低温下抑制析锂的锂离子电池最大充电电流

葛昊[1]，李哲[1,2]，张剑波[1,2]

[1]清华大学，汽车安全与节能国家重点实验室 ，北京 100084

[2]北京理工大学，北京电动车辆协同创新中心 ，北京 100081

摘　要：为了兼顾电池的寿命、安全与充电速率，希望在抑制析锂的前提下采用尽量大的电流充电。本文研究低温下抑制析锂的锂离子电池最大充电电流。采用热-电化学耦合模型描述锂离子电池的低温性能，分析电池内部的固相与液相电势分布，给出了充电过程中抑制析锂的约束条件。然后，利用热-电化学耦合模型，结合抑制析锂的约束条件，计算得到了不同温度下抑制析锂的锂离子电池最大充电电流-荷电状态曲线。最后，依据抑制析锂的最大充电电流曲线，在曲线内外设计了多组多阶段恒流充电规程进行循环实验，考察电池的老化情况，并拆解电池观察负极极片表面的析锂情况。实验结果表明，本文得到的抑制析锂条件下的最大充电电流曲线较为准确，在最大充电电流曲线之内开发的直流充电规程可以有效地抑制析锂，对电池的寿命友好，对电池的安全性有利。

关键词：锂离子电池，析锂，快速充电，最大充电电流

The Maximum Charging Current for Lithium Plating Prevention of Lithium-Ion Batteries at Low Temperatures

GE HAO[1], LI ZHE[1,2], ZHANG JIANBO[1,2]

[1]State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Department of Automotive Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

[2]Beijing Co-innovation Center for Electric Vehicles, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081

Abstract: Taking charging time, battery lifetime as well as safety issues into account, lithium-ion batteries should be charged with as large current as possible while not inducing lithium plating. This work studies the maximum charging current for lithium plating prevention of lithium-ion batteries at low temperatures. A thermal-electrochemical coupled model is adopted to describe the low-temperature charging process and analyze the distribution of solid and electrolyte phase potential inside the batteries. The constraint of lithium plating prevention is obtained. To prevent lithium plating, the maximum charging current as a function of the state of charge is determined at different temperatures, using the thermal-electrochemical coupled model invoking the lithium plating prevention constraint. To validate the maximum charging current, cells are cycled with several charging protocols designed within and without the maximum charging current. The degradation rate with different charging protocols are compared and the cells are disassembled to detect the plated lithium metal on the graphite electrode. Results show that the obtained maximum charging current is relatively accurate, and the charging protocols developed within the maximum charging current can prevent lithium plating effectively, which is safe and friendly to the cycle life of lithium-ion batteries.

Keywords: lithium-ion batteries, lithium plating, fast charging, maximum charging current

1 引言

锂离子电池在正常工况（合理的倍率、温度与电压范围）工作时，锂离子在两极的活性物质材料中嵌入与脱出。在过充、低温充电、快速充电等较为严苛的工况下，锂离子可能被还原为锂金属并在石墨负极表面析出，即发生析锂[1]。锂离子电池发生析锂后，部分析出的锂金属无法在放电时重新被氧化为锂离子，形成“死锂”，造成电池容量的衰减；另一方面，析出的锂金属可以枝晶的形式附着在石墨负极颗粒表面，持续生长的枝晶甚至可能刺破隔膜，诱发电池内短路。

为了兼顾电池的寿命、安全与充电速率，希望在抑制析锂的前提下采用尽量大的电流充电。为此，需要知道电池不同状态下的充电电流接受能力，即电池在不同温度、不同荷电状态（State of charge, SOC）下，不发生析锂的最大充电电流。

当前文献中，Roger D. Perkins 等人[2]利用准静态假设下简化的锂离子电池电化学模型，基于析锂的电势判据，在避免电池过充发生析锂的条件下，给出了常温不同 SOC 下最大的单次脉冲充电电流；Simon Tippmann 等人[3]利用锂离子电池电化学模型结合析锂的电势判据，定性比较了不同温度下以不同充电电流进行恒流 - 恒压（Constant currentconstant voltage, CC-CV）充电时的衰减速率，可以用来指导低温下 CC-CV 充电规程的设计。然而，当前文献中尚未有研究给出不同温度下锂离子电池持续充电过程中抑制析锂的最大充电电流随电池 SOC 的演变及其确定方法。

本文利用锂离子电池热 - 电化学耦合模型，通过分析锂离子电池内部固相电势与液相电势的分布，给出抑制析锂的约束条件；然后，利用抑制析锂的约束条件，得到抑制析锂条件下锂离子电池不同温度、不同 SOC 的最大充电电流；最后设计实验对获得的最大充电电流曲线进行验证。

