; Bruggeman coefficient; transport of electrolyte

0 引 言

锂离子电池充放电过程需要 Li^+ 和电子的共同参与, 要求锂离子电池的电极必须是离子和电子的混合导体。然而锂离子电池的正极活性物质导电性

很差, 必须要加入导电剂来改善导电性能; 负极活性物质为碳类材料, 导电性较好, 但是在多次充放电中, 负极材料经历周期性的膨胀收缩, 颗粒间的接触减少, 间隙增大, 甚至有些颗粒脱离, 不能再参与电极反应, 所以也需要加入导电剂以保持负极导

收稿日期: 2011-02-23。收修改稿日期: 2011-04-30。

国家“863”计划(No.2006AA11A148)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: slug@grinm.com, Tel: 010-82241199

电性能的稳定^[1-3]。

添加导电剂的目的是在复合电极中形成有效导电网络。而要形成导电网络,导电剂的添加量就必须达到和超过一定量(渗流阈值),超过这个量,导电剂颗粒可填满活性材料颗粒间的空隙,并且导电剂之间有了有效接触,复合电极的导电性才能得到根本改善^[4]。在锂离子电池领域得到应用的导电剂有多种不同的形貌,如颗粒状、片状、纤维状等。研究表明,导电剂颗粒形貌是决定复合电极中导电剂渗流阈值的重要因素^[5-6]。导电剂颗粒形貌不仅是影响复合电极导电性能的重要因素,还是影响电极吸液率、表面积、孔径分布及孔隙曲折程度的重要因素^[7-8]。但是相对于正、负极活性物质而言,由于导电剂在电极中的含量比较低,目前人们对导电剂的研究重视不够。石墨和炭黑是在锂离子电池领域得到广泛应用的导电剂,二者具有显著不同的颗粒形貌,本文以 KS-6 和 Super-P 为石墨和炭黑类导电剂的代表,制备了正极中只含有一种导电剂的电池,比较了它们的高倍率放电性能,利用 Newman^[9-11]提出的多孔电极的数学模型和方法模拟了电池的放电过程,分析导电剂形貌对电池高倍率放电性能的影响原因。

1 数学模型介绍

电池设计中涉及到多个可调节参数,单纯通过实验进行优化从费用及时间上都是不太可行的。数学模拟能够在短时间内以较低的费用预测电池性能,确定电池充放电过程的限制机理,为电池设计提供理论支持,已经成为优化电池设计改善电池性能的重要手段^[13]。孙彦平^[14]从一般工程理论的基本平衡概念出发,经合理简化导出了多孔电极稳态操作的普遍化理论数学模型。唐致远等^[15]采用单颗粒模型,从理论上分析了在锂离子固相扩散控制条件下电极材料的恒流放电过程。冯毅等^[16]采用数学模拟的方法分析了粒度分布对电极电流密度的影响。本文采用的数学模型是基于 Newman 提出的多孔电极、浓溶液传输以及固相颗粒内部扩散过程的控制方程。锂离子电池充放电过程中 Li^+ 需要经过以下 5 个连续的单元步骤 (以电池的放电过程为例): (1) 从负极活性颗粒内部向表面扩散; (2) 在负极活性颗粒-电解液界面发生电化学反应进入电解液中; (3) 经电解液相传输到正极的电解液-活性物质界面; (4) 在电解液-正极活性颗粒界面发生电化

学嵌入反应; (5) 从正极活性颗粒表面向内部扩散。下面简要介绍一下电池内部电化学步骤的控制方程,如图 1 的锂离子电池结构模型所示,锂离子电池主要由负极集流体、负极、隔膜、正极和正极集流体组成;其中负极和正极是由活性物质颗粒、导电剂和粘接剂组成的多孔体,隔膜是由惰性物质组成的多孔体,电解液浸满负极、正极和隔膜的孔隙中形成连续相。在分析多孔体中的物质传输步骤时,考虑到多孔体结构因素的影响,采用 Bruggeman 关系式^[17]对有关参数进行修正。对于由电解液形成的液相网络,定义 κ_{eff} 和 D_{eff} 为多孔体中电解液的有效电导率和锂盐的有效扩散系数,则 $\kappa_{\text{eff}} = \kappa \varepsilon^\alpha$, $D_{\text{eff}} = D \varepsilon^\alpha$, 其中 ε 为电极或隔膜的孔隙率, α 为液相导电网络的 Bruggeman 系数。对于电极固相导电网络(由导电剂、活性物质及粘接剂共同组成),也是利用 Bruggeman 关系式计算有效电导率(σ_{eff}), 本文假设电极固相导电网络的 Bruggeman 系数为常用数值 (1.5)。

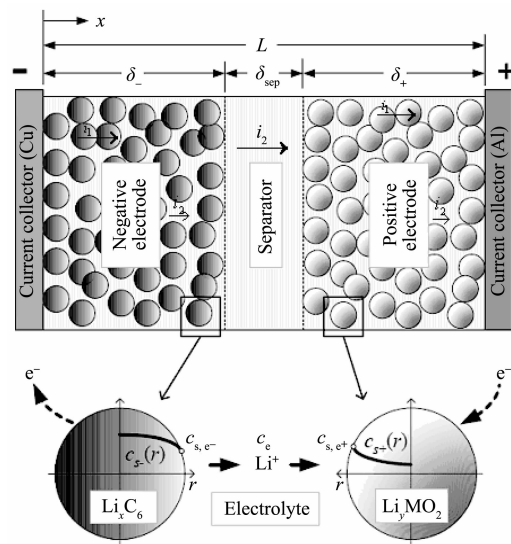


图 1 锂离子电池结构模型^[12]

