

一种三元锂电池析锂特性以及检测方法研究

吴思杰

上海理工大学机械工程学院, 上海

收稿日期: 2023年12月15日; 录用日期: 2023年12月28日; 发布日期: 2024年1月31日

摘要

锂电池在充电过程中会发生不同程度的析锂, 析锂会影响电池的正常工作状态, 对电池的性能产生影响。本论文以LG4.2V/2.75Ah18650轻型圆柱锂电池为主要的研究对象, 探究三元锂电池充电后析锂的发生条件以及影响因素, 对锂电池析锂特性进行分析, 同时基于弛豫电压微分曲线的方法, 寻找一种可行析锂的检测方式, 最后通过并联试验对比正常老化与析锂老化两种不同老化模式对电池寿命的影响, 探究析锂对电池安全性与可靠性的影响。

关键词

三元锂电池, 析锂特性, 析锂检测, 弛豫电压, 并联实验

Research on Lithium Evolution Characteristics and Detection Method of a Ternary Lithium Battery

Sijie Wu

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

Received: Dec. 15th, 2023; accepted: Dec. 28th, 2023; published: Jan. 31st, 2024

Abstract

Lithium batteries will experience varying degrees of lithium evolution during the charging process, which can affect the normal working state of the battery and have an impact on its performance. This paper focuses on the LG4.2V/2.75Ah18650 lightweight cylindrical lithium battery as the main research object, explores the occurrence conditions and influencing factors of lithium evolution after charging ternary lithium batteries, analyzes the lithium evolution characteristics of lithium batteries, and based on the relaxation voltage differential curve method, finds a feasible detection

method for lithium evolution. Finally, through parallel experiments, the impact of normal aging and lithium evolution aging on battery life is compared to explore the impact of lithium analysis on battery safety and reliability.

Keywords

Ternary Lithium Battery, Lithium Evolution Characteristics, Lithium Evolution Detection, Relaxation Voltage, Parallel Experiment

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

锂离子电池是目前电动汽车最主要的动力源。其中，三元锂电池是一种采用镍钴锰酸锂或镍钴铝酸锂作为正极材料的电池[1] [2] [3]，具有高能量密度、高电压平台和良好的循环性能等优势，非常符合当前需求[4] [5]。

然而，在充电过程中，由于外界和内部的各种影响因素，锂电池会出现不同程度的析锂现象。特别是在低温高倍率充电和过充等严酷条件下[6] [7] [8]，锂离子无法正常嵌入石墨负极，而在负极表面被还原为锂单质，即发生析锂现象。析锂会导致电池容量衰减，同时析出的锂可能以枝晶形式生长，严重时可能刺破隔膜引发电池内部短路，导致安全事故。因此，针对锂电池特殊的析锂现象，迫切需要一种有效的析锂检测方法，并对析锂的特性和影响因素进行有效分析，以提高锂电池的运行安全性和可靠性。

本文基于弛豫电压提出了一种析锂检测方法，并在此基础上对主要影响因素温度和充电倍率进行了实验分析，总结出避免析锂的有效方法。实验设置了不同温度(-5°C/10°C)和不同充电倍率(1 C、0.7 C、0.5 C、0.3 C)，并对其结果进行了详细分析。此外，本文还搭建了并联试验平台，通过对比研究正常老化和析锂老化对电池寿命的影响，既可以作为判断电池析锂的依据，又可以验证析锂检测方法的可靠性。

2. 电池检测方法

2.1. 锂离子析出 - 重嵌入机制

锂离子电池在充电时，正常情况下 Li^+ 会从正极脱嵌并嵌入负极石墨层间形成石墨层间化合物。在充电过程发生析锂时，实际上共同存在锂离子嵌入负极和锂离子在负极表面沉积这两个过程[9]，过程如下：



实际上电池在整个过程中会存在一些异常的情况导致电池无法正常嵌入负极，例如负极嵌锂空间不足、 Li^+ 嵌入负极的阻力较大、 Li^+ 过快的从正极脱嵌但无法等量的嵌入负极等异常情况发生时，无法嵌入负极的 Li^+ 只能在负极表面的电子，形成银白色的金属锂单质，这也是常说的析锂。根据电化学理论，锂的析出与重新嵌入主要是由负极表面两个电化学副反应组成。其具体过程如下：





