

不同荷电状态下的锂离子电池大倍率脉冲充电特性

龙鑫林, 武杨洋*

(海军工程大学 电磁能技术全国重点实验室, 湖北 武汉 430033)

摘要: 为了进一步扩展锂电池的应用范围, 以电磁发射场景中高功率能量回收为背景, 研究了锂离子电池在不同荷电状态的大倍率脉冲充电特性。以准二维电化学模型为基础, 通过优化扩散系数, 建立了高功率锂电池大倍率脉冲充电模型, 并利用该模型分析了锂电池在不同荷电状态下大倍率脉冲充电的镀锂过电位变化情况。通过对锂电池开展循环实验和事后分析, 研究了锂电池在不同荷电状态下大倍率脉冲充电的老化行为和老化机理, 该老化机理与仿真分析所得结果一致。以上研究结果不仅可以为锂电池在高功率能量回收场景中的应用提供参考, 还可为快充型锂电池的优化提供参考。

关键词: 锂离子电池; 准二维模型; 大倍率脉冲充电; 荷电状态; 事后分析

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 1001-2486(2024)06-210-09



论文
拓展

High-rate pulse charging characteristics of lithium-ion batteries under different state of charge

LONG Xinlin, WU Yangyang*

(National Key Laboratory of Electromagnetic Energy, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: In order to further expand the application range of lithium batteries, the high-rate pulse charging characteristics of lithium-ion batteries in different state of charge were studied based on the high-power energy recovery in electromagnetic launch scenarios. Based on the pseudo-two-dimensions electrochemical model, a high-rate pulse charging model of high-power lithium batteries was established by optimizing the diffusion coefficient. This model was used to analyze the variation of lithium deposition potential of lithium batteries charged by high-rate pulse with different state of charge. Through the cycling experiment and post-mortem analysis of lithium batteries, the aging behavior and aging mechanism of lithium batteries in different state of charge high-rate pulse charging were studied, and the aging mechanism is consistent with the simulation analysis results. The above research results can not only provide a reference for the application of lithium batteries in high-power energy recovery scenarios, but also provide a reference for the optimization of fast-charging lithium batteries.

Keywords: lithium-ion battery; pseudo-two-dimensions model; high-rate pulse charging; state of charge; post-mortem analysis

锂离子电池(简称锂电池)因具有低成本、长寿命和高安全性等方面的优势,已广泛应用于各种民用和军事场景中,例如便携式电子设备、电动汽车和电磁发射系统等。电磁发射系统是一种利用电磁力(能)将物体加速到高速或超高速的发射系统,由于发射速度快、负载质量大和发射距离短的特性,电磁发射系统具有超高的瞬时功率需求,因此通常采用“蓄电池+脉冲电容”混合储能方式实现瞬时功率的逐级放大^[1]。高功率锂电池通常作为电磁发射系统的初级储能单元,以满

足电磁发射系统的功率需求。

电磁发射系统除了具有极高的瞬时功率需求,还存在多种高功率能量回收场景,例如发射完成后残留在发射装置中的冗余能量、发射失败后残留在脉冲电容中的剩余能量以及先进阻拦装置回收的飞机动能^[2-5]。这些能量通常被额外的阻尼消耗掉,例如泄放电阻或水涡轮阻尼器,这种设计不仅会增加系统整体的体积和重量、降低系统效率,还会给系统的热管理增加负担。结合电磁发射用锂电池良好的功率性能,如果这些能量可

收稿日期:2022-07-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51877211,52107137,52107173)

作者简介:龙鑫林(1982—),男,湖南株洲人,研究员,博士,硕士生导师,E-mail:longxinlin1982@163.com

*通信作者:武杨洋(1998—),男,河南洛阳人,博士研究生,E-mail:wuyangyang1592@163.com

引用格式:龙鑫林,武杨洋. 不同荷电状态下的锂离子电池大倍率脉冲充电特性[J]. 国防科技大学学报, 2024, 46(6): 210-218.

Citation: LONG X L, WU Y Y. High-rate pulse charging characteristics of lithium-ion batteries under different state of charge[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2024, 46(6): 210-218.

以通过电磁发射系统中的锂离子电池回收,这不仅能增强系统的适装性,还能提高系统效率。这种能量回收工况具有瞬时功率高、持续时间短的特性,对于锂电池而言即为大倍率脉冲充电工况。

锂电池的充电能力除了与温度有关,还与自身的荷电状态(state of charge, SOC)密切相关。更高的SOC会使电池在充电过程中更快地到达截止电压,从而减少了电池可充入的电量。此外,更高的SOC也会增加电池镀锂的风险^[6-11]。镀锂是锂电池在大倍率充电过程面临的巨大挑战。在锂电池充电过程中,锂离子从正极材料脱嵌,经电解质传输并穿过隔膜,最终嵌入负极材料中。若充电过程中镀锂过电位变成负值,锂离子便有可能在阳极表面被还原,而不是嵌入其中,即镀锂^[12-15]。镀锂作为电池内最严重的副反应之一,不仅会消耗电池内可循环的活性锂,使电池容量快速下降,而且还可能垂直于电极表面生长,进一步发展成为锂枝晶。锂枝晶可能会刺穿隔膜,造成内短路,给电池带来安全性风险^[16-18]。如果将SOC限制在较小的范围内可能会延长锂电池的使用寿命,但这也会减小锂电池的能量密度^[19-20]。

为了进一步扩展锂电池的应用范围,充分发挥电磁发射用高功率锂电池的充电性能,本文研究了锂离子电池在不同SOC下的大倍率脉冲充电特性。首先在锂电池准二维(pseudo-two-dimensions, P2D)电化学模型的基础上,通过优化电解液液相 Li^+ 扩散系数和负极颗粒固相 Li^+ 扩散系数,建立了不同SOC的大倍率脉冲充电模型,通过该模型分析了锂电池在30 C脉冲充电下镀锂过电位变化情况。然后通过开展大倍率脉冲充电循环实验,研究锂电池在不同SOC的老化行为。最后通过事后分析,研究了锂电池在不同SOC的老化机理和老化差异原因。

