

## Research on Multiphysics Modeling and Simulation Technology of All-Solid-State Lithium Ion Battery

WANG Yang, YUE Fan, HUANG Xiaodong\*

(Key Laboratory of MEMS of the Ministry of Education, Southeast University, Nanjing Jiangsu 210096, China)

**Abstract:** All-solid-state lithium ion batteries have attracted widespread attention in the industry because of their high safety and high energy density. In this paper, a multiphysics model of an all-solid-state lithium ion battery is constructed, including an electrochemical-stress model, an electrochemical-thermal model, and a thermal-stress model. The model includes the physics of lithium ion concentration, temperature, and stress inside the all-solid-state lithium ion battery. Based on ABAQUS, the model was simulated, the influence of stress on lithium ion transmission, the influence of electrochemical process on battery temperature, and the thermal stress field caused by battery thermal expansion were analyzed, and the simulation results were analyzed. The multiphysics model can provide guidance for the design and performance analysis of all-solid-state lithium ion batteries.

**Key words:** all-solid-state lithium ion battery; multiphysics modeling; finite element simulation; ABAQUS

EEACC: 8410 doi: 10.3969/j.issn.1005-9490.2021.01.001

## 全固态锂离子电池的多物理场建模与仿真技术研究

王 旻, 岳 钒, 黄晓东\*

(东南大学 MEMS 教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

**摘 要:** 全固态锂离子电池因其高安全性和高能量密度, 引起业内广泛关注。本文全面构建了全固态锂离子电池的多物理场模型, 包括电化学-应力模型、电化学-热模型、热-应力模型, 模型包括了全固态锂离子电池内部存在的锂离子浓度、温度、应力等物理场, 并基于 ABAQUS 仿真软件对模型进行有限元仿真, 研究了应力对锂离子传输的影响、电化学过程对电池温度的影响、以及电池发热对电池应力分布的影响, 并对仿真结果进行了分析。该多物理场模型能够为全固态锂离子电池的设计与性能分析提供有益指导。

**关键词:** 全固态锂离子电池; 多物理场建模; 有限元仿真; ABAQUS

中图分类号: TM911.3; O411.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-9490(2021)01-0001-06

全固态锂离子电池以固态电解质取代液态有机电解液和隔膜, 鉴于固态电解质在电化学稳定性、安全性、热稳定性等方面优势明显, 全固态锂离子电池有望从根本上解决传统锂离子电池在过充、过放及短路等异常状况下引发的燃烧、爆炸的安全性问题, 是下一代锂离子电池的重点发展方向之一<sup>[1]</sup>。建立全固态锂离子电池模型, 能够有效地对全固态锂离子电池的材料与结构设计提供指导, 并且还可以对电池的电化学性能、稳定性与环境适应性等关键指标进行预判、评估或分析。因此, 构建全固态锂离子电池模型具有重要意义, 是当前的研究热点。

近年来, 人们对全固态锂离子电池的模型开展了大量的研究工作, Grazioli 等人<sup>[2]</sup>建立了固态锂离子电池离子传导-形变耦合模型, 讨论了锂离子在

电极中的再分布和外加载荷引起的应力对电池性能的影响。Ganser 等人<sup>[3]</sup>针对全固态锂离子电池提出了一种基于 Helmholtz 能量框架的离子输运理论。然而这些研究往往局限于单一物理场, 并不能全面地反映全固态锂离子电池的实际工作状态。全固态锂离子电池在实际工作过程中, 存在电化学、力、热等多种物理场, 并且这些物理场之间存在以下关系:

(1) 电化学-应力: 电池在充放电过程中, 伴随着锂离子嵌入和脱出, 电极材料结构发生改变, 受制于固定边界约束, 从而产生应力; 应力也会影响锂离子嵌入和脱出的过程。

(2) 电化学-热: 充放电过程中, 电解质和电极的界面处会存在电化学极化, 该处的极化过电势会产生电化学反应热。电解质和电极存在阻抗, 在有

电流流过时,会产生欧姆热,导致电池温度上升。电池温度改变也会影响锂离子的电势,改变电池的动力学过程。

(3)热-应力:在一定的温度变化范围内,弹性电解质和电极材料,体积变化与其温度变化成正比,受制于固定边界约束,体积变化会导致电池内部产生热应力。同时,应力又会通过动力学过程来影响电池内部的产热。

