

锂离子电池衰减机理模型研究

任心齐

上海理工大学机械工程学院, 上海

收稿日期: 2024年4月4日; 录用日期: 2024年5月6日; 发布日期: 2024年5月14日

摘要

如今在电动汽车领域, 锂离子电池在能源供给方面起到了不可获取的作用, 其中三元电池因其高能量密度也是应用广泛, 但是高能量密度同时也带来了安全方面的隐患。为了深入研究不同滥用工况对三元锂离子电池在老化过程的影响, 以指导三元电池长寿命管理策略。本文基本三元18,650圆柱电池开展了正常老化工况实验, 以及不同滥用工况实验。分别从容量外特性角度以及衰减机理内特性角度分析滥用工况与正常老化工况的区别, 并建立了双水箱模型, 仿真辨识电池内部老化参数, 分析电池衰减机理以及老化路径。最终发现滥用工况均会导致电池容量衰减加速, 不同滥用工况下老化路径也有所区别。根据容量衰减情况以及老化路径分析结果, 将三元电池应该避免的滥用工况先后进行排序: 低温 > 过充 > 高温 > 大倍率放电 > 大倍率充电。研究成果为三元锂离子电池合理使用工况设计提供了参考与基础。

关键词

锂离子电池, 滥用工况, 机理分析, 老化路径

Attenuation Mechanism Simulation of Lithium Batteries

Xinqi Ren

School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Apr. 4th, 2024; accepted: May. 6th, 2024; published: May. 14th, 2024

Abstract

Nowadays, in the field of electric vehicles, lithium-ion batteries play an inaccessible role in energy supply, in which ternary batteries are widely used because of their high energy density, but the high energy density also brings safety concerns. In order to investigate the impact of different abusive operating conditions on the aging process of ternary lithium-ion batteries, with the aim of guiding long-term management strategies for these batteries, this study conducted experiments

文章引用: 任心齐. 锂离子电池衰减机理模型研究[J]. 建模与仿真, 2024, 13(3): 2147-2155.

DOI: 10.12677/mos.2024.133197

on normal aging conditions and different abusive operating conditions (overcharging, high-rate charging/discharging, high/low temperature cycling) using basic ternary 18,650 cylindrical cells. The differences between abusive operating conditions and normal aging conditions were analyzed from the perspective of external characteristics such as capacity and internal characteristics related to degradation mechanisms. The dual-tank model was employed to identify battery aging parameters and analyze the degradation mechanisms and aging paths. It was ultimately discovered that all abusive operating conditions accelerated capacity decay, and different abusive operating conditions also exhibited variations in aging paths. Based on the analysis of capacity decay and aging paths, a ranking of the abusive operating conditions to be avoided by ternary batteries was established as follows: low temperature > overcharging > high temperature > high-rate discharging > high-rate charging. This research provides a reference and foundation for the rational design of operating conditions for ternary lithium-ion batteries.

Keywords

Lithium-Ion Battery, Abuse Condition, Mechanism Analysis, Aging Path

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

可充电电池,尤其是锂离子电池(LIB),在全球能源供应中发挥着至关重要的作用[1],作为各种应用装置的储能设备和电源。锂离子电池耐久性寿命衰减问题从长时间尺度来看,对动力性和安全性也会产生不可忽视的影响。耐久性表征的是电池持续正常工作的性能,主要研究各类衰减副反应导致的不同时间尺度下的性能变化[2]。三元电池是锂离子电池中的一种常见材料体系,应用领域非常广泛,在使用过程中更容易发生衰减,如果在滥用工况下运行的话,会造成电池老化进一步的加剧。并且不同滥用工况下三元电池的衰减机理也会有所不同,对电池老化也有着不同的影响,改变电池健康状态。因此,清楚了解各类滥用工况下三元电池的衰减机理,对于保障新能源汽车的耐久性具有非常重要的意义,因此很多学者对于滥用工况衰减机理开展了一系列研究。

针对部分滥用工况下的衰减机理,国内外学者都进行了相应的实验以及仿真的研究[3] [4] [5]。Zhou等人通过将电池的EIS阻抗数据进行DRT处理分析后,进一步从各时间尺度上分析电池内部机理衰减变化[6]。Nam等人通过对电池进行CV曲线测试,结合微观标准手段,分析电池衰减机理以及衰减程度[7],发现了正极颗粒的破碎与溶解是容量衰减的主要原因,但是没有定量分析。吕杰等人基于数据驱动模型构建电池热学模型,在电池组层面准确模拟电流和环境温度非均匀条件下电池动态特性[8]。因此针对目前研究现状,本文进行了正常老化工况实验,以及各类不同滥用工况实验(过充、大倍率充/放电、高/低温循环)。同时分别从容量外特性角度以及内部衰减机理角度分析滥用工况与正常老化工况的区别。为了进一步深入研究容量衰减的原因,使用双水箱模型辨识电池老化参数,分析衰减机理以及老化路径。

