

基于动态参数响应模型的动力锂离子电池循环容量衰减研究

蒋跃辉 艾亮 贾明 程昀 杜双龙 李书国

Cyclic capacity fading of the power lithium ion battery based on a numerical modelling with dynamic responses

Jiang Yue-Hui Ai Liang Jia Ming Cheng Yun Du Shuang-Long Li Shu-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 118202 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.118202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.118202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I11>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子动力电池高倍率充放电过程中弛豫行为的仿真

Relaxation behavior simulation of power lithium-ion battery in high-rate charging-discharging process

物理学报.2016, 65(5): 058201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058201>

锂离子电池正极材料  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的电子结构与输运特性

Electronic structure and transport properties of cathode material  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  for lithium-ion battery

物理学报.2015, 64(24): 248201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248201>

基于单粒子模型与偏微分方程的锂离子电池建模与故障监测

Modeling and failure monitor of Li-ion battery based on single particle model and partial difference equations

物理学报.2015, 64(10): 108202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108202>

$\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{Graphene}$  复合材料的制备与电化学性能研究

Preparation and electrochemical properties of  $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{graphene}$  composites

物理学报.2014, 63(19): 198201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198201>

基于电化学与热能的耦合关系演算聚合物锂离子电池的温度状态及分布

Estimation of temperature distribution of the polymer lithium ion power battery based on the coupling relationship between electrochemistry and heat

物理学报.2013, 62(15): 158201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.158201>

# 基于动态参数响应模型的动力锂离子电池 循环容量衰减研究\*

蒋跃辉<sup>1)</sup> 艾亮<sup>2)</sup> 贾明<sup>1)2)†</sup> 程昀<sup>1)</sup> 杜双龙<sup>1)</sup> 李书国<sup>1)</sup>

1)(中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

2)(湖南艾华集团股份有限公司, 益阳 413002)

(2016年12月10日收到; 2017年3月10日收到修改稿)

结合锂离子电池容量衰减主要机制, 建立了基于动态参数响应的电化学热耦合模型, 研究磷酸铁锂电池循环寿命及电池内部的电化学反应行为. 模型采用恒流恒压充放电制度对电池进行循环充放电仿真计算. 结果显示: 800次循环后, 电池容量衰减率约为6.35%, 电池内部固体电解质界面膜阻抗增大了 $15.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{m}^{-2}$ . 分别探讨了充放电倍率、负极活性物质颗粒粒径、负极固相体积分数对电池循环寿命的影响. 研究表明: 400次循环后, 相较于1C ( $C$ 表示充放电倍率) 倍率下的容量衰减率3.31%, 2C, 3C, 4C容量衰减率分别达到3.93%, 4.69%和5.04%; 负极活性颗粒粒径为2和10  $\mu\text{m}$  时对应容量衰减率分别为2.89%, 3.87%, 差值接近1%; 固相体积分数在[0.5, 0.6]区间内能保持最好的电池循环稳定性和寿命发挥.

**关键词:** 容量衰减, 充放电倍率, 体积分数, 颗粒半径

**PACS:** 82.80.Fk, 81.70.Pg, 82.47.Aa, 88.05.De

**DOI:** 10.7498/aps.66.118202

## 1 引言

近年来, 随着电动车的发展, 锂电池的发展制高点已逐渐从消费类电子产品领域转向动力电池领域(纯电动汽车、混合动力汽车), 动力电池对性能和循环寿命要求也上升到了一个新的高度<sup>[1,2]</sup>. 以电池机理及大量实验数据为构建基础的数值模型, 可以高效地研究电池循环容量的衰减情况.

根据已公开的研究工作, 容量衰减的原因有电解液的氧化还原、电极在循环过程中的相变、负极表面固体电解质界面(SEI)膜的持续生成等<sup>[3-9]</sup>, 其中SEI膜的持续生成是电池在较高倍率下循环的主要衰减机制<sup>[10]</sup>. 负极表面溶剂与锂离子发生的氧化还原反应是SEI膜增长的主要原因, 且此反应与锂电池在负载下锂离子的嵌入/脱出同时发生.

Ramadass等<sup>[11]</sup>第一次提出基于多物理场的锂离子电池寿命模型, 并指出溶剂在负极活性炭上发生的还原反应会不断发生, 从而SEI膜会持续增长, 活性锂也会被不断地消耗. Phoehn等<sup>[12]</sup>和Safari等<sup>[13]</sup>发展了溶剂扩散模型来描述SEI膜在碳负极上的形成和增长. 此外, 大量研究集中在不同工况条件对锂电池循环寿命的影响及如何准确地预测锂电池的服役寿命<sup>[14-16]</sup>. 锂离子电池在工作过程中伴随着明显的热效应, 电池温度的实时变化对锂离子电池内部化学反应的相关参数及物料传输过程有着重要影响. Shi等<sup>[17]</sup>详细综述了从微观尺度到介观尺度的相场模型, 再到宏观尺度上的多尺度仿真技术在锂电池领域应用的国内外研究进展, 在研究电池内部的电化学反应和热行为方面, 仿真技术具有传统研究手段无法比拟的优势. 然而, 在众多针对性研究容量衰减的电化学模型, 通常只是单

\* 国家自然科学基金(批准号: 51204211, 51222403)、工信部工业转型升级强基工程专项(批准号: 0714-EMTC02-5271/6)和湖南省战略性新兴产业与新型工业化专项资金(批准号: 2015GK1045)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [jiamingsunmoon@aliyun.com](mailto:jiamingsunmoon@aliyun.com)

纯考虑电池的生热情况及环境温度对电池循环寿命的影响,并未将温度的实时变化引起的参数变化耦合到电化学模型中. Ye等<sup>[18]</sup>提出了一个考虑电池充放电过程热效应的容量衰减模型,使用经验公式描述活性锂损失及其对循环性能的影响,然而却没有从机理上对容量衰减的现象进行分析. Baek等<sup>[19]</sup>介绍了一种基于单颗粒模型的锂离子电池模型. 该模型仿真了由正极活性材料的损失及负极上SEI膜的形成导致的容量衰减及阻抗行为. 采用单颗粒模型计算效率高,但该模型并没有耦合热模型,因而忽略了温度依赖的动态参数变化,模型精确性有待提高.

基于锂离子电池的基本理论和负极充电过程生成SEI膜的机理,并耦合锂离子电池产热模型,本文建立了具有电化学热耦合特征的锂离子电池容量衰减模型. 模型涵盖了锂离子电池实现能量转化过程中涉及到的电场、热场、浓度场等物理场,基于多物理场的协同作用,对电池循环过程进行仿真研究. 另外,通过引入与温度相关的动态参数,修正了温度变化对电池行为的影响. 利用所建立的模型,对磷酸铁锂电池进行了800次循环的仿真计算,详细分析循环过程中锂离子电池的电化学行为. 此外,分别探讨了充放电倍率、负极固相体积分、活性物质颗粒粒径等对电池循环寿命的影响.

