DOI：10.13234/j.issn.2095-2805.2026.4.148 中图分类号：TM911 文献标志码：A

机械压力下锂离子电池的电–机械性能分析

李 新[1]，蒋 维[1]，梁年伯[1]，赵 伟[1]，蔡 雪[2]，陈泽平[2]
(1.广东电网有限责任公司佛山供电局，佛山 528000；2.北京交通大学国家能源主动配电网技术研发中心，北京 100044)

摘要：从全电池层面全面研究了施加机械压力对叠层软包锂离子电池的电学和机械性能的影响。基于自由膨胀和恒位移实验平台进行一系列电学–机械行为的表征实验。通过微分电压、膨胀位移和力曲线分析法建立了相变依赖的膨胀相图，将电化学相变反应和膨胀特性进行有效关联。倍率对膨胀位移和力的影响集中在石墨电极嵌锂过程的 Stage 2-2L 相变阶段，而初始预紧力将主要影响膨胀力的曲线拉伸量，而不影响膨胀曲线的形状，这主要归因于弹性模量的初始预紧力依赖性。电池作为复合多孔材料的组合体具有应力松弛的黏弹性特性，进一步发现应力松弛与荷电状态 SOC(state-of-charge)、倍率和初始预紧力等多种因素均具有一定关联性。对于电学特性，初始预紧力对最大可用容量、倍率容量和内阻的影响显著，实验结果表明，欧姆内阻随初始预紧力的增加而减小，但最大可用容量则相反，因此可以推断倍率容量的初始预紧力的依赖性由最大可用容量主导。全方位的电–机械性能分析对电池在成组应用中起着关键作用。

关键词：锂离子电池；电–机械特性；电化学阻抗谱；运行工况

Analysis of Electro-mechanical Properties of Lithium-ion Batteries Under Mechanical Stress

LI Xin[1], JIANG Wei[1], LIANG Nianbo[1], ZHAO Wei[1], CAI Xue[2], CHEN Zeping[2]
(1. Foshan Power Supply Bureau, Guangdong Power Grid Company, Foshan 528000, China; 2. National Active Distribution Network Technology Research Center (NANTEC), Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The effects of applied mechanical stress on the electro-mechanical properties of stacked-pouch lithium-ion batteries are comprehensively investigated at the full cell level. A series of characterization experiments of electro-mechanical behaviors were conducted based on two experimental platforms, i.e., a free expansion bench and a constant-displacement fixture. Phase transition-dependent swelling phase diagrams were established by differential voltage, swelling thickness and force curve analysis, effectively correlating the electrochemical phase transition reaction with swelling properties. The effect of C-rate on the swelling thickness and force was concentrated in the Stage 2-2L phase transition phase, while the initial preload force will mainly affect the amount of curve stretching of the swelling force without affecting the shape of the swelling curve. This was mainly attributed to the initial preload force dependence of elastic modulus. As an assemblage of composite porous materials, the cell had stress-relaxed viscoelastic properties, and it was further found that the stress relaxation was correlated with various factors such as SOC(state-of-charge), C-rate and initial preload force. For the electrical properties, it was found that the initial preload force had a significant effect on the maximum available capacity, C-rate capacity and internal resistance. Experimental results show that the ohmic internal resistance decreased with an increase in the initial preload force, but the opposite was true for the maximum available capacity. Therefore, it was inferred that the dependence of the initial preload force for the C-rate capacity was dominated by the maximum available capacity. A full range of electro-mechanical performance analysis plays a key role for batteries in pack applications.

Keywords: Lithium-ion battery; electro-mechanical property; electrochemical impedance spectrum; operating condition

收稿日期：2023-11-30；**修回日期：**2024-01-11；**录用日期：**2024-01-20；**网络首发日期：**2024-04-28
基金项目：南方电网科技资助项目(GDKJXM20222604)
This work is supported by China Southern Power Grid under the grant GDKJXM20222604

锂离子电池 LIBs(lithium-ion batteries)具有多项优势，包括功率/能量密度高、无记忆效应、自放电率低及工作温度范围广。因此，锂离子电池被广泛应用于便携式电子设备和新能源汽车[1-2]。在 LIBs 的研究中，新型活性材料的开发、研究和表征至关重要，因为材料的特性决定了 LIBs 的整体特性。尽管开展了大量相关研究，但只有少数 LIBs 电极材料实现了商业化，如镍锰钴氧化锂 NMC (lithium nickel manganese cobalt oxide)和磷酸铁锂($LiFePO_4$)，它们与石墨(Gr)、硅(Si)和钛酸锂(Ti_2O_4)等作为负极材料。高镍 NMC 和硅碳复合负极的电池具有高能量密度和较小的充电膨胀位移[3]，通常更适用于新能源汽车和储能场景下的大规模应用，在成组过程中填充的更薄的缓冲泡棉能使电池包获得更高的体积能量密度。高镍/硅碳电池的这些固有优势激发研究人员全方位了解其电、热、机械等方面的性能，从而开发出适用于高能量需求系统的三元锂离子电池。高镍/硅碳电池的 1 个特性是在低荷电状态 SOC(state-of-charge)充电阶段，SiO_x 颗粒几乎不发生任何膨胀、中间 SOC 区间 Gr 的过渡阶段几乎不膨胀、高 SOC 区间 NCM 相变转变引起的厚度快速收缩[4]，从而在一定程度上减小了整体的膨胀厚度。虽然许多研究都对锂插层引起的相变进行了探究，但对其机械特性及其相变的研究却很少[5]。此外，有关工作条件对高镍/硅碳锂离子电池机械特性影响的研究也很少，这阻碍了高镍/硅碳锂离子电池在电动汽车中的有效应用。在包装条件下，机械约束对 LIBs 施加的预紧力(或初始压力)也很重要，因为预紧力会影响电池的寿命和性能[6]。具体来说，适当的预压可以降低活性材料与隔膜之间的表面接触电阻，从而延长锂电池的寿命[7-10]。