2. 锂离子电池机理模型建立

双水箱模型原理:电池的电动势为正极的电动势减去负极的电动势,则如图1所示,以水箱来类比,电池应当使用双水箱模型进行类比。电池的正极与负极相当于两个水箱,由于电池的正负极材料均衡电势与其SOC之间关系并非线性关系,因此水箱的形状相对比较复杂。而锂离子则可以类比为水箱里的水,

不过与实际的水箱有区别的是，水箱中水越多，则水的液面高度越高，相应的水压越高；而几乎对于所有的锂离子电池正负极材料来讲，其锂离子浓度越高，相对 Li/Li^+ 的电势越低。当电池充电的时候，锂离子从正极活性材料脱嵌，穿过隔膜进入负极区域，嵌入负极材料，则正极材料里锂离子浓度降低，而负极材料里锂离子浓度升高，而当电池放电的时候，则正好相反。从另一个角度来讲，电池充电即对应于锂离子从正极迁移到负极，而放电即对应于锂离子从负极迁移到正极，而整个充放电过程就类似于水箱模型中两个水箱的水相互交换。电池的容量就表现为在这个交换过程中，正负极可以交换的锂离子的多少。

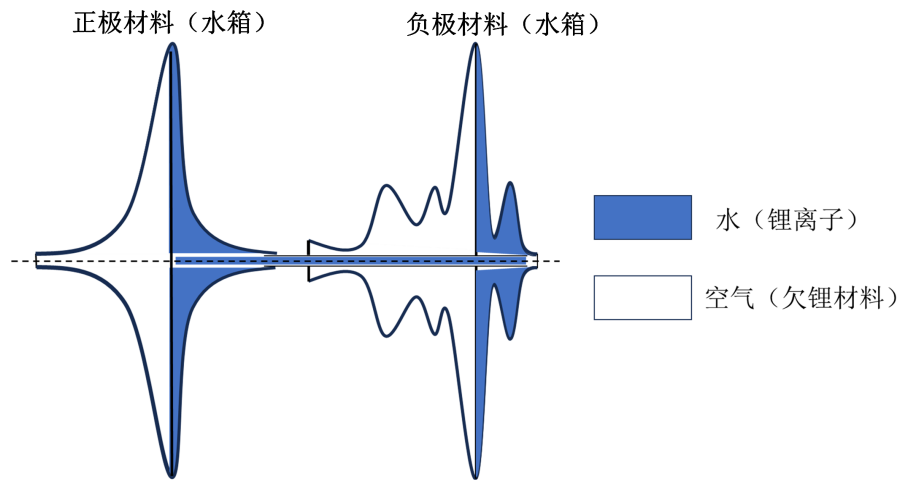


Figure 1. Schematic diagram of the dual-tank model principle
图 1. 双水箱模型原理示意图

通过将电池拆解得到正负极电势曲线，并通过不同老化阶段的小倍率放电曲线来进行双水箱模型电压曲线重构，得到各个老化阶段电池机理参数[9]。模型仿真结果如图 2 所示， C_p 代表正极容量， C_n 代表负极容量， y 代表正极相对锂离子含量(Li_yNCM)， x 代表负极相对锂离子含量(Li_xC)，通过这些模型参数拟合得到电池端电压 \tilde{V} ，具体公式如下：

$$y = y_0 + \frac{Q}{C_p} \quad (1)$$

$$x = x_0 + \frac{Q}{C_n} \quad (2)$$

$$\tilde{V} = U_p(y) - U_n(x) + I \cdot R \quad (3)$$

这里 U_p 、 U_n 以及 R 代表正负极电势以及电池内阻。模型拟合值与真实值误差以均方根误差(RMSE)来评价。以 RMSE 最小化作为目标函数，在参数辨识过程中可测取外特性放电曲线 V_{exp} ，如果能够基于半经验模型估计值 V_{mdl} ，对参数 $\{Q_{ca}, Q_{an}, y_0, x_0, R\}$ 进行定量辨识，就可以基于充放电外特性曲线间接分析内部副反应衰减进程。假设在电池循环充放电测试过程中测得一组数据 $\{V_{\text{exp}}(t), I(t)\}$ ，其中 t 代表不同衰减进程即实验循环时间， $V_{\text{exp}}(t)$ 代表电池实际放电电压， $I(t)$ 代表电池放电电流。基于实际放电电压 V_{exp} 和模型仿真电压 V_{mdl} ，可以通过遗传算法等最优化方法辨识一组最优的 $\{Q_{ca}, Q_{an}, y_0, x_0, R\}$ 参数，优化算法判定准则为二者的 RMSE 如式(4)所示：

