

# 基于SEI膜增厚的锂电池老化-电化学-热模型与验证

李琪<sup>1</sup>, 董小瑞<sup>1</sup>, 李晓杰<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学 能源与动力工程学院, 山西 太原 030051;

2. 中北大学 高端装备可靠性技术山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

**摘要:** 在锂离子电池的长期使用过程中, 固体电解质界面膜(SEI膜)的形成和增厚是导致电池性能劣化和寿命缩短的关键因素。为准确评估锂电池的健康状态和热行为, 本文提出了一种基于SEI膜增厚影响的老化-电化学-热耦合模型。首先, 模型基于经典的电化学方程、电池产热理论以及能量守恒方程, 考虑了SEI膜增厚导致的内阻增加和容量衰减, 建立了锂离子电池的电化学-热耦合模型。其次, 对模型参数进行了Arrhenius方程的修正, 并使用遗传算法结合COMSOL与MATLAB进行联合仿真, 构建了双层径向模型用以精确辨识电池的热物性参数。最后, 在25℃下进行了不同倍率的充放电实验, 获取了电压-容量特性曲线和温升曲线, 并与模型仿真结果进行了对比。实验结果显示, 该老化-电化学-热耦合模型能够在各倍率下有效预测电池的健康状态和热特性, 能够有效评估容量衰减状态和健康状态, 以及有效预测容量衰退轨迹, 容量保持率的最大绝对误差仅为2.616%, 验证了模型的准确性和可靠性。本文研究可为电动汽车电池管理系统的开发提供理论基础。

**关键词:** 锂离子电池; 电化学热耦合模型; SEI膜; 遗传算法

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2024.06.0010

**引用格式:** 李琪, 董小瑞, 李晓杰. 基于SEI膜增厚的锂电池老化-电化学-热模型与验证[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(3): 306-315.

LI Qi, DONG Xiaorui, LI Xiaojie. Modeling and validation of lithium battery aging-electrochemical-thermal behavior based on SEI film thickening [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2025, 46(3): 306-315.

## Modeling and Validation of Lithium Battery Aging-Electrochemical-Thermal Behavior Based on SEI Film Thickening

LI Qi<sup>1</sup>, DONG Xiaorui<sup>1</sup>, LI Xiaojie<sup>1,2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Key Laboratory of High-end Equipment Reliability Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In the long-term use of lithium-ion batteries, the formation and thickening of the solid electrolyte interphase (SEI) film are key factors that lead to performance degradation and shortened lifespan. To accurately assess the health state and thermal behavior of lithium batteries, this paper proposed an aging-electrochemical-thermal coupling model based on the impact of SEI thickening. Firstly, the model, based on classical electrochemical equations, battery heat generation theory, and energy conservation equations, considered the internal resistance increase and capacity decay caused by SEI thickening to establish an

收稿日期: 2024-06-21

基金项目: 高端装备可靠性技术山西省重点实验室开放研究基金(GDZBKKX-10)

作者简介: 李琪(1992-), 女, 硕士生, 主要从事新能源汽车动力系统的研究。

通信作者: 李晓杰(1979-), 男, 高级实验师, 博士, 主要从事新能源汽车动力系统的研究。E-mail: lixiaojie16@nuc.edu.cn.

electrochemical-thermal coupling model for lithium-ion batteries. Secondly, we modified the model parameters using the Arrhenius equation and conduct joint simulations using genetic algorithms combined with COMSOL and MATLAB to constructed a double-layer radial model for precise identification of the thermal physical parameters of the battery. Finally, different rate charge-discharge experiments were conducted at 25°C to obtain voltage-capacity characteristic curves and temperature rise curves, which were compared with the model simulation results. The experimental results show that the aging-electrochemical-thermal coupling model can effectively predict the battery's health state and thermal characteristics at various discharge rates. It can accurately assess the capacity degradation and health status, as well as predict the capacity degradation trajectory with a maximum absolute error of only 2.616% of capacity retention rate, validating the model's accuracy and reliability. This provides a solid theoretical foundation for the development of battery management systems for electric vehicles.

**Key words:** lithium-ion battery; electrochemical-thermal coupled model; SEI film; genetic algorithm

## 0 引言

锂离子电池凭借较高的能量密度,较大的工作电压,自放电率相对较低等诸多优点,成为当代电动汽车的主要动力源<sup>[1-3]</sup>。在电池的实际应用中,容量衰减不可避免,并影响电池组的电化学性能和热特性。在大多数情况下,老化电池比新鲜电池具有更高的发热率<sup>[4]</sup>。锂离子电池能够在-20~60°C宽温度范围内工作,但在极端低温或高温条件下,其容量保持率、循环寿命和安全性可能会受到显著影响。研究表明,在25~40°C温度下,锂电池工作性能较为稳定<sup>[5-6]</sup>。因此,考虑老化影响的锂离子电池电化学-热模型是保障电动汽车安全使用、降低维护成本的重要手段<sup>[7]</sup>。同时,获取准确的电池产热功率对电池使用性能提升与热管理系统设计具有重要意义。

电池温度是电池内部反应产热、传热以及散热综合作用的结果。锂离子电池实际工况涵盖多种复杂的物理化学变化,具有高度非线性的特点。随着使用时间的增加,锂离子电池固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interface, SEI膜)增厚、正负极材料损失、电荷传递阻抗增大等因素导致锂离子电池健康状态变化,且电池产热、传热机制难以解析,无法直接反映电池内部物化参数的变化,因此导致通过实验手段研究锂离子电池行为的难度和费用急剧增长。现阶段的电池热管理技术包括以监测电池表面温度为控制依据的热管理方法和以预测电池产热为依据的主动式电池热管理<sup>[8-10]</sup>。Doyle<sup>[11]</sup>和Newman<sup>[12-13]</sup>等基于多孔电极理论开发的伪二维(Pseudo-Two-Dimensional, P2D)电池模型,可以从内部机理出发