## 2 模型建立

考虑到电池的温度与电化学过程是相互影响的关系,而温度对电池得很多参数诸如液相扩散系数,电导率等有重要影响,进而影响电池性能. 因此,本工作基于Newman和Tiedemann<sup>[20]</sup>提出的电化学模型,并根据传热学基本原理,结合负极充电过程生成SEI膜的机理,建立电化学-热耦合容量衰减模型. 模型中热耦合的实现主要通过将计算得到的电芯平均温度实时引入到电化学模型中,并作为电化学反应的温度. 同时,由电化学模型计算得到的平均生热率会反馈到热模型,作为电芯的平均生热率.

### 2.1 电化学模型建立过程

本文中磷酸铁锂电池的电化学模型是以Doyle和Newman<sup>[21]</sup>准二维模型为基础,考虑了多孔电极理论、欧姆定律、浓溶液理论、锂离子的固液相扩

散过程及电极动力学. 磷酸铁锂电池的工作原理如图1所示.

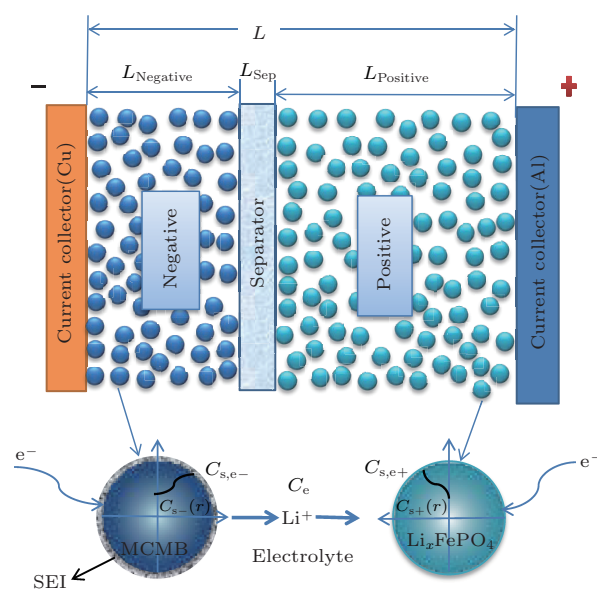


图1 (网刊彩色) 磷酸铁锂电池的工作原理图  
Fig. 1. (color online) The schematic diagram of the lithium iron phosphate battery model.

#### 2.1.1 电化学反应动力学

电池充放电过程中,锂离子在以电解液为介质的正负极之间进行传输,实现电化学储能. 在电极颗粒表面的脱嵌过程通常用Butler-Volmer方程来进行描述:

$$j^{\text{Li}} = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right] - \exp \left[ - \frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right] \right\}, \quad (1)$$

式中:  $j^{\text{Li}}$  为反应电流密度,  $i_0$  为交换电流密度,  $\eta$  为过电势;  $\alpha_a, \alpha_c$  分别为阳极、阴极电极反应转化系数;  $R, T, F$  分别为通用气体常数、电池实际温度、法拉第常数. 其中  $i_0, \eta$  表达式如下:

$$i_0 = k_j (C_{1,j}^{\text{max}} - C_{1,j}^{\text{s}})^{\alpha_{a,j}} (C_{1,j}^{\text{s}})^{\alpha_{c,j}} (C_2)^{\alpha_{a,j}}, \quad (2)$$

$$\eta = \varphi_s - \varphi_e - U_{\text{ref}} - j_{\text{side}}^{\text{Li}} R_{\text{sei}}, \quad (3)$$

式中,  $k_j$  为液相电导率;  $\alpha_{a,j}, \alpha_{c,j}$  分别为阳极电迁移数、阴极电迁移数;  $C_{1,j}^{\text{max}}, C_{1,j}^{\text{s}}, C_2$  分别为最大固相锂离子浓度、固相锂离子浓度和液相锂离子浓度.

#### 2.1.2 质量守恒

锂离子在电池内部锂的物料传输主要体现在两方面,分为电解液中的物料守恒和电极活性颗粒的物料守恒. 前者主要描述锂离子在电解质中的扩散和迁移,忽略对流传质的影响;后者则采用Fick定律描述锂离子在电极活性颗粒内的迁移过程. 电

解质和活性颗粒对应的相态分别为液相和固相, 因此质量守恒方程分为固相和液相两方面.

1) 固相区域物质守恒

锂离子在电极活性材料颗粒中脱嵌过程的质量守恒, 用 Fick 第二定律在球形坐标下描述成

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_s}{\partial t} &= \frac{D_s}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \right] \\ &= D_s \left( \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

式中,  $c_s$ ,  $D_s$  分别表示锂离子浓度和固相扩散系数;  $t$ ,  $r$  代表时间和距球形颗粒中心的距离. 在活性颗粒中存在着两个边界: 颗粒中心锂通量为零, 颗粒表面锂通量依据法拉第定律描述, 因而边界条件表示如下:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (5)$$

$$-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_s} = \frac{j^{\text{Li}}}{F}. \quad (6)$$

2) 液相区域的质量守恒

$$\frac{\partial(\gamma_e C_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} C_e \right) + \frac{1-t_+}{F} j^{\text{Li}}, \quad (7)$$

$$D_e^{\text{eff}} = D_e E_e^\gamma, \quad (8)$$

式中,  $\gamma_e$ ,  $E_e^\gamma$ ,  $C_e$ ,  $D_e$ ,  $D_e^{\text{eff}}$ ,  $t$ ,  $t_+$  分别表示液相体积分数、修正后的液相体积分数、液相锂离子浓度、液相扩散系数、液相有效扩散系数、时间和锂离子迁移数. 在电极与集流体接触的界面上, 锂离子无法从溶液中迁移到集流体上, 因而在电池的两端的边界条件为

$$\frac{\partial C_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial C_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n+L_{\text{sep}}+L_p} = 0, \quad (9)$$

式中  $x$  表示电池上位置到负极集流体靠近负极活性材料端的距离;  $L_n$ ,  $L_{\text{sep}}$ ,  $L_p$  分别表示负极活性涂层、隔膜、正极活性涂层的厚度.

2.1.3 电荷守恒

与质量守恒类似, 建立的电荷守恒方程分为固相、液相两部分.

1) 固相区域的电荷守恒

$$\nabla \cdot (-\sigma_{\text{cc}} \nabla \varphi_{\text{cc}}) = -J, \quad (10)$$

$$\nabla \cdot (-k_s^{\text{eff}} \nabla \varphi_s) = -a_s j^{\text{Li}}, \quad (11)$$

式中  $\sigma_{\text{cc}}$ ,  $\varphi_{\text{cc}}$ ,  $k_s^{\text{eff}}$ ,  $\varphi_s$  分别代表集流体电导率、集流体电势、固相有效电导率和固相电势;  $J$ ,  $j^{\text{Li}}$  分别表

示集流体和电极上的电流密度. 另外,  $a_s$  为电极体比表面积, 表达式如下:

$$a_s = \frac{3\varepsilon_s}{r_s}, \quad (12)$$

其中  $\varepsilon_s$  表示电极活性材料的体积分数,  $r_s$  为活性颗粒粒径. 在固相区域电荷守恒中存在着四个边界: 负极集流体接地, 正极集流体上的电流密度则为正极极片平均电流密度, 隔膜由于具有电子绝缘特性, 因而没有电流通过. 上述四个边界分别可用 (13)—(16) 式表示:

$$\varphi_{\text{cc}}|_{x=0} = 0, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & -\sigma_{\text{cc}} \nabla \varphi_{\text{cc}}|_{x=L_n, \text{cc}+L_n+L_{\text{sep}}+L_p+L_p, \text{cc}} \\ &= -I_{\text{app}}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$-k_s^{\text{eff}} \nabla \varphi_s|_{x=L_n, \text{cc}+L_n} = 0, \quad (15)$$

$$-k_s^{\text{eff}} \nabla \varphi_s|_{x=L_n, \text{cc}+L_n+L_{\text{sep}}} = 0, \quad (16)$$

式中  $L_n, \text{cc}$ ,  $L_n$ ,  $L_{\text{sep}}$ ,  $L_p$ ,  $L_p, \text{cc}$  分别表示负极集流体、负极活性涂层、隔膜、正极活性涂层、正极集流体的厚度;  $\varphi_{\text{cc}}$ ,  $\sigma_{\text{cc}}$ ,  $k_s^{\text{eff}}$ ,  $I_{\text{app}}$  分别代表集流体电势、集流体电导率、固相有效扩散系数和电极平均电流密度.

