



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106682288 B

(45)授权公告日 2020.07.07

(21)申请号 201611148472.7

(22)申请日 2016.12.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106682288 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(73)专利权人 清华大学
地址 100084 北京市海淀区清华园1号

(72)发明人 任东生 杜玖玉 卢兰光 冯旭宁
欧阳明高 李建秋

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务
所(普通合伙) 11201
代理人 廖元秋

(51)Int.Cl.
G06F 30/20(2020.01)

(56)对比文件

CN 104346524 A,2015.02.11,
CN 104035048 A,2014.09.10,
Feng X 等.Characterization of large
format lithium ion battery exposed to
extremely high temperature.《Journal of
Power Sources》.2014,

审查员 罗畅

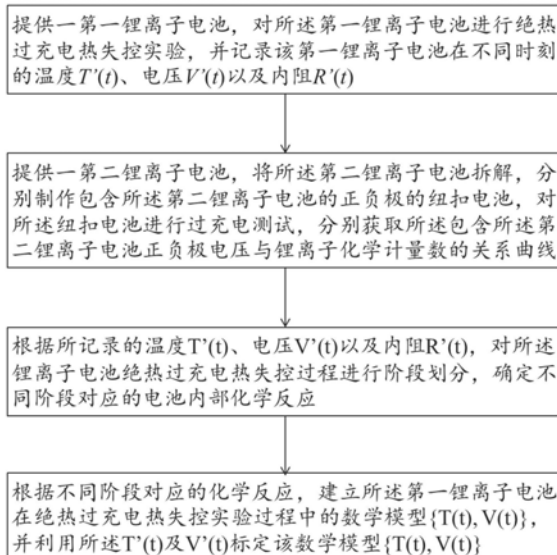
权利要求书3页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

一种锂离子电池过充电热失控建模方法

(57)摘要

本发明提供一种锂离子电池过充电热失控建模方法,属于电池领域。该方法首先对第一锂离子电池进行绝热过充电热失控实验,并记录第一锂离子电池在不同时刻的温度、电压及内阻;然后将与第一锂离子电池相同的第二锂离子电池拆解,制作分别包含第二锂离子电池正负极的两个纽扣电池,并进行过充电测试,分别获取包含第二锂离子电池正、负极电压与锂离子化学计量数的关系曲线;对第一锂离子电池绝热过充电热失控过程进行阶段划分,确定不同阶段对应的电池内部化学反应,最终建立第一锂离子电池在绝热过充电热失控实验过程中的数学模型。本发明同时模拟过充电热失控过程中电压和温度的变化规律,准确模拟锂离子电池过充电热失控行为,保障电池系统安全。



1. 一种锂离子电池过充电热失控建模方法,该方法首先对第一锂离子电池进行绝热过充电热失控实验,并记录第一锂离子电池在不同时刻的温度、电压及内阻;然后将与第一锂离子电池相同的第二锂离子电池拆解,制作分别包含所述第二锂离子电池正负极的两个纽扣电池,并对两个纽扣电池进行过充电测试,分别获取包含第二锂离子电池正负极电压与锂离子化学计量数的关系曲线;然后,对第一锂离子电池绝热过充电热失控过程进行阶段划分,确定不同阶段对应的电池内部化学反应;最后建立所述第一锂离子电池在绝热过充电热失控实验过程中的数学模型;其特征在于,该方法包括以下步骤:

1) 提供一第一锂离子电池,对所述第一锂离子电池进行绝热过充电热失控实验,并记录所述第一锂离子电池在不同时刻的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$;

2) 提供一第二锂离子电池,所述第二锂离子电池型号与第一锂离子电池相同,将所述第二锂离子电池拆解,制作分别包含所述第二锂离子电池的正负极的两个纽扣电池,对两个纽扣电池进行过充电测试,分别获取包含所述第二锂离子电池正负极电压与锂离子化学计量数的关系曲线;具体包括以下步骤:

2-1) 将所述第二锂离子电池放电至放电截止电压,将第二锂离子电池拆解,获取该电池的正负极极片;

2-2) 利用步骤2-1)中获得的电池正负极极片,在手套箱中分别制作两个纽扣电池;其中,第一纽扣电池的正极为所述第二锂离子电池的正极材料,负极为金属锂;第二纽扣电池的正极为所述第二锂离子电池的负极材料,负极为金属锂;

2-3) 对步骤2-2)得到的分别包含所述第二锂离子电池的正、负极的两个纽扣电池进行过充电测试,获取过充电过程中正极电压 V_{ca} 与锂离子化学计量数 y 以及负极电压 V_{an} 与锂离子化学计量数 x 的关系曲线;

3) 根据步骤1)所记录的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$,对所述第一锂离子电池绝热过充电热失控过程进行阶段划分,确定不同阶段对应的电池内部化学反应;具体内容包括:根据步骤1)中记录的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$,将所述第一锂离子电池过充电热失控过程划分为阶段I、阶段II、阶段III、阶段IV以及阶段V;所述阶段I为从所述第一锂离子电池开始充电开始,到电池充电电压到达充电截止电压时结束;所述阶段II为从所述第一锂离子电池的充电电压超过其充电截止电压时开始,到充电容量达到电池标称容量的120%结束;所述阶段III为从所述第一锂离子电池的充电容量超过电池标称容量的120%开始,到充电容量达到电池标称容量的140%结束;所述阶段IV为从所述第一锂离子电池的充电容量超过电池标称容量的140%开始,到充电容量达到电池标称容量的160%结束;所述阶段V为从所述第一锂离子电池的充电容量超过电池标称容量的160%开始,到电池发生热失控并且达到热失控的最高温度结束;

4) 根据步骤3)得到的不同阶段对应的化学反应,建立所述第一锂离子电池在绝热过充电热失控实验过程中的数学模型 $\{T(t), V(t)\}$,并利用所述 $T'(t)$ 及 $V'(t)$ 标定该数学模型 $\{T(t), V(t)\}$;具体包括以下步骤:

4-1) 建立所述第一锂离子电池在过充电热失控过程中的正极电压 $V_{ca}(t)$ 、负极电压 $V_{an}(t)$ 以及全电池电压 $V(t)$ 的计算公式;具体包括:

根据步骤2)的结果,锂离子电池在过充电热失控过程中,正极电压 V_{ca} 与正极的锂离子化学计量数 y 一一对应,负极电压 V_{an} 与负极的锂离子化学计量数 x 一一对应;在所述第一锂

离子电池过充电热失控过程中,正极锂离子化学计量数 y 的计算公式如式(1)所示:

$$y(t) = y_0 - \frac{I \cdot t}{Q_{ca}} \quad (1)$$

其中, y_0 为充电开始时刻正极锂离子化学计量数, I 为充电电流, Q_{ca} 为正极材料的容量, t 为时间;

Q_{ca} 的表达式如式(2)所示:

$$Q_{ca} = Q_{ca,0} \cdot (1 - k_{Q,ca} \cdot (c_{ca,0} - c_{ca})) \quad (2)$$

式(2)中, $Q_{ca,0}$ 为正极材料的初始容量, $k_{Q,ca}$ 为修正系数, c_{ca} 为正极材料的归一化浓度, $c_{ca,0}=1$ 为正极材料的初始归一化浓度;

在所述第一锂离子电池过充电热失控过程中,负极锂离子化学计量数 x 的计算公式如式(3)所示:

$$x(t) = x_0 + \frac{I \cdot t}{Q_{an}} \quad (3)$$

其中, x_0 为充电开始时刻负极锂离子化学计量数, Q_{an} 为负极材料的容量;

负极电压 $V_{an}(t)$ 的计算公式如式(4)所示:

$$V_{an}(t) = \begin{cases} V_{an}(x(t)) & , x < 1.2 \\ -0.0058 & , x > 1.2 \end{cases} \quad (4)$$

在充电过程中,全电池的电压为正极电压 $V_{ca}(t)$ 和负极电压 $V_{an}(t)$ 之差,加上电池自身内阻通过电流带来的电压,如式(5)所示:

$$V(t) = V_{ca}(y(t)) - V_{an}(t) + I \cdot R_{ohm}(t) \quad (5)$$

其中 R_{ohm} 为电池内阻;

4-2) 建立所述第一锂离子电池在过充电热失控过程中产热速率 $Q(t)$ 的计算公式;电池过充电过程中,电池产热速率 $Q(t)$ 为电池正负极材料发生可逆脱锂/嵌锂反应产生的可逆产热速率 $Q_{rev}(t)$ 、电池自身内阻通过电流时产生的焦耳产热速率 $Q_{ohm}(t)$ 、电池内部化学反应产热速率 $Q_r(t)$ 以及电池大规模内短路产热速率 $Q_{short}(t)$ 四种产热速率之和,具体地:

4-2-1) 电池正负极材料发生可逆脱锂/嵌锂反应产生的可逆产热速率 $Q_{rev}(t)$,计算公式如式(6)所示:

$$Q_{rev}(t) = \begin{cases} I \cdot (T(t) + 273.15) \cdot \frac{dU}{dT} & , SOC < 1.2 \\ 0 & , SOC \geq 1.2 \end{cases} \quad (6)$$