1 锂电池大倍率脉冲充电模型

锂电池模型研究是目前锂电池研究的一个重要领域,建立准确的锂电池模型是锂电池研究的必要途径。根据建模方法的不同,现有的锂电池模型主要可分为数据驱动模型、等效电路模型和电化学机理模型三种^[21]。电化学机理模型以多孔电极理论和浓溶液理论为基础,通过一系列相互耦合的偏微分方程描述电池内的电极反应动力学、离子迁移和质量传输等微观反应过程,其不仅可以准确仿真电池外部的宏观变量,如正/负极电位、端电压和温度等,还可以表征电池内部的微观变量,如固/液相 Li^+ 浓度、固/液相电位和极化过

电位等。现有的电化学机理模型主要有P2D模型、单粒子(single particle, SP)模型和简化的P2D模型等^[22-24]。

1.1 P2D 电化学模型

Doyle 和 Newman 提出的 P2D 模型是最经典的锂电池电化学机理模型,其他的电化学机理模型均是在其基础上改进或简化得到的。虽然 P2D 模型的计算量较大,但模型精度很高,而且适用范围较广。P2D 模型将锂电池等效为由正负极(由多个球形固相颗粒组成)、隔膜和电解液组成的三明治结构。锂电池充电过程的 P2D 模型结构示意图如图 1 所示,锂离子从正极材料颗粒脱嵌,经电解质传输并穿过隔膜,最终嵌入负极材料颗粒中。

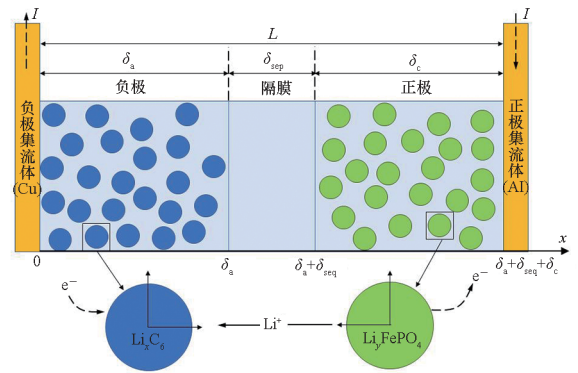


图1 锂电池充电过程的P2D模型结构示意图

Fig. 1 Structure schematic diagram of P2D model of lithium battery charging process

由于P2D模型已经在相关研究中被广泛使用^[12],这里仅介绍其主要的控制方程,P2D模型的主要参数如表1所示。

固体电极的电荷守恒方程为:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_s^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) = j^{\text{Li}} \quad (1)$$

电解液的电荷守恒方程为:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_D^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right) = -j^{\text{Li}} \quad (2)$$

活性材料颗粒的物质守恒方程为:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (3)$$

电解液的物质守恒方程为:

$$\frac{\partial (\varepsilon_e c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1-t_+}{F} j^{\text{Li}} \quad (4)$$

Butler-Volmer 方程用于描述固液界面的电化学反应,并将局部反应电流密度和电化学极化过电位耦合起来。

$$j^{\text{Li}} = a_s i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right] \quad (5)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_e - U_a \quad (6)$$

电池电压通常可以用电池的开路电压(open circuit voltage, OCV) U_{ocv} 与欧姆过电势 U_{ohm} 、电化学极化过电势 U_k 和浓差极化过电势 U_d 之和表示:

$$U = U_{ocv} + U_{ohm} + U_k + U_d \\ = U_c - U_a + R_{ohm}I + \eta_a + \eta_c + U_d \quad (7)$$

表 1 P2D 模型的主要参数

Tab. 1 Main parameters of P2D model

参数名称/单位	含义	数值
$\delta_a, \delta_{sep}, \delta_c / \mu\text{m}$	负极、隔膜、正极区域厚度	45, 20, 55
$\varepsilon_{e,a}, \varepsilon_{e,sep}, \varepsilon_{e,c}$	负极、隔膜、正极材料液相体积分数	0.43, 0.4, 0.36
$r_a, r_c / \mu\text{m}$	负极、正极活性材料颗粒粒径	10, 0.5
$i_{0,a}, i_{0,c} / (\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	负极、正极交换电流密度	2.5, 2
$\sigma_{s,a}, \sigma_{s,c} / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	负极、正极材料固相电导率	100, 6
$D_{s,a} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	负极颗粒固相 Li^+ 扩散系数	1.5×10^{-13}
$D_e / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	电解液液相 Li^+ 扩散系数	6.8×10^{-11}
α_a, α_c	阳极、阴极传递系数	0.5, 0.5
t_+	Li^+ 迁移数	0.363
Brugg	Brugg 系数	1.5
$R / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	气体常数	8.341 3
$F / (\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})$	法拉第常数	96 485.33
$j^{Li} / (\text{A} \cdot \text{m}^{-3})$	净电流密度	
$\phi_{s,a}, \phi_{e,a} / \text{V}$	负极的固相、液相电势	
$\sigma_s^{eff} / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	固相有效电导率	
$k^{eff} / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	液相有效电导率	
$k_D^{eff} / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	液相有效扩散电导率	
$D_e^{eff} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	电解液液相有效 Li^+ 扩散系数	
$c_e, c_s / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	液相、固相 Li^+ 浓度	
$a_s / (\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3})$	活性材料颗粒比表面积	
T / K	电池平均温度	
$\eta_a, \eta_c / \text{V}$	负极、正极电化学极化过电势	
$U_a, U_c / \text{V}$	负极、正极开路电压	
R_{ohm} / Ω	欧姆内阻	
U_d / V	浓差极化过电势	
U_{ohm} / V	欧姆过电势	
U_k / V	电化极化过电势	
I / A	锂电池工作电流	