2) 液相区域电荷守恒

在电解液中主要的电荷传递是通过锂离子的扩散和迁移实现的, 依据 Doyle 等 [22,23] 的研究, 锂电池液相中的电流和电势符合欧姆定律, 可以得到电荷的守恒方程为

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot \left\{ k_e^{\text{eff}} \left[ -\nabla \varphi_e + \frac{2RT}{F} \left[ 1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_e} \right] \right. \right. \\ & \left. \left. \times (1-t_+) \frac{\nabla c_e}{c_e} \right] \right\} = a_s j^{\text{Li}}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$k_e^{\text{eff}} = k_e \varepsilon_e^\gamma, \quad (18)$$

式中  $f$  代表活化系数. 边界条件一是忽略隔膜两侧形成的电势降, 隔膜处锂扩散通量为零, 另一边界条件则是集流体上锂的扩散通量为零. 因此液相区域的边界条件可以表示为

$$\frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n, \text{cc}+L_n+L_{\text{sep}}} = 0. \quad (19)$$

2.2 热模型建立

锂离子电池在充放电过程中生热源有电极极化引起的活化极化热 ( $Q_{\text{act}}$ )、反应过程焓变引起的反应热 ( $Q_{\text{rea}}$ )、欧姆电势引起的欧姆热 ( $Q_{\text{Ohm}}$ ), 由

于集流体上的电阻率远远小于电极的电阻率, 所以本模型中忽略集流体上产生的热.

总热量  $Q$  用 (20) 式表示为

$$Q = Q_{\text{act}} + Q_{\text{rea}} + Q_{\text{Ohm}}. \quad (20)$$

根据能量守恒,

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \Delta \cdot (-k \nabla T) = Q. \quad (21)$$

依据牛顿冷却定律, 锂离子电池热模型的边界条件可以用 (22) 式来描述:

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right) = h(T_{\text{amb}} - T), \quad (22)$$

式中  $\rho$ ,  $C_p$ ,  $\lambda$ ,  $T_{\text{amb}}$ ,  $h$  分别代表密度、比热容、热导率、环境温度、电池表面换热系数, 具体数值见表 1.

### 2.3 容量衰减机理描述

本文所建立模型的衰减部分, 是以电解液发生氧化还原反应, 在负极颗粒表面生成 SEI 膜, 消耗活性锂为主要衰减机制.

容量衰减的建模过程描述如下.

首先采用塔菲尔方程描述在碳负极表面上电解液与活性锂发生的副反应:

$$j_{\text{side}}^{\text{Li}} = -j_{\text{side0}}^{\text{Li}} \exp \left( -\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{\text{side}} \right), \quad (23)$$

式中  $j_{\text{side}}^{\text{Li}}$ ,  $j_{\text{side0}}^{\text{Li}}$ ,  $\eta_{\text{side}}$  分别为副反应电流密度、副反应交换电流密度、副反应过电势. 副反应的不可逆性导致循环活性锂无法回到正极, 在后续的循环过程中正极的初始锂离子浓度将会逐渐减小. 锂离子电池的容积平均容量损失可由下述方程计算:

$$\frac{\partial Q_{\text{side}}}{\partial t} = j_{\text{side}}^{\text{Li}} \times S_{\text{a,n}}. \quad (24)$$

在循环过程中由于容量损失, 下面将逐一随着循环过程而不断更新的参数进行叙述. 首先是电池的 SOC 修正:

$$\text{SOC}_n = \frac{C_{\text{s,n}} - Q_{\text{side}} / (F \times \varepsilon_{\text{s,n}})}{C_{\text{s,n-max}}}. \quad (25)$$

SEI 膜厚度的增长量  $L_{\text{grow}}$  由法拉第定律可用下式进行计算:

$$\frac{\partial L_{\text{grow}}|_N}{\partial t} = \frac{Q_{\text{side}}|_N \times M}{S_{\text{a,n}} \times \rho \times F}, \quad (26)$$

$$L_{\text{grow}} = \frac{Q_{\text{side}} \times M}{S_{\text{a,n}} \times \rho \times F}. \quad (27)$$

因而在完成一个循环后 SEI 膜的总厚度为

$$L_{\text{sei}} = L_{\text{grow}} + L_{\text{sei}}^0. \quad (28)$$

随着 SEI 膜的不断增厚, 膜阻抗  $R_{\text{sei}}$  也将不断增大, 膜阻抗表达式如下所示:

$$R_{\text{sei}} = \frac{L_{\text{sei}}}{\kappa_{\text{sei}}}. \quad (29)$$

副反应过电势  $\eta_{\text{side}}$  表达式如下:

$$\eta_{\text{side}} = \varphi_{\text{s}} - \varphi_{\text{e}} - U_{\text{side}} - j R_{\text{sei}}, \quad (30)$$

(30) 式中  $j$  为总电流密度, 它包括两部分:

$$j = j_{\text{Li}} + j_{\text{sei}}. \quad (31)$$

考虑 SEI 膜电导率后, 整个负极的电导率可以认为是初始负极电导与 SEI 膜电导的串联, 其表达式表示为

$$\kappa_{\text{s,n}} = \frac{L_{\text{n}} + L_{\text{sei}}}{\frac{L_{\text{n}}}{\kappa_{\text{s,n,0}}} + \frac{L_{\text{sei}}}{\kappa_{\text{sei}}}}, \quad (32)$$

(32) 式中  $\kappa_{\text{s,n}}$ ,  $\kappa_{\text{s,n,0}}$ ,  $\kappa_{\text{sei}}$  分别表示生成 SEI 膜后的负极电导率、原始负极电导率、SEI 膜电导率. 随着循环周期进行, 负极锂离子浓度表示为

$$c_{\text{s}}^0|_{N+1} = c_{\text{s}}^0|_N - \frac{Q_{\text{side}}}{F \varepsilon_{\text{s}}}, \quad (33)$$

负极 SEI 膜阻抗  $R_{\text{sei}}$  表示为

$$R_{\text{sei}}|_{N+1} = R_{\text{sei}}|_N + R_{\text{side}}|_N. \quad (34)$$

## 3 模型参数与有效性验证

### 3.1 模型参数

参数的获取是仿真研究的前提和基础, 锂电池的建模涉及的参数多而繁, 分为基本设计参数、电极动力学参数、电极热力学参数. 此外, 锂离子电池在工作过程中伴随着明显的热效应, 电池温度的实时变化, 对锂离子电池内部化学反应的相关参数及物料传输过程有着重要影响, 因此相关参数的修正显得尤为重要.