式中, dU/dT 为反应熵变; $T(t)$ 为不同时刻电池温度;当充电容量超过电池标称容量的120%,即充电荷电状态SOC大于等于1.2时,电池内部开始发生副反应, $Q_{rev}(t)$ 忽略不计;

4-2-2) 电池自身内阻通过电流时产生的焦耳产热速率 $Q_{ohm}(t)$,计算公式如式(7)所示:

$$Q_{ohm}(t) = I^2 R_{ohm}(t) \quad (7)$$

4-2-3) 过充电过程中电池内部化学反应产热速率 $Q_r(t)$,计算公式如式(8)所示:

$$Q_r(t) = Q_{Li} + Q_{ca,d} + Q_e + Q_{SEI} + Q_{an} + Q_{ca} \quad (8)$$

其中, Q_{Li} 为负极表面析出的锂金属与电解液反应的产热速率, $Q_{ca,d}$ 为正极材料中锰离子溶解导致的产热速率, Q_e 为电解液氧化分解的产热速率, Q_{SEI} 为SEI膜分解反应的产热速

率, Q_{an} 为负极材料分解反应的产热速率, Q_{ca} 为正极材料分解反应的产热速率;

4-2-4) 电池大规模内短路产热速率 $Q_{short}(t)$; 当电池温度 $T(t)$ 小于大规模内短路的发生温度 T_{short} 时, 电池尚未发生大规模内短路, $Q_{short}(t)$ 为 0; 电池温度 $T(t)$ 大于大规模内短路的发生温度 T_{short} 时, 电池发生大规模内短路, $Q_{short}(t)$ 计算公式如式 (9) 所示:

$$Q_{short} = \frac{1}{\Delta t} (\Delta H_{short} - \int Q_{short} dt) \quad (9)$$

式中, ΔH_{short} 代表释放的总能量, Δt 代表平均反应时间, $\int Q_{short} dt$ 代表已经发生短路的能量;

4-3) 建立所述第一锂离子电池在过充电热失控过程中的能量守恒方程, 得到不同时刻电池升温速率 $dT(t)/dt$ 的计算公式, 进而得出不同时刻的电池温度 $T(t)$ 的计算公式; 具体包括:

建立所述第一锂离子电池在过充电热失控过程中的能量守恒方程, 如式 (10) 所示:

$$MC_p \frac{dT(t)}{dt} = Q(t) + hA(T(t) - T_a(t)) \quad (10)$$

其中, M 为电池质量, C_p 为电池的比热容, $hA(T(t) - T_a(t))$ 表示过充电热失控过程中的散热量, 在绝热环境下该散热量为 0;

不同时刻电池升温速率的计算公式如式 (11) 所示:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{Q(t)}{MC_p} \quad (11)$$

不同时刻电池温度 $T(t)$ 的计算公式如式 (12) 所示, 其中 T_0 为所述第一锂离子电池在过充电热失控实验前的温度;

$$T(t) = T_0 + \int_0^t \frac{dT(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (12)。$$

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 该方法还包括以下步骤:

5) 提供第三、第四锂离子电池, 所述第三、第四锂离子电池型号与所述第一锂离子电池相同, 对所述第三、第四锂离子电池分别进行与第一锂离子电池不同充电倍率的绝热过充电热失控实验, 分别记录第三、第四锂离子电池在不同时刻的温度和电压;

6) 根据步骤 5) 得到的第三、第四锂离子电池的实验结果, 验证步骤 4) 所建立的数学模型 $\{T(t), V(t)\}$ 。

一种锂离子电池过充电热失控建模方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池领域,具体涉及一种锂离子电池过充电热失控建模方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度/功率密度高、使用寿命长等特点,是目前应用最为广泛的车用化学动力源。然而,近年来,电动汽车的电池系统的热失控事故层出不穷,危害了人们的生命财产安全,同时打击了公众对电动汽车的信心。

[0003] 过充电是最常见的电池滥用情况之一,指的是电池在到达充电截止电压后仍然被继续充入电流,通常由电池管理系统失效引起。过充电过程中,电池内部会发生一系列化学反应,这些反应产生大量的热量,使得电池温度升高,最终导致电池发生热失控,造成起火、爆炸等事故。为了更好地防止电池发生过充电,需要建立电池的过充电热失控模型,模拟过充电过程中电池电压和温度的变化,根据电压和温度的变化规律评估电池安全状态的变化,实现对过充电热失控隐患的早期检测。另外,电池过充电热失控模型还可以模拟过充电引起的电池系统热失控扩散,仿真模拟结果可以用于指导电池系统热失控扩展防范设计,更好地保障电池系统的安全。然而,目前为止,尚没有能够模拟真实电池过充电热失控过程电压和温度变化的模型。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为克服已有技术的空白之处,提供一种锂离子电池过充电热失控建模方法。该方法能够同时模拟过充电热失控过程中电压和温度的变化规律,准确地模拟锂离子电池的过充电热失控行为,更好地保障电池系统的安全。

[0005] 本发明提出了一种锂离子电池过充电热失控建模方法,其特征在于,该方法首先对第一锂离子电池进行绝热过充电热失控实验,并记录第一锂离子电池在不同时刻的温度、电压及内阻;然后将与第一锂离子相同的第二锂离子电池拆解,制作分别包含所述第二锂离子电池正负极的两个纽扣电池,并对两个纽扣电池进行过充电测试,分别获取包含所述第二锂离子电池正负极电压与锂离子化学计量数的关系曲线;然后,对第一锂离子电池绝热过充电热失控过程进行阶段划分,确定不同阶段对应的电池内部化学反应;最后建立所述第一锂离子电池在绝热过充电热失控实验过程中的数学模型。该方法包括以下步骤:

[0006] 1) 提供一第一锂离子电池,对所述第一锂离子电池进行绝热过充电热失控实验,并记录该第一锂离子电池在不同时刻的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$;

[0007] 2) 提供一第二锂离子电池,所述第二锂离子电池型号与第一锂离子电池相同,将所述第二锂离子电池拆解,制作分别包含所述第二锂离子电池的正负极的两个纽扣电池,对两个纽扣电池进行过充电测试,分别获取包含所述第二锂离子电池正负极电压与锂离子化学计量数的关系曲线;

[0008] 3) 根据步骤1)所记录的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$,对所述第一锂离子电池绝热过充电热失控过程进行阶段划分,确定不同阶段对应的电池内部化学反应;

[0009] 4) 根据步骤3)得到的不同阶段对应的化学反应,建立所述第一锂离子电池在绝热过充电热失控实验过程中的数学模型 $\{T(t), V(t)\}$,并利用所述 $T'(t)$ 及 $V'(t)$ 标定该数学模型 $\{T(t), V(t)\}$ 。

[0010] 本发明提供的锂离子电池过充电热失控建模方法,通过将锂离子电池绝热过充电热失控过程划分为不同的阶段,总结不同阶段的化学反应,并根据不同阶段的化学反应,建立所述锂离子电池绝热过充电热失控过程的数学模型 $\{T(t), V(t)\}$,并利用该数学模型进行仿真计算,可以定量分析锂离子电池过充电热失控过程中化学反应情况,同时预测锂离子电池在过充电热失控过程中的温度和电压变化,为电池过充电过程中的安全状态监控和热失控扩散防范设计提供重要依据。

附图说明

[0011] 图1为本发明的锂离子电池过充电热失控建模方法的流程图。

[0012] 图2为本发明实施例中第一锂离子电池的绝热过充电热失控实验结果及阶段划分结果示意图。

[0013] 图3为本发明实施例中第二锂离子电池正极电压 V_{ca} 与锂离子化学计量数 y 的关系曲线图。

[0014] 图4为本发明实施例中第二锂离子电池负极电压 V_{an} 与锂离子化学计量数 x 的关系曲线图。

[0015] 图5为本发明实施例中过充电热失控模型的仿真结果与第一锂离子电池实验结果对比图。

[0016] 图6为本发明实施例中过充电热失控模型的仿真结果与第三锂离子电池实验结果对比图。

[0017] 图7为本发明实施例中过充电热失控模型的仿真结果与第四锂离子电池实验结果对比图。

具体实施方式

[0018] 本发明提出一种锂离子电池过充电热失控建模方法,下面结合附图及具体实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0019] 本发明提出一种锂离子电池过充电热失控建模方法,首先对第一锂离子电池进行绝热过充电热失控实验,并记录第一锂离子电池在不同时刻的温度、电压及内阻;然后将与第一锂离子相同的第二锂离子电池拆解,制作分别包含所述第二锂离子电池正负极的两个纽扣电池,并对两个纽扣电池进行过充电测试,分别获取包含第二锂离子电池正负极电压与锂离子化学计量数的关系曲线;然后,对第一锂离子电池绝热过充电热失控过程进行阶段划分,确定不同阶段对应的电池内部化学反应;最后建立所述第一锂离子电池在绝热过充电热失控实验过程中的数学模型。本发明流程如图1所示,包括以下步骤:

[0020] S1:提供一第一锂离子电池,对所述第一锂离子电池进行常规绝热过充电热失控测试(即在绝热环境下进行过充电测试,直至发生热失控),并记录该第一锂离子电池在不同时刻的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$;

[0021] S2:提供一第二锂离子电池,所述第二锂离子电池型号与第一锂离子电池一致,将

所述第二锂离子电池拆解,制作分别包含所述第二锂离子电池的正负极的两个纽扣电池,对两个纽扣电池进行过充电测试,分别获取包含所述第二锂离子电池正负极电压与锂离子化学计量数的关系曲线;

