

# 锰酸锂离子电池容量衰减机理及多物理场耦合分析

龚佳乐, 邹淑云\*, 江旭, 曾彤

长沙理工大学能源与动力工程学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2026年4月19日; 录用日期: 2026年4月30日; 发布日期: 2026年6月9日

## 摘要

本研究旨在揭示锰酸锂离子电池容量衰减的内在机制, 为延长电池寿命及提升安全性提供关键策略。利用COMSOL软件建立了尖晶石型锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )-石墨( $\text{LiC}_6$ )电池的一维电化学-热耦合模型。在模型验证基础上, 开展了长达2000次的循环充放电仿真, 系统研究了不同循环周期下的电流、电位响应及容量演变规律, 并进行了热特性分析。研究表明, 电池容量衰减呈现出循环初期较快, 后期衰减速率趋缓的阶段特征。宏观上, 高倍率放电(4C)导致浓差极化显著增加, 实际容量仅为额定容量的70%, 同时, 其导致的高温环境也会导致容量衰减的发生; 微观上, 固体电解质界面膜(SEI)的持续生长与负极析锂是导致活性锂损失(LLI)的核心机制。明确了SEI膜增厚导致的阻抗上升与析锂引发的死锂积累是容量衰减的主因, 据此提出了材料改性、充放电策略优化和改进散热环境的寿命延长方案。

## 关键词

锂离子电池,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 容量衰减, SEI膜, COMSOL

# Capacity Fading Mechanism of Lithium Manganese Oxide Lithium-Ion Batteries and Multiphysics Coupling Analysis

Jiale Gong, Shuyun Zou\*, Xu Jiang, Tong Zeng

College of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha Hunan

Received: April 19, 2026; accepted: April 30, 2026; published: June 9, 2026

## Abstract

This study aims to elucidate the intrinsic mechanisms underlying capacity decay in lithium

\*通讯作者。

文章引用: 龚佳乐, 邹淑云, 江旭, 曾彤. 锰酸锂离子电池容量衰减机理及多物理场耦合分析[J]. 电力与能源进展, 2026, 14(3): 214-223. DOI: 10.12677/aepe.2026.143022

manganate-ion batteries, providing critical strategies for extending battery life and enhancing safety. Using COMSOL software, a one-dimensional electrochemical-thermal coupling model was established for spinel lithium manganate ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )-graphite ( $\text{LiC}_6$ ) batteries. Based on model validation, 2000 cycling charge-discharge simulations were conducted to systematically investigate current and potential responses, capacity evolution patterns under various cycling conditions, and thermal characteristics. The results demonstrate that battery capacity decay exhibits a phased pattern: rapid initial rate followed by a decelerated subsequent phase. Macroscopically, high-rate discharge (4C) significantly increases concentration polarization, reducing actual capacity to merely 70% of the rated capacity, while the resulting high-temperature environment contributes to capacity degradation. Microscopically, the continuous growth of the solid electrolyte interfacial membrane (SEI) and lithium deposition at the anode are the primary mechanisms driving lithium loss in active material (LLI). The study identifies SEI film thickening-induced impedance increase and lithium deposition-triggered dead lithium accumulation as the main causes of capacity decay, proposing solutions including material modification, optimized charge-discharge protocols, and improved thermal management for extended battery life.

## Keywords

Lithium-Ion Battery,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Capacity Decay, SEI Film, COMSOL

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

锂电池作为能源转换与存储的核心载体，其能量密度、循环寿命与安全性能已成为制约新能源产业规模化落地的关键因素。锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )离子电池因成本低、安全性好仍占据重要市场份额，但在高温存储及循环过程中存在锰溶解与容量衰减问题，突破该技术瓶颈是全球能源领域的核心研究课题。

现有研究已在锂电池衰减机理与寿命预测方面取得重要进展。Choi N.等[1]通过构建伪二维电化学模型，揭示了 SEI 膜生长与死锂积累对锂金属电池容量的协同衰减机制；Sun J.等[2]明确了低温环境( $-5^\circ\text{C}$ 至 $5^\circ\text{C}$ )对电池老化的加速效应，但未考虑时间维度的耦合影响；马悦等[3]系统梳理了基于模型与数据驱动的寿命预测方法，提出需深化多因素耦合作用研究；钟炜[4]提出利用主成分分析(PCA)对锂电池特征降维后结合长短期神经网络(LSTM)模型实现高精度容量预测，何法等[5]融合卷积层的局部特征提取能力与 LSTM 的时序依赖建模优势，进一步提升了锂电池容量预测的时效性与稳定性；赵云浩[6]阐述了锰酸锂离子动力电池安全性能方面的研究，为之后在锰酸锂离子动力电池的安全性能方面的研究指明了方向；张宇飞[7]基于伪二维(P2D)模型揭示的 SEI 膜生长与内阻关联机制，为材料优化提供了理论依据。

