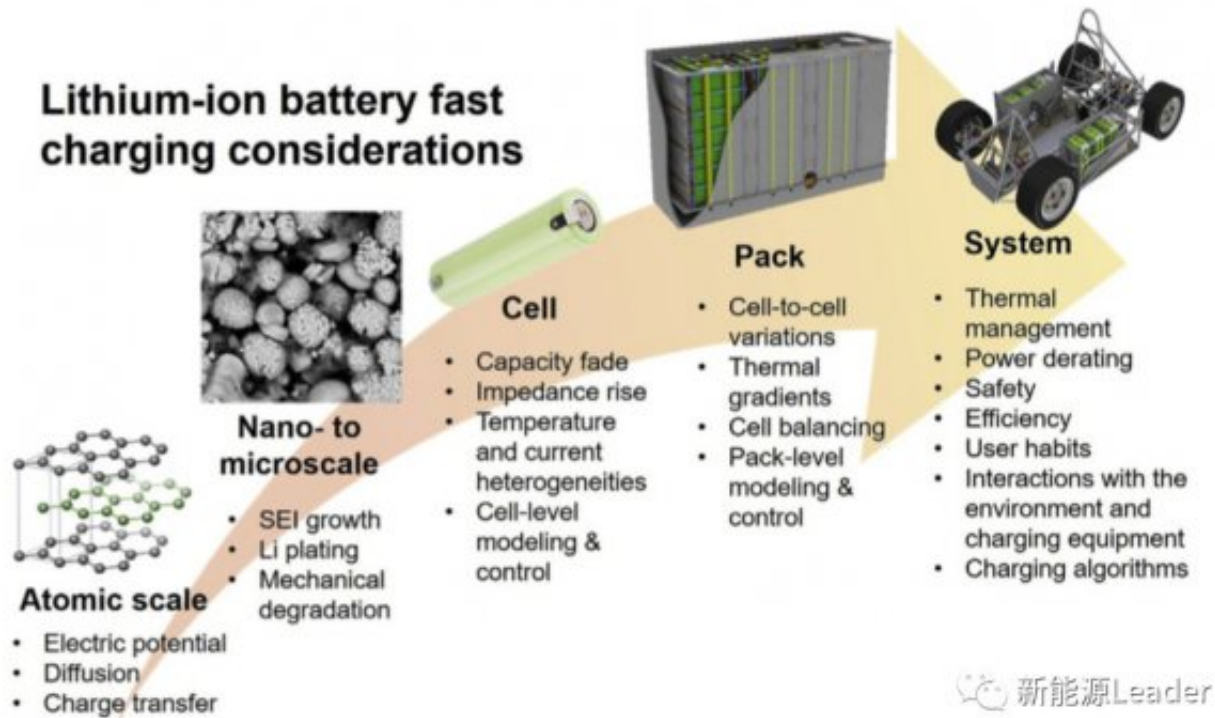


从材料到系统锂离子电池快充技术全面总结

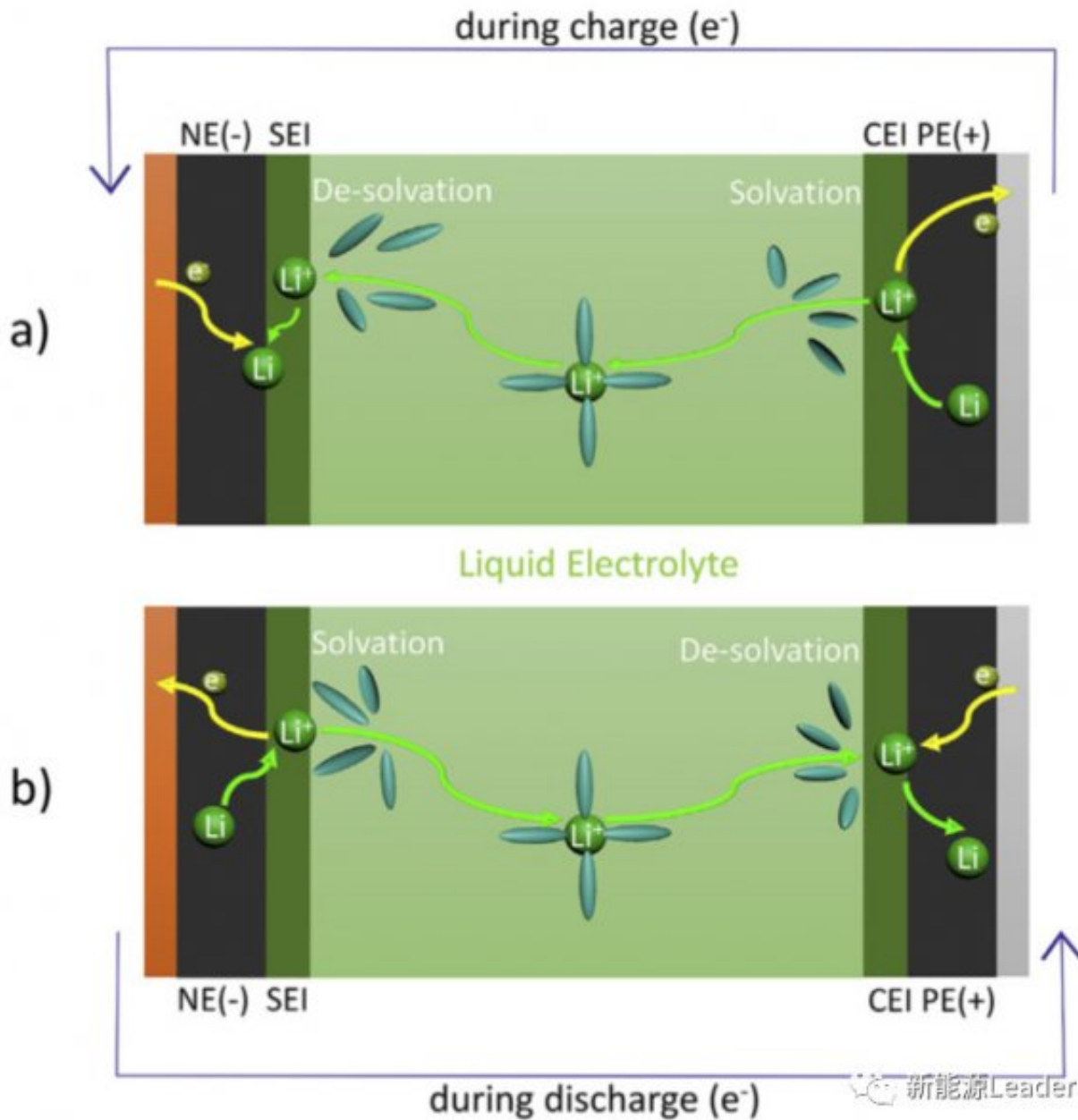
随着动力电池能量密度的不断提升和成本不断降低，电动汽车的续航里程也在不断增加，今年推出的电动汽车的续航里程普遍超过400km，部分中高端车型续航里程达到500km以上，基本上满足日常通勤需求。因此充电速度也就成为了新能源汽车推广应用的主要障碍，缩短充电时间能够更好的提升电动汽车的使用体验，对于推广电动汽车具有重要的意义。

减少电动汽车的充电时间通常有两种措施：1) 一种是通过提升充电速度，缩短充电所需的时间，这也是目前多数新能源汽车所采用的策略；2) 第二种是通过更换电池组的方式将空电的电池组快速更换为满电电池组，这种策略通常会应用在出租车等营运车辆上。

提升充电速度虽然会带来充电时间上的缩短，但是过高的充电速度也会导致电池的衰降速度加快，影响电动汽车的使用寿命。近日，英国帝国理工大学的Anna Tomaszewska（第一作者，通讯作者）、XuningFeng（通讯作者）和清华大学的欧阳明高院士等从材料层面到系统层面全方位的对锂离子电池快充的影响因素、衰降机理和解决方法进行了回顾和综述。