磷酸铁锂电池在正常工作过程中,其正负极并不会完全脱锂或嵌锂,而是在一定的工作范围内运行。电池正负极的 OCV 及工作范围如图 2 所示,其中横坐标为正极/负极的 SOC,箭头标注的位置指电池完全放空或充满时正负极所处的工作状态,即正负极实际工作过程中的最低和最高 SOC。电池完全放空或充满时,正负极并不会完全脱锂或

嵌锂,因此正极/负极实际运行的最低和最高 SOC 并未与理论的最低和最高 SOC 重合。

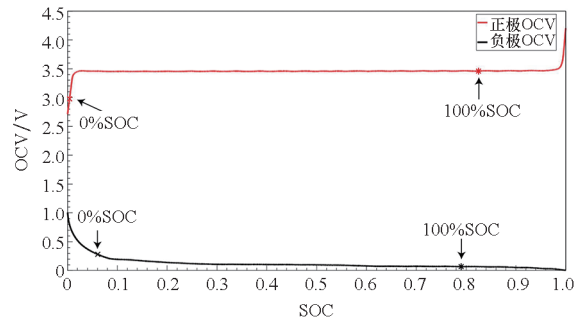


图 2 正负极开路电压及工作范围

Fig. 2 Open circuit voltage and operating range of positive and negative electrodes

本文研究的是短时间的脉冲充电,并未考虑充电过程中由电池内阻或极化引起的发热。

1.2 模型验证与优化

根据以上控制方程和参数建立了高功率磷酸铁锂电池的 P2D 模型,利用该模型仿真了锂电池在 1 C 恒流充电工况下的电压特性,并通过实验验证了该模型的准确性。图 3 给出了 1 C 恒流充电工况下电池电压随时间变化的仿真与实验结果对比,从图中可以看出,仅在充电末期仿真与实验结果存在较大差异,这可能是 1 C 深度充电后电池温升导致的。

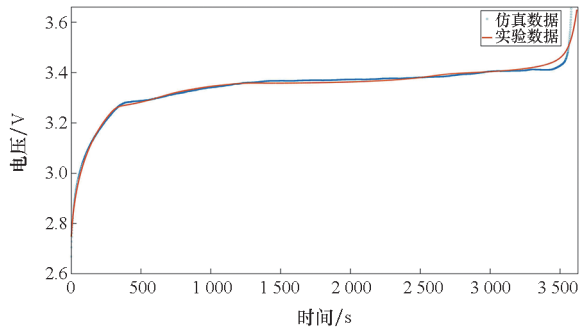


图 3 1 C 恒流充电仿真与实验结果对比

Fig. 3 Comparison of simulation and experimental results of 1 C constant current charging

为了定量表示 P2D 模型的仿真 - 实验误差,引入加权图形方差因子 R_{wp} ,计算方法如式(8)所示, R_{wp} 越小表示模型的仿真误差越小。

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(y_o - y_c)^2}{\sum wy_o^2}} \quad (8)$$

其中, w 为加权因子, y_o 和 y_c 分别为观测值和计算值。

利用式(8)计算了 1 C 恒流充电过程仿真与

实验结果的 R_{wp} , 计算结果为 0.37%, 表明该模型在低倍率充电下的仿真精度较高。

由于 30 C 脉冲充电工况与 1 C 恒流充电工况有明显区别, 直接使用该模型并不能很好地模拟电池在大倍率脉冲充电工况下的电压特性。利用该模型仿真了锂电池在 5 s、30 C 脉冲充电工况下的电压特性, 仿真与实验结果对比如图 4 所示, 从图中可以看出该模型仅在 0% SOC 的仿真误差较小, 在其余 SOC 的仿真误差均较大, 且随着 SOC 的增大仿真误差逐渐增大。利用式(8)计算了 30 C 脉冲充电的仿真与实验结果误差, 结果如表 2 所示。从 R_{wp} 的计算结果可以看出, 仅在 30 C 脉冲充电 0% SOC 的仿真误差较小, 从 10% SOC 开始, 模型误差成倍增加。

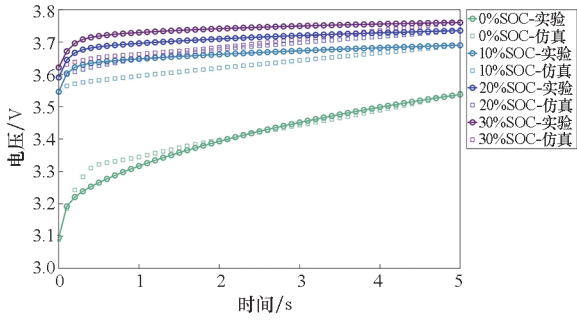


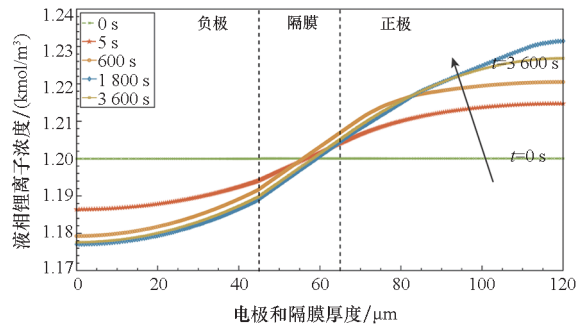
图 4 30 C 脉冲充电仿真与实验结果对比
Fig. 4 Comparison of simulation and experimental results of 30 C pulse charging

表 2 30 C 脉冲充电的仿真与实验结果误差
Tab. 2 The error of simulation and experimental results of 30 C pulse charging

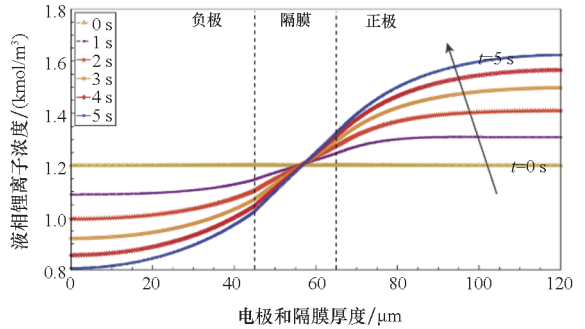
充电起始 SOC/%	$R_{wp}/\%$
0	0.35
10	0.77
20	0.62
30	1.00

