锂离子电池失效率模型的探讨

贾 颖 黎火林

(北京航空航天大学 工程系统工程系,北京 100191)

摘 要: 以工作电流和工作温度(壳温)为主要考虑因素,建立了锂离子电池基本失效率模型和工作失效率模型. 以试验数据为基础,参照国军标 GJB/Z299,提出了失效率相关的调整系数(π系数)及其取值方案. 采用失效率模型,通过数值计算得到基本失效率预计值,将预计值与试验值进行了比较. 最终计算结果表明,得到的失效率模型可以应用于工程实践,锂离子电池效率模型的建立,为其可靠性预计提供了基础.

关 键 词: 锂电池; 可靠性; 预计; 模型

中图分类号: TM 911

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2008)08-0973-03

Research on failure rate model of lithium-ion batteries

Jia Ying Li Huolin

(Dept of System Engineering of Engineering Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Base failure rate model and operating failure rate model were developed to predict the reliability of the lithium-ion batteries. Firstly, the mostly failure models of lithium-ion batteries were analysised, and the operating current and temperature were regarded as the main accelerating factors of the failure of lithium-ion batteries. Secondly, consulting the GJB/Z299, the life-testing data was used to calculating the numerical values of the parameters of the models, and to buid the adjusting coefficient(π-coefficient) project. By using the models, the predicting failure values under different operating currents and temperatures were calculated. The predicting failure values were then compared with the life-testing values. The results indicate that the base failure rate model and operating failure rate model are feasible for engineering practise.

Key words: lithium batteries; reliability; prediction; models

元器件工作失效率预计是电子设备可靠性预计的基础. 现行 GJB/Z299B《电子设备可靠性预计手册》只给出了镉镍蓄电池和太阳电池的工作失效率模型,缺少锂离子电池的工作失效率模型. 新发布的修订版 GJB/Z299C也只给出了锂电池的基本失效率的经验值,则由 GJB/Z299C提供的工作失效率模型得到的仅是锂离子电池工作失效率的一种经验值. 实际表明,在不同热应力和电应力作用下,锂离子电池的寿命相差很大,可达一百倍以上. 因此,如果采用同一个基本失效率经验值对各种类型锂离子电池进行可靠性预计,结果是不够准确的,有时甚至是错误的. 所以,建立锂离子电池基本失效率模型不仅有益于提高锂离子电池工作失效率预计值准确度,也有益于揭示锂离子电池性能和可靠性的主要影响因素,对锂离子电池的设计、制造、进一步提高产品性能,对锂离子电池的正确使用具有重要意义.

1 基本失效率模型的建立

1.1 理论分析

锂离子电池失效模式主要有:容量衰减,泄气或漏液,集流体腐蚀,热失控等. 容量衰减是最常见的失效模式. 导致锂离子容量衰减的因素很多:在电极方面,反复充放电使电极活性表面积减少,电流密度提高,极化增大;活性材料的结构发生变化;活性颗粒的电接触变差,甚至脱落;电极材料

收稿日期: 2007-07-20

作者简介: 贾 颖(1961-)女,天津人,副教授, jiayingbh@163.com.

(包括集流体)的腐蚀. 在电解质溶液方面,电解液或导电盐分解导致其电导率下降,分解物造成界面钝化. 此外,隔膜阻塞或损坏,电池内部短路等也会缩短电池的寿命[1-3]. 所以,容量衰减是多因素综合作用的结果. 对锂离子电池,一般认为温度和工作电流是加速锂离子电池容量衰减的两个重要应力. 锂离子电池在实际应用过程中,通常充电制式是固定的,所以,使用过程中充电电流对锂离子电池性能的影响基本不变. 锂离子电池工作温度和放电电流对锂离子电池容量衰减的加速作用是不同的. 本文针对容量衰减这一失效模式,重点考虑放电电流和工作温度(壳温)对锂离子电池失效率的影响,来建立锂离子电池的基本失效率模型.

试验表明,锂离子电池失效与放电电流的大小密切相关,放电电流越大,寿命越短;在相同温度条件下,锂离子电池的寿命与放电电流的关系基本遵从电应力为加速变量的加速模型[4]:

$$L = \frac{1}{K(T) \times I^{C}} \tag{1}$$

式中,L 为锂离子电池的寿命;I 为放电电流;$K(T)$ 设为温度的函数;C 为常数. 式(1)两边取对数,则

$$\ln L = -C \times \ln I - \ln K(T) \tag{2}$$

式(2)说明锂离子电池的寿命(失效时间)L 与放电电流在双对数坐标系上成线性关系. 而在偶然失效期,可以认为锂离子电池的失效服从指数分布,故有

$$\lambda_b = \frac{1}{L} \tag{3}$$

由式(1)和式(3)可得

$$\lambda_b = K(T) \times I^{C} \tag{4}$$

式(4)即为锂离子电池的基本失效率模型. 在双对数坐标系上,锂离子电池失效率与放电电流也为线性关系.