来描述电池状态,具备模型精确、计算精度高等优点。在此基础上,庞辉<sup>[14]</sup>基于多孔电极理论和浓度理论提出了一种考虑锂离子液相动力学的简化P2D模型;刘征宇等<sup>[15]</sup>提出了一种基于电化学平均动力学理论简化端电压的液相简化P2D模型;此类简化模型在精度保持方面有所欠缺,无法保证理想的模型输出值。Tang等<sup>[16]</sup>通过建立电化学-热耦合模型研究了电池放电过程中热行为,对放电倍率、冷却条件过程中温度分布及变化进行了分析,但模型未对电化学热敏感参数进行修正与标定,模型精度较低。Kumaresan等<sup>[17]</sup>基于电化学-热耦合模型,研究了不同温度和不同倍率下电池放电电压的变化,并基于多项式和指数经验关系式,建立了离子电导率、液相扩散系数和固相扩散系数随温度和浓度变化的关系,并分析了考虑和不考虑温度对离子电导率、液相扩散系数和固相扩散系数的影响两种情况下,模型仿真结果的差异;李晓杰等<sup>[18]</sup>提出了一种基于SEI膜增厚的电池老化模型,可以有效评估电池的老化衰退,仿真电池外特性曲线;迄今为止,只有少数研究在建立电池热模型时考虑了容量衰减。上述研究通过内阻的变化来表征电池的老化程度,但未充分考虑电池内部电化学反应和SEI膜增厚与产热速率之间的相互作用对其造成的影响,这些因素的忽略可能导致老化模型预测结果的偏差。

为了提高预测的准确性,本文建立了一种耦合电化学、热和容量衰减并具有参数辨识功能的锂离子电池热模型。首先,基于P2D模型与电池SEI膜生长增厚原理,分析了锂离子电池的衰减机理,使用Arrhenius方程对模型中受温度影响的电化学动态参数进行了修正;其次,基于Bernardi产热理论和能量守恒方程分析了电池热行为,并利用遗传算法对

模型中电化学高敏感参数与电池热物性参数进行了参数辨识;最后,通过仿真验证了该模型的性能。

## 1 模型的建立

选用某厂商研制的以三元材料和石墨作为电极的圆柱形 18 650 锂离子电池为研究对象,其基本参数如表 1 所示。

表 1 实验中所用电池的基本参数

Tab. 1 Basic parameters of the battery used in the experiment

参数	数值
标准容量/Ah	2.60
标称电压/V	3.63
充电截止电压/V	4.20
放电截止电压/V	2.75

### 1.1 P2D模型的建立

Fick 第二定律描述了锂离子电池正负电极颗粒中内部物质的扩散浓度随时间变化的问题。其中,正负电极材料视为半径相等的球形颗粒。由于颗粒中心对称性,锂离子的浓度梯度在中心处为零;在颗粒表面,锂离子的通量等于电化学反应速率。固相电荷守恒方程描述了固相(电极材料)中电势的变化;在多孔电极模型中,液相中电荷浓度由流进和流出固相的电流驱动。锂离子电池内部电动势的变化规律遵循欧姆定律。P2D 模型是一种经典的锂离子电池物理模型,通过描述固相和液相中的物质传递过程来模拟电池的电化学行为。在该模型中,固相和液相的扩散过程分别通过扩散方程描述,以反映锂离子在颗粒和电解液中的分布变化。此外,模型还通过电荷守恒方程来描述固相和液相中的电荷传递过程。通过将扩散方程与电荷守恒方程相结合,P2D 模型能够综合描述电极中的离子和电流的流动行为,从而为电池的电化学反应提供更精确的描述<sup>[19]</sup>。边界条件的设置进一步确定了在固相颗粒、电解液边界以及电极边界的锂离子浓度、电流密度等物理量的变化规律,使得该模型能够反映电池不同工作状态下的性能变化<sup>[20]</sup>,其结构如图 1 所示。

固相-液相交界面处的电化学反应采用 Butler-Volmer 动力学方程来描述,可得球形固体颗粒表面锂离子流量密度与过电势的关系为

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right], \quad (1)$$

式中: $j_0$ 为交换电流密度; $\alpha_a$ 和 $\alpha_c$ 为传递系数; $\eta$ 为

过电位; $R$ 为气体常数; $T$ 为绝对温度。其中, $j_0$ 反映电极反应发生的难易程度,其计算公式为

$$j_0 = k_s c_e^{\alpha_a} (c_{s,\max} - c_{\text{surf}})^{\alpha_c} (c_{\text{surf}})^{\alpha_a}, \quad (2)$$

式中: $k_s$ 为反应速率常数; $c_{s,\max}$ 为最大固相锂浓度; $c_{\text{surf}}$ 为固相-液相交界面处的锂离子浓度。 $j_0$ 受浓度、温度和 SEI 膜的影响,一般变化范围为( $10^{-7} \sim 1 \text{ mA/cm}^2$ )。 $\alpha_a$ 和 $\alpha_c$ 一般在 0.2~2 的范围内。