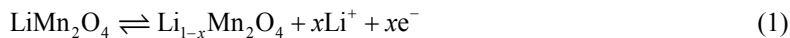
然而，当前研究多局限于单一因素，缺乏对一维电化学模型下的衰减机理深度解析。本研究旨在通过构建尖晶石型锰酸锂-石墨电池的电化学模型，重点探究 SEI 膜演化与析锂副反应对全生命周期容量的影响，以推动锂电池技术向高能量密度和长循环寿命方向发展。

## 2. 电化学模型表述

采用 COMSOL 软件构建锂离子电池 P2D 模型。模型选取锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )为正极活性材料，石墨( $\text{LiC}_6$ )为负极活性材料，电解质为  $1\text{ mol/L LiPF}_6$ 。其工作原理如图 1 所示。

电化学反应机理如下：

正极反应(锰酸锂):



负极反应式(石墨):



析锂副反应(微观机制):

当负极电位  $\varphi_s - \varphi_l < 0\text{V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 时, 发生:

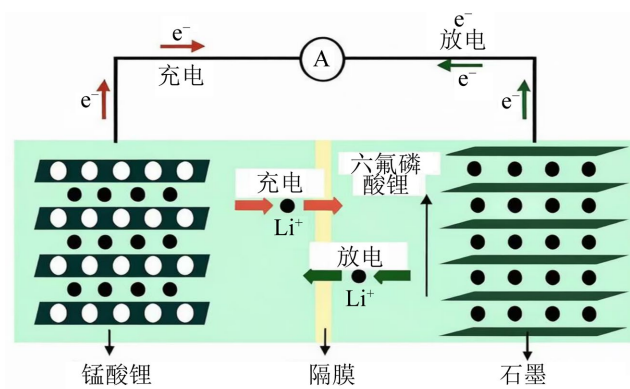


Figure 1. Schematic diagram of the working principle of lithium-ion batteries  
图 1. 锂离子电池工作原理示意图

### 3. 模型分析

#### 3.1. 倍率性能分析

对研究对象建立好一维模型后, 首先对其进行充放电实验, 研究电势和电流密度变化。对锂离子电池进行放电 2000 s、静置 300 s、充电 2000 s 的操作, 剩余时间保持开路状态, 仿真结果如图 2 所示。

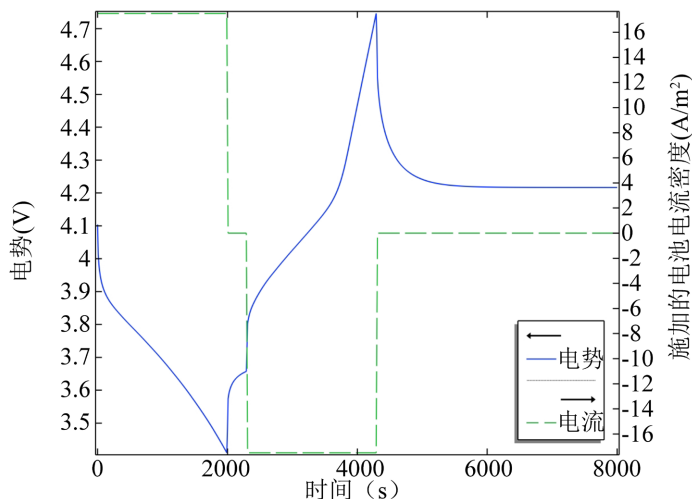


Figure 2. The variation of potential and current density over time during a single charge-discharge cycle  
图 2. 单次充放电实验下电势和电流密度随时间的变化

结果显示，放电过程电池电势持续降低，静置阶段有所回升，充电阶段继续升高后趋于稳定；静置阶段的电压变化由欧姆极化、电化学极化和浓差极化消散导致，电流归零后电压快速回升对应欧姆极化消失，后续缓慢回升对应浓差极化降低，电化学极化对电压影响较小可忽略。

为明确电流倍率对电池电化学反应的影响机制，开展 0.5C、1C、2C、4C 多倍率放电试验。其中，C 用来表示电池充放电电流大小，1C 表示电池理论上在 1 h 内完成一次完全充电或放电，0.5C、2C 和 4C 分别表示在 2 h、0.5 h 和 0.25 h 内完成一次充放电。由图 3 可见，随着放电倍率提升，电池实际容量呈现明显衰减趋势：1C 放电时实际容量接近额定值，为 17.5 Ah/m<sup>2</sup>；0.5C 低倍率放电时，锂离子扩散充分，活性物质利用效率更高，实际容量略高于额定值，为 18.1 Ah/m<sup>2</sup>；4C 放电时容量仅为 12.4 Ah/m<sup>2</sup>，约为额定值的 70%，原因是高倍率下外部电流需求远超锂离子扩散速率，部分活性物质未参与化学反应。