为了进一步分析模型误差较大的原因, 利用该模型对比了 1 C 恒流充电过程和 30 C 脉冲充电过程的电解液液相 Li^+ 浓度和负极颗粒固相 Li^+ 浓度分布差异, 结果如图 5 所示。其中液相 Li^+ 浓度为沿电极厚度方向的 Li^+ 浓度分布, 固相 Li^+ 浓度为负极中心厚度处的石墨颗粒沿粒径方向的 Li^+ 浓度分布。

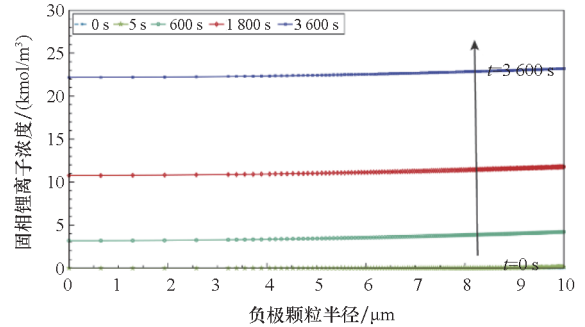
仿真结果表明, 30 C 脉冲充电过程的电解液液相 Li^+ 浓度差和电极颗粒中心与表面的固相 Li^+ 浓度差都要明显大于 1 C 恒流充电过程。在



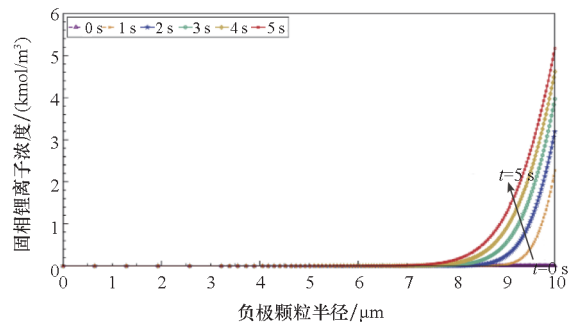
(a) 1 C 恒流充电电解液液相 Li^+ 浓度分布
(a) Distribution of Li^+ concentration in electrolyte liquid phase during 1 C constant current charging



(b) 30 C 脉冲充电电解液液相 Li^+ 浓度分布
(b) Distribution of Li^+ concentration in electrolyte liquid phase during 30 C pulse charging



(c) 1 C 恒流充电负极颗粒固相 Li^+ 浓度分布
(c) Distribution of Li^+ concentration in solid phase of anode particles during 1 C constant current charging



(d) 30 C 脉冲充电负极颗粒固相 Li^+ 浓度分布
(d) Distribution of Li^+ concentration in solid phase of anode particles during 30 C pulse charging

图 5 1 C 恒流充电和 30 C 脉冲充电 Li^+ 浓度分布对比
Fig. 5 Comparison of Li^+ concentration distribution during 1 C constant current charging and 30 C pulse charging

1 C 恒流充电过程中,沿电极厚度方向的液相 Li^+ 浓度差最大不超过 60 mol/m^3 , 而 30 C 脉冲充电过程的最大液相 Li^+ 浓度差超过了 800 mol/m^3 。

此外还可以看到,在 1 C 恒流充电过程中,电极颗粒的径向 Li^+ 浓度均匀增大;而 30 C 脉冲充电过程中,仅电极颗粒表面附近的 Li^+ 浓度增大,颗粒中心处的 Li^+ 浓度并没有变化。在 5 s、30 C 脉冲充电过程中, Li^+ 主要分布在负极颗粒表面 $3 \mu\text{m}$ 的厚度范围内,此时电池的极化效应较大,且负极材料的利用率较低,这很有可能导致负极表面镀锂,应该进一步优化负极颗粒半径。如果适当减小负极颗粒半径可以减小电池大倍率脉冲充电过程中的极化效应,提升电池的充电性能,但同时也会增大负极颗粒总表面积。负极与电解液更大的接触面积可能会导致更严重的固体电解质界面 (solid electrolyte interphase, SEI) 膜生长,这在循环过程中会造成更快的容量衰减和阻抗增加^[17]。因此,应该结合锂电池的老化机理判断目前负极颗粒半径的优化方向。

不论是电解液液相 Li^+ 浓度差还是电极颗粒的固相 Li^+ 浓度差,都来源于电解液或电极颗粒的扩散限制。扩散过程往往是电极反应速度的限制性步骤^[25],在大倍率脉冲充电过程中更是如此。更大的反应电流意味着更快的电化学反应速率,因此短时间内在电极颗粒表面氧化或还原了更多的 Li^+ ,而不均匀的 Li^+ 分布并不能及时通过

扩散达到平衡。

有文献指出电解液的液相 Li^+ 扩散系数和电极颗粒的固相 Li^+ 扩散系数都与 Li^+ 浓度有关^[8,26-30],因此在不同位置 Li^+ 浓度差异较大的情况下,不同位置的固相/液相 Li^+ 扩散系数也将存在较大差异,此时将固相/液相 Li^+ 扩散系数设为定值并不能反映电池内真正的扩散过程。参照文献中关于扩散系数的修正方法,并通过参数辨识对修正项的系数进行优化,最终得到了如式(9)所示的电解液液相 Li^+ 扩散系数和如式(10)所示的负极颗粒固相 Li^+ 扩散系数表达式。

$$D_e = 9 \times 10^{-8} \times 10^{-4.43 - 54 / (69 + 5 \times 10^{-3} \times c_1) + 2.2 \times 10^{-4} \times c_1} \quad (9)$$

$$D_{s,a} = 3 \times 10^{-17} \times c_{s,\text{surf}}^{1.4} \quad (10)$$

其中, c_1 为电解液液相 Li^+ 浓度, $c_{s,\text{surf}}$ 为负极颗粒固相 Li^+ 浓度。

在利用该扩散系数对 P2D 模型优化后,模型的拟合精度明显提高。图 6 给出了模型优化后的 0% 至 90% SOC、30 C 脉冲充电工况下电池电压随时间变化的仿真与实验结果对比,从图中可以看出在低 SOC 处仿真结果与实验结果的匹配度较高,在高 SOC 处的仿真误差略有增大,且误差主要集中在充电前 1 s。在充电初始阶段,电池电压变化主要由欧姆极化和电化学极化决定,而欧姆极化仅会影响充电瞬间的电池电压,因此模型误差主要来自电化学极化。

