

DOI: [10.11883/bzycj-2024-0312](https://doi.org/10.11883/bzycj-2024-0312)

受冲击荷载后未失效动力电池力学性能和电性能的劣化*

魏和光¹, 周名哲^{1,2}, 朱瑞卿¹, 胡玲玲^{1,2}

(1. 中山大学航空航天学院, 广东 深圳 518107;
2. 中山大学工程力学研究所, 广东 广州 510275)

摘要: 为探究小能量冲击对锂电池安全的影响, 通过冲击-压缩顺序加载实验对受动态荷载后未失效的软包电池二次受载时的力学响应及失效行为进行评估, 结合电性能测试与内部结构损伤分析探究较弱冲击荷载下的电池性能劣化行为, 并据此提出弱冲击后电池状态量化评估方法。结果表明: 3、5 和 7 J 的冲击能量下电池即使未失效, 其内部机械完整性也已经受到一定损伤, 再次受载时的失效位移相比新电池分别约降低 18%、21% 和 34%; 失效对应变形能分别下降 40%、47% 和 67%, 且电性能劣化现象明显, 容量分别变为新电池的 99.4%、93.6% 和 87.9%; 内阻分别上升 4.2%、16.2% 和 28.7%。二次承载能力下降和电性能劣化程度与冲击能量呈正相关。揭示了电极的冲击变形损伤与电池整体力学性能变化的联系。

关键词: 锂离子电池; 碰撞失效; 性能劣化; 二次加载; 冲击动力学

中图分类号: O347.3 国标学科代码: 1303530 文献标志码: A

Mechanical and electrical degradation of impaired batteries after impact loading

WEI Heguang¹, ZHOU Mingzhe^{1,2}, ZHU Ruiqing¹, HU Lingling^{1,2}

(1. School of Aeronautics and Astronautics, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, Guangdong, China;
2. Institute of Engineering Mechanics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China)

Abstract: Lithium-ion battery combustion accidents are known for their rapid onset and difficulty in extinguishment, raising significant safety concerns in environments with collision risks. These risks highlight the need for stringent damage assessment and failure prediction methods for power batteries. While severe collisions can cause immediate catastrophic damage and thermal runaway, most collisions occur at low speeds, where the impact may result in only minor external deformation without immediate failure. However, the potential safety risks associated with continued use of batteries after such minor collisions are not well understood. Current research and battery safety standards primarily focus on immediate or short-term failure after impact, leaving a gap in understanding the long-term effects of low-energy collisions on battery safety. This study addresses this gap by investigating the impact of low-energy collisions on the safety and reliability of lithium-ion batteries. A shock-compression sequential loading experiment was used to evaluate the mechanical response and failure behavior of pouch batteries under dynamic loading. The study also explored the deterioration of batteries subjected to weaker impact loads through electrochemical performance testing and internal structural damage analysis. The results reveal that even if a battery does not fail immediately under low-impact energy, its internal mechanical integrity may still be compromised, leading to a lower failure threshold under subsequent loads. Significant deterioration in capacity and internal resistance was observed, with the battery's ability to withstand secondary loads and its electrochemical performance declining as impact energy increased. This indicates a clear correlation between impact-induced deformation and overall battery performance. The study also

* 收稿日期: 2024-08-28; 修回日期: 2024-09-11

基金项目: 国家自然科学基金(12202511, 12172388); 深圳市科技计划项目(KJZD20230923114618038)

第一作者: 魏和光(2000—), 男, 硕士研究生, weihg5@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 胡玲玲(1980—), 女, 博士, 教授, hulingl@mail.sysu.edu.cn

proposes a quantitative evaluation method for assessing the battery's condition after minor impacts, offering a valuable tool for predicting the risks associated with reusing impacted batteries. These insights are essential for understanding the response mechanisms of lithium-ion batteries under low-energy collision conditions and for optimizing safety standards for their continued use in collision-prone environments.

Keywords: lithium-ion batteries; impact failure; performance degradation; second load; impact dynamics

能源转型与节能减排的需求极大地推动了机动车电动化的浪潮, 日益升高的保有量也带来了新的安全问题。由于绝大多数新能源汽车仍使用锂离子动力电池储能, 而锂离子电池的电化学特性, 使其受到外部机械荷载时电池内部结构发生变形损坏, 引发内短路导致热失控, 甚至起火爆炸, 造成人员伤亡^[1-2]。近年来, 电动汽车碰撞后或充电时起火燃烧的事故屡见不鲜。

锂离子动力电池的燃烧事故具有发生速度快、难扑灭等特性, 这极大地影响了其在具有碰撞风险环境中应用的安全性, 同时也对动力电池的损伤评估与失效预测提出了更高的要求。从机械冲击荷载的底层力学机制出发, 探究动力电池的材料、结构失效与电失效的关联, 分析外力导致的电池不同失效行为的内在机制与影响因素, 是当前业内研究动力电池碰撞安全的基本途径^[3-4], 也是指导电池及其防护结构的优化设计的基础。

在电动汽车、飞行器等应用场景下, 发生碰撞事故时电池受到的动态冲击荷载相对于准静态机械滥用情况是一种更剧烈和危险的滥用工况。目前已有的研究已经在一定程度上揭示了锂离子电池动静态响应的区别以及深入分析的必要性。Xu 等^[5]最早通过均质化有限元模型探究了圆柱电池的失效行为与加载速度的关系。Avdeev 等^[6]和 Gilaki 等^[7]通过对圆柱电池芯材的力学性质测试建立了精细有限元模型, 并将高速冲击模拟中的电池变形与落锤试验后的试件对比, 得到了较好的一致性。Kisters 等^[8]对有无电解液的软包电池和椭圆柱状电池进行了动态压入/穿刺的试验, 试验采用半球冲头以及 0.01~5000 mm/s 的加载速度范围, 综合分析侵入力、侵入深度、速度以及电池电压, 发现椭圆柱电池失效时的临界力随加载速度的提高而升高, 而软包电池的临界力随加载速度的提高而降低。

Kermani 等^[9]在其研究中给出了一种通过低速试验结果预测电池在高速加载下的材料响应及失效规律的方法, 并分别总结了针对软包和椭圆柱电池失效应变与应变率的线性关系经验公式。Wang 等^[10]通过轴向冲击/压缩试验研究了不同化学体系的圆柱电池的应变率强化效应, 发现不同体系电池的应变率敏感性有明显区别, 在后续的研究中^[11], 通过提出机械软短路的概念建立了电池在动态压缩时的安全评估模型, 即将力位移曲线的一阶导数曲线最大值对应的位移(变形)作为电池在机械滥用情况下的安全警告值, 试验证明这一值总是先于机械加载中电池电压和热的变化, 且具有一定的安全余量, 能够为建立锂离子电池在工程应用中的失效判定方法提供思路。Jia 等^[12]对软包电池在动态落锤冲击试验中的力-电耦合行为进行了探究, 研究发现, 高 SOC(state of charge)和加载速率会提高电池的动态刚度, 且加载速率会强化 SOC 对电池刚度的影响。

除了导致动力电池严重受损并迅速热失控的强碰撞事故之外, 多数碰撞事故的速度都在 50 km/h 以下^[13], 此时传递至动力电池的荷载可能只造成其外部轻微变形且没有立即发生失效。当前大部分研究及电池的安全测试标准多侧重加载后瞬间或短期发生失效的情形, 对弱碰撞后电池继续使用的潜在安全问题的探究仍然较少。已有电动汽车在碰撞后未立即起火, 但送修后发生自燃的报道^[14]。这说明, 经受荷载后的电池内部存在无明显短期宏观表象的损伤, 可能导致后续的严重电失效行为。因此, 本文中对受冲击后未发生电失效的电池进行电性能评估及二次加载实验, 并结合拆解分析内部结构损伤与电性能和力学性能劣化的联系, 探究弱碰撞工况下的电池响应机制、评估其重复利用的风险。

