

基于 COMSOL 模拟的铅酸电池自放电机理研究

王 锋

(北海航海保障中心 青岛航标处, 山东 青岛 266000)

摘 要: 铅酸电池凭借其自身优势,在能源结构多元化的当下,一直是能源领域的研究焦点。针对自放电对铅酸电池带来的容量衰减问题,基于传质、电荷、化学反应及动力学方程,提出考虑了自放电效应的铅酸电池一维瞬态仿真模型,研究了不同工况下电池电压随时间的变化,以及荷电状态和电解质浓度的空间分布情况。结果表明:自放电效应带来的电压下降会随着时间的延长逐渐减缓,且正极的自放电速率大于负极;高电密下电极内部将出现较为严重的电解质浓度和荷电状态不均现象,将加剧电池的失效。

关键词: 铅酸电池;自放电;副反应;容量衰减

中图分类号:TM912.1

文献标志码:A

文章编号:1671-9891(2020)3-0060-06

0 引言

在能源结构多元化的当下,储能系统的研发一直是能源领域的前沿焦点。^[1]铅酸电池问世 160 多年来,凭借其成本低廉、循环寿命长及安全等优点一直牢牢占据着一定的市场份额,其覆盖包括通信、交通、军事等多个领域。^[2]然而,在船舶及灯航标等应用场合中,恶劣的水面工作环境会严重影响电池的性能和寿命,在众多导致电池失效的因素中,自放电效应带来的影响不可忽视。

铅酸电池自放电包括正极的析氧反应和负极的析氢反应。1882 年,Cebulla 首次报道了自放电对铅酸蓄电池组的影响,它表明自放电过程在室温下逐渐出现,并随着温度升高而加剧。^[3]Ruetschi 定义了自放电,并测定了限定硫酸量铅酸电池的自放电速率。^[4]随后,国内外学者对如何抑制铅酸电池自放电的问题进行了相关探索。Badawy 使用线性扫描伏安法,恒定电势和阻抗测量法研究了不同浓度的硼酸作为硫酸溶液的添加剂对铅酸电池正极性能的影响,结果表明硼酸的存在会修饰二氧化铅(PbO₂)沉积物,并抑制绝缘的硫酸铅(PbSO₄)形成,对正极自放电有一定的抑制效果。^[5]Wie 用伏安法研究了不同浓度的柠檬酸作为硫酸溶液的添加剂对铅酸蓄电池电化学行为的影响,结果表明柠檬酸使正极形成了难以还原的 PbO₂ 层,这将对铅酸电池的运行有益。^[6]

相较于传统实验手段,仿真模型能对电池内部的传质及反应进行准确刻画,更能描绘自放电效应随时间及空间的变化情况。基于此,本研究针对某船用铅酸电池,构建了考虑自放电效应的一维瞬态仿真模型,考察了在不同工况下电池电压随时间的变化,以及荷电状态 SOC(State of Charge)和电解质浓度的空间分布情况,以为船用铅酸电池的管理维护提供一定支撑。

1 数学模型

1.1 几何模型与假设

图 1 是一维铅酸电池仿真模型示意图,包括多孔正极、多孔负极、电解液贮槽和隔膜。放电过程中正极发生还原反应,如公式(1)所示,在高电位下正极发生析氧反应,如公式(2)所示。负极在放电过程中发生氧化反应,如公式(3)所示,负极的副反应为析氢反应,如公式(4)所示。

收稿日期:2019-12-24

作者简介:王锋(1986—),男,山东泗水人,北海航海保障中心青岛航标处工程师。

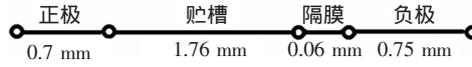


图1 一维铅酸电池仿真模型示意图



1.2 控制方程

本模型涉及的控制方程包括正负极主反应与副反应的反应速率方程、整个电池的传质方程以及电荷守恒方程。

(1) 反应速率方程。正极发生的反应为主反应(1)以及副反应(2), 其反应速率可由公式(5)和(6)进行计算, 负极发生的反应为主反应(3)和副反应(4), 其反应速率方程可由公式(7)和(8)进行计算。

$$\text{主反应 } j_{PbO_2} = i_{PbO_2, ref} \left(\frac{cl}{cl, ref} \right)^{\gamma_1} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{1, \beta} F}{RT} \eta_1 \right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{1, \beta} F}{RT} \eta_1 \right) \right] \quad (5)$$

