

DOI: 10.7652/xjtub201708023

锂离子电池电-热-机耦合特性实验研究 及关键参数辨识

张立军^{1,2}, 程洪正^{1,2}, 孟德建^{1,2}

(1. 同济大学汽车学院, 201804, 上海; 2. 同济大学智能型新能源汽车协同创新中心, 201804, 上海)

摘要: 针对锂离子电池的电-热-机耦合特性,设计了一套耦合特性综合测试系统,进行了电池不同倍率充放电工况下电-热-机耦合特性的测试与分析,以探究电池电特性、形变、温度的时间演变规律与空间分布特性,可以得到电池荷电状态(state of charge, SOC)-形变曲线具有明显的分段特性,可以辅助磷酸铁锂电池 SOC 估计的修正。基于该系统测试结果研究了电池充放电过程形变产生的机理,并进行了电池热膨胀系数的参数辨识。实验结果表明:高倍率放电时,在放电初期和中期电池边缘部分膨胀,放电后期收缩,而中心位置在放电初期和中期收缩,后期膨胀;低倍率放电时,电池表现为放电初期和后期整体收缩,中期整体膨胀。研究结果可为电池内部电-热-机耦合特性的理论分析与测试管理提供依据。

关键词: 锂离子电池;电-热-机耦合特性;电池热膨胀;参数辨识

中图分类号: U463.51 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)08-0142-07

Experimental Study on ETSS Coupling Mechanism and Identification of Key Parameter for Lithium-Ion Batteries

ZHANG Lijun^{1,2}, CHENG Hongzheng^{1,2}, MENG Dejian^{1,2}

(1. School of Automotive Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. Collaborative Innovation Center for Intelligent New Energy Vehicle, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The coupling mechanism of ETSS fields (electro-chemical field, temperature field and strain-stress field) is a hot spot in the lithium-ion battery design and management researches. A novel instrument is designed to simultaneously obtain the thermal, electric and mechanical behaviors of the battery under charge and discharge operations and to further ascertain the characteristics in both spatial and temporal domains. Conclusion is drawn that the battery deformation curve has an obvious piecewise characteristic related to SOC (state of charge), and can be used to aid in the modification of the SOC estimation method for LiFePO₄ battery. Based on the test results, the mechanism of battery deformation under charge and discharge is further investigated and the key parameter of thermal expansion coefficient is identified. The result shows that when discharge is at a high rate, the battery expands during the initial and middle stages, then shrinks during the final stage in the edge area, while battery shrinks during the initial and middle stages and expands during the final stage in the center area, and that when discharge is at a low rate, the battery shrinks during the initial and middle stages but expands in the final stage in both the edge and the center areas. These results may provide a basis for

收稿日期: 2017-03-01。 作者简介: 程洪正(1989—),男,博士生;张立军(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB711201)。

网络出版时间: 2017-06-19

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20170619.1149.012.html>

theoretical analysis, testing and management of battery ETSS fields.

Keywords: lithium-ion battery; electro-chemical field, temperature field and strain-stress field coupling mechanism; thermal expansion; key parameter identification

动力电池是电动汽车的最核心部件之一,近年来,锂离子电池因其优异的综合性能倍受关注^[1]。锂离子电池是多层次多物理场耦合的复杂系统。电池在几何尺度上,涵盖微观粒子级别的纳米级,到宏观电池级别的毫米级、米级;在物理场方面,电池内部存在温度场、电化学场及应力应变场,外部存在流场,如图 1 所示。电化学场、温度场及应力应变场等多个物理场存在相互耦合,对充放电功率与能量、效率、安全性、可靠性和寿命等都具有重要影响,进而显著影响电动汽车的性能,因此有关锂离子电池多场耦合特性的建模与仿真、测试与评价、管理与控制成为核心关键技术^[2-3]。

