XXXX

基于P2D-SEI改进模型的$LiPF_6$三元电解液延缓老化研究

林孜翰，杨廷方，苏泓锭，欧龙翔，肖恩荣
（长沙理工大学 湖南 长沙 410114）

摘 要：针对传统P2D-SEI模型对三元电解液组分演化及液相传输描述不足的问题，本文以$LiPF_6$/EC-EMC-DMC体系为研究对象，在P2D-SEI耦合老化模型基础上引入三元组分演化关系和DMC相关液相传输修正，并比较候选溶剂配比及$LiPF_6$浓度的模型响应。溶剂配比比较中，EC:EMC:DMC=10:20:70在模型输出平均SEI膜厚度、诊断极化及盐浓度分布方面表现出较为协调的变化趋势。固定该配比后，五种$LiPF_6$浓度下各指标的极值并不重合：模型关联式估算的初始电导率在1.4 mol·L⁻¹附近最高，且与1.6 mol·L⁻¹基本持平；1.0 mol·L⁻¹的q=0.1～0.9平均总极化及q=0.9极化最低；1.6 mol·L⁻¹的相对盐浓度差最低。综合传输与诊断响应，1.4 mol·L⁻¹可作为当前候选范围内的折中浓度，但并非所有单项指标的最优值。SOH校准曲线用于实验对照，不等同于独立验证；其他结论为当前模型与所考察工况范围内的预测结果，可为配方筛选和后续实验验证提供参考。

关键词：P2D-SEI模型；LiPF6；EC/EMC/DMC三元电解液；配比优化
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0844
中图分类号：TM 912　　文献标志码：A　　文章编号：2095-4239（XXXX）XX-1-14

Aging Characteristics and Composition Optimization of LiPF6/EC-EMC-DMC Ternary Electrolytes Based on an Improved P2D-SEI Model

Lin Kris, Yang Tingfang, Su Hongding, Ou Longxiang, Xiao Enrong
(Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, Hunan, China)

Abstract: This study examines $LiPF_6$/EC-EMC-DMC electrolytes using a coupled P2D-SEI aging model that incorporates ternary-solvent composition evolution and DMC-related liquid-phase transport corrections. Candidate solvent ratios and $LiPF_6$ concentrations are evaluated through model outputs. Within the investigated solvent range, EC: EMC: DMC = 10: 20: 70 shows a relatively balanced response in model-predicted average SEI thickness, diagnostic polarization, and electrolyte salt distribution. At this fixed solvent ratio, the performance extrema occur at different concentrations: the model-estimated initial conductivity is highest near 1.4 mol·L⁻¹ and is nearly unchanged at 1.6 mol·L⁻¹; 1.0 mol·L⁻¹ gives the lowest average absolute polarization over q=0.1 – 0.9 and the lowest polarization at q=0.9; and 1.6 mol·L⁻¹ yields the smallest relative salt-concentration difference. Considering the transport and diagnostic responses together, 1.4 mol·L⁻¹ is a compromise candidate within the investigated

收稿日期：2026-09-24；修改稿日期：2026-10-22。
基金项目：湖南省自然科学基金（面上项目）（2022JJ30043）湖南省自然科学基金（面上项目）（2022JJ30043）
第一作者：林孜翰（2003—），男，湖南人，硕士生，主要从事锂电池老化研究（E-mail：1309452798@qq.com.）通信作者：杨廷方（1972—），男，湖南人，副教授，博士，硕导，主要从事高电压研究（E-mal：2630544839@qq.com.
引用本文：林孜翰, 杨廷方, 苏泓锭, 等. 基于P2D-SEI改进模型的$LiPF_6$三元电解液延缓老化研究[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-14.
Citation：Lin Kris, Yang Tingfang, Su Hongding, et al. Aging Characteristics and Composition Optimization of LiPF6/EC-EMC-DMC Ternary Electrolytes Based on an Improved P2D-SEI Model[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-14.

range, not the optimum for every individual metric. The SOH calibration curve is used for comparison with experimental data and does not constitute independent validation; the remaining conclusions are model predictions limited to the investigated formulations and conditions.

Keywords: P2D-SEI model; LiPF6; EC/EMC/DMC ternary electrolyte; composition optimization

0 引言

锂离子电池在电动交通、便携式电子设备和电化学储能中应用广泛，其循环老化由活性锂损失、电解液分解、界面膜演化、电极结构变化及传输阻力增加等过程共同影响[1-8]。因此，分析电解液组成时，需要同时关注容量保持与电池内部反应、传输状态。

电解液组成影响锂盐解离与溶剂化，也关系到石墨界面成膜和离子迁移。已有研究从电解液及界面电化学、石墨嵌锂过程、非水电解液性质以及$LiPF_6$-EC-EMC体系等方面讨论了这些影响[2,9-12]。对于环状与线性碳酸酯混合体系，单独依据某一溶剂含量难以判断整体性能。

有关不同溶剂配方的电池研究和物性测量为本文提供了比较依据。已有工作考察了实际电解液老化及溶剂配方对电极循环表现的影响[13-14]，也比较了不同溶剂组合对快充性能的作用[15]。针对$LiPF_6$/EC-DMC二元体系，研究者测量了黏度、电导率及离子和溶剂扩散系数，表明传输性质由溶剂比例、盐浓度与溶剂化共同决定[16]；DMC富集、低EC体系的研究进一步讨论了溶剂组成与盐浓度的协同作用[17]。这些结果支持从多因素角度分析三元电解液，但不同配方体系之间仍需区分其适用条件。

在界面反应方面，$LiPF_6$在电解液及界面中的分解路径已有机理研究[18]。P2D模型通过耦合固相扩散、电解液传质、电荷守恒和界面反应描述电池内部状态[19-20]；相关老化模型进一步讨论了溶剂传输、SEI生长与容量衰减之间的联系[21-22]。这些模型为研究电解液组成与老化响应提供了理论框架。

近年来，锂电池电解液电导率模型、电化学模型发展、SEI多尺度建模和高能量密度电池老化半经验模型的研究[2,6,8,11]为本文选择传输描述、组织界面反应方程和设置模型参数提供了参考。本文结合可获得的物性资料及循环数据，对三元溶剂组成相关的传输和界面参数关系进行经验参数化，并以实验SOH曲线开展校准对照。本文的配比与盐浓度结果用于比较所列候选范围内的模型响应，结论适用于本文采用的参数、配方和计算工况，不作超出该范围的普适性外推。

本文基于P2D-SEI框架研究$LiPF_6$/EC-EMC-DMC电解液的组成与盐浓度效应。溶剂组成比较以传统EC:EMC=3:7为参照，考察EC:EMC:DMC=20:20:60、15:20:65和10:20:70三种候选配比；考虑到更低EC配方的成膜路径及模型适用性需要单独验证，本研究不将DMC高于70%的配方纳入当前候选结论。随后固定10:20:70配比，考察$LiPF_6$初始浓度0.8、1.0、1.2、1.4和1.6 mol·L^{-1}。结论限定于上述配方与计算工况，不作全配方空间的全局最优外推。

模型保留P2D主体传输与电化学反应框架，跟踪EC、EMC和DMC初始库存及其界面反应相关状态；EC为主要成膜路径，EMC和DMC以较弱并联路径参与SEI演化。DMC对液相有效电导率和扩散系数的影响通过传输关系进入控制方程。SOH以模型状态方程输出为基础，并结合目标电芯实验容量保持数据校准老化响应；SEI指标采用模型计算的负极区域平均膜厚度。

溶剂配比比较采用四类结果：实验校准后的SOH、模型输出的负极区域平均SEI膜厚度、1500次循环后1C诊断放电的极化响应（包括q=0.1～0.9区间平均值及q=0.9值），以及q=0.9时电解液盐浓度沿电池厚度方向的分布。$LiPF_6$浓度比较重点考察模型关联式估算的初始电导率、q=0.1～0.9平均总极化、q=0.9总极化及相对盐浓度差；SOH和平均SEI仅作辅助观察，不作为本节浓度优选的主要判据。本文不以单一指标作评判，而在所选工况范围内综合分析传输与老化响应。