其中析锂副反应会生成可逆锂、死锂和新形成的 SEI 膜三种产物，三种含量占比分别为 m_1 、 m_2 、 m_3 。

2.2. 基于弛豫电压微分曲线的析锂检测方法

锂电池析锂是电池在充电过程中特有的现象。由于析锂无法直接观察，不便于直接研究析锂，可逆锂溶解后会有一部分锂离子重新嵌入负极表面，引起电压信号的变化，在弛豫电压曲线上表现为电压平台的出现，见图 1。弛豫电压信号[10]的变化与可逆锂重新嵌入有关，静置过程中如果出现可逆锂重新嵌入的信号，弛豫电压会发生变化，可逆锂的存在能说明在充电过程中发生锂析出反应，即析锂反应。同时可对弛豫电压取微分，得到弛豫电压微分曲线，与电压平台对应的位置会出现极小值，见图 2。

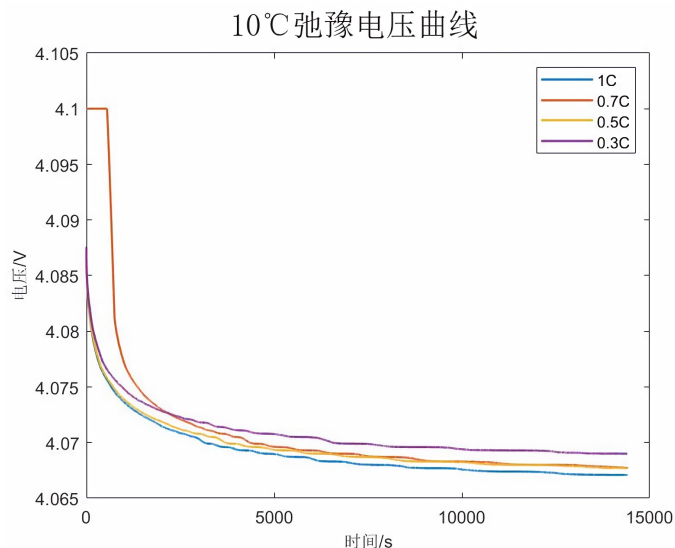


Figure 1. Relaxation voltage curves at different charging rates at 10°C
图 1. 10°C 下不同充电倍率弛豫电压曲线

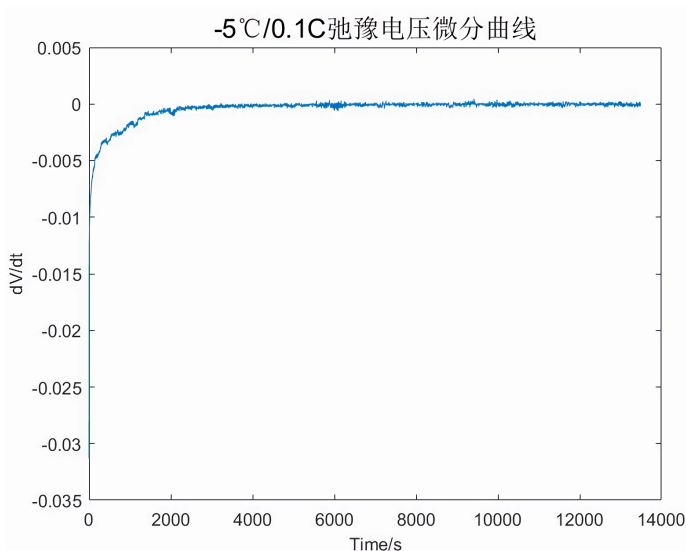


Figure 2. The differential curve of relaxation voltage below 0.3 C
图 2. 低于 0.3 C 的弛豫电压微分曲线