1 试件选取与实验方案

1.1 电池试样

测试选用市售内部电极层为堆叠形式的软包锂电池, 如图 1 所示。其内部结构由正、负极极片依次

堆叠在 Z 形折叠的隔膜中组成, 其中正、负电极分别为铝箔、铜箔上下表面涂布活性电极材料。该软包锂电池的尺寸为 $57 \text{ mm} \times 26 \text{ mm} \times 6.4 \text{ mm}$, 电容量为 850 mAh , 充、放电截止电压分别为 4.2 和 3 V , 正、负极材料分别为 LiCoO_2 和石墨, 正、负极集流体材料分别为 Al 和 Cu , 正、负极层数均为 20 。

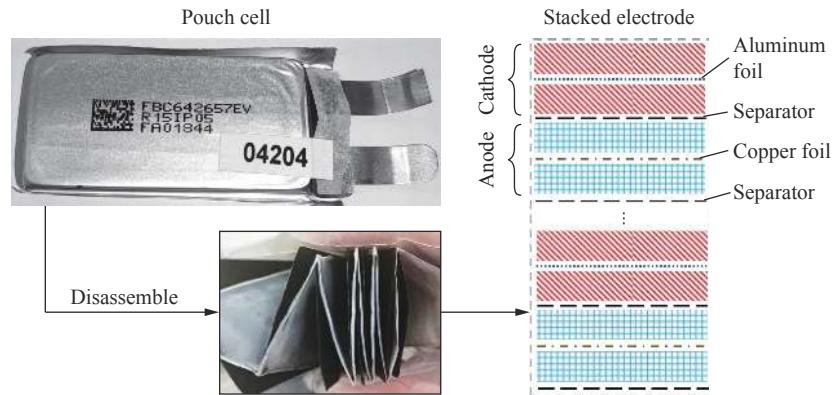


图 1 软包电池结构示意图

Fig. 1 Pouch battery structure illustration

1.2 动静态力学实验方案

为评估受到较弱冲击荷载后, 电池力学性能和电性能的劣化行为, 本文中采用先动态冲击、后准静态压入加载的实验流程, 冲击加载前后检测电池的电性能变化, 过程如图 2 所示。动态冲击试验在改进后的 Coesfeld 落锤冲击试验机上进行, 使用图 2 中所示定制的直径为 10 mm 的半球形冲头, 材质为 7075 铝合金, 冲头质量为 0.84 kg 。前述弱冲击工况是相对于冲击后发生电失效的工况而言, 根据朱瑞卿等^[15]研究结果, 该型号电池在球形冲头冲击加载下的失效能量阈值为 8 J , 因此, 本文中弱冲击实验工况的冲击能量设置为 3 、 5 和 7 J 3 个能量组, 通过冲击速度控制冲击能量的大小, 对应 3 种工况的冲击速度分别为 2.67 、 3.45 和 4.08 m/s 。

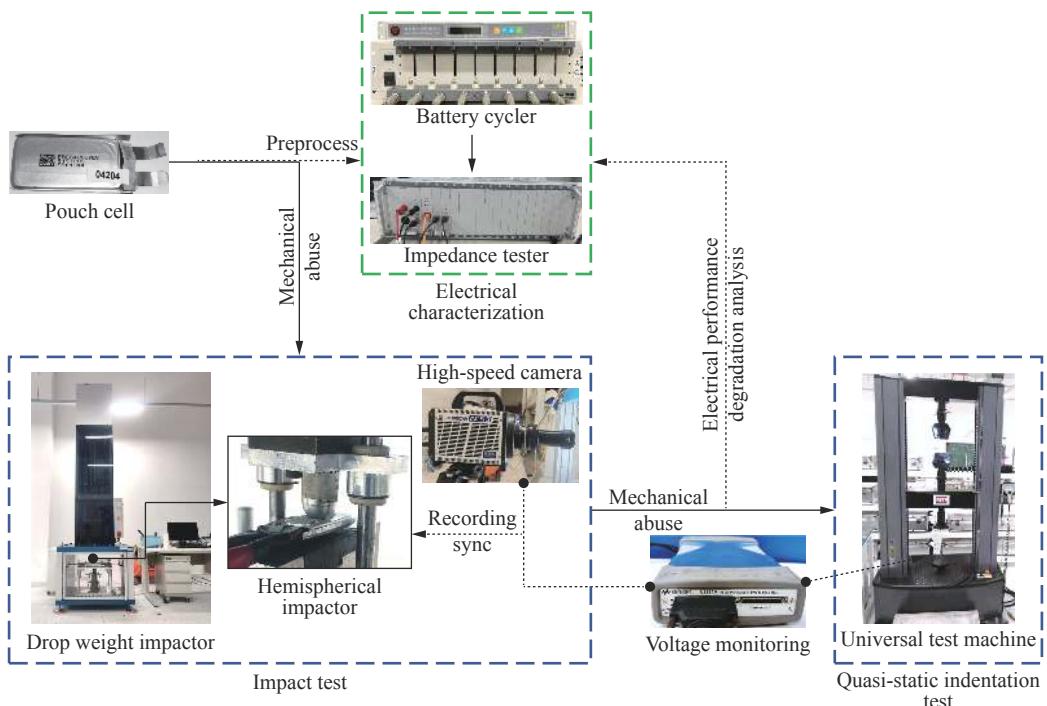


图 2 实验流程

Fig. 2 Experimental procedure

冲击过程使用 NAC ACS-3 高速摄像机记录, 拍摄分辨率和帧率分别为 1028×624 和 $20\,000\text{ s}^{-1}$ 。实验后利用 Correlated Solutions VIC-2D 软件, 采用数字图像相关法计算冲击过程中的冲头速度及加速度, 并进一步根据牛顿运动定律求得电池在加载过程中的冲击载荷历程。冲击过程中, 电池的电压响应由 Keysight U2331A 高速数采设备与高速相机同步记录, 采样频率为 1 MHz 。为了防止受损电池可能的热失控风险, 所有电池在进行机械加载前都以 1 C (850 mA) 的放电率放电至 3 V 截止电压。

参考 GB 38031—2020《电动汽车用动力蓄电池安全要求》中对全新电池受挤压时的要求, 对受到较弱冲击荷载后的电池, 在后续服役中遇到受外部挤压的情况, 测试受损电池的抗二次荷载的能力。冲击后的准静态压入实验在 MTS-E45 电子万能试验机上进行。压头与冲击试验相同, 加载速度设置为 2 mm/min , 压入位置为冲击实验中电池的变形区域, 压入过程中使用数据采集设备同步监测电压变化。

1.3 弱冲击后的电池电学性能表征

在冲击实验前后, 采用混合脉冲功率特性(hybrid pulse power characteristics test, HPPC)测试和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试对电池的容量、直流内阻、交流阻抗以及 dQ/dV 微分增量曲线(Q 为电池容量, V 为电池电压)进行评估分析。

HPPC 测试借助电池循环仪(Neware CT4008-5V6A)进行。考虑到本研究中所用电池的规定放电率以及所用电池测试系统的实际功率, 实际测试流程分为 4 个步骤:

(1) 测试以充满电的电池开始。首先, 电池以 1 C 电流, 恒流(constant current, CC)方式完全放电至 3 V 。放电结束后, 再以 4.2 V 电压和 0.5 C 电流, 恒流-恒压(constant current-constant voltage, CC-CV)方式充电至 4.2 V , 这一过程是为了得到试验电池充放电曲线的基线。放电充电结束后, 电池静置 1 h 使其内部恢复到电化学和热力学平衡状态。

(2) 电池以 1 C 电流, 按 CC 方式放电额定容量的 10% , 以保证后续过程从 10% 的放电深度(depth of discharge, DOD)开始。之后, 电池放置 1 h 恢复平衡状态。

(3)HPPC 测试过程中电池电流的时间演化如图 3 所示, 图中电流值为相对值, 在本次试验中实际电流值和测试过程定义如下: 电池以 3 C 的放电倍率按 CC 方式放电 10 s , 静置 40 s 后, 再以 1.5 C 电流按 CC 方式充电 10 s 。之后, 电池以 1 C 电流按 CC 方式放电, 使得该步骤总放电容量约为 $10\%\text{DOD}$ 。最后, 电池放置 1 h 恢复平衡态。

(4) 重复步骤(3), 分别在每隔 $10\%\text{DOD}$ ($10\%\text{DOD}$ 、 $20\%\text{DOD}$ 、……、 $70\%\text{DOD}$ 和 $80\%\text{DOD}$) 的状态下对电池进行图 3 所示过程, 直至电池电压下降至 3 V 。

通过对数据的处理, 对于每隔 $10\%\text{DOD}$ 的测试过程, 都可分别由以下公式得到电池直流放电内阻 R_{dc} :

$$R_{dc} = \frac{\Delta V_{dc}}{\Delta I_{dc}} = \frac{V_{t1} - V_{t0}}{I_{t0} - I_{t1}} \quad (1)$$

式中: V_{t0} 、 V_{t1} 和 I_{t0} 、 I_{t1} 分别为 HPPC 过程中 t_0 和 t_1 时刻的电压和电流, 如图 3 中所示。

容量增量分析(incremental capacity analysis, ICA)通过小电流对锂离子电池进行充放电, 并记录充放电参数, 得到电量和电压数据, 通过电量增量 dQ 与电压增量 dV 的比值得到 dQ/dV 这一新参数, 用以表征单位电压长度的容量变化^[16-17]。以 dQ/dV 为纵坐标, 电池电压 V 为横坐标, 就能得到一个标准的微分增量曲线, 表示在单位电压范围内材料所含有的容量。该测试同样在电池循环仪上进行, 以 $C/25$ 的小电

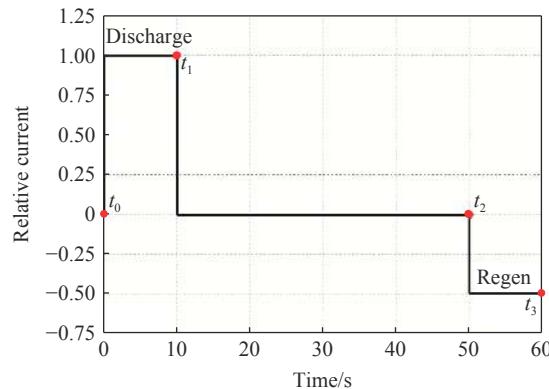


图 3 HPPC 测试过程中电池相对电流随时间的变化

Fig. 3 Variation of relative current in a battery with time during HPPC test

流对电池进行充放电, 截止电压设为 3.0~4.2 V。

EIS 测试使用交流阻抗测试仪(江苏东华 DH7007)进行。通过电池对不同频段交流激励的响应, 测量交流电势和电流信号的比值, 辅助表征电池内部性能的变化。测试中设置的扫描频率范围为 0.1 Hz~10 kHz, 扫描电压幅值为 10 mV。

2 实验结果与分析

2.1 冲击过程的力电响应

不同冲击能量下, 电池在加载过程中的受力及电压变化如图 4 所示。图中给出了重复实验的结果, 可以验证冲击实验数据的可靠性。在朱瑞卿等^[15]的研究中, 较大能量冲击下电池电压出现明显下降并立即失效, 与之不同的是, 在 3~5 J 的冲击能量下, 虽然冲击过程的峰值力随冲击速度由 6 kN 左右上升至 8.5 kN, 但电压在此过程中仅出现小于 0.1 V 的轻微下降, 且在冲击结束后立即快速恢复至实验前水平。随后的静置观察中, 冲击后的电池在几天内电压均保持稳定, 未出现较大冲击能量下电池自放电伴随电压缓慢下降的延迟失效行为^[15]。对于受到冲击后处于此种状态的电池, 其在被继续使用时的电性能变化以及再次受载时的失效风险需要进一步评估。

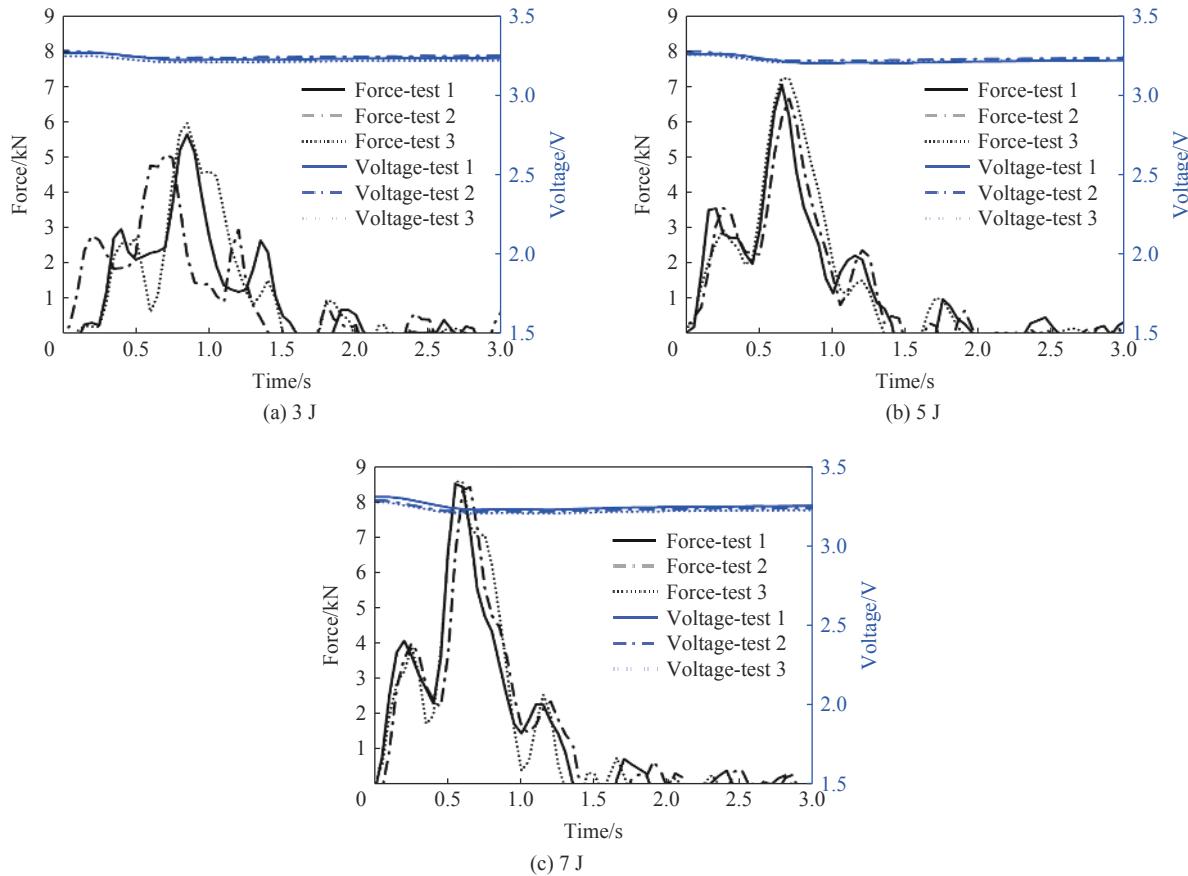


图 4 电池在不同能量冲击过程中的力电响应

Fig. 4 Electrical and mechanical responses of the pouch cells under different impact energy