#### 3.1.1 基本设计参数

对于仿真研究来说, 仿真对象的重要物性参数尤为重要. 表 1 为电池设计参数、初始锂离子浓度参数及动力学传递参数. 表 2 详细列出了生成 SEI 膜副反应的相关参数.

表1 电化学-热耦合模型采用的电芯物化参数  
Table 1. The cell parameter values used in electrochemical-thermal model.

参数	负极	正极	隔膜	电解液	负极集流体	正极集流体
设计参数	$\epsilon_s$	0.45 <sup>a</sup>	0.43 <sup>a</sup>			
	$\epsilon_e$	0.33 <sup>a</sup>	0.332	0.54 <sup>a</sup>		
	$L/\mu\text{m}$	42 <sup>a</sup>	52 <sup>a</sup>	25 <sup>a</sup>	12 <sup>a</sup>	20 <sup>a</sup>
	$r/\mu\text{m}$	6.0 <sup>a</sup>	0.08 <sup>c</sup>			
锂离子浓度	$c_{0,e}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$			1200 <sup>a</sup>		
	$c_{\text{max},s}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	30555 <sup>b</sup>	22806 <sup>c</sup>			
	$c_{0,s}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	$30555 \times 0.83^b$	$22806 \times 0.022^c$			
反应动力学及传输特性参数	$a_a, a_c$	0.5 <sup>c</sup>	0.5 <sup>c</sup>			
	$\gamma$	1.5 <sup>c</sup>	1.5 <sup>c</sup>	1.5 <sup>c</sup>		
	$k_s/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	100 <sup>c</sup>	0.5 <sup>c</sup>			
热物性参数	$C_p/\text{J}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$	750 <sup>d</sup>				
	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1707 <sup>a</sup>				
常数	$T_{\text{ref}}/\text{K}$	298.15				
	$F/C\cdot\text{mol}^{-1}$	96, 487				

注: <sup>a</sup>Calculated or obtained directly from cell design parameters; <sup>b</sup>Ref. [6]; <sup>c</sup>Ref. [24]; <sup>d</sup>Estimated.

表2 电池副反应相关参数  
Table 2. Values of parameters used for the solvent reduction reaction.

参数	数值
$U_{\text{side}}/\text{V}$	0.4
$M/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.1
$\rho_{\text{sei}}/\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$2.1 \times 10^3$
$j_{s0}^{\text{Li}}/\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	$0.5 \times 10^{-7}$
$k_{\text{sei}}/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$0.5 \times 10^{-5}$
$R_{\text{sei}}/\Omega\cdot\text{m}^{-2}$	0.01

### 3.1.2 电极动力学参数

本文通过建立电化学热耦合模型研究容量衰减行为, 由于电池温度在工况下波动较大, 因而有必要考虑动态参数的变化. 下面对扩散系数和反应速率等动力学参数, 采用 Arrhenius 公式进行修正, 详见 (35)—(39) 式.

$$\psi = \psi_{\text{ref}} \left[ \frac{E_{\text{act}}^{\psi}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (35)$$

$$D_{s,n} = 3.9 \times 10^{-14} \exp \left[ \frac{35000}{R} \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (36)$$

$$D_{s,p} = 1.18 \times 10^{-18} \exp \left[ \frac{35000}{R} \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (37)$$

$$K_{s,n} = 3 \times 10^{-11} \exp \left[ \frac{20000}{R} \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (38)$$

$$K_{s,p} = 1.4 \times 10^{-12} \exp(-3y) \times \exp \left[ \frac{30000}{R} \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (39)$$

液相扩散系数  $D_e$ , 电导率  $k_e$  及动力学因数  $\nu$  表达式分别见 (40)—(42) 式, 其中  $c$  为电解液锂盐浓度.

$$D_e = 1 \times 10^{-4} \times 10^{-4.43 - \frac{54.0}{T - 229.0 - 0.05c} - 2.2 \times 10^{-4c}}, \quad (40)$$

$$k_e = 1 \times 10^{-4} (-10.5 + 0.074T - 6.69 \times 10^{-5}T^2 + 6.68 \times 10^{-4}c - 1.78 \times 10^{-5}cT + 2.8 \times 10^{-8}cT^2 + 4.49 \times 10^{-7}c^2 - 8.86 \times 10^{-10}c^2T), \quad (41)$$

$$\nu = 0.601 - 0.24 \left\{ 10^{-3}c + 0.982[1 - 0.0052(T - 294.0)\sqrt{10^{-9}c^3}] \right\}^{1/2}. \quad (42)$$

### 3.1.3 电极热力学参数

在电池放电过程中, 电化学反应系统的反应驱动力是两电极材料的电势差, 而电极材料的电势差决定于不同电池材料的工作电压. 工作电压  $U_i$  表达式如下:

$$U_i = U_{\text{ref},i} + (T - T_{\text{ref}}) \frac{dU_i}{dT}, \quad (43)$$

$U_{\text{ref},i}$  为电极参比电势, 参比电势的大小则随着嵌锂量而变化. 依据 Verbrugge 和 Koch<sup>[25]</sup> 以及 Yamada 等<sup>[26]</sup> 的工作, 可以得到参比电势与嵌锂量的函数关系式. 对正负极上的 SOC 定义如下:

$$\text{SOC}_n = x = C_{1,n}/C_{1,\text{max},n}, \quad (44)$$

$$\text{SOC}_p = y = C_{1,p}/C_{1,\text{max},p}. \quad (45)$$

正极磷酸铁锂和负极石墨材料的开路电势与 SOC 的关系式为:

$$\begin{aligned} U_p = & 3.4323 - 0.4828 \exp[-80.2493(1 - y)^{1.3198}] \\ & - 3.2474 \times 10^{-6} \exp[20.2645(1 - y)^{3.8003}] \\ & + 3.2482 \times 10^{-6} \exp[20.2646(1 - y)^{3.7995}], \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} U_n = & (1.19970 + 118.1911x^{0.5} - 706.0711x \\ & + 2217.6479x^{1.5} - 1675.1321x^{2.0}) \\ & \times (1.0 + 131.7572x^{0.5} - 32.1402x \\ & - 746.8463x^{1.5} + 15502.9505x^{2.0} \\ & - 14213.0747x^{2.5})^{-1}. \end{aligned} \quad (47)$$

正、负极电压温度系数  $\frac{dU_p}{dT}$ ,  $\frac{dU_n}{dT}$ <sup>[27,28]</sup> 分别表示如下:

$$\begin{aligned} \frac{dU_p}{dT} = & -0.35376y^8 + 1.3902y^7 - 2.2585y^6 \\ & + 1.9635y^5 - 0.98716y^4 + 0.28857y^3 \\ & - 0.046272y^2 + 0.0032158y \\ & - 1.9186 \times 10^{-5}, \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \frac{dU_n}{dT} = & 344.1347148 \\ & \times [\exp(-32.9633287x + 8.316711484)] \\ & \times [1 + 749.0756003 \exp(-34.79099646x \\ & + 8.887143624)]^{-1} - 0.8520278805x \\ & + 0.362299229x^2 + 0.2698001697. \end{aligned} \quad (49)$$

## 3.2 模型验证

本工作建立一个基于电解液分解消耗活性锂导致容量衰减的数值模型, 并从电化学反应角度探讨影响循环容量的因素. 其中, SEI 膜的增长是利用与锂离子电池的充放电循环时的主反应结合的副反应过程描述. 目前为止并没有有效的实验方案和测量方法对副反应发生过程进行研究. 因此, 通过副反应的实验数据来验证模型的有效性不太可能. 由于本文主要研究锂离子电池在循环过程中容量衰减的情况, 故本文通过容量衰减的数据侧面验证模型的有效性.

