

软包锂离子电池应力特性及其建模

尤贺泽¹, 戴海峰^{1,2}, 于臣臣³, 魏学哲¹

(1. 同济大学汽车学院, 上海 201804; 2. 智能型新能源汽车协同创新中心, 上海 201804; 3. 上汽集团技术中心, 上海 201804)

摘要: 锂离子电池是一个电-热-力耦合系统, 对其充放电过程中力学特性的研究有重要意义。通过位移式应力传感器, 测量并分析了软包单体锂离子电池在不同状态下的静态应力以及不同充放电电流下的动态应力特性。研究了电流、荷电状态、历史运行工况等因素对电池应力变化的影响规律, 并通过拟合优度分析和相关性检验, 建立了可靠的应力特性多元回归模型。研究表明, 静态应力与电池 SOC 有单调对应关系; 动态应力产生于充放电过程, 且充电电流越大, 动态应力越大。所建立的电池应力模型可较好地描述电池在充电不同阶段、不同电流下的应力变化。

关键词: 软包锂离子电池; 静态应力; 动态应力; 建模

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Stress Properties and Modeling of Lithium-ion Pouch Batteries

YOU Heze¹, DAI Hai Feng^{1,2}, YU Chenchen³, WEI Xue Zhe¹

(1. Automobile College, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Intelligent New Energy Vehicle Collaborative Innovation Center, Shanghai 201804, China; 3. SAIC Group Technology Center, Shanghai 201804, China)

Abstract: Lithium-ion battery is an electro-thermo-mechanical coupling system. It is of great significance to study the mechanical properties during the charging and discharging processes. According to Linear Variable Differential Transformer (LVDT), the static stress properties at different states and the dynamic stress properties under different charging and discharging currents of single-cell Lithium-ion pouch battery are measured and analyzed. The effects of current, state of charge, historical operating conditions and other factors on the stress change of the battery are studied. Through goodness analysis of fit test and significance validation, a reliable multivariate regression model of stress properties

is established. The research shows that there is a monotonous relationship between static stress and state of charge; dynamic stress is generated during the charging and discharging process, and as the charging current becomes larger, the dynamic stress will increase accordingly. The established battery stress model can well describe the stress changes of the battery at different charging phases and under different currents.

Key words: lithium-ion pouch battery; static stress; dynamic stress; modeling

随着人们对能源和环境问题的重视, 电动汽车受到越来越多的关注。作为关键零部件, 动力电池的特性对整车性能及安全性有重要影响。众所周知, 锂离子电池是一个电-热-力耦合的系统, 三者相互关联, 共同影响着电池的外在性能表现^[1-3]。为进一步提升锂离子电池的性能指标, 国内外研究人员做了大量的工作, 但是这些工作大多集中于锂离子电池电特性和热特性方面^[4-6]。电池在充放电中, 存在着明显的应力及形变特性, 这对电池的管理和成组提出新的要求。然而, 目前对于电池充放电中力学特性的研究较少, 较大地限制了锂离子电池的应用性能。因此, 研究锂离子电池的力学相关问题是非常有必要的。

目前针对电池应力特性的研究, 大多数集中于电极层面, 主要研究负极(阳极)在充放电中的应力、形变特性。这是因为负极在嵌锂过程中, 颗粒的膨胀率较大, 而正极较稳定, 其膨胀率非常小^[1,7-8]。在研究内容方面, 主要是研究应力的建模、状态估计等。文献[9]选择 3 种典型尺寸和形状的颗粒建立了电极颗粒力学建模, 并运用 COMSOL 多物理场仿

收稿日期: 2019-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(51677136)

第一作者: 尤贺泽(1994—), 男, 博士生, 主要研究方向为动力电池管理及容量衰退等。

E-mail: 1910138@tongji.edu.cn

通信作者: 戴海峰(1981—), 男, 教授, 工学博士, 主要研究方向为动力电池成组及管理。

E-mail: tongjidai@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

真软件建立了电极颗粒电化学-力学模型,研究了由于锂浓度梯度及相变导致的颗粒应变以及电极颗粒三维的应力分布。文献[3,10]测量了软包电池充放电过程中的应力变化,发现电池的应力变化与厚度变化规律如出一辙,并首次提出基于电池应力测量的荷电状态估计方法,虽然这项研究没有建立实际的估计模型,但是对于以后的研究工作颇具启发性。文献[11]探究了18650锂离子电池机械应力与SOC (state of charge) 之间的关系,以指导碰撞安全单电池和电池组的设计和监控。文献[12]创建了电化学和机械完全耦合的锂离子电池物理模型,同时还着重于探究合适的压缩和膨胀参数以及多孔电极和分离器中的离子传输,以指导在线仿真锂离子电池由机械边界引起的应力产生、电极和隔板的压缩、电池的外部膨胀以及最终电解质中离子传输的影响。文献[13]通过耦合质量、电荷、能量和力学守恒以及电

化学动力学提出了螺旋缠绕锂电池的耦合电化学-热-力学模型,有助于电池结构设计和电池热管理。

本文通过搭建锂离子电池应力测试台架,设计实验测量并分析锂离子电池充放电过程中的应力变化。通过对锂离子电池静态应力和动态应力特性进行分析,探究应力的影响因素,并建立软包单体电池应力回归模型。

1 实验装置与原理

1.1 实验装置

欲定量地研究锂电池应力的变化规律,首先要准确地测量应力,实验采用位移式应力传感器法,该方法简单且易操作。所选取的实验对象为8Ah软包锂离子电池,正极材料为锰酸锂,负极材料为石墨。其参数如表1所示。

表1 软包锂离子电池参数

Tab.1 Lithium-ion pouch battery parameters

标称电压/V	容量/Ah	长/mm	厚/mm	宽/mm	质量/kg	充电截止电压/V	放电截止电压/V
3.7	8	65	20	128	0.35	4.20	2.75