1 P2D-SEI基础模型及老化机理

1.1 1.1 P2D模型结构及主要控制过程

锂离子电池充放电涉及固相锂扩散、电解液中锂盐传质、固相与液相电荷传导以及电极界面反应等耦合过程。本文采用COMSOL Lithium-Ion Battery接口建立P2D模型：沿电池厚度方向依次设置负极、隔膜和正极，在多孔电极区域内以球形代表性颗粒描述活性材料，并在颗粒径向维度求解固相锂浓度。该结构能够同时描述电池宏观厚度方向与颗粒尺度上的状态分布，模型示意见图1[11,19-20]。

活性材料颗粒内的固相锂浓度满足球坐标下的扩散控制方程：

$$\frac{\partial c_s}{\partial t}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(D_s r^2\frac{\partial c_s}{\partial r}\right) \tag{1}$$

式中，c_s为活性颗粒内的固相锂浓度，D_s为固相扩散系数，r为球形颗粒径向坐标，t为时间。颗粒中心采用对称边界条件，颗粒表面通量由界面反应电流确定；不同电极的材料参数和边界设置按模型定义给定。

电解液相中求解锂盐浓度守恒与液相电荷守恒，固相电势由固相电荷守恒确定；多孔介质有效电导率、扩散系数及迁移数用于表征孔隙结构对传输的影响。正、负极主嵌/脱锂反应采用Butler－Volmer动力学，电池端电压由固相/液相电势及边界条件联立求解[11,19-20]。SEI副反应与主反应分开定义，其动力学、膜厚和膜阻反馈在1.2节说明。

在上述基础上，本文将三元溶剂组成对液相传输的影响映射到电解液有效电导率和扩散系数中，使DMC相关修正作用于液相控制方程；盐浓度场仍由守恒方程求解，不对其结果作后处理缩放。本文的传输参数化用于比较所选候选配方，参数关系及适用范围见第2.2节[2,16]。

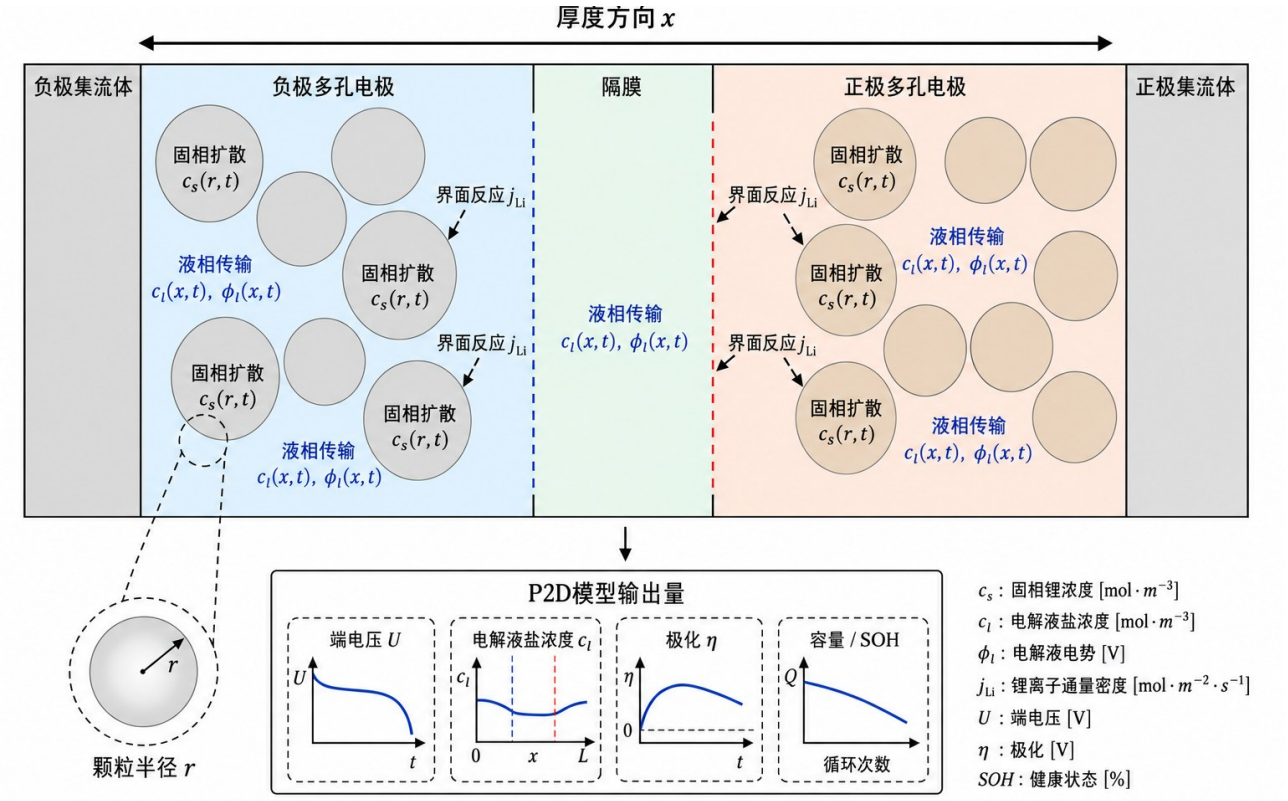


图1 P2D模型结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of P2D model structure

1.2 SEI膜生长与容量衰减机理

石墨负极在低电位下会发生电解液还原副反应，并形成固体电解质界面膜（solid electrolyte interphase，SEI）。SEI的组成和结构具有多尺度、动态演化特征，连续介质模型用于描述其宏观膜厚变化，不能覆盖所有微观反应路径[1,5-6]。本文在

P2D主体模型中保留负极SEI副反应，并采用Tafel型动力学及反应物传输限流项描述副反应电流随反应物供应和膜厚变化的趋势，SEI演化与容量损失关系如图2所示。

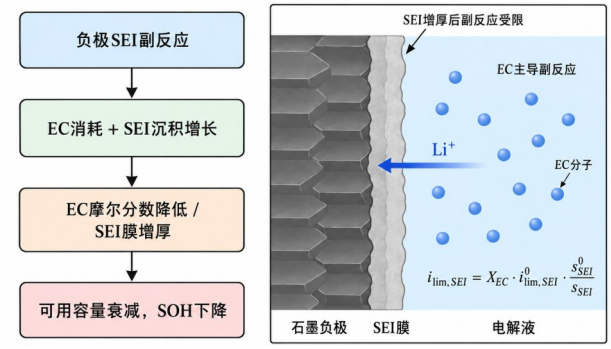


图2 SEI膜生长与容量衰减关系

Fig.2 Relationship between SEI film growth and capacity fade

EC主反应路径的反应物传输限流项沿用原P2D-SEI形式，其极限电流密度与EC的有效摩尔分数成正比，并随SEI膜厚增加而降低：

$$i_{\mathrm{lim,SEI}} = X_{\mathrm{EC}} i^{0}_{\mathrm{lim,SEI}} \frac{s^{0}_{\mathrm{SEI}}}{s_{\mathrm{SEI}}} \tag{2}$$

式中，$i_{lim,SEI}$为SEI副反应极限电流密度；X_{EC}为电解液中EC的摩尔分数；$i^{0}_{lim,SEI}$为初始状态下的SEI副反应极限电流密度；S^{0}_{SEI}为初始SEI膜厚度；S_{SEI}为循环过程中实时SEI膜厚度。

三元组分库存按初始有效含量分配到各副反应路径。路径w_k由相对活性系数η_k与初始组分摩尔分数$X_{k,0}$的乘积确定，再对EC、EMC和DMC三条路径归一化，使各路径权重之和为1。

当前三元模型在保留EC主路径的同时，增加较弱的EMC、DMC并联副反应路径。三条路径共享总副反应形成的SEI膜厚和膜阻反馈；各路径反应电流分别由Tafel动力学及相应限流项确定，随后进入原有SEI生长和活性锂损失方程。

各组分剩余库存随累计SEI副反应消耗更新，并据此计算实时界面组分。路径$X_{k,SEI}$表示路径k在时刻t的实时组分分数，由该路径剩余库存占全部路径剩余库存的比例确定。

各路径的限流入口沿用EC主路径的反应物传质限流及膜厚阻滞形式。路径k的限流项采用相对可用系数η_k、实时组分分数$X_{k,SEI}$和统一标定因子$f_{SEI,cal}$，并保留初始膜厚与实时膜厚之比$s_{0,SEI}/s_{SEI}$。

