

文章编号: 1005-0523(2022)04-0094-11



电极孔隙结构对锂空气电池性能影响机制研究

曾建邦^{1,3}, 张琪¹, 单丰武^{2,3}, 林德阳¹, 张月娅¹, 胡超¹

(1. 华东交通大学载运工具与装备教育部重点实验室, 江西 南昌 330013; 2. 同济大学汽车学院 上海 200092;
3. 江西江铃集团新能源汽车有限公司, 江西 南昌 330013)

摘要:以非水系锂空气电池为例,基于Comsol软件平台开发了一维电化学模型,该模型较文献中的模型计算结果更加接近实验测试结果。利用该模型探讨了空气电极孔隙率及其分布、制备空气电极固体骨架所用多孔碳颗粒尺寸、空气电极固体骨架和孔相扭曲率对非水系锂空气电池性能的影响规律,发现随着空气电极孔隙率增大,由其制备而成的非水系锂空气电池放电电压平台和容量越高;若沿着厚度方向的空气电极孔隙率随机,且其平均孔隙率与具有恒定孔隙率的空气电极孔隙率相同,则相对于后者,由前者制备而成非水系锂空气电池放电电压平台和容量更高;随着构筑空气电极固体骨架的多孔碳颗粒尺寸不断减小,非水系锂空气电池放电平台不断升高,但放电容量却不断降低;随着空气电极孔相或固体骨架扭曲率的逐渐增大,非水系锂空气电池放电平台和容量均呈不断降低的趋势。

关键词: 锂空气电池; 空气电极; 孔隙结构; 电化学模型

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

本文引用格式: 曾建邦, 张琪, 单丰武, 等. 电极孔隙结构对锂空气电池性能影响机制研究[J]. 华东交通大学学报, 2022, 39(4): 94-104.

Influence Mechanism of Electrode Pore Structure on Performance of Lithium Air Battery

Zeng Jianbang^{1,3}, Zhangqi¹, Shan Fengwu^{2,3}, Lin Deyang¹, Zhang Yueya¹, Hu Chao¹

(1. East China Jiaotong University Key Laboratory of Conveyance and Equipment, Ministry of Education, Nanchang 330013, China;
2. College of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 20092, China; 3. Jiangxi Jiangling Group New Energy Automobile Co., Ltd, Nanchang 330013, China)

Abstract: The pore structure of air electrode has an important effect on the performance of lithium air battery. Therefore, based on the Comsol software platform, this paper developed a one-dimensional nonaqueous lithium air battery electrochemical model, and found that the simulation results by the present model are closer to the experimental results than those by the previously published model. What is more, the present model is widely used to investigate the effect of the air electrode porosity and its distribution, the particle size of porous carbon used to make the solid skeleton of air electrode, solid skeleton and pore phase tortuosity on the performance of lithium air batteries. The simulation results show that the air electrode porosity increasing, the discharge voltage platform and the capacity of nonaqueous lithium air battery increase. If the average porosity of the air electrode

收稿日期: 2021-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51206171); 江西省自然科学基金项目(20192BAB206033); 载运工具与装备教育部重点实验室基金项目(KLCE2021-08)

with the randomly porosity along the thickness direction is the same as the air electrode with the constant porosity, the discharge voltage platform and the capacity of the nonaqueous lithium air battery prepared by the air electrode with the randomly porosity are higher than the air electrode with the constant porosity. The results also show that the particle size of porous carbon decreasing, the discharge voltage platform of the nonaqueous lithium air battery increase, but the discharge capacity decrease. The solid skeleton and pore phase tortuosity increasing, the discharge platform and the capacity of nonaqueous lithium air battery decrease.

Key words: lithium air battery; air electrode; pore structure; electrochemical model

Citation format: ZENG J B, ZHANG Q, SHAN F W, et al. Influence mechanism of electrode pore structure on performance of Lithium air battery[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2022, 39(4): 94–104.

里程焦虑仍然是困扰电动汽车推广的三大重要因素(安全、里程、充电)之一,迫切需要发展更高能量密度的新型动力电池体系。在诸多电池体系中,锂空气电池具有超高的理论能量密度,约为 $11.68 \text{ (kW}\cdot\text{h)/kg}$ (按放电电压为 3.0 V ,产物全为 Li_2O_2 计算),可与石油能量密度(约为 $13.0 \text{ (kW}\cdot\text{h)/kg}$)媲美,被业界誉为“终极电池”^[1]。空气电极作为氧气还原反应发生的重要场所,需要电解液中的 Li^+ 、固体骨架中的电子以及空气中的氧气共同参与。然而,由于放电过程中空气电极孔隙内生成的不容性产物(如 Li_2O_2 等)易堵塞孔隙,不仅影响 Li^+ 和氧气传输,而且还易覆盖电化学反应活性位,严重影响锂空气电池充放电性能。对空气电极孔隙结构进行设计与优化,为放电产物提供存储空间的同时还可以使 Li^+ 、氧气和电化学反应协同匹配,对提升锂空气电池性能影响具有重要的现实意义。

近年来,研究人员基于实验测试和数值模拟等手段在揭示空气电极孔隙结构对锂空气电池性能影响机制方面开展了大量研究工作。实验方面研究人员主要聚焦于1个或2个孔隙结构参数(如孔隙率、孔径及其分布等)对锂空气电池性能的影响^[2-4]。随着计算机技术的飞速发展,数值模拟作为一种重要的手段/工具在空气电极孔隙结构设计与优化方面正在发挥着重要的作用^[5]; Appiah 等^[6]发现对空气电极孔隙率进行优化可延长电池放电时间; Liu 等^[7]发现对制备固体骨架所用材料颗粒尺寸和孔隙率进行优化,不仅可以降低电池容量衰减速度,而且还可以提高比功率; Li 等^[8]发现随着空气电极孔径的增大,先因改善传质性能而增大锂空气电池放

电容量,后因电化学反应表面活性位减小而降低放电容量;姜锴等^[9]发现随着空气电极孔径的增大,电池放电容量增加; Bevara 等^[10]依据文献[10]中的孔径分布函数,发现锂空气电池功率密度随着孔径分布函数的变化而减小,容量则随着孔径分布函数的变化而略有增大; Li 等^[12]研究了具有线性孔隙率的空气电极对锂空气电池放电过程中氧浓度分布、 Li_2O_2 体积分、孔隙率和氧扩散系数等细节信息的影响,发现在放电过程中空气电极气孔率趋于均匀,这种现象表明具有线性孔隙的空气电极膜侧附近的利用率明显提高;此外,研究人员还研究了具有渐变孔隙的空气电极对锂空气电池性能影响,发现采用渐变孔隙率能够有效的提升氧气的传输,为反应提供更多的空间,提高了电池性能^[13]。综上所述,研究人员目前主要聚焦于空气电极孔隙率、孔径及其分布、制备空气电极固体骨架所用材料颗粒尺寸等对锂空气电池性能的影响。然而,描述空气电极孔隙结构的参数除了孔隙率及其分布、孔径及其分布之外,还有空气电极固相扭曲率和孔相扭曲率等参数。