本文针对上述问题,全面构建了全固态锂离子电池的多物理场模型,并采用 ABAQUS 软件进行了仿真,仿真结果能够很好地体现出电池锂离子浓度、温度、应力等物理场间的作用关系及其对电池性能的影响,因此,可有效指导电池设计与性能分析。

## 1 多物理场模型

### 1.1 电化学-应力模型

常见的全固态锂离子电池示意图如图 1 所示,充放电过程中,锂离子通过固态电解质实现了在正负极之间的运输,固态电解质是电子的不良导体,因此能够很好地起到传输离子、隔离电子的作用。本文中负极为金属 Li,正极为  $\text{LiCoO}_2$ ,电解质为固态  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。与其他固态材料相比,金属 Li 的电导率非常高,因此,Li 电极本身不包含在模型中。

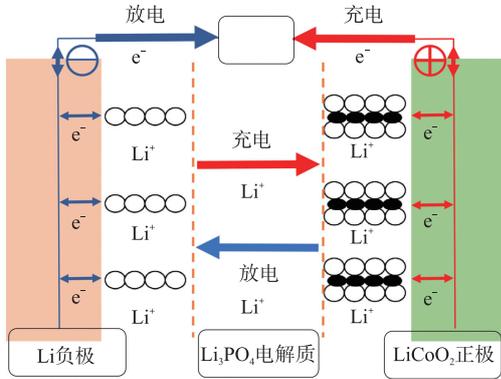


图 1 全固态锂离子电池示意图

固态  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  电解质中发生的电离反应为



式中:氧键合锂  $\text{Li}^0$  电离为锂离子  $\text{Li}^+$  和电子  $\text{e}^-$ ,锂离子  $\text{Li}^+$  和电子  $\text{e}^-$  的扩散采用 Nernst-Planck 方程描述<sup>[4]</sup>:

$$N_i = -D_i \nabla c_i + \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \varphi_e \quad (2)$$

式中: $D_i$  为物质扩散系数; $z_i$  为物质所带电荷; $F$  为法拉第常数; $R$  为理想气体常数; $T$  为温度; $\varphi_e$  为电解质电势。假设电解质内部始终保持电中性,即任何时刻均满足  $c_{\text{Li}^+} = c_{\text{e}^-}$ 。

在  $\text{LiCoO}_2$  正极中,正极中的锂离子扩散可采用

Fick 定律描述

$$N_{\text{Li}} = -D_{\text{Li}} \nabla c_{\text{Li}} \quad (3)$$

初始条件为放电开始前,电极与电解质中的锂离子浓度为各自的初始浓度,即当  $t=0$  时,  $c_e = c_{\text{init}_e}$ ,  $c_c = c_{\text{init}_c}$ 。

锂离子作为溶质原子在嵌入/脱出固态电解质和电极材料时,会导致材料体积的膨胀/收缩,在相应固定边界的约束下,体积变化导致电池内部会有应力产生。对于弹性固体,由于浓度扩散引起的应变连续方程为<sup>[5]</sup>

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} [(1+\nu)\sigma_{ij} - \nu\sigma_{kk}\delta_{ij}] + \frac{c\Omega}{3}\delta_{ij} \quad (4)$$

式中: $\varepsilon_{ij}(i,j=1,2,3)$  为应变张量; $\sigma_{ij}(i,j=1,2,3)$  为应力张量; $c$  为锂离子浓度; $\Omega$  为偏摩尔体积,表示由浓度梯度引起的体积膨胀; $E$  为杨氏模量; $\nu$  为泊松比; $\delta_{ij}$  为 Kronecker 函数。

固态电解质中的化学势为

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c - \sigma \Omega \quad (5)$$

式中: $\sigma$  为静水应力,其与浓度的关系为

$$\sigma = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} = -\frac{2E}{1-\nu} \frac{c\Omega}{9} \quad (6)$$

粒子的扩散通量  $J$  与化学势梯度的关系为

$$J = -M\mu = -D_0 \left( \nabla c - \frac{c\Omega}{RT} \nabla \sigma \right) \quad (7)$$