[0022] S3:根据步骤S1中记录的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$,对所述第一锂离子电池绝热过充电热失控过程进行阶段划分,确定不同阶段对应的电池内部化学反应;

[0023] S4:根据步骤S3不同阶段对应的化学反应,建立所述第一锂离子电池在绝热过充电热失控实验过程中的数学模型 $\{T(t),V(t)\}$,并利用所述 $T'(t)$ 及 $V'(t)$ 标定该数学模型 $\{T(t),V(t)\}$ 。

[0024] 步骤S1中,所述锂离子电池的正、负极材料以及隔膜可以为常用的锂离子电池的正、负极材料以及隔膜。在本实施例中,所述锂离子电池的正极材料为镍钴锰三元材料与锰酸锂材料混合组成,负极材料为石墨,隔膜为具有陶瓷涂层的聚乙烯。

[0025] 在绝热环境下对所述第一锂离子电池进行过充电热失控实验,有利于准确获得所述锂离子电池在过充电热失控过程中释放的全部能量。本实施例中,采用常规大型绝热加速量热仪中进行所述第一锂离子电池的过充电热失控实验,并记录了该第一锂离子电池在不同时刻的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$,如图2所示。其中,图2的横坐标为电池的荷电状态,即充电容量与电池标称容量的比值;虚线为第一锂离子电池过充电热失控实验过程中电压的变化曲线,对应的纵坐标轴为左边的电压坐标轴,可以看到,过充电热失控过程中,电池电压逐渐上升,在充电容量达到电池标称容量的160%时,达到极大值5.23V,然后开始下降,在热失控发生时急剧下降至0V;实线为第一锂离子电池过充电热失控实验过程中温度的变化曲线,对应的纵坐标轴为右边第一个坐标轴——温度纵坐标轴,可以看到,过充电热失控过程中,电池温度也逐渐上升,在充电容量达到电池标称容量的140%后,电池升温速率加快,热失控发生时,电池温度急剧升高至最大值800℃;实线与圆圈标志组成的曲线为第一锂离子电池过充电热失控实验过程中内阻的变化曲线,对应的纵坐标轴为右边第二个坐标轴——内阻纵坐标轴,可以看到在过充电热失控实验过程中,电池内阻先是慢慢下降,在充电容量达到电池标称容量的120%后,电池内阻开始快速上升,在充电容量达到电池标称容量的140%时,电池内阻出现极大值,随后,电池内阻经历了轻微的下降后又开始上升,直至电池发生热失控。

[0026] 步骤S2中,所述的第二锂离子电池型号与第一锂离子电池一致;分别获取包含所述第二锂离子电池正负极电压与锂离子化学计量数的关系曲线,具体包括以下步骤:

[0027] S21:将所述第二锂离子电池放电至放电截止电压,将第二锂离子电池拆解,获取该电池的正负极极片;

[0028] S22:利用S21中获得的电池正负极极片,在常规的手套箱中分别制作两个纽扣电池;其中,第一纽扣电池的正极为所述第二锂离子电池的正极材料,负极为金属锂;第二纽扣电池的正极为所述第二锂离子电池的负极材料,负极为金属锂;

[0029] S23:对S22得到的分别包含所述第二锂离子电池的正、负极的两个纽扣电池进行过充电测试,获取过充电过程中正极电压 V_{ca} 与锂离子化学计量数 y 以及负极电压 V_{an} 与锂离子化学计量数 x 的关系曲线,如图3和图4所示。图3中的横坐标为正极锂离子化学计量数 y ,纵坐标为正极电压 V_{ca} ,可以看到正极锂离子化学计量数 y 从0变化到0.1时,电池电压逐渐上升,正极锂离子化学计量数 y 等于0.1时,正极电压达到极大值5.24V,随后,随着正极锂离子

化学计量数 y 从0.1增加至1,正极电压逐渐下降。图4中的横坐标为负极锂离子化学计量数 x ,纵坐标为正极电压 V_{an} ,可以看到负极锂离子化学计量数 x 从0逐渐增加到1.2的过程中,负极电压从1.1V逐渐下降至-0.0058V,负极锂离子化学计量数 x 大于1.2时,负极电压基本保持不变,为-0.0058V。

[0030] 步骤S3中,根据步骤S1中记录的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$,对所述锂离子电池绝热过充电热失控过程进行阶段划分,确定不同阶段对应的电池内部化学反应,具体包括:参照图2,根据步骤S1中记录的温度 $T'(t)$ 、电压 $V'(t)$ 以及内阻 $R'(t)$,不考虑降温阶段,将所述第一锂离子电池过充电热失控过程划分为阶段I、阶段II、阶段III、阶段IV以及阶段V。

[0031] 阶段I:从所述第一锂离子电池开始充电开始,到电池充电电压到达充电截止电压时结束。此阶段内,电池在进行正常的充电,过充电尚未发生。此时,电池内部的热量主要来自于自身内阻产生的焦耳热,以及正负极材料可逆的脱锂/嵌锂反应产生的可逆热;

[0032] 阶段II:从所述第一锂离子电池的充电电压超过其充电截止电压时开始,到充电容量达到电池标称容量的120%结束。从充电电压超过充电截止电压开始,电池开始发生过充电,但由于锂离子电池正负极均留有一定的余量,此时正负极材料发生的仍然是可逆的脱锂/嵌锂反应,即锂离子从正极材料中脱出,通过电解液,到达负极材料表面,并嵌入负极材料内部。此时电池内的热量主要来自于自身内阻产生的焦耳热以及脱锂/嵌锂反应产生的可逆热;

[0033] 阶段III:从所述第一锂离子电池的充电容量超过电池标称容量的120%开始,到充电容量达到电池标称容量的140%结束。当充电容量超过电池标称容量的120%后,负极材料已经完全嵌满锂,多余的锂离子将很难继续嵌入负极中,开始在负极表面以锂金属的形式析出。析出的金属锂非常活泼,容易与电解液发生反应,消耗电解液,同时生成新的SEI膜,将导致电池内阻增加。对于正极,正极电压将达到锰酸锂材料中的3价锰离子的溶解电压,导致3价锰离子发生溶解;

[0034] 阶段IV:从所述第一锂离子电池的充电容量超过电池标称容量的140%开始,到充电容量达到电池标称容量的160%结束。随着过充电的进行,正极电压持续升高,达到电解液的分解电压,氧化性强的正极材料开始与电解液发生反应,将电解液氧化分解,产生大量的气体和热量。同时,负极的SEI膜在高温下也开始发生分解,导致还原性强的负极材料直接与电解液接触,在负极表面与电解液发生还原反应,消耗负极材料和电解液,同时产生气体和热量。在本阶段后期,正极材料发生结构坍塌,无法继续维持高电压,电池电压在到达极大值点后开始下降。

[0035] 阶段V:从所述第一锂离子电池的充电容量超过电池标称容量的160%开始,到电池发生热失控并且达到热失控的最高温度结束。从此阶段开始,电池内部的电解液消耗完毕,电池内阻急剧增加,电池电压也开始快速增加,直接到达充放电机的最高电压(20V)。同时,电池的温度也开始快速上升,体积明显膨胀。电池隔膜在快速升温的过程中发生收缩,引起电池内部的大规模内短路,释放大量的热量,热失控发生,电池电压急剧下降至0V,温度急剧升高至最大值。

[0036] 步骤S4中,建立所述第一锂离子电池在绝热过充电热失控实验过程中的数学模型 $\{T(t), V(t)\}$,具体包括以下步骤:

[0037] S41:建立所述第一锂离子电池在过充电热失控过程中的正极电压 $V_{ca}(t)$ 、负极电压 $V_{an}(t)$ 以及全电池电压 $V(t)$ 的计算公式;

[0038] S42:建立所述第一锂离子电池在过充电热失控过程中产热速率 $Q(t)$ 的计算公式;

[0039] S43:建立所述第一锂离子电池在过充电热失控过程中的能量守恒方程,得到不同时刻电池升温速率 $dT(t)/dt$ 的计算公式,进而得出不同时刻的电池温度 $T(t)$ 的计算公式。

[0040] 步骤S41中,锂离子电池在过充电热失控过程中的正极电压 V_{ca} 与正极的锂离子化学计量数 y 一一对应,对应关系由步骤2)得到,如图3所示。同样,负极电压 V_{an} 与负极的锂离子化学计量数 x 一一对应,对应关系由步骤2)得到,如图4所示。而在所述第一锂离子电池过充电热失控过程中,正极材料发生脱锂反应,负极材料发生嵌锂反应,即正极锂离子化学计量数 y 不断减少,而负极锂离子化学计量数 x 不断增加。因此,在所述第一锂离子电池过充电热失控过程中,正极锂离子化学计量数 y 的计算公式如式(1)所示:

$$[0041] \quad y(t) = y_0 - \frac{I \cdot t}{Q_{ca}} \quad (1)$$

[0042] 其中, y_0 为充电开始时刻正极锂离子化学计量数,本实施例中设为0.996; I 为充电电流, Q_{ca} 为正极材料的容量。如前面所述,随着过充电的进行,正极材料会发生分解,正极容量也随之会发生衰减,需要根据正极材料的分解情况计算正极材料容量 Q_{ca} 。由于图3中正极纽扣电池测试得到的正极电压 $V_{ca}(t)$ 与正极内部的锂离子化学计量数 y 对应关系也已经纳入正极容量衰减的影响(因为正极纽扣电池过充电测试中正极材料也会有衰减)。在进行建模时,仅需要根据正极材料的分解情况修正正极材料容量 Q_{ca} ,如式(2)所示:

$$[0043] \quad Q_{ca} = Q_{ca,0} \cdot (1 - k_{Q,ca} \cdot (c_{ca,0} - c_{ca})) \quad (2)$$