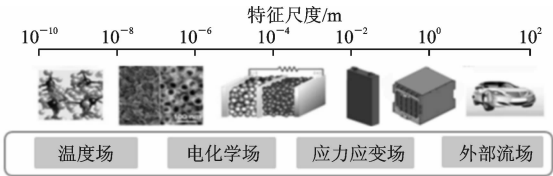


图 1 锂离子电池跨尺度多物理场耦合特征

针对锂离子电池多物理场耦合特性,国内外学者从仿真和实验角度进行了研究。总体而言,研究多偏重仿真,多面向电池的电化学-热耦合特性进行温度场预测、荷电状态(SOC)估计、微观级别的应力分析及安全性分析。实验研究方面较少,表现在:①测试物理场状态量较局限,且较多关注温度场和电场数据时间演变和空间分布特性,较少进行电池应力应变的空间分布特性的研究^[4-9];②由于电池结构的特殊性,应力应变测量具有一定的难度,鲜有文献进行电池充放电过程应力应变的直接测量,多采用接触式位移传感器从外部厚度变化^[10]或采用压力传感器从外部约束应力变化^[11-12]的角度研究电池的形变机理;③对于电池充放电过程应力应变的发生及演变规律、电化学-热-应力应变多物理场的耦合机理缺乏研究。

本文建立了一套锂离子电池的电-热-机耦合特性综合测试系统,以实现充放电过程中电池单体的电、形变和温度信号的实时同步采集。采用电涡流位移传感器和热电偶进行电池表面位移数据、温度数据的多点采集,获取了电池表面的位移和温度变化的时间历程及空间分布特征。对电池充放电过程的形变进行了理论分析,并通过参数辨识得到电池

的热膨胀系数。研究结果表明,电池 SOC-形变曲线具有明显的分段特性,可以指导电池 SOC 估计方法的改进。

1 实验方案

1.1 实验对象

实验对象为 25 A·h 锂离子软包电池,正极活性材料为磷酸铁锂(LiFePO₄),负极活性材料为石墨,正、负极集流体材料分别为铝和铜,电解液为 1 mol/L 的 LiPF₆ 溶液。

1.2 实验系统组成

锂离子电池电-热-机耦合特性综合实验系统主要由电池充放电测试仪、电池及传感器夹具、位移传感器、热电偶、信号采集仪和工作站组成,测试系统组成如图 2 所示,测试设备和测试现场如图 3 所示,图 3 中:A 为锂离子电池充放电测试设备 Arbin BT2000,可进行高精度充放电控制,电流控制测量精度为满量程±0.05%,电流分辨率为满量程±0.01%,充放电电压范围为 2~5 V;B 为电池及传感器夹具装置,可进行电池及传感器的装夹与调整;C 为信号采集仪,进行位移数据的采集。

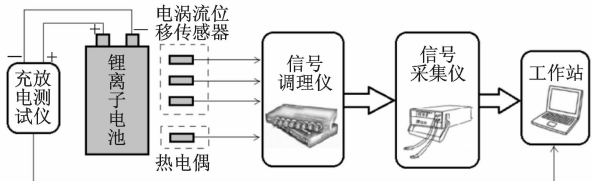


图 2 锂离子电池电-热-机耦合特性测试系统原理

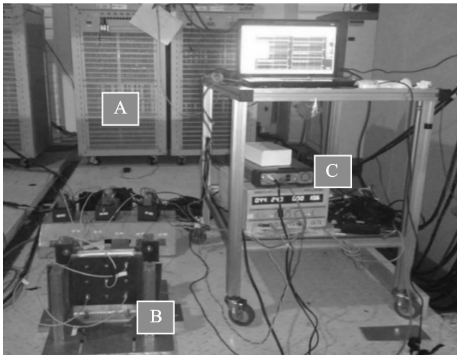


图 3 锂离子电池电-热-机耦合特性测试现场

为了全面获取电池温度及位移分布信息,在电池表面布置了一定数量的测点。由于实验对象软包

电池表面为铝塑膜材质,电涡流位移传感器无法直接感应其表面位移,为此在电池表面粘贴薄铁片(尺寸为 $2\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$),位移传感器通过感应薄铁片的位移实现电池表面位移的准确采集,如图4所示。与常用的接触式LVDT位移测量方法相比,采用非接触式电涡流位移传感器可实现高精度的位移信号采集。