Fig.1 Structural model of Li-ion batteries

电池充放电过程中锂盐在电解液相中进行传输,根据浓溶液理论,电解液中锂盐的平衡方程为:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla (D_{\text{eff}} \nabla C) - \frac{i_2}{F} \nabla t_+^0 + S^* j_n (1 - t_+^0) \quad (1)$$

式中 C 为锂盐浓度; t_+^0 为电解液中 Li^+ 的迁移数; S^* 为电极中活性物质的体积比表面积; i_2 为流经电解液相的表观电流密度(相对电极面积); j_n 是由电化学反应引起的 Li^+ 通过电解液-活性物质界面的通量(隔膜中该项为 0); ε 为电极或隔膜中电解液的体积

分数,即孔隙率,本文假定电极孔隙率在充放电过程中保持恒定,电极的体积变化忽略不计;假定 Li^+ 只在图 1 所示的 x 方向传输。

液相电势的变化方程为:

$$i_2 = -\kappa_{\text{eff}} \nabla \varphi_2 + \frac{\kappa_{\text{eff}} RT}{F} (1 + \frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln C}) (1 - t_+^0) \nabla \ln C \quad (2)$$

式中 φ_2 为电解液相的电势, f_A 为电解液中锂盐的活度系数。由于仅关注液相电势的差值,因此假设在正极集流体界面处($x=L$)电解液的电势(φ_2)为 0。公式 1 和 2 的边界条件为:

$$(\nabla C)_{x=0, x=L} = 0$$

Li^+ 在活性颗粒内部的传输过程,假设活性物质为半径 R_s 的均匀球形颗粒, Li^+ 在活性颗粒内部的传输过程由扩散控制,其动力学方程为:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (3)$$

式中 C_s 为 Li^+ 的固相浓度, D_s 为 Li^+ 的固相扩散系数, r 为 Li^+ 扩散的空间坐标。公式 3 的边界条件为:

$$\left(\frac{\partial C_s}{\partial r} \right)_{r=0} = 0, \quad j_n = -D_s \left(\frac{\partial C_s}{\partial r} \right)_{r=R_s}$$

固-液相界面的电荷转移反应,假定在正极、负极上 Li^+ 嵌入或脱出的电化学反应动力学符合 Butler-Volmer 方程,则:

$$j_n = K(C)^{\alpha_s} (C_t - C_s)^{\alpha_s} (C_s)^{\alpha_s} [\exp(\frac{\alpha_s F}{RT} \eta) - \exp(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta)] \quad (4)$$

式中 K 为电化学反应速率常数, C_t 为活性物质中最大 Li^+ 浓度, η 为电极超电势。

电化学反应引起的 Li^+ 通过电解液-活性物质界面的通量 j_n 与流经电解液相的表观电流密度的分流成正比:

$$S_i^* j_n = \frac{-S_i}{nF} \nabla i_2 \quad (5)$$

式中 S_i 为电极反应中 Li^+ 的化学系数。

电极固相导电网络上电子的传输过程符合欧姆定律:

$$i_1 = -\sigma_{\text{eff}} \nabla \varphi_1 \quad (6)$$

式中 i_1 为电极中流经电极固相导电网络的表观电流密度(相对电极面积), φ_1 为固相电势。

由于在正、负极集流体处只有电子的传输过程,流经电解液相的电流密度为零,即 $i_2=0$, 式 6 的边界条件为:

$$(\nabla \varphi_1)_{x=0, x=L} = -\frac{I}{\sigma_{\text{eff}}}$$

充放电过程中电极中由固相导电网络传输的表观电流密度和由电解液相导电网络传输的表观电流密度守恒:

$$I = i_1 + i_2$$

式中 I 为总电流密度。

2 实验与模型参数

正极活性物质为尖晶石 LiMn_2O_4 , 比表面积为 $1.181 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BET), $d_{50}=13.97 \text{ }\mu\text{m}$; 负极活性物质为复合石墨, $d_{50}=7.1 \text{ }\mu\text{m}$, 比表面积为 $1.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BET); KS-6 为合成石墨, 比表面积 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $d_{90}=6.5 \text{ }\mu\text{m}$; Super-P 为炭黑, 比表面积 $62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。 LiMn_2O_4 与 KS-6 (Timcal)、PVDF 以 85%:10%:5% (wt) 的比例配制浆料, 浆料涂布在铝箔 ($20 \text{ }\mu\text{m}$) 上 (涂层面积 338 cm^2), 干燥, 辊压得到正极 A; LiMn_2O_4 与 Super-P (Timcal)、PVDF 以 90:5:5 (m/m/m) 的比例配制浆料, 浆料涂布在铝箔上 (涂层面积 338 cm^2), 干燥, 辊压得到正极 B, 两类正极的活性物质面密度及活性涂层的表观密度相同。将正极分别与同一种负极 ($m_{\text{人造石墨}}:m_{\text{导电剂}}:m_{\text{粘接剂}}=90:4:6$)、隔膜 ($40 \text{ }\mu\text{m}$) 卷绕组装成 533450H 方型电池 (300 mA), 注入 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (1:1:1) 电解液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别得到电池 A 及电池 B (每类电池各制备 15 支)。电池性能测试是在充放电仪 (LAND CT2001C, 武汉金诺) 上进行。装配好的电池首先进行活化: 以 $0.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度恒流充电至 3.6 V, 然后以 $0.16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度恒流充电至 4.2 V 转恒压充电, 电流密度衰减到 $0.016 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 结束充电; 静置 60 min 后以 $0.16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度放电至 3.2 V。倍率放电性能测试前电池以 $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1C) 的电流密度循环 3 周以促进性能稳定; 倍率放电性能测试的充电方法是以 $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度恒流充电至 4.2 V 转恒压充电, 电流密度衰减至 $0.08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 充电结束; 静置 60 min 后以不同的电流密度放电至 3.0 V。