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{T} \sum_{t=1}^T (V_{\text{mdl}}(t) - V_{\text{exp}}(t))^2} \quad (4)$$

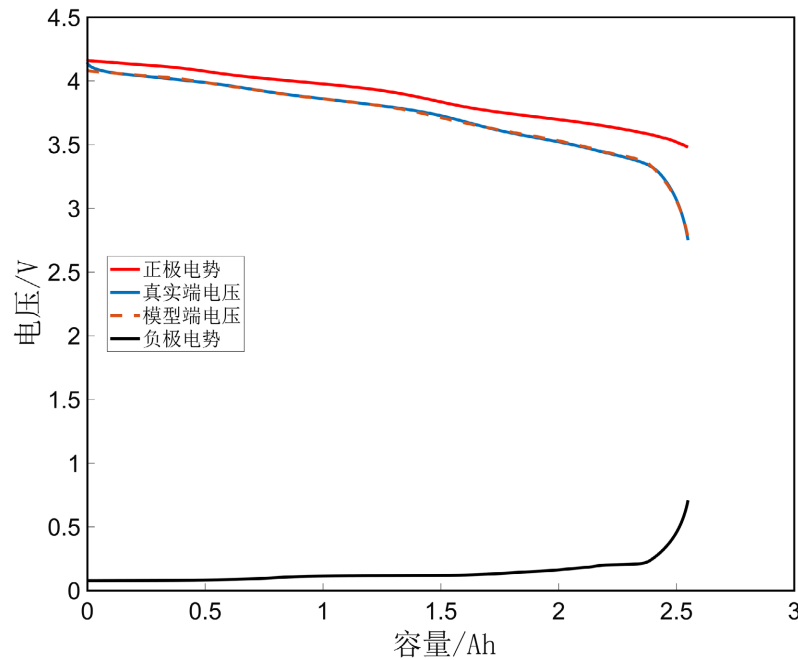


Figure 2. Voltage fitting results of the dual-tank model
图 2. 双水箱模型电压拟合结果

同时可用锂离子量也可以通过如下公式计算：

$$Q_{Li} = y_0 \cdot C_p - x_0 \cdot C_n \quad (5)$$

为了研究不同滥用工况下，电池发生的衰减机理以及老化路径，本文设计了针对四种常见滥用工况的循环老化实验(大倍率充/放电，高充电截止电压、高/低温)，以充电倍率 0.5 C，放电倍率 1 C，环境温度 25℃、充放电电压范围 2.75 V~4.2 V 的正常老化工况作为基准，进行对比分析。每种工况进行 210 圈循环老化。考虑到低温循环工况容量衰减较快，进行十五圈循环老化，变温工况电池在完成循环后在 25℃ 温箱内静置 3 h 再进行容量测试实验，具体实验工况设计如表 1 所示。

Table 1. Abused conditions experiment
表 1. 滥用工况实验

| 实验编号 | 温度(℃) | 充电倍率(C) | 放电倍率(C) | 充电截止电压(V) | 放电截止电压(V) |
|------|-------|---------|---------|-----------|-----------|
| #1 | 25 | 1.5 | 1 | 4.2 | 2.75 |
| #2 | 25 | 1 | 3 | 4.2 | 2.75 |
| #3 | 25 | 1 | 1 | 4.3 | 2.75 |
| #4 | -10 | 1 | 1 | 4.2 | 2.75 |
| #5 | 50 | 1 | 1 | 4.2 | 2.75 |

3. 结果与讨论

通过双水箱模型，进一步分析三元锂离子电池在各类工况下的衰减机理以及老化路径。

3.1. 正常老化衰减机理分析

具体分析结果如图 3 所示，从图 3(a)中可以发现，在 1400 圈循环老化后，电池标准容量衰减至 77%，

老化过程分为三个阶段。第一阶段(0~200 圈循环), 电池容量在循环初期出现快速衰减, 可能是由于新生成 SEI 不够致密和完整, 无法完全阻挡电解液在高活性负极表面的还原分解, 会继续造成 LLI 所导致。第二阶段(200~1100 圈循环), SEI 状态比较稳定, 电池衰减相对平稳。第三阶段(1100~1400 圈循环) 电池容量快速下降。可能是由于电池长期老化过程中的 LLI、LAM 累计, 导致电池在老化末期发生析锂[10]。