[0044] 式(2)中, $Q_{ca,0}$ 为正极材料的初始容量, $k_{Q,ca}$ 为修正系数,取值范围为0~1, c_{ca} 为正极材料的归一化浓度,取值范围为0~1, $c_{ca,0}=1$ 为正极材料的初始归一化浓度。在本实施例所述第一锂离子电池的数学模型中, $Q_{ca,0}$ 设为78.503Ah, $k_{Q,ca}$ 设为0.1, c_{ca} 根据正极材料的分解反应计算得到。

[0045] 在所述第一锂离子电池过充电热失控过程中,负极锂离子化学计量数 x 的计算公式如式(3)所示:

$$[0046] \quad x(t) = x_0 + \frac{I \cdot t}{Q_{an}} \quad (3)$$

[0047] 其中, x_0 为充电开始时刻负极锂离子化学计量数,本实施例中设为0.0167; I 为充电电流, Q_{an} 为负极材料的容量,取值范围为40~90Ah。本实施例所述第一锂离子电池的数学模型, $Q_{an}=52.52Ah$ 。需要注意的是,实际中负极锂离子化学计量数 x 的值应当在0和1之间, x 大于1意味着负极材料已经嵌满锂,多余的锂离子将析出。另外,在进行负极锂离子化学计量数 x 的计算时,原则上也需要考虑负极容量 Q_{an} 衰减的影响,但从图4中可以看出,负极发生析锂后,负极电压基本稳定在-0.0058V左右。此时,尽管负极容量 Q_{an} 衰减对负极锂离子化学计量数 x 的取值有影响,但对负极电压并没有影响,方便起见,便不再考虑负极容量 Q_{an} 衰减的影响。

[0048] 负极电压 $V_{an}(t)$ 的计算公式如式(4)所示:

$$[0049] \quad V_{an}(t) = \begin{cases} V_{an}(x(t)) & , x < 1.2 \\ -0.0058 & , x > 1.2 \end{cases} \quad (4)$$

[0050] 其中, $V_{an}(x(t))$ 的意思是在充电过程中, 负极电压 $V_{an}(t)$ 与负极锂离子化学计量数 $x(t)$ 存在一一对应关系, 对应关系由步骤2) 得到, 如图4所示。在计算过程中, 先由公式(3) 计算得到负极锂离子化学计量数 $x(t)$, 然后根据步骤2) 中得到的对应关系, 线性插值得到负极电压 $V_{an}(t)$, 故表示为 $V_{an}(x(t))$ 。

[0051] 在充电过程中, 全电池的电压为正极电压 $V_{ca}(t)$ 和负极电压 $V_{an}(t)$ 之差, 加上电池自身内阻通过电流带来的电压, 如式(5) 所示, 其中 R_{ohm} 为电池内阻, 在步骤S1中可以测得。

$$[0052] \quad V(t) = V_{ca}(y(t)) - V_{an}(t) + I \cdot R_{ohm}(t) \quad (5)$$

[0053] 其中, $V_{ca}(y(t))$ 的意思是在充电过程中, 正极电压 $V_{ca}(t)$ 与正极锂离子化学计量数 $y(t)$ 存在一一对应关系, 对应关系由步骤2) 得到, 如图3所示。在计算过程中, 先由公式(1) 计算得到正极锂离子化学计量数 $y(t)$, 然后根据步骤2) 中得到的对应关系, 线性插值得到正极电压 $V_{ca}(t)$, 故表示为 $V_{ca}(y(t))$ 。

[0054] 步骤S42中, 电池过充电过程中, 电池的内部产热速率包括以下几部分:

[0055] (1) 电池正负极材料发生可逆脱锂/嵌锂反应产生的可逆产热速率 $Q_{rev}(t)$;

[0056] (2) 电池自身内阻通过电流时产生的焦耳产热速率 $Q_{ohm}(t)$;

[0057] (3) 过充电过程中电池内部化学反应产热速率 $Q_r(t)$;

[0058] (4) 电池大规模内短路产热速率 $Q_{short}(t)$;

[0059] 在过充电热失控过程中, 电池产热速率 $Q(t)$ 即为上述四种产热速率之和。

[0060] 所述可逆产热速率 $Q_{rev}(t)$ 由电池正负极材料脱锂/嵌锂的可逆反应产生, 当充电容量超过电池标称容量的120%, 即充电荷电状态(SOC) 大于120%, 电池内部开始发生副反应, $Q_{rev}(t)$ 可以忽略不计。因此可逆产热速率 $Q_{rev}(t)$ 的计算公式如式(6) 所示。

$$[0061] \quad Q_{rev}(t) = \begin{cases} I \cdot (T(t) + 273.15) \cdot \frac{dU}{dT} & , SOC < 1.2 \\ 0 & , SOC \geq 1.2 \end{cases} \quad (6)$$

[0062] 其中 dU/dT 为反应熵变, 可以通过实验标定, 本实施例所述的第一锂离子电池在不同SOC下的反应熵变如表1所示。

	SOC	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
[0063]	dU/dT (mV/K)	-0.186	-0.275	-0.13	-0.065	-0.015	0.05	0.85
	SOC	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	
	dU/dT (mV/K)	0.02	-0.04	0.032	0.01	-0.058	0	

[0064] 表1第一锂离子电池在不同SOC下的反应熵变取值表

[0065] 所述焦耳产热速率 $Q_{ohm}(t)$ 的计算公式如式(7) 所示:

$$[0066] \quad Q_{ohm}(t) = I^2 R_{ohm}(t) \quad (7)$$

[0067] 所述化学反应产热速率 $Q_r(t)$ 的表达式如式(8) 所示:

$$[0068] \quad Q_r(t) = Q_{Li} + Q_{ca,d} + Q_e + Q_{SEI} + Q_{an} + Q_{ca} \quad (8)$$

[0069] 其中, Q_{Li} 为负极表面析出的锂金属与电解液反应的产热速率, $Q_{ca,d}$ 为正极材料中

锰离子溶解导致的产热速率, Q_e 为电解液氧化分解的产热速率, Q_{SEI} 为SEI膜分解反应的产热速率, Q_{an} 为负极材料分解反应的产热速率, Q_{ca} 为正极材料分解反应的产热速率。

[0070] 所述 Q_{Li} 的计算公式如式 (9) 所示, 其中 H_{Li} 为单位摩尔锂金属与电解液反应释放的能量, 单位为 J/mol , R_{Li} 为锂金属与电解液反应的速率, 单位为 mol/s 。

$$[0071] \quad Q_{Li} = H_{Li} \cdot R_{Li} \quad (9)$$

[0072] R_{Li} 符合阿伦尼乌斯公式, 如式 (10) 所示, 其中 A_{Li} 表示金属锂与电解液反应的频率因子, 单位是 s^{-1} , Ea_{Li} 为反应的活化能, 单位是 J/mol , R 是理想气体常量, $R=8.314J/(mol \cdot K)$, T 为所述第一锂离子电池的温度, c_{Li} 为析出的锂的物质的量, 单位为 mol , c_e 为代表电解液的归一化浓度, k_{Li} 为人为设置的常数, 使得 c_{Li} 为 0 时, 反应速率为 0, 而 c_{Li} 为趋向于无穷大时, 反应速率不再受锂金属的量影响。

$$[0073] \quad R_{Li} = A_{Li} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{Li}}{RT}\right) \cdot \frac{k_{Li} \cdot c_{Li}}{1 + k_{Li} \cdot c_{Li}} \cdot c_e \quad (10)$$

[0074] 在过充电过程中, 析出的锂金属的量遵循式 (11)、(12) 所示的质量守恒方程, 其中 $c_{Li,0}$ 为初始锂金属的量, 本实施例中设为 0, F 为法拉第常数, 表示 $1mol$ 电子所带的电量, $F=96487C/mol$ 。

$$[0075] \quad c_{Li} = c_{Li,0} + \int \frac{dc_{Li}}{d\tau} dt \quad (11)$$

$$[0076] \quad \frac{dc_{Li}}{dt} = \frac{i_{Li}}{F} - R_{Li} \quad (12)$$

[0077] i_{Li} 为析锂电流, 遵循 BV 方程, 如式 (13) 所示, 其中 i_0 为反应交换电流, 单位为 A , α_c 和 α_a 为传递常数, r_{SEI} 为 SEI 膜内阻, $V_{an,ref}$ 为析锂反应的平衡电势。析锂反应只有在在负极表面电势低于平衡电势 $V_{an,ref}$, 即 $V_{an} - I \cdot r_{SEI} - V_{an,ref} < 0$ 时, 才会发生。

$$[0078] \quad i_{Li} = i_0 \cdot \left[\exp\left(-\alpha_c F \cdot \frac{V_{an} - I \cdot r_{SEI} - V_{an,ref}}{RT}\right) - \exp\left(\alpha_a F \cdot \frac{V_{an} - I \cdot r_{SEI} - V_{an,ref}}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

$$[0079] \quad r_{SEI} = r_{SEI,0} + \int k_{r,SEI} \cdot \frac{dc_{SEI}}{d\tau} dt \quad (14)$$