### 3.2. 极化分析

从极化特征来看，0.5C 放电时，电压平台平稳，极化效应主要集中在放电终段，欧姆极化占比不足 5%；1C 放电时，电压平台斜率略有增加，但整体仍保持稳定，极化以电化学极化为主；而 4C 高倍率放电时，电压平台斜率陡增，欧姆极化占比超过 35%，浓差极化贯穿全程，尤其在初始阶段表现突出，符合欧姆定律中电压降与电流的线性关系。

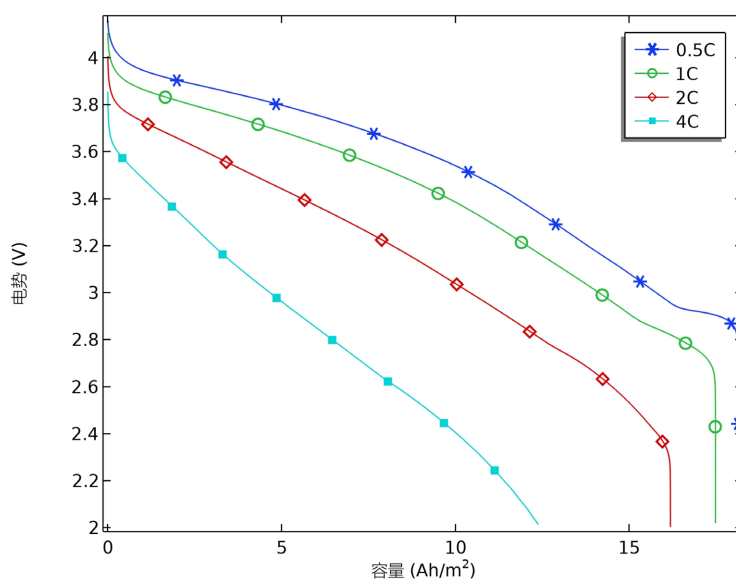


Figure 3. Discharge rate curve  
图 3. 放电倍率曲线

## 4. 结果讨论

### 4.1. 锰酸锂离子电池热特性规律

高温性能差是阻碍锰酸锂离子电池发展的核心问题之一，高温环境下正极材料易发生锰溶解，加速内部副反应与活性材料劣化。本研究在一维模型中加入三维建模与固体流体传热，构建风冷条件下圆柱形锂电池热管理模型，热仿真结果如图 4 所示。

由图 4 可知，在模拟日常使用环境下的风场条件下，该电池无法有效解决顶部高温堆积的问题。在长期高倍率工况下，顶部 348 K 以上的温度会持续加速正极锰溶解副反应，加快电池容量衰减。

图 5 为温升随充放电负载的变化曲线。可以看到温升变化和充放电负载高度同步：每一次充放电过

程中，电池的最高温升、平均温升、最低温升都持续上升，三次循环结束后最高温升接近 50 K；同时，全程最高温升与最低温升始终保持 3~10 K 左右的差值，进一步验证了电池内部存在明显温度不均。对于锰酸锂离子电池来说，这个温升水平已经会明显加速正极锰溶解进程，不均匀的温差也会导致电池内部老化不一致，最终进一步加快整体容量衰减。

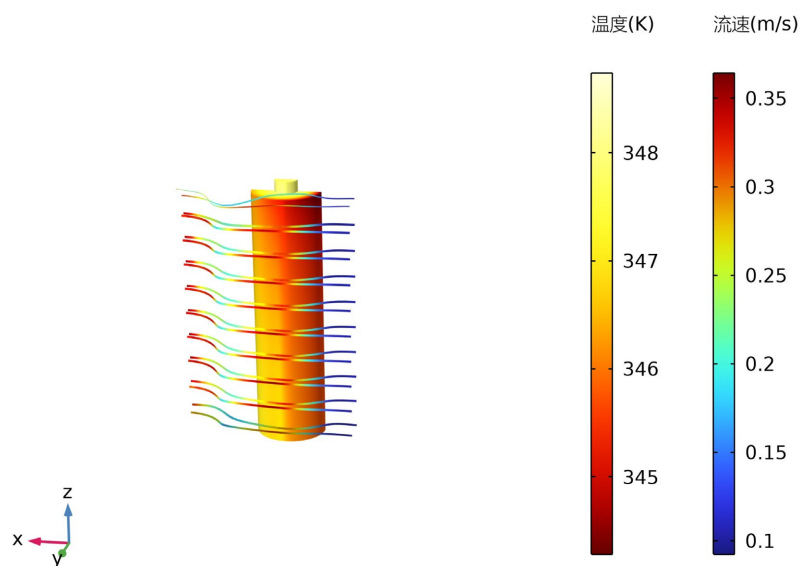


Figure 4. Lithium manganese ion battery temperature distribution map  
图 4. 锰酸锂离子电池温度分布图