数学模型中有关电池结构参数见表 1, 物性参数见表 2。电极厚度为辊压后活性涂层厚度; 电极孔隙率由活性涂层的表观密度、电极各组分真实密度及其含量计算得到。正极活性物质 LiMn_2O_4 的 $d_{50}=13.97 \text{ }\mu\text{m}$, 假设正极活性物质为半径 $7.0 \text{ }\mu\text{m}$ 的均匀球型颗粒; 负极活性物质 $d_{50}=7.1 \text{ }\mu\text{m}$, 假设负极活性物质为半径 $3.5 \text{ }\mu\text{m}$ 的均匀球型颗粒。假设满电状态的正极嵌锂状态 (y^0) 与活化充电结束时刻的嵌锂状态相同, 首次充放电过程的不可逆容量全部

表 1 有关电池结构参数
Table 1 Adjustable parameters for cell

Physical property	Symbol (Unit)	Li ₉ Mn ₂ O ₄ (cathode)		Li _x C ₆ (anode)
		Cathode A	Cathode B	
Electrode thickness	$\delta^+, \delta^- / \mu\text{m}$	54.5	51	32.5
Particle radius	$R_s / \mu\text{m}$	7	7	3.5
Electrode porosity	ε	0.308 6	0.334 1	0.354 6
Bruggeman coefficient	α	3.1	2.76	2.46
Separator thickness	$\delta_s / \mu\text{m}$		40	
Separator porosity	ε		0.4	
Bruggeman coefficient of separator	α		2.17	
Electrolyte concentration	$C / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		1 (initial value)	

表 2 有关物性参数
Table 2 Parameters of material properties

Initial stoichiometric coefficient of lithium in cathode	y^0	0.269
Initial stoichiometric coefficient of lithium in anode	x^0	0.674
Matrix conductivity of cathode	$\sigma^0 / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$0.1^{[18]}$
Matrix conductivity of anode	$\sigma^0 / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$1^{[18]}$
Reaction rate constant of cathode	$K_+ / (\text{m}^{2.5} \cdot \text{mol}^{-0.5} \cdot \text{s}^{-0.5})$	$0.46 \times 10^{-10} [19]$
Reaction rate constant of anode	$K_- / (\text{m}^{-0.5} \cdot \text{mol}^{-0.5} \cdot \text{s}^{-0.5})$	$2.515 \times 10^{-10} [20]$
Diffusion coefficient of Li ⁺ in LiMn ₂ O ₄	$D_s / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$1 \times 10^{-9} [21]$
Diffusion coefficient of Li ⁺ in graphite	$D_s / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$3.9 \times 10^{-10} [19]$
Transfer coefficients	$\alpha_{\text{as}}, \alpha_{\text{c}}$	0.5, 0.5
Open-circuit potential of cathode	U / V	$4.918 + 0.032 \ln(-12.7y + 7.4) - 0.685 \exp(-0.24y^{26}) +$ $0.2 \exp(-26(y - 0.24)) - 0.085y - 0.050 5(1.006 - y)^{-0.49} [22]$
Open-circuit potential of anode	U / V	$0.722 2 + 0.138 68x + 0.028 952x^{0.5} - 0.017 189x^{-1} +$ $0.001 914 4x^{-1.5} + 0.280 82 \exp(0.9 - 15x) -$ $0.798 44 \exp(0.446 49(x - 0.92))^{[23]}$
Maximum concentration of Li ⁺ of cathode	$C_t / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	23 630
Maximum concentration of Li ⁺ of anode	$C_t / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	30 540
Density of cathode active material	$\rho_s / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	4.28
Density of anode active material	$\rho_s / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.2
Transference number of Li ⁺	t_+^0	$0.4^{[23]}$
Diffusion coefficient of electrolyte	$D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$5.4 \times 10^{-6} \exp(-0.65C)^{[24]}$
Conductivity of electrolyte	$\kappa / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	$0.911 + 19.101C - 10.52C^2 + 1.554C^3 [24]$
Ambient temperature	$T / ^\circ\text{C}$	25

用于形成 SEI 膜,在以后的充放电过程中忽略副反应及双电层电容的影响,嵌入负极中的 Li⁺在首次放电时能够全部脱出。根据电极配方及首次充放电容量估算 $y^0=0.269, x^0=0.674$ 。

3 结 果

3.1 倍率放电性能

图 2 是正极中添加不同类型导电剂的两类电池放电容量随放电电流密度的增大而逐渐衰减的

曲线。由图可见,随着放电电流密度的增大,两类电池的放电容量均有不同程度的减小。在实验电流密度范围内,电池 A 放电容量的衰减规律可以分为两部分:当放电电流密度小于 $5.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($7C$) 时(图中虚线左边部分),放电容量随电流密度增大近似线性下降,衰减幅度很小,至 $5.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 放电容量降至 $1C$ ($0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 容量的 95.1%,显示出良好的倍率放电性能;当放电电流密度大于 $5.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时(图中虚线右边部分),放电容量随电流密度的增大而快

速下降,至 $12.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (15C) 电池放电容量仅为 1C 容量的 21.8%。而对于电池 B,在实验放电电流密度范围内,随放电电流密度的增大,放电容量均以近似线性的方式衰减,容量的衰减幅度很小,至 $5.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时放电容量降至 1C 容量的 96.0%,至 $12.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时放电容量达到 1C 容量的 84.3%,显示出良好的倍率放电性能。