锂离子电池主要由正极、负极、隔膜和电解液等部分构成，在充电的过程中Li⁺从正极脱出，经过电解液扩散到负极，因此整个过程中可能影响锂离子电池充电速度的因素主要有3个：1) Li⁺在固相中的扩散；2) Li⁺在固/液界面反应；3) Li⁺在电解液中的扩散，包括溶剂化和去溶剂化。在快速充的过程中正极衰降和正极界面膜（CEI）的生长通常不是限制因素，而负极由于动力学条件相对比较差，因此在快速充电的过程中容易发生析锂，进而减少负极可供Li⁺嵌入的有效面积，造成电池性能的劣化。



快充对寿命衰降的影响

快充导致的热量对电池的影响

快充会导致锂离子电池内部产热，锂离子电池的产热主要有可逆热和不可逆热两种，其中不可逆热如下式所示，其中U为电池的开路电压，V为电池电压，I为电流

$$Q_{irr} = (V_{bat} - U)I$$

新能源Leader(1)

在上述的不可逆热中有相当一部分来自电池的欧姆阻抗产热，如下式所示，其产热量与电流的平方成正比，因此在快充的过程中电池会产生更多的欧姆热。

$$Q_{\text{joule}} = I^2 R$$

新能源Leader (2)

电池充电过程中的可逆热则主要来自于电池中的熵变，根据电池的熵变可以计算电池的可逆热

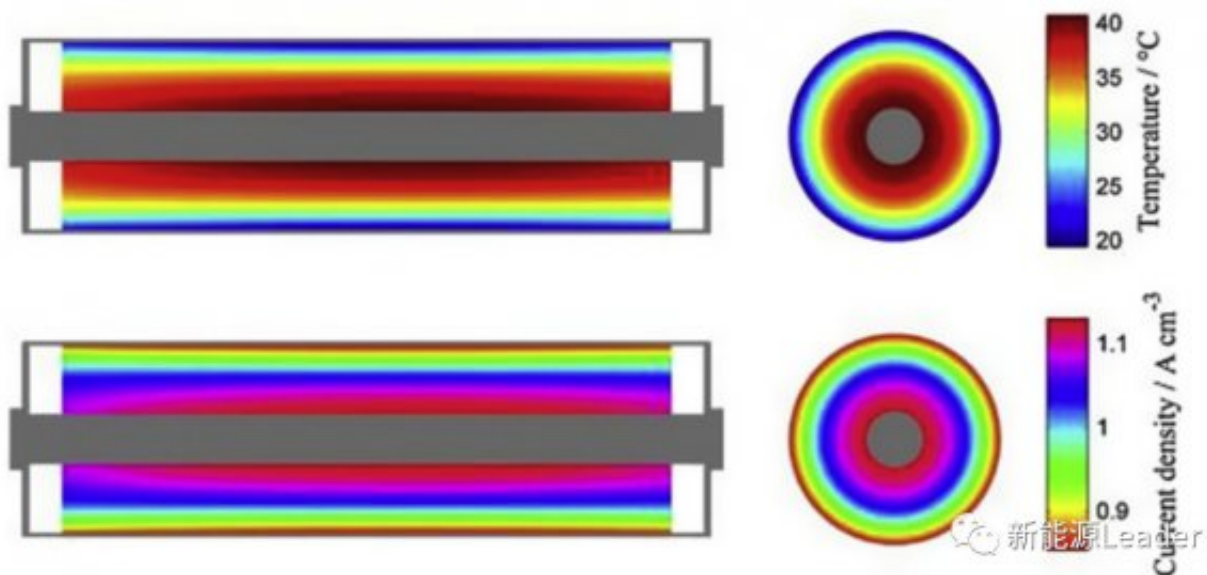
$$Q_{\text{rev}} = I \frac{T \Delta S}{nF}$$