在非水系、水系、非水/水混合系和全固态电解质系四类锂空气电池之中,非水系是当前研究最为广泛、最有希望获得实际应用的体系^[1]。为此,本文借助 Comsol 软件平台开发非水系锂空气电池电化学反应模型,系统地研究空气电极孔隙结构参数对电池性能的影响机制。首先,结合文献中实验测试和数值模拟结果对所开发的模型进行验证;然后,基于完善后的模型深入揭示空气电极孔隙率、制备其固体骨架所用多孔碳颗粒尺寸、固相扭曲率和孔相扭曲率等参数对电池性能的影响机制。

1 数学物理模型

1.1 物理模型

非水系锂空气电池通常由锂金属负极,多孔碳制备而成的空气电极、聚合物制备而成的隔膜以及空气电极和隔膜孔隙内充满的有机电解液制备而成,如图1所示,隔膜厚度为 L_s ;空气电极厚度为 L_p 。空气电极多孔碳固体骨架具有高导电能力,隔膜聚合物固体骨架既不导电也不导离子,电解液既可导离子也可溶解并传输氧气。

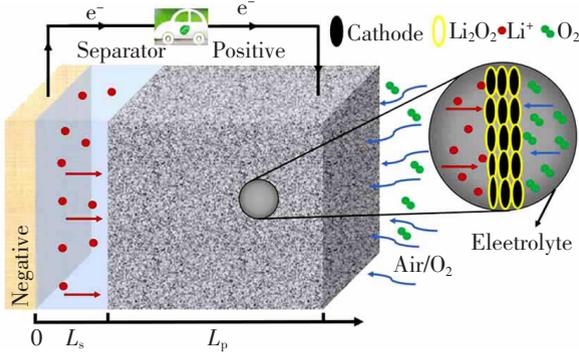


图1 非水系锂空气电池物理模型图

Fig.1 Schematic of a nonaqueous lithium-air battery

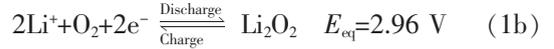
放电过程中,金属锂负极中的Li原子被氧化失去电子生成 Li^+ 进入电解液中,电化学反应方程式如式(1a)所示; Li^+ 通过电解液传输至空气电极多孔碳

固体骨架表面,并与经由外电路和多孔碳固体骨架传输的电子以及电解液溶解并扩散至多孔碳固体骨架表面的氧气发生电化学反应生成不溶于电解液的过氧化锂(Li_2O_2),反应方程式如式(1b)所示,当 Li_2O_2 将孔隙完全堵塞时,放电结束。充电过程与上述过程正好相反。

金属锂负极:



空气电极(正极):



1.2 数学模型

基于以上分析可知非水系锂空气电池在充放电过程中,空气电极内部主要发生电解液中氧气扩散、 Li^+ 扩散和迁移,空气电极多孔碳固体骨架中电子电荷传输,以及放电产物沉积和分解现象。针对上述复杂物理化学现象,并作如下假设:①不考虑放电产物产生和分解过程引起的对流传递现象;②放电过程中电解液内氧气初始溶度饱和,且氧气在电解液内溶解度恒定;③放电过程中空气电极内产物全为 Li_2O_2 ;④正负极电化学反应均满足Butler-Volmer方程。根据文献[14]和[15],可将放电过程中非水系锂空气电池内部控制方程和边界条件汇总于表1。

表1 放电过程中非水系锂空气电池内控制方程及边界条件

Tab.1 Governing equations and boundary conditions of the nonaqueous lithium-air battery during discharge

Variate	Governing equation	Boundary conditions
ϕ_s	$\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s - a_s j = 0$	$\left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right _{x=0} = 0, \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right _{x=L_p+L_s} = \frac{-1}{\sigma_s^{eff}}$
ϕ_l	$\nabla (K^{eff} \nabla \phi_l) + \nabla \cdot \left(\frac{K_D}{c_{Li^+}} \nabla c_{Li^+} \right) + a_s j = 0$	$\left. \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \right _{x=0} = \left. \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \right _{x=L_p+L_s} = 0$
c_{Li^+}	$\frac{\partial (\varepsilon c_{Li^+})}{\partial t} - \nabla \cdot (D_{Li^+}^{eff} \nabla c_{Li^+}) + \nabla \cdot \left(\frac{i_l t^+}{F} \right) - \frac{s_{Li^+} a_s j}{nF} = 0$	$\left. \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial x} \right _{x=0} = \frac{I(t^+-1)}{D_{Li^+}^{eff} \cdot F}, \left. \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial x} \right _{x=L_p+L_s} = 0$
c_{O_2}	$\frac{\partial (\varepsilon c_{O_2})}{\partial t} - \nabla \cdot (D_{O_2}^{eff} \nabla c_{O_2}) + \frac{s_{O_2} a_s j}{nF} = 0$	$\left. \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \right _{x=0} = 0, c_{O_2} \Big _{x=L_p+L_s} = c_{O_2,ext} \cdot \Phi_{O_2}$
$c_{Li_2O_2}$	$\frac{\partial (c_{Li_2O_2})}{\partial t} = \frac{-1}{nF} a_s j$ if $c_{Li_2O_2} < c_{max, Li_2O_2}$	(6)
$\varepsilon_{Li_2O_2}$	$\frac{\partial \varepsilon_{Li_2O_2}}{\partial t} = \frac{1}{nF} a_s j \frac{M_{Li_2O_2}}{\rho_{Li_2O_2}}$ if $c_{Li_2O_2} \geq c_{max, Li_2O_2}$	(7)

表1中 ϕ_s 为固相电子电势, ϕ_l 为电解液中 Li^+ 电势, c_{Li^+} , c_{O_2} 和 $c_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ 分别为电解液中 Li^+ 浓度、 O_2 浓度和 Li_2O_2 浓度, $\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ 为空气电极处析出的 Li_2O_2 体积分, I 为放电电流, t 为放电时间, F 为法拉第常数, s_{Li^+} 和 s_{O_2} 分别为电化学反应中 Li^+ 和 O_2 的化学计量数, n 为参与反应的电子数, $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ 和 $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ 分别为放电产物 Li_2O_2 的分子量和密度, Φ_{O_2} 为电解液中 O_2 溶解度, $C_{\text{O}_2,\text{ext}}$ 为1atm下空气中 O_2 浓度, t^+ 为电解液中离子迁移系数。