[0080] 在本实施例中, 上述锂金属与电解液反应的公式中相关参数的取值如表 2 所示:

参数	$H_{Li} / J \cdot mol^{-1}$	A_{Li} / s^{-1}	$Ea_{Li} / J \cdot mol^{-1}$	k_{Li}
取值	1.0×10^5	4×10^{16}	1.324×10^5	2000
参数	i_0 / A	$V_{an,ref} / V$	α_c	α_a
取值	10	0	0.7	0.3

[0082] 表 2 锂金属与电解液反应的公式中相关参数的取值表

[0083] 所述 $Q_{ca,d}$ 来自于正极材料中的 3 价锰离子溶解, 计算公式如式 (15) 所示, 其中 $H_{ca,d}$ 为单位质量的正极材料中的 3 价锰离子全部溶解释放的能量, 单位为 J/g , $R_{ca,d}$ 为 3 价锰离子溶解的速率, m_{ca} 为所述第一锂离子电池中正极材料的质量, 单位为 g 。

$$[0084] \quad Q_{ca,d} = H_{ca,d} \cdot R_{ca,d} \cdot m_{ca} \quad (15)$$

[0085] $R_{ca,d}$ 符合阿伦尼乌斯公式, 如式 (16) 所示, 其中 $A_{ca,d}$ 表示锰离子溶解反应的频率因子, 单位是 s^{-1} , $Ea_{ca,d}$ 为反应的活化能, 单位是 J/mol , c_{Mn} 为代表 3 价锰离子的归一化浓度, α_d

为传递常数, $V_{ca,d,ref}$ 为溶解反应的平衡电势。锰离子溶解反应只有在正极电压大于平衡电势 $V_{ca,d,ref}$ 时, 即 $V_{ca} - V_{ca,d,ref} > 0$ 时才会发生。

$$[0086] \quad R_{ca,d} = A_{ca,d} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{ca,d}}{RT}\right) \cdot c_{Mn}^{2/3} \cdot \exp\left(\alpha_d F \cdot \frac{V_{ca} - V_{ca,d,ref}}{RT}\right) \quad (16)$$

[0087] 在过充电过程中, 正极材料中3价锰离子的含量遵循式(17)、(18)所示的质量守恒方程, 其中 $c_{Mn,0}$ 为锰离子归一化浓度的初始值, 本实施例中设为1。随着充电的进行, 3价锰离子逐渐被氧化, 因此充电电流也对锰离子的量有影响, 如式(18)所示, k_d 为相关系数。

$$[0088] \quad c_{Mn} = c_{Mn,0} + \int \frac{dc_{Mn}}{d\tau} dt \quad (17)$$

$$[0089] \quad \frac{dc_{Mn}}{dt} = -R_{ca,d} - k_d \cdot \frac{I}{F} \quad (18)$$

[0090] 在本实施例中, 上述锰离子溶解相关反应的公式中相关参数的取值如表3所示:

参数	$H_{ca,d} / J \cdot g^{-1}$	m_{ca} / g	$A_{ca,d} / s^{-1}$	$Ea_{ca,d} / J \cdot mol^{-1}$
取值	14	361.98	5.15×10^5	6.84×10^4
参数	α_d	$V_{ca,d,ref}$	$c_{Mn,0}$	k_d
取值	0.41	4.35	1	0.17

[0092] 表3锰离子溶解相关反应的公式中相关参数的取值表

[0093] 所述 Q_e 由高电压下, 电解液被正极材料氧化分解产生, 计算公式如式(19)所示, 其中 H_e 为单位质量的电解液氧化分解释放的能量, 单位为 J/g , R_e 为电解液氧化分解速率, m_e 为所述第一锂离子电池中电解液的质量, 单位为 g 。

$$[0094] \quad Q_e = H_e \cdot R_e \cdot m_e \quad (19)$$

[0095] R_e 符合阿伦尼乌斯公式, 如(20)式所示, 其中 A_e 表示电解液氧化分解反应的频率因子, 单位是 s^{-1} , Ea_e 为反应的活化能, 单位是 J/mol , c_e 为代表电解液的归一化浓度, α_e 为传递常数, $V_{e,ref}$ 为电解液分解反应的平衡电势。电解液氧化分解只有在正极表面电压大于平衡电势 $V_{e,ref}$ 时, 即 $V_{ca} + I \cdot r_e - V_{e,ref} > 0$ 时才会发生。 r_e 为正极表面阻抗, 受到电解液氧化分解的影响, 如式(21)所示, $r_{e,0}$ 为阻抗初始值, $k_{r,e}$ 为影响系数。

$$[0096] \quad R_e = A_e \cdot \exp\left(-\frac{Ea_e}{RT}\right) \cdot c_e \cdot \exp\left(\alpha_e F \cdot \frac{V_{ca} + I \cdot r_e - V_{e,ref}}{RT}\right) \quad (20)$$

$$[0097] \quad r_e = r_{e,0} + k_{r,e} \int R_e dt \quad (21)$$

[0098] 在过充电过程中, 电池中电解液的含量遵循式(22)、(23)所示的质量守恒方程, 其中 $c_{e,0}$ 为电解液归一化浓度的初始值, 本实施例中设为1。电解液的消耗速率受三个方面的影响: (1) 自身的氧化分解速率 R_e ; (2) 金属锂与电解液的反应速率 $k_{e,1} \cdot R_{Li}$, $k_{e,1}$ 为影响系数; (3) 负极材料与电解液的反应速率 $k_{e,2} \cdot R_{an}$, $k_{e,2}$ 为影响系数。

$$[0099] \quad c_e = c_{e,0} + \int \frac{dc_e}{d\tau} dt \quad (22)$$

$$[0100] \quad \frac{dc_e}{dt} = -R_e - k_{e,1} \cdot R_{Li} - k_{e,2} \cdot R_{an} \quad (23)$$

[0101] 在本实施例中, 上述电解液分解反应相关公式中相关参数的取值如表4所示:

参数	$H_e / J \cdot g^{-1}$	m_e / g	A_e / s^{-1}	$Ea_e / J \cdot mol^{-1}$	α_e	$V_{e,ref}$
取值	520	170.8	1.2×10^3	6.11×10^4	0.31	4.46
参数	$r_{e,0} / \Omega$	$k_{r,e}$	$c_{e,0}$	$k_{e,1}$	$k_{e,2}$	
取值	0.0036	0.0015	1	1.75	5	

[0103] 表4电解液分解反应相关公式中相关参数的取值表

[0104] 所述 Q_{SEI} 由SEI膜分解反应产生,该反应在电池温度 $T(t)$ 大于 $40^\circ C$ 时才会进行。 Q_{SEI} 计算公式如式(24)所示,其中 H_{SEI} 为单位质量的负极中的SEI膜全部分解释放的能量,单位为 J/g , R_{SEI} 为SEI膜分解速率, m_{an} 为所述第一锂离子电池中负极材料的质量,单位为 g 。

$$[0105] \quad Q_{SEI} = H_{SEI} \cdot R_{SEI} \cdot m_{an} \quad (24)$$

[0106] R_{SEI} 符合阿伦尼乌斯公式,如式(25)所示,其中 A_{SEI} 表示SEI膜分解反应的频率因子,单位是 s^{-1} , Ea_{SEI} 为反应的活化能,单位是 J/mol , c_{SEI} 为代表SEI膜的归一化浓度。

$$[0107] \quad R_{SEI} = A_{SEI} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{SEI}}{RT}\right) \cdot c_{SEI} \quad (25)$$

[0108] SEI膜的含量遵循式(26)、(27)所示的质量守恒方程,其中 $c_{SEI,0}$ 为SEI膜归一化浓度的初始值,取值范围为 $0 \sim 1$,本实施例中设为 0.15 。锂金属与电解液的反应将生成新的SEI膜,对SEI膜的含量有影响, k_{SEI} 为影响系数,取值范围为 $0 \sim 1$,本实施例中设为 0.1 。SEI膜分解会影响SEI膜阻抗,如式(14)所示, $r_{SEI,0}$ 为阻抗的初始值, $k_{r,SEI}$ 为影响系数,取值范围为 $0 \sim 0.1$,本实施例中设为 0.05 。

$$[0109] \quad c_{SEI} = c_{SEI,0} + \int \frac{dc_{SEI}}{d\tau} dt \quad (26)$$

$$[0110] \quad \frac{dc_{SEI}}{dt} = -R_{SEI} + k_{SEI} \cdot R_{LIE} \quad (27)$$

[0111] 在本实施例中,上述SEI膜分解反应公式中相关参数的取值如表5所示:

参数	$H_{SEI} / J \cdot g^{-1}$	m_{an} / g	A_{SEI} / s^{-1}	$Ea_{SEI} / J \cdot mol^{-1}$
取值	257	219	1.667×10^{15}	1.35×10^5
参数	$r_{SEI,0} / \Omega$	$k_{r,SEI}$	$c_{SEI,0}$	k_{SEI}
取值	0.001	0.05	0.15	0.1

[0114] 表5SEI膜分解反应公式中相关参数取值表

[0115] 所述 Q_{an} 由负极材料分解反应产生,该反应在电池温度 $T(t)$ 大于 $65^\circ C$ 时才会进行。 Q_{an} 计算公式如式(28)所示,其中 H_{an} 为单位质量的负极材料全部分解释放的能量,单位为 J/g , R_{an} 为负极材料分解速率, m_{an} 为所述第一锂离子电池中负极材料的质量,单位为 g 。

$$[0116] \quad Q_{an} = H_{an} \cdot R_{an} \cdot m_{an} \quad (28)$$

[0117] R_{an} 符合阿伦尼乌斯公式,如(29)式所示,其中 A_{an} 表示负极材料分解反应的频率因子,单位是 s^{-1} , Ea_{an} 为反应的活化能,单位是 J/mol , c_{an} 为代表SEI膜的归一化浓度。

$\exp\left(\frac{c_{SEI}}{c_{SEI,ref}}\right)$ 表征SEI膜厚度对负极材料分解反应的影响。

$$[0118] \quad R_{an} = A_{an} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{an}}{RT}\right) \cdot c_{an} \cdot \exp\left(\frac{c_{SEI}}{c_{SEI,ref}}\right) \quad (29)$$

[0119] 负极材料的含量遵循式 (30)、(31) 所示的质量守恒方程, 其中 $c_{an,0}$ 为负极材料归一化浓度的初始值, 本实施例中设为 0.85。

$$[0120] \quad c_{an} = c_{an,0} + \int \frac{dc_{an}}{d\tau} dt \quad (30)$$

$$[0121] \quad \frac{dc_{an}}{dt} = -R_{an} \quad (31)$$

[0122] 在本实施例中, 上述负极材料分解反应相关公式中相关参数的取值如表6所示:

参数	$c_{an,0}$	A_{an} / s^{-1}	$Ea_{an} / J \cdot mol^{-1}$	$c_{SEI,ref}$	$H_{SEI} / J \cdot g^{-1}$	m_{an} / g
取值	0.85	8	3.4×10^4	1	1714	219

[0124] 表6负极分解反应相关公式中相关参数取值表

[0125] 所述 Q_{ca} 由正极材料分解产生, 本实施例中采用的锂离子电池的正极材料为三元材料与锰酸锂材料组成的混合材料, 具有两个不同的化学反应, 分别在电池温度 $T(t)$ 大于 $180^\circ C$ 和 $220^\circ C$ 时才会进行。因此 Q_{ca} 计算公式如式 (32) 所示, 其中 $H_{ca,1}$ 和 $H_{ca,2}$ 分别为单位质量的正极材料发生两个不同的化学反应释放的能量, 单位为 J/g , $R_{ca,1}$ 和 $R_{ca,2}$ 分别为两个化学反应的反应速率, m_{ca} 为所述第一锂离子电池中正极材料的质量, 单位为 g 。

$$[0126] \quad Q_{ca} = H_{ca,1} \cdot R_{ca,1} \cdot m_{ca} + H_{ca,2} \cdot R_{ca,2} \cdot m_{ca} \quad (32)$$

[0127] $R_{ca,1}$ 和 $R_{ca,2}$ 符合阿伦尼乌斯公式, 如式 (33)、(34) 所示, 其中 $A_{ca,1}$ 、 $A_{ca,2}$ 为反应的频率因子, 单位是 s^{-1} , $Ea_{ca,1}$ 、 $Ea_{ca,2}$ 为反应的活化能, 单位是 J/mol , c_{ca} 为代表正极材料的归一化浓度。

[0128] 在电池温度 $T(t)$ 大于 $180^\circ C$ 下进行:

$$[0129] \quad R_{ca,1} = A_{ca,1} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{ca,1}}{RT}\right) \cdot c_{ca} \cdot (1 - c_{ca}) \quad (33)$$

[0130] 在电池温度 $T(t)$ 大于 $220^\circ C$ 下进行:

$$[0131] \quad R_{ca,2} = A_{ca,2} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{ca,2}}{RT}\right) \cdot c_{ca} \cdot (1 - c_{ca}) \quad (34)$$

[0132] 正极材料的含量遵循式 (35)、(36) 所示的质量守恒方程, 其中 $c_{ca,0}$ 为正极材料归一化浓度的初始值, 本实施例中设为 1。锰离子溶解以及电解液的分解反应也会消耗部分的正极材料, $k_{ca,1}$ 和 $k_{ca,2}$ 分别为影响系数。

$$[0133] \quad c_{ca} = c_{ca,0} + \int \frac{dc_{ca}}{d\tau} dt \quad (35)$$

$$[0134] \quad \frac{dc_{ca}}{dt} = -k_{ca,1} \cdot R_{ca,d} - k_{ca,2} \cdot R_e - R_{ca,1} - R_{ca,2} \quad (36)$$

[0135] 在本实施例中, 上述公式中相关参数的取值如下表7所示:

	参数	$H_{ca,1} / J \cdot g^{-1}$	$H_{ca,2} / J \cdot g^{-1}$	m_{ca} / g	$A_{ca,1} / s^{-1}$	$Ea_{ca,1} / J \cdot mol^{-1}$
[0136]	取值	77	84	361.98	1.75×10^9	1.1495×10^5
	参数	$A_{ca,2} / s^{-1}$	$Ea_{ca,2} / J \cdot mol^{-1}$	$c_{ca,0}$	$k_{ca,1}$	$k_{ca,2}$
	取值	1.077×10^{12}	1.588×10^5	1	0.25	0.5

[0137] 表7正极材料分解反应相关公式中相关参数取值表

[0138] 所述大规模内短路产热速率 $Q_{short}(t)$ 的表达式如下:

$$[0139] \quad Q_{short}(t) = \frac{1}{\Delta t} (\Delta H_{short} - \int Q_{short}(t) dt) \quad (37)$$

[0140] ΔH_{short} 代表释放的总能量, Δt 代表平均反应时间, 决定反应速度, $\int Q_{short}(t) dt$ 代表已经发生短路的能量。大规模内短路在电池温度 $T(t)$ 大于为大规模内短路温度 T_{short} 时才会发生。本实施例中, $T_{short} = 110^\circ C$ 。上述各参数的取值如表8所示:

	参数	Δt	ΔH_{short}
[0141]	取值	24	5×10^5

[0142] 表8大规模内短路反应相关参数取值表

[0143] 步骤S43中, 根据能量守恒, 建立所述第一锂离子电池在过充电热失控过程中的能量守恒方程, 如下式所示:

$$[0144] \quad MC_p \frac{dT(t)}{dt} = Q(t) + hA(T(t) - T_a(t)) \quad (38)$$

[0145] 其中, M 为电池质量, 本实施例中 $M = 1kg$; C_p 为电池的比热容, 在本实施例中, $C_p = 1100 J / (kg \cdot K)$; $hA(T(t) - T_a(t))$ 表示过充电热失控过程中的散热量, 在本实施例中, 所述第一锂离子电池的过充电热失控实验在绝热环境下进行, 因此散热量为零。得到不同时刻电池升温速率的计算公式如式(39)所示:

$$[0146] \quad \frac{dT(t)}{dt} = \frac{Q(t)}{MC_p} \quad (39)$$

[0147] 进一步地, 得到不同时刻电池温度 $T(t)$ 的计算公式如式(40)所示, 其中 T_0 为所述第一锂离子电池在过充电热失控实验前的温度, 为已知量, 本实施例中, $T_0 = 19^\circ C$;

$$[0148] \quad T(t) = T_0 + \int_0^t \frac{dT(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (40)$$

[0149] 所述利用 $T'(t)$ 以及 $V'(t)$ 标定所述数学模型 $\{T(t), V(t)\}$ 的步骤包括:

[0150] 对于 $Q_r(t)$, 根据现有的文献选定相关参数的值, 利用所述数学模型 $\{T(t), V(t)\}$ 进行仿真计算, 得到所述第一锂离子电池在不同时刻的电压和温度的仿真结果, 如果仿真结果与步骤1中得到的实验结果 $T'(t)$ 和 $V'(t)$ 相差较大, 则在一定范围内调整相关参数, 每调整一次参数进行一次仿真计算, 直至仿真计算结果与实验结果相近为止。上述表1-表8的各个参数取值表中给出的即为使得仿真计算结果与实验结果相近的优选参数取值结果。

[0151] 利用所建立的数学模型 $\{T(t), V(t)\}$ 对第一锂离子电池进行仿真计算的结果与实验结果的对比如图5所示。图5(a)中, 横坐标为时间, 纵坐标为电压, 实线表示实验得到的电

压变化曲线,而虚线表示使用本发明的建模方法建立的数学模型进行仿真计算得到的电压变化曲线,可以看到,实线与虚线基本重合,表明本发明的建模方法可以准确模拟电池过充电热失控过程中电池电压的变化;图5(b)中,横坐标为时间,纵坐标为温度,实线表示实验得到的温度变化曲线,而虚线表示使用本发明的建模方法建立的数学模型进行仿真计算得到的温度变化曲线,可以看到,实线与虚线基本重合,表明本发明的建模方法建立的数学模型可以准确模拟过充电热失控过程中电池温度的变化。图5(a)和(b)的结果说明通过本发明的建模方法建立的数学模型 $\{T(t), V(t)\}$ 具有较好的精度。