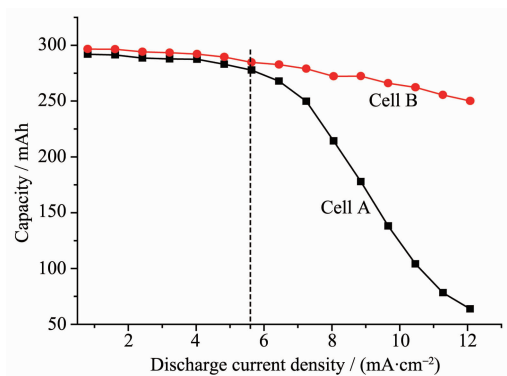


图2 电池不同电流密度的放电容量

Fig.2 Discharge capacities of cells at various current densities

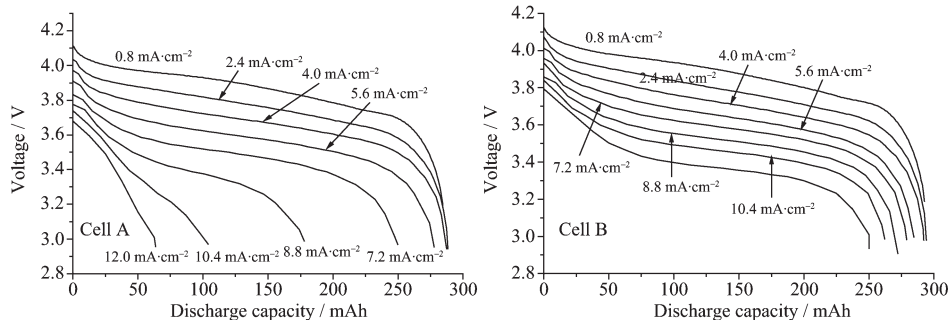


图3 电池不同电流密度的放电曲线

Fig.3 Discharge curves for cells at various current densities

3.2 数学模型的验证

图4是以表1及表2中的参数对电池倍率放电过程进行的数学模拟结果与实验放电曲线。本文

为进一步分析导电剂对锂离子电池倍率性能的影响,将两类电池不同倍率的放电曲线进行了对比,图3为两类电池在不同电流密度的放电曲线。由图可知,两类电池的倍率放电性能存在巨大差别,在同样的电流密度放电时,电池A的电压低于电池B。放电电流密度不大于 $4.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电池A的放电曲线近似平行,形状相似,存在良好的放电平台,平台电压的下降幅度基本上与放电电流密度成正比,放电容量非常接近;电流密度不大于 $7.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,放电曲线形状变化不大,能够辨认出放电平台,但放电容量明显变小;电流密度进一步增大,放电曲线形状产生不同,放电平台难以辨认,放电容量大幅度降低,电流密度大于 $10.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,放电过程中电压急剧下降,放电平台消失,放电容量急剧减小。而对于电池B来说,在实验的放电电流密度范围内,放电曲线形状相差不大且近似平行,显示存在较好的放电平台,放电末期均存在电压急剧下降的过程,体现了放电末期活性物质电极电位急剧变化的特征。

模拟了两类电池从 $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 到 $12.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 共 15 个电流密度的放电过程,为了清楚地显示实际放电曲线与数学模拟结果的对比关系,图中仅显示了

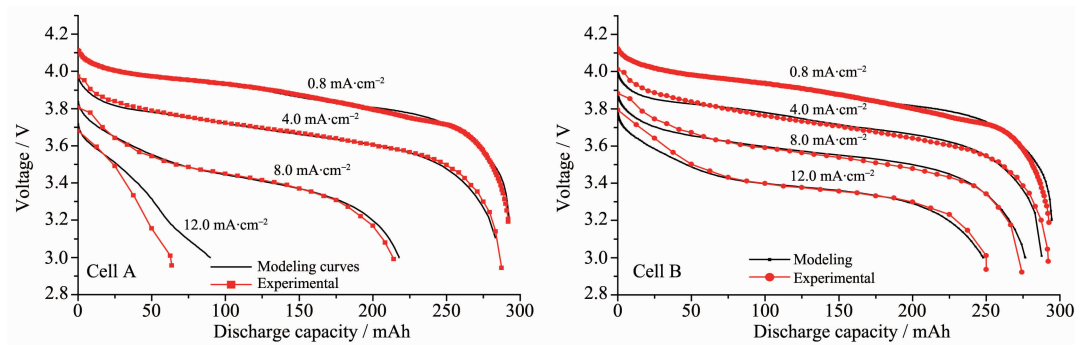


图4 电池不同倍率放电的实验放电曲线及模拟曲线

Fig.4 Experimental and simulated discharge curves for cells at various current densities

4 个电流密度的实验及模拟曲线。由图中可以看出,放电电流密度为 $0.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,两类电池的数学模拟结果均与实验结果吻合得很好。电池 A 在电流密度为 $4.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $8.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的数学模拟结果与实验曲线也很好吻合;电流密度为 $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,数学模拟的容量稍微大于实验放电容量,但是曲线基本反映了电压急剧下降的特征。对于电池 B 来说,在这 3 个电流密度,放电初期阶段模拟电压稍微低于实际电压;在放电中期及后期阶段,模拟曲线与实验曲线重合。从总体上看,两类电池的数学模拟曲线与实验放电曲线吻合得比较好,反映了放电过程中电池电压的变化特征,这表明在数学模型中所采用的有关参数是符合电池的实际情况的,数学模拟的结果是可靠的。

4 讨 论

4.1 Bruggeman 系数

Bruggeman 系数是计算多孔体中有效传输性能的重要参数,它的大小反映了孔隙的曲折程度,常用数值为 1.5,在电池性能的数学模拟中常采用这一数值^[25]。然而本文采用这一数值的模拟结果与实验结果相差悬殊,放电容量与放电电压明显高于电池的实际结果,尤其是在大电流密度放电时偏差更为明显(为了简洁,文中没有显示这一模拟结果)。这表明在实际电池中,孔隙的曲折程度要更为复杂。