图4 测点布置图

1.3 实验工况的设置

以不同的倍率进行充放电,环境条件为室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。电池约束条件:通过铝塑膜对电池3条边固定,厚度方向自由膨胀。实验充放电倍率为 $(1/10)C$ 、 $(1/5)C$ 、 $(1/3)C$ 、 $(2/3)C$ 、 $1C$ 、 $(4/3)C$ 、 $2C$,其中 C 表示电池充放电时电流大小的比率,即倍率(充放电倍率=充放电电流/额定容量)。为保证实验数据的有效性,每个工况进行3次连续的充放电循环,每次循环充放电制度包括恒流充电、恒压充电、静置、恒流放电、静置阶段,如图5所示。

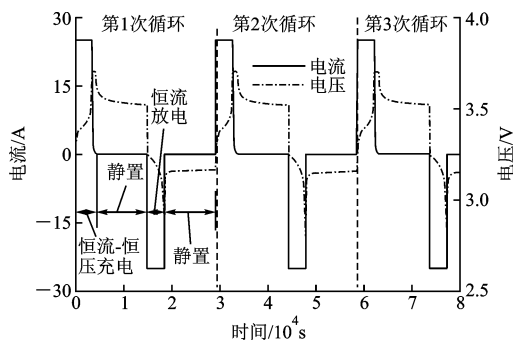


图5 电池充放电制度示意图

2 实验结果分析

实验测得不同倍率充放电循环下电池的电流电压响应、各测点位移变化、电池厚度变化以及电池升温情况。

将电池放出的容量占其额定容量的百分比称为放电深度(DOD),用符号 D_{DOD} 表示;荷电状态值用

S_{SOC} 表示。

2.1 放电过程电池形变特征分析

电池放电过程形变特征不仅与测点位置有关,还与电池放电倍率相关,如图6所示。图6a~图6d分别为电池1~4号测点在不同放电倍率时形变量与放电深度 D_{DOD} 的关系。

由图6a~图6c可以看出,电池放电终止时总体形变模式为收缩。在高倍率放电时,放电初期和放电中期电池边缘部分(测点1、3、4)膨胀,后期收缩,而中心位置在放电初期和中期收缩,后期膨胀;在低倍率放电时,电池整体表现为初期收缩,中期膨胀,后期收缩。在不同倍率时,电池靠近边缘的1、3、4号测点的形变曲线具有明显的分段特性,3个特征DOD区间为: $0\sim 0.35$, $0.35\sim 0.7$, $0.7\sim 1$ 。同时,在低倍率放电(小于 $(1/3)C$)时,电池的形变模式及大小非常接近。

2.2 充电过程中电池厚度的变化特性

电池充电过程形变特征不仅与测点位置有关,还与电池充电倍率相关,如图7所示。图7a~图7d分别为电池1~4号测点在不同充电倍率时形变与荷电状态的关系。

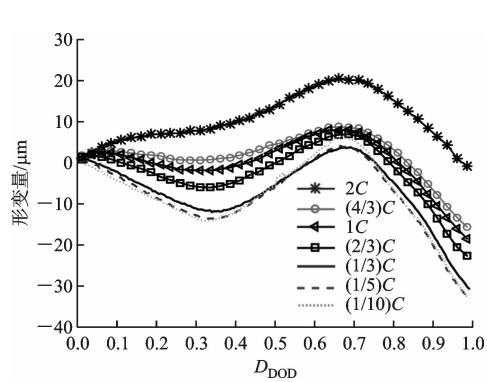
由图7可知,电池充电终止时总体形变模式为膨胀,电池充电过程形变具有分段特性,3个特征SOC区间为: $0\sim 0.3$, $0.3\sim 0.65$, $0.65\sim 1$,与放电的3个阶段完全吻合。不同位置厚度变化特征不同,靠近极耳的测点1和测点3存在更加明显的分段特性,充电过程中出现峰值和谷值。高倍率充电时,电池充电全阶段表现为连续膨胀;低倍率充电时,电池整体表现为初期膨胀,中期收缩,后期膨胀。电池充电倍率越高,不同位置测点间的形变差异越大。