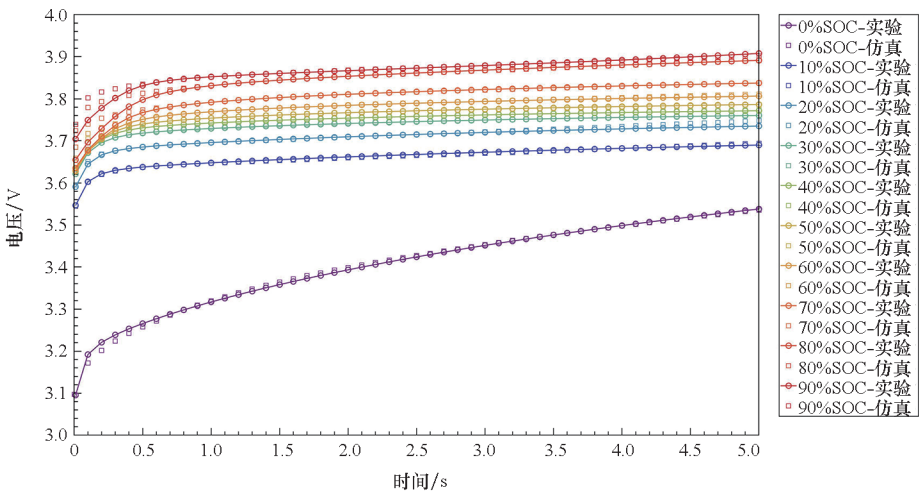


图 6 模型优化后的 30 C 脉冲充电仿真与实验结果对比

Fig. 6 Comparison of simulation and experimental results of 30 C pulse charging after model optimization

利用式(8)计算了优化模型的 30 C 脉冲充电仿真与实验结果误差,结果如表 3 所示。对比表 2 和表 3 可以发现,优化模型的仿真误差显著降低, R_{wp} 的最大值甚至不超过 0.17%。

1.3 模型分析

在大倍率脉冲充电过程中,电池面临着巨大的镀锂风险,而且随着 SOC 的增大,镀锂的可能性也不断增大,因此有必要研究锂电池在大倍率

表3 优化模型 30 C 脉冲充电的仿真与实验结果误差

Tab.3 The error of simulation and experimental results of 30 C pulse charging in the optimized model

充电起始 SOC/%	$R_{wp}/\%$
0	0.090
10	0.060
20	0.170
30	0.027
40	0.035
50	0.040
60	0.074
70	0.077
80	0.120
90	0.094

脉冲充电工况下适宜的 SOC 循环范围。镀锂过电位 (lithium deposition potential, LDP) η_{LDP} 是判断电池充电过程中阳极是否镀锂的重要标志,当 $\eta_{LDP} < 0$ 即认为阳极可能发生了镀锂^[12-14]。

$$\eta_{LDP} = \phi_{s,a} - \phi_{e,a} - \frac{i_{Li}}{a_s} R_{film} \quad (11)$$

其中, η_{LDP} 为镀锂过电位, R_{film} 为 SEI 膜电阻。

利用建立的大倍率脉冲充电模型,分析了 0% 至 90% SOC、30 C 脉冲充电过程镀锂过电位 η_{LDP} 随时间的变化情况,结果如图 7 所示。

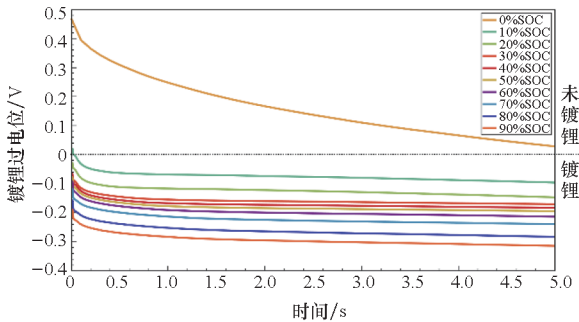


图7 30 C 脉冲充电过程镀锂过电位变化曲线

Fig.7 Variation curves of lithium deposition potential during 30 C pulse charging process

从图 7 可以看出,仅在 0% SOC 进行 30 C 脉冲充电时,镀锂过电位始终大于 0,而从 10% SOC 开始,均存在镀锂过电位小于 0 的情况。由以上分析可知,锂电池仅在 0% SOC 附近进行 30 C 脉冲充电时无镀锂风险,而在更高的 SOC 范围进行 30 C 脉冲充电时均有镀锂的可能。为了进一步通过实验验证锂电池在不同 SOC 进行 30 C 脉冲充电的镀锂情况,需要对锂电池开展循环实验并对

电池老化情况进行研究。

2 循环实验和结果分析

2.1 测试电池和实验平台

本文选用电磁发射用高功率磷酸铁锂电池作为实验对象,电池的基本设计参数如表 4 所示。在实验之前,所有电池在容量、内阻和开路电压等方面均具有较好的一致性,满足进行系统老化实验的条件。所有实验均在一个充放电测试平台进行,该测试平台包含一台 Chroma 17011 电池测试系统用于单体电池充放电,一组 Hioki 8948 30 通道温度巡检仪用于收集温度信息,一台由瑞凯仪器制造的 R-KTDX-1000SS 型高低温湿热试验箱用于调节和稳定环境温度,一台上位机用于数据采样和记录。