$$\text{副反应 } j_{O_2} = i_{O_2, ref} \left(\frac{cl}{cl, ref} \right)^2 \left[\exp\left(\frac{\alpha_{2, \beta} F}{RT} \eta_2 \right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{2, \beta} F}{RT} \eta_2 \right) \right] \quad (6)$$

$$\text{主反应 } j_{Pb} = i_{Pb, ref} \left(\frac{cl}{cl, ref} \right)^{\gamma_3} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{3, \beta} F}{RT} \eta_3 \right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{3, \beta} F}{RT} \eta_3 \right) \right] \quad (7)$$

$$\text{副反应 } j_{H_2} = i_{H_2, ref} \frac{cl}{cl, ref} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{4, \beta} F}{RT} \eta_4 \right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{4, \beta} F}{RT} \eta_4 \right) \right] \quad (8)$$

(2) 传质方程。多孔电极固相、液相电解液和隔膜的传质过程遵循传质方程式(9), 式中 \vec{N}_i 为传质通量, S_i 为源项。对于多孔介质固相的质子传质可分为两个方向: 微观上沿活性物质纤维径向传质、宏观上沿电极厚度方向传质, 其传质通量分别为式(10)和(11), 固相质子沿电极厚度的传质过程中源项对传质产生的影响远大于扩散项, 因此扩散项在计算中可忽略不计, 固相质子沿电极厚度的传质通量简化为式(12), 式中 D_{eff}^i 为有效扩散系数, t^0 为负离子迁移量, I_e 为液相电流密度。电解液和隔膜的传质通量与多孔电极类似, 这里不再详述。

$$\frac{\partial(c_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = S_i \quad (9)$$

$$\vec{N} = -D \nabla C \quad (10)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon_s c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x}) + \frac{J}{F} \quad (11)$$

$$\vec{N}_i = -\varepsilon_e D_{eff}^i \nabla c_i - \frac{t^0}{F} I_e \quad (12)$$

(3) 电位分布方程。活性物质电位分布对应传质方程分为宏观与微观, 分别遵循欧姆定律及电荷守恒方程, 如式(13)和(14), 多孔电极中液相电位分布及流道中液相电位分布遵循欧姆定律, 如方程(15)和(16)。

$$-\sigma^{eff} \nabla \frac{\Phi_x}{\partial x} = I_s \quad (13)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial r} \frac{\partial \Phi_{Sr}}{\partial r} + \sigma \left(\frac{\partial^2 \Phi_{Sr}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_{Sr}}{\partial r} \right) = 0 \quad (14)$$

$$I_e = -k_{eff} \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} - k_D \frac{\partial \ln(c)}{\partial x} \quad (15)$$

$$I_e = -k \frac{\partial \phi_e}{\partial x} - k_D \frac{\partial \ln(c)}{\partial x} \quad (16)$$

1.3 模拟参数的确定

在求解控制方程时,部分参数为常数带入,相关参数如表 1 所示,部分参数需按照电池的荷电状态进行调整,如平衡电极电位。正负极主反应及副反应过电位定义如式(17-20),式中 $E_{eq\ pos}$ $E_{eq\ neg}$ $E_{eq\ pos\ side}$ $E_{eq\ neg\ side}$ 分别为正负极的平衡电极电位。

$$\eta_1 = (\phi_s - \phi_l) - E_{eq\ pos} \quad (17)$$

$$\eta_2 = (\phi_s - \phi_l) - E_{eq\ neg} \quad (18)$$

$$\eta_1 = (\phi_s - \phi_l) - E_{eq\ pos\ side} \quad (19)$$

$$\eta_1 = (\phi_s - \phi_l) - E_{eq\ neg\ side} \quad (20)$$

表 1 模拟参数^[7]

参数	单位	数值
电池温度	K	298
PbO ₂ 导电率	cm	80
Pb 导电率	cm	4.8 × 10 ⁴
电解质参考浓度	mol/L	4.89
初始电解质浓度	mol/L	4.89
正极交换电流密度	A/cm ²	3 × 10 ⁻⁷
负极交换电流密度	A/cm ²	3 × 10 ⁻⁶
正极阳极电子转移系数	--	1.21
负极阳极电子转移系数	--	1.55
正极阴极电子转移系数	--	0.79
负极阴极电子转移系数	--	0.45
正极电荷转移反应浓度指数	--	0
负极电荷转移反应浓度指数	--	0
氧气交换电流密度	A/cm ²	1 × 10 ⁻²⁷
氧气转移系数	--	2
氢气交换电流密度	A/cm ²	1 × 10 ⁻¹³
氢气转移系数	--	0.5