锂离子电池应力测量系统方案如图1所示。其中被测锂离子电池和应力传感器之间用一块铝板隔开,使得电池膨胀时产生的应力可以均匀地分布于铝板上。然后用2块尺寸相同的铝板从两边通过安装螺母的方式将其加紧,以此来施加电池表面的预紧力,且拧紧/放松螺母可以调节其大小。所施加的预紧力越大,电池的刚度也就越大,电池充放电过程中的应力变化幅度也越大,这也更利于实验观察数据和进行对比分析。但较大的预紧力可能会导致电池性能改变和应力松弛现象严重,故预紧力在满足要求的情况下应尽可能小,对于该尺寸电池,经过多次试验后,确定预紧应力选为约300Pa。锂离子电池充放电测试设备可进行高精度充放电电流控制测试;位移式应力传感器选择20kg量程的平面式应力传感器,其测量精度为0.01kg。

1.2 实验原理

根据锂离子电池电极扩散应力理论,认为电极的嵌脱锂会导致颗粒的膨胀收缩变形,产生内部应力。而锂-石墨层间化合物理论认为,石墨电极材料嵌锂过程中会发生相变,不同阶次化合物具有不同的晶体结构,晶胞结构的差异决定了各阶次化合物的分子体积的不同。同时,嵌锂过程中锂离子在石墨中分布不均匀,浓度高的区域首先发生相变,浓度低的区域则相对滞后,故形成了不同阶次化和物共

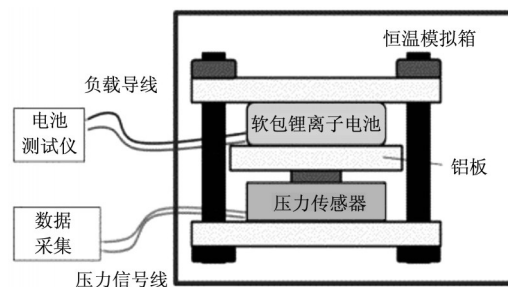


图1 锂离子电池应力测量系统

Fig.1 Stress measurement system of lithium-ion battery

存的现象,这将会影响电池充放电过程中的应力变化。根据以上理论,在充电过程中有发生膨胀的趋势,但是在外部机械约束下,限制其发生厚度方向上的变形,由此产生应力,应力传感器作用于电池表面,受压发生形变,通过压力传感器形变并结合式(1)计算得到应力大小:

$$\sigma_{\text{sensor}} = E \cdot \epsilon \quad (1)$$

式中: σ_{sensor} 为位移式传感器测得的应力; E 为位移式应力传感器弹性模量; ϵ 为位移式应力传感器的应变。

对于该应力测量实验装置,由于在测试过程中系统放置于恒温环境,且实验过程中实际测得电池的温升较低,假设由于锂电池温升导致的铝板膨胀

而引起的应变可忽略不计, 则传感器直接测得的应力值可直接认为是软包锂离子电池的表面应力。即根据应力测量原理可得式(2):

$$\sigma_{\text{sensor}} = \sigma_{\text{cell}}$$

(2)

式中: σ_{cell} 为电池表面应力。

为方便表达, 特作以下定义, 将应力分为 3 种:

总应力(S_t): 是锂离子电池在工作过程中由应力传感器实时监测到的锂离子电池表面应力大小。

静态应力(S_s): 是电池经过充分静置后, 由应力传感器检测到的电池表面应力大小。对于本文研究电池, 静置 2h 即可达到应力平衡状态。

动态应力(S_d): 充放电过程中活性锂在负极颗粒表面积累等效应力产生的应力, 即当电池处于充电状态时, 一般会有动态应力产生, 其与电流大小、SOC、电池运行历史工况等电池运行参数有关。

以上 3 种应力存在如下关系:

$$S_s = S_t - S_d$$

(3)

基于以上装置和原理, 通过设计相应实验来分别探究锂离子电池静态以及动态应力特性, 且通过实验来对电池的应力特性进行建模。

2 锂离子电池静态应力特性

2.1 实验设计

在测量电池静态应力时, 一般将电池静置 2h, 使电池内部达到应力平衡状态, 即应力传感器所测得的应力值才可认为是静态应力。基于以上原理设计实验来探究锂离子电池静态应力特性。实验中, 将环境模拟仓设定为室温 25℃。实验包括两部分:

实验 1: 测量锂电池充放电过程中总应力和静态应力的变化趋势, 实验步骤如表 2 所示。

表 2 静态应力测试步骤

Tab.2 Test procedure of static stress

步骤	实验内容
1	以标准电流将电池放空
2	以 8A 电流恒流充电至 5% SOC, 静置 2h
3	以 8A 电流恒流充电至 10% SOC, 静置 2h
4	
5	以 8A 电流恒流充电至 100% SOC, 静置 2h
6	以 8A 电流恒流放电至 95% SOC, 静置 2h
7	
8	以 8A 电流恒流放电至 5% SOC, 静置 2h
9	以 8A 电流恒流放电, 直至电池放空, 静置 2h

实验 2: 测量不同充放电电流对静态应力的影响, 实验步骤如表 3 所示。表中 XA 代表 2A、4A、6A、8A、12A 和 16A。

表 3 不同充放电电流下应力测试步骤

Tab.3 Test procedure of stress at various charging and discharging currents

步骤	实验内容
1	以 8A 电流恒流将电池放空, 静置 2h
2	以 XA 电流恒流充电至 4.20V, 静置 2h
3	以 8A 电流恒流将电池放空, 静置 2h
4	以 8A 电流恒流将电池充满, 静置 2h
5	以 XA 电流恒流放电至 2.75V, 静置 2h

2.2 实验数据和分析

由表 2 实验步骤测得整个过程电池表面的总应力和静态应力变化曲线如图 2 所示。从图中可以看出, 充电过程中的静态应力逐渐增大, 在 40%~60% SOC 区间出现平台区, 应力增加较缓慢, 斜率约为 SOC 每增长 1% 应力变化 40Pa, 且静态应力曲线总是略低于总应力曲线, 这表明充电过程中存在动态应力; 放电过程中, 静态应力曲线与总应力曲线几乎重合, 因为放电过程中不会发生应力衰减现象, 可以认为动态应力为零、静态应力等于总应力。放电过程所得的曲线总是略微低于充电曲线, 而在应力平台区, 充放电静态应力曲线几乎重合。