### 3.2.1 容量衰减验证

从图 2 中可看出, 仿真模型所展示出的容量衰减与实验所获得的容量衰减情况在整体上具有很好的符合度. 但在实验后期, 模拟结果与实验结果出现偏差, 表现为实验容量的衰减程度略大于仿真数据. 这可能是仿真模型中着重研究的是以 SEI 膜生长为主要衰减机制, 而在实际情况中, 由于集流体与负极的接触电阻增大, 负极材料中的导电剂、黏结剂等的效果变差等一系列原因, 在后期会对循环过程造成比较大的影响. 但从电化学反应, 热场的角度研究循环衰减情况, 本模型依然具有很好的应用价值.

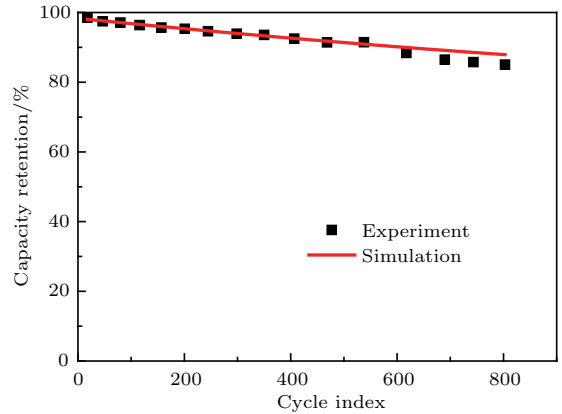


图 2 循环过程中的容量衰减验证

Fig. 2. Validation of capacity fading during the cycling process.

## 4 结果与讨论

本文主要研究对锂离子电池进行了 800 次循环计算后电池的容量衰减情况及电化学反应表现, 此外探讨了充放电倍率、负极固相体积分数、活性

物质颗粒粒径等对电池循环寿命的影响. 电池容量衰减主要体现在活性锂的消耗及SEI膜阻抗的增大, 文中以方程 (26) 局部副反应电流密度  $j_{\text{side}}^{\text{Li}}$  控制方程描述副反应发生的速率. 在讨论电极设计参数对循环容量影响的分析过程中, 以电流密度在循环过程中的变化为量度进行定性分析, 进行 400 周的循环计算做定量分析.

研究中电池的充放电循环制度如图 3 所示:

- 1) 1C ( $C$  为充放电倍率) 恒流放电, 截止电压为 2.0 V;
- 2) 在 2.0 V 电压下进行恒压放电, 直至电流下降到  $0.1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  以下;
- 3) 1C 恒流充电, 截止电压为 3.6 V;
- 4) 在 3.6 V 电压下进行恒压充电, 直至电流下降到  $0.1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  以下;
- 5) 电池开路直至单次循环时间达到 10000 s;
- 6) 重复步骤 1), 直至指定循环次数.

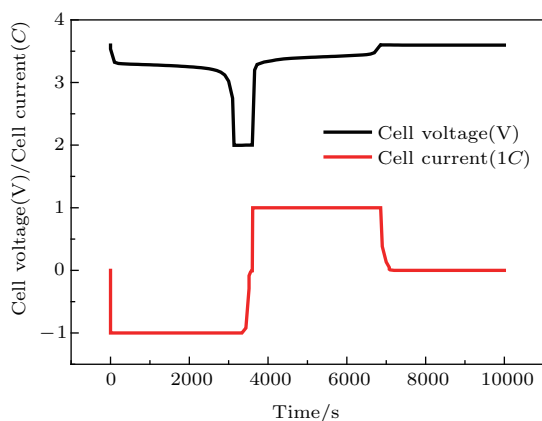


图 3 (网刊彩色) 锂离子电池充放电过程中电压、电流与时间的关系

Fig. 3. (color online) Battery potential and current versus time in discharge progress.

## 4.1 循环过程中的电化学分析

根据模型仿真电池循环过程所得到的数据, 主要从电化学角度分析锂离子电池在循环过程中电池内部副反应电流密度的分布, 以及电池负极初始 SOC 与放电容量随循环次数增加的变化情况.

### 4.1.1 副反应电流密度变化分析

如图 4 所示, 在第一个循环中, 前期电池在 1C 恒定电流下进行放电, 在整个放电过程中副反应并没有发生, 副反应电流密度为 0, 大约在 3600 s 结束放电过程. 接着对电池进行 1C 恒流充电, 副反应电流密度开始急剧增大, 在 7000 s 附近电流密度达

到峰值. 在之后的恒压充电过程中, 副反应电流密度急剧减小, 在充电过程完成时, 电流密度变为 0, 副反应消失. 对比第 1, 第 400, 第 800 循环时副反应的电流密度变化曲线, 可以明显看出第 1, 第 400, 第 800 循环的副反应电流密度峰值分别为  $3.13, 2.8, 2.54 \mu\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 呈现递减的规律. 此外, 图 4 中每次循环的副反应密度曲线所形成的阴影面积代表的是在一个循环中单位面积上副反应所消耗的活性锂量. 可以看出, 随着循环进行, 单个循环所消耗的锂呈递减的规律.

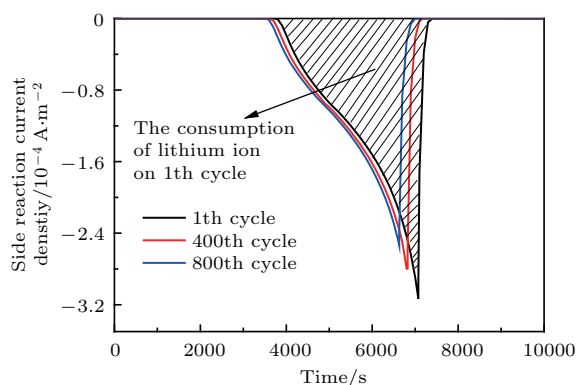


图 4 (网刊彩色) 不同循环周期的副反应电流密度变化

Fig. 4. (color online) The side-reaction current density versus cycles.