2.2 冲击后电池的性能劣化

图 5 为上述冲击后电池的电性能劣化表征结果。冲击后的电池容量损失如图 5(a) 所示, 可以看出, 3 J 冲击后的电池容量基本与试验前一致, 仅有 4.57 mAh 的容量下降; 而在 5 和 7 J 能量冲击后, 电池都出现了较大的容量损失, 分别达到 52.67 和 100.33 mAh。电池容量主要由电极面积和电极材料的能量密

度决定。这一结果说明, 在冲击能量达到一定限值时, 即使电池未发生内短路, 其电极材料可能已经先于隔膜产生损伤, 影响了充放电过程中正常的脱嵌锂过程。考虑到单体电池在工程应用中多通过串并联构成电池组参与供能, 可知弱冲击下单个电池的容量下降将对电池组的一致性产生影响, 影响电池组整体的容量释放。

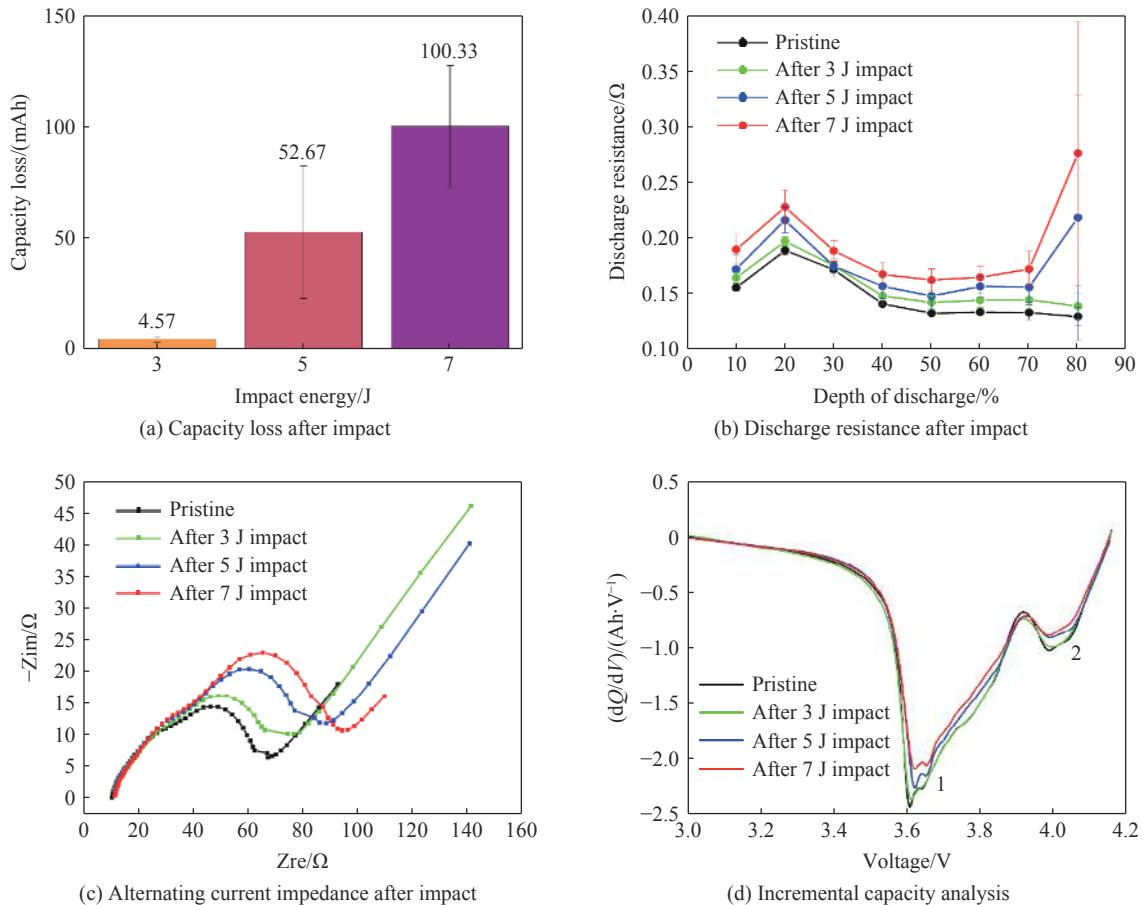


图 5 冲击后电池电性能变化

Fig. 5 Electrical performance variation of batteries after impact

电池在冲击前后不同放电深度(DOD%)时的放电内阻如图 5(b)所示, 可以看到, 经历过 3 J 能量冲击的电池, 其直流内阻相比受冲击前仅有微小增高, 而在 5 和 7 J 的能量冲击下, 内阻在放电过程的不同阶段都发生了显著升高, 尤其是在高放电深度下, 内阻相比未受冲击的电池升高近 3 倍。这可能导致充电过程中更多的产热, 以及放电过程中功率的下降。近期的一个关注软包电池在压入工况下相关行为的研究也报道了类似的结果^[18]。虽然内阻升高与冲击能量显示正相关关系, 但是基于目前的结果还无法将电池内阻的升高幅度与外荷载的大小做量化分析, 因为电池的内阻(极化内阻)是外部因素与内部因素共同作用的结果^[16,19]。这一问题还需更细致的研究继续探索。

EIS 试验得到的电池受机械加载前后的 Nyquist 图如图 5(c) 所示。根据不同频率激励下的, 冲击后电池的谱图相较小电池, 超高频区(即图像与 X 轴的交点)所代表的欧姆阻抗、高频区(即第 1 个半圆弧)代表的锂离子通过 SEI (solid electrolyte interface) 膜的阻抗, 以及低频区(右侧斜线斜率)所代表的锂离子在电极材料中的扩散阻抗均未发生明显改变, 而主要在中频区(第 2 个半圆弧)所代表的电荷转移阻抗受到了影响, 且偏移程度(圆弧半径)与冲击能量呈正相关。这意味着受冲击后的电池电极表面与电解液间的电荷转移阻力增高。离子迁移阻塞导致的锂离子浓度升高^[20-21] 以及隔膜变形后离子电导率的改变^[22] 等与冲击荷载相关的因素也可能对此效应的产生有一定贡献。

电池冲击后的容量增量曲线如图 5(d) 所示, 根据 Meddings 等^[17] 和 Ferg 等^[23] 的研究, 峰 1 的高度和位置对应了负极的状态, 峰 2 的高度和位置对应了正极的状态。整体来看, 冲击后峰 1 的下降更明显, 对应了损伤更严重的负极。对于 3 J 能量冲击的电池, 峰 1 和峰 2 的下降都不明显, 电池的正负极状态与冲击前区别不大。随着冲击能量的升高, 峰 1 的高度开始有差距, 负极的破坏随冲击能量的升高而更严重, 同时峰 1 的位置右移, 表明了锂电池在负极上的阻抗增加^[23], 而正极状态对应的峰 2 在 5 和 7 J 冲击后没有显著变化, 表示随着冲击能量的升高, 正极没有被进一步破坏。