式(2)中 j 为局部电流密度,满足Butler-Volmer方程,即

$$j = nF \left[k_{a,\text{Li}} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\varepsilon_0} \right)^{0.5} \right] c_{\text{O}_2} \exp \left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right) - k_{c,\text{Li}_2\text{O}_2} (c_{\text{Li}^+})^2 c_{\text{O}_2} \exp \left(\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (8)$$

式中: $k_{c,\text{Li}_2\text{O}_2}$ 为空气电极反应速率常数; $k_{a,\text{Li}_2\text{O}_2}$ 为金属锂负极反应速率常数; η 为考虑膜电阻的空气电极电化学反应的过电势,其表达式如下

$$\eta = \phi_s - \phi_l - \Delta\phi_{\text{film}} - E_{\text{eq}} \quad (9)$$

式中: E_{eq} 为开路电压; $\Delta\phi_{\text{film}}$ 为表面膜电阻引起的压降,其表达式为

$$\Delta\phi_{\text{film}} = \frac{\partial^2 \phi_{\text{film}}}{\partial x^2} = j R_{\text{film}} \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2} \quad (10)$$

式中: R_{film} 为产物 Li_2O_2 膜的电阻率; $\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ 为产物 Li_2O_2 的体积分。

金属锂负极与隔膜界面处的传输电流密度 j_a ,满足Butler-Volmer方程

$$\frac{j_a}{nF} = i_0 \left[\exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} (\phi_{\text{ext}} - \phi_l - E_{\text{eq}}) \right] - \exp \left[\frac{-\alpha_c n F}{RT} (\phi_{\text{ext}} - \phi_l - E_{\text{eq}}) \right] \right] \quad (11)$$

式中 ϕ_{ext} 为外部电势,在整个模型模拟的过程中假设阳极锂金属接地,故电池输出电压可用下式计算而得

$$V_l = \phi_s, l |_{x=L_s} - \phi_p \quad (12)$$

另外,式(11)中的交换电流密度 i_0 可根据下式计算而得

$$i_0 = F (k_a)^{\alpha_a} (k_c)^{\alpha_c} \left(\frac{\alpha_{\text{Li}^+}}{c_{\text{Li}^+}} \right) \quad (13)$$

式中: $c_{\text{Li}^+}^{\text{eff}}$ 为电解质中 Li^+ 的参考浓度; k_a 和 k_c 分别为金属锂负极和空气电极反应速率常数; α_a 为阳极传递系数; α_c 为阴极传递系数。

式(3)中 α_s 为空气电极膜片的比表面积,其表

达式为

$$\alpha_s = \frac{3\varepsilon_g}{r_0} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\varepsilon_0} \right)^{0.5} \right] \quad (14)$$

式中: ε_0 为空气电极初始孔隙率,放电产物形貌指数取0.5^[15]; ε_g 为空气电极多孔碳固体骨架体积分; r_0 为制备空气电极所用材料颗粒的平均半径; $\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ 为 Li_2O_2 的体积分,其表达式为

$$\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2} = 1 - \varepsilon_g - \varepsilon \quad (15)$$

式(4) i_l 中为电解液中 Li^+ 传导(含扩散和迁移)所产生的电流密度,其表达式为

$$i_l = -k^{\text{eff}} \nabla \phi_l - k_D \nabla \ln c_{\text{Li}^+} \quad (16)$$

式中 k_D 为电解液中离子扩散传导系数,可根据下式计算

$$k_D = \frac{2RT}{F} \frac{k^{\text{eff}}}{(t^+ - 1)} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_{\text{Li}^+}} \right) \quad (17)$$

式中: R 为气体摩尔常数; k^{eff} 为电解液中 Li^+ 的有效电导率; T 为温度; f_{\pm} 为平均摩尔活度系数。

式(2)至式(5)中的有效扩散(传导)系数的定义如下^[16]

$$\varphi^{\text{eff}} = \varphi v^{\beta} = -\varphi \frac{v}{\tau} \quad (18)$$

式中: β 为相应相的布鲁格曼系数; v 和 τ 分别为相应相的体积分和扭曲率,对电解液相而言, τ 为空气电极内有效孔洞长度与电极厚度之比,可反映 Li^+ 或氧气在空气电极内孔隙网络输运路径的扭曲程度^[17];对空气电极多孔碳骨架而言, τ 可反映电子在空气电极多孔碳骨架中传输路径的扭曲程度。 φ 代表电解液中 Li^+ 扩散系数 D_{Li^+} 、传导系数 k 以及 O_2 扩散系数 D_{O_2} ,空气电极多孔碳固体骨架中电子传导系数 σ_s 。

2 模型验证

针对如图1所示的非水系锂空气电池三维示意图,假定传输过程仅发生在电池厚度方向,则电池可简化为一条线。在模型验证之前,本文还开展了网格无关性检测,采用粗化(网格数为24个)、常规(网格数为38个)、细化(网格数为55个)、超细化(网格数为100个)以及极细化(网格数为101个)对非水系锂空气电池物理模型进行网格划分,发现采用超细化和极细化网格时,计算的放电曲线几乎全部吻合,模型求解参数如表2所示。为此,后

文均采用超细化网格。

表 2 模拟所用参数

Tab.2 Parameters used in the simulations

Parameter	Value	Parameter	Value
Initial porosity of air electrode ^[12] , ε_0	0.73	Mean radius of porous carbon particles in air electrode ^[12] , r_0/m	2.5×10^{-8}
The length of the diaphragm ^[12] , L_s/m	5×10^{-5}	Volume fraction of solid skeleton of air electrode, ε_g	0.27
Diaphragm porosity ^[12] , ε_2	0.87	Anodic reaction rate coefficient ^[12] , $k_{a, Li_2O_2}/(\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}))$	1.11×10^{-15}
Length of air electrode ^[12] , L_p/m	6×10^{-4}	Reaction rate coefficient of lithium metal anode ^[12] , $k_a/(m/s)$	1×10^{-5}
Dissolved oxygen coefficient ^[12] , Φ_{O_2}	0.4	Reaction rate coefficient of air electrode ^[12] , $k_c/(m/s)$	1×10^{-5}
Li_2O_2 's resistor on the diaphragm ^[12] , R_{film}/Ω	50	Reaction rate coefficient of air electrode ^[12] , $k_{a, Li_2O_2}/(\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}))$	3.4×10^{-17}
Diffusion coefficient of Li^{+12} , $D_{Li^+}/(\text{m}^2/\text{s})$	2.11×10^{-9}	The molar mass of Li_2O_2 ^[19] , $M_{Li_2O_2}/(\text{g}/\text{mol})$	45.88
Diffusion coefficient of O_2 ^[12] , $D_{O_2}/(\text{m}^2/\text{s})$	7×10^{-10}	Conductivity of Li^{+12} , $k/(S/m)$	1.085
Reference concentration of Li^{+12} , $c_{Li^+}^{ref}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	1 000	Dissolution limit of Li_2O_2 ^[12] , $c_{max, Li_2O_2}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	0.09
Number of transferred electron ^[12] , n	2	Initial oxygen concentration of air electrode ^[12] , $\Phi_{O_2} c_{O_2, ext}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	3.784
Density of Li_2O_2 ^[12] , $\rho/(g/cm^3)$	2 140	Oxygen concentration of 1atm extraneous air ^[12] , $c_{O_2, ext}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	9.46
Anode transfer coefficient*, α_a	0.5	Air electrode solid skeleton conductivity ^[18] , $\sigma_s/(S/m)$	10
Faraday's constant ^[14] , $F/(C/mol)$	96 487	Equilibrium potential for oxygen reduction ^[12] , E_{eq}/V	2.96
Cathode transfer coefficient*, α_c	0.5	Activity dependence ^[18] , $\partial \ln f_{\pm} / \partial \ln c_{Li^+}$	-1.03
Porous carbon density ^[19] , $\rho_c/(g/cm^3)$	2.26	Air electrode pore phase Bruggemann coefficient*, β_1	1.725
Temperature ^[12] , T/K	300	Air electrode solid phase Bruggemann coefficient*, β_s	1.5