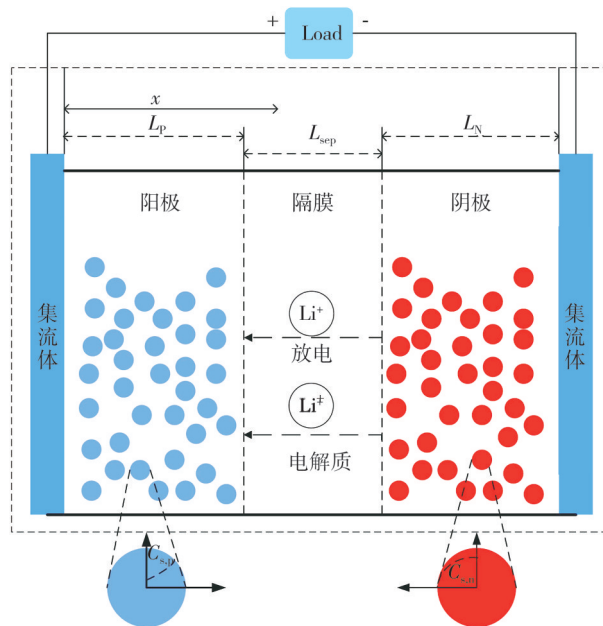


图 1 P2D模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the P2D model

当集流体连接到固相电极末端( $x=0$ 和 $x=L$ )时,电池输出的电压 $V(t)$ 为正负集流体间的电势差,可描述为

$$V(t) = \phi_s^+(x=L) - \phi_s^-(x=0). \quad (3)$$

### 1.2 基于SEI膜增厚的老化-电化学模型

锂离子电池工作过程中,复杂的内部情况与各种因素会导致电池退化,包括SEI膜生长、阴极析锂、正负极活性颗粒破裂等<sup>[21-23]</sup>。其中,SEI膜是电解液与锂离子反应的产物,其主要作用是阻止进一步的电解液分解,保持电池的稳定性<sup>[24]</sup>。尽管SEI膜的主要作用是阻止电解液进一步分解并保持电池的稳定性,但在高倍率充电条件下,SEI膜常常会出现破裂和重新生长<sup>[25]</sup>。这一过程导致了电池内阻突变,从而对电化学反应速率和产热行为产生显著影响。特别是在快充时,由于电流密度较高,SEI膜存在破裂和再生长的现象,会消耗更多的锂离子并增加副反应,进而影响电池的容量和寿命<sup>[26]</sup>。因此,本模型考虑了SEI膜增厚及其破裂对电化学反应的动态

影响,以进一步完善模型的准确性。

随着电池的使用,SEI膜会逐渐增厚并产生对锂离子电池的电化学性能、容量等多方面的影响。因此,本文在 Butler-Volmer 方程中考虑了 SEI 膜增厚对电化学反应的影响,建立了新的模型。

在考虑 SEI 膜增厚的情况下,锂离子电池的局部电流密度  $j_i$  包括两部分:主反应描述锂的嵌入和脱嵌反应的电流密度  $j_m$ ,副反应描述 SEI 膜增厚的电流密度  $j_s$ 。主反应电流密度  $j_m$  满足 Butler-Volmer 方程。修正固相扩散方程的边界条件,可以得到

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R_s} = -\frac{j_m}{D_s F}, \quad (4)$$

式中:  $r \in (0, R_s)$  为径向坐标;  $c_s(r, t)$  为固相锂离子浓度;  $F$  为法拉第常数;  $D_s$  为固相扩散系数。

副反应 SEI 膜增厚电流密度为

$$j_s = k_{SEI} c_e \exp\left(-\frac{E_{a,side}}{RT}\right), \quad (5)$$

式中:  $c_e$  为电解质中锂离子的浓度;  $k_{SEI}$  为电解质的离子电导率;  $E_{a,side}$  为副反应的活化能。

SEI 膜厚度  $L_{SEI}$  的增长率为

$$\frac{dL_{SEI}}{dt} = -\frac{M_{SEI}}{nF\rho_{SEI}} j_s, \quad (6)$$

式中:  $M_{SEI}$  为 SEI 膜材料的摩尔质量;  $n$  为副反应的电子转移数,通常为 1;  $\rho_{SEI}$  为 SEI 膜的密度。

SEI 膜电阻  $R_{SEI}$  的增长率为

$$\frac{dR_{SEI}}{dt} = \frac{\rho_{SEI}^r}{\kappa_{SEI}} \frac{dL_{SEI}}{dt}, \quad (7)$$

式中:  $\kappa_{SEI}$  为 SEI 膜的导电率;  $\rho_{SEI}^r$  为 SEI 膜的电阻率。

由以上式子可以看出:副反应电流密度  $j_s$  导致 SEI 膜厚度  $L_{SEI}$  增加,同时,引起 SEI 膜电阻  $R_{SEI}$  增加;SEI 膜体积增加导致负极液相体积分数  $\epsilon_e$  减少;SEI 膜生长消耗锂离子导致正极容量  $Q_{pos}$  衰减,引起正极膜孔隙率  $\epsilon_{pos}$  减少。因此,SEI 膜增厚会导致不可逆的锂损失  $Q_{loss}$ 。

$$Q_{loss} = nFA_{neg} \int_0^t j_s dt, \quad (8)$$

式中:  $A_{neg}$  为电极负极的表面积。

### 1.3 基于 SEI 膜增厚的老化-热耦合模型

随着锂离子电池的循环老化,SEI 膜增厚导致电池内阻增大,产热增加。基于 Bernardi 产热理论,将锂离子电池老化后的产热行为分为电池极化热  $Q_{act}$ 、内阻焦耳热  $Q_{ohm}$ 、电化学反应热  $Q_{rea}$  和 SEI 膜阻产热  $Q_{SEI}$ 。总热量

$$Q = Q_{act} + Q_{ohm} + Q_{rea} + Q_{SEI}. \quad (9)$$

在锂离子电池的充放电过程中,电池老化产热的建模理论基于 Bernardi 方程<sup>[27]</sup>。锂离子电池在工作中时刻发生着热传导、热对流和热辐射等情况,在研究中一般忽略热辐射的热传递。锂离子电池的热行为是锂离子电池产热、导热和散热三者共同作用的,锂离子电池的热模型遵循能量守恒方程,表示为

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{Q}{V} + \nabla(\lambda \nabla T) - Ah(T_s - T_\infty), \quad (10)$$