[0152] 本发明所述锂离子电池过充电热失控建模方法在步骤S4之后可进一步包括以下步骤:

[0153] S5:提供一第三、第四锂离子电池,与所述第一锂离子电池相同,对所述第三、第四锂离子电池进行与第一锂离子电池不同充电倍率的绝热过充电热失控实验,分别记录第三、第四锂离子电池在不同时刻的温度和电压;

[0154] S6:利用第三、第四锂离子电池的实验结果,验证S4所建立的数学模型 $\{T(t), V(t)\}$ 。

[0155] 在本实施例中,第一锂离子电池实验过程中采用的充电电流为20A,而第三、第四锂离子电池实验过程中采用的充电电流分别为13.33A和40A。图6和图7是模型仿真计算结果与第三、第四锂离子电池的实验结果的对比图。图6(a)中,横坐标为时间,纵坐标为电压,实线表示实验得到的电压变化曲线,而虚线表示使用本发明的建模方法建立的数学模型进行仿真计算得到的电压变化曲线,可以看到,实线与虚线基本重合,表明本发明的建模方法可以准确模拟充电电流为13.33A的电池过充电热失控过程中电池电压的变化;图6(b)中,横坐标为时间,纵坐标为温度,实线表示实验得到的温度变化曲线,而虚线表示使用本发明的建模方法建立的数学模型进行仿真计算得到的温度变化曲线,可以看到,实线与虚线基本重合,表明本发明的建模方法建立的数学模型可以准确模拟充电电流为13.33A的过充电热失控过程中电池温度的变化。图7(a)中,横坐标为时间,纵坐标为电压,实线表示实验得到的电压变化曲线,而虚线表示使用本发明的建模方法建立的数学模型进行仿真计算得到的电压变化曲线,可以看到,实线与虚线基本重合,表明本发明的建模方法建立的数学模型可以准确模拟充电电流为40A的电池过充电热失控过程中电池电压的变化;图7(b)中,横坐标为时间,纵坐标为温度,实线表示实验得到的温度变化曲线,而虚线表示使用本发明的建模方法建立的数学模型进行仿真计算得到的温度变化曲线,可以看到,实线与虚线基本重合,表明本发明的建模方法建立的数学模型可以准确模拟充电电流为40A的过充电热失控过程中电池温度的变化。从图5、图6和图7的对比结果,可以看出通过本发明的建模方法建立的数学模型能够准确模拟仿真不同倍率下的过充电热失控过程中电池电压和温度的变化,具有较好的精度。