图 2 为本文所开发的模型模拟的不同放电电流下非水系锂空气电池放电曲线与文献[20]中的实验测试结果和文献[12]中的数值模拟结果的对比如。从图中可以看出:本文所开发模型计算结果较文献结果更加接近实验测得的数据,并用式(19)计算模型模拟结果与实验测试结果之间的相关系数

$$r(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^m \left(X_i - \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m} \right) \left(Y_i - \frac{\sum_{i=1}^m Y_i}{m} \right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \left(X_i - \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m} \right)^2 \sum_{i=1}^m \left(Y_i - \frac{\sum_{i=1}^m Y_i}{m} \right)^2}} \quad (19)$$

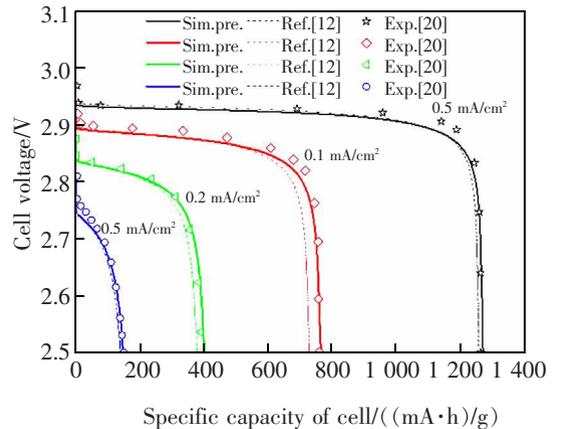


图 2 模型计算结果与文献中模拟和实验测试结果对比
Fig.2 Comparison of the model calculation results and the experimental test results in the literature

式中: X_i 和 Y_i 分别为第 i 个数据点上的模型模拟结果与实验测得的结果; m 为数据节点上的个数。计算出在 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mA/cm² 四种不同放电电流下本文所开发的模型模拟结果与文献[20]中的实验测试结果之间的相关性系数分别高达 0.955 5, 0.985 2, 0.993 6, 0.993 5。同理, 可以计算出文献[12]中的模拟结果与实验测试结果之间的相关系数, 分别为 0.944 5, 0.924 1, 0.982 5, 0.989 0。

3 结果分析

孔隙率、制备固体骨架的多孔碳颗粒尺寸、多孔碳固体骨架和孔相扭曲率是空气电极的 4 个重要孔隙结构参数。利用经实验测试和文献模拟结果验证后的模型, 系统分析上述参数对非水系锂空气电池性能的影响机制。

3.1 孔隙率的影响

为了阐明空气电极孔隙率对非水系锂空气电池性能的影响机制, 图 3 给出了由不同孔隙率的空气电极(多孔碳颗粒尺寸、多孔碳骨架和孔相扭曲率均分别为 2.5×10^{-8} m, 1.08, 1.26)制备而成的非水系锂空气电池在放电电流密度为 0.1 mA/cm² 时放电曲线的对比图, 从图中可以看出若空气电极沿着厚度方向为恒定孔隙率, 则随着孔隙率增大, 由其制备而成的非水系锂空气电池放电电压平台和容量越高, 这主要是因为 Li⁺和氧气的传输阻力随孔隙率增大而减小, 见式(18), 故 Li⁺沿着电极厚度方向

以及氧气沿着电极厚度负方向的溶度分布梯度随孔隙率增大均减小, 如图 4 所示; 另一方面, 由于氧气在电解液中的扩散能力较弱, 无论孔隙率多大电化学反应均主要集中的空气侧, 这点可以从空气电极内 Li₂O₂ 膜厚分布(如图 5 所示)中得到体现, 故在相同放电电流下, 空气电极孔隙率越增大, 其所能容纳的 Li₂O₂ 膜越厚。

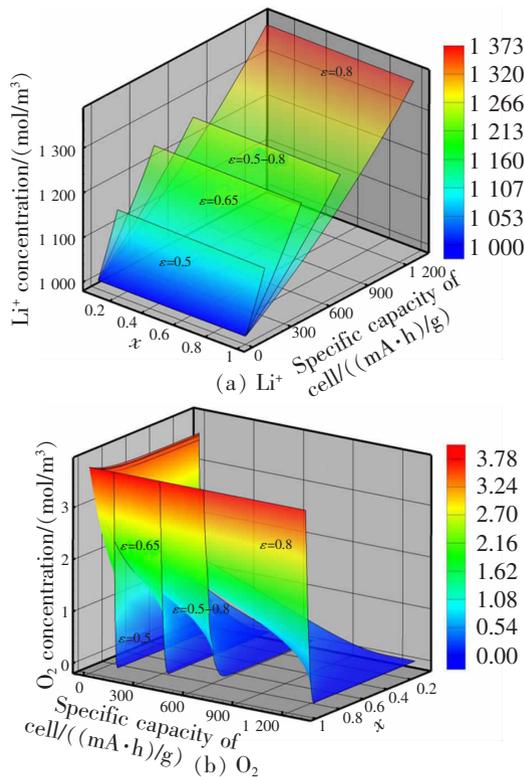


图 4 放电过程中具有不同孔隙率的空气电极内电解液中 Li⁺和 O₂ 浓度分布对比

Fig.4 Comparison of Li⁺ and O₂ concentration distribution in electrolyte of air electrode with different porosity during discharge process