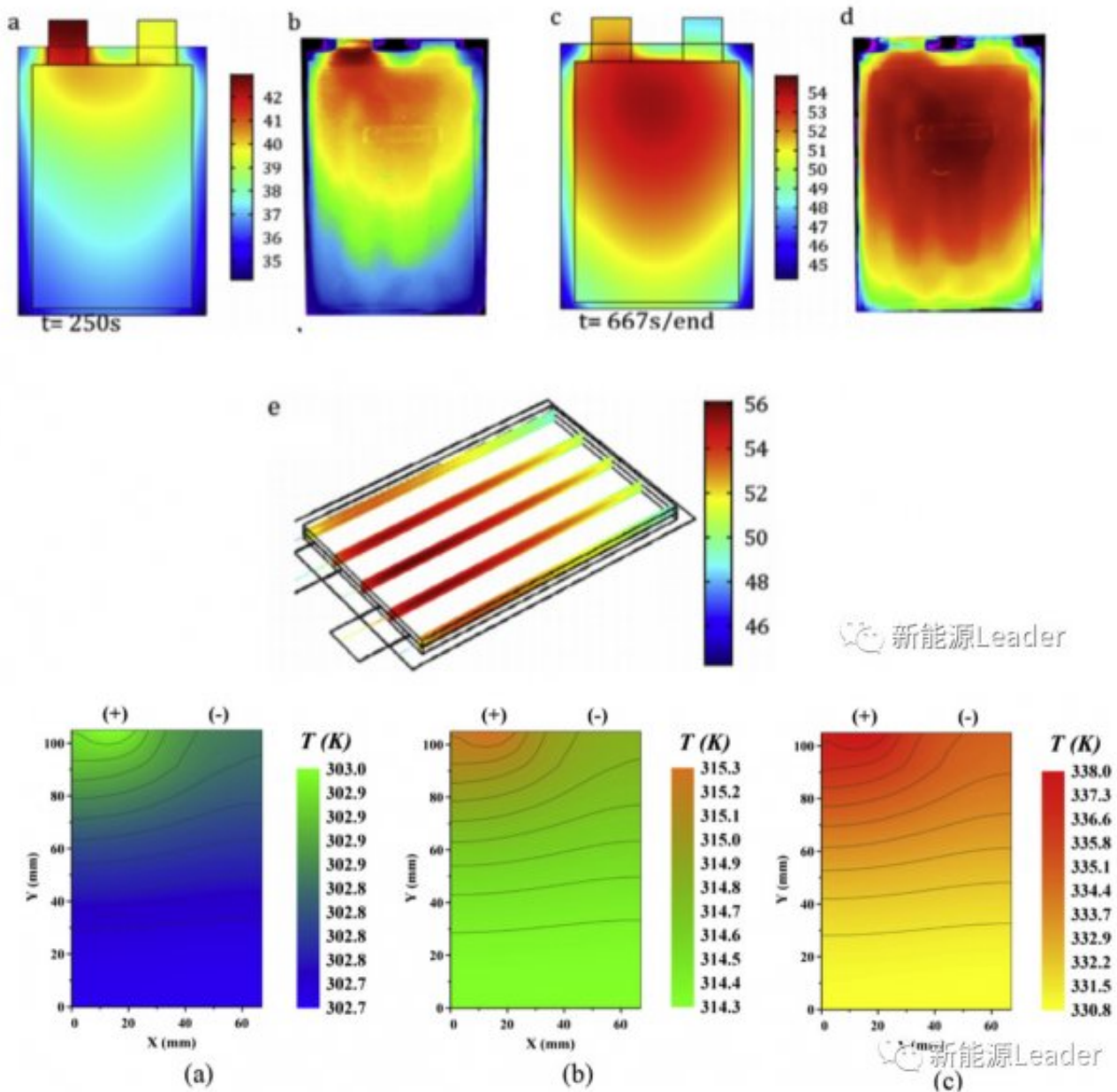
新能源Leader (3)

相关研究表明在较低的倍率下可逆热是电池热量的主要来源，在较高的倍率电池的不可逆热则是电池的主要来源，而电池的温度对于锂离子电池的寿命具有显著的影响，因此锂离子电池在快充过程引起的电池温度变化对于锂离子电池的寿命具有重要的影响。