2.3 内部电极与隔膜损伤形态

对上述冲击后的电池进行拆解, 进一步分析其内部损伤形态, 首层正负极以及隔膜的变形情况如图 6 所示。内部电极层的变形随冲击能量的升高变得更严重, 3 J 能量冲击后电极层出现较浅的凹坑, 压痕位置表面较光滑; 5 和 7 J 能量冲击后, 压痕位置凹痕变深, 其中 5 J 工况的负极以及 7 J 工况的正负极出现环状剪切变形带。进一步拆解发现, 在 7 J 能量冲击工况下, 第 18 层电极负极石墨涂层出现脱落, 而正极涂层的损伤程度明显更低, 如图 7 所示。弱冲击下电极损伤整体表现出负极受损更严重的趋势, 而隔膜在这些工况下均未出现明显破裂。这与 2.2 节中冲击后电池容量下降和阻抗上升的趋势一致。同时, 正负电极对冲击损伤的敏感性也与 ICA 分析结果对应。

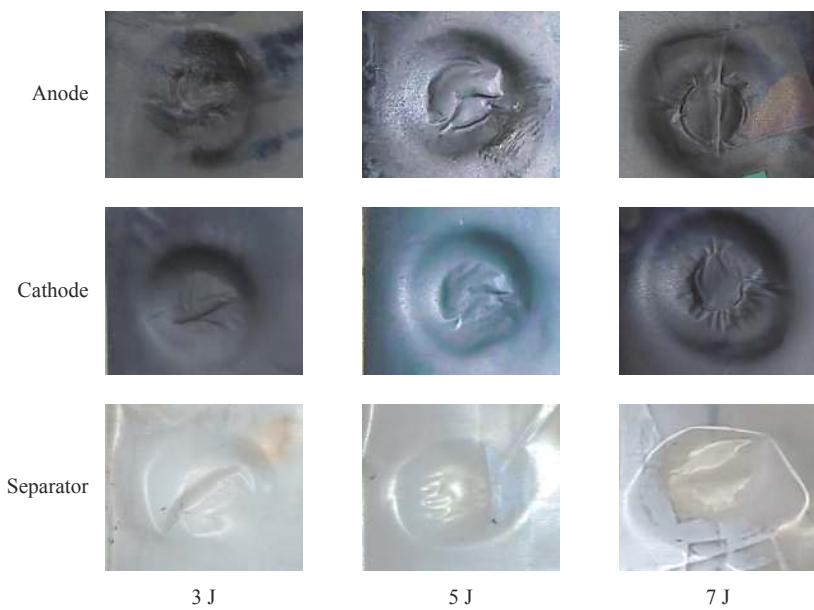
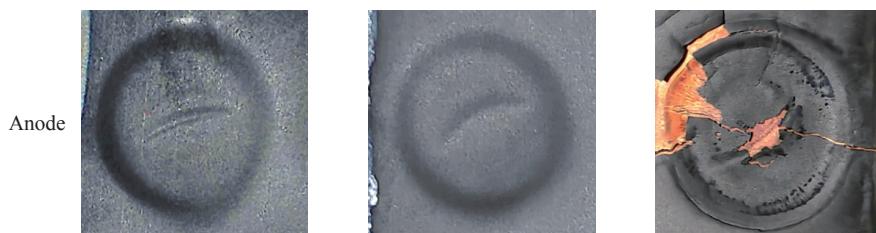


图 6 不同能量冲击后, 电池首层正负极和隔膜的冲击变形损伤

Fig. 6 Impact deformation and damage of the first layers of the positive and negative electrodes and the separators of the batteries impacted by different energies

由此可见, 在经受较弱冲击后, 电池的容量和直流内阻与其内部的变形损伤程度存在相关性。若需进一步判断冲击荷载对电池内部具体反应过程的影响, 包括隔膜、电解液和电极的功能完整性, 可以通过交流阻抗的测试辅助分析。而通过容量增量曲线则可以判断正极和负极受损的严重程度。电池拆解后的内部损伤形态与电性能测试结果的吻合, 说明通过电性能测试判断较弱碰撞事故后电池的内部损伤和是否能重复利用存在可能。



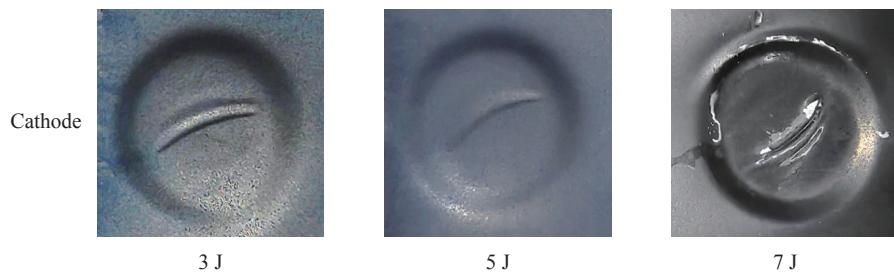


图 7 不同能量冲击后,电池第 18 层正负极的冲击变形损伤

Fig. 7 Impact deformation and damage of the 18th layers of the positive and negative electrodes of the batteries impacted by different energies

3 冲击后电极状态对电池抗静压能力的影响

3.1 准静态压入下的力电响应与失效阈值

判断轻微碰撞后未发生电失效的电池的重复可用性,除了要考虑电性能的劣化,也要考虑其再次受到外部荷载是发生失效的风险。对遭受了 3、5 和 7 J 能量冲击的电池进行电性能测试后,进一步开展了 2 mm/min 的球头准静态压入实验。通过这一实验,得到了受损电池的受力和电压随压头位移的变化曲线,并与未受冲击电池做对照,重复实验结果如图 8 所示。在准静态压入工况下,通过电压发生骤降判断电池失效,将该时刻的压头位移定义为电池的失效位移。总体来看,无论是受冲击后的电池还是未受冲击的电池,电压下降点都与力的峰值对应,表明电池的宏观电失效和结构破坏在加载历程上具有一致性。