2 结果分析

2.1 电池电压仿真结果

在构建上述考虑副反应的铅酸电池一维瞬态仿真模型的基础上,分别在三种负载状况下对铅酸电池模型进行仿真:1/20C 放电 20 小时 + 1 小时松弛、20C 放电 1 小时、静置 1 年。

如图 2(a)所示,在 1/20C 下放电 20 小时,电压从 2.105 V 下降到 1.7 V,其上下截止电压与实验室吻合较好,在随后的 1 小时松弛时间内,电压先急剧上升,随后缓慢趋于稳定。这是因为在电流断掉的一瞬间,电池内部的欧姆电压损失消失,因此电压有一个陡升。随后,由于电极表面离子浓度梯度随着时间逐渐消失,其带来的浓差极化电压对电池端电压的影响也逐渐降低,反映到电压曲线图中,即表现为电压在松弛阶段的后期缓慢上升。

图 2(b)所示为 20C 下放电 20 小时的电压曲线图,仿真结果表明在放电初期电压从 2.0 V 陡降到 1.7 V

左右,这是因为较大的放电电流使得电池存在较大的欧姆电压降。

图 2(c)为电池在无负载状况下静置一年的电压曲线,由图可见电压从 2.128 V 下降到 2.098 V,且电压前期下降较快,后期则下降趋势逐渐减缓。这是因为正极活性物质被氧化后在正极表面形成钝化层,该钝化层能一定程度的抑制正极析氧反应的发生。

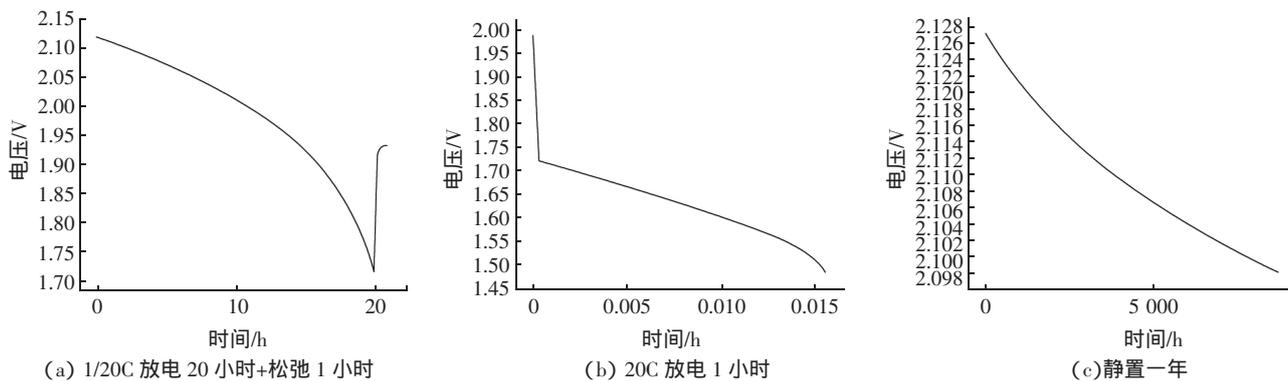


图 2 不同负载下电压曲线

2.2 荷电状态仿真结果

图 3(a)所示为 1/20C 下放电 1 h、10 h、20 h 的正负极荷电状态,仿真结果表明正负极的荷电状态沿电极厚度方向分布较为均匀,对应上述三个采样时间 SOC 分别为 0.9、0.5 和 0.05。

图 3(b)为在 20C 下放电 1 小时正负极荷电状态,与低电流密度放电不同,在此工况下,随着放电时间的增加,沿电极厚度的 SOC 分布不均匀程度越来越大。在放电末期,靠近电解液一侧的正负极 SOC 在 0.15 左右,而远离电解液一侧的正负极 SOC 在 0.75 左右。这样一种电极 SOC 分布不均的现象是由过大的放电电流造成的,过大的放电电流致使电解液在电极内的传质速率跟不上反应速率,此时电池的反应由传质控制。当放电电流过大时,电解质在电极表面很快被消耗掉,而远离电解液的电极由于得不到充足的电解质供应反应较慢,因此其荷电状态下降的较慢。