文献报导^[26-28],锂离子电池的多孔电极和隔膜的 Bruggeman 系数是大于常用数值的,因而本文采用调整 Bruggeman 系数大小的方法来提高数学模拟结果与电池实际结果的符合程度。本文通过拟合得到的 Bruggeman 系数(表 1 所示)显著大于常用数值,这是由多种原因造成的。首先,实验证明由大小均匀的球型颗粒随机排列组成的多孔体中,Bruggeman 系数 $\alpha \approx 1.5$ ^[29],然而正极活性颗粒形貌具有明显的不规则性,颗粒尺寸大小悬殊;虽然负极活性颗粒的规整度要高一些,但仍然存在一定程度的不规则性和颗粒尺寸不均匀性。活性物质与导电剂及粘接剂的颗粒尺寸大小悬殊,在电极制造过程中小颗粒的导电剂及粘接剂进入由活性物质颗粒所组成的孔隙中,导致孔结构进一步扭曲^[30]。其次,电极在制造过程经过辊压工序,孔隙的方向倾向于和辊压方向平行,因而当传质方向与电极面垂直时传输路径增长。这些因素均导致电极孔隙曲折程度增大,表现为 Bruggeman 系数增大^[31-32]。正极 A

的 Bruggeman 系数显著大于正极 B,这是由于 KS-6 与 Super-P 之间颗粒形貌的巨大差异所造成的。Super-P 颗粒外观近似球形,是由相似熔合的球形一次颗粒组成;KS-6 具有片状形貌,片的厚度远小于片的直径,这种特殊形貌使其在电极中容易以与集流体相平行的方式排列,这种排列方式使得电解液在与集流体垂直方向上的传输路径变长^[33-34]。由于负极中的导电剂也为 KS-6(4%),这种因素同样使得负极的 Bruggeman 系数明显偏大。隔膜的 Bruggeman 系数也比常用数值大一些,这与 Djian 等^[35]对几种商业隔膜的测试结果相一致,考虑到隔膜生产商及生产工艺的不同,本文中隔膜所采用的 Bruggeman 系数是合理的。

4.2 正极基体电导率的影响

正极活性物质的电子电导率很低,电极中电子的传导主要是由导电剂所组成的导电网络承担,因而导电网络的完整性对电极的导电性能具有重要意义。要在电极中形成完整的导电网络,导电剂的添加量就必须达到一定量并且导电剂颗粒之间要形成有效接触。由于 KS-6 的颗粒比较大,颗粒之间的接触点数目较少,造成电极中导电网络的完整性较差,会导致电极的导电性能较低。在上述模拟中,正极基体的电导率采用同一数值,为了分析正极基体电导率对电池放电性能的影响,本文改变正极基体电导率,采用表 1 及表 2 中电池 B 的其它参数,模拟了不同电流密度的放电过程,图 5 是模拟结果。由图可知,正极基体电导率从 $100 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下降到 $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,在放电电流密度范围内,模拟曲线完全相同,放电容量和放电电压均没有显著差异。正极基体电导率下降到 $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,电流密度为 0.8

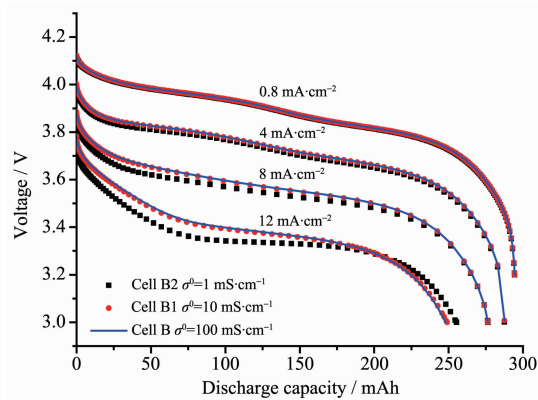


图 5 不同正极基体导电剂电池模拟放电曲线

Fig.5 Simulated discharge curves for cells with various matrix electric conductance of positive-electrode

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,模拟曲线重合,放电容量与电压均相同;电流密度为 $4.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,曲线形状与放电容量均相同,但是电压稍低,中值电压为 3.710 V ,而电导率较高的中值电压分别为 3.721 V 和 3.723 V ;电流密度为 $8.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,放电容量相同,放电前期阶段电压稍低,放电后期电压又趋于一致;电流密度为 $12.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,放电前期电压较低,但是随后电压差逐渐减小,并且放电容量有所增大。从总体上看,正极基体电导率下降 2 个数量级,电池的放电曲线变化很小。

正极 B 中 Super-P 的体积分数约为 7.6%,该数值远大于炭黑类导电剂能够相互联通的渗流阈值 (3%)^[36],因而正极 B 的电导率非常高;正极 A 中 KS-6 的体积分数约为 13.6%,这一数值远大于炭黑类导电剂能够相互连接的渗流阈值,估计正极 A 基体的电导率不会太低。本文作者利用简单方法测得正极 A 导电性能约为是正极 B 导电性能的 1/5,这与 Hong 等^[37]的测试结果一致。可以推测两类正极的基体电导率是在上述的电导率变化范围内。

正极基体电导率下降 2 个数量级,电池的放电性能变化很小,表明正极基体电导率对电池放电性能的影响很小。同时还可以看出,采用正极 B 的 Bruggeman 系数,即使正极基体电导率减小 2 个数量级,电池的放电性能仍然显著优于电池 A,影响其倍率放电性能的主要因素是液相传输过程。

4.3 有关变量的分布状态

数学模拟的一个重要功能是可以预测充放电过程中电池内部一些变量的分布状态及其变化。这些信息对于深入了解充放电过程中电池内部所发生的现象十分必要。本文主要分析了放电电流密度为 $12.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的放电过程中有关变量的分布状态,在此电流密度两类电池的放电性能相差悬殊。