1.2 试 验

为验证式(2)和式(4)的正确性并确定公式中的待定系数,研究拟定了表 1所示的对比试验方案. 取 298 K, 318 K, 333 K 3种温度加速应力,在 298 K温度应力下取 1.0 c、1.5 c、2.0 c、2.5 c 4种电应力,在 318 K、333 K温度应力下分别取 1.5 c、2.0 c、2.5 c 3种电应力,共 10种应力水平,每个应力水平 2只样品,共 20只样品. 试验样品为国产 LP0603AH系列的 063450型成品方形锂离子电池,标称容量 1 150 mAh,正极主要材料为钴酸锂($LiCoO_2$),负极为石墨,电解质溶液为 $LiPF_6$-EC/PC/EMC,正、负集流体分别为铜、铝. 电池的电性能参数采用 ARBIN测试仪测试,数据由计算机自动采集.

表 1 锂离子电池加速寿命试验方案

电池型号	放电电流/c	试验温度/℃	电池数量/只	试验制度
LP063450 (标称容量: 1 150 mAh)	1.0	25	2	①静置 30 s; ②充电 按1 c充电至4.2 V,恒压至 20 mA截止; ③放电 按相应倍率放电至 3.0 V截止; ④测试、统计数据:时间、容量、能量、电压等; ⑤重复步骤①~④400次.
	1.5	25	2	
		45	2	
		60	2	
	2.0	25	2	
		45	2	
		60	2	
	2.5	25	2	
		45	2	
		60	2	

1.3 试验数据分析

根据国家标准 GB/T18287-2000《蜂窝电话用锂离子电池总规范》的规定,容量衰减 40%判为失效[5],试验结果见表 2. 分别取锂离子电池在 25℃, 45℃, 60℃温度条件下,不同电应力水平下的寿命平均值在双对数坐标系上作出曲线图见图 1. 从加速曲线中,即可定出参数 $K(T)$、常数 C 在 25℃, 45℃, 60℃温度条件下的代数值,结果见表 3.

表 2 锂离子电池加速寿命试验数据

I/c	电池寿命试验值 L/h		
	T = 298 K	T = 318 K	T = 333 K
1.0	642.89		
1.5	284.56	221.12	91.20
2.0	173.57	113.20	47.66
2.5	107.85	93.83	27.30

表 3 参数 K(T), C数据汇总表

T/K	$K(T)$	C
298	1/638	2
318	1/419	2
333	1/239	2

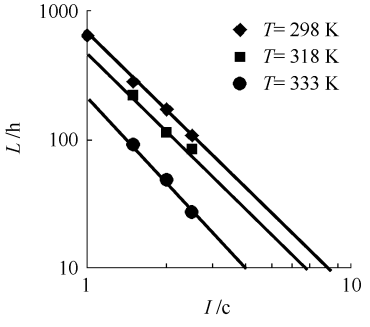


图 1 锂离子电池电应力加速寿命曲线

1.4 参数 K(T)的确定

由式(1)可知,电应力 I = 1 c时,有

$$K(T) = 1/L \tag{5}$$

通常认为,温度应力对产品失效的加速作用遵从 Arrehenius方程[4]:

$$\frac{dM}{dt} = A_0 e^{-E/kT} \tag{6}$$

式中, dM/dt是化学反应速率; M 是状态特征量; E是激活能; k是波尔兹曼常数; T是绝对温度; A_0 为常数.