表4 电池基本设计参数

Tab.4 Basic design parameters of the battery

参数名称	数值
标称容量/Ah	20
标称电压/V	3.2
放电、充电截止电压/V	2.5,3.65
长、宽、高/cm	160,35,110
正极材料	磷酸铁锂
负极材料	石墨
电解液浓度/(mol/L)	1.2
能量密度/(Wh/kg)	103

2.2 实验工况

根据仿真结果,选择了 3 个 SOC 开展大倍率脉冲充电循环实验:0% SOC、50% SOC 和 90% SOC。每个电池在实验之前先调荷至指定的 SOC,然后进行 5 s、30 C 脉冲充电。为避免放电过程对实验结果对比造成影响,放电均采用 1 C 恒流放电。放电电量与充电电量相同以保证电池始终在固定的 SOC 范围内循环,避免充放电 SOC 区间的移动对实验结果造成影响。电池在充放电结束之后均静置 1 min,以使电池在下次循环之前恢复至环境温度。单个循环的电流和电压波形如图 8 所示。锂电池在大倍率脉冲充电过程中会产生严重的极化效应,这会使电池的端电压偏高,甚至充电起始电压就达到了磷酸铁锂电池的常规充电截止电压 3.65 V。因此本文未设置充电截止电压,而是使用充电时间作为大倍率脉冲充电的截止条件以保证电池始终不过充。每 200 次充放

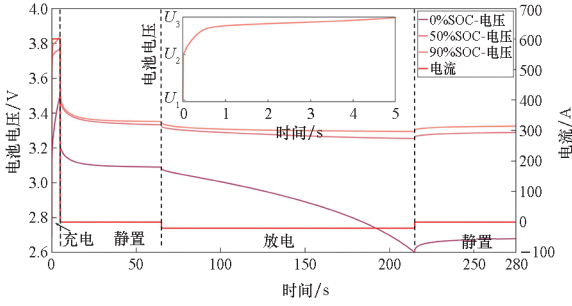


图 8 30 C 脉冲充电循环实验电流和电压变化曲线

Fig. 8 Variation curves of current and voltage of 30 C pulse charging cycle experiments

电循环对电池进行一次定容,以确定电池的真实容量并将电池调整至指定 SOC。定容过程均使用 1 C 恒流充电和 1 C 恒流放电,电池的运行电压范围从 2.5 V 至 3.65 V。为了避免温度差异对实验结果造成影响,所有实验均在 25 °C 环境中进行。

2.3 实验结果分析

根据电磁发射场景的实际任务需求,三组电池均进行 2 400 次循环。三组实验的电池容量衰减过程如图 9 所示。

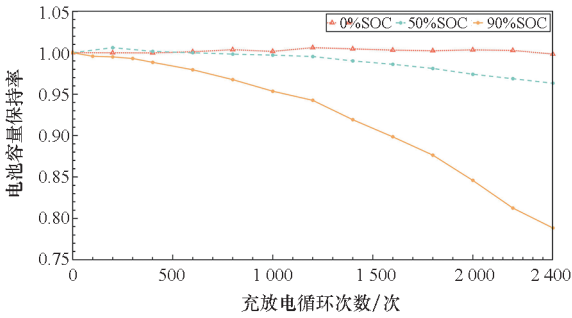


图 9 不同 SOC 条件下 30 C 脉冲充电循环实验电池容量衰减曲线

Fig. 9 Battery capacity degradation curves of 30 C pulse charging cycle experiments under different SOC

从图 9 可以看出,电池在不同 SOC 的循环实验结果存在明显差异。电池在 0% SOC 经过循环实验后,电池容量几乎没有损失,随着 SOC 的增大,电池容量衰减速度不断加快。此外还可以看出,电池容量损失并非随 SOC 的增大线性增大,在 50% SOC 循环的电池,容量损失不超过 4%,而在 90% SOC 循环的电池,容量损失超过 20%。因此,应该避免电池在较高的 SOC 下进行大倍率脉冲充电,否则可能会导致电池容量的加速衰减。

3 老化分析

3.1 内阻变化分析

电池内阻是反映电池功率性能的重要指标,

为了进一步分析不同 SOC 大倍率脉冲充电对电池功率性能的影响,本文从欧姆内阻和极化内阻两个方面分析了电池在循环实验过程中内阻的变化情况。欧姆内阻 R_{ohm} 和极化内阻 R_{pol} 分别由式(12)和式(13)计算得到。

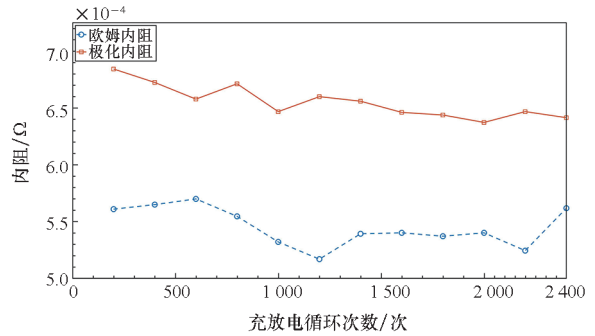
$$R_{ohm} = \frac{\Delta U_1}{\Delta I} = \frac{U_2 - U_1}{\Delta I} \quad (12)$$

$$R_{pol} = \frac{\Delta U_2}{\Delta I} = \frac{U_3 - U_2}{\Delta I} \quad (13)$$

其中, ΔI 为脉冲充电电流, U_1 为脉冲充电前电池两端电压, U_2 为脉冲充电开始时电池两端电压, U_3 为脉冲充电结束时电池两端电压。 U_1 至 U_3 分别标注在图 8 的局部放大图中。