图 3(c)为铅酸电池静置 1 年过程中的电极 SOC 变化趋势,仿真结果表明正极的 SOC 从 0.95 衰减到 0.72 左右,而负极的 SOC 从 0.95 衰减到 0.86 左右。这表明正极的自放电效应比负极更为严重。正极荷电状态在下降过程中,其下降趋势由快到慢,最后趋于不变。这是因为正极活性物质被氧化后形成钝化膜覆盖在正极表面,开始对正极的副反应起到一定抑制作用。负极荷电状态的下降速率不及正极,但其速率基本维持不变。从电池的维护来看,一方面要采取相应措施减小电池的自放电,另一方面要使得正负极的容量衰减速率维持一个平衡,这样有助于电池的重复使用。

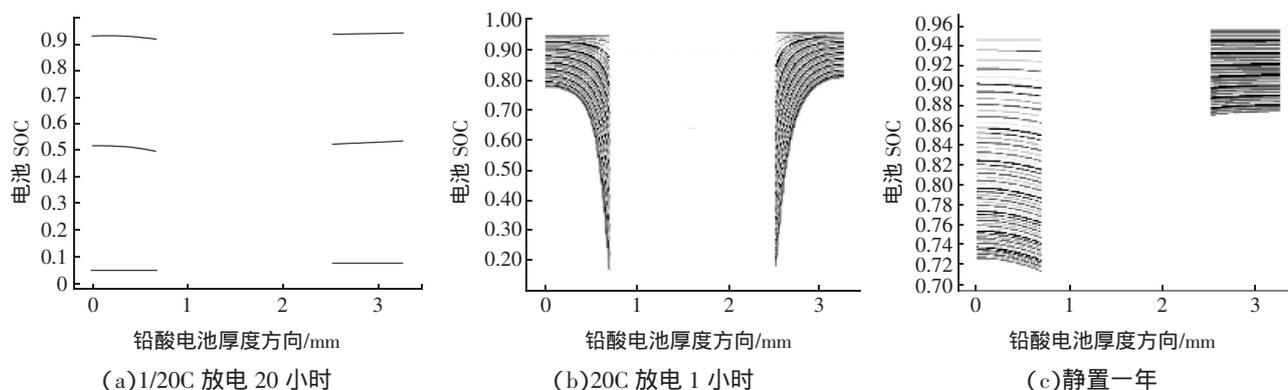


图 3 不同负载下 SOC 曲线

2.3 电解质浓度仿真结果

本节对上述三种负载下电池内部电解质的浓度进行分析。图 4(a)为在 1/20C 放电 1 h、10 h、20 h 和松

弛 1 小时铅酸电池内部电解质浓度分布情况,结果表明电解质整体分布较为均匀,随着放电时间的增加而缓慢下降。此时电池处于电化学控制过程,电解质的传质速率能满足电池的反应速率,因此电解质分布较为均匀。

图 4(b)为在 20C 放电时的电解质浓度变化情况,可以发现电池内部存在大而不均的电解质浓度梯度。正极的电解质浓度远小于负极,这是由于正极的电解质传质能力小于负极所导致的,这一现象在高电密下得到较好的体现。此外,正负极靠近电解液侧的电解质浓度在能优先得到补充的前提下,依然低于远离电解液侧,这表明电极表面的化学反应速率高于远离电解液侧的电极。

图 4(c)为模型在一年的松弛过程中内部的电解质浓度分布及变化情况。仿真结果表明,电解质分布较为均匀,且浓度下降的不大。在静置过程中,仅仅发生正极的析氧和负极的析氢,这两个副反应对电解质的消耗速率远小于传质速率,因此电解液浓度在沿电极厚度方向表现得较为均匀。