上述限制启发了对于高镍/硅碳锂离子电池机械特性(膨胀和力)的研究。值得注意的是，在不同 SOC 条件下测量到的机械行为在膨胀和力方面都表现出独特的特征。放电过程中，高镍/硅碳锂离子电池在中间 SOC 阶段膨胀，但在低 SOC 和高 SOC 阶段收缩，膨胀力也呈现出相同的趋势。这种行为与在磷酸铁锂电池中观察到的行为完全不同，表明这些特性主要是由高镍正极和氧化硅负极引起的。此外，机械响应也会受倍率、温度和初始压力的影响，这表明机械行为与电化学及机械限制因素相关联。对机械响应的差异分析验证了机械特性与电池电化学直接相关的假设。此外，对机械响应的差异分析揭示了正负极中相变的共存，并使我们能够建立全电池的膨胀相图。该相图还表明，膨胀和作用力可作为 1 种灵敏的指标来识别电池的状态。其次，剖析了测量到的倍率对膨胀位移的影响及倍率、SOC 和初始预紧力等因素对膨胀力的影响，以评估电池组内机械结构设计对长期老化的影响。结果表明，机械响应受到正极和负极中相变的强烈影响。最后，进一步探究了初始预紧力对容量和内阻特性的影响，对于机械成组后电池包性能的提升至关重要。结果表明，机械响应受到正负极相变的强烈影响，而且电学和机械特性都会受到初始预紧力的影响且效果显著。本文结论不仅加深了对于电池电化学和机械特性之间关系的理解，还提供了电池设计和控制所需的电池的电-机械特性。

1　实验装置

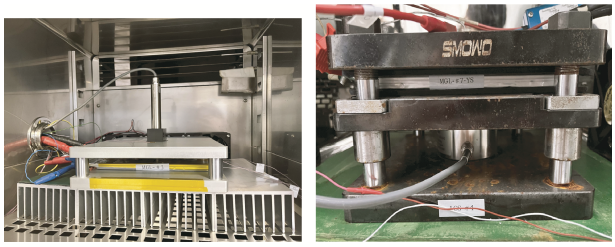
1.1　实验样品及测试平台

本文选用标称容量为 62 A·h、标称电压为 3.65 V 的软包三元($Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$/石墨&硅)锂电池。搭建的电池测试平台包括 Arbin 测试设备、用于人机交互和电池数据存储的计算机、温度数据采集装置、压力和位移数据采集装置、电池环境温度控制装置高低温试验箱和样本电池。在测试过程中，电池电压、电流、温度、位移和压力数据均以 1 s 的时间间隔进行同步记录。

1.2　压力装置

为分析锂离子电池在不同运行条件下的电-机械性能，采用自由膨胀式和恒定位移的三片式夹具分别测量不同运行条件下锂离子电池的膨胀位移和膨胀力，测试平台如图 1 所示。图 1(a)为自由膨胀式夹具的实物图，即电池在无初始压力的条件下

随充放电负载而进行自由膨胀和收缩。位移传感器通过夹块固定在支撑架的上板，而传感器的探头直接接触到电池的正中心位置。支撑架的下板放置在散热片上，与支撑架侧面的风扇共同对单体电池进行空气冷却。该接触式位移传感器的分辨率和精度均为 1 μm，其位移测试量程为 0~4 mm。需要注意的是，位移传感器采集的数据是相对初始位置的相对位移。图 1(b)为三片式恒位移夹具的实物图，即操作人员可通过 4 个螺母固定上下压板之间的间隙并对电池施加一定的初始预紧力。为了最大程度地保持 4 个螺母对电池施加的预紧力一致，通过数字扭矩扳手对 4 个螺母施加相应的扭矩，并通过水平仪确定上压板的水平度小于 0.5°。电池随充放电的膨胀和收缩应力可随中间压板传递至压力传感器。由于中间压板与光滑的螺杆通过套筒式滑动轴连接，可近似为无摩擦损失。该压电式压力传感器分辨率和精度均为 0.1 kg，其压力测试量程为 0~5 000 kg。上述位移传感器和压力传感器均连接至数字信号采集仪进行数据存储，并与温度、电压、电流信号进行同步匹配。



(a) 自由膨胀式夹具 (b) 三片式恒位移夹具

图 1 采用的实验测试平台

Fig. 1 Test benches used in this paper

1.3 实验程序

为了探究不同运行条件下锂离子电池的电学特性和机械特性，分别设计了基于图 1(a)平台的不同倍率工况自由膨胀位移测试和基于图 1(b)平台的不同初始预紧力下锂离子电池倍率充放电测试和电化学阻抗谱 EIS(electrochemical impedance spectrum)测试。上述电学特性包括电池最大可用容量、倍率容量、直流内阻和功率等参数，机械特性包括电池在充放电过程的膨胀位移和膨胀力。