式中:  $\rho$  为电池密度;  $c_p$  为电池比热容;  $\lambda$  为电池热导率;  $h$  和  $A$  为对流换热系数。

### 1.4 参数修正

Arrhenius<sup>[28]</sup>方程用于描述反应速率常数  $k$  随温度  $T$  变化的关系,各参数如表 2 所示。

表 2 锂离子电池模型参数

Tab. 2 Parameters of the lithium-ion battery model

参数	正极	负极	隔膜
厚度 $L/\mu\text{m}$	70	80	50
粒子半径 $R_s/\mu\text{m}$	5	5	/
固相孔隙率 $\epsilon_s$	1 200	1 200	1 200
液相孔隙率 $\epsilon_e$	0.726	0.644	/
交换系数 $\alpha_e$ 和 $\alpha_s$	0.5	0.5	0
迁移数 $t_+$	0.363	0.363	0.363
固相电导率 $\sigma/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	3.8	100	/
液相扩散系数 $D_e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$2.8 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-10}$
摩尔气体常数 $R/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	8.314 5		
法拉第常数 $F/(\text{C}\cdot\text{mol}^{-1})$	$9.648 \times 10^{-4}$		
参考温度 $T/\text{K}$	298.15		

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (11)$$

式中:  $k_0$  为频率因子,表示无能垒情况下的速率常数;  $E_a$  为反应的活化能,表示反应所需克服的能量障碍。

锂离子电池在大倍率放电时温度变化较大,模型中理化参数对温度高度依赖。利用 Arrhenius 方程可以对温度敏感参数进行修正,以提高模型的准确性。需要进行温度修正的参数有液相扩散系数  $D_e$ 、电解液电导率  $\kappa_e$ 、正负极固相扩散系数  $D_s$  和正负极反应率常数  $k_s$ 。

能斯特方程<sup>[29]</sup>描述了电极电势与浓度、温度的关系。在锂离子电池模型中,使用能斯特方程对正负极材料的开路电势进行修正,减小温度变化对电解质浓度的影响,其一般形式为

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{red}}{a_{ox}}\right), \quad (12)$$

式中:  $E^\circ$  为标准电极电势;  $n$  为反应中电子的物质

的量;  $a_{\text{red}}$  为还原态的活度;  $a_{\text{ox}}$  为氧化态的活度。

## 2 参数辨识

为提高模型精度,需要对锂离子电池参数重新辨识,包括电化学参数和热特性参数。辨识流程如图2所示。

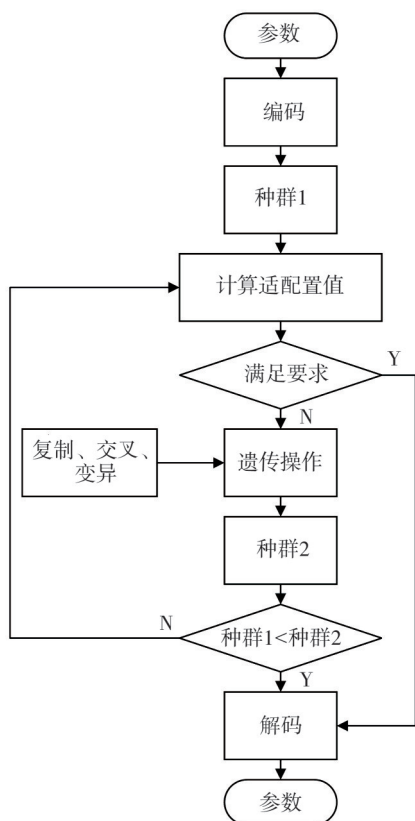


图2 遗传算法辨识电池参数的流程图

Fig. 2 Flowchart of battery parameter identification using genetic algorithm

电化学参数是反应中的部分高敏感度参数,这些参数能够准确描述电池内部的电化学反应行为;热特性参数主要为比热容、导热系数、对流换热系数,描述为在温度变化时储存或释放热量的能力、电池内部热量的传递能力、电池内部热量的排放能力<sup>[30]</sup>。本文使用遗传算法(Genetic Algorithm, GA)进行参数辨识,以0.5 C放电电压曲线和温升数据曲线为目标。

### 2.1 电化学参数辨识

锂离子电池建模过程中,模型由多个强耦合偏微分方程组成,具有较强的非线性。为提高模型精度,借助参数辨识方法对模型参数进行辨识,根据文献[31]中参数灵敏度的分析,本文基于遗传算法对锂离子电池主要电化学参数  $c^{\pm}$ ,  $D_s^{\pm}$ ,  $R_f$ ,  $\epsilon_s^{\pm}$ ,  $k_e$ ,  $k_s^{\pm}$ ,

$x, y$  进行辨识,其他参数根据相关文献取为参考值。利用COMSOL法与MATLAB进行联合仿真,其中MATLAB调用COMSOL电化学模型,使用遗传算对电化学动力学参数进行辨识,流程如图3所示。

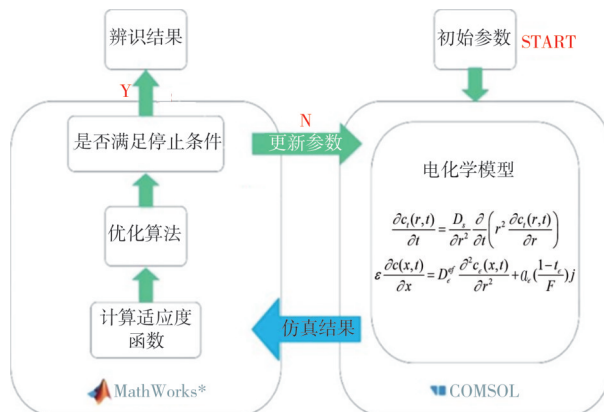


图3 COMSOL与MATLAB联合仿真

Fig. 3 Combined simulation with COMSOL and MATLAB

适应度函数为

$$F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_1(i) - V_2(i))^2}{N}}, \quad (13)$$