其中η_{EC} = 1，η_{EMC} = 0.00125，η_{DMC} = 0.0025，$f_{SEI,cal}$ = 2.0。Tafel动力学分别计算三条路径的副反应电流$i_{SEI,k}$，各路径电流相加后得到总副反应电流$i_{SEI,total}$，并进入原有SEI膜厚增长、膜阻反馈和活性锂损失关系；标定因子仅在限流入口作用一次，不在结果端再次缩放膜厚或SOH。

$$s_{\mathrm{SEI}} = s^{0}_{\mathrm{SEI}} + s_{\mathrm{SEI,growth}} \tag{3}$$

本文区分P2D-SEI模型直接输出的原始SOH与按统一函数形成的SOH校准曲线。原始数据保持不变；校准曲线用于与实验数据进行对照，具体关系及误差定义见第3.1节。该后处理不进入COMSOL求解，不改变SEI、极化和盐浓度等原始状态量。SEI膜厚度仍采用模型计算的负极区域平均厚度，由负极计算域内的膜厚状态求得。

1.3 模型参数、实验校准与适用范围

本文的电化学基础方程和参数沿用P2D-SEI模型设置，并结合相关文献及目标电芯信息确定。针对三元溶剂组成变化带来的液相传输和界面响应，本文参考已报道的物性规律与SEI反应研究，对相应参数关系进行经验校正；模型表达式和参数设置见第1.2节及第2.2节[2,6,8]。本文采用的路径参数为EC、EMC和DMC相对活性系数1、0.00125和0.0025，统一限流标定因子取2.0；这些是描述EC主导、EMC/DMC较弱并联路径的有效参数化系数，并非针对本文三元电解液直接测得的本征反应速率常数。现有文献为反应路径与溶剂组成效应提供定性依据，但不能作为上述具体数值的直接测量来源。由于缺少物种分辨的界面产物、各溶剂消耗量及SEI组成数据，这些系数尚不能独立辨识，相关低EC配比的膜厚与容量响应应按模型预测理解，并需进一步实验标定。

模型基于COMSOL实现P2D-SEI耦合计算。主要循环工况为20℃、初始SOC 0%、0.3C充电、1C放电，截止电压为4.3/3.1 V，循环范围约为1500次。电芯几何结构、材料参数、网格划分及求解器设置均采用COMSOL模型中的统一定义，并在各组计算中保持一致；配比研究仅改变溶剂初始组成，盐浓度研究仅改变$LiPF_6$初始浓度。

本文报告的SOH包括模型原始输出和第3.1节统一函数生成的校准曲线。校准曲线属于实验对照用后处理量，不应标注为原始COMSOL SOH；由于参照实验参与了权重调整，该对照属于校准而非

独立验证，独立预测能力仍需由未参与校准的工况检验。该函数不改变COMSOL求解状态，也不改变SEI、极化和盐浓度等原始求解量。

本文采用的SEI指标为模型计算的负极区域平均膜厚度，即对负极计算域内局部SEI厚度作空间平均，不进行等效厚度换算或结果端缩放。该连续介质模型描述宏观平均膜厚，不能代替显微表征得到的局部膜厚或SEI化学组成。本文研究定位为模型分析与候选配方筛选；对实际电芯的适用性仍需结合容量保持、界面表征和传输物性数据评价。

2 LiPF6三元电解液P2D-SEI改进模型

2.1 EC/EMC/DMC三元溶剂组分扩展

为分析三元溶剂配比对循环老化行为的影响，本文在原有EC/EMC体系基础上引入DMC，并以EC、EMC和DMC的初始比例表征不同电解液工况。三元溶剂初始组成满足：

$$X_{\mathrm{EC,init}} + X_{\mathrm{EMC,init}} + X_{\mathrm{DMC,init}} = 1 \tag{4}$$

式中三个参数分别为EC、EMC和DMC的初始摩尔分数，后续按上述候选配比设置，并在相同电芯、温度和循环制度下比较其老化及传输响应。

循环过程中，EC、EMC和DMC分别对应模型中的界面反应路径。EC为主要成膜组分；EMC和DMC通过较弱并联副反应路径参与界面反应。各路径的反应消耗由对应支路状态更新，并汇入原有SEI生长、膜阻反馈和活性锂损失关系。下式给出EC主路径的剩余库存表达：

$$m_{\mathrm{EC}} = m_{\mathrm{EC},0} - m_{\mathrm{SEI}} \tag{5}$$

其中，$m_{EC,0}$为EC初始等效物质量，m_{SEI}为EC主路径的累计SEI反应物消耗量；EMC与DMC剩余库存按各自并联路径的累计消耗状态更新。

将三条路径的剩余库存按总剩余库存归一化，可得到循环过程中的实时溶剂摩尔分数：

$$\begin{cases} X_{\mathrm{EC}} = \dfrac{m_{\mathrm{EC}}}{m_{\mathrm{EC}} + m_{\mathrm{EMC}} + m_{\mathrm{DMC}}} \\ X_{\mathrm{EMC}} = \dfrac{m_{\mathrm{EMC}}}{m_{\mathrm{EC}} + m_{\mathrm{EMC}} + m_{\mathrm{DMC}}} \\ X_{\mathrm{DMC}} = \dfrac{m_{\mathrm{DMC}}}{m_{\mathrm{EC}} + m_{\mathrm{EMC}} + m_{\mathrm{DMC}}} \end{cases} \tag{6}$$

在主路径中，EC于SEI反应中持续消耗，X_{EC}随循环逐渐降低；EMC和DMC也按各自较弱并联路径更新剩余库存。三种实时摩尔分数由各自剩余库存重新归一化计算，因而同时反映不同路径的累积消耗。该处理用于描述三元溶剂库存演化并为传输及界面反应分析提供实时组分信息。

2.2 三元电解液有效传输参数及DMC组成修正

为将DMC配比变化纳入原P2D-SEI液相传输计算，本文保留原模型中电导率和扩散系数对局部盐浓度及实时EC组成的基础依赖，并分别乘以由初始DMC摩尔分数确定的弱组成修正因子。EC-EMC配方研究及$LiPF_6$/EC-DMC二元体系的传输测量表明，电解液传输性质受溶剂组成影响[15-16]；这些研究用于支持修正形式的定性依据，修正后的参数分别进入液相电势方程和盐浓度守恒方程，盐浓度场仍由守恒方程求解，不对结果进行后处理缩放。

EC是石墨负极SEI形成的重要溶剂和成膜前驱体[12]，低EC富DMC体系的界面响应还受到溶剂组成和盐浓度共同影响[17]。结合本文的研究目标，候选配方将EC初始摩尔分数限定为不低于0.10；当EMC初始摩尔分数为0.20时，对应DMC摩尔分数为0.60～0.70。后续配比比较均在该候选范围内进行。

修正后的传输参数表示为：

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathrm{eff}} &= \sigma_{\mathrm{base}}\left(c_e, X_{\mathrm{EC}}\right) f_{\sigma,\mathrm{DMC}} \\ D_{\mathrm{eff}} &= D_{\mathrm{base}}\left(c_e, X_{\mathrm{EC}}\right) f_{D,\mathrm{DMC}} \end{aligned} \tag{7}$$

式中，σ_{base}和D_{base}分别为基础电导率和扩散系数，沿用原模型对局部盐浓度c_e及实时EC摩尔分数X_{EC}的关系；σ_{eff}和D_{eff}为修正后实际参与求解的有效传输参数；$f_{\sigma,DMC}$和$f_{D,DMC}$为由初始DMC摩尔分数X^0_{DMC}确定的无量纲组成修正因子。实时EC组成按原模型随副反应更新；初始DMC摩尔分数X^0_{DMC}在各配比计算中保持固定。

由于缺少循环过程中DMC空间分布及其对应传输物性的原位测量，本文将初始DMC比例作为名义配方参数保持固定；实时EC仍按原模型随副反应更新。该“实时EC+固定初始DMC修正”是当前模型的简化，结论不外推至组成变化显著或超出候选范围的体系。

候选范围内的DMC组成修正函数为：

$$f_{(\sigma,DMC)} = 1 + k_\sigma X_{(DMC,0)};\ f_{(D,DMC)} = 1 + k_D X_{(DMC,0)} \tag{8}$$