试验表明,锂离子电池状态特征量 M 随时间而蜕变, $t=0$时为 M_0, $t=L$ 时为 M_L. 若 $t=L$ 时,锂离子电池失效,则 L 就是锂离子电池在化学反应下的寿命. 若温度 T与时间 t无关,对式 (6)两边积分,则

$$\int_{M_0}^{M_L} dM = \int_{t_0}^{t} A e^{-E/kT} dt$$

$$M_L - M_0 = A e^{-E/kT}(t - t_0)$$

令 $\Delta M = M_L - M_0$, $L = t - t_0$,则:

$L e^{-E/kT} = \frac{\Delta M}{A}$,由此,得到

$$\ln L = \ln\frac{\Delta M}{A} + \frac{E}{kT} = a + b\frac{1}{T} \tag{7}$$

由式 (5)和式 (7)可得

$$K(T) = \exp\left(-\left(a + \frac{b}{T}\right)\right) \tag{8}$$

式 (7)说明电应力固定的条件下,锂离子电池寿命 (失效时间) L 与温度的倒数在单对数坐标系上应为线性关系. 因此,取 $1/T, L = 1/K(T)$ (数据见表 3)在单对数坐标系作出曲线图 (图 2),从加速曲线中,即可定出方程 $K(T)$ 的系数 $a = -2.6$和 $b = 2722.5$.

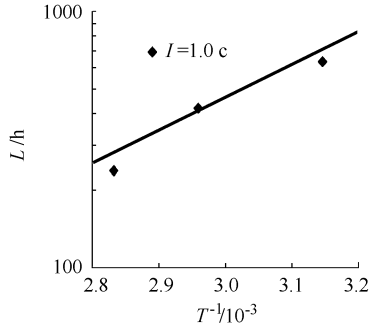


图 2　锂离子电池热应力加速寿命曲线

因此,锂离子电池基本失效率模型可表示为

$$\lambda_b = \exp\left[-\left(a + \frac{b}{T}\right)\right] \times f \tag{9}$$

式中 a, b和 C为常数.

2　工作失效率模型的建立

锂离子电池工作失效率主要决定于其基本失效率、温度、电应力、制造质量的控制等级、环境应力、应用状态、性能额定值和种类、结构等失效率影响因数. 通常由基本失效率乘以以上各因素的调整系数来表示[6]. 即:

$$\lambda_P = \lambda_b \pi_E \pi_Q \pi_K \pi_C \pi_S \tag{10}$$

式中, π_E 是环境系数; π_Q 是质量系数; π_K 是锂离子电池种类系数; π_C 是结构系数; π_S 是充电电流应力系数. 其中 π_E 和 π_Q 可按 GJB299C表 5.17-2和 5.17-3取值.

根据锂离子电池所用电解质材料不同,锂离子电池可以分为液态锂离子电池 (LIB, Lithium Ion Battery)和聚合物锂离子电池 (PLIB, Polymer Lithium Ion Battery)两大类. 按正极材料锂离子电池分为钴酸锂 ($LiCoO_2$)、镍酸锂 ($LiNiO_2$)、锰酸锂 ($LiMn_2O_4$)、磷酸铁锂 ($LiFePO_4$)等 4种. 由于试验数据不够充分,镍酸锂 ($LiNiO_2$)、锰酸锂 ($LiMn_2O_4$)、磷酸铁锂 ($LiFePO_4$)等材料的锂电池的种类系数还有待于收集试验数据和使用数据之后确定.

按形状分,锂离子电池主要分为方形、圆柱形. 方形电池采用缠绕式或叠层式结构,圆柱形电池为缠绕式结构,从试验数据来看,圆柱形结构电池的平均使用寿命要长于方形结构的锂离子电池. 原因是圆柱形结构更有利于热量的散发[7]. 取方形结构锂离子电池的 $\pi_C = 1$,取圆柱形结构锂离子电池的 $\pi_C = 0.8$.

根据 GB/T18287-2000的规定,锂离子电池充电制式有两种:一种是常温下以 0.2 c充电,称为"慢充";另一种是常温下以 1 c充电,称为"快充". "慢充"时,相对电流小,作用时间长;"快充"时,相对电流大,作用时间短. 综合来说,"快充"对电池寿命的衰减作用大于慢充. 结合试验数据,"快充"时取 $\pi_S = 1$,"慢充"时取 $\pi_S = 0.5$.

本文介绍的锂离子电池基本失效率 λ_b的预计值和试验值之比均落在 (0.7, 1.5)区间内,说明锂离子电池基本失效率数学模型是适用的. 预计值和试验数据值之比见表 4.