式中:  $V_1$  为仿真电压, V;  $V_2$  为试验电压, V。

### 2.2 热特性参数辨识

建立锂离子电池产热模型时,需要获取电池的热特性参数,首先通过文献确定大概取值范围,接着进行不断仿真调试和实验,并将仿真结果与实验结果进行比较,从而确定参数的取值。本文研究的18 650锂离子电池为圆柱形,在电池不同方向导热系数分为径向、周向和轴向<sup>[32]</sup>。根据文献[33]建立径向分层模型,也称内外层模型,内层为内部小圆柱,外层为除掉内层之后的剩余部分,电池依旧为均一体。本文中建立的径向双层模型只考虑圆柱形电池在径向上的热传导与对流换热,忽略轴向方向上通过圆柱形上下底面与外界环境的热交换。具体理论如下:

在电池内层外层建立的热平衡方程为

$$cm \left( \frac{dT}{dt} \right) = q_s + q_e, \quad (14)$$

式中:  $c$  为比热容, J/(kg·K), 电池内外层比热容视为相同;  $m$  为质量, kg, 内外层质量需要分别计算;  $t$  为时间, s;  $dT/dt$  为短时间内温度的变化值, 内外层分别计算;  $q_s$  为电池产热率, W, 需要根据电池内外层体积分别确立;  $q_e$  为传热率, W, 各种传热方式从外部获取热量率, 内外层分别计算。

计算中确定电池的产热率需要时使用 Bernardi 模型

$$q_B = I_L(E_0 - U_L) - I_L T \left( \frac{dE_0}{dT} \right), \quad (15)$$

式中:  $q_B$  为生热率, W;  $I_L$  为充放电电流, A;  $E_0$  为开路电压, V;  $U_L$  工作电压, V。

内外层产热率分别为

$$q_{sn} = q_B \left( \frac{v_n}{v_z} \right), \quad (16)$$

$$q_{sw} = q_B \left( \frac{v_m}{v_z} \right), \quad (17)$$

式中:  $q_{sn}$  为内层产热率;  $q_{sw}$  为外层产热率;  $v_n$  为内层体积;  $v_z$  为电池总体积;  $v_m$  为外层体积。

内外层存在传热, 涉及热量交换, 基于傅里叶导热公式来计算热流密度。

$$q = -\lambda \left( \frac{dt}{dx} \right). \quad (18)$$

简化式(8), 得到内外层接触面传热率

$$q_{mw} = -\lambda S_{mw} \frac{(T_n - T_w)}{\frac{1}{2}r_n + \frac{1}{2}(r - r_n)}, \quad (19)$$

式中:  $S_{mw}$  内外层接触面积;  $T_n$  内层平均温度;  $T_w$  外层平均温度;  $r_n$  为内层半径。

$S_{mw}$  可以通过内层半径求得, 即

$$S_{mw} = 2\pi r_n l, \quad (20)$$

式中:  $r_n$  为内层半径;  $l$  为电池长度。

外层侧面传热率

$$q_w = h S_w (T_w - T_a). \quad (21)$$

内外层温升速率分别为

$$\Delta T_n = \frac{(q_{sn} - q_{sw}) \Delta t}{c \rho v_n}, \quad (22)$$

$$\Delta T_w = \frac{(q_{sw} - q_{mw} - q_w) \Delta t}{c \rho v_w}. \quad (23)$$

初始值设置为

$$T_w(1) = T_a, \quad (24)$$

$$T_n(1) = T_a, \quad (25)$$

$$T_{mw}(1) = \frac{[T_n(1) + T_w(1)]}{2}. \quad (26)$$

电池产热量

$$Q_B(i) = \left\{ I(i) [E_0 - E(i)] - I(i) T_{mw}(i) \left( \frac{dE_0}{dT} \right) \right\} \Delta t, \quad (27)$$

式中:  $I(i)$  为第  $i$  个  $\Delta t$  时刻的电流取值, 恒流放电取定值;  $E(i)$  为第  $i$  个  $\Delta t$  时刻的工作电压。

内外层产热量分别为

$$Q_{sn}(i) = Q_B(i) \left( \frac{v_n}{v_z} \right), \quad (28)$$

$$Q_{sw}(i) = Q_B(i) \left( \frac{v_m}{v_z} \right). \quad (29)$$

内外层接触面传热量

$$Q_{mw}(i) = -\lambda S_{mw} \frac{T_n(i) - T_w(i)}{\frac{1}{2}r_n + \frac{1}{2}(r - r_n)} \Delta t. \quad (30)$$

由式(35)与式(38)可得内层  $\Delta t$  时间内的温升

$$\Delta T_n(i) = \frac{Q_{sn}(i) + Q_{mw}(i)}{c \rho v_n}. \quad (31)$$

内层下一时刻的平均温度

$$T_n(i+1) = T_n(i) + \Delta T_n(i). \quad (32)$$

外层与环境进行的对流换热为

$$Q_w(i) = h S_w (T_w(i) - T_a) \Delta t. \quad (33)$$

$\Delta t$  时间外层的温升

$$\Delta T_w(i) = \frac{Q_{sw}(i) - Q_{mw}(i) - Q_w(i)}{c \rho v_w}. \quad (34)$$

外层下一时刻的平均温度

$$T_w(i+1) = T_w(i) + \Delta T_w(i). \quad (35)$$

下一时刻内外层的平均温度

$$T_{mw}(i+1) = \frac{[T_n(i+1) + T_w(i+1)]}{2}. \quad (36)$$

以上便完成了一次迭代, 重复上述过程, 计算电池任意充放电时刻的温度。

根据文献[34]选取的锂离子电池热物性参数范围, 如表 3 所示。

表 3 热物性参数范围

Tab. 3 Range of thermal properties

参数	范围
比热容 $c_p / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	600~1 300
径向导热系数 $\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.01~6
对流换热系数 $h / (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	1~25