从图 3(b)、图 3(c)中可以发现电池的正极容量明显衰减, 并且随着老化程度加重衰减速率加快, 从初始值 2.6758 Ah 衰减到了 2.2001 Ah, 在 1400 圈循环后衰减了 17.9%, 而负极容量几乎没有衰减, 同时电池内部的可用锂离子损失也发生了明显的衰减, 从初始值 2.6328 Ah 衰减到了 2.0171 Ah, 在 1400 圈循环后衰减了 23.39%, 衰减速率明显高于正极容量衰减。由此可以说明, 电池在老化过程中同时发生了 LLI 跟 LAM 衰减, LAM 主要发生在电池正极, 同时电池 LLI 程度远比正极 LAM 程度更大, 且可用锂离子量一直小于正极容量, 所以造成电池容量衰减的主要原因是 LLI。

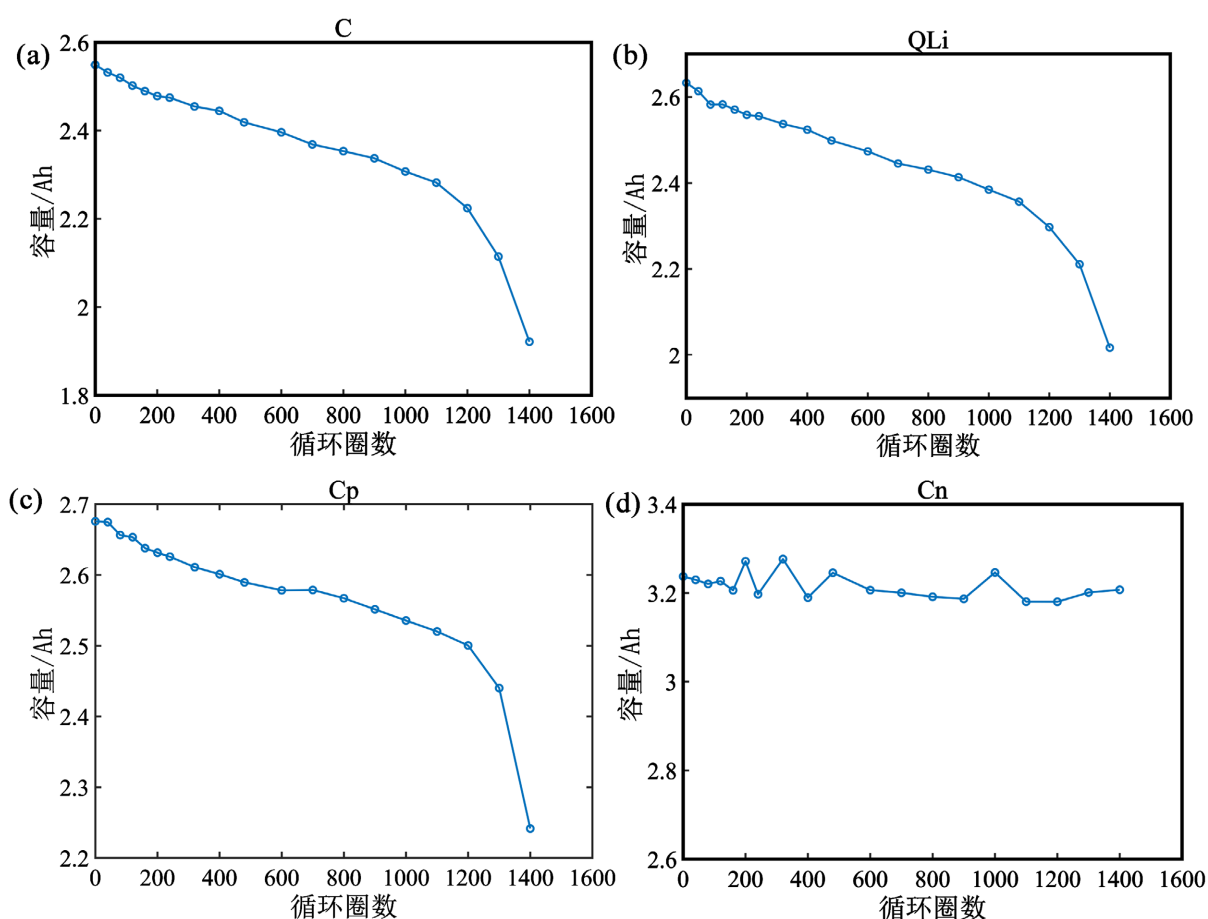


Figure 3. Identification results of dual-tank parameters under normal aging conditions. (a) battery capacity; (b) available lithium ions; (c) cathode capacity; (d) anode capacity