本文采用的DMC组成修正系数为kσ=0.002和kD=0.003。当DMC初始摩尔分数为0.60～0.70时，修正对应基础电导率增加约0.12%～0.14%，

基础扩散系数增加约0.18%～0.21%。已有研究支持电解液传输性质随溶剂组成变化的趋势[15-16]，但上述系数是本文模型中的有效参数，并非由目标三元体系的直接物性测量回归得到。因此，本文配比结果反映的是所采用参数化条件下的模型响应，其定量适用范围仍需结合三元电解液物性测量和参数敏感性研究进一步确定。

$$k_\sigma = 0.002;\ k_D = 0.003$$

本文在相同初始状态、盐浓度、温度、充放电制度和数值求解设置下，对传统EC:EMC=3:7及三种候选三元配比进行计算。式（7）—（9）给出了含DMC配方的有效传输参数设置，SEI动力学采用第2.1节所述关系。配比比较覆盖EC初始摩尔分数不低于0.10的候选范围，相关结论限定于上述配方和计算条件。

2.3 LiPF6初始浓度设置与比较方案

为分析锂盐初始浓度对电解液传输和电池响应的影响，LiPF6初始浓度通过原P2D-SEI模型的初始电解液盐浓度参数设定。不同工况间不引入额外的浓度经验因子；电解液的时空盐浓度仍由原模型已有的盐守恒方程求解，初始条件为：

$$c_l(x,0) = c_{l,0} \tag{9}$$

初始盐浓度改变后，局部盐浓度仍由原模型的守恒方程求解，并依照模型中已有的浓度相关关系进入液相传输计算；有效电导率和扩散系数沿用原模型基础关系及第2.2节所述的DMC组成修正[2,11,19-20]。SEI副反应对局部电解液盐浓度的依赖也保持原模型表达式不变，其交换电流密度表示为：

$$i_{0,\mathrm{SEI}} = \frac{c_l}{c_{l,\mathrm{ref}}} i_{0,\mathrm{SEI}}^{\mathrm{ref}} \tag{10}$$

式中，$c_{l,ref}$为参考电解液浓度，$i_{0,SEI}^{ref}$为SEI副反应参考交换电流密度。上述参考量及浓度依赖关系均沿用原P2D-SEI模型的既有设置。本文不另行拟合LiPF6浓度与电导率、有效扩散系数或SEI动力学之间的经验关联参数，也不预设以某一LiPF6浓度为中心的最优修正函数；不同工况的差异由初始盐浓度变化经原模型物性关系和控制方程耦合计算得到。

需要说明的是，当前模型沿用的浓度相关传输关系并未显式求解黏度、离子缔合/溶剂化结构演化或局部析盐边界。因此，本文$LiPF_6$浓度比较用于评价模型已有传输关系下的响应，不足以单独证明高浓度配方的低温可用性、溶解稳定性或工程经济性。

为比较$LiPF_6$初始浓度对传输及诊断响应的影响，固定EC:EMC:DMC=1:2:7（10:20:70），保持其余名义模型参数、温度及充放电工况一致，设置0.8、1.0、1.2、1.4和1.6 mol·L⁻¹五个浓度。各浓度均依据对应的循环终点状态和1C诊断放电数据进行统计，并按各自实际放电支路确定归一化容量q；1.0 mol·L⁻¹的极化数据采用本轮重新计算的诊断结果。浓度组及关注指标见表1。

表1 LiPF6初始浓度优化工况设置

Tab.1 Optimization cases of initial LiPF6 concentration

工况	$c_{l,0}$ /(mol/L)	说明
C1	0.8 mol·L⁻¹	低浓度工况
C2	1.0 mol·L⁻¹	中间浓度基准工况
C3	1.2 mol·L⁻¹	中低浓度工况
C4	1.4 mol·L⁻¹	候选折中浓度
C5	1.6 mol·L⁻¹	较高浓度工况

本文不预先设定$LiPF_6$浓度优选值。浓度比较重点考察初始电导率估算值、1C诊断放电的q=0.1～0.9平均总极化、q=0.9末端总极化及相对盐浓度差；SOH和平均SEI作为辅助结果，不据其归一化差异放大实际差别。最终根据各指标的原始物理量和变化趋势讨论当前候选浓度范围。

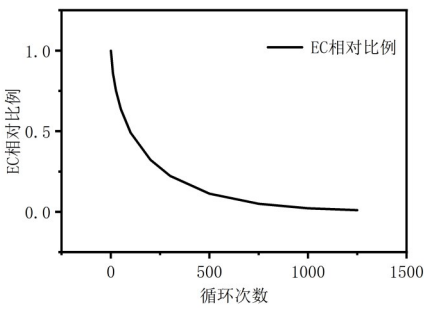
3 仿真结果与配比优化分析

3.1 三元组分数值一致性与SOH实验校准对照

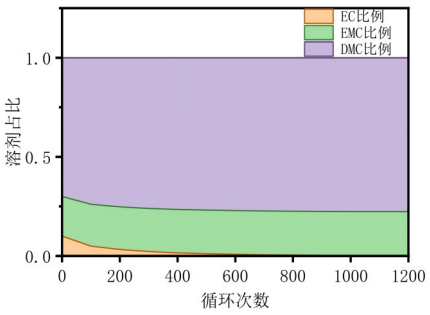
在比较不同电解液配比的循环性能之前，首先考察三元溶剂组分在循环过程中的变化。本文选取后续重点讨论的EC:EMC:DMC=10:20:70体系，跟踪EC含量及EC、EMC、DMC三元摩尔分数之和，结果如图3所示。

由图3可知，EC含量随等效循环次数增加呈递减趋势，且前期下降较快，之后逐渐减缓。这与本模型中EC参与SEI副反应的设定相一致。EC、EMC和DMC的摩尔分数之和始终接近1，表明所建立的组分更新与归一化计算在数值上保持一致。

需要指出的是，当前P2D-SEI模型的SEI主副反应受EC供给控制。对于低EC配方，模型可能因EC反应物供给减少而低估界面副反应和活性锂损失，导致原始SOH偏乐观。为使本工况SOH与



a:EC相对消耗趋势



b: 组分守恒验证

图3　三元组分变量实现与数值一致性检验

Fig. 3　Numerical consistency check of ternary component variables

同条件实验容量保持数据进行可量化对照，本文基于帝国理工学院Kirkaldy等人公开发布的LG M50T 21700锂离子电池循环老化数据集开展对比分析[23-24]。选取其中相似工况下实验5在20°C、0～100% SOC范围内，以0.3C充电、1C放电条件获得的数据。该对照为相近条件下的公开实验参考对照。

校准后处理。校准公式如下：

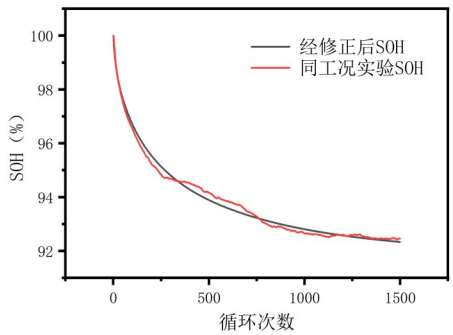
$$\mathrm{SOH}_{cal}(n;\lambda) = y(n) + \lambda\left[\mathrm{SOH}_{3:7}(n) - y(n)\right]$$
$$\lambda(x_{\mathrm{DMC}}) = 0.587904345975 + 0.035026894805z + 0.0002167440278z^2 \quad (11)$$

式中，$SOH_{cal}(n;\lambda)$表示第n次循环时经校正得到的SOH；$y(n)$表示三元体系模型在第n次循环时直接计算得到的原始SOH；$SOH_{3:7}(n)$表示传统EC=3:7体系在第n次循环时的SOH参考值；n为循环次数；λ为校正权重，其数值由DMC组分比例决定。式中，x_{DMC}表示DMC的初始摩尔分数，z为用于计算λ的DMC组分变量；本文中令$z = x_{DMC}$，并采用0～1的摩尔分数表示，该函数用于对原始SOH曲线进行后处理校正，不改变模型的原始求解结果。模型温度设为20℃，初始荷电状态（SOC）设为0%，循环从充电过程开始。充电按0.3C倍率设置，放电按1C设置，电池端电压上、下限分别设为4.3V和3.1V。循环老化计算覆盖至约1500次等效循环，并在相似工况下将模型SOH与实验数据进行对比