不同倍率工况自由膨胀位移测试的具体实验步骤如下。

步骤一 将电池放置在自由膨胀式夹具的下压板上，固定好温度和位移传感器，并将两者放置在恒温箱中充分静置 5 h 以保证电池的热稳定。

步骤二 对样品电池进行 0.10C 的充放电倍率性能实验，充放电之间静止 1 h。

步骤三 对样品电池进行 1.00C 的充放电倍率性能实验，充放电之间静止 1 h。

不同初始预紧力下锂离子电池倍率充放电测试和 EIS 测试的具体实验步骤如下。

步骤一 将电池放置在三片式恒位移夹具的上压板和中间压板的夹层中，固定好温度和压力传感器，并将两者放置在恒温箱中充分静置 5 h 以保证电池的热稳定。

步骤二 通过数字扭矩扳手拧紧六边形螺母和横向螺丝对电池施加初始压力，并充分静置 5 h 以保证电池的应力稳定。

步骤三 对样品电池进行 0.05C~1.50C 的充放电倍率性能实验，2 款样品电池受最大充电倍率限制，大于最大充电倍率的性能实验均为 1.00C 充电，否则充电与放电倍率一致。

步骤四 对电池进行 0.50C 放电 10%的容量调整至目标 SOC 点，恒电流模式的电化学阻抗谱测试的电流幅值为 5 A，频率范围为 10 kHz~10 MHz，每十倍频程 8 个测试点，66 Hz 以上正弦电流测试周期为 20，66 Hz 以下周期为 8。

2 基于开路电压平衡的微分分析方法

为了探究电化学与机械响应之间的直接关联，通过对放电过程中的膨胀和力演变进行微分分析，阐明电池组分晶体结构的转变。在膨胀曲线的差分分析中，微分峰的出现表明相变伴随着电势和微结构体积的改变，这来源于活性材料颗粒内进行脱/嵌锂离子所引起的晶格转变。为了获取光滑且不失真的微分膨胀位移/力曲线，采用插值容量的宽度为 0.15 A·h、滤波窗口为 200 的中值滤波器来处理

0.10C 充放电的膨胀位移和 0.05C 充放电的膨胀力数据。这种插值处理和滤波方式可以提高信噪比，且不会使信号本身失真。用于伪开路电压 pOCV (pseudo-open circuit voltage)平衡匹配的电极 pOCV 曲线在其他研究中已经获得[11-14]，本文不再赘述。

图 2 为基于开路电压平衡的微分膨胀相图，图 2(a)中电极与电池 pOCV 平衡关系拟合的均方根误差 RMSE(root mean square error)为 4.4 mV，图 2(b)中微分电压与容量 V_D-Q(differential voltage vs capacity)曲线中正极、负极、全电池之间的电压导数峰相互对应，证明了该匹配关系的准确性。正极、负极和全电池的 V_D-Q 曲线用于确定单一电极的相变反应对全电池的主导作用，可见全电池的 V_D-Q 曲线共有 6 个相变峰，这也对应着图 2(c)所示微分膨胀力与容量 F_D-Q(differential swelling force vs capacity)曲线和图 2(d)所示微分膨胀位移与容量 T_D-Q(differential swelling thickness vs capacity)曲线的 I~VI 晶格变化区间。其中，高压区的相变由正极主导，低压区的相变由氧化硅负极主导，中间电压平台由正极和石墨负极共同作用。各特性参数的计算公式为

$$\begin{cases} V_D = \mathrm{d}U/\mathrm{d}Q \\ F_D = \mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}Q \\ T_D = \mathrm{d}\delta/\mathrm{d}Q \end{cases} \tag{1}$$

式中，U、σ、δ、Q 分别为电池的电压、膨胀压力、厚度、容量。

从图 2(c)和(d)可以看出，F_D-Q 和 T_D-Q 曲线中峰、谷的个数相同，曲线形状相似，说明 2 种实验平台都能用于电池膨胀相图的电化学本质探究。通过 V_D-Q 曲线的分峰区间将 F_D-Q、T_D-Q 曲线划分为 I~VI 6 个区间，可以看出每个 V_D 的峰和谷与 F_D、T_D 的峰和谷能够一一对应。由于低电压区间较小的 V_D 峰也对应着较小的 F_D、T_D 峰，更进一步说明了电池在充放电过程中的膨胀和收缩是与相变密切相关的。F_D、T_D 峰 III 中负极处于中间 SOC 经历的平台区，此时石墨负极处于 $Li_{0.25}C_6$ 和 $Li_{0.5}C_6$ 之间，正在经历从部分填充的无序相阶段 2L(Stage 2L)过渡到完全填充的有序相阶段 2(Stage 2)，且这 2 个阶段都有锂原子插入碳层之间的每隔一个间隙层[9]。由于这种转变不涉及锂嵌入任何孔的间隙层，因此不会发生体积膨胀[15]。大于 4.11 V 的范围是 H_2 到 H_3 的相变反应[16-17]，该范围的结构转变过程中的快速体积收缩主要影响了富镍材料的容量衰减(T_D、F_D 峰 I)。在低 SOC 区间，SiO_x 的主导作用有效减缓了电池在初始嵌锂态的体积膨胀速率[18]。