2.3 电池形变的理论分析

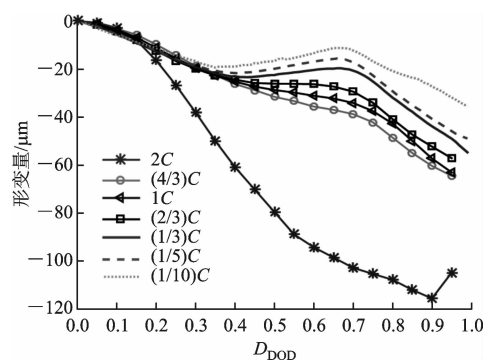
以放电工况为例,对电池形变量和形变曲线分段特性进行理论分析,充电工况的形变机理与放电工况类似。

电池宏观形变是石墨负极材料和正极材料嵌锂脱锂体积变化综合作用的结果。在放电过程中,石墨负极材料脱锂体积收缩、磷酸铁锂正极材料嵌锂体积膨胀。当负极收缩量大于正极膨胀量时,电池整体收缩,厚度减小,反之电池膨胀,厚度增大。有研究表明,石墨晶胞体积变化约 10% ^[13],磷酸铁锂晶胞体积变化约 6.81% ^[14]。

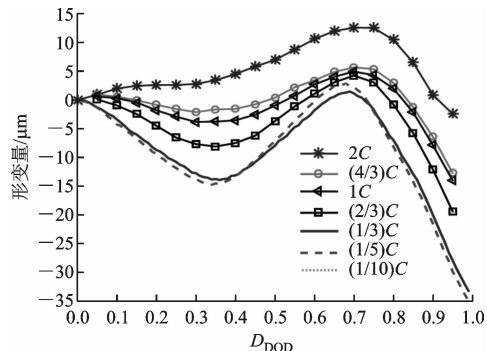
由于电池形变主要为厚度方向,根据正负极活性物质的体积变化及体积分数,可以计算电池从满电状态至放电结束电池厚度变化比例