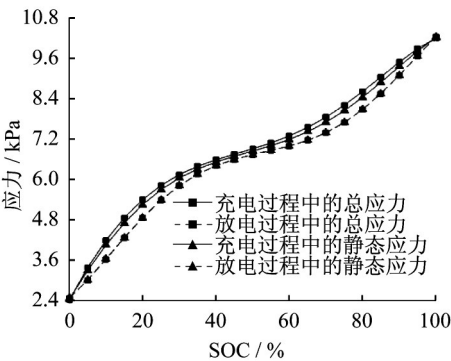


图 2 锂离子电池充放电应力曲线
Fig.2 Charging and discharging stress curve of lithium-ion battery

由表 3 实验步骤测得不同充放电电流下的应力变化曲线如图 3 所示。

图 3a 中可以看出, 充电电流越大, 电池表面总应力越大。说明锂离子电池充电电流对电池表面总应力存在较大的影响。

图 3b 为不同放电电流下的总应力变化曲线, 从图中可以得出, 不同放电电流下的总应力变化曲线几乎重合, 说明锂离子电池应力不受放电电流大小的影响。

图 3c 中可看出, 不同充电倍率下的静态应力变化曲线几乎重合, 说明锂离子电池静态应力不受充

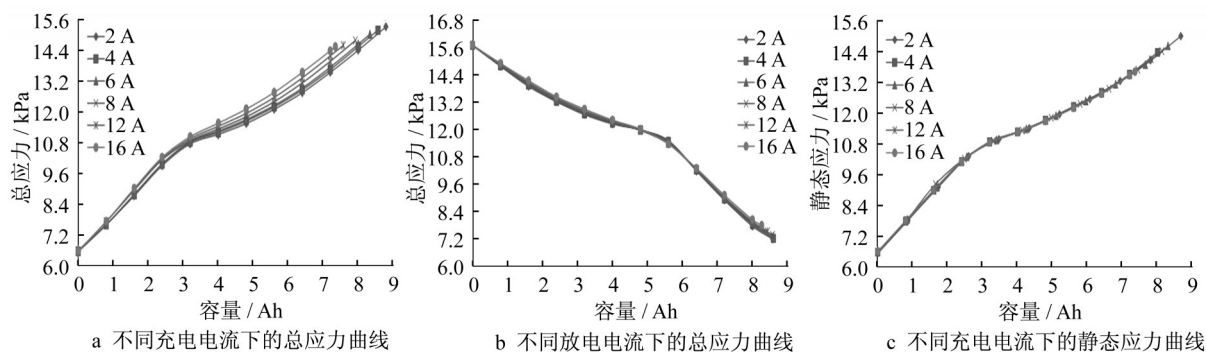


图3 不同充放电电流下的应力变化曲线

Fig.3 Stress curve under different charging and discharging currents

放电电流大小的影响。

综上所述,锂离子电池充电总应力受电流大小的影响较大,充电电流越大,总应力也越大,而锂离子电池静态应力不受充电电流大小的影响。因此在充电过程中,充电电流大小主要对动态应力产生影响;恒流放电过程中,静态应力等于总应力,即放电过程中不产生动态应力,电池总应力因此不受放电电流大小的影响。由此可以得出结论,锂离子电池静态应力与充放电电流大小无关,充放电电流大小对动态应力影响较大。

进一步对电池静态应力进行分析,得到充放电静态应力差值与SOC的关系曲线,如图4所示曲线。可以看出,在恒流充电和恒流放电过程中,尽管充电静态应力曲线高于放电静态应力曲线,但两者的差值并不是很大,最大为471Pa且与SOC有很强的对应关系。因此,充放电过程中静态应力的平均值可以近似认为与电池SOC呈单调一一对应关系,且从图中可以看出,差值在40%~60%SOC区间内较小^[14]。因此,由于差值很小,后续建模中采用两者的平均值作为电池静态应力。此方法虽然由于差值的影响会产生偏差,但偏差很小。

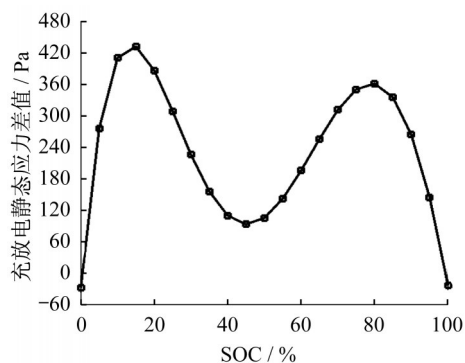


图4 充放电静态压力差值与SOC的关系

Fig.4 Relationship between SOC and difference of stress between charge and discharge

表4 不同充电电流下动态应力测试步骤

Tab.4 Dynamic stress test procedure under different charging currents

步骤	实验内容
1	以标准放电电流将电池放空
2	以XA电流恒流充电至10%SOC,静置2h
3	以XA电流恒流充电至20%SOC,静置2h
4	
5	以XA电流恒流充电至90%SOC,静置2h
6	以XA电流恒流充电至100%SOC,静置2h

表中XA代表2A、4A、6A、8A、12A和16A。

表5 不同历史运行工况下的动态应力测试步骤

Tab.5 Dynamic stress test procedures at different historical operating conditions

步骤	实验内容
1	静置2h后,以8A电流恒流充至40%
2	恒流放电至30%SOC后,以8A电流恒流充至40%
3	恒流充电18min至30%SOC后,以8A电流恒流充至40%
4	恒流充电12min至30%SOC后,以8A电流恒流充至40%
5	恒流充电6min至30%SOC后,以8A电流恒流充至40%

3.2 实验数据和分析

由表4实验步骤测得不同电流下,每次静置之后,总应力均会发生缓慢的衰减,且衰减随充电电流

3 锂离子电池动态应力特性

3.1 实验设计

在静态应力特性的实验中得知,充电电流大小对动态应力影响较大,且不同的SOC区间,动态应力变化也有很大区别。同时,由动态应力产生机理可知,不同的电池历史运行工况也会对动态应力产生影响。因此,接下来设计2种不同实验来分别探究在不同充电电流、不同SOC区间以及不同历史运行工况下,电池充放电循环中的动态应力变化特性,实验步骤分别如表4和表5所示。

变大而越明显。由机理分析可知,应力衰减的过程便是前一过程中的动态应力消除的过程。根据式(3),由此得到在实验过程中电池的动态应力。如图5所示为充电电流为8A下的动态应力图,图中的数字为每个SOC点处的动态应力值。