3. 锂电池析锂特性分析

影响锂电池析锂的因素有很多,其中温度和充电倍率是锂电池析锂的主要影响因素[11][12]。锂电池析锂特性实验的设计参照电池在充电和静置阶段负极锂离子析出-重嵌入的过程,再将静置阶段的电压数据进行分析处理,判断电池在不同影响因素的析锂特性。锂电池析锂特性实验实质上是对电池进行不同温度(10℃、-5℃)以及不同充电倍率(1 C、0.7 C、0.5 C、0.3 C)的充放电实验。通过充放电实验,结合锂电池负极的析锂机制,以及基于弛豫电压微分曲线的析锂检测方法,探究温度和充电倍率对析锂的影响,同时分析研究不同温度和充电倍率条件下的析锂特性。

为了保证实验的准确性,将电池放置于温箱内进行测试。通过新威电池测试系统设置充电电流大小为1 C (2.7 A)横流恒压充电,截至电压设置为4.1 V,保护电池的安全性。在实验之前先将电池静置一段时间,保证测量的准确性,之后以1 A的电流进行恒流放电,将电池内电量放空后搁置2 h,同样是处于保护电池和准确性的考量,随后便可以进行横流恒压充电,这也是实验最重要的一个步骤,横流恒压充电完成后搁置4 h。具体试验工步设置如表1。

Table 1. Charging and discharging experiment step setting

表 1. 充放电实验工步设置

实验步骤	工作时间(h)	电压(V)	电流(A)	截至电压(V)
搁置	1			
恒流放电			1	
搁置	2			
恒流恒压充电			2.7	4.1
搁置	4			

3.1. 温度对锂电池析锂的影响

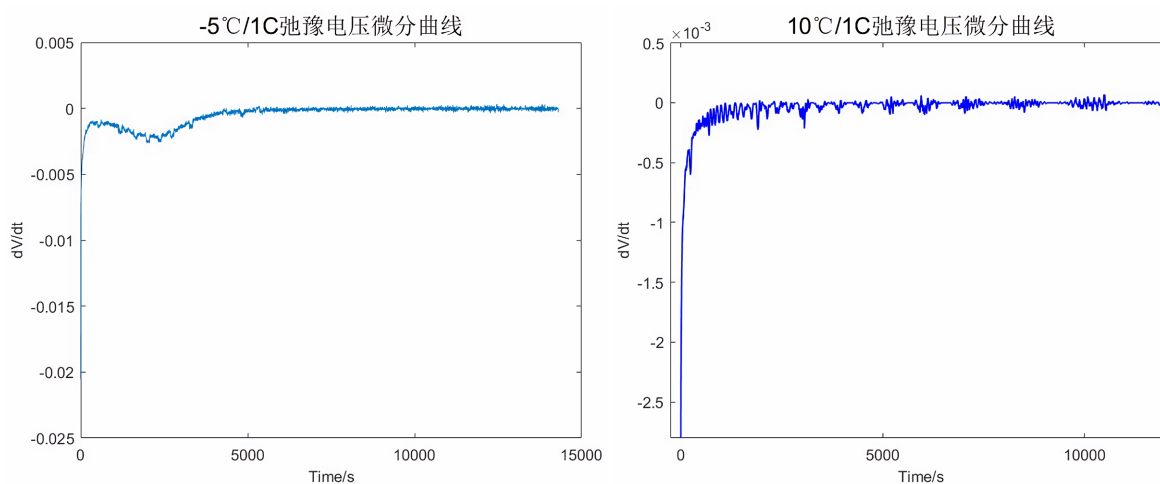


Figure 3. Relaxation voltage differential curves at different temperatures

图 3. 不同温度的弛豫电压微分曲线

温度是引发电池析锂的重要因素,低温会诱发电池更倾向发生析锂。在低温工作条件下,锂析出反应要比锂嵌入过程具有更到的反应速率。实验主要选取1 C (2.7 A)的充电倍率进行恒流恒压充电,选取10℃、-5℃二组不同温度条件进行温度析锂特性试验的研究,研究析锂的温度倾向。相较于直接观测电

压平台的, 根据弛豫电压微分曲线判断析锂的准则效果更明显, 图 3 是两组不同温度下充放电实验的弛豫电压微分曲线图。

根据实验结果低于 0°C 明显观察到极小值, 且出现的时间对比 0°C 以上时出现更晚。 -5°C 极小值出现在 $X = 2376$ 位置, 10°C 极小值出现在 $X = 246$ 位置。对比发现析锂发生更倾向于低温条件下, 尤其是 0°C 以下。同时温度越低出现极小值的时间会越晚。