适应度函数为

$$F = \min \left\{ \sum_{i=1}^n [T_w(i) - T_s(i)]^2 \right\}, \quad (37)$$

式中:  $T_s$  为实验测试的电池表面温度;  $n$  为时间间隔总数, 其在  $\Delta t$  较小时往往取值很大。

### 3 实验设计及模型验证

#### 3.1 实验平台

本文实验仪器主要有: 腾川高低温试验箱(JK-HL-80L)、电池夹具、新威电池充放电测试设备(包

括充放电测试仪CT-4008T-5V6A, 辅助通道CA-4008-1U-VT-EVT (VT)及上机位等。上机位通过自带的BTS 6.0测试软件对测试系统进行控制, 实验设备平台如图4所示。通过对电池进行不同倍率放电实验来获取数据, 同时进行仿真, 最后将仿真结果与实验结果进行对比, 以验证模型的准确性。

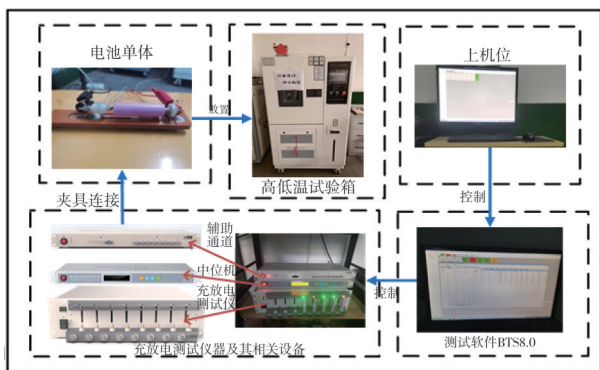
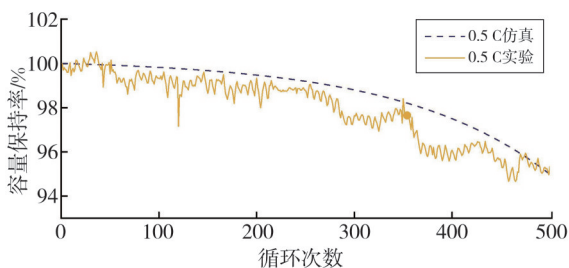


图4 实验平台总体布局

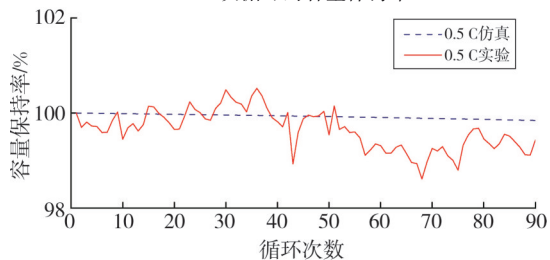
Fig. 4 Overall layout of the experimental platform

### 3.2 模型验证

在25℃温度环境下, 0.5 C循环充放电, 采集500次循环充放电的数据。0.5 C循环放电的容量保持率曲线如图5所示, 可以看出, 模型仿真与实验对比结果的最大绝对误差为2.616%, 电池循环时, 电池容量保持率波动衰减, 其中第15~38次的实验容量保持率超过100%, 这是由于电池温度上升, 其内部活性物质参与率升高所致。经过500次循环充放电后, 电池容量保持率约为95%。



(a) 500次循环的容量保持率

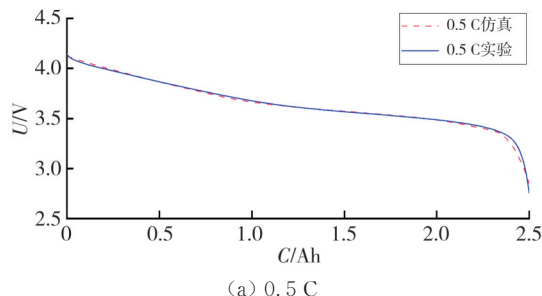


(b) 局部循环的容量保持率

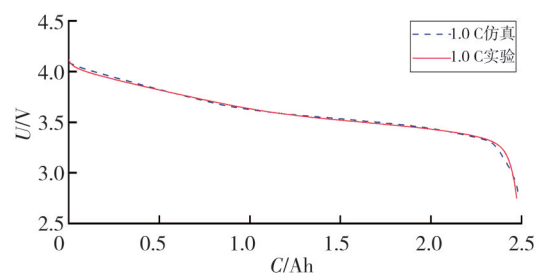
图5 容量保持率的仿真与实验结果对比

Fig. 5 Comparison of simulation and experimental results for capacity retention rate

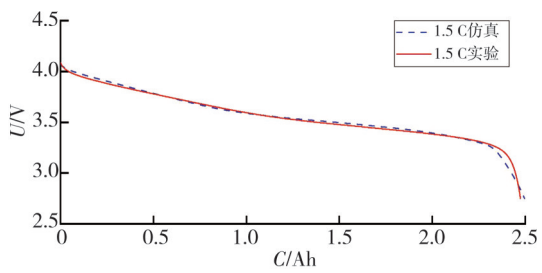
进一步研究模型的有效性, 在25℃温度环境下进行0.5 C, 1.0 C, 1.5 C和2.0 C的放电实验, 模型的放电仿真曲线与实验曲线基本相同, 如图6所示。



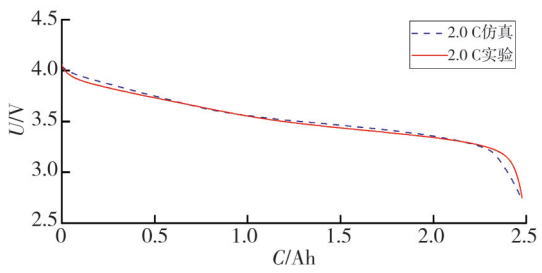
(a) 0.5 C



(b) 1.0 C



(c) 1.5 C



(d) 2.0 C

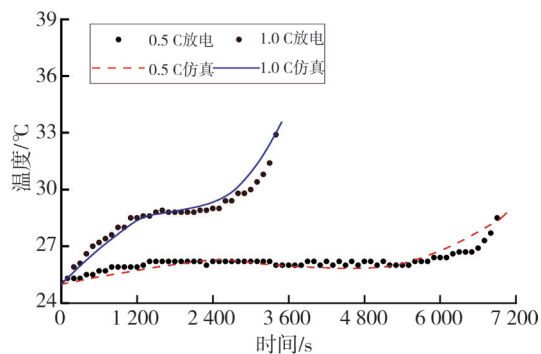
图6 不同倍率下放电容量电压的仿真与实验结果对比

Fig. 6 Comparison of simulation and experimental results for discharge capacity-voltage at different rates