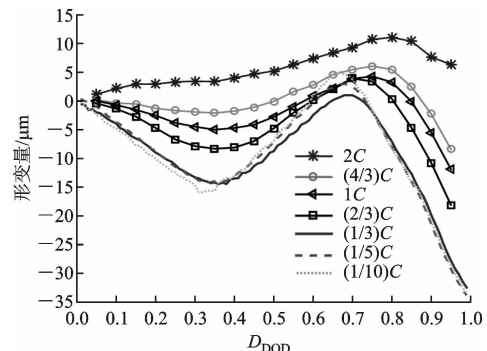
(a)测点 1



(b)测点 2

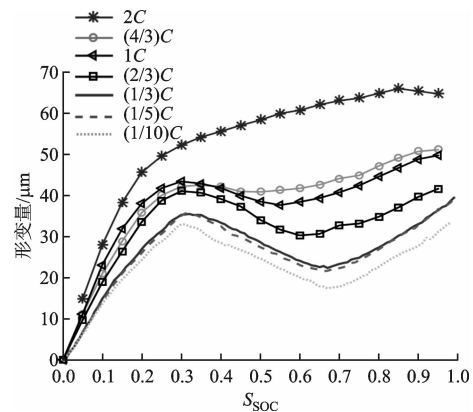


(c)测点 3

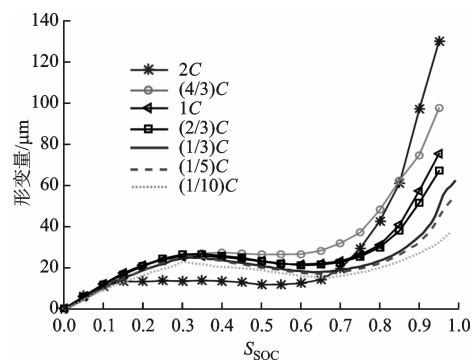


(d)测点 4

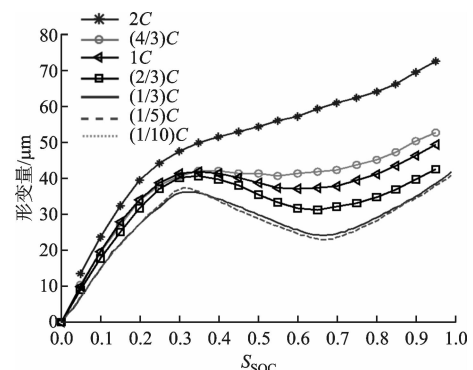
图 6 电池不同测点在不同放电倍率时形变量与放电深度的关系



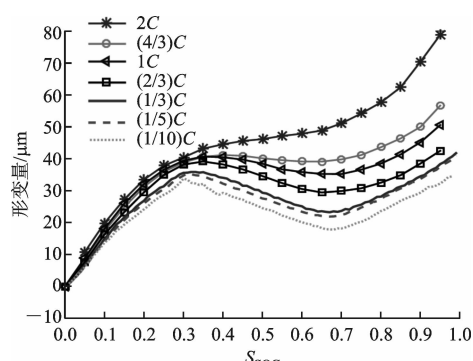
(a)测点 1



(b)测点 2



(c)测点 3



(d)测点 4

图 7 电池不同测点在不同充电倍率时形变量与荷电状态的关系

$$\epsilon = \frac{\Delta V_{\text{neg}} - \Delta V_{\text{pos}}}{V} =$$
$$\frac{\omega_{\text{s,neg}} L_{\text{neg}} \varphi_{\text{neg}} - \omega_{\text{s,pos}} L_{\text{pos}} \varphi_{\text{pos}}}{L_{\text{cell}}} = 0.77\% \quad (1)$$

式中： ΔV 为体积变化； ω 为体积分数； φ 为晶胞结构体积变化率； L 为电池部件厚度；下角标 pos 指代正极，neg 指代负极，cell 指代电池单元，s 指代固相。电池部件各层厚度及活性物质体积分数见表 1。

表 1 电池部件各层厚度及活性物质体积分数

电池部件	厚度/ μm	活性物质体积分数
负极铜集流体	6	
负极材料	53	0.48
隔膜	27	
正极材料	75	0.45
正极铝集流体	12	

由图 6 放电结束电池的厚度变化可知，不同放电倍率时电池中心区域厚度变化为 $40\sim 80\ \mu\text{m}$ ，相应厚度变化比例为 $0.379\%\sim 0.805\%$ ，与基于晶胞结构变化得到的理论值 0.77% 接近。

电池形变曲线具有分段特性是不同阶段石墨负极材料和正极材料体积变化综合作用的结果。下面从正、负极嵌锂脱锂过程微观结构变化的角度进行电池形变分段特性机理分析。

电极活性材料颗粒嵌锂脱锂过程应力应变关系可采用 Prussin 提出的类比热应力方法^[15] 计算

$$\epsilon_{ij} = [(1 + \nu)\sigma_{ij} - \nu]\sigma_{kk}\delta_{ij}]/E + \Omega\bar{c}\delta_{ij}/3 \quad (2)$$

式中： ϵ_{ij} 为应变分量； σ_{ij} 、 σ_{kk} 均为应力分量； ν 为泊松比； $\bar{c}$ 为粒子浓度； Ω 为偏摩尔体积； δ_{ij} 为狄拉克函数。

由于电池厚度方向处于无约束自由膨胀状态，颗粒嵌锂脱锂导致的形变仅与式(2)中第 2 项有关。若偏摩尔体积为恒定值，电池宏观形变量与浓度(即电极 SOC 状态)应呈线性关系，然而研究表明，正负极材料的偏摩尔体积并非恒定值。