3.2. 充电倍率对锂电池析锂的影响

为了探究不同充电倍率对电池充电析锂的影响, 进行不同充电倍率下的析锂特性实验。实验主要选取温度为 -5°C 与 10°C 的恒温条件环境, 分别选取(0.7 C、0.5 C、0.3 C)不同充电倍率对电池进行横流恒压充电, 再将电池搁置四个小时, 研究电池析锂的充电倍率倾向。

根据图 4 和图 5 的实验结果, 析锂更倾向于高充电倍率。图 5 中 10°C 条件下极小值点对比低温时并不明显, 这可能是由于析锂的含量较少, 所以实验现象并不明显。通过对比图中极小值出现的时间, 10°C 条件下的极小值点出现的时间总体上与低温条件下的规律一致, 充电倍率越大则极小值出现的时间约晚, 但在 0.3 C 的实验中, 经过处理后的弛豫电压微分曲线出现极小值点的时间明显要大于其它三组时间。

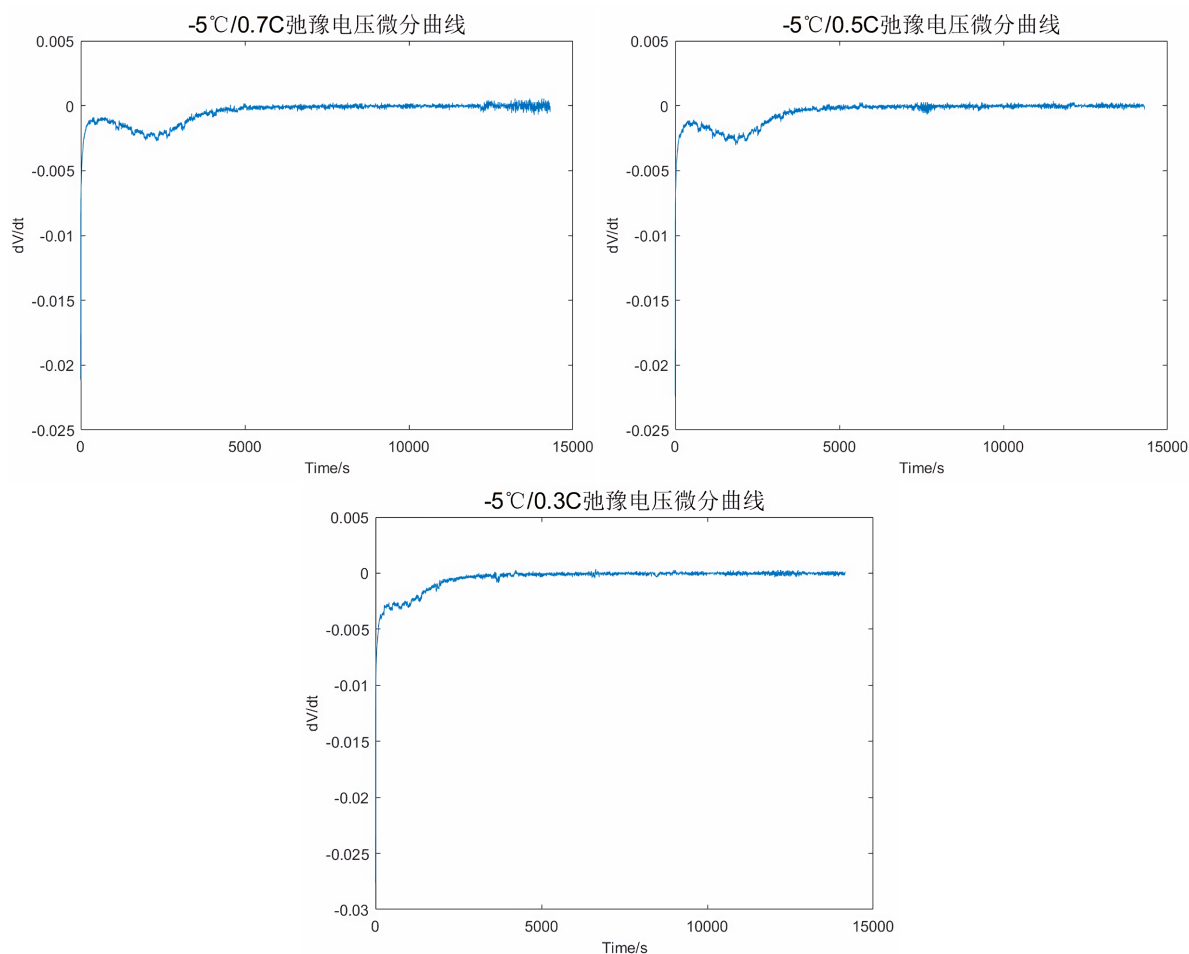


Figure 4. Relaxation voltage differential curves of different charging rates at -5°C

图 4. -5°C 下不同充电倍率的弛豫电压微分曲线

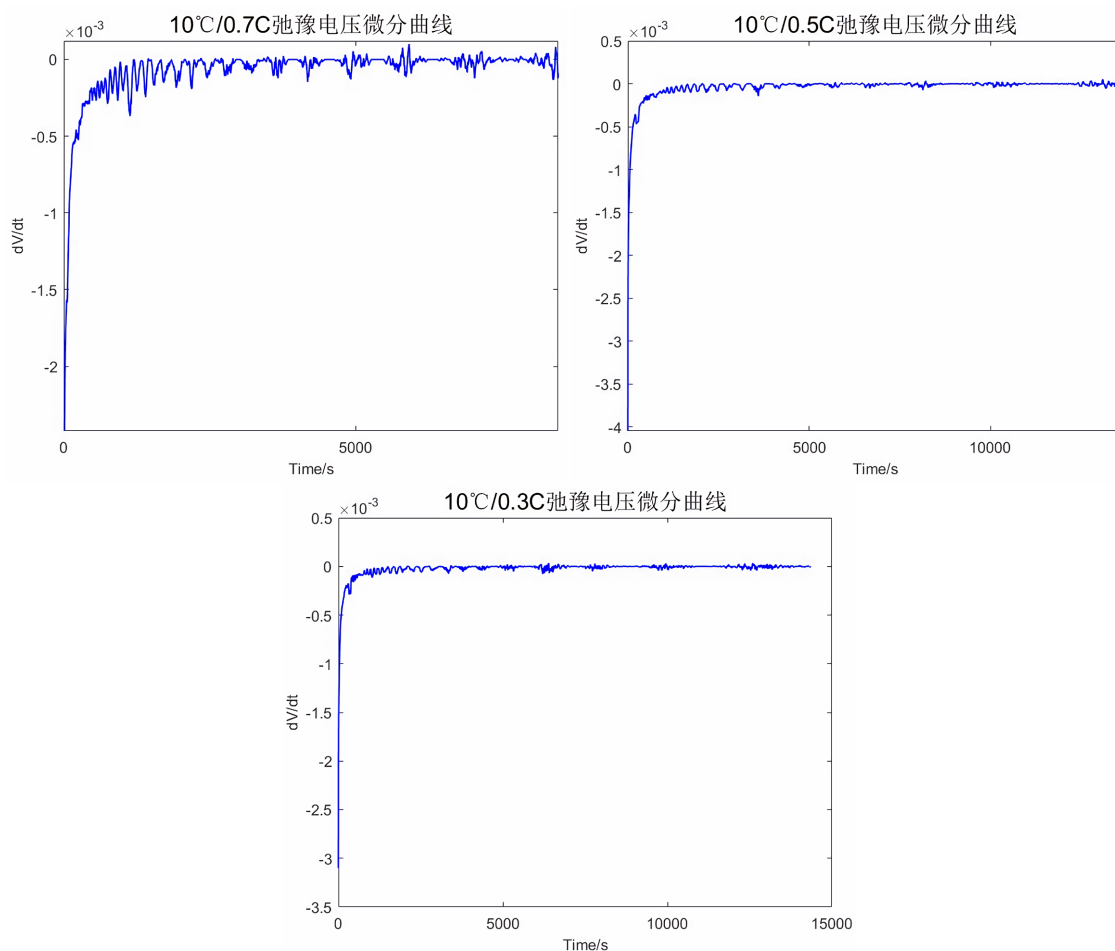


Figure 5. Relaxation voltage differential curves at different charging rates at 10°C