2 热 – 电化学耦合模型与抑制析锂约束条件

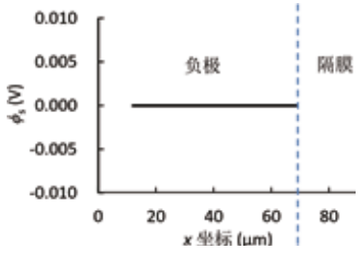
采用锂离子电池热 - 电化学耦合模型描述锂离子电池的低温充电性能，并在不同低温充电工况下进行了模型的验证。锂离子电池热 - 电化学耦合模型以 John Newman 和 Marc Doyle 等人建立的锂离子电池准二维电化学模型[4, 5]为基础，考虑了电池的产热、温升以及模型参数随温度的变化；锂离子电池准二维电化学模型计算相对简单，且能够反映电池内部多种电化学过程。本文采用的电池样品为层叠式能量型商品电池，负极为石墨，正极为三元，电解液为 $LiPF_6$ 的有机溶液；标称容量为 25A · h。模型的控制方程、模型参数取值以及模型的验证结果见参考文献 [6]，经过较大温度范围（-20℃ ~25℃）、较大倍率范围（0.15C~1.2C）、不同热边界条件（8、40W · m^{-2} · K^{-1}）充电实验的验证，表明该热 - 电化学耦合模型参数设置合理，能够较为准确地反应电池的充电性能。

根据析锂的电势判据[7-9]，若要避免电池负极发生析锂，需要满足负极颗粒表面固液相电势差大于析锂反应平衡电势，即：

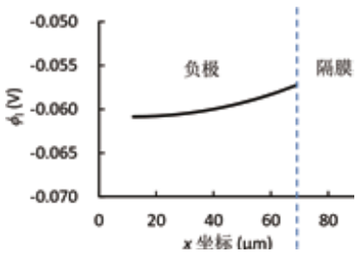
$$\phi_s - \phi_l > U_e \tag{1}$$

其中 φ_S 为固相电势，φ_l 为液相电势，U_e 析锂反应的平衡电势，取为 0V（相对于 Li/Li^+）。

利用锂离子电池热 - 电化学耦合模型可研究电池充电过程中负极区域固相电势与液相电势的分布。以 25℃ 0.3C 充电，由 CC 阶段变为 CV 阶段时（电池 SOC 为 96.1%）的工况点为例，负极区域固相电势与液相电势的分布如图 1 所示；其他工况下的固相电势与液相电势分布与之类似。在模型中，负极集流体处的固相电势设为 0 值，由于负极较高的电子电导率与较薄的厚度，整个负极区域的固相电势均可视为相等，如图 1(a) 所示。在电池充电时，电池内部电流方向由正极流向负极，负极区域内隔膜界面处的液相电势最大，如图 1(b) 所示。因而，负极区域与隔膜界面处的固液相电势差最小，由析锂的电势判据可知，负极与隔膜界面处最容易发生析锂。



(a) 固相电势分布



(b) 液相电势分布

图 1　负极区域固相电势与液相电势的分布
(25° C 0.3C 充电，96.1%SOC)

由上述分析，为了避免锂离子电池充电时发生析锂，需要保证负极与隔膜界面处不发生析锂，即始终满足：

$$\phi_{s,NS} - \phi_{l,NS} > 0 \tag{2}$$

其中下标 NS 表示负极与隔膜的界面处。在锂离子电池充电过程中，$\varphi_{S,NS}$-$\varphi_{S,NS}$ 随时间变化，通过锂离子电池的时域热 - 电化学耦合模型计算得出；式 (2) 为抑制析锂的约束条件。

3　抑制析锂的最大充电电流

由抑制析锂的约束条件可知，锂离子电池充电时发生析锂的临界条件是负极与隔膜界面处的固液相电势差达到析锂反应平衡电势，即：

$$\phi_{s,NS} - \phi_{l,NS} = 0 \tag{3}$$

将式 (3) 代入锂离子电池的热 - 电化学耦合模型中，计算锂离子电池在析锂临界条件下连续充电时的充电电流，即可得到锂离子电池最大可接受充电电流曲线；在此电流边界之内充电时，可以达到抑制析锂的目的。

利用模型计算了较低温度不同温度下（等温条件）锂离子电池由 0%SOC 开始连续充电时，抑制析锂的最大充电电流随电池 SOC 的演变，即不同温度下抑制析锂的锂离子电池最大充电电流 -SOC 曲线，如图 2 所示。为了方便地显示充电电流相对电池容量的大小，电流以倍率 (C-rate, C) 描述。图中结果显示，最大充电电流随电池 SOC 的增加而减小，随温度的升高而升高。电池处于低 SOC 时，石墨负极的平衡电势较高，析锂发生的难度较大，因而容许的最大充电电流也较大；随着电池 SOC 的增加，石墨负极的平衡电势降低，容许的最大充电电流减小。电池的温度较低时，电荷转移阻抗较大，电池对充电电流的接受能力较小；提高电池的温度可以显著提高其对充电电流的接受能力。