综上，圆柱锰酸锂离子电池在连续高倍率充放电下存在上部产热集中、内部温差明显的特征。这种特征会放大锰酸锂热稳定性差、高温易容量衰减的缺陷，后续需针对该特征优化散热结构设计，改善温度均匀性，抑制锰溶解副反应，延缓容量衰减。

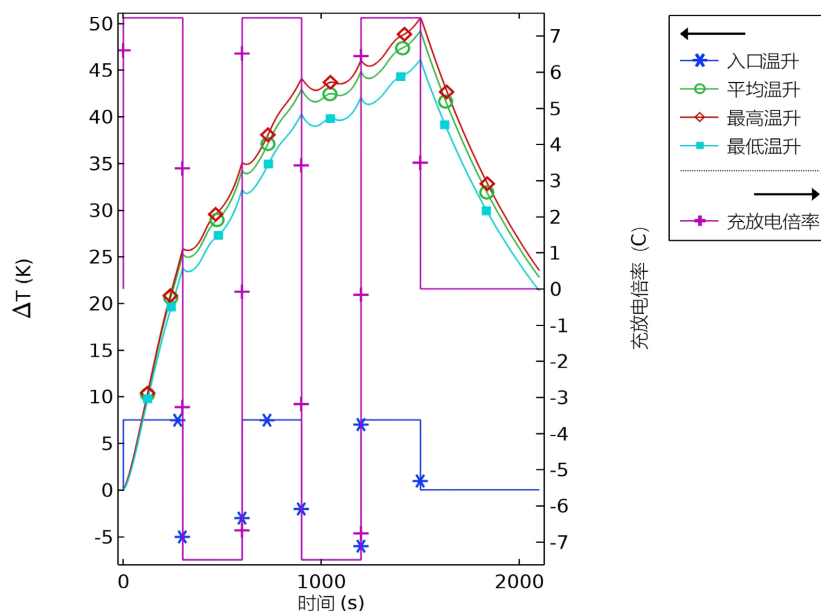


Figure 5. Temperature rise curve versus charge/discharge rate (battery load)  
图 5. 温升随充放电倍率(电池负载)变化曲线

## 4.2. 容量衰减的宏观规律

电池在循环充放电过程中，会由于金属锂沉积、正负极材料分解、电极表面 SEI 膜的不断形成与破裂等原因造成容量不可逆衰减。本文基于 COMSOL 软件，针对锰酸锂离子电池容量衰减过程展开仿真研究，旨在阐明衰减机制并探索抑制策略。