图 5. 10°C下不同充电倍率的弛豫电压微分曲线

Table 2. Under different working conditions, the differential curve of relaxation voltage appears smaller value

表 2. 不同工况下弛豫电压微分曲线出现较小值时间

温度 \ 充电倍率	1 C	0.7 C	0.5 C	0.3 C
-5°C	2376	2297	1896	997
10°C	246	245	235	346

为了研究出现这种情况的原因，将各组恒流恒压充电的数据调出，对比四组不同的数据发现，见表 2。前三组恒流恒压的充电过程中，高倍率充电只占很小一部分时间，且大于等于 0.3 C 的充电电流所占时间大致都为 1 h，而 0.3 C 倍率的实验组中以 0.3 C 左右倍率充电所占的时间长达 2.5 h。首先可以明确的是 0.3 C 确实是析锂的一个分界点，高于 0.3 C 的充电电流能够导致电池析锂，其次实验观测发现 10°C 条件下 0.3 C 析锂现象更明显是因为电池在临界点以上的充电的时间更长，析锂的量也会更多，这也从侧面验证了析锂量与极小值出现的时间有关。

4. 析锂验证试验

电池在不同的工况下工作会触发不同的老化机制，导致电池性能的衰减[11]。锂电池并联实验的目的

是探究两种不同老化模式(正常老化以析锂老化)下电池性能参数的变化特性,通过并联实验中的电流变化特性来研究电池在充电过程中内阻、容量是如何变化。最后通过一个模拟工步来检验所设计的并联实验验证是否产生析锂。

并联实验过程中的数据可通过 **BTSDA** 数据分析软件调出,生成的.nda 文件,测量脉冲过程段电压信号的变化情况,可得到电池的内阻。数据采集完成后会生成.NHD 文件,将需要用到 **DTM** 软件将数据提取。通过设定起始数据点,分别记录起止时间,将一个循环下电流的变化数据以 **EXCEL** 表格形式导出。

将 **EXCEL** 数据导入 **MATLAB** 软件进行处理分析,数据主要分为两个部分,一个部分是用于误差分析的数据,主要是搁置阶段的电流变化情况,另一部分是恒流恒压充电阶段的电流数据,这段数据是主要的研究数据,将这两段数据提取出并分别命名位对应循环次数的实验代号。其中通道 1 代表外接电阻模拟正常老化,通道 2 代表析锂老化的电池,经过一定次循环后不同循环阶段的电流数据变化叠加如图 6 所示。

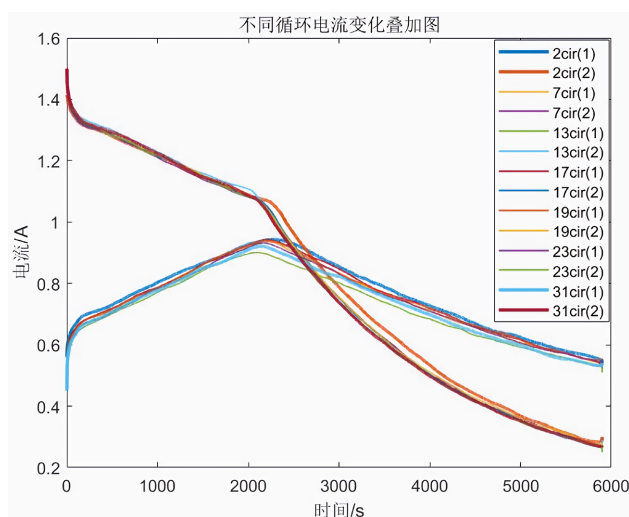


Figure 6. Superposition diagram of different circulating current data changes
图 6. 不同循环电流数据变化叠加图