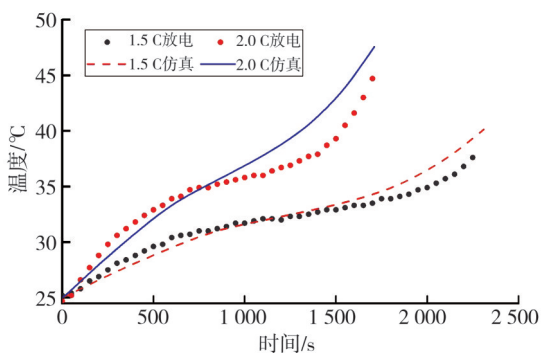
由图6可以看出: 误差较大区域出现在放电初期与放电末期, 最大误差分别为2.016%, 2.583%, 3.464%, 4.209%。随着放电倍率的增大, 试验放电曲线与仿真放电曲线的误差增大, 这是由于电池工作在不同的倍率下, 电池内部的

物理和化学过程会发生变化,从而导致电池动力学响应变化,随着放电倍率的增大,电极反应速率增加,电解质的浓度梯度增大,电极材料的扩散速率加快,从而导致误差增大。

在 25 °C 温度环境下进行 0.5 C, 1.0 C, 1.5 C 和 2.0 C 放电倍率的电池温升实验,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出:模型仿真曲线与实验曲线的趋势基本一致,说明该模型可以有效地仿真锂离子电池在不同放电倍率下的温升情况,最大误差依次为 0.85, 0.99, 2.04 和 3.63 °C,均在电池放电末期;随着放电倍率的增大,模型失真情况加剧,这是由于电池放电倍率增加,导致电池产热增加,而实际情况下电池放电时两端的产热比较集中,换热更为剧烈,导致随倍率变化的电池实际温度低于仿真温度。



(a) 0.5 C 和 1.0 C



(b) 1.5 C 和 2.0 C

图 7 不同倍率下时间-温度的仿真与实验结果对比

Fig. 7 Comparison of simulation and experimental results for time-temperature at different rates

## 4 结 论

本文提出并建立了基于 SEI 膜增厚影响的锂离子电池老化-电化学模型,并结合电池产热理论和热能平衡方程,使用遗传算法在 COMSOL 和 MATLAB 联合仿真平台上对双层径向模型的热

物性参数进行辨识。实验和仿真结果表明,该模型能够准确评估电池的状态和热行为,有效预测容量衰退轨迹,容量保持率的最大绝对误差仅为 2.616%,得到较为准确的容量衰减、放电电压和温升曲线,可应用于实际。实验和仿真结果的对比分析表明:SEI 膜增厚会对电池内阻产生影响,SEI 膜的增厚导致电池内阻显著增加,这不仅直接影响了电池的放电电压曲线,还在高倍率充放电时导致显著的产热,增加了电池的热管理难度。因此,控制 SEI 膜的生长速率和优化电池的热管理系统是延长电池寿命的关键。放电倍率对电池的热管理也有影响,电池在不同放电倍率下的温升差异显著,放电倍率越高,温升速率越快。基于本模型的仿真结果,可以有效地预测不同倍率下电池的温升情况,并发现高倍率时电池的产热集中在放电末期,因此可以在实际应用中优化电池管理系统,以确保在高倍率条件下对电池温度进行有效监控和调节。

后续可以对电池内部液相锂离子的空间分布与动力学进行研究,进一步提高模型的精度,并简化电化学模型以提高计算效率和节约资源。

## 参考文献:

- [1] 来鑫,陈权威,顾黄辉,等.面向“双碳”战略目标的锂离子电池生命周期评价框架、方法与进展[J].机械工程学报,2022,58(22):3-18.  
LAI Xin, CHEN Quanwei, GU Huanghui, et al. Life cycle assessment of Lithium-ion Batteries for Carbon-peaking and carbon-neutrality: Framework, methods, and progress [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2022, 58(22): 3-18. (in Chinese).
- [2] ARAI J, YAMAKI T, YAMAUCHI S, et al. Development of a high power lithium secondary battery for hybrid electric vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1): 788-792.
- [3] 王兆翔,陈立泉,黄学杰.锂离子电池正极材料的结构设计及改性[J].化学进展,2011,23(Z1):284-301.  
WANG Zhaoxiang, CHEN Liquan, HUANG Xuejie. Structural design and modification of cathode materials for lithium ion batteries [J]. Chemical Progress, 2011, 23(Z1): 284-301. (in Chinese)
- [4] QUIRIN K. High-performance electric vehicle duty cycles and their impact on lithium ion battery performance and degradation [D]. Coventry: University of Warwick, 2019.