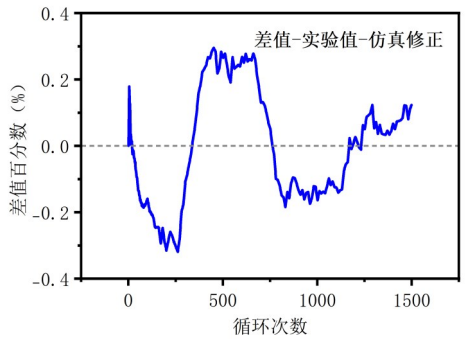
第3.1节采用的实验曲线参与了权重调整，因此图4反映的是校准曲线对参照数据的拟合/一致性，而不是留出数据上的独立验证。权重关于DMC初始比例的二次表达式是用于统一处理候选配比的经验映射，并非独立测得的反应动力学定律；除用于校准的参照工况外，其他配比的校准SOH仍属于外推评价量。

SOH曲线经修正后与同工况下实验数据对比如图4所示。

如图4所示，校准后的SOH曲线与所选公开实验参照在所比较工况下较为接近，说明该后处理



a:实验SOH曲线与仿真修正曲线对比



b:实验仿真结果和仿真修正曲线差值

图4　实验SOH与校正后模型SOH的对比及相对偏差

Fig. 4　Comparison of experimental and corrected model SOH and their relative deviation

可用于描述该参照工况下的容量保持曲线形状。由于同一参照数据参与了权重调整，图4不能作为独立验证；模型对其他配比、倍率、温度及电芯体系的预测能力仍需未参与校准的实验数据检验。

3.2 不同溶剂配比修正后SOH对比

为比较不同溶剂配比下的长期容量保持特征，本节以传统EC:EMC=3:7体系为参照，并对比EC:EMC:DMC=10:20:70、15:20:65和20:20:60三组候选体系。传统体系曲线采用P2D-SEI模型原始输出；三元体系曲线则沿用第3.1节式(11)所述的统一SOH后处理校正关系，以各配比的原始SOH为基础，并在相同循环次数处参照传统体系曲线进行加权校正。

该校正关系中的权重由DMC初始摩尔分数确定，三组配比使用同一函数形式。此处理仅用于形成跨配比SOH比较曲线，图5给出了前1500次循环范围内的对比结果。

需特别区分图5的口径：传统3:7曲线为原始模型输出，三元曲线为第3.1节实验校准后的SOH。因而图5中的差值是“传统组原始输出—三元组校准评价量”的跨口径比较，不应直接解释为仅由溶剂配比造成的实验容量提升；三元体系的原始SOH仍应与校准SOH分开报告。

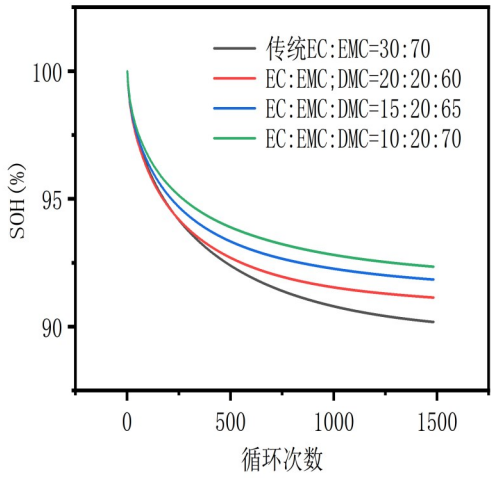


图5 传统EC/EMC与三元EC/EMC/DMC体系的SOH对比

Fig. 5 SOH comparison between the conventional EC/EMC and ternary EC/EMC/DMC systems

由图5可见，各体系SOH均随循环次数增加而下降，且呈现初期下降较快、后期逐渐趋缓的变化特征。图中的传统组为原始模型曲线，三元组为校准SOH曲线；以下末端差值仅用于说明本文采用的校准评价口径，不等同于同一求解口径下的纯模型差异或已经实测证实的寿命提升。相较传统EC=3:7体系，三元体系的校准SOH曲线整体较高；在三种三元配比中，SOH随DMC比例由60%增加至70%而依次升高。在1500次循环末端，传统3:7组SOH为90.180%，20:20:60、15:20:65和10: 20: 70体系分别为91.137%、91.842%和92.345%，较传统组分别高0.957、1.662和2.165个百分点。对应地，若以该节点的SOH损失量进行比较，三种三元体系相对传统组的损失幅度分别降低约9.75%、16.93%和22.05%。这些结果说明，在当前校准函数及候选组成范围内，三元体系呈现较高的校准SOH评价值，不据此单独作因果归因。

3.3 不同配比对模型输出平均SEI膜厚度的影响

为比较不同溶剂配比下SEI的循环演化，本节采用P2D-SEI模型直接输出的负极区域平均SEI膜厚度，单位为nm。比较传统EC:EMC=30:70体系和三元EC:EMC:DMC=20:20:60、15:20:65、10:20:70体系。这里的平均值是对每个循环节点负极计算域内局部膜厚作空间算术平均，其定义见式(12)；该量未进行等效换算或结果端缩放，各组初始平均膜厚均为10 nm。

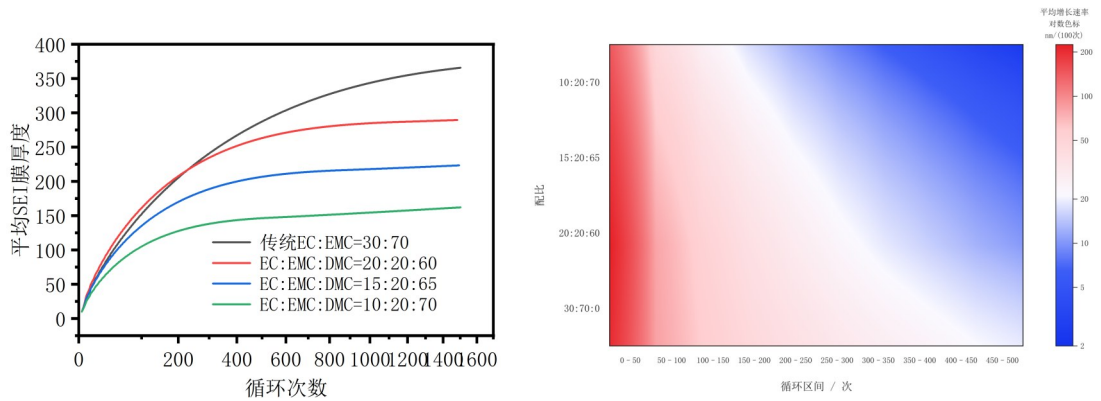
$$\bar{s}_{\mathrm{SEI}}(N)=\frac{\int_{\Omega_n} s_{\mathrm{SEI}}(x,N)\,\mathrm{d}x}{\int_{\Omega_n}\mathrm{d}x} \tag{12}$$

式(12)中，Ω_n表示负极计算域，x为电池厚度方向坐标，$S_{SEI}(x,N)$为第N次循环时局部SEI膜厚；分母为负极域长度，因此所得量为负极区域的算术空间平均。该定义与模型后处理的域积分平均一致；以nm报告时将以m计的厚度乘以10^9。图7所列数值均为这一平均膜厚。

为比较不同循环区间内的平均SEI增厚速率，定义相邻循环节点间的平均增长速率：

$$\bar{v}_{\mathrm{SEI},i}=100\,\frac{\delta_{\mathrm{SEI}}(N_{i+1})-\delta_{\mathrm{SEI}}(N_i)}{N_{i+1}-N_i} \tag{13}$$

式中，厚度项表示相应循环节点处模型输出的负极区域平均SEI膜厚度，n_1和n_2分别为所取区间的起始与终止循环数；系数100将速率换算为每100次循环的平均增厚量。图7给出平均膜厚曲线，阶段增长速率由模型输出在相应区间端点的差值计算。



(a) 不同电解液配比下SEI膜厚度变化　　(b) SEI膜增长速率热力图

图6 不同电解液配比下SEI膜厚度变化曲线与增长速率热力图

Fig.6 Thickness Variation Curve and Growth Rate Heatmap of SEI Membranes under Different Electrolyte Formulations

由图6(a)可见，四种配比下模型输出的负极区域平均SEI膜厚度均随循环持续增加，且呈现前期增长较快、后期逐步趋缓的特征。传统30:70体系的平均膜厚为365.285nm，20:20:60、15:20:65和10:20:70体系依次为289.568nm、223.298nm和161.894nm。以共同初始厚度10nm扣除后计算净增厚量，三种三元体系较传统组分别低约21.3%、40.0%和57.3%。