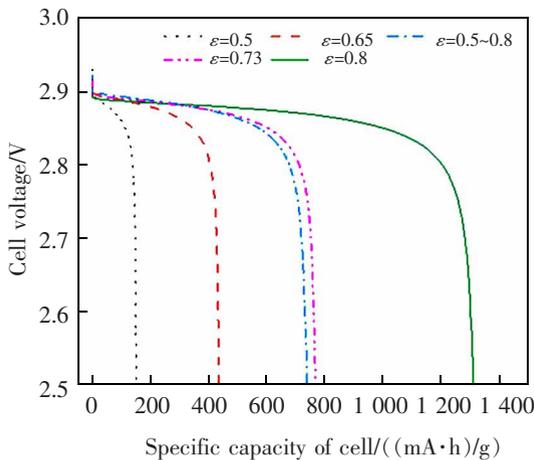


图 3 由具有不同孔隙率的空气电极制备而成的非水系锂空气电池放电曲线对比

Fig.3 Comparison of discharge curves of nonaqueous lithium air battery prepared by air electrodes with different porosity

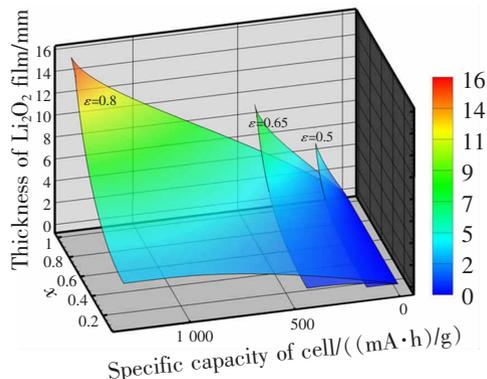


图 5 放电过程中具有不同孔隙率的空气电极内 Li₂O₂ 膜厚分布对比

Fig.5 Comparison of Li₂O₂ film thickness distribution in air electrode with different porosity during discharge

然而,在实际制备过程中,空气电极孔隙率沿着厚度方向往往具有一定的随机性。为此,本文还探讨了由具有随机和恒定孔隙率的空气电极制备而成的非水系锂空气电池放电性能之间的差异。采用 Comsol 内置可生成(0,1)之间均匀分布的随机数的 rand 函数,生成具有平均孔隙率为 0.65、波动范围在 0.5~0.8 的空气电极,如图 6 所示。从图 3 中可发现相对于恒定孔隙率的空气电极,具有随机孔隙率的空气电极制备而成非水系锂空气电池放电电压平台和容量更高,这主要是因为氧气传输较慢,无论是具有随机还是恒定孔隙率的空气电极制备而成的非水系锂空气电池空气电极内电化学反应均集中在空气侧,如图 4 和图 5 所示,而具有随机孔隙率的空气电极空气侧附近绝大部分段面的孔隙率高于平均孔径 0.65,如图 6 所示,这为不溶性放电产物提供存储空间的同时,还可为氧气提供运输通道。另外,具有随机孔隙率的空气电极内不溶性放电产物的膜厚沿着电极厚度方向不再光滑,相对于具有恒定孔隙率的空气电极,同一放电时刻发生全部堵死现象的概率相对较小,这可从放电过程中空气电极实时孔隙率和 Li_2O_2 膜厚分布图(如图 7 和图 9 所示)中得到验证。此外,由于负极接地,任意时刻电池输出电压取决于空气电极空气侧固相电势,见式(12),图 8 给出了具有恒定和随机孔隙率的空气电极制备而成的非水系锂空气电池在放电过程中多孔碳固体骨架电势分布图,从图中可看出:相对于恒定孔隙率的空气电极,具有随机孔隙

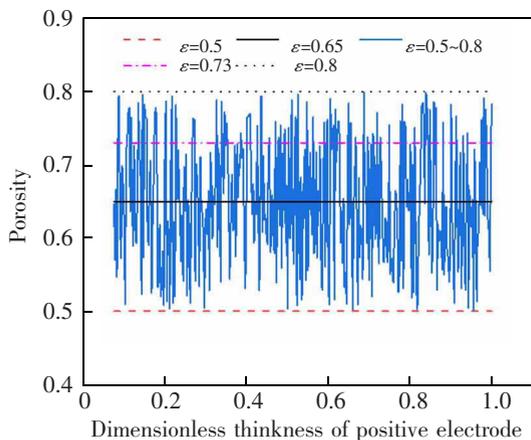


图 6 沿着电极厚度方向具有恒定和随机孔隙率的空气电极孔隙率分布图

Fig.6 Porosity distribution of air electrode with constant and random porosity along electrode thickness direction

率的空气电极制备而成非水系锂空气电池在放电过程中,空气侧固相电势更高,如图 8 所示,故具有随机孔隙率的空气电极制备而成的电池放电平台更高。

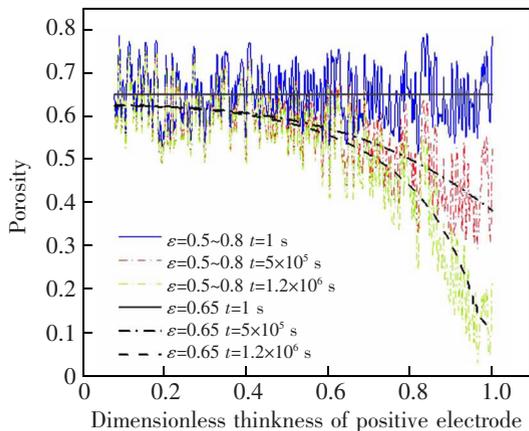


图 7 放电过程中由放电产物生成造成具有恒定和随机孔隙率的空气电极孔隙率的变化对比

Fig.7 Comparison of changes in porosity of air electrodes with constant and random porosity caused by discharge product formation during discharge

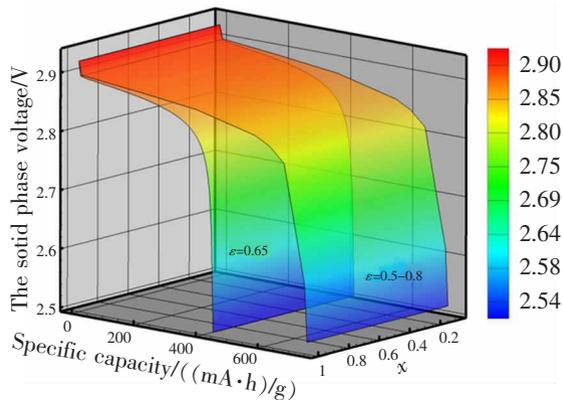
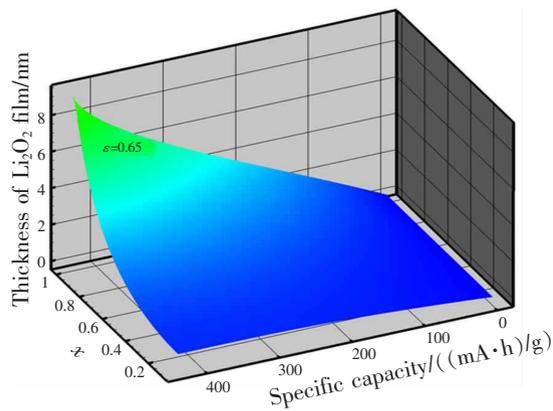