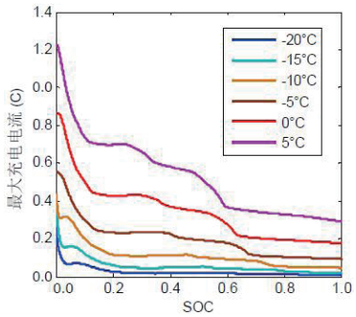


图 2　等温条件、0%SOC 开始充电时，
抑制析锂的最大充电电流随 SOC 的变化

4　抑制析锂有效性的检验

本文以图 2 中所示的 5℃下的电池最大充电电流 -SOC 曲线为例，进行其抑制析锂有效性的检验；其他更低温度下电池允许的最大电流较小，循环实验时间过长，相关实验暂未进行。在抑制析锂的最大充电电流曲线附近，设计了四组阶梯状恒流充电规程，如图 3 所示，图中黑色虚线表示抑制析锂的最大充电电流曲线，不同颜色的实线表示四组阶梯状恒流充电规程，分别编号为 #1 ～ #4。#1 ～ #4 充电规程的电流依次增大，其中 #1 和 #2 两组充电规程在最大充电电流曲线的内侧，#3 和 #4 两组充电规程在最大充电电流曲线的外侧。设计阶梯状恒流充电规程时，

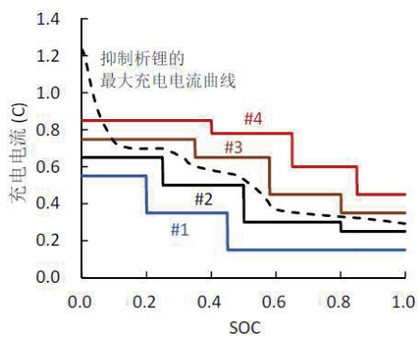


图 3　5℃下抑制析锂的最大充电电流曲线
以及四组阶梯状恒流充电规程

尽量保证四组充电规程曲线呈等间距分布，即相邻充电规程之间的电流差值尽量一致。根据各个充电规程的充电总时间计算了各自的平均充电电流；#1 ～ #4 充电规程分别为 0.21C、0.37C、0.53C、0.69C，相邻的两组充电规程之间平均充电电流的差值为 0.16C。

利用四个电池在 5℃进行循环充放实验，充电时分别采用 #1 ～ #4 充电规程，放电时统一采用厂家给出的标准放电规程，即 CC 放电，放电电流为 0.3C，下限电压为 2.5V；充电与放电之间休息 1h。充放电实验在 Maccor Series 4000(Maccor Inc.，美国）上进行，电池温度由恒温箱 GDJW-225(Yashilin，中国）控制。每循环 20 次之后，调整温度为 25℃，按照厂家标准充放电规程标定电池的容量。厂家给出的标准充电规程为 CC-CV 充电，CC 阶段电流为 0.3C，CV 阶段的电压为 4.15V，CV 阶段的截止电流为 0.03C；标准放电规程为 CC 放电，放电电流为 0.3C，下限电压为 2.5V。共进行了 5℃下的循环充放实验 80 次。各个电池的容量保持率随循环次数的变化如图 4 所示；对图 4 中的容量保持率曲线进行线性拟合，计算平均单次循环的容量损失；并在假设容量损失速率保持不变的前提下，估算了电池容量衰减到 80% 时对应的循环次数，如表 1。

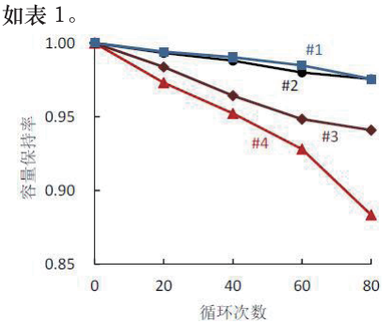


图 4　四个电池的容量保持率随循环次数的变化

表 1　容量衰减速率及可用循环次数估算

样品	平均单次循环容量损失率 (%)	容量衰减到 80% 时的循环次数估计值
#1	0.029	689
#2	0.031	645
#3	0.077	259
#4	0.139	144

结果显示，虽然 #1 ～ #4 四组阶梯状充电规程的平均充电电流均匀递增，然而对应的容量衰减速率却不是均匀变化的，#1 与 #2 电池的容量衰减速率十分接近，#3 与 #4 电池的容量衰减比 #1 和 #2 严重很多，其中 #4 电池的容量衰减最为严重。假设容量衰减速率不变，估算电池容量衰减到 80% 时对应的循环次数，#1 和 #2 在 600 ～ 700 次；#3 和 #4 分别为 259 次与 144 次，#3 和 #4 充电规程严重缩减了电池的寿命。