4.3.1 锂盐浓度

图 6 是 $12.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电过程中,两类电池内部锂盐浓度分布状态的变化趋势。由图可知,随着放电过程的启动,锂盐浓度迅速发生极化,其中负极中锂盐浓度增大,正极中锂盐浓度减小,隔膜中也产生了一定的浓度梯度。然而两类电池内部的锂盐浓度分布状态并不相同。对于电池 A 来说,锂盐的浓度梯度大于电池 B,放电过程中锂盐浓度极化现象持续发展,放电至 0.85 min 时刻,在正极 A 的集流体界面处锂盐浓度下降为 0;这是由于在放电过程中,正极中的 Li^+ 是反应物,由于电化学反应很

快,通过扩散等方法运输来的 Li^+ 的物质的量不足以弥补因反应而消耗的 Li^+ 的物质的量,放电至一定时刻正极集流体表面出现了锂盐耗尽的现象;在随后的放电过程中锂盐浓度为 0 的区域逐渐扩大。在锂盐浓度为 0 的区域,由于没有 Li^+ 参加反应,电化学反应停止,导致该区域内的活性物质得不到利用。而对电池 B,浓度梯度较小,在整个放电过程中,正极集流体表面均存在一定的锂盐浓度,表明电池 B 中锂盐的传输速度较快,通过扩散等方法运输来的 Li^+ 的量能够弥补因反应而消耗的 Li^+ 的量,因而电极中没有出现锂盐耗尽的现象。

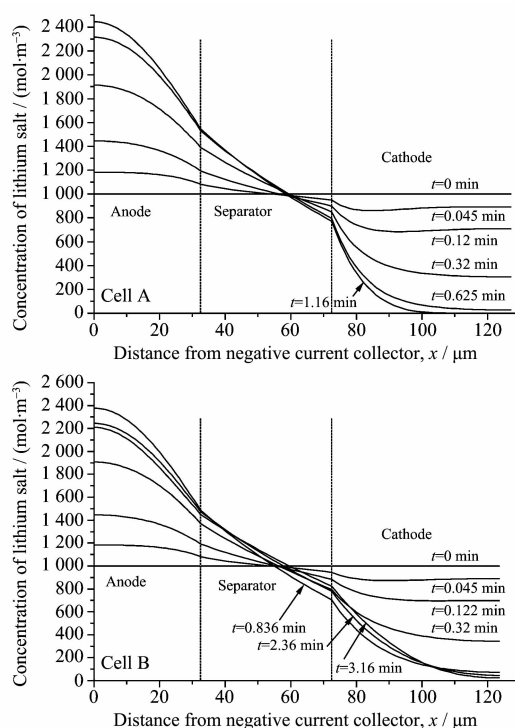


图 6 放电过程中电池内部电解质浓度分布状态

Fig.6 Distribution of electrolyte concentration across cells during discharge at $12\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

4.3.2 液相电势

图 7 是 $12.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电过程中,电池内部液相电势分布状态曲线。由图可知,随着放电过程的启动,电池内部总的液相电势差(正负极集流体之间)逐渐增大,其中正极内的液相电势差的增大幅度非常显著。对于电池 A 来说,液相电势差随放电时间的延长而迅速持续增大,至放电结束时刻,总的影响电势差为 0.561 V 。而对于电池 B 来说,放电前期液相电势差随放电时间的延长而逐渐增大;在放电的中期,液相电势差基本保持稳定并有轻微降低;在放电过程的后期阶段,液相电势差又逐渐增

大,至放电结束时刻,总的影响电势差为 0.301 V。放电初期,电池内部总的液相电势差逐渐增大,这是由于锂盐浓度逐渐极化造成的。电解液在锂盐浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时具有最大的电导率,锂盐浓度极化,造成电解液的电导率下降,从而引起总的液相电势差增大。对于电池 A 来说,由于放电过程中锂盐浓度极化持续发展,电解液的电导率也持续降低,从而导致液相电势差也持续增大。而对于电池 B 来说,由于放电到一定阶段锂盐浓度极化现象不再发展,电解液的电导率保持恒定,因而液相电势差也大体不变;在放电后期阶段,由于电化学反应进入电极内部,液相电流的传输路径增长,从而引起液相电势差增大。从总体上看,正极内液相电势差的增大是导致电池内总的液相电势差增大的主要因素,这是由于在放电过程中,正极内锂盐浓度下降,而锂盐浓度下降对电解液电导率的影响更为明显。降低正极中锂盐浓度极化程度是降低电池内部总的液相电势差的主要方法。

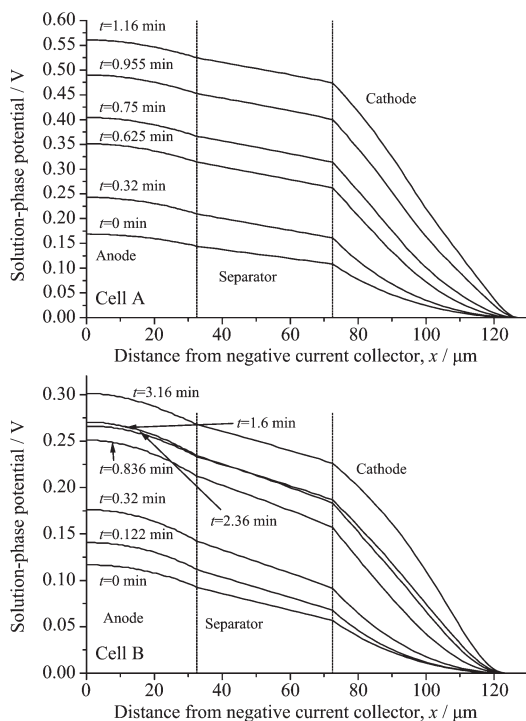


图 7 放电过程中电池内部液相电势分布曲线

Fig.7 Distribution of solution-phase potential across cells

4.3.3 正极中电化学反应速率

图 8 是 $12.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 放电过程中,两类电池正极中电化学反应速率分布状态曲线。放电起始时刻,受电解液有效电导率的影响,正极中反应电化学反应速率分布并不均匀,从电极前部(靠近隔膜)