石墨层间化合物(graphite intercalated compound, GIC)具有层状结构，在嵌锂过程中会出现“阶结构”特征，即锂在石墨层间出现周期性分布，每隔几层占据一层，而不是随机均匀分布^[16]。文献[17]通过实验测得 Li_xC_6 层间距在 x 为 $0\sim 0.5$ 区间的变化，由此可得石墨材料 Li_xC_6 脱锂过程中处于由 LiC_{12} 向 LiC_{18} 转化的阶段，石墨层间距基本不变，因此石墨负极材料在不同的阶段偏摩尔体积不同。

磷酸铁锂正极材料具有橄榄石型晶体结构，根据 Srinivasan 提出的收缩核模型认为，满电状态的 FePO_4 在放电初始阶段少量嵌锂形成 Li_yFePO_4 ；继续放电嵌锂过程中，将首先在表面形成富锂相 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ “壳体”，从而形成富锂相 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 和贫锂相 Li_yFePO_4 ，随后放电嵌锂过程中，Li 将由富锂层向中心贫锂相扩散，直至全部形成富锂相 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ，最终会形成单一的 LiFePO_4 固溶相^[18]。虽然目前未有文献对磷酸铁锂材料晶体结构演变规律进行定量研究，但是由磷酸铁锂富锂相和贫锂相参数的差异，可以合理地推断，相同量的 Li 嵌入含有不同物质的量锂离子成分的磷酸铁锂材料中时，将导致产生不同的结构变化，即不同放电阶段磷酸铁锂材料的偏摩尔体积不同。

根据图 6 形变曲线，放电阶段 DOD 在 $0.35\sim 0.7$ 区间，电池存在较大幅度膨胀，此时磷酸铁锂正极材料嵌锂并处于两相共存阶段，石墨材料由 Li_xC_6 脱锂并处于由 LiC_{12} 向 LiC_{18} 转化的阶段，此阶段石墨层间距基本不变。由于磷酸铁锂正极材料两相共存阶段偏摩尔体积明显大于石墨材料，因而正极材料的膨胀占主导，电池整体膨胀。

2.4 电池形变成分分析

由前述分析可知，低倍率充放电($(1/10)\text{C}$ 、 $(1/5)\text{C}$ 、 $(1/3)\text{C}$)时，电池不同点的厚度变化曲线非常接近。电池不同放电倍率时的温度变化曲线如图 8 所示，可见低倍率充放电时温度变化很小($1\text{ }^\circ\text{C}$ 内)，因此可以合理地假设在电池充放电过程中形变成分存在与 SOC 相关的准静态分量，且在低倍率充放电时这一与 SOC 相关的准静态分量为主要成分。另外，由于电池热效应、微观 Li 扩散过程及结构黏塑性，电池宏观形变中还存在相应的非线性成分，且在高倍率放电时表现明显。如图 9 所示，在一定电流激励下，处于特定初始及边界条件下锂离子电池形

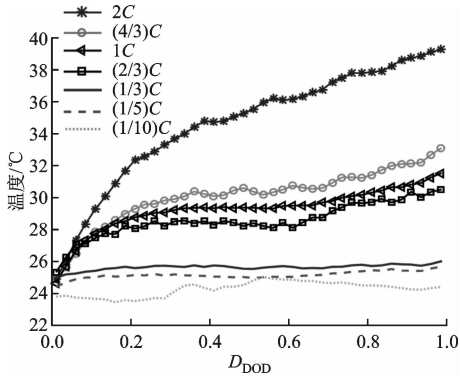


图 8 不同放电倍率过程中电池温度变化

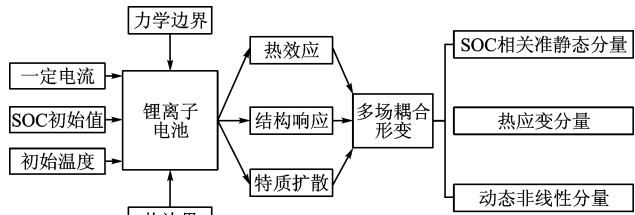


图 9 锂离子电池充放电过程形变成分

变成分包括 3 部分: SOC 变化导致的厚度变化准静态分量; 温度变化导致的厚度变化准静态分量; 相变/扩散过程/黏塑性等动态过程导致的非线性分量。

2.5 热膨胀系数辨识

基于以上分析, 可以利用不同倍率充放电形变、温度数据进行热膨胀系数的辨识与验证。由于在低倍率放电时, 电池主要形变成分为与 SOC 相关的准静态分量, 通过对比不同倍率时的厚度变化和温度变化数据的差异, 即厚度变化差值和温度变化差值, 可以建立厚度变化与温度变化间的联系。