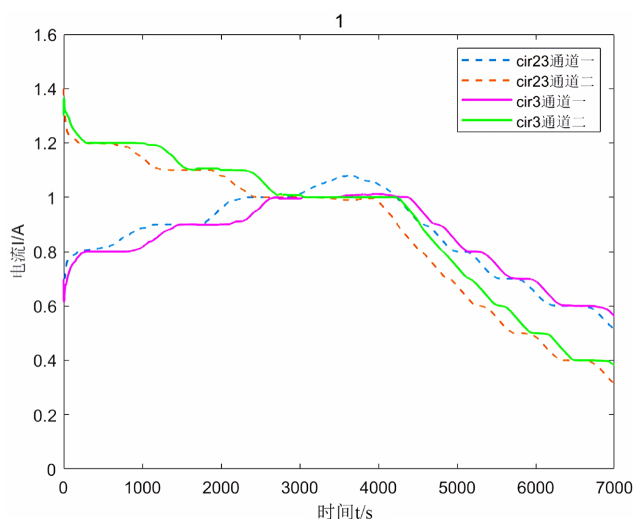


Figure 7. Loop comparison chart without error processing
图 7. 未作误差处理的循环对比图

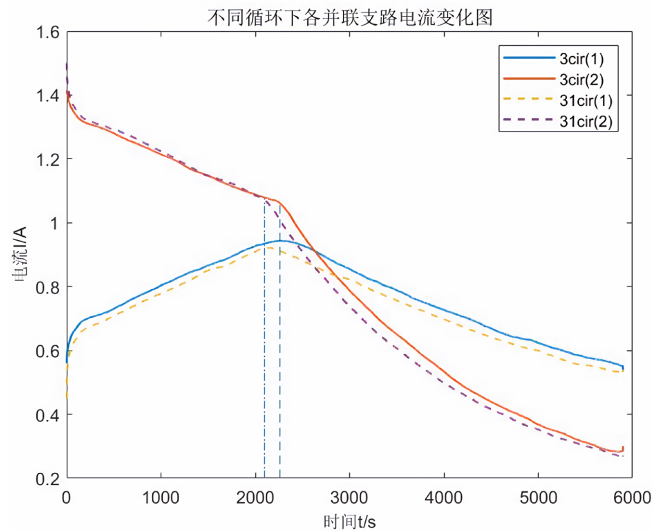


Figure 8. Comparison diagram of cycle current changes
图 8. 循环电流变化对比图

选取起始以及末尾两个充放电循环进行数据处理分析，分析过程中发现搁置阶段电流变化导致误差产生，如图 7 所示两种老化模式数据呈现阶梯状上升，不符合实际情况；考虑搁置阶段电流误差后数据分析处理如图 8 所示。

对比两端数据发现，在横流充电阶段，总的变流基本维持在 2 A 左右。多次循环后，通道 1 的电流明显减低，而通道二的电流会有所上升。恒压充电阶段，多次循环后，通道 1 并联支路电流大小显著下降，通道 2 支路电流略微降低，两组电池内阻均有所增加。图 9 是整个循环的电阻变化，通道 1#内阻与通道 2 的内阻都在增加，两种老化模式的内阻变化趋势较为一致，初始内阻不一致对电池老化的影响不明显。表 3 是部分循环试验内阻数据。