为研究锰酸锂离子电池的容量衰减特性，首先对一维模型进行一次充放电循环，得到一次循环的充放电曲线，如图 6 所示。

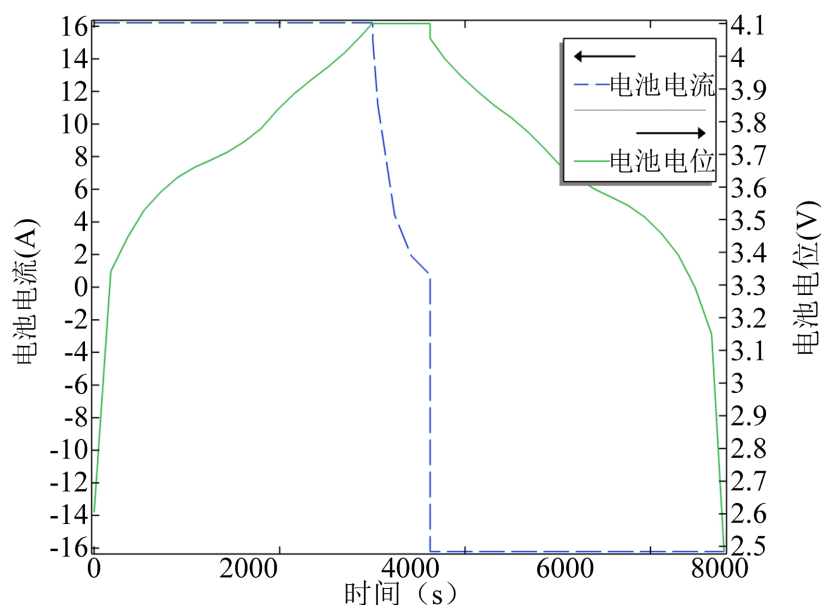


Figure 6. Load cycle diagram

图 6. 负载循环图

由图 6 可知，电池在 0~2500 s 充电阶段，电流稳定，电位随充电平稳上升；2500~3600 s 静置阶段，电流趋近于 0，电位保持不变，说明电池内部离子分布平衡，无明显自放电或极化波动；3600 s 后放电阶段，电流稳定为负值(向外供电)，电位随放电均匀下降，体现放电过程动力学稳定、能量输出一致。电池各阶段电流、电位变化均符合理论预期，证明模型可用于电池健康状态评估与管理系统优化。

在此基础上，本研究开展 35℃、1C 倍率工况下的长周期循环仿真，发现电池的剩余容量随着循环次数和工作时间的增多而不断减少，如表 1 所示。

Table 1. Changes in battery capacity with cycle count and operating time

表 1. 电池容量随循环次数和工作时间的变化

循环次数	250	365	485	691	964	1311	1727	2000
工作时间(天数/d)	19.6	28	37.7	52.6	73.6	98.9	128	148
剩余容量(%)	100	98	96	94	92	90	88	87

结果表明，容量衰减源于时间累积与充放电循环的共同作用。电极界面副反应持续消耗活性锂，导致 1C 放电容量随时间单调下降。这一规律验证了模型的长周期预测能力，为电池健康状态(SOH)监测和寿命终止(EOL)预测提供了量化依据。

### 4.3. 容量衰减的微观机制

在明确宏观容量衰减规律的基础上, 进一步分析容量衰减的微观机制, 重点围绕 SEI 膜的演化与析锂两大副反应展开量化分析。

图 7 展示了负极 SEI 膜电位降随循环的变化。在 0~2000 次循环中, SEI 膜电位降呈线性增长。这是由于负极在嵌锂过程中发生体积膨胀, 导致 SEI 膜破裂并发生“修复-生长”循环。这一过程持续消耗电解液中的锂离子和溶剂, 导致活性锂库存(LLI)减少, 同时增厚的 SEI 膜增加了界面阻抗。