图 3. 正常老化工况双水箱参数辨识结果。(a) 电池总容量; (b) 可用锂离子量; (c) 正极容量; (d) 负极容量

3.2. 滥用工况衰减机理分析

过充工况电池衰减的具体结果如图 4 所示, 从图 4(a)中可以发现, 电池容量在经过 210 圈过充循环后发生了严重衰减, 从 2.5292 Ah 衰减到了 1.4359 Ah, 衰减了 42.2%。根据双水箱模型分析, 可用锂离子量从 2.6254 Ah 衰减到了 2.4377 Ah, 发生了少量衰减, 这是由于电池充放电循环过程中, SEI 膜缓慢

增厚,导致了一定程度的可用锂离子流失[11]。相较于可用锂离子流失,电池正极容量衰减明显增加,并且随着老化程度加重衰减速率加快,从初始值 2.6652 Ah 衰减到了 1.4247 Ah,这可能是由于过充工况导致电池正极处于高度脱锂状态,从而使得正极材料发生了从层状结构到尖晶石结构的不可逆相变,同时发生释氧,因此导致正极活性材料损失。同时电池负极容量并未发生明显衰减,这也于文献中所描述得一致[12]。由此可以说明,电池在过充循环工况中同时发生了 LLI 跟 LAM 衰减,LAM 主要发生在电池正极,造成电池容量衰减的主要原因是 LAM。

大倍率充电工况电池衰减的具体结果如图 4 所示,从图 4(a)中可以发现,电池在 210 圈大倍率充电工况后,容量从 2.5315 Ah 衰减到了 2.4390 Ah,衰减了 3.7%。根据双水箱模型分析,可用锂离子量从 2.6015 Ah 衰减到了 2.5090 Ah,发生了少量衰减,这可能是由于大充电倍率使电池温度升高,根据阿伦尼乌斯公式,温度升高促使 SEI 生成速度加快,导致了一定程度的可用锂离子流失[10]。电池的正极容量衰减了 1.5%,负极容量基本没有衰减。由此可以说明,电池在大倍率充电工况中同时发生了 LLI 跟 LAM 衰减,造成电池容量衰减的主要原因是 LLI。

大倍率放电工况电池衰减的具体结果如图 4 所示,从图 4(a)中可以发现,电池在 210 圈大倍率放电工况后,电池容量从 2.5074 Ah 衰减到了 2.3727 Ah,衰减了 5.37%。根据双水箱模型分析,可用锂离子量从 2.6244 Ah 衰减到了 2.4397 Ah,发生了少量衰减,这是由于 SEI 膜缓慢增厚导致的 LLI。伴随着 LLI 的同时,电池正极容量衰减显著,从初始值 2.6244 Ah 衰减到了 2.4397 Ah,这可能是由于放电倍率较大导致正极材料嵌锂速度过快,导致材料相变过大,晶格应力增加,正极材料发生不可逆形变,出现微裂纹,导致正极活性材料损失[13]。同时电池负极容量并未发生明显衰减。由此可以说明,电池在老化过程中同时发生了 LLI 跟 LAM 衰减,LAM 主要发生在电池正极,同时电池 LAM 程度更大,造成电池容量衰减的主要原因就是 LAM。

低温工况电池衰减的具体结果如图 4 所示,考虑到电池在低温下容易发生跳水,容量衰减很快,所以每 3 圈循环进行一次标准容量测试。从图 4(a)中可以发现,电池容量在短时间内发生了严重衰减,仅仅 15 圈循环后,就从 2.5164 Ah 衰减到了 2.2232 Ah,衰减了 11.65%。根据双水箱模型分析,可用锂离子量从 2.5914 Ah 衰减到了 2.2982 Ah,衰减了 11.31%。电池正极容量从 2.6728 Ah 衰减到了 2.5915 Ah,衰减了 3.04%,这种快速的 LLI 是由于低温下电池负极电位过低,引发了析锂而导致的[14]。相较于可用锂离子流失,电池的正极活性材料发生少量衰减,这是循环过程中的机械疲劳导致,负极活性材料基本没有衰减。由此可以说明,电池在老化过程中同时发生了 LLI 跟 LAM 衰减,LAM 主要发生在电池正极,同时电池 LLI 程度更大,造成电池容量衰减的主要原因就是低温下电池析锂引发的 LLI。

高温工况电池衰减的具体结果如图 4 所示,从图 4(a)中可以发现,电池在 210 圈高温工况后,电池容量从 2.53494 Ah 衰减到了 2.3408 Ah,衰减了 7.76%。

根据双水箱模型分析,可用锂离子量从 2.6179 Ah 衰减到了 2.4208 Ah,衰减了 7.52%。电池正极容量从 2.6728 Ah 衰减到了 2.5915 Ah,衰减了 3.04%。两者衰减速率都有所上升。这是由于电池在高温循环中,电池内部副反应速率增快,不管是 SEI 增厚速率,还是正极与电解液副反应速率,都受到了影响[5]。由此可以说明,电池在高温循环过程中同时发生了 LLI 跟 LAM 衰减,LAM 主要发生在电池正极,造成电池容量衰减的主要原因就是 LLI。