表 4 是整个实验过程中容量、内阻变化情况，经过多次训话发现内阻均有所增加，并且两种不同模式下相对容量衰减率分别为 5.2%与 2.9%。

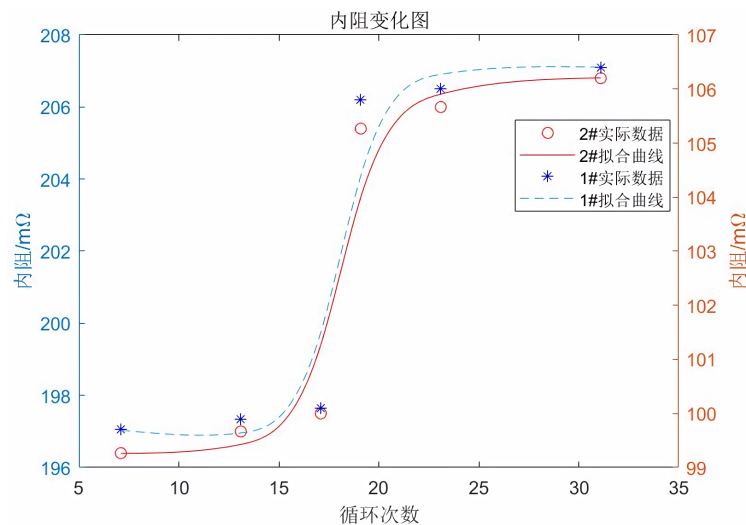


Figure 9. Fitting curves of resistance changes in different channels
图 9. 不同通道电阻变化拟合曲线图

Table 3. Internal resistance data of parallel circulation experiment
表 3. 并联循环实验内阻数据

序号	通道一内阻(mΩ)	通道二内阻(mΩ)
7	196.4	99.7
13	197	100
17	197.5	100.1
19	205.5	105.8
23	206	106
31	206.8	106.4

Table 4. Summary of capacity and internal resistance changes
表 4. 容量、内阻变化情况总结

通道序号	通道一	通道二
内阻变化情况	增加	增加
相对容量衰减率%	5.2	2.9

5. 结论

1) 弛豫电压与弛豫电压微分两种方法均可判断析锂，电压平台不明显可对电压微分后用极小值进行判定；

2) 温度是影响析锂的主要因素，析锂发生的概率随温度下降增高，低温尤其是 0℃ 时更易发生析锂；

3) 充电倍率越大电池越容易发生析锂，0.3 C 是析锂的截至充电倍率，高于 0.3 C 时电池会发生析锂，低于 0.3 C 时电池不发生析锂；

4) 恒压阶段充电时间越长析锂量越大，弛豫电压微分曲线出现极小值时间越晚。

析锂老化与正常老化均会导致电池内阻增加，析锂老化相对容量衰减率更小，可作为判断电池析锂的一个依据。

参考文献

- [1] 刘国芳, 赵立金, 王东升. 国内外锂离子电池发展现状及趋势[J]. 汽车工程师, 2018(3): 11-13.
- [2] 安富强, 赵洪量, 程志, 邱继一承, 周伟男, 李平. 纯电动车用锂离子电池发展现状与研究进展[J]. 工程科学学报, 2019, 41(1): 22-42.
- [3] 韩啸, 张成锟, 吴华龙, 黄友章, 谢清水, 王来森, 彭栋梁. 锂离子电池的工作原理与关键材料[J]. 金属功能材料, 2021, 28(2): 37-58.
- [4] 田晓鸿. 石墨烯制备及其在新能源汽车锂离子电池负极材料中的应用[J]. 粘接, 2021, 45(1): 183-186.
- [5] 周萍, 孙林, 郑岳久, 欧阳明高, 周龙. 车用镍钴锰三元锂离子电池过放电后的性能实验研究[J]. 汽车安全与节能学报, 2017, 8(1): 72-78.
- [6] Arora, P., Doyle, M. and White, R. (1999) Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 3543-3553. <https://doi.org/10.1149/1.1392512>
- [7] Doyle, M., Fuller, T. and Newman, J. (1993) Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, **140**, 1526-1533. <https://doi.org/10.1149/1.2221597>
- [8] Doyle, M., Newman, J., Gózdź, A., Schmutz, C.N. and Tarascon, J. (1996) Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 1890-1903.

<https://doi.org/10.1149/1.1836921>

- [9] 刘倩倩. 锂离子电池负极析锂机制及抑制方法研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [10] Sun, T., Shen, T., Zheng, Y., Ren, D., Zhu, W., Li, J., *et al.* (2022) Modeling the Inhomogeneous Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries Induced by Non-Uniform Temperature Distribution. *Electrochimica Acta*, **425**, Article 140701. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140701>
- [11] 葛昊. 低温下抑制析锂的锂离子电池交流预热与快速充电方法[D]: [博士学位论文]. 北京: 清华大学, 2017.
- [12] 贺灵明. 基于电化学-热-副反应耦合模型的锂离子电池老化研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2019.