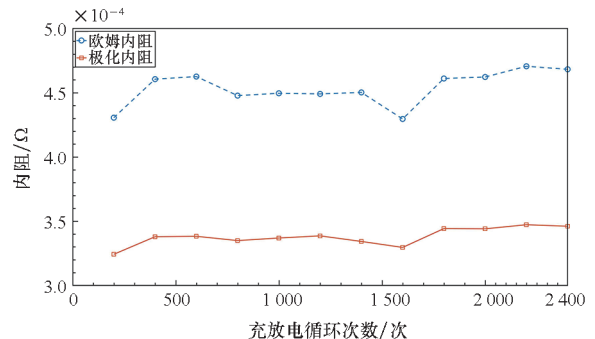
图 10 给出了三组循环实验中电池欧姆内阻和极化内阻的变化情况,从图中可以看出,三组实验的欧姆内阻几乎均不随循环次数变化,而极化内阻的变化情况差异较大。随着循环的进行,0% SOC 循环实验的电池极化内阻略微下降,50% SOC 循环实验的电池极化内阻几乎不变,而 90% SOC 循环实验的电池极化内阻不断增大。

有文献指出,锂电池极化内阻增加主要与阳极表面膜增厚导致的电极孔隙率下降和离子扩散率降低有关,SEI 膜生长和镀锂都是极化内阻增加的原因^[12-13,31]。此外,大倍率脉冲充电也可能使电极表面产生轻微的裂痕,从而使电极颗粒尺



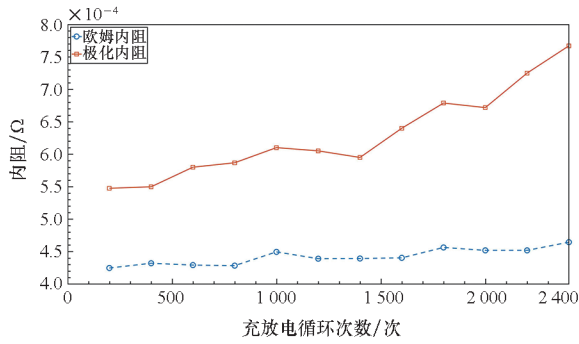
(a) 0% SOC 循环实验

(a) Cycle experiments under 0% SOC



(b) 50% SOC 循环实验

(b) Cycle experiments under 50% SOC



(c) 90% SOC 循环实验

(c) Cycle experiments under 90% SOC

图 10 循环实验过程中电池欧姆内阻和极化内阻变化情况对比

Fig. 10 Comparison of changes in ohm internal resistance and polarization internal resistance of batteries during cycle experiments

寸减小,电解质扩散速率增大^[32]。

3.2 老化机理分析

为了研究三组循环实验电池老化行为差异的原因,对经过循环实验的电池进行了事后分析。由于在锂电池完全放电状态下不易观察到石墨表面的镀锂情况,为了便于比较,所有电池均在充入 10 Ah 电量的情况下进行拆解。

实验后电池的正负极表面形貌如图 11 所示,从图中可以看出,三组实验电池的正极表面形貌均无明显变化,而负极表面形貌存在明显差异。在 0% SOC 循环实验电池的负极表面未观察到镀锂现象,而 50% SOC 和 90% SOC 循环实验电池的负极表面均观察到明显的镀锂现象,且随着 SOC 的增大,镀锂情况更加严重,这一现象与图 7 中关于电池镀锂过电位的仿真结果一致。

结合循环实验过程中电池内阻的变化情况和实验后的拆解结果可以进一步推断,0% SOC 循环实验的电池负极未发生镀锂,电池极化内阻略微减小是电极表面产生裂痕使电解质的扩散率增大导致的;50% SOC 循环实验的电池极化内阻几乎不变是负极轻微镀锂和电极表面产生裂痕综合导致的;90% SOC 循环实验的电池极化内阻增大是由于负极发生了严重镀锂。

结合仿真和实验结果还可以发现,电磁发射用磷酸铁锂电池在充电起始 SOC 大于 10% 进行 30 C 脉冲充电时均可能发生镀锂。因此,应该减小负极颗粒半径以削弱电池大倍率脉冲充电过程中的极化效应,从而减小阳极镀锂的可能性,延长电池在大倍率脉冲充电工况下的循环寿命。

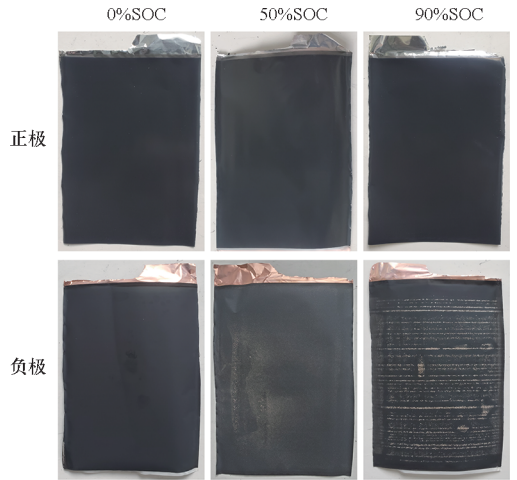


图 11 循环实验后电池正负极表面形貌对比

Fig. 11 Comparison of surface morphology of positive and negative electrodes after cycle experiments

4 结论

本文通过建立锂电池电化学模型和开展循环实验,研究了电磁发射用磷酸铁锂电池在不同 SOC 的大倍率脉冲充电特性。首先在锂电池 P2D 模型的基础上,通过优化电解液液相 Li^+ 扩散系数和负极颗粒固相 Li^+ 扩散系数,建立了锂电池的大倍率脉冲充电模型。利用该模型分析了锂电池在不同 SOC 大倍率脉冲充电下的镀锂过电位变化情况,发现仅在 0% SOC 开始充电时镀锂过电位恒大于 0。然后通过开展大倍率脉冲充电循环实验,研究锂电池在不同 SOC 的老化行为。最后通过事后分析,研究了锂电池在不同 SOC 的老化机理和老化差异原因。仿真和实验结果表明,当充电起始 SOC 大于 10% 时,电磁发射用磷酸铁锂电池进行 30 C 脉冲充电均可能发生镀锂,应减小负极颗粒半径以减小阳极镀锂的可能性,延长电池的循环寿命。

参考文献 (References)