式中: $D_0$  为无应力影响下粒子的扩散系数,由此可得考虑应力后粒子的等效扩散系数  $D$

$$D = D_0 \left( 1 + \frac{2E\Omega^2}{9(1-\nu)RTc} \right) \quad (8)$$

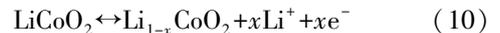
此时(3)式可修正为

$$J = -D \nabla c \quad (9)$$

式中:负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反。

### 1.2 电化学-热模型

$\text{LiCoO}_2$  正极发生的反应为



该反应的反应动力学可通过 Butler-Volmer 方程描述<sup>[6]</sup>

$$j_{\text{Li}^+} = j_c^0 \left( e^{\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha_c) F \eta_c}{RT}} \right) \quad (11)$$

式中: $\alpha_c$  是正极电极反应的电荷传递系数,取  $\alpha_c = 0.5$ <sup>[7]</sup>;  $F$  是法拉第常数; $\eta_c$  是电解质|正极界面的电荷转移过电位, $|$  表示两种材料的交界面。

$$\eta_c = \varphi_{\text{E|C}}(L_E^-) - \varphi_c(L_E^+) + V_{\text{oc}}(c_{\text{Li}|x=L_E^-}) \quad (12)$$

在  $\eta_c$  中,  $\varphi_{\text{E|C}}$  和  $\varphi_c$  分别是电解质和正极中的

电位。定义  $y_{\text{Li}}(t, x) = \frac{c_{\text{Li}}(t, x)}{c_{\text{Li}}^{\text{max}}}$ ,  $y_{\text{Li}}^s = y_{\text{Li}}(t, L_E^+)$ 。另

外, 交换电流密度  $j_c^0$  的计算公式为

$$j_c^0 = (k_c^0)_{\text{EN}} (y_{\text{Li}}^s)^{1-\alpha_c} (1-y_{\text{Li}}^s)^{\alpha_c} \quad (13)$$

式中:  $(k_c^0)_{\text{EN}}$  是电解质|正极界面的反应常数。

电池充放电过程产生的热量包括: 可逆热(电极反应产生)和不可逆热(即欧姆损耗)。电池的电极反应和离子传输等过程均与温度密切相关, 温度更是对电池容量有着重要影响<sup>[8]</sup>, 因此, 电池产热对电池性能具有重要影响。

全固态锂离子电池工作时的主要产热包括欧姆热、电化学反应热和极化热三部分, 其中绝大部分为欧姆热和电化学反应热<sup>[9]</sup>, 用公式表示为:

$$Q = Q_j + Q_r + Q_p \quad (14)$$

式中:  $Q_j$  为通过电池内阻的欧姆热;  $Q_r$  为可逆的电化学反应热;  $Q_p$  为极化热。

电池内部的热传递描述如下:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (h \nabla T) + Q \quad (15)$$

式中:  $\rho$  是材料密度;  $C_p$  为恒压热容;  $h$  为导热系数;  $Q$  为热源。

不可逆欧姆热由电解质和电极中的电荷传输造成, 遵循欧姆定律:

$$Q_j = -(\mathbf{J} \cdot \nabla \varphi) \quad (16)$$

式中:  $\mathbf{J}$  是矢量电流密度;  $\nabla \varphi$  是电位梯度。

电解质和正极上的欧姆损耗  $\eta_{R_E}$  和  $\eta_{R_C}$  可以计算为

$$\eta_{R_E} = \frac{j_{\text{tot}} L_E}{\sigma_E} \quad (17a)$$

$$\eta_{R_C} = \frac{j_{\text{tot}} L_C}{\sigma_C} \quad (17b)$$

式中:  $\sigma_E$  和  $\sigma_C$  分别为电解质和正极中的导电率;  $j_{\text{tot}}$  是总放电电流密度, 在正极  $j_{\text{tot}} = j_{\text{Li}^+} + j_{\text{e}}$ 。

可逆的电化学反应热产生的热量等于总反应焓和系统传递的电能之差。在电子和离子导电相之间的界面处电极反应的法拉第定律为<sup>[10]</sup>:

$$Q_r = \left( \frac{\Delta H_r}{n_r \cdot F} - \left( \frac{\Delta G_r}{n_r \cdot F} - \eta_{r, \text{tot}} \right) \right) i_r \quad (18)$$