图 8 放电过程中具有不同孔隙率下的空气电极内固相电势分布的对比

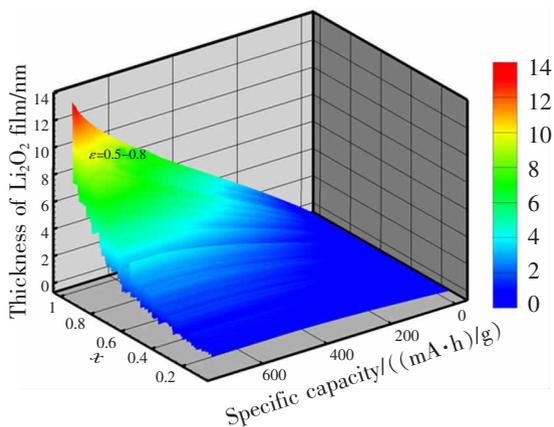
Fig.8 Comparison of solid phase potential distribution in air electrodes with different porosity during discharge

3.2 多孔碳颗粒尺寸的影响

为揭示制备空气电极固体骨架所用多孔碳颗粒尺寸对非水系锂空气电池性能的影响机制,图 10 给出了由具有不同颗粒尺寸的多孔碳构筑的空气电极(孔隙率、多孔碳骨架和孔相扭曲率均分别为 0.73, 1.08, 1.26)制备而成的非水系锂空气电池在放电电流为 0.1 mA/cm^2 时放电曲线的对比图,从图中可看出:随着构筑空气电极固体骨架的多孔碳颗粒尺寸不断减小,电池放电平台不断升高,但放电容量却不断降低,原因是随着多孔碳颗粒尺寸不断减



(a) $\varepsilon=0.65$



(b) $\varepsilon=0.5\sim 0.8$

图 9 放电过程中沿着电极厚度方向具有恒定和随机孔隙率的空气电极内 Li_2O_2 膜厚分布情况对比

Fig.9 Comparison of Li_2O_2 film thickness distribution in air electrode with constant and random porosity along the direction of electrode thickness during discharge

小,空气电极孔径也逐渐减小, Li_2O_2 在空气侧所能容纳的沉积厚度也不断减小,见图 11;另外,随着多孔碳颗粒尺寸不断减小,空气电极固体骨架的比表面积却逐渐增大,见式(14),相应的活性位面积也逐渐增大,由于空气侧氧气溶度高, Li_2O_2 在空气侧的沉积量也更大,见图 12,故空气侧易发生堵塞现象;再者,由于负极接地,任意时刻电池输出电压取决于电池空气侧固相电势,见式(12),图 13 给出了具有不同颗粒尺寸的空气电极制备而成的非水系锂空气电池在放电过程中多孔碳固体骨架电势分布图,从图中可看出:随着多孔碳颗粒尺寸不断减小,放电前期和中期空气侧固相电势不断升高,但放电末期空气侧固相电势却不断降低,致使电池放电容量不断减小,这与图 10 完全吻合。

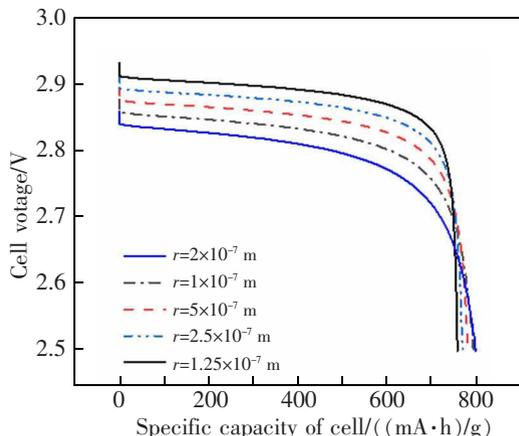


图 10 由具有不同颗粒尺寸构筑的空气电极制备而成的非水系锂空气电池放电曲线对比

Fig.10 Comparison of discharge curves of non-aqueous lithium air battery prepared by air electrodes with different particle size

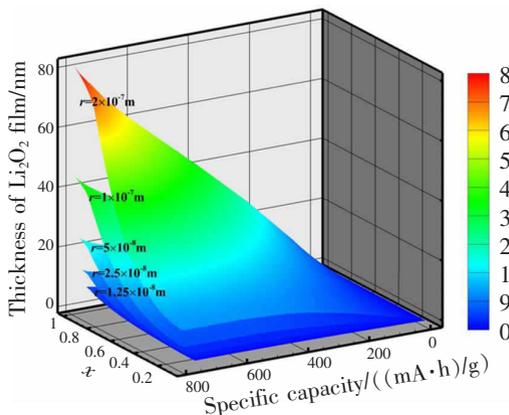


图 11 放电过程中由具有不同颗粒尺寸构筑的空气电极内 Li_2O_2 膜厚变化的对比

Fig.11 Comparison of Li_2O_2 film thickness changes in air electrodes with different particle sizes during discharge

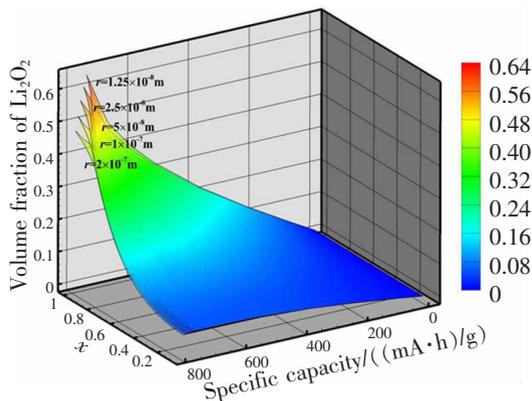


图 12 放电过程中由具有不同颗粒尺寸构筑的空气电极内 Li_2O_2 体积分数变化的对比

Fig.12 Comparison of volume fraction of Li_2O_2 in air electrode constructed with different particle sizes during discharge

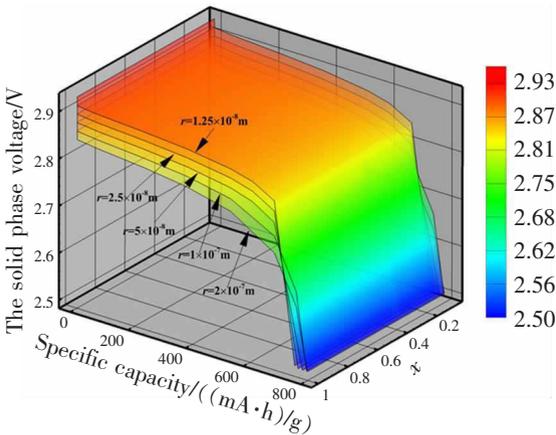


图 13 放电过程中具有不同颗粒尺寸的空气电极内固相电势分布的对比

Fig.13 Comparison of solid phase potential distribution in air electrodes with different particle sizes during discharge