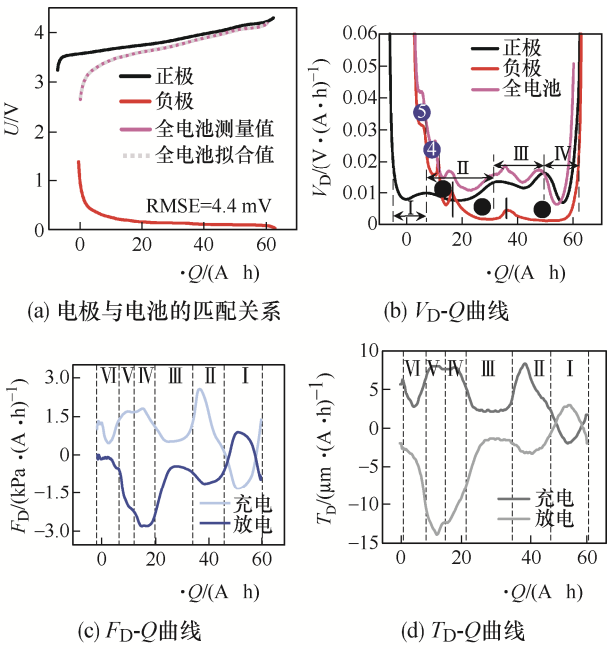


图 2　基于开路电压平衡的微分膨胀相图

Fig. 2 Differential swelling phase diagram based on balance of pOCV

3　结果与讨论

3.1　倍率对膨胀位移的影响

为表征锂离子的脱出和嵌入速率对晶格变化速率的影响，从自由膨胀夹具下的倍率测试数据中分别提取了 0.10C 和 1.00C 倍率下充放电膨胀位移数据，如图 3 所示。可以看出，放电收缩曲线比充电膨胀曲线高，这主要来源于 80% SOC 开始的缓慢收缩。并且电池充放电厚度变化的路径并不重叠，说明充放电过程中晶格转变的速率并不相同，这是氧化硅的非线性膨胀不重叠路径所致。然而充放电厚度变化曲线的差异在 40% SOC 以下更显著，这是由于放电过程的快速收缩。随着充电和放

电倍率增加，在 40%~60% SOC 区间内无膨胀的过渡过程完全消失，这是由于大倍率下较大的极化推动电池电势快速经过 Stage 2-2L 过程。由此可知，相比大倍率，具有较小极化的低倍率膨胀曲线更能直观反映锂离子嵌入/脱出所引起的晶格膨胀的电化学本质。

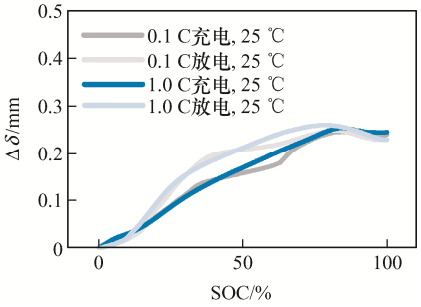


图 3 0.10C 和 1.00C 下的充放电膨胀位移

Fig. 3 Swelling thicknesses during charge and discharge processes at 0.10C and 1.00C

3.2 膨胀力

3.2.1 倍率对膨胀力的影响

为表征锂离子的脱出和嵌入速率对膨胀力的影响，从恒位移夹具下的倍率测试数据中分别提取了初始压力为 0.15 MPa 和 0.68 MPa 的 0.05C、0.50C、1.00C 倍率下的充电膨胀力曲线，如图 4 所示。可以看出，随着倍率增加，膨胀力与膨胀位移曲线均表现出中间过渡过程逐渐消失的现象。这种现象直接表现为 40% SOC 以下曲线斜率和 80% SOC 以上曲线斜率的快速转变。在 0%~5% SOC 区间内，曲线斜率随着倍率增大而略有增加；在 90%~100% SOC 区间内，曲线斜率随着倍率增大而减小。另一个现象是初始预紧力对电池膨胀力的影响十分显著。当初始压力为 0.15 MPa 时，0.05C 充电过程的膨胀力约为 0.50 MPa，1.00C 充电过程的膨胀力约为 0.06 MPa，但随着初始压力的增加，0.05C 充电膨胀力约为 0.11 MPa，1.00C 充电过程的膨胀力约为 0.13 MPa，相比 0.15 MPa 初始预紧力增加约一倍。由此可知，倍率对膨胀位移和力的影响都集中在过渡阶段，其中 Stage 2-2L 最为显著，且初始预紧力对膨胀力的影响更为显著。

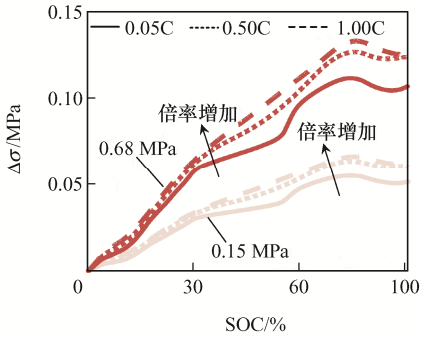
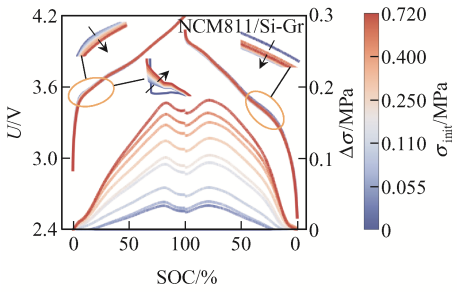