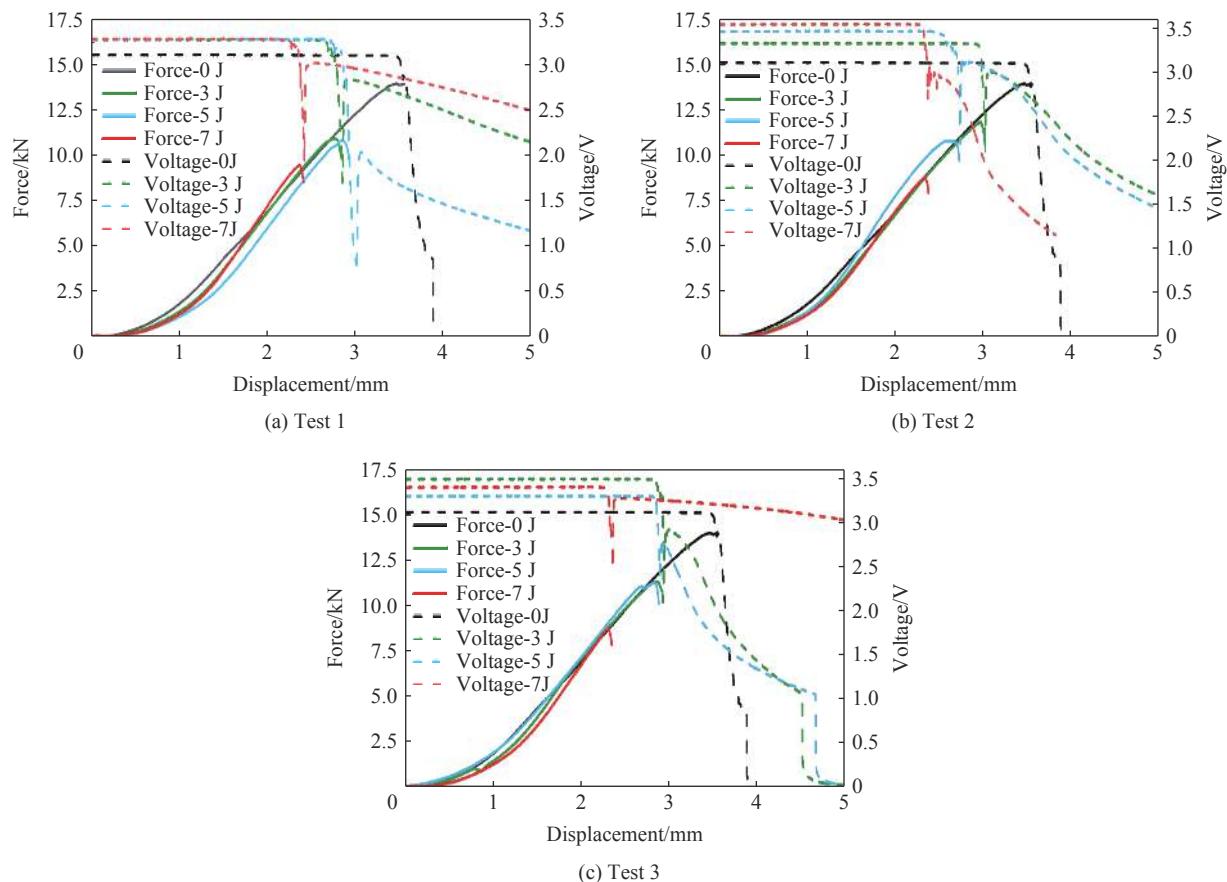


图 8 遭遇过不同冲击工况的电池受准静态压入时的力电响应

Fig. 8 Mechanical and electrical responses of the batteries impacted by different energies to quasi-static indentation

不同冲击工况后电池受准静态压入时的刚度变化如图 9 所示, 可以看出: 遭受过 3 和 5 J 能量冲击的电池受准静态压入时的等效刚度相较未受冲击的电池有轻微升高, 失效位移有所提前, 峰值力也有所下降; 而遭受过更高的 7 J 能量冲击的电池受准静态压入时的失效位移和峰值力进一步减小, 且等效刚度上升更明显。结合前面的拆解分析, 在 3 和 5 J 能量冲击后, 电池内部的电极随已出现变形, 但整体结构依然完整, 由于局部被压实后的塑性变形, 导致再次受载时刚度提升以及整体可承受压入深度的降低。7 J 能量冲击后, 作为主要承载部件的电极已出现涂层脱落现象, 使得再次受载时电池的承载能力严重下降。

受不同能量冲击后的电池再次受压时, 其等效刚度(图 9 中平台段)、失效位移、峰值力及可承受的变形能变化如图 10 所示, 其中 0 J 冲击能量代表全新电池。可见, 相较未受冲击的电池 5.29 kN/mm 的刚度, 受 3、5 和 7 J 能量冲击后电池的刚度分别升高至 6.27、6.29 和 7.1 kN/mm。相对应的, 受压时的失效位移/峰值力由未受冲击的电池的 3.46 mm/14 kN, 分别下降至 2.86 mm/11.39 kN、2.76 mm/10.98 kN 和

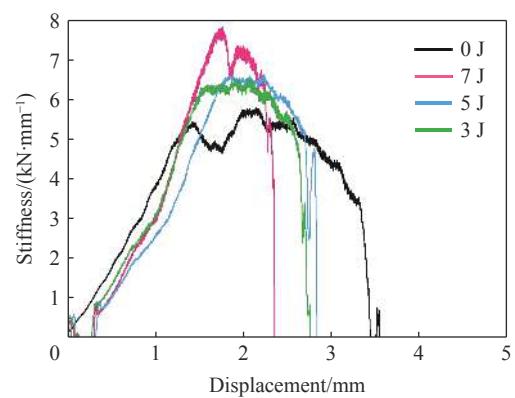


图 9 不同冲击工况后电池受准静态压入时的刚度变化

Fig. 9 Variation of the stiffness of the batteries impacted by different energies during quasi-static indentation

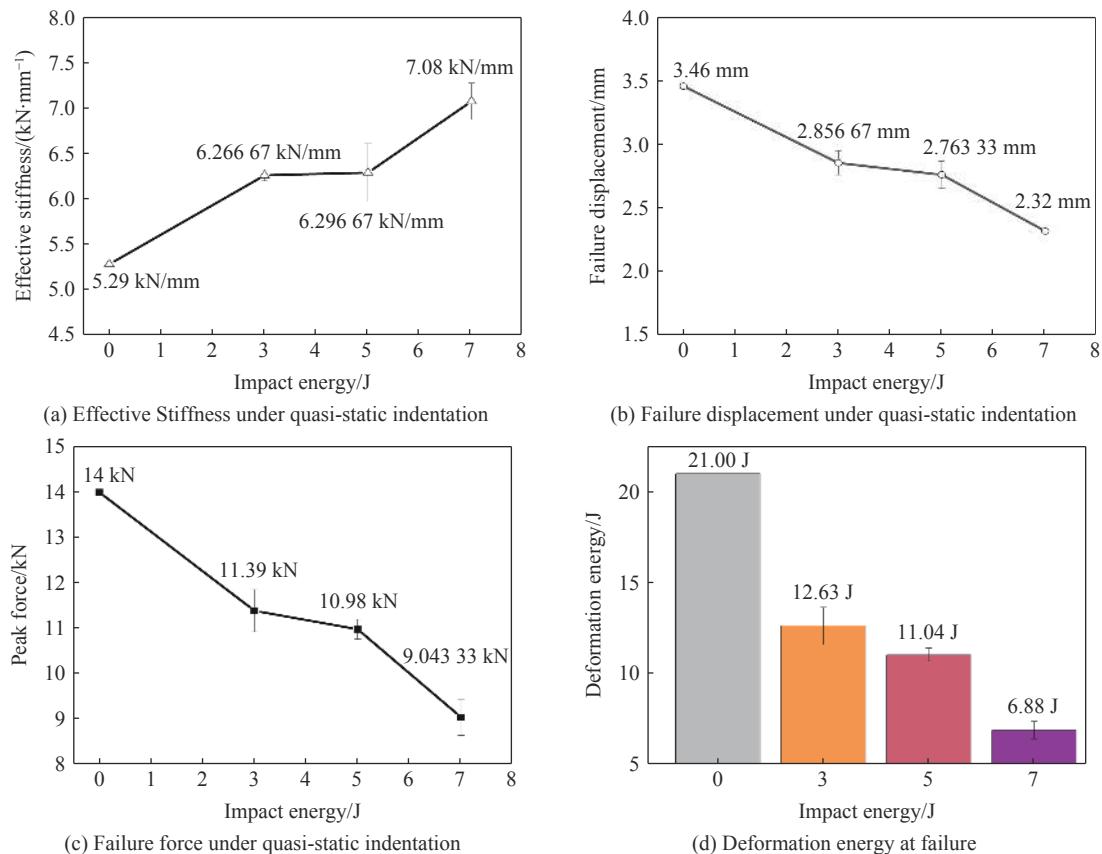


图 10 遭受不同能量冲击后电池受准静态压入时的等效刚度、失效位移、峰值力及可承受的变形能

Fig. 10 Effective stiffness, failure displacement, peak force and deformation energy at failure of different-energy-impacted batteries under quasi-static indentation