图6（b）给出了不同配比下前500次循环的平均SEI膜增长速率。各组在循环初期均表现出较快的膜厚增长，但速率随后明显下降。0～100次区间，20:20:60、传统30:70、15:20:65和10:20:70体系的平均增长速率分别为151.953、143.058、125.720和95.439nm/(100次)；因此，首个区间并未呈现随EC含量降低而单调下降的关系。自100次循环后，传统组的增长速率高于三元体系，且三元体系总体按20:20:60、15:20:65、10:20:70的顺序递减。这一前快后缓的趋势与模型中SEI膜逐渐增厚、膜阻及传输阻碍增强，以及副反应反应物持续消耗的作用相一致。由于不同配比同时改变了EC、EMC和DMC含量，且20:20:60体系在最初100次的速率略高于传统组，因此该差异应解释为配比相关传输与界面反应共同作用下的模型结果，不宜单独归因于某一种溶剂。综上所述，EC作为SEI膜增长的主因，随着EC含量下降，SEI膜呈现逐渐下降的趋势。

3.4 不同配比对极化和放电性能的影响

为比较传统二元电解液与三元候选配比在长期循环后的放电极化，本节选取EC:EMC=30:70和EC:EMC:DMC=20:20:60、15:20:65、10:20:70四种工况。各组均采用约1500次循环后的各自保存状态进行1C诊断放电，并按实际放电容量归一化得到q，以避免用相同时间点代替不同配比下的相同放电进程。

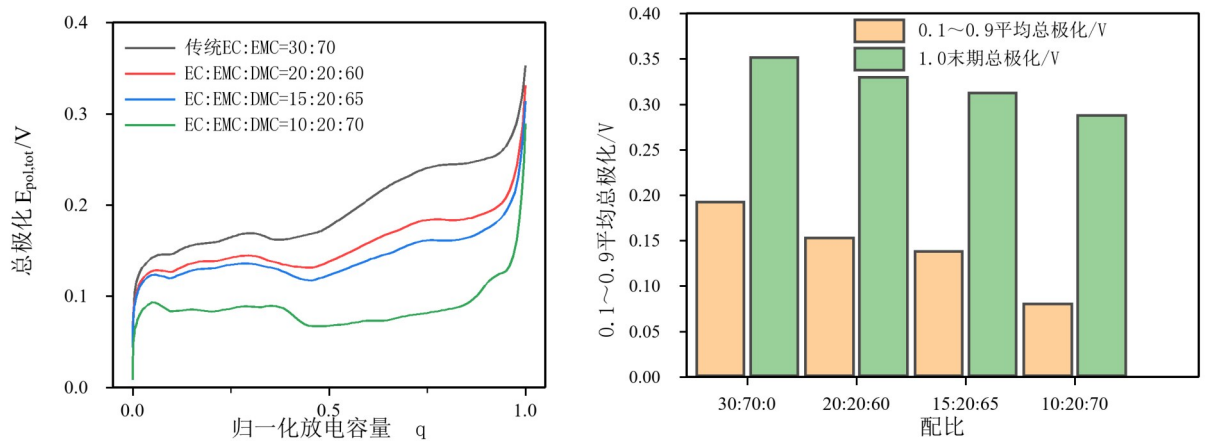
极化量统一采用COMSOL求解/后处理得到的总极化变量，其符号定义及用于图表的绝对值见式(14)。图8(a)绘制绝对总极化随归一化放电容量q的变化；q=0.1～0.9平均总极化按该区间绝对总极化对q的梯形积分并除以0.8计算，q=1端点另列为放电末期极化。

$$E_{pol,tot} = E_{cell} - E_{ocv,cell},\quad \Pi_{tot} = |E_{pol,tot}|,\quad \bar{\Pi}_{0.1-0.9} = \frac{1}{0.8}\int_{0.1}^{0.9}\Pi_{tot}(q)\,dq \tag{14}$$

其中，E_{cell}为求解得到的电池端电压，$E_{ocv,cell}$为同一状态下的平衡/开路电压。SEI膜阻对端电压的影响已经通过模型求解中的膜阻反馈体现；该指标是整体端电压偏离量，不是单独分离出的某一极化机理。

由图7可见，四种配比的总极化均随归一化放电容量增加而上升，并在放电末段增幅更明显，说明放电推进时电池端电压相对平衡电压的偏离逐步扩大。与传统30:70:0相比，三种三元配比的曲线整体下移；这表明在本模型及当前候选配比下，三元组成对应的诊断放电极化较低。

定量比较表明，传统30:70:0组的q=0.1～0.9平均总极化、q=0.9极化和q=1末期极化可



(a) 总极化随归一化放电容量的变化　　(b) 区间平均极化与放电末期极化对比

图7 传统与三元电解液配比在循环后1C诊断放电中的极化特性

Fig.7 Polarization during post-cycling 1C diagnostic discharge for conventional and ternary electrolyte compositions

见表2。

表2 不同电解液配比循环后1C诊断放电极化指标对比

Tab. 2 Comparison of polarization indicators during post-cycling 1C diagnostic discharge for different electrolyte compositions

配比	q=0.1～0.9区间平均总极化/V	q=0.9总极化/V	q=1末期极化/V	相较降低
30:70:0（传统）	0.193442	0.250672	0.352461	0
20:20:60	0.154007	0.191573	0.330979	20.39%
15:20:65	0.139326	0.173726	0.313359	27.98%
10:20:70	0.081301	0.113482	0.288872	57.97%

由表2可见，与传统30:70:0体系相比，三种三元配比的q=0.1～0.9平均总极化均有所降低，且从20:20:60到10:20:70进一步下降，降幅分别为20.39%、27.98%和57.97%。q=0.9处及放电末期极化也呈现相同排序，说明在本模型和所考察配比范围内，三元配方对应的诊断放电极化预测值较低，其中10:20:70组最低。

3.5 不同配比对电解液盐浓度分布的影响

为比较不同溶剂配比下的电解液盐浓度分布，选取传统EC:EMC=30:70以及EC:EMC:DMC=20:20:60、15:20:65和10:20:70四种体系。三元体系使用各自已保存的循环终点解进行1C诊断放电，并根据各组放电电流积分确定归一化放电容量q，在q=0.9处提取盐浓度；传统体系采用已有的q=0.9诊断剖面。图9展示负极、隔膜和正极范围内的厚度方向分布。

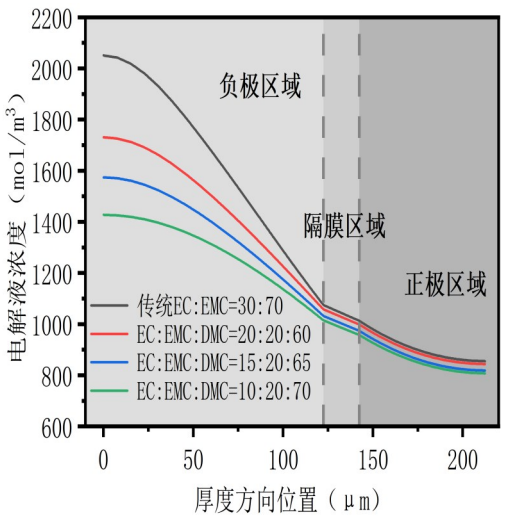


图8 q=0.9时不同电解液配比下电解液盐浓度沿厚度方向的分布

Fig.8 Electrolyte salt concentration profiles across the cell thickness at q=0.9 for different electrolyte compositions

由图8可见，总体来看放电过程中电解液盐浓度沿电池厚度方向形成连续梯度，负极、隔膜与正极交界处的斜率变化反映了不同区域内反应源项和有效传输条件的差异。表3显示，传统30:70:0体系的浓度差为1195.70 mol/m³；20:20:60、15:20:65和10:20:70三元体系分别为886.83、755.32和619.74 mol/m³，相较传统体系分别降低25.83%、36.83%和48.17%。

不同配比在q=0.9时的最大盐浓度、最小盐浓度及浓度差见表3。

表3 不同配比在q=0.9时的盐浓度统计

Tab. 3 Salt concentration statistics at q=0.9 for different electrolyte compositions