图 4 不同倍率下的膨胀应力

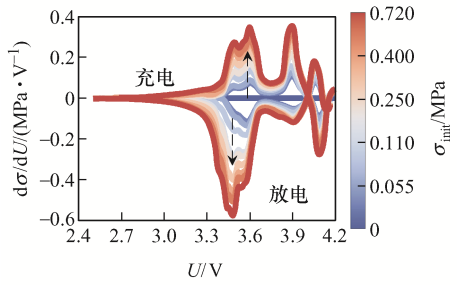
Fig. 4 Swelling stress under various C-rates

3.2.2 初始预紧力对膨胀力的影响

为进一步分析不同初始预紧力 σ_{init} 对膨胀力的影响，从不同初始预紧力下的 0.05C 倍率测试中提取了充放电过程中的电压和膨胀力数据，如图 5(a)所示。由于偏摩尔体积的浓度依赖性，在充放电过程中，应力对电势的影响依赖于容量/SOC，这也说明了初始应力并不影响Δσ-SOC 曲线。为了分析膨胀力速率变化的主要相变峰，对膨胀力曲线进行微分膨胀力和容量的预处理，并获得不同压力下的 $d\sigma/dU$ 曲线，如图 5(b)所示。相比其他 SOC



(a) 充放电电压和膨胀压力曲线



(b) 微分压力曲线

图 5 0.05C 下的充放电电压、膨胀压力和微分压力曲线

Fig. 5 Curves of voltage, swelling stress and differential stress at 0.05C during charge and discharge processes at 0.05C

区间，2 款电池均在 0%~30% SOC 区间出现较为明显的应力依赖性，根据图 2 中相变匹配结果发现这一区间与 Si-Gr 的区间❸、区间❹、区间❺和 Gr 的区间 III 相变反应密切相关。而初始应力敏感的应力曲线中，高初始应力下的应力响应可看作是低初始应力下的Δσ-SOC 曲线按某种比例放大，这是由应力和应变的弹性模量引起的。为了更清晰地展示初始应力对所有相变阶段的电势和应力响应速率的影响，图 5(b)进一步验证了相变电压范围对本文施加的初始应力不敏感、相变峰的应力响应速率随初始应力增加而出现一定比例增大的现象。

3.3 应力松弛

应力松弛是材料内部的应力随着时间增加而逐渐衰减的过程，其在刚开始时应力衰减很快，而后逐渐降低并趋于某一恒定值。从黏弹性流变机理来看，应力经足够长时间衰减后将变为 0[19]，且不同材料电池的应力松弛程度受初始压力、当前 SOC 和温度及充放电倍率的影响也不相同。为详细分析上述因素对应力松弛的影响程度，考察初始压力为 0.05 MPa 的 100% SOC 点处不同倍率的应力松弛，通过弛豫时间 3 600 s 下的应力松弛相对起始应力的百分比来计算电池的应力松弛百分比 χ_{relax}，其表达式为

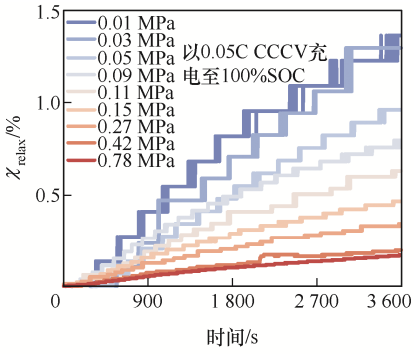
$$\chi_{\mathrm{relax}}=\frac{\sigma_{\mathrm{start}}-\sigma_{\mathrm{relax}}}{\sigma_{\mathrm{start}}}\times 100\% \tag{2}$$

式中，σ_{start}、σ_{relax} 分别为初始应力和松弛后应力。

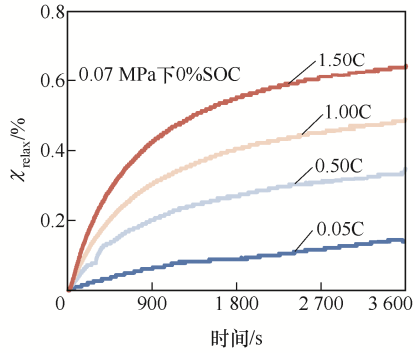
以三片式恒位移夹具中采用 0.05C 进行恒流恒压充电后的静置阶段的压力数据为参照，绘制 100% SOC 点不同初预紧力下的应力松弛百分比曲线，如图 6(a)所示。随着初始预紧力增大，电池在 100% SOC 下的应力松弛百分比逐渐从 3.20%降低至 0.35%。根据 Maxwell 模型的应力松弛模量[20-21]，即

$$\sigma=\sigma_{\mathrm{start}}\exp(-E\tau_{\mathrm{relax}}/\eta) \tag{3}$$

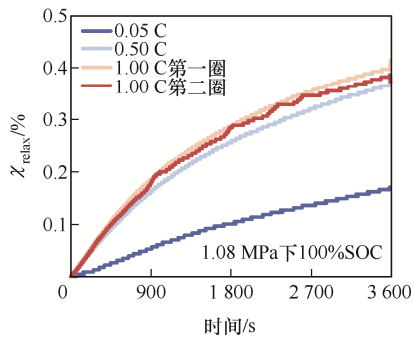
可知通过固定 SOC 和温度来确定黏度系数 η 不变，应力松弛时间常数 τ_{relax} 与弹性模量 E 呈反比例关系，而 E 随应力的增大而增大，因此应力松弛随材料内部应力增大而减小。