3.3 孔相扭曲率的影响

根据式(18)可知,电解液中 Li⁺传输和 O₂ 扩散与空气电极孔相扭曲率密切相关,但本文不考虑因放电过程中空气电极的孔隙率因不溶性产物的产生而不断减小,进而造成孔相扭曲率的变化,故本文实质是通过调整孔相布鲁格曼系数来调整空气电极初始孔相扭曲率。图 14 给出了由具有不同初始孔相扭曲率的空气电极(孔隙率、多孔碳颗粒尺寸、多孔碳骨架扭曲率均分别为 0.73, 2.5×10⁻⁸ m, 1.08) 制备而成的非水系锂空气电池在放电电流密度为 0.1 mA/cm² 时放电曲线的对比图,从图中可看出:随着初始孔相扭曲率的逐渐增大,非水系锂空气电池放电平台和容量均不断降低,原因是随着初

始孔相扭曲率增大,电解液中 Li⁺传输和氧气扩散阻力不断增大,这可在电解液中 Li⁺和氧气溶度分布中得到体现,即 Li⁺沿着电极厚度方向以及氧气沿着电极厚度负方向的溶度分布梯度随着孔相扭曲率增大而增大,如图 15 所示。

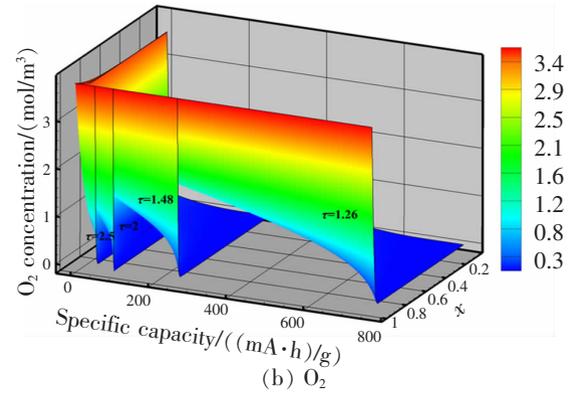
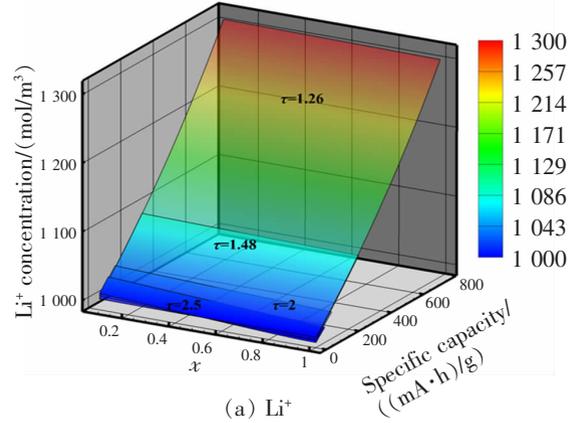


图 15 放电过程中具有不同初始孔相扭曲率的空气电极内电解液中 Li⁺和 O₂ 分布对比

Fig.15 Comparison of Li⁺ and O₂ concentration distribution in the electrolyte of air electrode with different initial pore phase tortuosity during discharge

3.4 多孔碳骨架扭曲率的影响

根据式(18)还可以发现制备空气电极多孔碳固体骨架中的电子传输与固相扭曲率密切相关,但本文不考虑因放电过程中空气电极固相体积分数因不溶性产物的产生而不断减小,进而造成固相扭曲率的变化,故本文实质是通过调整固相布鲁格曼系数来调整空气电极多孔碳固体骨架的扭曲率。图 16 给出了由具有不同多孔碳固体骨架扭曲率的空气电极(孔隙率、多孔碳颗粒尺寸、孔相扭曲率均分别为 0.73, 2.5×10⁻⁸ m, 1.26) 制备而成的非水系锂空气电池在放电电流密度为 0.1 mA/cm² 时放电曲线的对比图,从图中可以看出:随着多孔碳固体骨架扭曲率的逐渐增大,非水系锂空气电池放电平台和

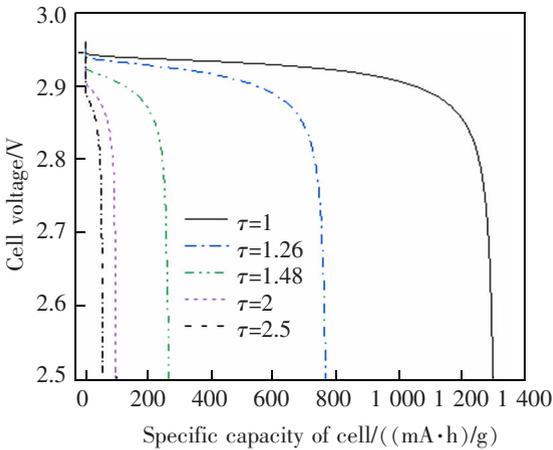


图 14 由具有不同初始孔相扭曲率的空气电极制备而成的非水系锂空气电池放电曲线对比

Fig.14 Comparison of discharge curves of nonaqueous lithium air battery prepared by air electrodes with different initial pore phase tortuosity

容量均不断降低,原因是随着多孔碳固体骨架扭曲率不断增大,空气电极固体骨架中的电子传导阻力也不断增大,这可以从空气电极固体骨架中的电势分布中得到体现,即沿着电极厚度负方向的固相电势分布梯度随着多孔碳固体骨架扭曲率增大而增大,这表明放电过程中空气电极空气侧固相电势随着多孔碳固体骨架扭曲率增大而减小,如图17所示,这与图16完全吻合。

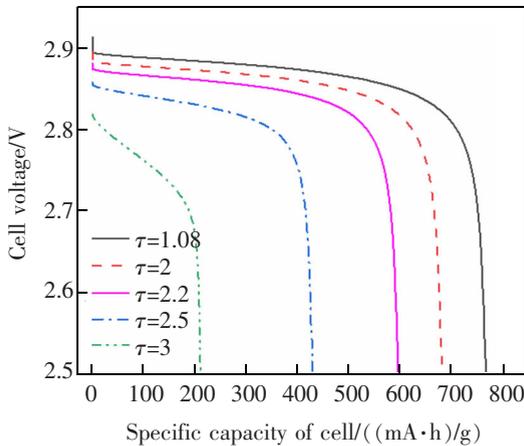


图16 由具有不同固相扭曲率的空气电极制备而成的非水系锂空气电池放电曲线的对比

Fig.16 Comparison of discharge curves of nonaqueous lithium air battery prepared by air electrodes with different solid skeleton tortuosity