锂离子电池按照结构和形状主要可以分为三类：1) 圆柱形；2) 方形；3) 软包，不同的结构的电池在不同的方向上具有不同的散热效率，例如对于圆柱形电池在直径方向上由于隔膜等导热效果较差的材料存在，因此电池内部温度较高的位置主要集中的电芯的中间位置，而对于方形电池和软包电池由于极耳位置的电流密度比较大，因此高温区域也主要集中在电池靠近极耳的位置，而且靠近正极极耳的位置通常也会比靠近负极极耳位置的温度更高。

电池内部的温度分布不均会造成电池内部电流分布的不均，同时极耳位置设计不合理也容易产生电流分布不均的现象，电流分布不均容易导致电池在充放电的过程中发生局部的过充或过放，以及副反应速度的不一致，进而导致电池内部衰降速度的不一致。温度分布的不均不仅仅发生在电池层面，在系统层面由于电池模组中单体电池的排列，冷却系统的设计等因素也会导致不同单体电池之间存在明显的温度梯度。过高的温度在正极一侧会加剧粘结剂分解、不可逆相变和过渡金属元素的溶解等问题，而负极一侧则面临SEI膜生长加速，从而消耗电池内部有限的活性Li，导致电池不可逆的容量损失，并引起电池产气。





快充引起的负极析锂

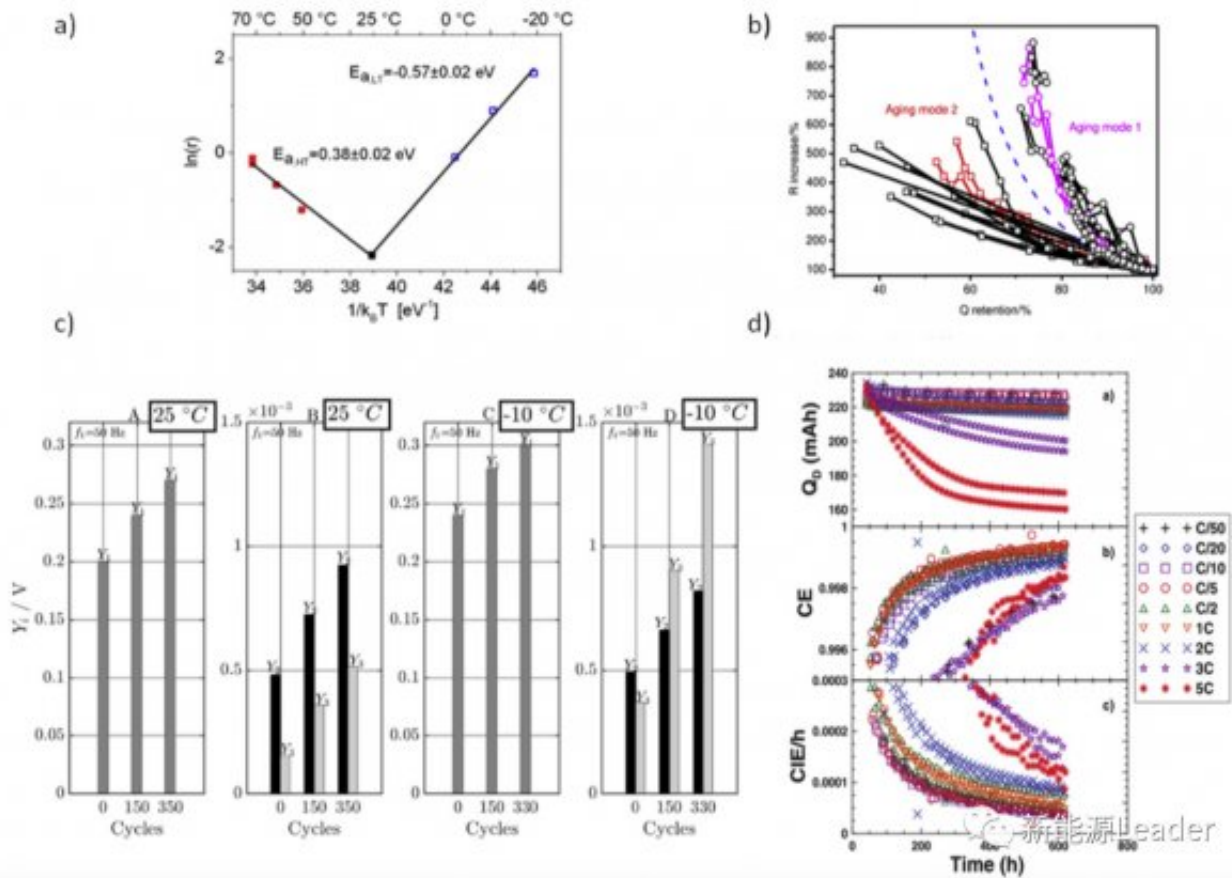
正常的情况下 Li^+ 从正极脱出迁移到负极表面，然后嵌入到负极之中，但是当负极表面由于电流过大或温度过低时会产生较大的极化，当负极表面的极化电位低于金属Li时， Li^+ 会以金属Li的形式在负极表面析出，造成电池的库伦效率降低，容量损失，严重的情况下甚至会刺穿隔膜导致严重的安全事故。