### 4.1.2 负极不同位置副反应电流密度分析

如图 5 (a) 所示, 纵坐标方向表示电池充电初期在不同时间点的负极上副反应电流密度的值, 可以看出在放电初期 (4200—4300 s), 电池负极电流密度逐渐减小. 横坐标表示电池在负极方向上不同位置副反应电流密度的分布情况, 可以看出, 从集流体侧到隔膜侧有一个递减趋势. 图 5 (b) 所示为充电末期 (6900—7000 s) 负极上副反应电流密度分布情况, 与图 5 (a) 所示不同的是随着充电过程的进行, 负极上副反应电流密度逐渐变大; 但在负极上从集流体侧到隔膜侧副反应电流密度的分布规律与充电初期相同. 说明在整个的循环周期内活性锂在负极上不同位置消耗都不同, 造成负极材料上的活性材料利用率不高, 最终降低了电池容量的输出.

### 4.1.3 容量保持量与循环次数关系的分析

表 3 列出的是锂离子电池在 1C 倍率下 1, 300, 500, 800 次循环时, 锂离子电池的 SEI 膜阻抗、负极初始 SOC 和放电容量. 可以看出, 随着循环次数的增加, SEI 膜阻抗不断增大, 负极初始 SOC 及放



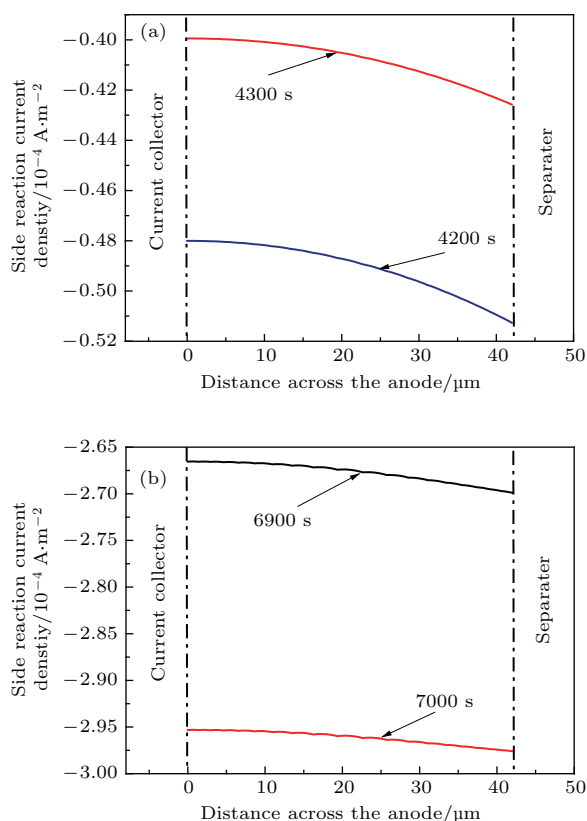


图5 不同时刻负极充电过程副反应电流密度分布 (a) 充电初期; (b) 充电末期

Fig. 5. The side reaction current density in the anode: (a) At an early stage of charge progress; (b) at an end stage of charge progress.

电容量都在不断减小. 800次循环后, SEI膜阻抗增量为  $15.6 \Omega \cdot \text{m}^{-2}$ , 负极SOC减少了0.052, 约占电池初始SOC的6.29%; 电池的放电容量减少了1.21 A·h, 约占放电总容量的6.35%, 锂离子电池的负极初始SOC与容量分别减小到93.71%和93.65%.

表3 SEI膜阻抗、SOC及放电容量与循环次数的关系  
Table 3. Values of SEI film resistance, SOC and the discharge capacity versus cycle number.

循环次数	SEI 阻抗/ $\text{m}\Omega \cdot \text{m}^{-2}$	SOC	放电容量/A·h
1	10.0	0.825	19.03
300	16.2	0.805	18.55
500	20.0	0.792	18.25
800	25.6	0.773	17.82

## 4.2 循环过程的容量衰减因素

该部分主要从充放电制度和电极设计方面探讨了循环过程容量衰减情况, 分析了充放电倍率、体积分数、负极活性颗粒半径等对电池循环容量衰减的影响.

### 4.2.1 充放电倍率的影响

由图6(a)中可以看出, 所得副反应电流密度变化曲线与数值建模原理相符: 只发生在充电过程. 在1C倍率下, 大约于放电结束(约3600 s)后的充电过程, 副反应电流密度快速增大, 直至充电过程结束. 另外, 副反应电流密度的绝对最大值  $1C < 2C < 3C < 4C$ , 副反应电流密度曲线与Y轴0值线所围成的面积大小  $\text{Area}_{1C} < \text{Area}_{2C} < \text{Area}_{3C} < \text{Area}_{4C}$ , 因而在单一循环中充放电倍率越大, 在单个循环过程中锂电池的容量损耗越大. 这是因为充放电倍率越大, 活性锂离子在电解液中的扩散速度越快, 然而活性锂离子在电极材料中的固相扩散速度跟不上, 因而导致极化加剧, 使得锂离子电池的超电势增大. 根据(26)式可知, 副反应电流密度也随之增大, 所以锂离子电池的容量衰减越快. 图6(b)为电池在不同倍率下400次循环后的容量衰减情况, 与图6(a)分析中所得结论: 倍率越高, 容量衰减速率越大的规律相符.

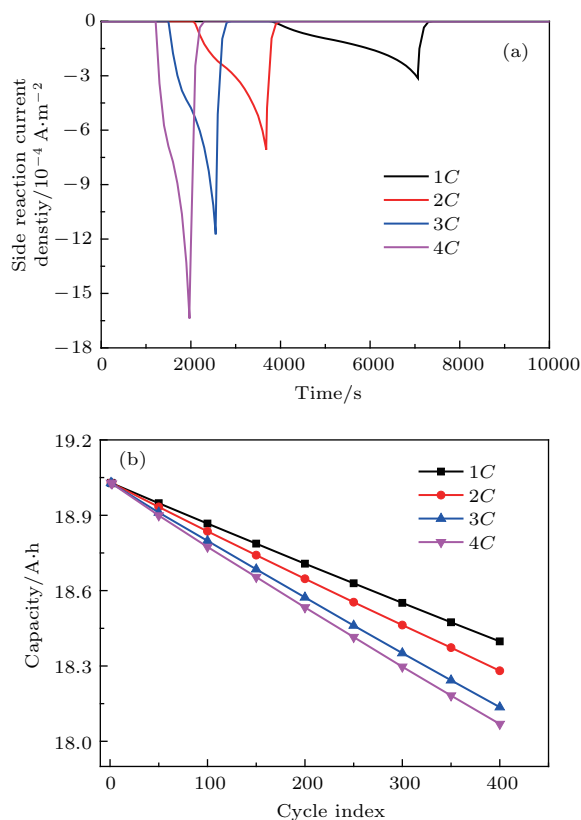


图6 (网刊彩色) 不同充放电倍率下的副反应电流密度及容量衰减 (a) 副反应电流密度; (b) 循环容量衰减

Fig. 6. (color online) The evolution of side-reaction current density and cycling capacity fade at different charge and discharge rates: (a) The side-reaction current density; (b) the cycling capacity fade.