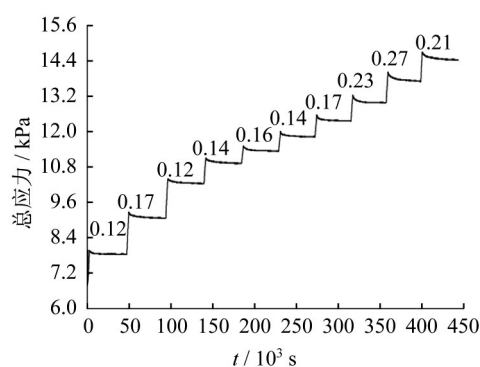


图5 8A充电电流下的动态应力

Fig.5 Dynamic stress at 8A charging currents

以90%SOC点为例,选取同一SOC点处不同充电电流下的动态应力增长率,得到动态应力增长率与电流大小的关系,如图6所示。

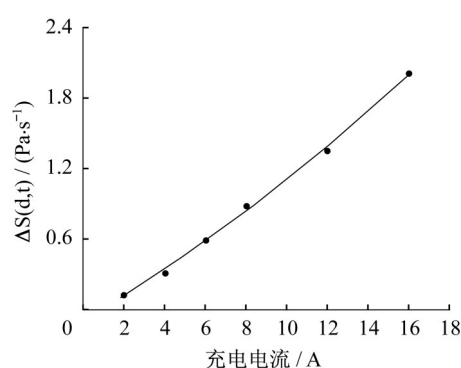


图6 90%SOC处动态应力增长率和充电电流的关系

Fig.6 Relationship between growth rate of dynamic stress at 90% SOC and charging current

从图6中可以看出,动态应力增长率随着电流的增大而增大,且两者之间呈现二次函数关系。

当电池工作在不同的荷电状态时,电池材料的弹性模量是不同的^[15-16],因此电池的动态应力必须考虑SOC的影响。为了探究不同SOC区间对于动态应力的影响,将表4实验中以8A电流在不同SOC阶段恒流充电测得的动态应力值单独取出并分析,如图7所示。

从图7可知,动态应力随SOC的变化并没有明显的规律可循。因此可以通过建立分段函数的方法来考虑SOC对动态应力的影响。以10%为间隔得

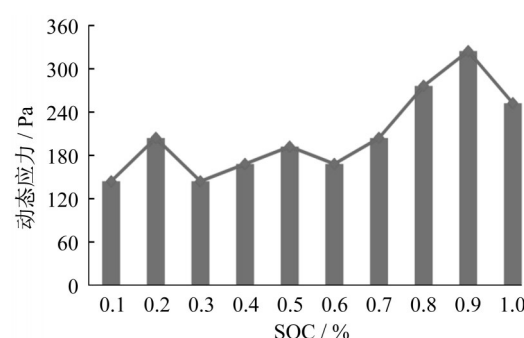


图7 不同SOC处的动态应力

Fig.7 Dynamic stress at different SOC

到10个SOC区间,在每一个SOC区间中,电池的弹性模量近似认为是相同的。

由表5实验步骤测得5种历史运行工况下电池从30% SOC充电至40% SOC时的动态应力,如图8所示。从图中可以看出,对于工况1和工况2,最终测得的动态应力相等,而对于工况3~5,最终测得的动态应力偏小,并且动态应力随着充电时间的延长而减小。

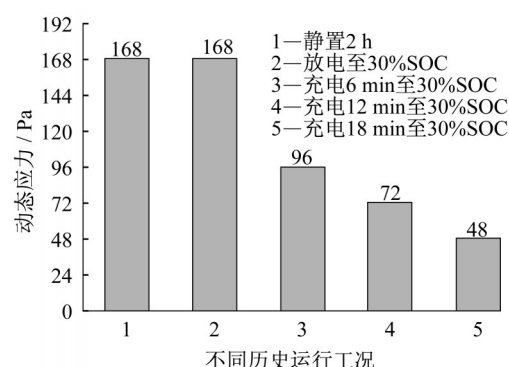


图8 不同历史运行工况下的动态应力

Fig.8 Dynamic stress under different historical operating conditions

基于以上实验结果与分析,欲建立准确的动态应力模型,必须考虑电池历史运行工况这一影响因素。但是,电池的实际运行工况往往十分复杂,不可能模拟每一种运行工况。因此需要找出一个可以准确地描述电池历史运行工况的参数。分析可知,不同的历史运行工况在同一SOC阶段的初始动态应力不同。因此取出5种工况下30%~40%充电过程的初始动态应力与该过程中动态应力的增量进行曲线拟合,得到的结果如图9所示。

从图9中可以看出,动态应力增长率随初始动态应力的增加线性递减。用同样的方法研究了其余SOC区间内动态应力增长率与初始动态应力的关

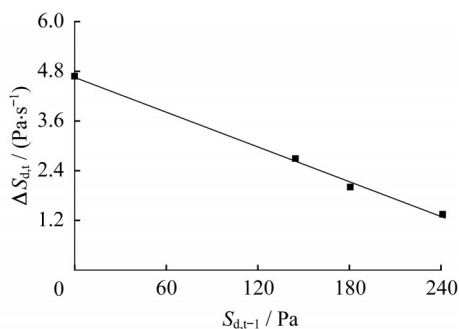


图9 动态应力增长率和初始动态应力的关系

Fig.9 Relationship between dynamic stress growth rate and initial dynamic stress

系,都呈现出相同的规律。因此,可以得出结论:初始动态应力可以较好地反映电池的历史运行工况。因此,在模型搭建中,将用初始动态应力这个参数反映电池历史运行工况,耦合其他参数来建立动态应力模型。

综上所述,动态应力增长率与充电电流大小、SOC和初始动态应力有着密切关系,且与充电电流呈二次函数增长关系,与初始动态应力呈一次函数增长关系。

4 动态应力特性建模

由动态应力产生机理可知,如果在进入下一个充放电过程之前没有足够的静置时间,则充电或放电的初始状态便会存在动态应力。这个初始动态应力便代表了电池当前时刻下的历史运行工况,且影响着动态应力增长率的大小。因此基于以上机理的分析,提出动态应力的迭代模型。如式(4)所示:

$$S_{d,t} = S_{d,t-1} + \Delta S_{d,t} \cdot t \quad (4)$$

式中: $S_{d,t}$ 和 $S_{d,t-1}$ 是当前时刻和上一时刻的动态应力, Pa; $\Delta S_{d,t}$ 是动态应力增长率, $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$; t 是采样时间, s。