3.3. 与正常老化工况对比

在完成各类工况循环实验后,将滥用工况下的电池容量衰减与正常老化容量衰减作对比,具体结果如图 5 所示,从图中可以发现,不同滥用工况对电池的老化都有所加剧,大倍率充放电的影响程度较轻,衰减速度略有加快,高温工况下的电池由于各个副反应速率增加,LLI、LAM 都有所增加,因此容量衰

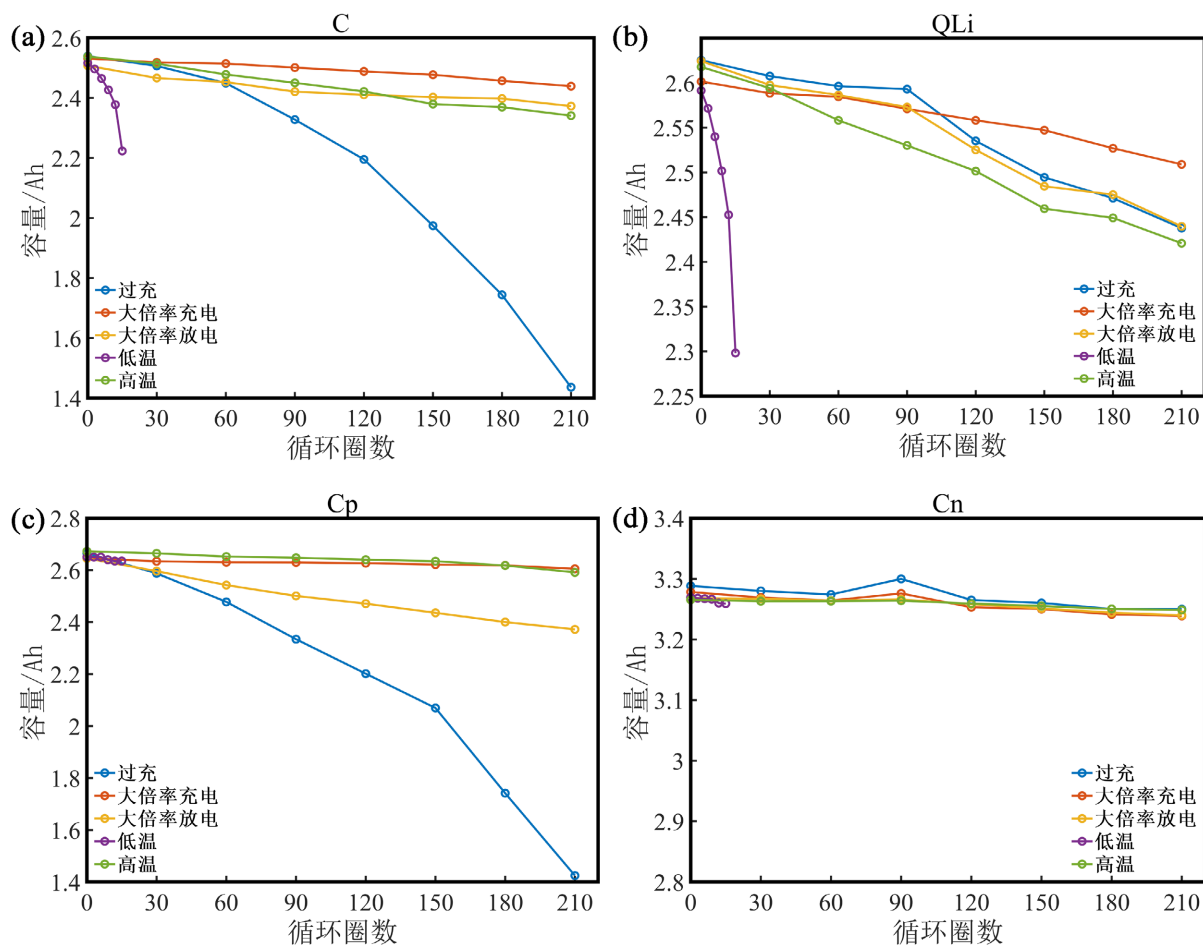


Figure 4. Identification results of dual-tank parameters under abused conditions. (a) battery capacity; (b) available lithium ions; (c) cathode capacity; (d) anode capacity