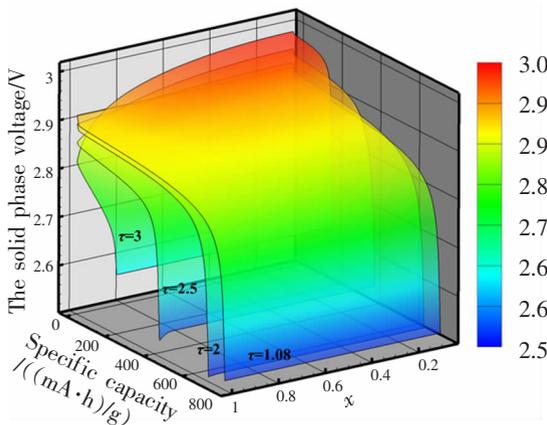


图17 放电过程中具有不同固相扭曲率的空气电极内固相电势分布的对比

Fig.17 Comparison of solid phase potential distribution in air electrodes with different solid skeleton tortuosity during discharge

4 结论

1) 相比文献[12]中模型的计算结果,本文所开发的非水系锂空气电池电化学模型计算的放电曲

线更加接近实验测试结果,这表明本文所开发的模型计算结果的准确性更高。

2) 若空气电极沿着厚度方向均为恒定孔隙率,随着孔隙率增大,由其制备而成的非水系锂空气电池放电电压平台和容量越高;若沿着厚度方向的空气电极孔隙率机,且其平均孔隙率与具有恒定孔隙率的空气电极孔隙率相同,则相对于后者,由前者制备而成非水系锂空气电池放电电压平台和容量更高。

3) 随着构筑空气电极固体骨架的多孔碳颗粒尺寸不断减小,非水系锂空气电池放电平台不断升高,但放电容量却不断降低;另外,随着多孔碳颗粒尺寸不断减小,放电前期和中期空气电极空气侧固相电势不断升高,但放电末期空气电极空气侧固相电势却不断降低,致使电池放电容量呈不断降低的变化趋势。

4) 随着空气电极孔相或固体骨架扭曲率的逐渐增大,非水系锂空气电池放电平台和容量均呈不断降低的趋势。

参考文献:

- [1] LIU T, VIVEK J P, ZHAO E W, et al. Current challenges and routes forward for nonaqueous lithium-air batteries[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 6490-6557.
- [2] 李洁, 苏子鹏, 张添昱, 等. 气压及孔隙率对锂-空气电池放电特性的影响[J]. 电池, 2020, 50(1): 22-26.
LI J, SU Z P, ZHANG T Y, et al. Effects of air pressure and porosity on discharge characteristics of lithium air battery [J]. Battery Bimonthly, 2020, 50(1): 22-26.
- [3] 王凌岩, 谢凯, 王琚, 等. 碳的孔分布对锂空气电池空气电极性能影响[J]. 电源技术, 2012, 36(9): 1287-1290.
WANG L Y, XIE K, WANG H, et al. Effect of pore distribution of carbon on performance of air electrode for lithium air batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2012, 36(9): 1287-1290.
- [4] PENG T, MEI L L, ZONG P S, et al. Recent advances in perovskite oxides as electrode materials for nonaqueous lithium-oxygen batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(13): 1602674.
- [5] WANG Y, HAO L, BAI M. Modeling Studies of the discharge performance of LiO₂ batteries with different cathode open structures[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(7): 070517.

- [6] APPIAH W A, PARK J, SONG S, et al. Design optimization of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2/\text{graphite}$ lithium-ion cells based on simulation and experimental data[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 319(1): 147–158.
- [7] LIU C, LIU L. Optimal design of Li-ion batteries through multi-physics modeling and multi-objective optimization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(11): 3254–3264.
- [8] LI X L. A modeling study of the pore size evolution in lithium-oxygen battery electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(8): 1636–1645.
- [9] 姜锴, 刘训良, 温治, 等. 非水系锂空气电池放电过程模拟[J]. *电源技术*, 2020, 44(1): 48–51.
JIANG K, LIU X L, WEN Z, et al. Simulation of discharge process of non-aqueous lithium air battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(1): 48–51.
- [10] NIMON V Y, VISCO S J, JONGHE L C D, et al. Modeling and experimental study of porous carbon cathodes in LiO_2 cells with nonaqueous electrolyte[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2013, 2(4): 33–35.
- [11] BEVARA V, ANDREI P. Changing the cathode microstructure to improve the capacity of Li-air batteries: Theoretical predictions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(14): 2068–2079.
- [12] LI J, YAN F, SU Z, et al. Highly efficient Li-air battery using linear porosity air electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(9): 090529.
- [13] 树青, 陈威, 康嘉伦. 基于渐变孔隙正极和叉指型流道主动式锂空气液流电池电化学性能理论研究[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(3): 629–639.
SHU Q, CHEN W, KANG J L. Investigation on electrochemical performance of active gradual-change porosity cathode in interdigital flow channel of lithium-air flow battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(3): 629–639.
- [14] 曾建邦, 郭雪莹, 刘立超, 等. 基于电化学-热耦合模型研究隔膜孔隙结构对锂离子电池性能的影响机制[J]. *物理学报*, 2019, 68(1): 293–308.
ZENG J B, GUO X Y, LIU L C, et al. Mechanism of influence of separator microstructure on performance of lithium-ion battery based on electrochemical-thermal coupling model[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(1): 293–308.
- [15] LI X, HUANG J, FAGHRI A. A critical review of macroscopic modeling studies on LiO_2 and Li-air batteries using organic electrolyte: Challenges and opportunities[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332(15): 420–446.
- [16] 杜双龙, 赖延清, 贾明, 等. 基于电化学模型的锂空气电池仿真[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(6): 1143–1150.
DU S L, LAI Y Q, JIA M, et al. Simulation for lithium air batteries based on electrochemical model[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(6): 1143–1150.
- [17] 何邵阳, 曾建邦, 蒋方明. 锂离子电池石墨负极微结构数值重建及特征化分析[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(9): 906–912.
HE S Y, ZENG J B, JIANG F M. Numerical reconstruction and characterization analysis of microstructure of lithium-ion battery graphite anode[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(9): 906–912.
- [18] SAHAPATSOMBUT U, HUA C, SCOTT K. Modeling the micromacro homogeneous cycling behavior of a lithium-air battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 227(1): 243–253.
- [19] SERGEEV A V, CHERTOVICH A V, ITKIS D M. Modeling of the lithium-air battery cathodes with broad pore size distribution[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 660: 149–154.
- [20] READ J. Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(9): 1190–1195.



第一作者: 曾建邦(1981—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为新能源汽车。E-mail: jbzeng68@sina.com。

(责任编辑: 刘棉玲)