同时由上文实验可得, SOC同样影响着动态应力的变化,且无明显规律可循。因此通过建立分段函数的方法来考虑SOC的影响,在保证模型精度的前提下为减少实验量,将其分为10个区间。

通过以上分析可得知,动态应力的模型分别受电流、初始动态应力和SOC等因素的影响。接下来则从充电和放电2个过程分别基于以上因素进行动态应力建模。

4.1 充电过程中动态应力建模

由于动态应力的影响因素包括初始动态应力、

SOC、电流等,因此动态应力增长率是SOC、电流以及初始动态应力等参数的函数,本文以 w_{SOC} 表示电池单体的荷电状态变量,可得式(5)。

$$\Delta S_{d,t} = f(w_{\text{SOC}}, I, S_{d,t-1}) \quad (5)$$

如前所述, SOC影响因素可以通过建立分段函数考虑,因此可得式(6):

$$\Delta S_{d,t} = f w_{\text{SOC}}(I, S_{d,t-1}) \quad (6)$$

这里采用多元非线性回归的方法耦合这2个因子,基本步骤^[17]如下:

(1)确定各个自变量 x_i 与因变量 y_i 的关系,并初步设定多元回归目标函数。

(2)计算模型参数,确定估计多元回归方程。

(3)利用检验统计量对回归预测模型进行各项显著性检验。

(4)检验通过后,可利用回归模型进行预测,分析评价预测值。

其中,对方程和变量的检验主要包括:拟合优度检验(R^2)、显著性检验(F)。

通过之前的研究发现动态应力增长率和电流之间的关系是二次的,而动态应力增长率和初始动态应力之间的关系是一次的,所以进行函数配型,如下:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_1^2 + \beta_3 x_2 \quad (7)$$

其中, x_1 代表电流自变量, x_2 代表初始动态应力自变量, y 代表动态应力增长率因变量。

为得到足够的数据样本,按照表4的实验步骤,在每一个SOC区间内都通过实验测得大约30组数据。再利用MATLAB进行多元回归拟合,其中80%~90%SOC区间的拟合公式如式(8)所示:

$$y = -1.31 \times 10^{-2} + 1.16 \times 10^{-1} x_1 + 4.39 \times 10^{-4} x_1^2 - 1.44 x_2 \quad (8)$$

多重判定系数 $R^2 = 0.974$; 模型 F 检验值 $F = 298$ 。取 $\alpha = 0.05$ 对方程和回归系数进行检验,得到 $R_{0.05}(26) = 0.381$, $F_{0.05}(2, 25) = 3.38$ 。方程拟合优度检验值 $R^2 = 0.974 > 0.381$, 说明预测模型可用; 方程显著性检验值 $F = 298 > 3.38$, 说明方程显著。

运用同样的方法得到各个区间的拟合公式,如表6所示。

再对各个SOC区间的拟合公式分别进行拟合优度分析和相关性检验,可见因变量动态应力增长率与充电电流和初始动态应力之间的相关性较高,且自变量与因变量之间的显著性较高,该多元回归预测模型可用。

4.2 放电过程中动态应力建模

在前文中已经分析,虽然动态应力不会在放电

表 6 充电过程中 $\Delta S_{d,t}$ 的拟合公式
Tab.6 Fitting formula of $\Delta S_{d,t}$ during charging

$w_{SOC}/\%$	拟合公式
0~10	$y=1.84 \times 10^{-1}-4.48 \times 10^{-2} x_1+7.70 \times 10^{-3} x_1^2$
10~20	$y=4.91 \times 10^{-2}+4.33 \times 10^{-2} x_1+2.62 \times 10^{-3} x_1^2-2.32 x_2$
20~30	$y=4.62 \times 10^{-2}+4.46 \times 10^{-2} x_1+6.17 \times 10^{-4} x_1^2-1.88 x_2$
30~40	$y=4.70 \times 10^{-2}+5.04 \times 10^{-2} x_1+5.88 \times 10^{-4} x_1^2-1.90 x_2$
40~50	$y=5.98 \times 10^{-2}+2.79 \times 10^{-2} x_1+3.26 \times 10^{-3} x_1^2-1.64 x_2$
50~60	$y=8.79 \times 10^{-2}+2.23 \times 10^{-2} x_1+3.90 \times 10^{-3} x_1^2-1.88 x_2$
60~70	$y=-1.94 \times 10^{-3}+4.13 \times 10^{-2} x_1+4.25 \times 10^{-3} x_1^2-1.31 x_2$
70~80	$y=-4.83 \times 10^{-2}+8.19 \times 10^{-2} x_1+3.25 \times 10^{-3} x_1^2-1.47 x_2$
80~90	$y=-1.31 \times 10^{-2}+1.16 \times 10^{-1} x_1+4.39 \times 10^{-4} x_1^2-1.44 x_2$
90~100	$y=-1.78 \times 10^{-1}+1.37 \times 10^{-1} x_1-481 \times 10^{-3} x_1^2-0.85 x_2$

过程中产生,但由于电池的历史运行工况不同,便可能存在初始动态应力,因此在放电时还是存在动态应力的衰减现象。根据应力衰减机理理论^[18-22],应力衰减实质上是电极颗粒表面的积锂溶解扩散的结果,而积锂的溶解扩散很大程度上取决于放电电流的大小,因此放电过程中动态应力主要受电流大小的影响。

为了探究放电过程中的动态应力变化,设计实验步骤如表 7 所示。

表 7 放电过程的动态应力测试步骤
Tab.7 Test procedure of dynamic stress during discharging

步骤	实验内容
1	以 8A 电流将电池放空
2	以 8A 电流恒流充电至 10%SOC
3	以 XA 电流恒流放电至 2.75V
4	以 8A 电流恒流充电至 10%SOC
5	静置 2h
6	以 8A 电流恒流充电至 20%SOC
7	以 XA 电流恒流放电至 2.75V
8	静置 2h
9	
10	以 8A 电流恒流充电至 90%SOC
11	静置 2h
12	以 8A 电流恒流充电至 100%SOC
13	以 XA 电流恒流放电至 2.75V