### 4.2.2 体积分数的影响

在负极材料的组成上, 体积分数是对电极的固液比例的一个表征. 基于 (12) 式分析, 可以看出当  $\epsilon_s$  增大时, 比表面积随之增大. 所以在电流源不变的情况下, 电流密度减小, 负极上的固相扩散极化也会减弱, 副反应所消耗的容量减小. 如图 7(a) 示, 1C 充放电倍率下, 第 1 次循环的负极固相体积分数在 [0.3, 0.6] 区间时与副反应电流密度大小呈正相关关系, 对应的副反应的电流密度  $j_{\text{side}}^{\text{Li}}$  的峰值分别为 0.5, 0.36, 0.28, 0.23 mA·cm<sup>-2</sup>, 副反应电流密度曲线与 Y 轴 0 值线所围成的面积大小  $\text{Area}_{0.3} > \text{Area}_{0.4} > \text{Area}_{0.5} > \text{Area}_{0.6}$ . 较于 [0.3, 0.5] 区间的体积分数增量对副反应的电流密度影响, 很明显固相体积分数从 0.5 增大到 0.6 时的影响力骤减. 固相体积分数在 [0.3, 0.4] 区间内时, 400 次循环后, 可以清楚地看到电池容量都有不同程度的下降, 且下降容量与固相体积分数成反比关系, 体积分数为 0.3 时, 损耗容量达到 0.65 A·h. 所以,

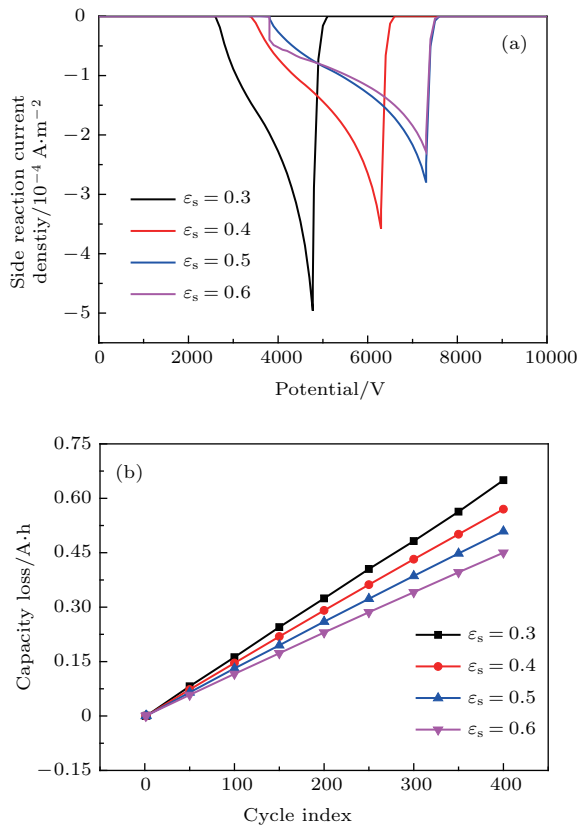


图 7 (网刊彩色) 不同负极固相体积分数的副反应电流密度及容量衰减 (a) 副反应电流密度; (b) 循环容量衰减  
Fig. 7. (color online) The evolution of side-reaction current density and cycling capacity fade along with the changes of the volume fraction of the cathode: (a) The side-reaction current density; (b) the cycling capacity fade.

本文所研究电池的最佳固相体积分数区间应在 [0.5, 0.6] 之间.

### 4.2.3 负极活性颗粒粒径的影响

图 8(a) 所示为 1C 充放电倍率下, 改变负极材料颗粒半径时第 1 次循环的副反应电流密度的变化对比. 该图中电流密度曲线与 Y 轴 0 值线所围成的面积代表一个循环内锂离子的损耗量. 因此, 曲线所围成的面积越大, 表示一个循环内的锂离子的消耗量越大. 图 8(a) 中  $\text{Area}_{2 \times 10^{-6}} < \text{Area}_{4 \times 10^{-6}} < \text{Area}_{6 \times 10^{-6}} < \text{Area}_{8 \times 10^{-6}} < \text{Area}_{10 \times 10^{-6}}$ , 即当  $N$  次循环后, 颗粒粒径为 10  $\mu\text{m}$  的电芯循环容量的损失最大. 图 8(b) 为不同负极颗粒粒径的电池在 400 个循环周期内电池的容量对比, 与图 8(a) 中分析得出的结论相符: 在一定的负极活性颗粒半径范围内, 活性颗粒半径越小, 活性锂离子的损耗越小, 电池容量保持率越高. 此现象可以通过引入“固相扩散特征时间”<sup>[29]</sup>

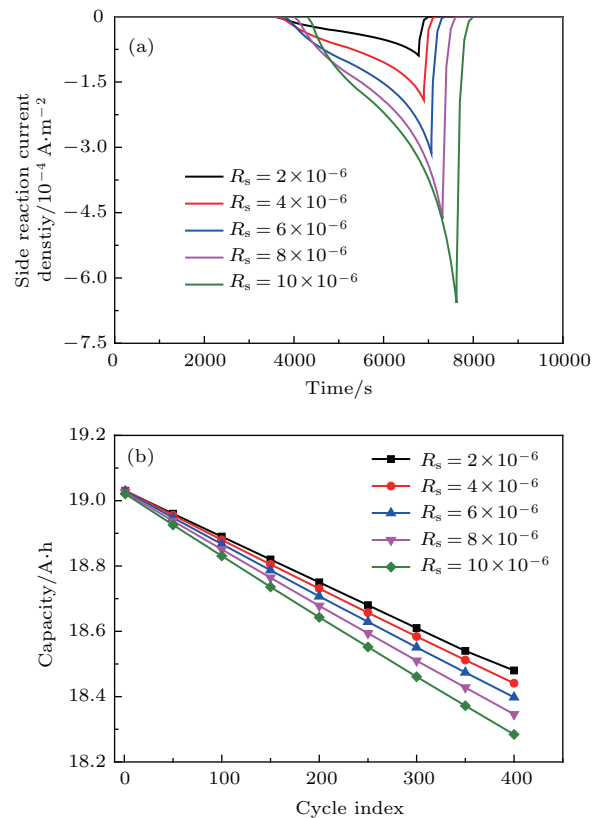


图 8 (网刊彩色) 不同负极活性颗粒半径副反应电流密度及循环容量衰减图 (a) 副反应电流密度; (b) 循环容量衰减  
Fig. 8. (color online) The evolution of side-reaction current density and cycling capacity fade along with the changes of the particles radius of the cathode: (a) The side-reaction current density; (b) the cycling capacity fade.

$(R_s^2/D_s)^n$  进行解释. 其中  $R_s$  为活性颗粒粒径,  $D$  为有效固相扩散系数, 它反映的是锂离子在工况下电极上颗粒的去极化能力. 当负极活性颗粒粒径减小时, 缩短了锂离子在充放电过程的扩散路径, 去极化能力得到增强, 副反应的反应速度得到减缓, 故而循环容量的衰减速率也得到了很大程度上的降低.