为了提升锂离子电池的使用寿命和安全性，需要尽可能的避免锂离子电池在使用过程中发生析锂，因此人们发明了多种探测锂离子电池析锂的方法，例如光学显微镜技术、扫描电镜技术和透射电镜技术、核磁共振技术等，但是这些方法都需要对电池进行解剖，或电池生产的过程就设计成为特殊结构。因此人们还开发了多种无损探测负极析锂的方法，例如衰降速度方法、电压平台法和模型法等。

以速度衰降法为例，金属Li反应活性高，负极表面析锂后，金属Li会持续的与电解液发生反应，从而消耗有限的活性Li，从而加速锂离子电池的衰降，因此我们可以通过电池衰降速度的变化判断电池在循环过程中是否析锂。

析锂通常会导致电池的库伦效率的轻微降低，因此高精度的库伦效率仪也同样可以通过探测锂离子电池库伦效率的微小变化判断锂离子电池是否发生析锂。

部分在负极析出的金属Li在电池充电后的静置阶段能够重新嵌入到石墨负极之中，因此我们能够在电池静置过程中的电压曲线上观察到一个平台，因此我们通过观察是否出现这一平台来判断锂离子电池是否出现了析锂。



快充导致的电极粉化破碎

电极的粉化和破碎是锂离子电池常见的现象，在NCM、NCA和Si负极中我们都观察到这一现象，电极的粉化和破碎导致的活性物质损失是锂离子电池衰降的常见机理。作者根据从微观到宏观的尺度变化，将粉化和破碎现象分为以下几类：1) 活性物质颗粒内部的裂纹；2) 活性物质颗粒与导电剂、粘结剂分离；3) 电极与集流体之间的剥离。

导致电极粉化和破碎的原因主要是快充导致的电池内部的Li浓度的变化，在快充的过程中由于脱Li和嵌Li速度较快，因此会在正极和负极内部都会产生较为显著的Li浓度梯度，从而导致锂离子电池内部的应力分布不均，进而导致了活性物质颗粒的破碎，电极的剥离等现象，引起活性物质的损失。

如何改善电池的快充性能

正负极活性物质的选择

传统的锂离子电池以石墨为负极活性物质，石墨的嵌锂电位与金属Li接近，因此在大电流充电的过程中非常容易出现析锂的问题，有研究表明在石墨负极表面包覆一层1%的Al₂O₃能够将石墨负极在4000mA/g的大电流密度下的容量提升到337.1mAh/g。此外，Li₄Ti₅O₁₂材料虽然容量较低，但是其快充性能非常优异，并且具有非常好的循环稳定性，同时其较高的电位也让负极析锂的风险几乎不存在，非常适合作为快充锂离子电池的负极材料。

除了负极材料的选择，负极/电解液界面的改造也是提升锂离子电池快充性能的有效方法，石墨表面包覆无定形碳、金属包覆和掺杂（如Cu和Sn）等都是改善石墨负极快充性能的有效方法。同时石墨材料的晶体结构也会对其倍率性能产生显著的影响，研究表明中间相的软碳的快充性能要明显好于中间相石墨和硬碳材料。