通过实验测得相关数据,抽出电池在 80%~90%SOC 区间内的实验数据,并通过计算和 MATLAB 拟合得出,放电过程中动态应力增长率与电流的拟合关系曲线如图 10 所示。

从图 10 可看出,放电电流越大, $\Delta S_{d,t}$ 越小,也就是动态应力衰减越快。且其拟合曲线近似为一条直线,拟合优度为 99.5%。因此可知,放电过程中动态应力增长率与电流呈现一次线性变化关系。

用同样的方法,得到所有 SOC 区间内的 $\Delta S_{d,t}-I$ 拟合公式,如表 8 所示。

综上所述,通过锂离子的动态应力实验,分析研

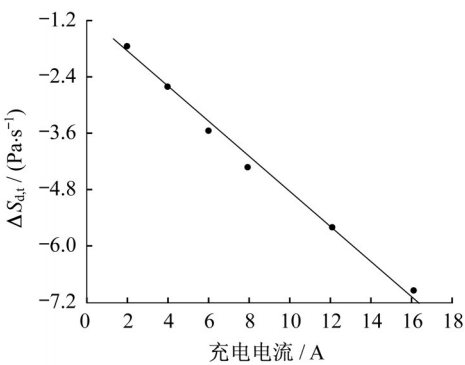


图 10 动态应力增长率与放电电流的关系
Fig.10 Relationship between growth rate of dynamic stress and discharging current

表 8 放电过程中 $\Delta S_{d,t}-I$ 拟合公式
Tab.8 Fitting formula of $\Delta S_{d,t}-I$ during discharging

SOC 区间/%	拟合公式
0~10	$\Delta S_{d,t}=0.504I+0.444$
10~20	$\Delta S_{d,t}=0.423I+0.285$
20~30	$\Delta S_{d,t}=0.266I+0.469$
30~40	$\Delta S_{d,t}=0.165I+0.555$
40~50	$\Delta S_{d,t}=0.190I+0.411$
50~60	$\Delta S_{d,t}=0.208I+0.375$
60~70	$\Delta S_{d,t}=0.213I+1.395$
70~80	$\Delta S_{d,t}=0.316I+0.909$
80~90	$\Delta S_{d,t}=0.358I+1.186$
90~100	$\Delta S_{d,t}=0.358I+1.047$

究了 SOC、充放电电流、初始动态应力等影响因子与动态应力增长率的关系,并采用多元非线性回归的方法对其进行建模,通过对方程拟合优度和显著性的检验可知,该多元回归预测模型较为准确。

5 模型验证

5.1 验证实验设计

通过 4 个实验对以上建立的动态应力充放电模型进行验证。

实验 1:实验工况采用脉冲充电循环工况,每次

充电10%SOC,并静置2h。

实验2:实验工况采用8A电流恒流连续充电工况,该工况可以模拟电动汽车的日常充电过程。

实验3:实验工况是NEDC(new European driving cycle)6循环工况,且将最大电流缩放至16A,NEDC循环工况的电流如图11所示。

实验4:实验工况为UDDS(urban dynamometer driving schedule)13个循环工况,且同样将最大电流缩放至16A,UDDS循环工况的电流如图12所示。

5.2 实验结果和分析

由以上4个实验可得验证结果如图13~16所示。

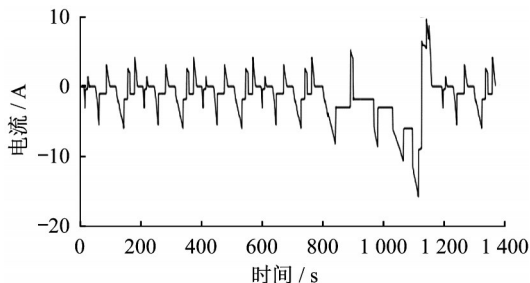


图11 NEDC循环工况

Fig.11 NEDC cycle condition

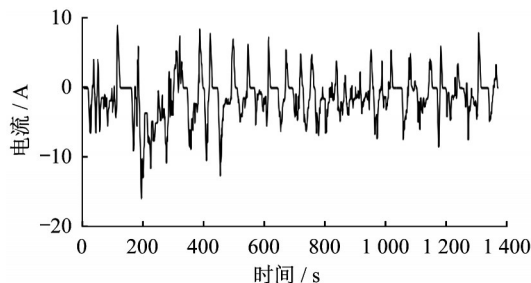


图12 UDDS循环工况

Fig.12 UDDS cycle condition

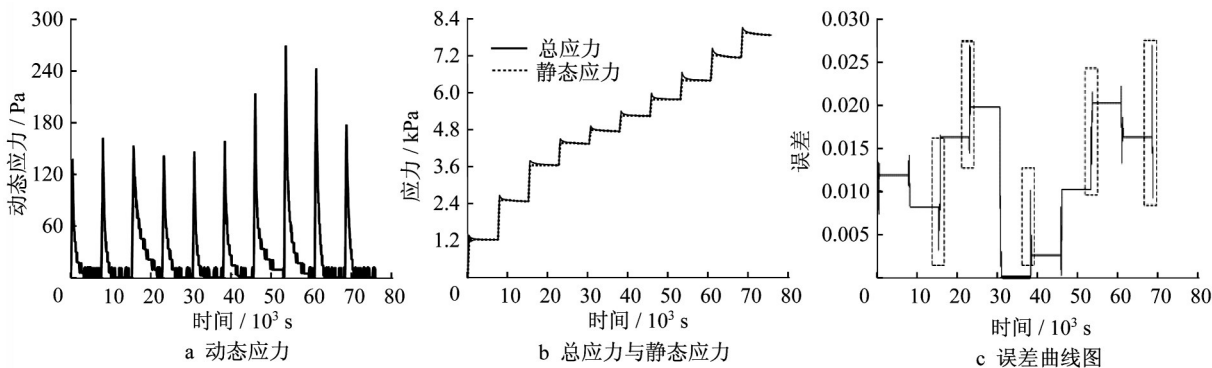


图13 脉冲充电工况验证结果

Fig.13 Pulse charging condition verification result chart

图13为脉冲充电工况结果图,图13a为根据模型计算得到的动态应力曲线,图13b为实验中应力传感器实测的总应力以及模型计算出的静态应力曲线。图13c为得到的模型误差分析图。由图可知,充