## 5 结 论

本文基于负极充电过程持续生成SEI膜的机理, 建立电化学-热耦合容量衰减模型. 基于该模型, 研究了磷酸铁锂电池的容量衰减行为. 研究表明:

1) 在电池充电过程中, 负极上各处的锂浓度不同, 呈现出从集流体侧到隔膜侧的递减趋势. 负极上各处的副反应速率与锂浓度在负极上的分布规律一致;

2) 1C 恒流恒压充放电的制度下, 800 次循环后, 磷酸铁锂电池 SEI 膜阻抗增量为  $15.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{m}^{-2}$ , 电池的放电容量减少了 1.21 A·h, 约占放电总容量的 6.35%;

3) 目标电池在 400 次循环后, 较于 1C 充放电循环的容量衰减, 2C, 3C, 4C 容量衰减增量为 0.62%, 1.38%, 1.73%; 在 1C 充放电循环制度下, 得出负极固相体积分数在 [0.5, 0.6] 区间内能保持最好的电池循环稳定性和寿命发挥; 在 1C 下, 电池容量衰减率随负极活性颗粒粒径的减小而减小. 在研究区间 [2, 10]  $\mu\text{m}$  内, 粒径为 2 和 10  $\mu\text{m}$  时对应的容量衰减率分别为 2.89%, 3.87%, 差值达到 1%. 因此, 充放电倍率、负极固相体积分数、负极活性颗粒粒径等因素都对循环寿命具有较大的影响, 是提高锂电池循环寿命的重要途径.

## 参考文献

- [1] Yan J D 2014 *Acta Aeronaut. Astronaut. Sin.* **35** 2767 (in Chinese) [闫金定 2014 航空学报 **35** 2767]
- [2] Etacheri V, Marom R, Ran E, Salitra G, Aurbach D 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3243
- [3] Arora P, White R E, Doyle M 1998 *ChemInform* **145** 3647
- [4] Gang N, Haran B, Popov B N 2003 *J. Power Sources* **117** 160
- [5] Vetter J, Novák P, Wagner M R, Veit C, Moller K C, Besenhard J O, Winter M, Mehrens W, Vogler C, Ham-mouche A 2005 *J. Power Sources* **147** 269
- [6] Laresgoiti I, Käbitz S, Ecker M, Du S 2015 *J. Power Sources* **300** 112
- [7] Arora P, Popov B N, White R E 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 807
- [8] Tang Y W, Jia M, Li J, Lai Y Q, Cheng Y, Liu Y X 2014 *J. Electrochem. Soc.* **161** E3021
- [9] Cheng Y, Li J, Jia M, Tang Y W, Du S L, Ai L H, Yin B H, Ai L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 210202 (in Chinese) [程昀, 李劫, 贾明, 汤依伟, 杜双龙, 艾立华, 殷宝华, 艾亮 2015 物理学报 **64** 210202]
- [10] Groot J, Swierczynski M, Stan A I, Kær S K 2015 *J. Power Sources* **286** 475
- [11] Ramadass P, Haran B, Gomadam P M, White R, Popov B N 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A196
- [12] Ploehn H J, Ramadass P, White R E 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A456
- [13] Safari M, Morcrette M, Teyssot A, Delacourt C 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A145
- [14] Honkura K, Takahashi K, Horiba T 2011 *J. Power Sources* **196** 10141
- [15] Ecker M, Gerschler J B, Vogel J, Käbitz S, Hust F, Dechent P, Sauer D U 2012 *J. Power Sources* **215** 248
- [16] Watanabe S, Kinoshita M, Nakura K 2014 *J. Power Sources* **247** 412
- [17] Shi S Q, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W W, Ouyang C Y, Xiao R J 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018212
- [18] Ye Y, Shi Y, Tay A A O 2012 *J. Power Sources* **217** 509
- [19] Baek K W, Hong E S, Cha S W 2015 *Int. J. Automot. Tech.* **16** 309
- [20] Newman J, Tiedemann W 1975 *Aiche. J.* **21** 25
- [21] Doyle M, Fuller T F, Newman J S 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 1526
- [22] Doyle M, Newman J, Reimers J 1994 *J. Power Sources* **52** 211
- [23] Doyle M, Newman J 1995 *Electrochimica Acta* **40** 2191
- [24] Li J, Cheng Y, Jia M, Tang Y W, Lin Y, Zhang Z A, Liu Y X 2014 *J. Power Sources* **255** 130
- [25] Verbrugge M W, Koch B J 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** A374
- [26] Yamada A, Koizumi H, Nishimura S, Sonoyama N, Kanno R, Yonemura M, Nakamura T, Kobayashi Y 2006 *Nature Mater.* **5** 357
- [27] Srinivasan V, Wang C Y 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** A98
- [28] Gerver R E, Meyers J P 2011 *Quatern Int.* **158** A835
- [29] Doyle M, Newman J, Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 1890

# Cyclic capacity fading of the power lithium ion battery based on a numerical modelling with dynamic responses\*

Jiang Yue-Hui<sup>1)</sup> Ai Liang<sup>2)</sup> Jia Ming<sup>1)2)†</sup> Cheng Yun<sup>1)</sup> Du Shuang-Long<sup>1)</sup> Li Shu-Guo<sup>1)</sup>

1) (School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Hunan Aihua Group Co., LTD, Yiyang 413002, China)

( Received 10 December 2016; revised manuscript received 10 March 2017 )

## Abstract

It is one of the important issues for electric vehicle to utilize power batteries which have long lifetime and excellent performance. For optimizing electrochemical performance and lifetime of the lithium ion battery, an electrochemical-thermal model based on dynamic response is developed by COMSOL MULTIPHYSICS. The modeling theory is the reaction mechanism of lithium iron phosphate battery which also includes a parasitic reaction occurring in the constant current and constant voltage charging process. The model consists of three parts: electro-chemical model, thermal model and capacity fade model. A series of temperature-dependent parameters and lithium ion concentration-dependent parameters relevant to the reaction rate and  $\text{Li}^+$  transport are employed in this model. Comparing with the results of the experimental test, the model shows high accuracy and reliability. The capacity losses and electrochemical behaviors of the battery in cyclic processes with different rates are investigated. The results show that when the battery is cycled at a rate of  $1C$ , the capacity fading rate is about 6.35%, meanwhile the solid electrolyte interface membrane impedance of the battery is increased by  $15.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{m}^{-2}$  after 800 time cycle. In the charge process, the side reaction rate within the anode shows a decreasing trend along the direction from the copper current collector to separator, which is consistent with the lithium concentration in the anode. Besides, the effects of charge/discharge rate, negative active material particle radius and negative solid volume fraction on the battery cycle life are also discussed respectively. Compared with the fading rate of 3.31% after 400 time cycle with  $1C$  rate, the capacity fading rates for  $2C$ ,  $3C$ ,  $4C$  reach to 3.93%, 4.69% and 5.04% respectively. When the average particle radii of the anode are 2  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ , corresponding capacity fading rates are 2.89% and 3.87%, showing a difference of nearly 1%. The study for solid volume fraction demonstrates that the battery with a solid volume fraction varying in a range of [0.5, 0.6] will keep a longest battery life. These results show that the model has great potential to optimize the design of the battery.

**Keywords:** capacity fade, charge and discharge rate, volume fraction, particle radius

**PACS:** 82.80.Fk, 81.70.Pg, 82.47.Aa, 88.05.De

**DOI:** 10.7498/aps.66.118202

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51204211, 51222403), the Special Foundation for Industrial Upgrading Transformation and Strengthen the Foundation of Ministry of Industry and Information Technology, China (Grant No. 0714-EMTC02-5271/6), and the Foundation of Strategic Emerging Industrial Scientific Project Research, China (Grant No. 2015GK1045).

† Corresponding author. E-mail: [jiamingsunmoon@aliyun.com](mailto:jiamingsunmoon@aliyun.com)