图 4. 滥用工况双水箱模型衰减机理分析结果。(a) 电池总容量；(b) 可用锂离子量；(c) 正极容量；(d) 负极容量

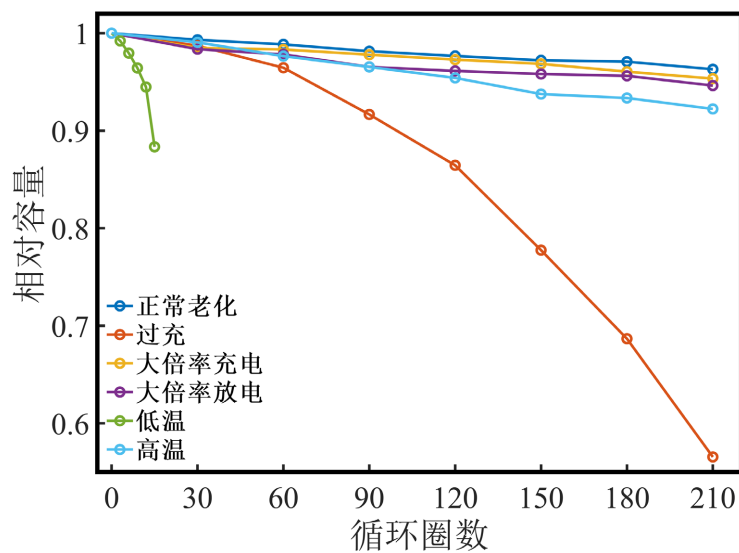


Figure 5. Comparison of capacity attenuation between abused conditions and normal aging condition

图 5. 各类滥用工况与正常老化工况容量衰减对比

减更快。过充与低温工况下的电池衰减速度大幅增加，发生容量跳水，其中过充工况导致电池活性材料快速损失，造成 LAM，低温工况导致电池负极析锂造成 LLI。两种滥用工况都导致电池衰减显著加快。

分析容量衰减数据的同时，也根据双水箱辨识的老化参数，分析了不同滥用工况下电池的各衰减机理占比，具体结果如图 6 所示。与正常老化工况对比，在正常老化过程中，LLI 占比为 60%，LAM 占比为 40%。可以发现只要使用滥用工况后，机理的占比都会跟正常老化有所不同。#1 过充工况下电池正极处于高度脱锂状态，LAM 占主导地位，LLI 占比为 13.3%，LAM 占比为 86.7%。#2 大倍率充电工况下电池温度升高，SEI 生成加速，LLI 占主导地位，LLI 占比为 70.2%，LAM 占比为 29.8%。#3 大倍率放电工况下电池正极机理疲劳增大，LLI 占主导地位，LLI 占比为 54.5%，LAM 占比为 45.5%。#4 低温工况下电池发生析锂，LLI 占主导地位，LLI 占比为 95.1%，LAM 占比为 4.9%。#5 高温工况下电池各类副反应加速，LLI 占主导地位，LLI 占比为 71.3%，LAM 占比为 28.7%。在滥用工况下，不仅会加速电池容量衰减，同时还会改变电池衰减机理，影响老化路径，应当尽量避免滥用情况发生。根据容量衰减以及老化路径变化程度，将滥用工况进行排序：低温 > 过充 > 高温 > 大倍率放电 > 大倍率充电。

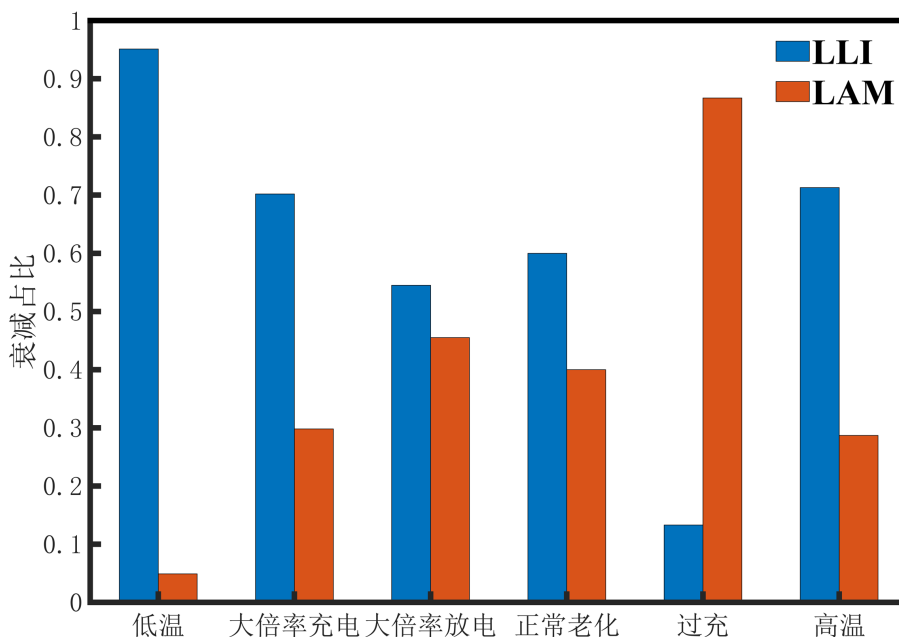


Figure 6. Comparison of aging paths between abused conditions and normal aging condition
图 6. 各类滥用工况与正常老化工况衰减路径对比