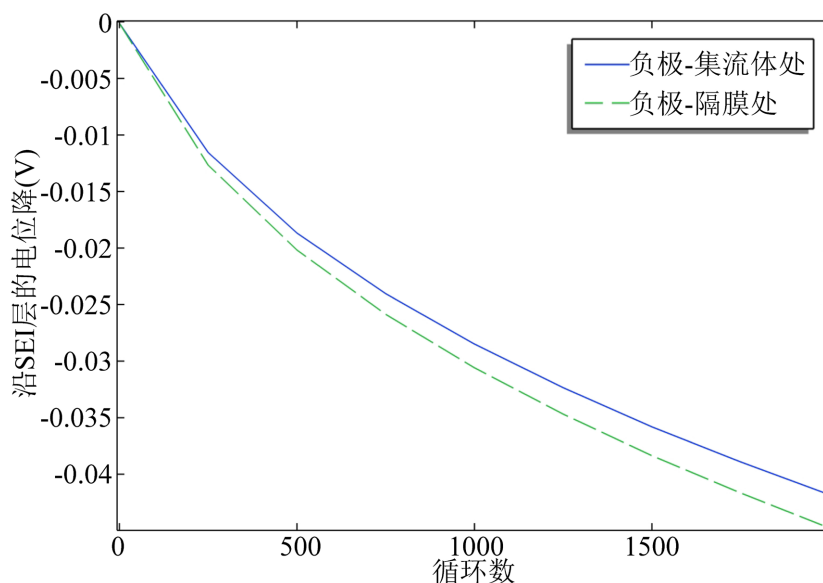


Figure 7. The potential drop of the SEI layer at 1C

图 7. 1C 时 SEI 层的电位降

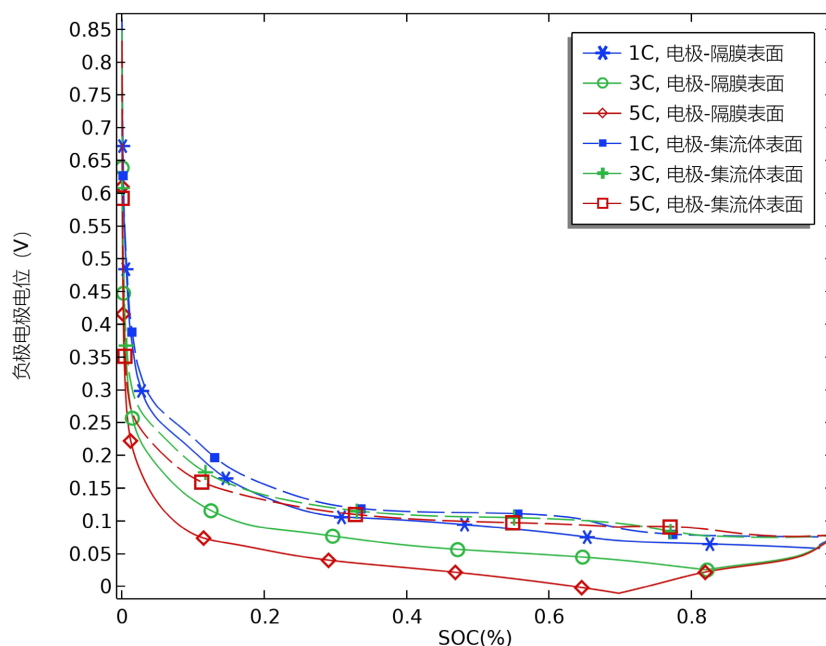


Figure 8. Anode electrode potential at different charging rates

图 8. 不同充电倍率下负极电极电位

图 8 分析了不同倍率下的负极电位分布。在 5C 高倍率充电末期, 负极电位(vs. Li/Li<sup>+</sup>)降至 0 V 以下。此时, 锂离子无法及时嵌入石墨层间, 直接在负极表面还原为金属锂。沉积的金属锂会形成“死锂”造成容量损失。

根据第二节反应式(2)描述的理想负极充电过程, 正极脱出的全部  $x$  份 Li<sup>+</sup>可得到电子嵌入碳负极生成可脱嵌的 CLi<sub>x</sub>, 所有锂离子都能在后续放电过程中脱出, 重新回到正极参与可逆循环。当负极电位降到析锂阈值以下发生析锂时, 部分 Li<sup>+</sup>不会按理想状态嵌入碳材料, 而是直接在负极表面发生副反应: 正极脱出的  $x$  份 Li<sup>+</sup>中仅  $x-y$  份可正常嵌入碳负极参与可逆循环, 剩余  $y$  份转化为金属锂沉积在负极表面, 其中大部分会变为无法脱嵌的“死锂”永久性退出充放电循环; 每发生一次析锂, 体系内可参与主循环的活性锂总量就会减少  $y$  份, 析锂越严重、发生频次越高, 活性锂消耗越多, 电池可逆容量衰减越快, 这也与图 7 中循环次数增多、电池截止电压不断降低的结果相吻合。

#### 4.4. 微观 - 宏观关联分析

从宏观衰减规律来看, 电池容量在循环初期衰减较快, 后期衰减速率逐渐趋缓, 这一特征与 SEI 膜的不均匀生长行为直接相关。结合 SEI 膜电位降与剩余容量的变化数据可以发现, 0~500 次循环阶段 SEI 膜电位降增长速率最快, 对应容量下降达 4%, 这一对应关系表明, SEI 膜不均匀破裂 - 修复循环所消耗的活性锂, 是循环初期容量快速衰减的核心驱动因素; 当循环次数超过 1000 次后, SEI 膜整体增厚至稳定状态, 生长速率与阻抗增长进入平台期, 容量衰减也随之趋缓, 与观测到的宏观衰减规律完全吻合。

温度与电位的微观不均匀性进一步放大了衰减效应。电池连续高倍率充放电过程中, 内部始终存在 3~5 K 的温差, 顶部高温区域会同时加速正极锰溶解与负极 SEI 生长, 形成局部老化热点; 而高倍率充电末期, 负极局部电位会降至析锂阈值以下, 锂离子直接在负极表面沉积形成死锂, 且析锂程度与局部低电位区域分布高度相关。这种微观层面的不均匀性会通过“局部老化 - 极化加剧 - 更严重不均匀性”的正反馈, 驱动宏观容量呈现非线性衰减。

综上, SEI 膜破裂生长、析锂分布和温度变化协同消耗活性锂、增加界面阻抗, 最终导致宏观容量的阶段性衰减: 循环初期 SEI 动态不均匀生长主导快速衰减, 循环后期则由析锂累积主导缓慢衰减, 形成了宏观衰减特征。