[0156] 另外,本领域技术人员还可以在本发明精神内做其他变化,这些依据本发明精神所作的变化,都应包含在本发明所要求保护的范围内。

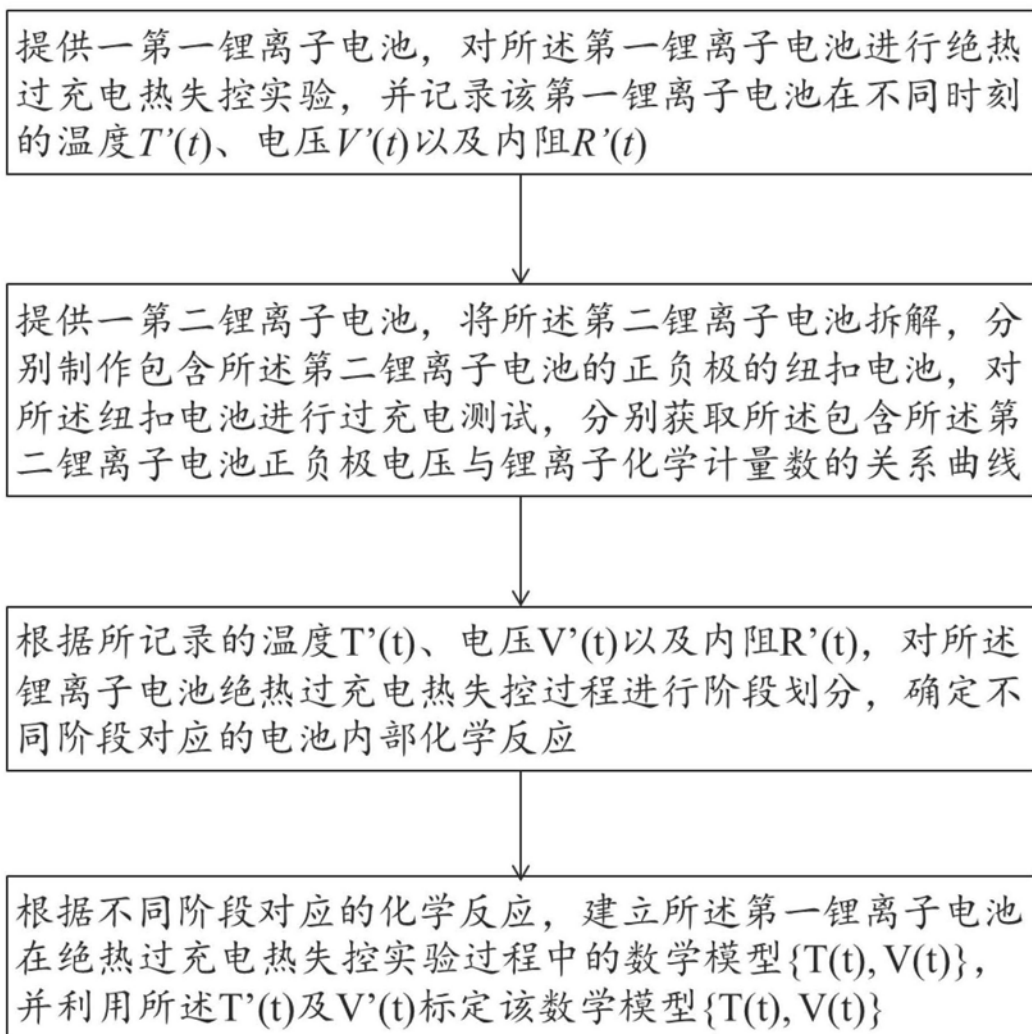


图1

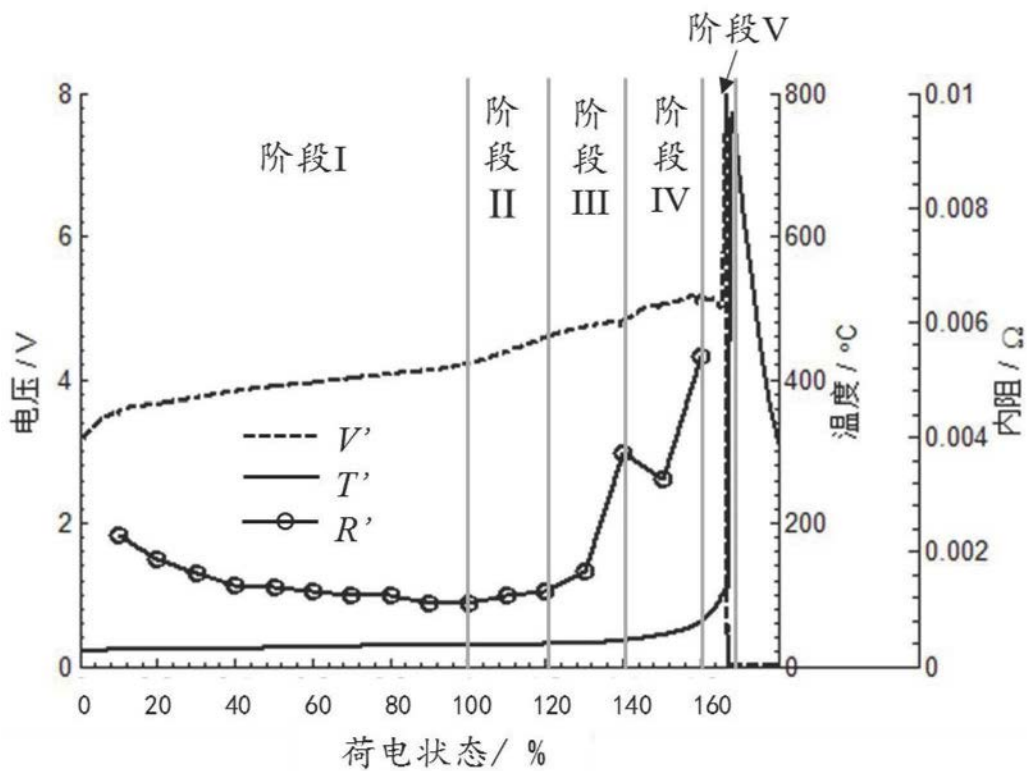


图2

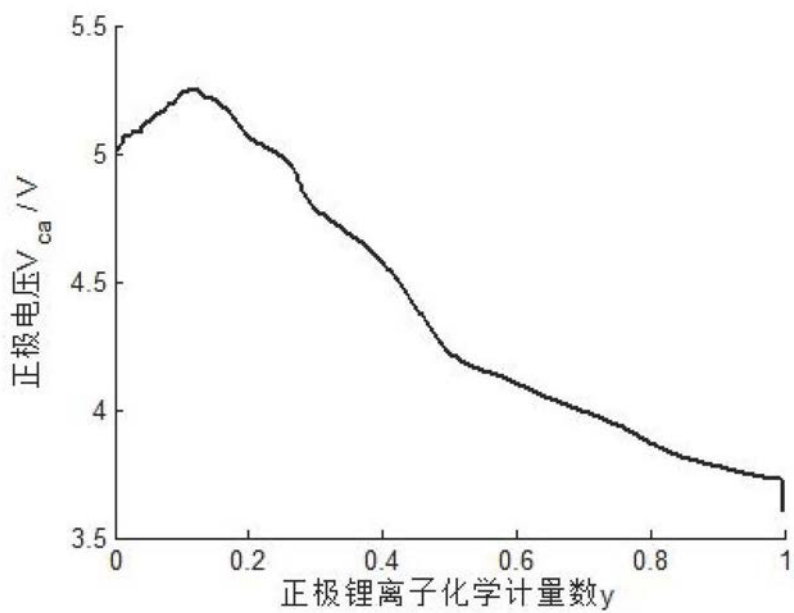


图3

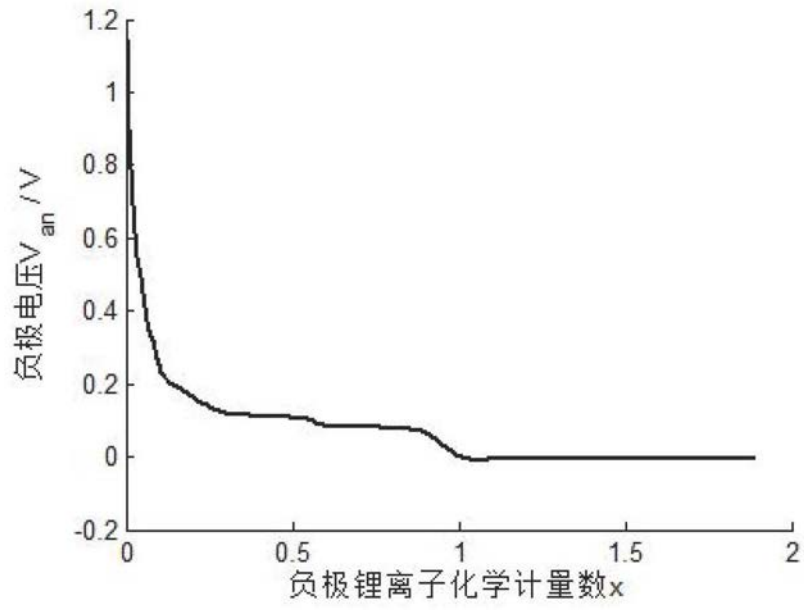


图4

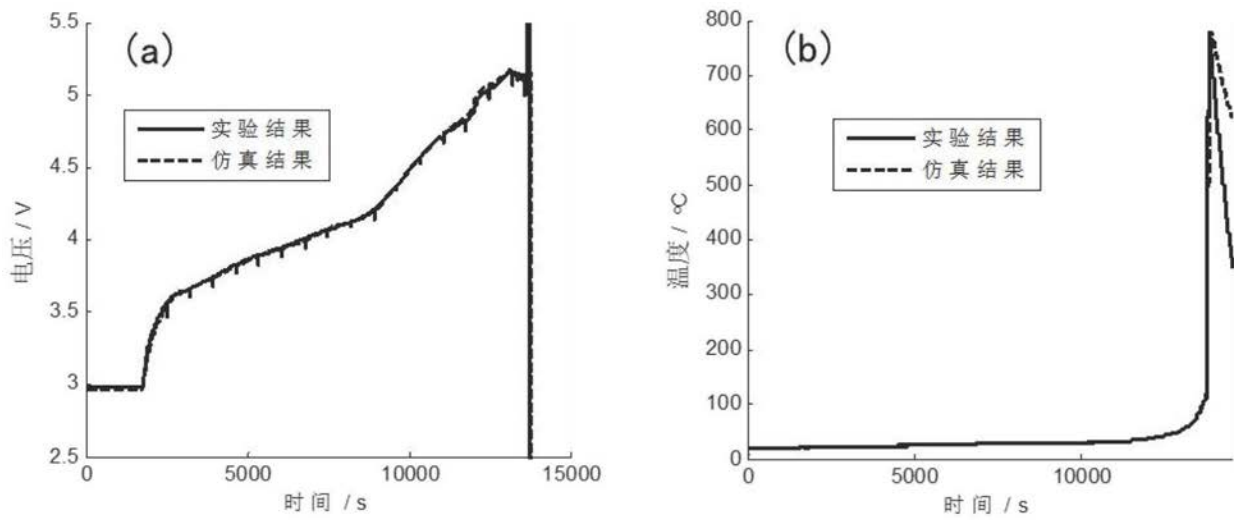


图5

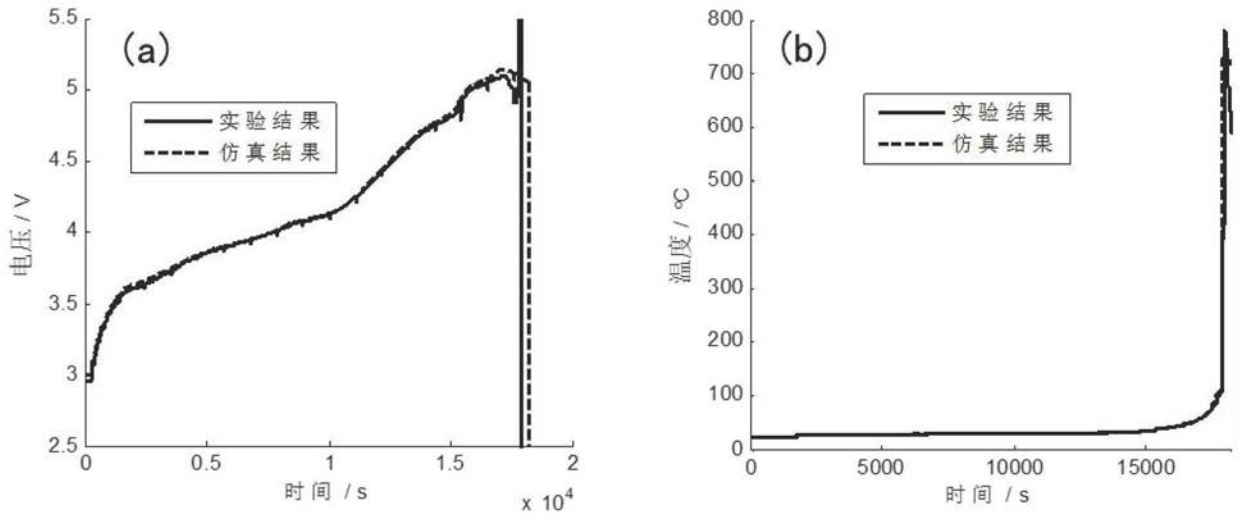


图6

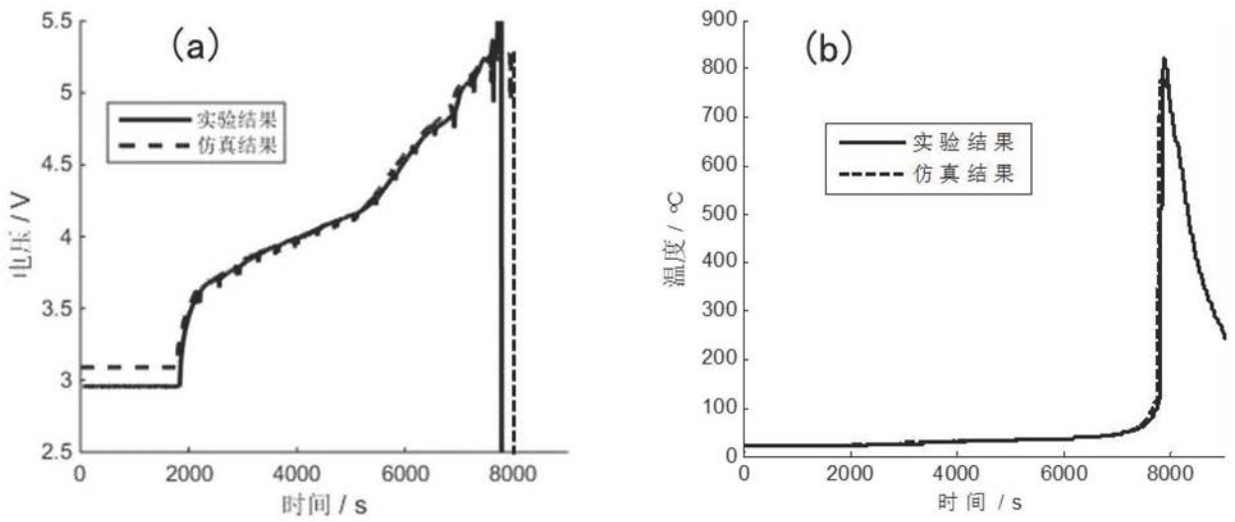


图7