电极结构设计

除了材料的选择之外，如何进行电极设计也对电池的快充性能有显著的影响，例如研究表明提升电极的孔隙率能够有效的提升电池的快充性能，同时提高N/P比也能够有效的减少负极析锂的风险，提升电池的倍率性能。

电池结构设计

除了电极的结构设计，锂离子电池的结构设计也对锂离子电池的快充性能有显著的影响，极耳的位置、材料、结构和焊接方式的选择都会影响电池内部电流的分布，同时电池的形状也会影响电池内部温度的分布，进而影响锂离子电池内部电流的分布，不均匀的电流分布更容易引起电池极化增加，导致局部析锂，从而影响电池快充性能。

电池组的设计

虽然对于锂离子电池快充性能的研究比较多，但是对于电池组快充性能的研究仍然比较少，有研究显示日产聆风电动汽车的电池组在2C倍率充电时，衰减速度要远远快于采用同样充电速度的单体电池，研究显示这主要是电池组内部的单体电池之间的积累的偏差导致的，因此电池组快充性能的提升不但需要高性能的单体电池，还对电池组的充电管理和热管理系统提出了非常高的要求。

充电策略的选择

恒流恒压充电（CCCV）是最传统的一种充电方式，该方式首先采用较大电流进行恒流充电，在达到截止电压后，转为恒压充电，不断降低充电电流，从而尽可能的减少电池的极化。因此对于这种传统的充电方式而言，缩短充电时间最有效的方法就是提高充电电流，但是提升充电电流一方面会导致极化增加，增加恒压充电的时间，另一方面大电流充电也会导致负极析锂，因此对于快充而言选择合适的充电策略也是非常重要的内容。

多步恒流充电法

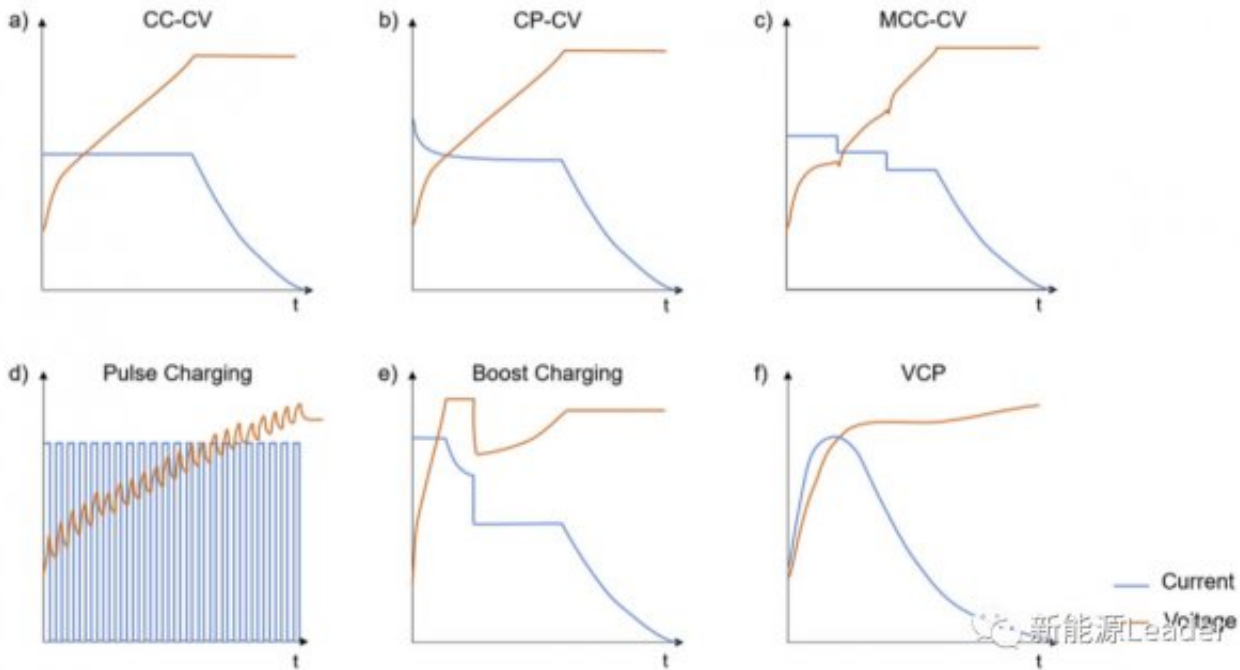
石墨负极随着嵌锂量的增加，Li⁺的固相扩散系数会持续降低，根据石墨负极的这一特点，多步恒流充电法应运而生。多步恒流充电法在恒流充电阶段包含多个恒流电流值，其中在开始的时候一般会选择较大的充电电流，进入到充电的末期，恒流电流值会降低，从而避免负极析锂，在经过多步（至少两步）恒流充电后，电池进入恒压充电阶段。通过在初期大电流的应用，可以有效的缩短充电时间，目前多数的电动汽车快充策略均为这一方案。