式中:  $\Delta H_r$  为反应的焓变;  $\Delta G_r$  为吉布斯自由能;  $n_r$  为电子转移的摩尔数;  $\eta_{r, \text{tot}}$  为过电位;  $i_r$  为电流。

电解质与电极材料表面与外界热交换方程<sup>[11]</sup>为

$$-\lambda \cdot \nabla T = h(T - T_0) \quad (19)$$

式中:  $\lambda$  为材料的导热率;  $\nabla T$  为材料的温度梯度;  $h$  为热传导系数;  $T_0$  为环境温度。

材料表面发生的热辐射采用 Stefan-Boltzmann 公式描述

$$P_r = \beta k (T^4 - T_0^4) \quad (20)$$

式中:  $P_r$  为热辐射功率;  $\beta$  为热辐射率;  $k$  为 Stefan-Boltzmann 常数。

### 1.3 热-应力模型

全固态锂离子电池在工作过程中产生温度变化, 从而导致电解质和电极的热膨胀, 产生热应力。此外, 电池内部的温度分布不均也会导致热应力的产生。

根据有限元法, 假定电池材料被分割成若干小微元, 每个微元由于温度变化造成的热应变为<sup>[12]</sup>

$$\varepsilon = \alpha (T - T_0) \quad (21)$$

式中:  $\alpha$  为材料的热膨胀系数, 而该应变被所施加的压应力  $p$  抵消, 即

$$\sigma = -p = -\gamma (T - T_0) \quad (22)$$

根据广义胡克定律可知

$$\gamma = \frac{\alpha E (1 + \nu)}{1 - \nu - 2\nu^2} \quad (23)$$

式中:  $\gamma$  为材料的热应力系数;  $\nu$  为材料的泊松比。

## 2 仿真结果分析

在完成建模后, 利用 ABAQUS 有限元仿真软件对上述多物理场模型进行仿真, 仿真中所使用的相关材料参数如表 1、表 2 所示。

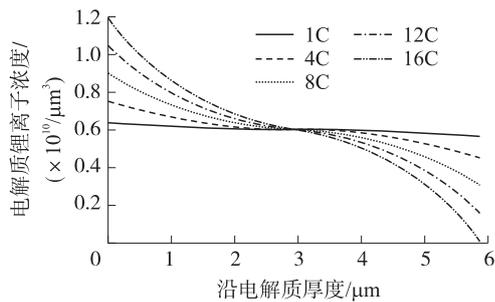
表 1  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  的材料参数<sup>[7, 13-15]</sup>

材料参数	数值	单位
扩散系数 $D_e$	$9.0 \times 10^{-16}$	$\text{m}^2/\text{s}$
弹性模量 $E_e$	130	GPa
泊松比 $\nu_e$	0.3	—
偏摩尔体积 $\Omega_e$	$7.28 \times 10^{-7}$	$\text{m}^3/\text{mol}$
初始锂离子浓度 $c_{\text{init}_e}$	10 818	$\text{mol}/\text{m}^3$
热膨胀系数 $\alpha_e$	$8.62 \times 10^{-6}$	1/K
密度 $\rho_e$	1 300	$\text{kg}/\text{m}^3$
电导率 $\sigma_e$	$5.0 \times 10^{-5}$	S/m
热容 $C_{p_e}$	739	J/(kg·K)
热传导率 $\lambda_e$	0.09	W/(m·K)

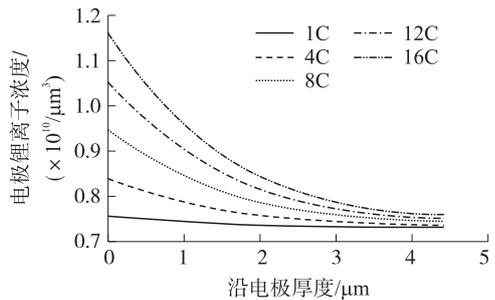
表 2  $\text{LiCoO}_2$  的材料参数<sup>[7, 13-15]</sup>