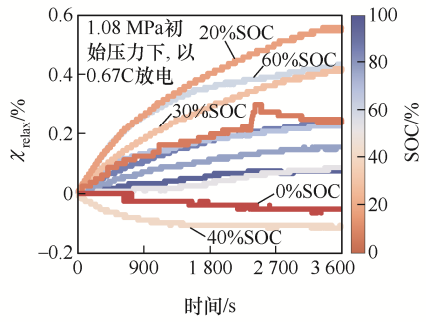
(a) 不同初预紧力下的应力松弛



(b) NCM811/Si-Gr 电池
0%SOC下不同充电倍率的应力松弛



(c) NCM811/Si-Gr电池
100%SOC下不同充电倍率的应力松弛



(d) NCM811/Si-Gr 电池不同SOC下的应力松弛

图 6　电池不同初始状态下的应力松弛

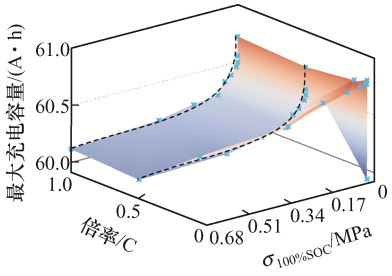
Fig. 6 Stress relaxation behavior of batteries with different initial states

以初始压力为 0.70 MPa 的 0%和 100% SOC 点的不同倍率的应力松弛数据为参照。图 6(d)中，对于 NCM811/Si-Gr 电池显著的开路电压松弛发生在低初始压力、高倍率与 SOC 为 20%、30%和 0%、40%的区域，表明压力、SOC 和倍率都会影响应力松弛的百分比。应力松弛和蠕变是由材料内部的高分子链的构象重排和分子链滑移导致的，静止过程发生的这种应力松弛和蠕变量几乎小于 1.00%，从而对电池性能的影响可以忽略不计[20-21]。

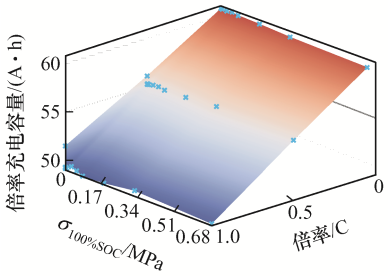
3.4 初始预紧力对电学特性的影响

3.4.1 初始预紧力对电池容量的影响

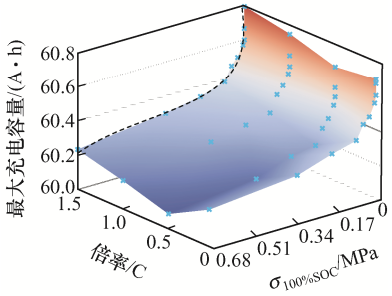
图 7 展示了样品电池在恒位移下最大可用容量和倍率容量随外部初始压力的变化趋势。从图 7(a)可以看出，较小的初始压力可增加 0.05C 下



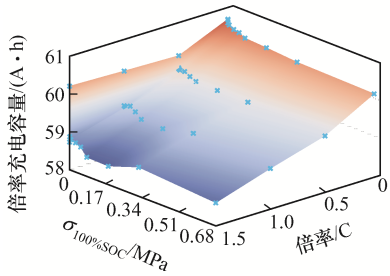
(a) 最大充电可用容量



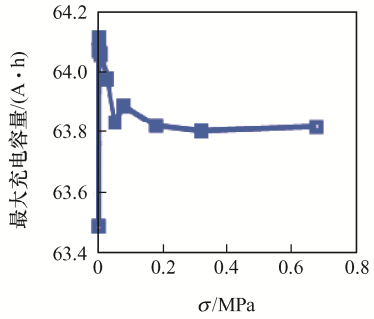
(b) 倍率充电容量



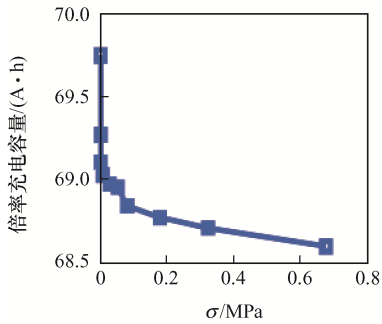
(c) 最大放电可用容量



(d) 倍率放电容量



(e) 最大负极可用容量



(f) 最大正极可用容量

图 7 电池不同初始应力和倍率下的容量对比

Fig. 7 Capacity comparison of batteries with various initial stresses and C-rates