配比	最大浓度/(mol/m³)	最小浓度/(mol/m³)	浓度差Δce/(mol/m³)	相较传统组降低/%
30:70:0（传统）	2050.88	855.18	1195.70	0.00
20:20:60	1730.61	843.78	886.83	25.83
15:20:65	1573.93	818.62	755.32	36.83
10:20:70	1427.42	807.68	619.74	48.17

在所考察的三元配比范围内，DMC比例由60%提高至70%时，q=0.9处的盐浓度差逐步减小，10:20:70体系在三种候选三元配比中具有最低的浓度差。这表明低EC高DMC体系有助于改善盐浓度空间均匀性。

3.6 $LiPF_6$浓度对候选配比传输与老化响应的影响

为分析锂盐浓度对候选配比传输与诊断响应的影响，本节固定EC:EMC:DMC=10:20:70，考察0.8、1.0、1.2、1.4和1.6 mol·L⁻¹五种$LiPF_6$初始浓度。各组均使用相应循环终点状态及其1C诊断放电数据；每组均根据自身放电曲线确定归一化容量q，不以统一绝对时间代替q=0.9；q=0.1～0.9平均总极化由区间数据按q作梯形积分并除以0.8得到，q=0.9末端极化由相邻采样点插值。

不同工况的初始$LiPF_6$浓度不同，绝对浓度差会受到浓度基准影响，因此采用相对盐浓度差描述q=0.9时盐浓度分布相对于初始浓度的非均匀程度：

$$\Delta c_{e,rel} = \frac{c_{e,max} - c_{e,min}}{c_{e,0}} \times 100\% \quad (15)$$

式中，各符号分别表示q=0.9时厚度方向的最大盐浓度、最小盐浓度及该工况初始盐浓度。表4列出五组模型关联式估算的初始电导率、q=0.1～0.9平均总极化、q=0.9总极化及相对盐浓度差。1.0 mol·L⁻¹在q=0.9时最大盐浓度为1427.421 mol·m⁻³、最小盐浓度为807.677 mol·m⁻³，浓度差为619.744 mol·m⁻³，相对浓度差为61.9744%。因此，对跨浓度盐差异的解释应将其作为模型比较参考。$c_{e,max}c_{e,min}q = 0.9c_{e,0}$

表4显示，$LiPF_6$浓度改变后，模型估算的初始电导率与诊断极化、盐浓度均匀性并不同步变化。初始电导率由0.8 mol·L⁻¹时的0.582928 S·m⁻¹总体升高，在1.4 mol·L⁻¹达到0.654191 S·m⁻¹；1.6 mol·L⁻¹为0.654137 S·m⁻¹，与1.4 mol·L⁻¹基本持平。q=0.1～0.9平均总极化及q=0.9末端极化均以1.0 mol·L⁻¹最低，分别为0.081301 V和0.113482 V；两项极化在较高浓度组总体上升，1.6 mol·L⁻¹最高。相对盐浓度差则随浓度增加总体下降，从0.8 mol·L⁻¹的78.3063%降至1.6 mol·L⁻¹的51.8666%。因此，较高初始电导率并不等同于更低的诊断极化，而较小的相对盐浓度差也不能单独代表综合性能更优。

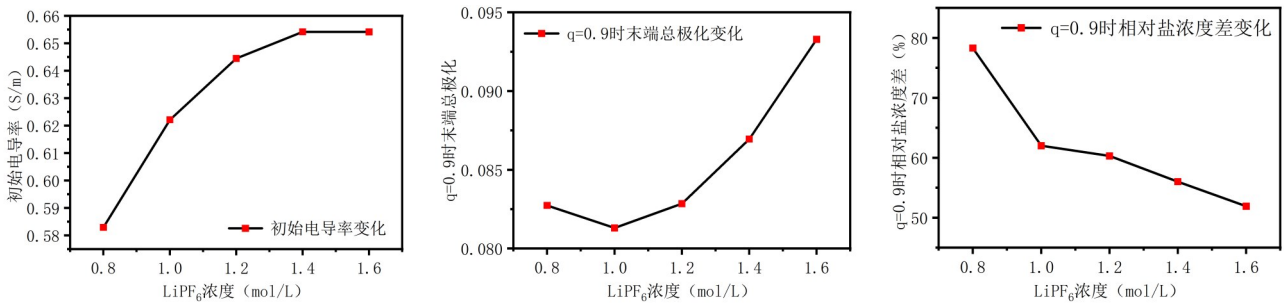
表4 不同$LiPF_6$浓度下的传输与诊断响应指标

Tab. 4 Transport and diagnostic responses at different $LiPF_6$ concentrations

$LiPF_6$浓度/(mol·L⁻¹)	初始电导率估算/(S·m⁻¹)	q=0.1～0.9区间平均总极化/V	q=0.9总极化/V	q=0.9相对盐浓度差/%
0.8	0.582928	0.082734	0.115015	78.3063
1.0	0.622151	0.081301	0.113482	61.9744*
1.2	0.644476	0.082846	0.114473	60.3297
1.4	0.654191	0.086947	0.118739	55.9517
1.6	0.654137	0.093281	0.124838	51.8666

1.4 mol·L⁻¹可作为传输与诊断指标之间的候选折中点，但需区分其与单项最优值的差别。其模型估算初始电导率为0.654191 S·m⁻¹，与1.6 mol·L⁻¹的0.654137 S·m⁻¹仅相差约0.008%；相较1.2 mol·L⁻¹，电导率高约1.51%，相对盐浓度差低4.3780个百分点，但q=0.9极化高4.266 mV。相较1.6 mol·L⁻¹，1.4 mol·L⁻¹的q=0.9极化低6.099 mV，而相对盐浓度差高4.0851个百分点。相较1.0 mol·L⁻¹，1.4 mol·L⁻¹的相对盐浓度差低6.0226个百分点，但q=0.9极化高5.257 mV。由此，1.4 mol·L⁻¹的依据在于电导率处于平台高值、末端极化低于1.6 mol·L⁻¹且相对盐浓度差优于1.0～1.2 mol·L⁻¹；若只追求最低极化或最低相对盐浓度差，分别对应1.0和1.6 mol·L⁻¹。

图9进一步显示，初始电导率在1.4～1.6 mol·L⁻¹范围进入平台；诊断极化最低值出现在1.0 mol·L⁻¹，而相对盐浓度差随浓度上升总体下降，并在1.6 mol·L⁻¹达到最低。综合来看，1.4 mol·L⁻¹在较高电导率平台、末端极化和盐浓度均匀性之间呈现较好的折中；该判断针对本文考察的五组浓度和模型条件，不代表各单项指标均在此浓度达到极值，也不外推为全局最优浓度。



(a) 初始电导率估算 (b) q=0.9末端总极化 (c) q=0.9相对盐浓度差

图9 不同$LiPF_6$浓度下初始电导率、末端极化与相对盐浓度差

已有EC/EMC体系实验表明，盐浓度提高带来的载流子数增加可能与黏度上升、离子迁移率下降及极化增加相竞争，且最佳浓度会随电极结构和倍率改变[25]。该文献为趋势与适用边界提供背景，并非对本文EC/EMC/DMC石墨电芯的直接验证。由于本模型没有显式纳入黏度和析盐约束，1.4 mol·L^{-1}应表述为当前模型候选范围内的折中值，而非可直接用于工程配方的最终最优浓度。

3.7 综合评价与推荐配比

综合不同溶剂配比的SOH、模型输出平均SEI膜厚度、诊断极化和盐浓度分布，在本文考察的传统30:70:0及三种三元候选配比范围内，10:20:70呈现出较协调的模型响应。20:20:60、15:20:65和10:20:70三组的实验校准SOH依次提高，模型输出平均SEI膜厚度、q=0.1～0.9平均极化及q=0.9盐浓度差则依次降低。由于每种配比同时改变EC、EMC和DMC含量，这些结果反映的是候选配方整体变化下的模型响应，不能单独归因于某一溶剂。当前研究范围将DMC比例上限设为70%，故结论不外推至更高DMC、极低EC配方。

q与传统EC:EMC=30:70体系相比，候选EC:EMC:DMC=10:20:70体系的模型输出平均SEI膜厚度为161.894 nm，低于传统组的365.285 nm；q=0.1～0.9平均总极化由0.193442V降至0.081301V，q=0.9总极化由0.250672V降至0.113482V，q=0.9盐浓度差由1195.70 mol·m^{-3}降至619.74 mol·m^{-3}。表5中的1500次SOH分别采用传统组原始模型输出和三元组实验校准结果，因处理口径不同，该SOH差值需结合第3.1节校准方法理解，不作为单独的因果证据。