- [1] 马伟明, 鲁军勇. 电磁发射技术[J]. 国防科技大学学报, 2016, 38(6): 1-5.
MA W M, LU J Y. Electromagnetic launch technology[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2016, 38(6): 1-5. (in Chinese)
- [2] 鲁军勇, 马伟明. 电磁轨道发射理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
LU J Y, MA W M. Electromagnetic rail launch theory and technology[M]. Beijing: Science Press, 2020. (in Chinese)
- [3] 王杰, 鲁军勇, 张晓. 残余电压对连发型脉冲功率电源的影响[J]. 海军工程大学学报, 2020, 32(2): 31-37.
WANG J, LU J Y, ZHANG X. Study on influence of residual voltage on pulse power supply with continuous firing function[J]. Journal of Naval University of Engineering,

- 2020, 32(2): 31–37. (in Chinese)
- [4] 戴宇峰, 鲁军勇, 张晓, 等. 脉冲功率电源连续发射水冷模拟负载[J]. 国防科技大学学报, 2016, 38(6): 6–11. DAI Y F, LU J Y, ZHANG X, et al. Water-cooling simulated resistance for continuously launching pulsed power supply [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2016, 38(6): 6–11. (in Chinese)
- [5] 蒋辉虎. 舰载机着舰阻拦规律研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019. JIANG H H. Research on the arresting law of carrier-based aircraft landing[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019. (in Chinese)
- [6] WALDMANN T, HOGG B I, KASPER M, et al. Interplay of operational parameters on lithium deposition in lithium-ion cells; systematic measurements with reconstructed 3-electrode pouch full cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(7): A1232–A1238.
- [7] HOGG B I, WALDMANN T, WOHLFAHRT-MEHRENS M. 4-electrode full cells for operando Li^+ activity measurements and prevention of Li deposition in Li-ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(9): 090525.
- [8] TIPPMANN S, WALPER D, BALBOA L, et al. Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior[J]. Journal of Power Sources, 2014, 252: 305–316.
- [9] PETZL M, DANZER M A. Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 254: 80–87.
- [10] LEGRAND N, KNOSP B, DESPREZ P, et al. Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling [J]. Journal of Power Sources, 2014, 245: 208–216.
- [11] WALDMANN T, QUINN J B, RICHTER K, et al. Electrochemical, post-mortem, and ARC analysis of Li-ion cell safety in second-life applications [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(13): A3154–A3162.
- [12] YANG X G, LENG Y J, ZHANG G S, et al. Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries; transition from linear to nonlinear aging[J]. Journal of Power Sources, 2017, 360: 28–40.
- [13] YANG X G, WANG C Y. Understanding the trilemma of fast charging, energy density and cycle life of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 402: 489–498.
- [14] LIU T, GE S H, YANG X G, et al. Effect of thermal environments on fast charging Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 511: 230466.
- [15] LI Z, HUANG J, LIAW B Y, et al. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 254: 168–182.
- [16] WALDMANN T, HOGG B I, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells: a review [J]. Journal of Power Sources, 2018, 384: 107–124.
- [17] TOMASZEWSKA A, CHU Z Y, FENG X N, et al. Lithium-ion battery fast charging: a review [J]. eTransportation, 2019, 1: 100011.
- [18] LAIN M J, KENDRICK E. Understanding the limitations of lithium ion batteries at high rates [J]. Journal of Power Sources, 2021, 493: 229690.
- [19] RAJ A, RODRIGUES M T F, ABRAHAM D P. Rate-dependent aging resulting from fast charging of Li-ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(12): 120517.
- [20] 庞轶, 尚雨平, 屈薇薇. 不同SOC区间及倍率下锂电池老化分析[J]. 电子元件与材料, 2022, 41(2): 143–148. PANG Y, SHANG L P, QU W W. Aging analysis of lithium battery under different SOC range and discharge rate [J]. Electronic Components and Materials, 2022, 41(2): 143–148. (in Chinese)
- [21] 王少华. 电动汽车动力锂电池模型参数辨识和状态估计方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021. WANG S H. Research on model parameter identification and state estimation method of power lithium battery for electric vehicle [D]. Changchun: Jilin University, 2021. (in Chinese)
- [22] LAGNONI M, NICOLELLA C, BERTEI A. Survey and sensitivity analysis of critical parameters in lithium-ion battery thermo-electrochemical modeling [J]. Electrochimica Acta, 2021, 394: 139098.
- [23] SANTHANAGOPALAN S, GUO Q Z, RAMADASS P, et al. Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2006, 156(2): 620–628.
- [24] PRADA E, DI DOMENICO D, CREFF Y, et al. Simplified electrochemical and thermal model of LiFePO_4 -graphite Li-ion batteries for fast charge applications [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(9): A1508–A1519.
- [25] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 3版. 北京: 科学出版社, 2002. ZHA Q X. Introduction to electrode process dynamics[M]. 3rd ed. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese)
- [26] FANG W F, KWON O J, WANG C Y. Electrochemical-thermal modeling of automotive Li-ion batteries and experimental validation using a three-electrode cell [J]. International Journal of Energy Research, 2010, 34: 107–115.
- [27] JI Y, ZHANG Y C, WANG C Y. Li-ion cell operation at low temperatures [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(4): A636–A649.
- [28] DONG T, PENG P, JIANG F M. Numerical modeling and analysis of the thermal behavior of NCM lithium-ion batteries subjected to very high C-rate discharge/charge operations[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 117: 261–272.
- [29] VALØEN L O, REIMERS J N. Transport properties of LiPF_6 -based Li-ion battery electrolytes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(5): A882–A891.
- [30] KUMARESAN K, SIKHA G, WHITE R E. Thermal model for a Li-ion cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 155(2): A164–A171.
- [31] ATALAY S, SHEIKH M, MARIANI A, et al. Theory of battery ageing in a lithium-ion battery: capacity fade, nonlinear ageing and lifetime prediction[J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 229026.
- [32] LI S Q, WU Q, ZHANG D, et al. Effects of pulse charging on the performances of lithium-ion batteries [J]. Nano Energy, 2019, 56: 555–562.