选取以靠近正极极耳位置测点 1 的数据(图 6a), 进行热膨胀系数的参数辨识。图 10 给出任意 2 个不同放电倍率过程厚度变化差值, 图 11 给出任意 2 个不同放电倍率过程温度变化差值。

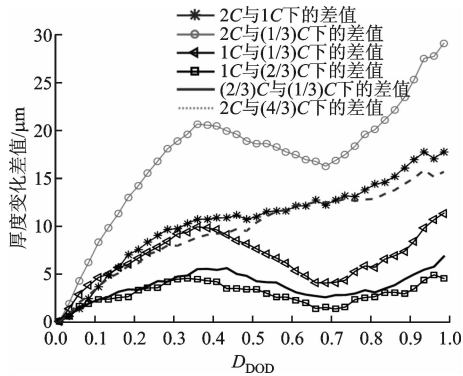


图 10 不同放电倍率时厚度变化差值

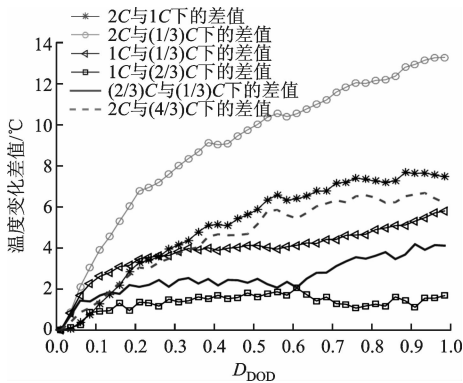


图 11 不同放电倍率时温度变化差值

由图 10 可以看出, 不同放电倍率时的厚度变化差值包含单调上升的部分及放电深度以 0.35、0.7 为拐点的一阶波动部分。由图 11 可以看出, 不同倍率温度变化差值基本为单调上升部分。由 2.3 节的形变成分理论, 可以合理地假定不同倍率充放电过程形变差异的单调上升分量为热形变差异, 则可以根据不同倍率厚度变化差异和温度变化的差异辨识出电池的热膨胀系数。利用最小二乘法可以辨识得到有效热膨胀系数为

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \Delta T} = 1.89 \times 10^{-4} (\text{K}^{-1}) \quad (3)$$

结合图 11 温度变化差值及式(3)所得热膨胀系数, 可以得到电池不同倍率时热形变的差异值, 即热形变差值。图 12 给出不同倍率放电过程时电池总厚度变化差值与热形变差值对比, 由图 12 可以看出, 热形变差值与电池形变差值的单调上升分量基本一致, 验证了有效热膨胀系数的正确性。

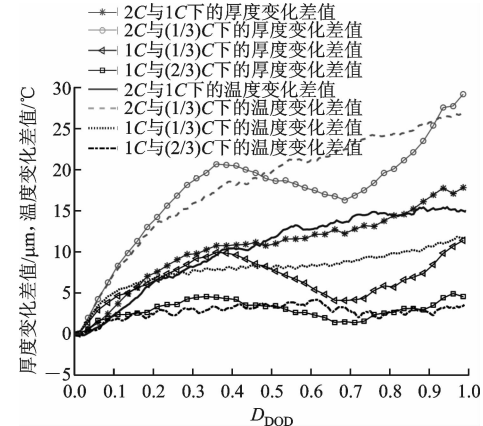


图 12 不同倍率放电过程总厚度变化差值与热形变差值对比

3 结 论

本文给出了锂离子电池电-热-机耦合特性测试方法, 研究了电池形变的时间历程和分布特性, 提出了电池形变的机理, 并进行了电池热膨胀系数辨识。通过本文研究工作得到以下结论。