到电极后部(靠近集流体),电化学反应速率逐渐降低,正极 A 中电化学反应速率分布均匀性低于正极 B。随着放电过程的进行,由于电解质浓度极化及电解液电导率下降,电化学反应速率分布的不均匀性加剧,如图中电池 A 放电至 0.75 min 时刻的曲线及电池 B 放电至 0.32 min 时刻的曲线所示。在随后的放电过程中,电极前部电化学反应速率有所降低,电极中部电化学反应速率有所增大,在电极中出现电化学反应速率峰并逐渐向电极后部移动。但是对于电池 A 来说,电化学反应速率峰没有能够移动到集流体表面,并且电极后部相当一部分区域的电化学反应速率非常低(如图中所示距离隔膜 $35 \mu\text{m}$ 之后的区域),该区域的电化学反应速率也不随放电时间的延长而增大,这部分活性物质没有得到利用。而对于电池 B,虽然电化学反应速率峰也没有能够移动到集流体表面,但是在放电后期,集流体表面的电化学反应速率逐渐增大,电极中没有出现电化学反应速率接近于 0 的现象,正极 B 内的活性物质均得到较程度的利用。

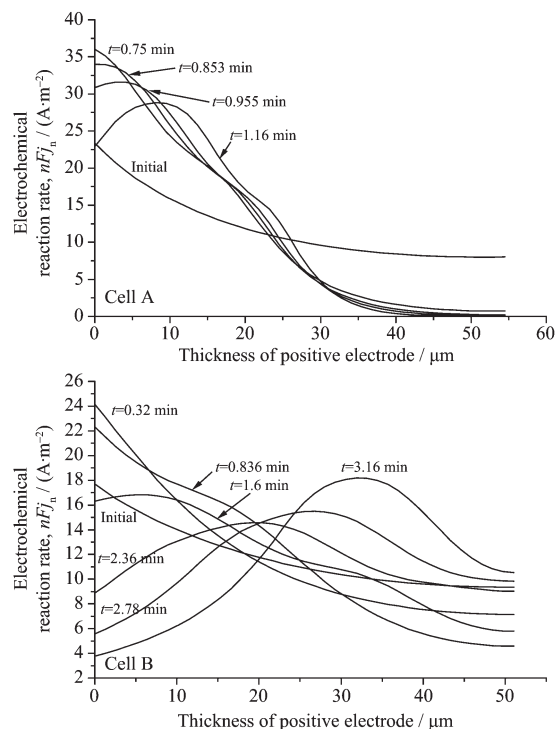


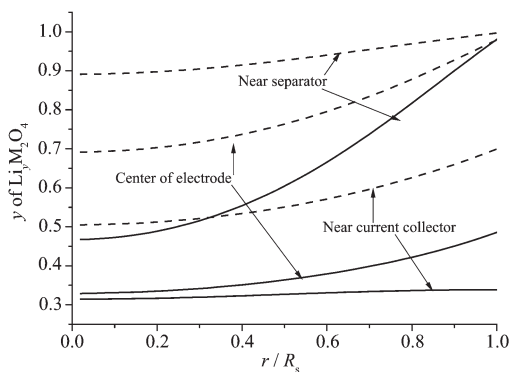
图 8 正极中电化学反应速率分布

Fig.8 Distribution of electrochemical reaction rate in positive electrode

4.3.4 正极活性颗粒内部的 Li^+ 浓度

图 9 是 $12.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 结束时刻,两类电池正极不同部位的活性颗粒内部 Li^+ 浓度分布曲线。对于

正极 A, 位于集流体界面的活性颗粒的表面及中心的 Li^+ 浓度均非常低, 位于电极中心部位的活性颗粒平均 Li^+ 浓度也很低; 位于隔膜界面的活性颗粒表面的 Li^+ 浓度很高(接近 1), 而颗粒中心的 Li^+ 浓度较低, 颗粒内部存在较大的浓度梯度。从这一结果可以看出, 在大电流放电时, 正极 A 中主要是靠近隔膜一侧的活性颗粒参与电化学反应, 这一结果与图 8 的结果相吻合; 从颗粒中心部位和表面 Li^+ 浓度的差异可以推断活性材料颗粒的表层参与反应的程度较高, 说明 Li^+ 在活性颗粒内部固相扩散速度对电化学过程具有重要的影响。对于正极 B, 正极中所有活性颗粒中的 Li^+ 浓度均比较高, 颗粒中心与颗粒表面的浓度相差不大。这一结果表明, 整个正极中的活性物质均较高程度地参与了电化学反应, 从颗粒表面与颗粒中心的 Li^+ 浓度相差不大来看, 正极活性物质内部的固相扩散过程的影响较小。



Solid lines for Cathode A, dot lines for Cathode B

图9 放电结束时刻正极不同位置的活性颗粒内部 Li^+ 浓度分布状态

Fig.9 Profiles of Li^+ concentration inside active particles located at different positions in cathodes at end of discharge