电时,总应力曲线迅速增长;静止时,总应力有小幅度的下降,可看出此时模型输出的静态应力恰好与总应力曲线重合,并且最大估计误差大约在4%左右,说明该模型能较好地模拟电池的应力。

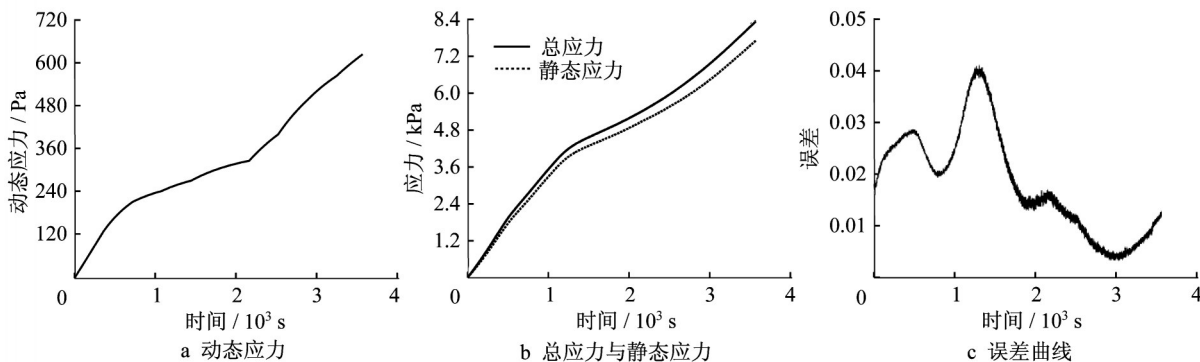


图14 连续恒流充电工况验证结果

Fig.14 Continuous constant current charging condition verification result graph

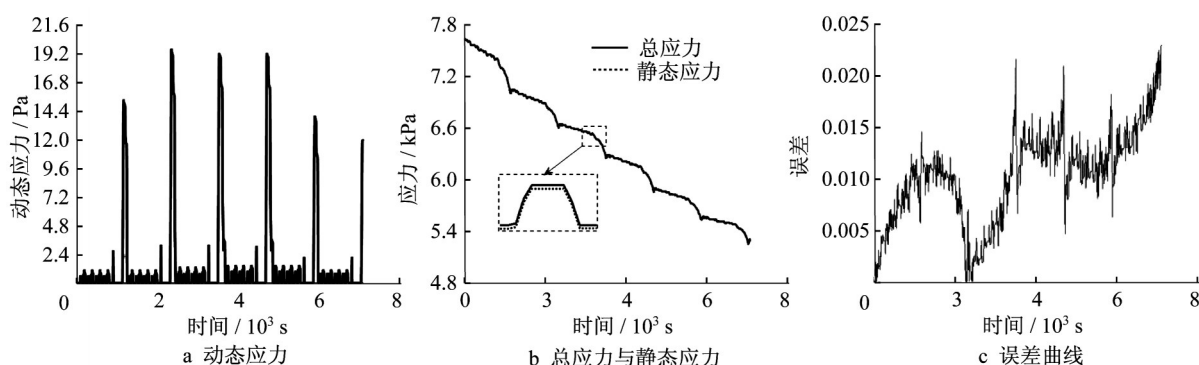


图15 NEDC-6循环工况验证结果

Fig.15 NEDC-6 cycle condition verification result graph

图14为恒流连续充电工况,可以看出随着连续充电,动态应力持续增大,且正好等于传感器实时测得的总应力与模型输出的静态应力之差,最大误差小于2.5%,达到了很高的估计准确度。

图15为NEDC6循环工况,从图中可以看出动态应力很小,最大不超过24Pa,这是因为该工况一直在进行充电—放电模式切换,充电产生的动态应力很快就被放电过程消耗掉。而该工况下应力传感器测得的电池总应力和模型输出的静态应力基本重合,只有从放大图上才可以看出微小的差别,该工况下模型估计值与实际值的误差与4%。

图16为UDDS13循环工况,图16a中动态应力的值非常小,已经远远超出了应力传感器的测量精度,这是因为该工况下电流变化频率更快。图16b中可以看出,应力传感器测得的电池总应力和模型输出的静态应力基本重合。从16c图可以看出,估计误差控制在4%以内。

综上所述,4个典型的循环工况对模型进行了验证,可知在该模型下,各个工况运行良好,输出的动态应力基本等于传感器实时测得的总应力与模型输出的静态应力之差。其中误差主要来自原理性误差、查表数据不准确等原因。

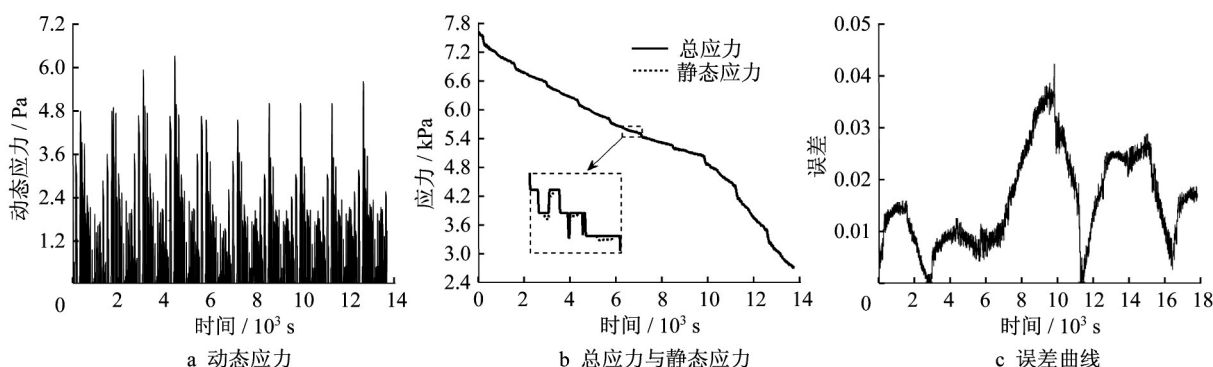


图16 UDDS-13循环工况验证结果

Fig.16 UDDS-13 cycle condition verification result graph

6 结论

(1)锂离子电池在充电过程中总应力逐渐增加,该过程中的总应力包括动态应力和静态应力;持续放电过程中的总应力变化趋势与充电过程相反,且其曲线总是略低于充电曲线,持续放电过程中总应力近似等于静态应力。