- (1) 电池充放电过程形变具有分段特性, 存在 3 个分段特征, SOC 区间分别为: 0~0.3, 0.3~0.65, 0.65~1。根据电池中心测点厚度变化的峰值和谷值, 可以进行 SOC 估计的修正。在低于 1C 的低倍率充放电时, 不同倍率充放电下电池的厚度-SOC 曲线基本一致。
- (2) 高倍率放电时, 放电初期和放电中期电池边缘位置膨胀, 后期收缩; 中心位置初期和中期收缩,

后期膨胀;低倍率放电时,电池表现为初期整体收缩,中期整体膨胀,后期整体收缩。

(3)高倍率充电时,电池全阶段表现为连续膨胀;低倍率充电时,电池整体表现为初期膨胀,中期收缩,后期膨胀。

(4)电池的厚度变化与初始 SOC、电流、温度、力学因素相关,包括 3 种成分: SOC 变化导致的厚度变化准静态分量;温度变化导致的厚度变化准静态分量;相变、扩散过程、黏塑性等动态过程导致的非线性分量。

参考文献:

- [1] RAMADESIGAN V. Modeling and simulation of lithium-ion batteries from a systems engineering perspective [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(3): 31-37.
- [2] KIM U S, KIM C, SHIN C B. Effect of electrode configuration on the thermal behavior of a lithium-polymer battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(2): 909-916.
- [3] NORTHROP P W. Efficient simulation and reformulation of lithium-ion battery models for enabling electric transportation [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(8): 3149-3157.
- [4] ZHANG Xiangchun, SHYY W, SASTRY A M. Numerical simulation of intercalation-induced stress in lithium battery electrode particles [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(12): A910-A916.
- [5] SALVADORI A, BOSCO E, GRAZIOLI D. A computational homogenization approach for Li-ion battery cells: part 1 Formulation [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2014, 65(4): 114-137.
- [6] CHRISTENSEN J, NEWMAN J. Stress generation and fracture in lithium insertion materials [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2006, 10(5): 293-319.
- [7] GOLMON S, MAUTE K, DUNN M L. Numerical modeling of electrochemical-mechanical interactions in lithium polymer batteries [J]. *Computers and Structures*, 2009, 87(23): 1567-1579.
- [8] RENGANATHAN S. Theoretical analysis of stresses in a lithium ion cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(2): A155.
- [9] WU Wei, XIAO Xinran, SHI Danghe. Heat transfer and thermal stress in a lithium-ion battery [C]// *Proceedings of the ASME 2010 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. New York, USA: ASME, 2010: 343-351.
- [10] FU Rujian, XIAO Meng, CHOE S Y. 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(4): 211-224.
- [11] CANNARELLA J, ARNOLD C B. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245(1): 745-751.
- [12] CANNARELLA J, ARNOLD C B. State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269(2): 7-14.
- [13] 陈朝阳, 汪业喜, 章金晶. 锂离子电池工序中石墨结构变化的研究 [J]. *电源技术*, 2010(6): 549-551.
CHEN Chaoyang, WANG Yexi, ZHANG Jinjing. Graphite structure change in Li-ion battery processes [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2010(6): 549-551.
- [14] ANDERSSON A S, KALSKA B, HAGGSTROM L, et al. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130(1/2): 41-52.
- [15] PRUSSIN S. Generation and distribution of dislocations by solute diffusion [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(10): 1876-1881.
- [16] 高健, 吕迎春, 李泓. 锂电池基础科学问题: IV 相图与相变: 2 [J]. *储能科学与技术*, 2013(4): 383-401.
GAO Jian, LV Yingchun, LI Hong. Fundamental scientific aspects of lithium batteries: IV Phase transition and phase diagram: 2 [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2013(4): 383-401.
- [17] DAHN J R. Phase diagram of Li_xC_6 [J]. *Physical Review: B*, 1991, 44(17): 9170-9177.
- [18] SRINIVASAN V, NEWMAN J. Discharge model for the lithium iron-phosphate electrode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(10): A1517-A1529.

(编辑 武红江 苗凌)