脉冲充电策略

脉冲充电是用大电流对电池进行短时间充电，然后是一段静置，甚至是放电，紧接着再次进行大电流脉冲充电的方法，这一方法的主要目的是通过静置消除极化，减少负极析锂的风向，部分策略增加放电过程的目的是通过放电消除负极表面析出的金属Li，从而在缩短充电的时间的同时，提升锂离子电池的循环寿命。

加速启动式充电策略

这一充电策略类似于多步法恒流充电策略，但是其初期的充电电流远远高于多步法充电策略，有研究显示在开始充电时增加5min的加速充电电流，可以将充电时间缩短30-40%（相比于1C CCCV充电），而不会对电池的寿命产生显著的影响。



热管理对于锂离子电池快充的影响

锂离子电池体系对于温度十分敏感，温度过高会导致电池寿命急剧衰减，温度过低则容易导致充电析锂，也会严重影响电池的使用寿命，严重的情况下甚至会引发安全事故，因此如何做好热管理对于提升锂离子电池的快充性能也有重要的意义。

散热

根据散热介质，我们通常可以将散热系统分为风冷散热、液冷散热和相变散热，其中风冷散热成本最低，结构最为简单，但是散热效果较差，因此不适合快充系统。液体热容较高，因此散热效果远远高于风冷散热，在一些研究中为了最大程度的改善散热效果，甚至直接将电池浸入到冷却液之中，为了避免短路，通常需要采用非电子导体液体，例如去离子水和矿物油等。相变散热主要是利用材料的相变潜热吸收电池在充放电过程中产生的热量，这一策略也存在明显的缺点，例如环境温度过高时，由于材料提前发生相变，因此无法吸收电池放热，而且材料一旦发生相变，从固体转变为液体后，热导率较低，因此无法及时将电池内部的热量扩散出去，

预热

锂离子电池快充除了要解决快充导致的产热问题外，还需要解决温度过低时快充容易导致析锂的问题。在北方地区的冬天，温度通常会降的比较低，为了避免充电析锂，因此在开始充电时需要首先对电池进行预热，快速让锂离子电池的温度升高到可以充电的温度，从而缩短充电时间。锂离子电池预热的方式有很多，其中效率最高的为内部加热，常见的内部加热包括放电加热、交互脉冲加热和交流电压加热，研究显示通过10mV振幅的交流电流能够在80s内容18650电池从-20℃升温到20℃，近年来有学者提出的在电池内部预置加热片的方式也能够实现电池内部的快速加热。

随着新能源汽车续航里程的不断增加，里程焦虑问题已经基本解决，而如何缩短充电时间就成为了我们下一个需要克服的难题，快充技术是缩短充电时间的有效方法，但是如何做好快充却不是一件简单的事情，我们需要从材料的选择、电极设计、电池设计，以及电池组和热管理系统的设计等方面综合考虑，在提升动力电池充电速度的同时不对动力电池的循环寿命产生影响。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/149104.html>