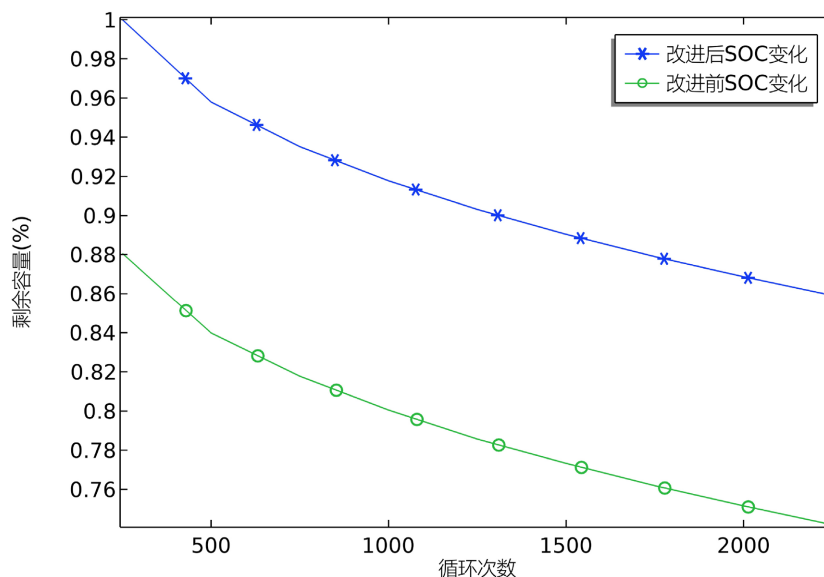
### 5. 优化策略

基于上述机理, 提出以下改进策略:

**材料改性:** 循环过程中 Mn<sup>3+</sup>畸变与高温锰溶解是容量衰减的核心原因之一, 可通过离子掺杂稳定尖晶石晶体骨架, 抑制结构畸变与锰离子流失。采用 Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等低价阳离子进行体相掺杂, 取代部分 Mn<sup>3+</sup>后可降低体系电子电导, 提升晶体结构对称性与热力学稳定性, 减少 Mn<sup>3+</sup>歧化溶解。

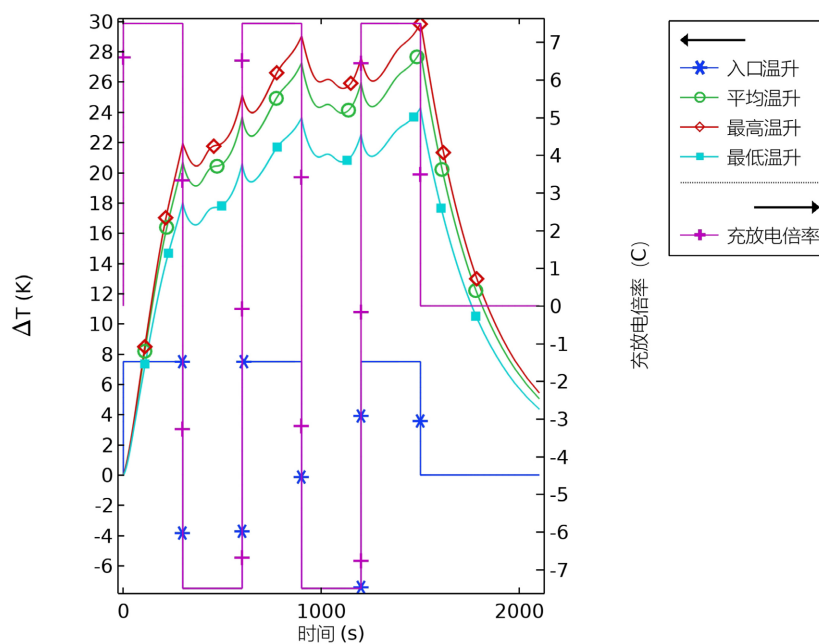
图 9 展示了锰酸锂离子电池正极在掺杂 Al<sup>3+</sup>离子(电导率调整为原始值的 80%)前后, 剩余容量随循环次数的变化规律。结果显示, 经 2000 次循环后, 未掺杂电池剩余容量约为 76%, Al<sup>3+</sup>掺杂后电池剩余容量提升至 88%, 容量保持率绝对提升 12 个百分点, 说明低价阳离子掺杂可有效抑制活性锂损失与电极结构退化, 缓解容量衰减, 提升循环寿命。