4. 结论

本文为了进一步研究三元圆柱电池在各种滥用工况下的衰减机理，以及与正常老化工况的区别。进行了正常老化以及各类滥用工况的实验，同时在实验结果的基础上建立了双水箱模型，用于仿真各类工况下电池内部老化参数，将电池内部变化以可视化程度更好，定量效果更好的方程表现了出来。不仅从容量外特性角度具体分析了滥用工况导致的电池加速老化程度，同时从机理角度分析了滥用工况的衰减机理，利用双水箱模型仿真，将老化路径定量化，展现了滥用工况下电池老化路径与正常老化的区别。

在研究中发现，不同滥用工况下电池不仅老化速度不同，电池的主要衰减机理也会发生改变，可能是 LLI 主导，也可能是 LAM 主导。老化路径也有所不同，因此在使用过程中应尽量避免这些滥用工况。最终根据容量衰减以及老化路径结果，将几类应该避免的滥用工况的危险程度进行排序，依次是低温 >

过充 > 高温 > 大倍率放电 > 大倍率充电, 研究成果为锂离子电池合理使用工况设计提供了参考与基础, 也同时说明在电池衰减研究机理过程中, 应当结合实验与模型仿真, 才能更加深入地研究, 满足不同的研究需求。

参考文献

- [1] Armaroli, N. and Balzani, V. (2011) Towards an Electricity-Powered World. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3193-3222. <https://doi.org/10.1039/c1ee01249e>
- [2] Lai, X., Chen, Q., Tang, X., *et al.* (2022) Critical Review of Life Cycle Assessment of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Lifespan Perspective. *eTransportation*, **12**, Article ID: 100169. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2022.100169>
- [3] 段文献. 锂离子电池状态估计与剩余使用寿命预测的研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2023.
- [4] 厉运杰, 赵宣, 王利, 等. 磷酸铁锂锂离子电池容量衰减机理分析[J]. 电池, 2023, 53(6): 596-599.
- [5] Ren, D.S., Hsu, H.J., Li, R.H., *et al.* (2019) A Comparative Investigation of Aging Effects on Thermal Runaway Behavior of Lithium-Ion Batteries. *Etransportation*, **2**, Article ID: 100034. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100034>
- [6] Zhou, X., Pan, Z.Q., Han, X.B., *et al.* (2019) An Easy-to-Implement Multi-Point Impedance Technique for Monitoring Aging of Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **417**, 188-192. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.087>
- [7] Park, N.Y., Park, G.T., Kim, S.B., *et al.* (2022) Degradation Mechanism of Ni-Rich Cathode Materials: Focusing on Particle Interior. *Acs Energy Letters*, **7**, 2362-2369. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.2c01272>
- [8] 吕杰, 王敬翰, 宋文吉, 等. 储能用锂离子电池电热耦合模型研究进展[J]. 电池, 2023, 53(6): 668-672.
- [9] Han, X., Ouyang, M., Lu, L., *et al.* (2014) A Comparative Study of Commercial Lithium Ion Battery Cycle Life in Electrical Vehicle: Aging Mechanism Identification. *Journal of Power Sources*, **251**, 38-54. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.029>
- [10] Han, X., Lu, L., Zheng, Y., *et al.* (2019) A Review on the Key Issues of the Lithium Ion Battery Degradation among the Whole Life Cycle. *eTransportation*, **1**, Article ID: 100005. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100005>
- [11] Edge, J.S., O'kane, S., Prosser, R., *et al.* (2021) Lithium Ion Battery Degradation: What You Need to Know. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 8200-8221. <https://doi.org/10.1039/D1CP00359C>
- [12] Jiang, M., Danilov, D.L., Eichel, R.A., *et al.* (2021) A Review of Degradation Mechanisms and Recent Achievements for Ni-Rich Cathode-Based Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **11**, 6-12. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103005>
- [13] Yin, S.Y., Deng, W.T., Chen, J., *et al.* (2021) Fundamental and Solutions of Microcrack in Ni-Rich Layered Oxide Cathode Materials of Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy*, **83**, Article ID: 105854. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105854>
- [14] Piao, N., Gao, X., Yang, H., *et al.* (2022) Challenges and Development of Lithium-Ion Batteries for Low Temperature Environments. *eTransportation*, **11**, Article ID: 100145. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2021.100145>