5 结 论

制备了正极中只含有一种导电剂 (KS-6 或 Super-P) 的锂离子电池, 比较了它们的高倍率放电性能, 以 Super-P 为正极导电剂的电池的高倍率放电性能显著优于以 KS-6 为正极导电剂的电池, 前者 15C 放电容量为 1C 放电容量的 84.3%, 而后者 15C 放电容量仅为 1C 容量的 21.8%。通过对它们高倍率放电过程的数学模拟分析, 发现电解液相传输过程是影响电池高倍率放电性能的主要因素。相对于 Super-P 来说, KS-6 具有片状的特殊形貌, 在电

极中容易以相互平行的方式排列, 使得物质的液相传输路径变长, 导致电解液的有效传输性能降低。放电过程中在电池内部引起较大的电解质浓度极化, 正极内浓度大幅度降低, 甚至出现电解质耗竭的现象; 不仅导致电解液电导率下降而引起较大的欧姆压降, 还导致电化学反应不均匀分布, 甚至部分区域内电化学反应速率降为 0, 该部分活性物质得不到利用, 从而导致电池放电性能大幅度降低。以 KS-6 为导电剂的正极中, 电化学反应速率分布很不均匀, 局部区域内电化学反应速率较大, 在活性颗粒内部引起较大的 Li^+ 浓度梯度, 使得 Li^+ 在活性颗粒内部固相扩散过程也成为影响电池放电性能的重要因素。虽然 KS-6 形成导电网络的性能较差, 但是模拟结果显示对电池放电性能的影响较小。

参考文献:

- [1] ZHANG Qing-Tang(张庆堂), QU Mei-Zheng(瞿美臻), YU Zuo-Long(于作龙). *Chemistry Online (Huaxue Tongbao (Wangluoban))*, **2006**, **69**:w081
- [2] HE Ze-Qiang(何泽强), LIU Wen-Ping(刘文萍), XIONG Li-Zhi(熊利芝). et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):733-737
- [3] ZHENG Li-Juan(郑立娟), LU Xing-He(卢星河). *Mod. Chem. Ind. (Xiandai Huagong)*, **2009**, **29**(9):88-91
- [4] Mandal S, Amarilla J M, Ibanez J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(1):A24-A29
- [5] Wang C W, Cook K A, Sastry A M. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(3):A385-A397
- [6] JIN Ming-Gang(金明钢), ZHAO Xin-Bing(赵新兵), SHEN Yao(沈焱), et al. *Chin. Battery Ind. (Dianchi Gongye)*, **2007**, **12**(6):373-375
- [7] LIU Lu(刘露), DAI Yong-Nian(戴永年), YAO Yao-Chun(姚耀春). *Mater. Rev. (Cailiao Daobao)*, **2007**, **21**(5):267-269
- [8] WANG Li-Zhen(王力臻), WANG Hong-Fang(王红芳), GU Shu-Hua(谷书华), et al. *Chin. Battery Ind. (Dianchi Gongye)*, **2005**, **10**(5):262-264
- [9] Newman J S, Tiedemann W. *AIChE J.*, **1975**, **21**:25-41
- [10] Doyle M, Fuller T F, Newman J. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**(6):1526-1533
- [11] Fuller T F, Doyle M, Newman J. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**(1):1-10
- [12] Smith K A. *Thesis for the Doctorate of The Pennsylvania State University*. **2006**.
- [13] CHEN Li-Quan(陈立泉). *Physics (Wuli)*, **1998**, **27**(6):354-357

- [14]SUN Yan-Ping(孙彦平). *J. Chem. Ind. Eng.(Huagong Xuebao)*, **2007**,**58**(9):2161-2168
- [15]TANG Zhi-Yuan(唐致远), XUE Jian-Jun(薛建军), LI Jian-Gang(李建刚), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(6):526-530
- [16]FENG Yi(冯毅). *Thesis for the Doctorate of Chinese Academy of Sciences(中国科学院博士论文)*. **2008**.
- [17]Bruggemann G. *Annalen der Physik.*, **1935**,**24**:636-678
- [18]Kumaresan K, Sikha G., White R E. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**(2):A164-A171
- [19]Wang C W, Sastry A M. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**(11): A1035-A1047
- [20]Verbrugge M W, Koch B J. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143** (2):600-608
- [21]Doyle M, Newman J, Gozdz S. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(6):1890-1903
- [22]Thomas K E, Bogatu C, Newman J. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(6):A570-A575
- [23]Ramadass P, Haran B, Gomadam P M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(2):A196-A203
- [24]Thomas K E, Newman J. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**(2): A176-A192
- [25]Lee S I, Kim Y S, Chun H S. *Electrochim. Acta*, **2000**,**47**: 1055-1067
- [26]Stephenson D E, Hartman E M, Harb J N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**,**154**(12):A1146-A1155
- [27]Arora P, Doyle M, Gozdz A S, et al. *J. Power Sources*, **2000**, **88**:219-231
- [28]Doyle C M. *Thesis for the Doctorate of Berkeley: University of California*. **1995**.
- [29]Rue L, Tobias C W. *J. Electrochem. Soc.*, **1959**,**10**(9):827-833
- [30]Thorat J V, Stephenson D E, Zacharias N A, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**188**:592-600
- [31]ZHA Quan-Xing(查全性). *Introduction to Kinetics of Electrode Process. 3rd Ed.*(电极过程动力学导论.3版). Beijing: Science press, **2002**.
- [32]Patel K K, Paulsen J M, Desilvestro J. *J. Power Sources*, **2003**,**122**:144-152
- [33]Sawai K, Ohzuku T. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**(6):A674-678
- [34]Buqa H, Goers D, Holzapfel M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(2):A474-481
- [35]Djian D, Alloin F, Martinet S, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **172**:416-421
- [36]Mandal S, Amarilla J M, Ibáñez J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(1):A24-A29
- [37]Hong J K, Lee J H, Oh S M. *J. Power Sources*, **2002**,**111**: 90-96