**充放电倍率控制:** 高倍率充放电会大幅加剧浓差极化与欧姆极化, 提升负极析锂风险, 加速容量衰减。在日常应用与电池管理策略中, 需对充放电倍率进行合理限制: 将常规持续放电倍率控制在 $\leq 2C$ , 瞬时峰值放电不超过 3C, 充电倍率限制在 1C 以内, 避免高倍率工况下锂离子扩散不及时引发的负极析锂与极化加剧。由第三节的研究可得, 充放电倍率越大, 容量衰减越明显, 4C 放电时容量为仅为 1C 放电时的 70%。因此, 合理控制充放电倍率能有效抑制锰酸锂离子电池容量衰减。



**Figure 9.** The curve showing how the remaining capacity changes with the number of cycles  
**图 9.** 剩余容量随循环次数变化曲线

改进电池散热：针对锂电池连续高倍率工况下上部产热集中、内部存在 3~10 K 温差特征，可针对性优化流场设计，比如提升入口流速、在上部区域增加扰流结构强化换热，就能有效降低最高温度，缩小温差，从而延缓容量衰减。图 10 为入口流速由 0.1 m/s 变为 0.5 m/s 后的温度变化和负载图。



**Figure 10.** The improved temperature variation and load graph  
**图 10.** 改进后温度变化和负载图

对比图 5 和图 10 可以看出，改变电池入口流速后，所有位置的温升都出现了明显下降，第三次充放电结束后最高温升仅为 30 K，相比改进前降低了 20 K 以上，温度累积速度明显放缓，对控制锂电池容量衰减有明显帮助。

## 6. 结论

本研究基于 COMSOL 软件构建了锰酸锂电池一维电化学仿真模型, 结合多倍率循环实验与长周期老化模拟, 系统分析了电池容量衰减的特征。宏观层面, 容量衰减呈现显著的非线性阶段性特征: 循环初期(0~500 次)速率较快, 循环次数超过 1000 次后衰减速率趋缓; 倍率对电池性能影响显著, 4C 高倍率放电下实际可用容量仅为额定容量的 70%。

微观层面, 电池容量衰减由活性锂损失(LLI)与活性材料损失(LAM)协同驱动。SEI 膜会随循环持续生长增厚, 0~2000 次循环中 SEI 层电位降近似线性增长, 而负极颗粒反复嵌脱锂会引发体积膨胀, 导致 SEI 膜破裂后再生长, 持续消耗活性锂离子, 造成可逆容量的不可逆衰减; 同时高倍率充电条件下, 负极电位会被极化至析锂阈值以下, 锂离子无法正常嵌入石墨, 会在负极表面还原析出形成“死锂”, 永久性消耗活性锂造成容量衰减。

基于上述衰减机理, 本研究从材料、控制、散热三个维度提出了针对性的寿命延长优化策略: 建议对正极进行  $Al^{3+}$  或  $Mg^{2+}$  掺杂以稳定晶体结构, 抑制 SEI 膜过度生长; 将电池最大充放电倍率控制在 2C 以内, 延缓容量衰减; 同时优化流场设计改进电池散热, 降低电池最高温度、缩小温差, 抑制容量衰减。本研究通过“微观机理解析 - 宏观性能验证”的闭环分析, 厘清了 SEI 生长与析锂对容量衰减的贡献机制, 为电池管理系统的寿命预测算法及热管理策略优化提供了坚实的理论依据与数据支撑。

## 基金项目

长沙理工大学大学生创新创业训练计划项目(X202410536058)。

## 参考文献

- [1] Choi, N., Kim, S., Song, S. and Roh, K. (2026) Electrochemical Modeling of Capacity Fade in Lithium Metal Batteries: Effects of Solid Electrolyte Interphase Formation and Dead Lithium. *Journal of Power Sources*, **671**, Article ID: 239608. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2026.239608>
- [2] Sun, J., Guo, S. and Li, S. (2025) Mechanistic Investigation of Capacity Degradation in Lithium Iron Phosphate Batteries under Low Temperature Cycling Conditions. *Energy Engineering*, **122**, 3625-3646. <https://doi.org/10.32604/ee.2025.067159>
- [3] 马悦, 陈彦桥, 王础, 等. 储能锂离子电池容量衰减机制和寿命预测综述[J]. 电池, 2026, 56(2): 501-508.
- [4] 钟炜. 基于 LSTM 模型的锂电池容量预测[J]. 汽车与新动力, 2025, 8(1): 6-10.
- [5] 何法, 李彦超, 韩志, 等. 基于 CNN-LSTM 混合模型的锂电池容量估计方法[J]. 汽车与新动力, 2025, 8(6): 1-5.
- [6] 赵云浩, 谭晓军, 严楚凡, 等. 锰酸锂离子电池的安全性能研究进展[J]. 汽车电器, 2025(7): 4-6.
- [7] 张宇飞. 考虑容量衰减的锂离子动力电池机理建模与充电优化研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2022.