材料参数	数值	单位
扩散系数 $D_e$	$1.76 \times 10^{-15}$	$\text{m}^2/\text{s}$
弹性模量 $E_e$	10	GPa
泊松比 $\nu_e$	0.3	—
偏摩尔体积 $\Omega_e$	$3.5 \times 10^{-6}$	$\text{m}^3/\text{mol}$
初始锂离子浓度 $c_{\text{init}_e}$	11 767	$\text{mol}/\text{m}^3$
最大锂离子浓度 $c_{\text{max}}$	$2.33 \times 10^4$	$\text{mol}/\text{m}^3$
热膨胀系数 $\alpha_e$	$7.08 \times 10^{-6}$	1/K
密度 $\rho_e$	2 292	$\text{kg}/\text{m}^3$
电导率 $\sigma_e$	0.5	S/m
热容 $C_{p_e}$	715	J/(kg·K)
热传导率 $\lambda_e$	1.85	W/(m·K)

图2(a)和(b)分别展示了不同倍率放电条件下1500 s时沿电解质和正极厚度的锂离子浓度分布。电解质靠近负极的锂离子浓度最大,靠近正极处的锂离子浓度最小,电极在靠近电解质一侧浓度最大,远离电解质处的浓度最小。在1 C充放电电流下,电解质和电极两侧的锂离子浓度差异并不明显。当提高充放电倍率时,电解质和电极两侧的锂离子浓度与平衡浓度偏差会增大,电解质和电极内部的浓差极化会更加严重。



(a) 不同倍率下放电时间为1500 s时的电解质浓度分布



(b) 不同倍率下放电时间为1500 s时的正极浓度分布

图2 不同倍率放电时间为1500 s时的电解质与正极浓度分布(单位:  $1/\mu\text{m}^3$ )

图3比较了应力场对电极浓度场的影响,由图3可见,电极两端的锂离子浓度的最大浓差由原本的  $2.52 \times 10^8/\mu\text{m}^3$  降低至  $2.45 \times 10^8/\mu\text{m}^3$ ,减小了约3%,可见由扩散产生的应力会降低电极中锂离子浓度梯度的陡峭程度,这与式(8)、式(9)是一致的。

图4为只考虑欧姆产热时,在1 C放电电流条件下放电1500 s,随后在环境中自然冷却的电池表

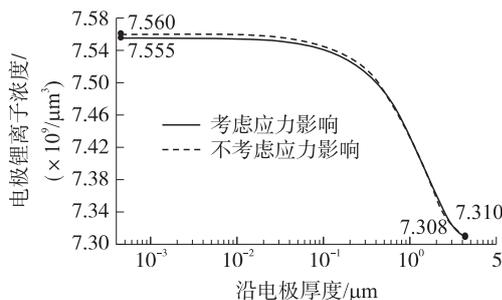


图3 应力场对正极锂浓度分布的影响(x轴对数坐标)

面温度变化,当电池以恒定电流放电时,欧姆热的产热功率相对恒定,表面温度逐步上升,停止工作后,由于电池表面与外界空气的对流效应,表面温度逐步降低,在2200 s后大致恢复成环境温度。

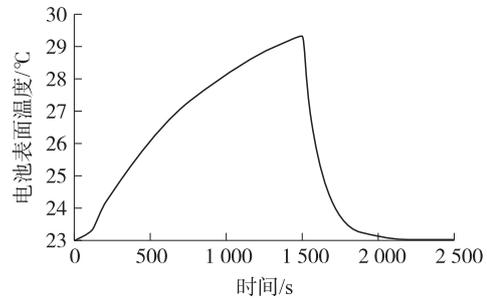


图4 只考虑欧姆产热1 C放电电池表面温度变化(单位:  $^{\circ}\text{C}$ )

求解 Butler-Volmer 方程(11)获得电解质|电极表面的浓度过电位,图5反映了不同放电倍率下正极表面浓度过电位的变化,除了放电开始时由于活性物质浓度陡变引起的初始浓度过电位相对较高,在初始放电的一段时间内,不同倍率下的正极浓度过电位普遍低于0.01 V,较大的放电电流造成的浓度过电位较高,在高放电倍率接近放电结束时,浓度过电位会发生较大幅度的增加。充放电电流乘以正极表面过电势可以得到正极表面的瞬时热功率,即为电化学反应热的瞬时功率。