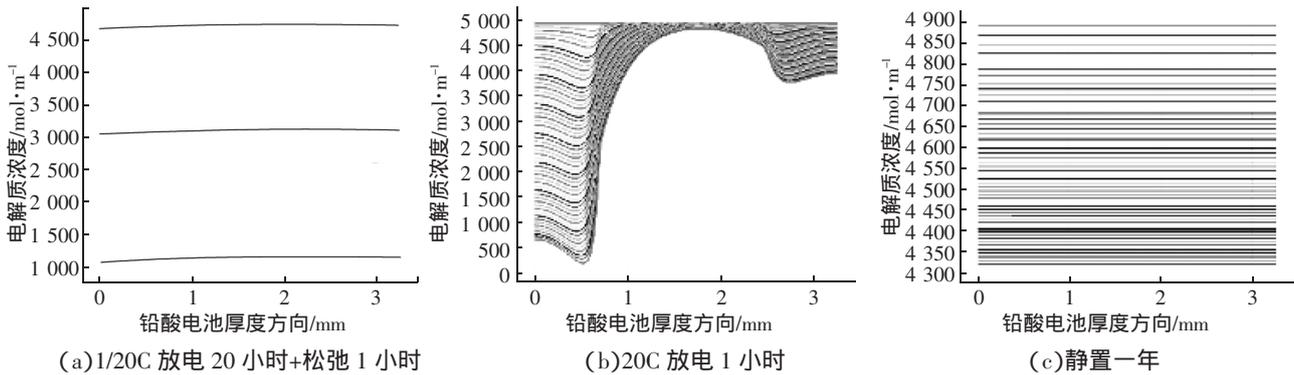


图 4 不同负载下电解质浓度曲线

3 结束语

本研究针对铅酸电池容量衰减的问题,构架了考虑了副反应的铅酸电池一维瞬态仿真模型。在此基础上,考察了模型在三种负载状况下的电压、荷电状态和电解质浓度的变化情况,所得结论如下:

(1)铅酸电池自放电效应会使电池电压下降,在 1 年的松弛过程中,电池的电压下降约为 0.03 V,且电压的下降趋势会随着时间的延长逐渐减缓。

(2)从松弛过程中的正负极荷电状态变化可以发现,正极的荷电状态下降幅度远大于负极,这会造成电池出现正负极容量不匹配的现象。此外,正极的荷电状态衰减速度会随着时间的延长逐渐减缓,而负极的荷电状态衰减速度基本维持恒定。

(3)在高电流密度下的急速放电会导致正负极的荷电状态分布极为不均,靠电解液侧电极荷电状态远低于远离电解液侧电极。沿电极厚度方向较为明显的荷电状态差异性,将使得电极内部应力不均,出现活性物质脱落及电池失效等问题。

参考文献:

- [1]YANG Y,Bremner S,Menictas C,et al.Battery Energy Storage System Size Determination in Renewable Energy Systems: A Review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*,2018,(91):109-125.
- [2]Søren Djørup,Jakob Zinck Thellufsen,Peter Sorknaes.The Electricity Market in a Renewable Energy System [J].*Energy*,2018 (162):148-157.
- [3]Cebulla F,Naegler T,Pohl M.Electrical Energy Storage in Highly Renewable European Energy Systems:Capacity Requirements,Spatial Distribution,and Storage Dispatch[J].*Journal of Energy Storage*,2017 (14):211-223.
- [4]Ruetschi P.Aging Mechanisms and Service Life of Lead-acid Batteries[J].*Journal of Power Sources*,2004 (127):33-44.

- [5]Badawy W,El-Egamy S.Improvement of the Performance of the Positive Electrode in the Lead/acid Battery by Addition of Boric Acid[J].*Journal of Power Sources*,1995(1):11-17.
- [6]Guo L,Wang J.Electrochemical Behaviour of Lead Electrode in Sulfuric Acid Solution Containing Citric Acid [J].*Journal of Power Sources*,1994(1):25-29.
- [7]Cugnet M,Laruelle S,Grugnon S,Sahut B,et al.A Mathematical Model for the Simulation of New and Aged Automotive Lead-Acid Batteries[J].*Journal of the Electrochemical Society*,2009 (156):974-985.

(责任编辑 张 利)

Study on Self-discharge Mechanism of Lead-acid Battery Based on COMSOL Simulation

WANG Feng

(Qingdao Navigation Marks Department, Beihai Navigation Guarantee Center, Qingdao 266000, China)

Abstract: With its own advantages, lead-acid batteries have always been the focus of research in the energy field in the situation of that the energy structure is diversified. Aiming at the capacity attenuation caused by self-discharge on lead-acid batteries, and based on mass transfer, electrical charge, chemical reaction and dynamic equations, a one-dimensional transient simulation model of lead-acid batteries with self-discharge effects is proposed, and under different working conditions the changes in battery voltage over time, as well as the spatial distribution of state of charge and electrolyte concentration are studied. The results show that the voltage decrease caused by self-discharge effect will gradually slow down over time, and the self-discharge rate of the positive electrode is greater than that of the negative electrode; there will be serious unevenness of electrolyte concentration and state-of-charge in the electrode under the state of high density, which will exacerbate battery failure.

Key words: lead-acid battery; self-discharge; side reaction; capacity attenuation