2.32 mm/9.04 kN。此外, 对于二次受压至失效时所能承受的变形能: 未受冲击电池, 21 J; 遭受过 3 和 5 J 能量冲击的电池, 均下降约 50%, 分别为 12.63 和 11.04 J; 遭受过 7 J 能量冲击的电池, 下降至 6.88 J。

由此可见, 电池受冲击后, 其内部的机械完整性已受到一定程度的破坏, 导致其临界失效时的力的拐点(峰值力)都有所降低。然而, 电池失效位移的提前和刚度的提升可能是由于冲击试验已导致电池发生塑性变形, 此时电池内部结构空隙变致密, 刚度上升。且随着冲击能量的升高, 冲击造成的电池变形深度也升高, 当使用同种尺寸的球头对这些电池的变形区域进行准静态压缩时, 失效时对应的承载能力均发生明显劣化, 即使仅受 3 J 能量的冲击荷载, 电池仍能正常充放电, 其所能承受的变形能也下降近 50%。这意味着, 受冲击后的电池即使未失效, 其再次受到机械滥用时的失效风险也会升高。

3.2 冲击损伤电池的可用性量化评估

经过上述实验发现, 电极作为电池除外壳以外的最主要承载结构, 其发生损伤后, 不仅电池的电性能会出现明显衰退, 往往还伴随着力学性能, 即抵抗机械滥用性能的劣化。当冲击后电极的损伤达到一定程度时, 电池不仅难以满足充放电供能需求, 还更易发生失效风险。由第 2 节中的分析可知, 电池电性能的变化一定程度上可以表征电极的损伤程度, 因此可以通过检测电池的电性能来评估电极的损伤状态, 进而对电池的可用性进行判断。对于电池的电性能, 电池容量和直流内阻可以直接用来定量判断, 而交流阻抗和容量增量曲线则需要借助对图像的精确解读来分析。因此, 这里选取受损电池相对新电池的容量衰退百分比 β_C 以及直流内阻上升百分比 $\beta_{R_{dc}}$, 作为从电性能劣化角度评估冲击后未损伤电池重复可用性的依据, 其中直流内阻选用各个放电深度的平均值。

对于冲击后电池力学性能的衰退, 可以借助静压下的电池失效峰值力相比新电池下降的百分比 β_{F_n} 、失效位移下降百分比 β_{D_n} , 以及失效时对应的变形能下降百分比 β_{E_n} 进行评估:

$$\beta_{F_n} = (F_0 - F_n)/F_0, \quad \beta_{D_n} = (D_0 - D_n)/D_0, \quad \beta_{E_n} = (E_0 - E_n)/E_0 \quad (2)$$

式中: F_0 、 D_0 和 E_0 分别为未受冲击电池失效时的峰值力、失效位移和失效时对应的变形能, F_n 、 D_n 和 E_n 分别为受 n J ($n=3, 5, 7$) 冲击后电池发生失效时的峰值力、失效位移和失效时对应的变形能。

实验中不同能量冲击后电池电性能和力学性能的衰退总结于图 11。可以看出, 3 J 能量冲击后电池的容量为新电池的 99.4%, 此时内阻仅上升 4.2%, 这种程度的电性能衰退在电池的正常使用的老化中也会被发现^[24]; 相比之下, 此工况下电池的力学性能衰退更明显, 失效峰值力和失效位移均下降约 18%, 失效时对应的变形能下降达到 40%。而对于冲击能量更高的 5 和 7 J 工况, 冲击后电池的力学性能和电性能劣化均更明显。7 J 能量冲击后, 电池平均内阻上升 28.7%, 容量降为新电池的 87.9%, 已无法保证正常供能; 失效峰值力和失效位移均下降约 34%, 失效时对应的变形能下降达到 67%, 在后续遭受机械滥用的情况下失效风险显著提高。

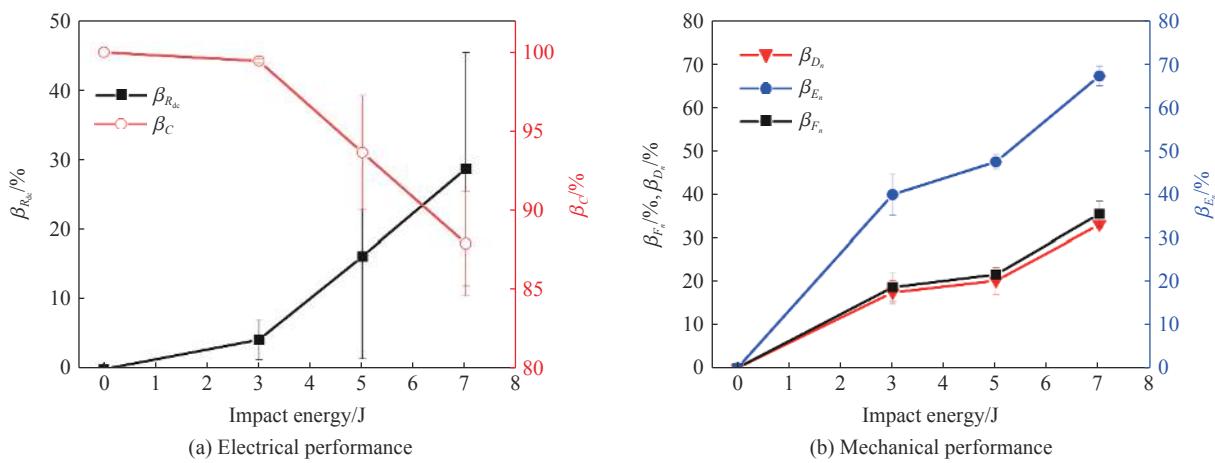


图 11 冲击后电池电性能和力学性能劣化的量化评估

Fig. 11 Quantitative evaluation of electrical and mechanical performance degradation of the impacted batteries

因此, 电池受到较弱冲击后即使未发生电失效, 其放电性能和承载能力也会受到影响。对于经历碰撞事故的电池, 在评估对其是否进行更换或回收利用时, 应综合考虑后续使用中的电性能需求及机械滥用事故风险。对性能衰退较大的电池, 电极可能受损严重, 可结合电化学阻抗谱和容量增量曲线, 对电池状态做深入分析, 若发现电荷转移阻抗显著增大或特征峰明显下降, 则电极可能存在断裂, 此时重复使用, 事故风险较大。需要注意的是, 本文中仅针对单体电池冲击提出可用性量化评估的可能方向, 具体的评价模型以及参量临界值的选取, 应根据电芯类型以及成组方案, 综合考虑个别电芯由于受载导致的单体间的容量和内阻差异进行设计确定。

4 结 论

通过对经受弱冲击的软包电池的电性能表征和内部结构的损伤分析, 结合冲击后二次压入实验, 研究了软包锂离子电池在受碰撞荷载后未发生电失效情况下的电性能和力学性能劣化行为, 得到的主要结论如下:

(1) 电池在受冲击荷载后会发生电性能的劣化, 这一劣化行为与电极层的变形损伤有关, 且与冲击能量呈正相关。除了存在直接造成电池发生电失效的冲击能量阈值外, 同样存在造成电性能劣化的更低的冲击能量阈值。在 3 J 能量冲击下, 电池的电性能基本不变; 5 和 7 J 能量冲击下, 电池的容量和内阻等急剧劣化。