为了确认电池内部是否发生了析锂，将电池拆解观察负极极片。四个电池负极极片的对比如图 5 所示。图中结果显示，#1 与 #2 电池负极极片表面基本无析锂；#3 与 #4 电池负极表面析锂严重，大量的灰白色锂金属覆盖在负极表面。

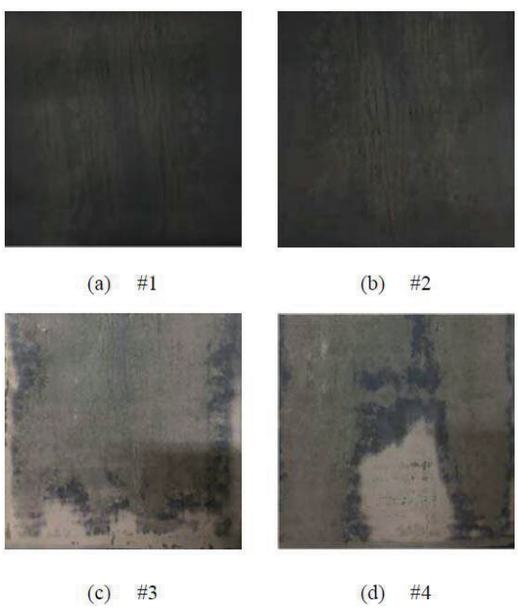


图 5　#1 ～ #4 电池负极表面的析锂情况

图 4 与表 1 中的电池容量衰减结果与图 5 所示的电池负极表面析锂情况表明，最大充电电流曲线内侧的 #1 与 #2 充电规程，对应的电池容量衰减较慢，电池负极表面无析锂；而最大充电电流曲线外侧的 #3 与 #4 充电规程，对应的电池容量衰减较快，负极表面析锂严重；证明了本文得到的抑制析锂条件下的最大充电电流曲线较为准确，在

最大充电电流曲线之内开发的直流充电规程可以有效地抑制析锂，对电池的寿命友好，对电池的安全性有利。

5 结论

本文主要研究锂离子电池的充电电流接受能力，即电池在不同温度、不同 SOC 下，不发生析锂的最大充电电流。采用热 - 电化学耦合模型描述锂离子电池的低温性能，分析了电池内部的固相与液相电势分布，发现负极与隔膜界面处的固液相电势差最小；由析锂判据可知，负极与隔膜界面处最容易发生析锂。给出了充电过程中抑制析锂的约束条件：为了避免锂离子电池充电时的析锂，要保证负极与隔膜界面处的固液相电势差始终大于析锂反应平衡电势。然后，利用锂离子电池的热 - 电化学耦合模型计算得到了不同温度下抑制析锂的锂离子电池最大充电电流 -SOC 曲线，此即电池在不析锂条件下能接受的最快充电规程。最后，依据抑制析锂的最大充电电流曲线，在曲线内外设计了多组多阶段恒流充电规程，进行循环实验，考察电池的老化情况，并拆解电池观察负极极片表面的析锂情况；结果表明，本文得到的抑制析锂条件下的最大充电电流曲线较为准确，在最大充电电流曲线之内开发的直流充电规程可以有效地抑制析锂，对电池的寿命友好，对电池的安全性有利。

参考文献

[1] 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.

[2] Perkins R D, Randall A V, Zhang X C, et al. Controls oriented reduced order modeling of lithium deposition on overcharge [J]. Journal of Power Sources, 2012,209:318-325.

[3] 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.

[4] Doyle M, Fuller T F, Newman J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium polymer insertion cell [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1993,140(6):1526-1533.

[5] Doyle M, Newman J, Gozdz A S, et al. Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996,143(6):1890-1903.

[6] Wu Peng, Romberg J, Ge Hao, et al. Electrochemicalthermal coupled model of lithium-ion batteries for low temperature charging [C]. Society of Automotive Engineers(SAE)-China Congress 2016, Shanghai, China, 26-28 October, 2016.

[7] Arora P, Doyle M, White R E. Mathematical modeling of the lithium deposition overcharge reaction in lithium-ion batteries using carbon-based negative electrodes [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1999,146(10):3543-3553.

[8] Tang M, Albertus P, Newman J. Two-dimensional modeling of lithium deposition during cell charging [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009,156(5):A390-A399.

[9] Perkins R D, Randall A V, Zhang X C, et al. Controls oriented reduced order modeling of lithium deposition on overcharge [J]. Journal of Power Sources, 2012,209:318-325.

作者简介

葛昊(1990)，男，博士研究生，主要从事锂离子电池充电研究，geh12@mails.tsinghua.edu.cn。