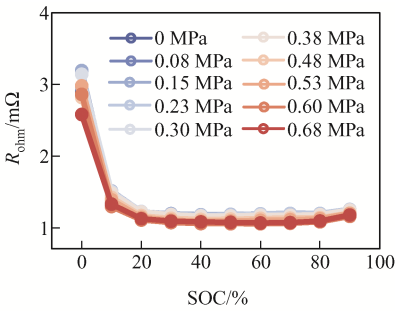
的充电容量，这归因于压力引起热力学参数的变化，通过热力学参数辨识发现主要是 Si-Gr 负极最大可用容量增加了 0.6 A·h，Gr 负极最大可用容量增加了 3.0 A·h。压力的继续增加导致持续的容量衰退，电池容量衰退约 1.00%，而且压力造成的影响是不完全可逆的。

最大可用容量反映了电池热力学性能的变化，NCM811 正极材料的最大可用容量随着外部初始压力增大而呈指数持续下降，与最大电极容量的压力点(0 KPa)相比，NCM811 正极的容量损失为 1.5 A·h。对于倍率容量而言，容量是热力学和动力

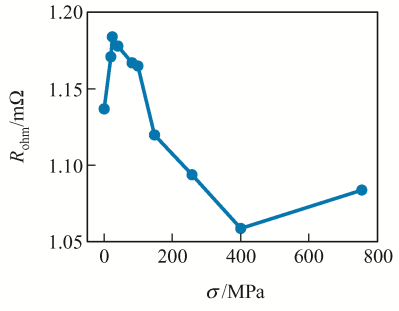
学的综合体现，根据动力学分析结果发现，随着外部压力增加的内阻减小，电池内阻表现出压力依赖性，而电池在 0.50C 倍率条件下的充电容量损失为 1.52%，放电容量损失为 1.05%，而最大充电容量损失约为 1.00%，最大放电容量损失约为 0.96%。根据以上分析，外部压力造成的压力损失可能达到了材料结构损坏的内部应力极限，恒位移下电池膨胀的限制条件导致电池在某个压力点开始发生容量衰退。为了探究电池成组和运行的最优压力范围，应对电池受外部压力时的性能提升和损伤极限进行预探究，从而缩小成组设计压力探究的压力区间。

3.4.2　初始预紧力对欧姆内阻的影响

为了评估初始预紧力对欧姆内阻 R_{ohm} 的影响，从 EIS 数据中提取了固定频率为 0.159 Hz 的实部阻抗用于表征欧姆内阻，如图 8 所示。由图 8(a)可以看出，在 0%~100% SOC 区间欧姆内阻随着初始预紧力增加而降低。为了进一步分析欧姆内阻的演变趋势，对 50% SOC 处的初始预紧力依赖的欧姆内阻进行数据拟合，如图 8(b)所示。采用双指数拟合



(a) 不同初始预紧力下的欧姆内阻



(b) 50% SOC欧姆内阻
和初始预紧力的拟合关系

图 8　不同初始预紧力下的内阻

Fig. 8 Internal resistance for different initial preload forces

对初始预紧力与欧姆内阻进行拟合，发现该函数能有效拟合欧姆内阻的应力依赖性，其拟合优度为 0.845 6。双指数拟合函数不仅能仿真初始加压过程内阻下降现象，也能仿真该样品电池在高压力下欧姆内阻上升的现象。

4　结语

本文研究了高镍/硅碳锂离子电池在不同初始预紧力下的电-机械特性。首先，基于自由膨胀和恒位移实验平台进行一系列电学-机械行为的表征实验。其次，通过微分电压、膨胀位移和力曲线分析法建立了相变依赖的膨胀相图，有效地将电化学相变反应和膨胀特性关联起来。结果表明在低 SOC 区间，由于 SiO_x 颗粒与 Gr 颗粒之间的间隙可以补偿膨胀，几乎不引起任何膨胀；在中间 SOC 区间，Gr 的过渡阶段几乎不膨胀；在高 SOC 区间，NCM 相变转变引起的厚度快速收缩。这些主要的膨胀特性受倍率和初始预紧力的影响，一方面倍率对膨胀位移和力的影响集中在石墨电极嵌锂过程的 Stage 2-2L；另一方面初始预紧力将主要影响膨胀力的曲线拉伸量，而不影响膨胀曲线的形状，这主要归因于弹性模量的初始预紧力依赖性。除此之外，电池作为复合多孔材料的组合体具有应力松弛的黏弹性特性，可进一步发现应力松弛现象是十分复杂的，它与 SOC、倍率和初始预紧力等多种因素均具有一定关联。最后，分析了初始预紧力对最大可用容量、倍率容量和内阻的影响，实验结果表明，欧姆内阻随初始预紧力的增加而减小，但最大可用容量则相反，因此可以推断倍率容量的初始预紧力的依赖性是由最大可用容量主导的。由此可见，全方位的电-机械性能分析对电池在成组应用中起着关键作用。

参考文献：

[1] Li Zhe, Huang Jun, Yann Liaw B, et al. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014,

254: 168-182.

[2] Yamada A, Koizumi H, Nishimura S, et al. Room-temperature miscibility gap in Li_xFePO_4 [J]. Nature Materials, 2006, 5(5): 357-360.

[3] Gabrisch H, Wilcox J, Doeff M M. TEM study of fracturing in spherical and plate-like $LiFePO_4$ particles [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11(3): A25.

[4] Niu Shaojun, Heng Shuai, Zhu Guobin, et al. Analysis on the effect of external press force on the performance of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/graphite large pouch cells [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 44: 103425.