(2)锂离子电池静态压力与SOC存在强烈单调对应关系,随SOC增大而增大,在40%~60%SOC

区间内出现平台区,充电过程的静态压力略高于放电过程,建模时可以取充放电静态压力的平均值近似处理。静态应力不受充放电电流大小的影响,且在应力平台区,充放电静态应力曲线几乎重合。

(3)锂离子电池在充电过程中动态应力增长率与充电电流的大小呈二次函数的关系,与初始动态应力呈一次函数的关系,且增长率受SOC大小的影响。在放电过程中,除去电池存在的残余应力,锂离子电池放电时没有额外的动态应力产生。

(4)通过对SOC、电流和初始动态应力等影响因子的分析,利用多元非线性回归的方法对锂离子电池在充放电过程中的动态应力进行了建模,并且通过4个典型的工况对该模型进行了验证,结果表明该模型能够较为准确地模拟出电池在充放电循环中的动态应力值。

(5)电池的工作过程中,电池内部的变化(如微小的损伤、老化加快等)以及环境的刺激(如振动、测量位置等)都可能改变静态应力-SOC关系,使基于应力测量的SOC估计出现较大误差;同时,对于非软包电池,由于电池变形时,外壳会形成额外的应力,导致应力变化规律更为复杂,因此,该研究成果目前并不能完全适用于所有商用锂离子电池,并且如何实现实时静态应力-SOC基准表的校准和更新以及不同容量大小是否同样适用于本模型也是下一步工作的重点。

参考文献:

- [1] FU R, XIAO M, CHOE S. Modeling, validation and analysis of mechanical stress generation and dimension changes of a pouch type high power Li-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 224: 211.
- [2] CHAKRABORTY J, PLEASE C P, GORIELY A, *et al.* Combining mechanical and chemical effects in the deformation and failure of a cylindrical electrode particle in a Li-ion battery [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2015, 54: 66.
- [3] CANNARELLA J, LENG C Z, ARNOLD C B. On the coupling between stress and voltage in lithium ion pouch cells [C]// *Proceeding of SPIE—The International Society for Optical Engineering*. Baltimore: SPIE Proceedings, 2014: 91150k.
- [4] Speltin O C, DOMENICO D D, FIENGO G, *et al.* Experimental identification and validation of an electrochemical model of a lithium-ion battery [C]// *European Control Conference (ECC)*. [s.l.]: IEEE, 2009, 1053-1058.
- [5] BIZERAY A M, ZHAO S, DUNCAN S R, *et al.* Lithium-ion battery thermal-electrochemical model-based state estimation using orthogonal collocation and a modified extended Kalman filter [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 296: 400.
- [6] AMIRIBAVANDPOUR P, SHEN W, MU D, *et al.* An improved theoretical electrochemical-thermal modelling of lithium-ion battery packs in electric vehicles [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 284: 328.
- [7] BITZER B, GRUHLE A. A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 262: 297.
- [8] XIE Y, YUAN C. An integrated anode stress model for commercial $\text{Li}_x\text{C}_6\text{-Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ battery during the cycling operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 101.
- [9] MALAVÉ V, BERGER J R, ZHU H, *et al.* A computational model of the mechanical behavior within reconstructed Li_xCoO_2 , Li-ion battery cathode particles [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130: 707.
- [10] CANNARELLA J, ARNOLD C. State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress [J]. *Journal of power Sources*, 2014(269): 7.
- [11] XU J, LIU B, HU D. State of charge dependent mechanical integrity behavior of 18650 lithium-ion batteries [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 21829.
- [12] SAUERTEIG D, HANSELMANN N, ARZBERGER A, *et al.* Electrochemical-mechanical coupled modeling and parameterization of swelling and ionic transport in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 235.
- [13] DUAN X, JIANG W, ZOU Y, *et al.* A coupled electrochemical - thermal - mechanical model for spiral-wound Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(15): 10987.
- [14] DAI H, YU C, WEI X, *et al.* State of charge estimation for lithium-ion pouch batteries based on stress measurement [J]. *Energy*, 2017, 129: 16.
- [15] 王振友, 陈莉娥. 多元线性回归统计预测模型的应用 [J]. *统计与决策*, 2008(5): 46.
WANG Zhenyou, CHEN Lijun. Application of multiple linear regression statistical prediction models [J]. *Statistics & Decision*, 2008(5): 46.
- [16] 颜鲁林. 利用SPSS对大学生学习注意力集中程度进行多元线性回归分析 [D]. 兰州: 兰州大学, 2012.
YAN Lulin. Multiple linear regression analysis of college students' concentration of attention in learning using SPSS [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012.
- [17] 贾俊平, 何晓群, 金勇进. 统计学 [M]. 3版. 北京: 清华大学出版社, 2007.
JIA Junping, HE Xiaoqun, JIN Yongjin. *Statistics* [M]. 3rd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2007.
- [18] LIU D, WANG Y, XIE Y, *et al.* On the stress characteristics of graphite anode in commercial pouch lithium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 232: 29.
- [19] SETHURAMAN V A, HARDWICK L J, SRINIVASAN V, *et al.* Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(11): 3655.
- [20] CANNARELLA J, ARNOLD C B. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245: 745.
- [21] 张军, 韩旭, 胡春姣, 等. 软包锂离子电池模块结构压力的优化 [J]. *汽车工程*, 2016(6): 669.
ZHANG Jun, HAN Xu, HU Chunjiao, *et al.* Optimization of structural pressure of Li-Ion battery packs [J]. *Automotive Engineering*, 2016(6): 669.
- [22] DAI Y, CAI L, WHITE R E. Simulation and analysis of stress in a Li-ion battery with a blended LiMn_2O_4 , and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247(3): 365.