据此，溶剂配比筛选阶段的主要模型输出与诊断结果归纳如表5所示：

表5 传统体系与候选三元配比的模型输出和诊断指标对比

Tab. 5 Comparison of model outputs and diagnostic indicators between the conventional and candidate ternary electrolytes

指标	传统30:70	三元10:20:70	变化
1500次SOH	90.180%	92.345%	+2.165个百分点
1500次负极平均SEI膜厚度	365.285nm	161.894nm	降低55.69%
q=0.1～0.9区间平均总极化	0.193442V	0.081301V	降低57.97%
q=0.9总极化	0.250672V	0.113482V	降低54.73%
q=0.9盐浓度差	1195.70 mol/m³	619.74 mol/m³	降低48.17%

固定EC:EMC:DMC=10:20:70后，$LiPF_6$浓度结果显示不同指标的优势位置并不一致：1.4 mol·L^{-1}的初始电导率估算值最高，但与1.6 mol·L^{-1}基本持平；1.0 mol·L^{-1}的平均极化和q=0.9末端极化最低；1.6 mol·L^{-1}的相对盐浓度差最低。1.4 mol·L^{-1}相较1.6 mol·L^{-1}具有较低末端极化，同时相对盐浓度差仍处于较优水平，因而可作为偏重综合传输表现的候选折中浓度。

本节不以$LiPF_6$浓度下SOH或平均SEI的细小变化作优选依据。对于盐浓度效应的横向讨论，重点采用表4中定义清楚的电导率估算值、按q提取的诊断极化和相对盐浓度差，并保留各数据源说明；因此，结论限于这些已核对的传输与诊断指标。

综合来看，若以诊断极化最低为首要目标，1.0 mol·L^{-1}表现较好；若以q=0.9相对盐浓度差最低为目标，1.6 mol·L^{-1}更优。1.4 mol·L^{-1}处于电导率平台高值，q=0.9极化低于1.6 mol·L^{-1}，且相对盐浓度差较1.0和1.2 mol·L^{-1}更低。故本文将1.4 mol·L^{-1}表述为当前模型与已比较范围内的综合候选浓度，而非所有指标的单项最优或全局最优。

EC:EMC:DMC = 10:20:70，$LiPF_6$初始浓度= 1.4 mol·L^{-1}（当前比较范围内的候选折中值）

4 结 论

（1）在本文P2D-SEI模型及所设DMC传输关系下，三元候选配比的模型输出表现出配比相关差异；在基于该模型预测的范围内，10:20:70对应较低的诊断极化和盐浓度梯度，不直接等同于对实际电芯寿命提升的实验验证。

（2）不同配比对模型输出的负极平均SEI膜厚度及传输响应具有影响。EC:EMC:DMC=10:20:70在平均SEI、平均极化和盐浓度差等指标间表现出较协调的趋势，可作为后续实验验证的候选配方；本结论限定于DMC不超过70%的候选范围。

（3）固定EC:EMC:DMC=10:20:70时，$LiPF_6$浓度下的电导率估算、诊断极化及相对盐浓度差呈现不同权衡：1.4～1.6 mol·L^{-1}处于电导率平台高值，1.0 mol·L^{-1}的诊断极化最低，1.6 mol·L^{-1}的相对盐浓度差最低。综合考虑后，1.4 mol·L^{-1}可作为当前模型范围内的候选折中浓度；

适用范围说明：本文结果主要是P2D-SEI模型预测；SOH曲线与参照实验的相符程度属于校准对照，不等于独立验证。模型未完整覆盖颗粒开裂、锂析出、正极结构退化、接触损失及溶剂特异性SEI化学组成演化；平均SEI膜厚度是连续介质模型的负极域平均量，不应与显微局部厚度直接等同。尤其1.4与1.6 mol·L^{-1}的部分指标差异有限。

参 考 文 献

[1] PELED E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—The solid electrolyte interphase model[J]. Journal of The Electrochemical Society,1979,126(12):2047-2051.

[2] 周思飞, 李骏, 王小飞, 张道明, 薛浩亮. 锂电池电解液电导率模型研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(11): 3688-3698. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0344.

[3] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4303-4417.

[4] 邢丽丹,谢启明,李伟善.电解液及其界面电化学性质的机理研究进展[J].物理学报,2020,69(22):228205.

[5] VERMA P, MAIRE P, NOVÁK P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta,2010,55(22):6332-6341.

[6] 张慧敏, 王京, 王一博, 郑家新, 邱景义, 曹高萍, 张浩. 锂离子电池SEI多尺度建模研究展望[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(2): 366-382.

[7] VETTER J,NOVÁK P,WAGNER M R,et al.Ageing mechanisms in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 147(1-2): 269-281.

[8] 祝庆伟, 俞小莉, 吴启超, 徐一丹, 陈芬放, 黄瑞. 高能量密度锂离子电池老化半经验模型[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(7): 2324-2331. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0725.

[9] AURBACH D, LEVI M D, LEVI E, et al. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145 (9):3024-3034.

[10] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond [J].Chemical Reviews,2014,114(23):11503-11618.

[11] 昝文达, 张睿, 丁飞. 锂离子电池电化学模型发展与应用[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(7): 2302-2318. DOI: 10.19799/j. cnki. 2095-4239.2023.0296.

[12] ZHANG S S, JOW T R, AMINE K, HENRIKSEN G L. LiPF6-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2002,107(1):18-23.

[13] GRÜTZKE M,KRAFT V,HOFFMANN B,et al.Aging investigations of a lithium-ion battery electrolyte from a field-tested hybrid electric vehicle[J].Journal of Power Sources,2015,273:83-88.

[14] KLETT M,GILBERT J A,PUPEK K Z,et al.Layered oxide,graphite and silicon-graphite electrodes for lithium-ion cells: Effect of electrolyte composition and cycling windows[J]. Journal of The Electrochemical Society,2017,164(1):A6095-A6102.

[15] WU X, LIU T, BAI Y, et al. Effects of solvent formulations in electrolytes on fast charging of Li-ion cells[J].Electrochimica Acta, 2020,353:136453.

[16] UCHIDA S, KIYOBAYASHI T. How does the solvent composition influence the transport properties of electrolyte solutions? LiPF6 and LiFSA in EC and DMC binary solvent[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(18): 10875-10887. DOI: 10.1039/D1CP00967B.

[17] IDE Y, TODOROV Y M, DEGUCHI M, ABE K. DMC-rich, low-EC, moderately concentrated electrolytes for lithium-ion batteries: Roles of solvent composition and salt concentration[J]. Journal of Power Sources,2026,681:240242.

[18] SPOTTE-SMITH E W C, BLAU S M, XIE X, et al. Elementary decomposition mechanisms of lithium hexafluorophosphate in battery electrolytes and interphases[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(1):347-355.

[19] 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.

[20] FULLER T F, DOYLE M, NEWMAN J. Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell[J]. Journal of The Electrochemical Society,1994,141(1):1-10.

[21] PLOEHN H J, RAMADASS P, WHITE R E. Solvent diffusion model for aging of lithium-ion battery cells[J]. Journal of The Electrochemical Society,2004,151(3):A456-A462.

[22] RAMADASS P, HARAN B, GOMADAM P M, WHITE R, POPOV B N. Development of first principles capacity fade model for Li-ion cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(2): A196-A203.

[23] KIRKALDY N, SAMIEIAN M A, OFFER G J, et al. Lithium-ion battery degradation: Comprehensive cycle ageing data and analysis for commercial 21700 cells[J]. Journal of Power Sources, 2024, 603: 234185.

[24] KIRKALDY N, SAMIEIAN M A, OFFER G, et al. Data from: "Lithium-ion battery degradation: comprehensive cycle ageing data and analysis for commercial 21700 cells"[DS/OL]. Version 1. Zenodo, 2024.

[25] KREMER L S, DANNER T, HEIN S, et al. Influence of the electrolyte salt concentration on the rate capability of ultra-thick NCM 622 electrodes[J]. Batteries & Supercaps, 2020, 3(11): 1172-1182. DOI:10.1002/batt.202000098.