(2) 通过电性能测试评估碰撞后电池的重复可用性存在可能。对冲击后电池的电性能表征和拆解分析表明, 容量、直流内阻、交流阻抗以及微分容量曲线的变化与电池的内部损伤存在相关性。后续研究可以继续探究碰撞后不同类型电池的容量和直流内阻变化同其内部变形损伤关联的普适性, 以及交流阻抗和容量增量曲线分析对判断冲击后不同类型电池内部反应过程的适用性。

(3) 在较弱冲击荷载下, 电池隔膜不会破坏产生电压立即下降的电失效, 但再次承受准静态荷载时, 会出现刚度上升, 失效位移、峰值承载力以及加载至失效时可吸收的变形能下降的现象, 即更易导致失效。且相比电性能的劣化, 冲击后电池力学性能的下降更明显。

(4) 可以借助电池容量、内阻, 以及可承受的变形承载极限相较新电池的变化, 分别从电性能和力学性能两方面量化评估冲击损伤电池的安全与重复可用性。3、5 和 7 J 能量冲击下, 容量分别变为新电池的 99.4%、93.6% 和 87.9%, 内阻分别上升 4.2%、16.2% 和 28.7%, 失效位移分别减小约 18%、21% 和 34%, 失效对应变形能分别下降 40%、47% 和 67%。

参考文献:

- [1] 陈泽宇, 熊瑞, 孙逢春. 电动汽车电池安全事故分析与研究现状 [J]. *机械工程学报*, 2019, 55(24): 93–104,116. DOI: 10.3901/JME.2019.24.093.
- CHEN Z Y, XIONG R, SUN F C. Research status and analysis for battery safety accidents in electric vehicles [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2019, 55(24): 93–104,116. DOI: 10.3901/JME.2019.24.093.
- [2] LAI X, JIN C Y, YI W, et al. Mechanism, modeling, detection, and prevention of the internal short circuit in lithium-ion batteries: recent advances and perspectives [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 35: 470–499. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.11.026.
- [3] 周青, 夏勇, 聂冰冰, 等. 汽车碰撞安全与轻量化研发中的若干挑战性课题 [J]. *中国公路学报*, 2019, 32(7): 1–14. DOI: 10.19721/j.cnki.1001-7372.2019.07.001.
- ZHOU Q, XIA Y, NIE B B, et al. Challenging topics in research of vehicle crash safety and lightweighting [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2019, 32(7): 1–14. DOI: 10.19721/j.cnki.1001-7372.2019.07.001.
- [4] LIU B H, JIA Y K, YUAN C H, et al. Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: a review [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 85–112. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.06.036.
- [5] XU J, LIU B H, WANG L B, et al. Dynamic mechanical integrity of cylindrical lithium-ion battery cell upon crushing [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2015, 53: 97–110. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2015.03.025.
- [6] AVDEEV I, GILAKI M. Structural analysis and experimental characterization of cylindrical lithium-ion battery cells subject

- to lateral impact [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 271: 382–391. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.014.
- [7] GILAKI M, AVDEEV I. Impact modeling of cylindrical lithium-ion battery cells: a heterogeneous approach [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328: 443–451. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.034.
- [8] KISTERS T, SAHRAEI E, WIERZBICKI T, et al. Dynamic impact tests on lithium-ion cells [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2017, 108: 205–216. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2017.04.025.
- [9] KERMANI G, SAHRAEI E. Dynamic impact response of lithium-ion batteries, constitutive properties and failure model [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(5): 2464–2473. DOI: 10.1039/c8ra08898e.
- [10] WANG W W, YANG S, LIN C, et al. Investigation of mechanical property of cylindrical lithium-ion batteries under dynamic loadings [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227749. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227749.
- [11] LI Y D, WANG W W, LIN C, et al. A safety performance estimation model of lithium-ion batteries for electric vehicles under dynamic compression [J]. *Energy*, 2021, 215: 119050. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119050.
- [12] JIA Y K, YIN S, LIU B H, et al. Unlocking the coupling mechanical-electrochemical behavior of lithium-ion battery upon dynamic mechanical loading [J]. *Energy*, 2019, 166: 951–960. DOI: 10.1016/j.energy.2018.10.142.
- [13] 吕家慤. 基于深度调查电动汽车碰撞事故特征分析 [J]. *农业装备与车辆工程*, 2022, 60(6): 105–110. DOI: 10.3969/j.issn.1673-3142.2022.06.024.
- LÜ J M. Analysis of characteristics of electric vehicle collision accidents based on in-depth investigation [J]. *Agricultural Equipment & Vehicle Engineering*, 2022, 60(6): 105–110. DOI: 10.3969/j.issn.1673-3142.2022.06.024.
- [14] 司戈, 王青松. 锂离子电池火灾危险性及相关研究进展 [J]. *消防科学与技术*, 2012, 31(9): 994–996. DOI: 10.3969/j.issn.1009-0029.2012.09.029.
- SI G, WANG Q S. Fire risk of lithium-ion battery and related study progress [J]. *Fire Science and Technology*, 2012, 31(9): 994–996. DOI: 10.3969/j.issn.1009-0029.2012.09.029.
- [15] 朱瑞卿, 胡玲玲, 周名哲. 锂电池多次冲击下的失效模式及损伤机制 [J]. *固体力学学报*, 2023, 44(6): 795–804. DOI: 10.19636/j.cnki.cjsm42-1250/o3.2023.032.
- ZHU R Q, HU L L, ZHOU M Z. Failure modes and damage mechanisms of lithium-ion batteries under repeated impacts [J]. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2023, 44(6): 795–804. DOI: 10.19636/j.cnki.cjsm42-1250/o3.2023.032.
- [16] PASTOR-FERNÁNDEZ C, UDDIN K, CHOUCHELAMANE G H, et al. A comparison between electrochemical impedance spectroscopy and incremental capacity-differential voltage as Li-ion diagnostic techniques to identify and quantify the effects of degradation modes within battery management systems [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360: 301–318. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.042.
- [17] MEDDINGS N, HEINRICH M, OVERNEY F, et al. Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: a review [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 480: 228742. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.
- [18] ZHU X Q, WANG H, ALLU S, et al. Investigation on capacity loss mechanisms of lithium-ion pouch cells under mechanical indentation conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 465: 228314. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228314.
- [19] ZHU X Q, WANG Z P, WANG C, et al. Overcharge investigation of large format lithium-ion pouch cells with $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ cathode for electric vehicles: degradation and failure mechanisms [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(16): A3613–A3629. DOI: 10.1149/2.0161816jes.
- [20] LI J, MURPHY E, WINNICK J, et al. Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge-discharge cycling [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102(1/2): 294–301. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00821-7.
- [21] MÜLLER V, SCURTU R G, MEMM M, et al. Study of the influence of mechanical pressure on the performance and aging of lithium-ion battery cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 440: 227148. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227148.
- [22] BARAI A, TANGIRALA R, UDDIN K, et al. The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells [J]. *Journal of Energy Storage*, 2017, 13: 211–219. DOI: 10.1016/j.est.2017.07.021.
- [23] FERG E, ROSSOUW C, LOYSON P. The testing of batteries linked to supercapacitors with electrochemical impedance spectroscopy: a comparison between Li-ion and valve regulated lead acid batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 299–305. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.087.
- [24] PFRANG A, KERSYS A, KRISTON A, et al. Long-term cycling induced jelly roll deformation in commercial 18650 cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 392: 168–175. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.065.

(责任编辑 张凌云)