[5] Cannarella J, Arnold C B. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells [J]. Journal of Power Sources, 2014, 245: 745-751.

[6] Wünsch M, Kaufman J, Sauer D U. Investigation of the influence of different bracing of automotive pouch cells on cyclic lifetime and impedance spectra [J]. Journal of Energy Storage, 2019, 21: 149-155.

[7] Kwak E, Son D S, Jeong S, et al. Characterization of the mechanical responses of a $LiFePO_4$ battery under different operating conditions [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 28: 101269.

[8] Mussa A S, Klett M, Lindbergh G, et al. Effects of external pressure on the performance and ageing of single-layer lithium-ion pouch cells [J]. Journal of Power Sources, 2018, 385: 18-26.

[9] De Sutter L, Berckmans G, Marinaro M, et al. Mechanical behavior of silicon-graphite pouch cells under external compressive load: Implications and opportunities for battery pack design [J]. Journal of Power Sources, 2020, 451: 227774.

[10] Zhang Jun, Kang Bowen, Luo Qing, et al. Effects of pressure evolution on the decrease in the capacity of lithium-ion batteries [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15(9): 8422-8436.

[11] Jia Xinyu, Zhang Caiping, Wang Leyi, et al. The degradeation characteristics and mechanism of $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$ batteries at different temperatures and discharge current rates [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(2): 020503.

[12] Jia Xinyu, Zhang Caiping, Wang Leyi, et al. Early diagnosis of accelerated aging for lithium-ion batteries with an integrated framework of aging mechanisms and data-driven methods [J]. IEEE Transactions on Transportation Electrification, 2022, 8(4): 4722-4742.

[13] Yang Sijia, Zhang Caiping, Jiang Jiuchun, et al. A voltage reconstruction model based on partial charging curve for state-of-health estimation of lithium-ion batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 35: 102271.

[14] Yang Sijia, Zhang Caiping, Jiang Jiuchun, et al. Review on state-of-health of lithium-ion batteries: Characterizations, estimations and applications [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 314: 128015.

[15] Spingler F B, Kücher S, Phillips R, et al. Electrochemically stable in situ dilatometry of NMC, NCA and graphite electrodes for lithium-ion cells compared to XRD measurements [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(4): 040515.

[16] Louli A J, Li Jing, Trussler S, et al. Volume, pressure and thickness evolution of Li-ion pouch cells with silicon-composite negative electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(12): 2689-2696.

[17] Pegel H, von Kessel O, Heugel P, et al. Volume and thickness change of NMC811 | SiO_x-graphite large-format lithium-ion cells: From pouch cell to active material level [J]. Journal of Power Sources, 2022, 537: 231443.

[18] 陈俊杰, 郭孔辉, 殷智宏, 等. 囊式空气弹簧垂向刚度统一模型研究[J]. 机械工程学报, 2022, 58(12): 180-187.
Chen Junjie, Guo Konghui, Yin Zhihong, et al. Research on unified model of vertical stiffness for convoluted air spring [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2022, 58(12): 180-187. (in Chinese)

[19] 乔吉超, 邢光辉, 郝奇. 黏弹性理论中广义 Maxwell 模型的教学法及其在非晶态固体中的应用[J]. 力学与实践, 2023, 45(6): 1403-1408.
Qiao Jichao, Xing Guanghui, Hao Qi. Teaching method

of generalized Maxwell model in viscoelastic theory and its application in amorphous solids [J]. Mechanics in Engineering, 2023, 45(6): 1403-1408. (in Chinese)

[20] 农鑫, 高金忠, 吴俊武, 等. 1Cr18Ni9 钢螺旋压缩弹簧应力松弛机理[J]. 金属热处理, 2022, 47(1): 106-112.
Nong Xin, Gao Jinzhong, Wu Junwu, et al. Stress relaxation mechanism of 1Cr18Ni9 steel helical compression spring [J]. Heat Treatment of Metals, 2022, 47(1): 106-112. (in Chinese)

[21] 郝奇, 乔吉超. 基于微观结构非均匀性演化的非晶合金应力松弛动力学[J]. 力学学报, 2022, 54(11): 3058-3067.
Hao Qi, Qiao Jichao. Stress relaxation dynamics for amorphous alloys based on the evolution of microstructural heterogeneity [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2022, 54(11): 3058-3067. (in Chinese)



李新

作者简介：

李新(1986—)，男，通信作者，硕士，高级工程师。研究方向：新能源技术及应用。E-mail：xinli058@163.com。

蒋维(1976—)，女，本科，高级工程师。研究方向：电力系统智能化。E-mail: jiangwei@fs.gd.csg.cn。

梁年柏(1993—)，男，硕士，工程师。研究方向：电气试验及设备状态监测。E-mail：liangnianbai@fs.gd.csg.cn。

赵伟(1979—)，男，博士，正高级工程师。研究方向：新型电力系统数字技术。E-mail：zhaowei7@csg.cn。

蔡雪(1994—)，女，博士研究生。研究方向：电池组仿真建模与控制。E-mail：caixue@bjtu.edu.cn。

陈泽平(1996—)，男，硕士研究生。研究方向：电池组仿真建模与控制。E-mail：zepingchen@bjtu.edu.cn。

(责任编辑：郭凯凯)



公益广告来源：阜平县融媒体中心（电视台）