表 4　锂离子电池寿命预计值与试验数据的比较

I/c	电池寿命预计值/试验值		
	T = 298 K	T = 318 K	T = 333 K
1.0	1.1		
1.5	1.1	0.8	1.3
2.0	1.0	0.9	1.4
2.5	1.0	0.7	1.5

(下转第 985页)

5 结　论

本文利用高超声速飞行器冲压发动机燃烧室结构试验结果和 ANSYS软件完成了高超声速飞行器冲压发动机燃烧室壳体复杂结构在随机面分布力作用下随机响应分析与验证,取得了较好结果:0～2 000 Hz范围的振动加速度响应均方根值的计算值相对试验测量值的相对误差低于 30 %,验证了本文采用的飞行器复杂结构随机振动响应分析方法和技术途径;从而将随机响应分析由单个激励下的结构随机响应分析推进到多个面激励下的复杂结构随机响应分析;对飞行状态下飞行器燃烧室结构的随机振动响应进行了求解分析,该项工作的开展对飞行器的动力环境初步预示工作具有重要的工程应用价值.

参考文献 (References)

[1] 徐孝诚,王成华,韩增尧. 再入飞行器复杂结构随机振动响应分析研究[J]. 强度与环境, 2002, 29 (3): 1 - 4
Xu Xiaocheng, Wang Chenghua, Han Zengyao. Study on random vibration response analysis of reentry vehicle complex structure [J]. Structure & Environment Engineering, 2002, 29 (3): 1 - 4 (in Chinese)

[2] Wei Gao. Random seismic response analysis of truss structures with uncertain parameters [J]. Engineering Structures, 2007 (29): 1487 - 1498

[3] Alkhaleefi A M, Ali A. An efficient multi-point support-motion random vibration analysis technique [J]. Computers and Structures, 2002 (80): 1689 - 1697

[4] 成伟,何铁宁. 随机振动响应计算在 ANSYS中的一种实现方法[J]. 西南交通大学学报, 2002 (34): 102 - 104
Cheng Wei, He Tiening. New calculation method for calculating structural responses to random vibrations [J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2002 (34): 102 - 104 (in Chinese)

[5] 尹立中,徐孝诚. 再入飞行器的气动噪声响应分析和试验验证[J]. 导弹与航天运载技术, 2002 (3): 113 - 115
Yin Lizhong, Xu Xiaocheng. Response analysis and experimental verification for reentry vehicle subjected to aerodynamic noise [J]. Missiles and Space Vehicles, 2002 (3): 113 - 115 (in Chinese)

(责任编辑:张　嵘)

(上接第 975页)

3 结　论

根据工程实践经验,当大多数预计值与现场实际值之比落入 (0.3, 2)这个区间内,就可以认为预计效果很好[8].

根据理论分析和试验数据的验证结果,可以证明锂离子电池的基本失效率模型和工作失效率模型反映了其失效规律. 需要说明的是,由于时间、资金、试验条件等方面的限制,所建模型还不够完善,模型中的参数也有待进一步验证和修正.

参考文献 (References)

[1] 陈军,陶占良,苟兴龙. 化学电源 ——原理、技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006: 156 - 168
Chen Jun, Tao Zhanliang, Gou Xinglong. Chemical power sources—principle, technology and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 156 - 168 (in Chinese)

[2] Abraham D P, Knuth J L, Dees D W. Performance degradation of high-power lithium-ion cells—electrochemistry of harvested electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2007, 170 (2): 465 - 475

[3] Dubarry Matthieu, Svoboda Vojtech, Hwu Ruey. Capacity and power fading mechanism identification from a commercial cell evaluation [J]. Journal of Power Sources, 2007, 165 (2): 566 - 572

[4] 刘明治. 可靠性试验[M]. 北京:电子工业出版社; 2004: 75 - 80
Liu Mingzhi. Reliability test [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2004: 75 - 80 (in Chinese)

[5] GB/T 18287-2000,蜂窝电话用锂离子电池总规范[S]
GB/T 18287-2000, General specification of lithium-ion battery for cellular phone [S] (in Chinese)

[6] GJB/Z299B-1998,电子设备可靠性预计手册[S]
GJB/Z299B-1998, Reliability prediction handbook for elctronic equipment [S] (in Chinese)

[7] Inui Y, Kobayashi Y, Watanabe Y. Simulation of temperature distribution in cylindrical and prismatic lithium ion secondary batteries [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48 (7): 2103 - 2109

[8] 冯推柏,苏振华,杨家锂,等. 行波管可靠性失效率模型的研究[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 1998 (04): 156 - 168
Feng Tuibai, Su Zhenhua, Yang Jiakeng, et al. Research on reliability failure rate model of traveling wave tube [J]. Electronic Product Reliability and Environmental Testing, 1998 (04): 156 - 168 (in Chinese)

(责任编辑:娄　嘉)