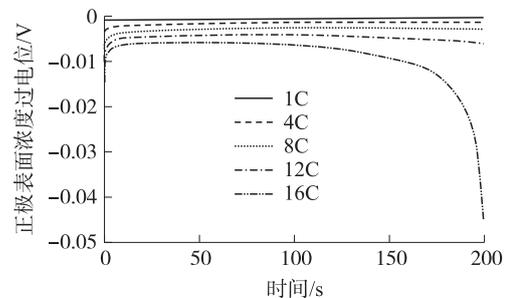
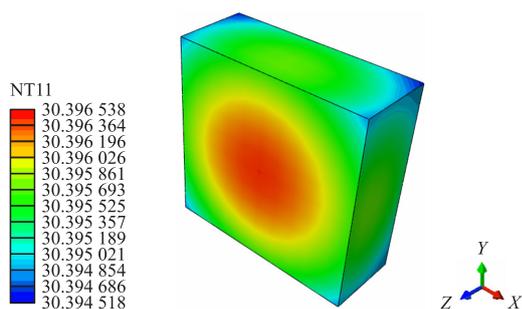


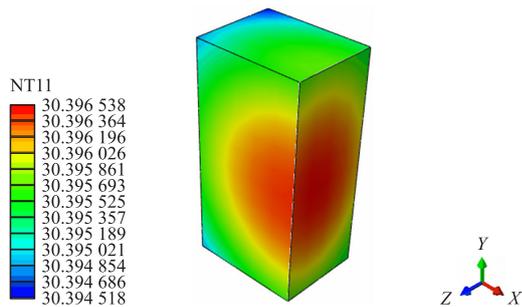
图5 不同放电倍率下正极表面浓度过电位(单位:  $\text{V}$ )

图6为电化学-热模型在1 C放电电流条件下放电1500 s时电解质温度分布及内部剖面图,较初始温度上升了约  $8.47^{\circ}\text{C}$ ,且最高温度大致在电解质中心靠近电解质|正极界面处,这是电化学反应热产生于电解质|正极界面处的缘故,由于材料尺寸为微米级,内部温差不超过  $0.1^{\circ}\text{C}$ 。

图7为在1 C放电电流条件下放电1500 s时全固态锂离子电池电解质内部热应力分布及剖面图,由图7可见,热应力在电解质中心区域较小,边界处较大,最大应力出现在电解质边界中心处。

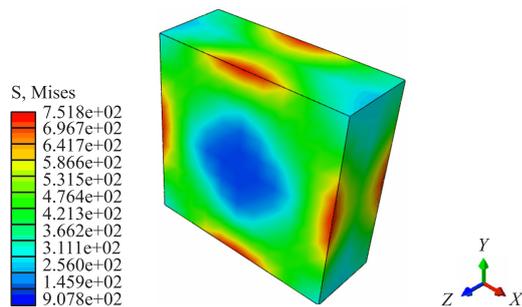


(a) 电化学-热模型1C放电1 500 s后电解质温度分布

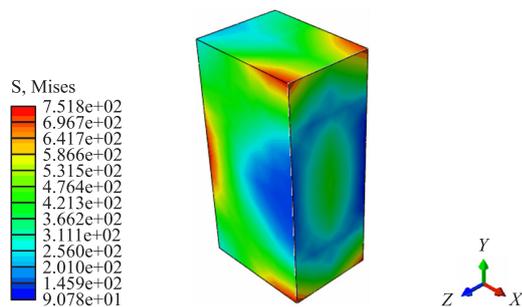


(b) 电化学-热模型1C放电1 500 s后电解质温度剖面

图 6 电化学-热模型1C放电1 500 s后电解质温度分布及内部剖面(单位: °C)



(a) 1C放电1 500 s电解质内部热应力分布



(b) 1C放电1 500 s电解质内部热应力剖面

图 7 1C放电1 500 s电解质内部热应力分布及剖面图(单位: MPa)

### 3 总结

本文针对全固态锂离子电池工作过程中存在物理场间相互影响的事实,分别建立了电化学-应力模型、电化学-热模型、热-应力模型,并结合有限元仿真,系统地分析了固态锂离子电池内部的锂离子