- [5] YAN J, WANG Q, LI K, et al. Numerical study on the thermal performance of a composite board in battery thermal management system [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 106: 131-140.
- [6] PESARAN A A. Battery thermal models for hybrid vehicle simulations. [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(2): 377-382.
- [7] 张杭, 云凤玲, 沈雪玲, 等. 锂离子电池热模型研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(3): 817-828. ZHANG Hang, YUN Fengling, SHEN Xueling, et al. Research progress on thermal model of lithium ion battery [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(3): 817-828. (in Chinese)
- [8] 张培红, 袁威, 魏钟原, 等. 湿热环境下 NCM 三元锂离子电池热失控分析[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(6): 881-887. ZHANG Peihong, YUAN Wei, WEI Zhongyuan, et al. Thermal runaway analysis of NCM lithium-ion battery in humid and hot environment [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2020, 41(6): 881-887. (in Chinese)
- [9] JIA Y K, XU J. Modeling of thermal propagation based on two cylindrical Lithium-Ion cells [J]. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 2019, 17(2): 1-24.
- [10] 李军求, 吴朴恩, 张承宁. 电动汽车动力电池热管理技术的研究与实现[J]. *汽车工程*, 2016, 38(1): 22-27. LI Junqiu, WU Puen, ZHANG Chengning. Study and implementation of thermal management technology for the power batteries of electric vehicles [J]. *Automotive Engineering*, 2016, 38(1): 22-27. (in Chinese)
- [11] 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): 1526-1532.
- [12] NEWMAN J S, TOBIAS C W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1962, 109(12): 1183-1191.
- [13] NEWMAN J, TIEDEMANN W. Porous-electrode theory with battery applications [J]. *AIChE Journal*, 1975, 21(1): 25-41.
- [14] 庞辉. 基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模及其简化方法[J]. *物理学报*, 2017, 66(23): 312-322. PANG Hui. Multi-scale modeling and its simplification method of Li-ion battery based on electrochemical model [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(23): 312-322. (in Chinese)
- [15] 刘征宇, 杨昆, 魏自红, 等. 包含液相扩散方程简化的锂离子电池电化学模型[J]. *物理学报*, 2019, 68(9): 251-258. LIU Zhengyu, YANG Kun, WEI Zihong, et al. Electrochemical model of lithium ion battery with simplified liquid phase diffusion equation [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(9): 251-258. (in Chinese)
- [16] TANG Y, WU L, WEI W, et al. Study of the thermal properties during the cyclic process of lithium ion power batteries using the electrochemical-thermal coupling model [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 137(1): 11-22.
- [17] KUARESAN K, SIKHA G, WHITE R E. Thermal model for a Li-ion cell [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(2): A164-A171.
- [18] 李晓杰, 喻云泰, 张志文, 等. 基于电化学老化衰退模型的锂离子动力电池外特性[J]. *物理学报*, 2022, 71(3): 345-353. LI Xiaojie, YU Yuntai, ZHANG Zhiwen, et al. External characteristics of lithium-ion power battery based on electrochemical aging decay model [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(3): 345-353. (in Chinese)
- [19] HASHEMZADEH P, DÉSILETS M, LACROIX M, et al. Investigation of the P2D and of the modified single-particle models for predicting the nonlinear behavior of Li-ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104909.
- [20] YU Z, TIAN Y, LI B. A simulation study of Li-ion batteries based on a modified P2D model [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 618: 234376.
- [21] SPINGLER F B, WITTMANN W, STURM J, et al. Optimum fast charging of lithium-ion pouch cells based on local volume expansion criteria [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 393: 152-160.
- [22] MUKHOPADHYAY A, SHELDON B W. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 63: 58-116.
- [23] YANG L, CHENG X, MA Y, et al. Changing of SEI film and electrochemical properties about MCMB electrodes during long-term charge/discharge cycles [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(11): A2093-A2099.
- [24] AGUBRA V, FERGUS J. Lithium ion battery anode aging mechanisms [J]. *Materials*, 2013, 6(4): 1310-1325.
- [25] 郭盼龙, 伍鹏, 范洪生, 等. 硅负极表面构建人造 SEI

- 膜及软包电池应用研究[J]. 广东化工, 2022, 49 (21): 11-13.
- GUO Panlong, WU Peng, FAN Hongsheng, et al. Construction of artificial SEI film on silicon anode surface and application of soft-pack battery [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49 (21): 11-13. (in Chinese)
- [26] 张雪, 苑志祥, 杨志林, 等. 全氟电解液与硅碳负极的副反应及改性策略[J]. 电池, 2024, 54 (4): 450-454.
- ZHANG Xue, YUAN Zhixiang, YANG Zhilin, et al. Side reaction and modification strategy of perfluoro electrolytes with Si/C anode [J]. Battery, 2024, 54 (4): 450-454. (in Chinese)
- [27] LÜ C, SONG Y K, YANG D Z, et al. Online prediction for heat generation rate and temperature of lithium-ion battery using multi-step-ahead extended Kalman filtering [J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 231: 120890.
- [28] 周遗品, 赵永金, 张延金. Arrhenius 公式与活化能 [J]. 石河子农学院学报, 1995(4): 76-80.
- ZHOU Yipin, ZHAO Yongjin, ZHANG Yanjin. Arrhenius' equation and activation energy [J]. Journal of Shihezi Agricultural College, 1995 (4): 76-80. (in Chinese)
- [29] 廖斯达, 贾志军, 马洪运, 等. 电化学基础(II)——热力学平衡与能斯特方程及其应用[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(1): 63-68.
- LIAO Sida, JIA Zhijun, MA Hongyun, et al. Fundamentals of electrochemistry (II): Thermodynamical equilibrium and Nernst equation [J]. Energy Storage Science and Technology, 2013, 2 (1): 63-68. (in Chinese)
- [30] MEI W, CHEN H, SUN J, et al. Numerical study on tab dimension optimization of lithium-ion battery from the thermal safety perspective [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 142: 148-165.
- [31] 庞辉. 基于扩展单粒子模型的锂离子电池参数识别策略[J]. 物理学报, 2018, 67(5): 259-269.
- PANG Hui. An extended single particle model-based parameter identification scheme for lithium-ion cells [J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(5): 259-269. (in Chinese)
- [32] 史男. 电动汽车圆柱型锂离子电池热模型研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [33] 李军求, 张承宁. 锂离子动力电池热管理技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2021.
- [34] 王寿群. 车用圆柱型锂离子电池热物性参数辨识及温度场仿真[D]. 北京: 北京理工大学, 2018.