浓度、温度、应力等物理场的作用关系,主要结论如下:

(1) 放电电流越大,锂离子浓度分布越陡峭,锂离子浓度的扩散会在电极内部产生应力,由扩散产生的应力会降低电极中锂离子浓度梯度的陡峭程度。若不考虑应力因素,将会导致仿真结果与实际产生误差。

(2) 化学反应热产生在电解质|正极界面上,热量逐渐由电解质|正极界面向电解质内部传递,产生热量低于欧姆热;考虑综合产热时,电池最高温度大致在电解质中心靠近电解质|正极界面处。

(3) 电池放电过程中由于温度上升产生热应力,热应力在电解质中心区域较小,边界处较大,最大应力出现在电解质边界中心处。

本文明确了全固态锂离子电池内部不同物理量之间的作用关系,相关建模与仿真技术有望为全固态锂离子电池的结构设计和优化提供指导和借鉴作用。

### 参考文献:

- [1] 吕涛,施伟斌,范坤坤,等. WSN 节点电池供电性能测试研究[J]. 传感技术学报,2013,26:1457-1462.
- [2] Grazioli D, Verners O, Zadin V, et al. Electrochemical-Mechanical Modeling of Solid Polymer Electrolytes; Impact of Mechanical Stresses on Li-Ion Battery Performance [J]. Electrochim Acta, 2019, 296:1122-1141.
- [3] Ganser M, Hildebrand F E, Kamlah M, et al. A Finite Strain Electro-Chemo-Mechanical Theory for Ion Transport with Application to Binary Solid Electrolytes [J]. J Mech Phys Solid, 2019, 125:681-713.
- [4] Ciucci F, Hao Y, Goodwin D G. Impedance Spectra of Mixed Conductors: A 2D Study of Ceria [J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11:11243-11257.
- [5] Prussin S. Generation and Distribution of Dislocations by Solute Diffusion [J]. J Appl Phys, 1961, 32:1876-1881.
- [6] Riess I, Maier J. Current Equation for Hopping Ions on a Lattice Under High Driving Force and Nondilute Concentration [J]. J Electrochem Soc, 2009, 156:7-20.
- [7] Wan T H, Ciucci F. Electro-Chemo-Mechanical Modeling of Solid-State Batteries [J]. Electrochim Acta, 2020, 135:331-355.
- [8] 史建平,李蓓,刘明芳. 基于回跳电压的锂离子电池 SOC 模型的建立与应用 [J]. 电子器件, 2018, 41:1592-1595.
- [9] Zhang X W. Thermal Analysis of a Cylindrical Lithium-Ion Battery [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56:1246-1255.
- [10] Heubner C, Schneider M, Michaelis A. Detailed Study of Heat Generation in Porous LiCoO<sub>2</sub> Electrodes [J]. J Power Sources, 2016, 307:199-207.
- [11] Chen S C, Wan C C, Wang Y Y. Thermal Analysis of Lithium-Ion Batteries [J]. J Power Sources, 2005, 140:111-124.
- [12] 李维特,黄保海,毕仲波. 热应力理论分析及应用 [M]. 北京:

中国电力出版社,2004:75-76.

- [13] Priimägia P, Kasemägia H, Aabloo A, et al. Thermal Simulations of Polymer Electrolyte 3D Li-Microbatteries[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 244:129-138.
- [14] Raijmakers L H J, Danilov D L, Eichel R A, et al. An Advanced

All-Solid-State Li-Ion Battery Model[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 330:135-147.

- [15] Talin A A, Ruzmetov D, Kolmakov A, et al. Fabrication, Testing, and Simulation of All-Solid-State Three Dimensional Li-Ion Batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8:32385-32391.



王 阳(1998—),男,汉族,江苏盐城人,工作单位:东南大学,学位:本科,学院:吴健雄学院(工科试验班),主要研究方向为微能源与存储器件,213160783@seu.edu.com;



黄晓东(1982—),男,汉族,福建福州人,东南大学电子科学与工程学院教授、博导,研究方向为微能源器件(能量收集与存储)、电路与系统集成技术、纳电子信息存储器件与技术、MEMS技术等,xdhuang@seu.edu.com。