

DOI: 10.11883/bzycj-2024-0329

应变率/温度耦合下动力锂离子电池隔膜的 压缩力学行为与本构建模*

黄庆丹¹, 李红刚², 李璟秋³, 康 煌³, 廖湘标³, 张 超¹

(1. 西北工业大学民航学院, 陕西 西安 710072;

2. 重庆大学机械与运载工程学院, 重庆 400044;

3. 北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

摘要: 在锂离子电池的应用中, 隔膜的力学性能对电池安全性至关重要。为了系统评估隔膜在应变率和温度耦合条件下的压缩力学行为, 在不同应变率和温度条件下进行了准静态和动态压缩测试, 并深入分析了温度和应变率的耦合作用对隔膜力学性能的影响。结果表明, 隔膜的力学行为对应变率和温度表现出显著的敏感性, 在低应变率下, 隔膜主要经历塑性变形, 而在高应变率下则可能出现复杂的动态失效模式, 温度升高导致隔膜的弹性模量和屈服应力降低。温度与应变率的耦合作用通过改变隔膜的失效模式, 进一步影响其压缩强度。基于实验数据, 进一步建立了考虑温度和应变率耦合效应的电池隔膜非线性黏弹性本构模型, 为锂离子电池的安全设计和性能优化提供参考依据。

关键词: 锂离子电池; 隔膜; 应变率-温度耦合; 本构建模

中图分类号: O347.3

国标学科代码: 13015

文献标志码: A

Compressive mechanical behavior and constitutive modeling of power lithium-ion battery separators under strain rate-temperature coupling

HUANG Qingdan¹, LI Honggang², LI Jingqiu³, KANG Huang³, LIAO Xiangbiao³, ZHANG Chao¹

(1. School of Civil Aviation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China;

2. College of Mechanical and Vehicle Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. Advanced Research Institute of Multidisciplinary Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: As a crucial component to ensure the safety and reliability of lithium-ion batteries (LIBs), the polymer separator plays a significant role in ensuring the mechanical abuse safety of the battery, and its mechanical properties have become an important indicator of battery safety performance. This study focuses on the compressive mechanical behavior of separators in prismatic power batteries under coupled strain rate and temperature conditions. A comprehensive experiment has been conducted including quasi-static and dynamic compression tests across a wide range of strain rates and temperatures. These tests assessed the separator's mechanical behavior under different strain rates and temperature conditions, with a specific focus on properties and damage mechanism at elevated temperatures and different strain rates. The mechanical response of the separator was meticulously explored, involving an in-depth analysis of strain rate-dependent and temperature-dependent mechanical properties. The results indicated that the separator's mechanical behavior is highly sensitive to both strain rate and

* 收稿日期: 2024-09-07; 修回日期: 2024-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(12302463); 国家资助博士后研究人员计划(GZC20233320); 中国博士后基金面上项目(2023M730402)

第一作者: 黄庆丹(2001—), 女, 硕士研究生, huang2001@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 李红刚(1992—), 男, 博士, 助理研究员, honggangli@cqu.edu.cn

张 超(1987—), 男, 博士, 教授, chaozhang@nwpu.edu.cn

temperature. As the strain rate increases, the yield point is reached earlier, causing the separator to yield sooner. Additionally, both the elastic modulus and the yield stress of the separator decrease as the temperature rises. At low strain rates, the yield point shifts forward, whereas at high strain rates, the yield strain increases with temperature. Additionally, the coupled effects of temperature and strain rate were found to alter the damage failure modes, subsequently affecting the separator's mechanical properties and structural integrity. At low strain rates, the failure of the separator is primarily characterized by plastic deformation and local buckling, whereas complex dynamic failure modes may occur at high strain rates. Based on experimental data, a nonlinear viscoelastic constitutive model was developed, incorporating the effects of temperature-strain rate coupling. This model offers essential insights for the safe and optimized design of lithium-ion batteries. The comprehensive experimental analysis and model developed in this study provide critical references for advancing the design, manufacturing, and practical application of LIB separators, enhancing their reliability and safety across a diverse range of operational conditions.

Keywords: lithium-ion battery; separator; strain rate-temperature coupling; constitutive modeling

近年来,航空、航天和电动汽车等领域对电动化和轻量化的需求不断增长,锂离子电池凭借其优越的循环寿命、高能量转化效率和环保特性,成为了最具前景的动力电池之一^[1]。然而,锂离子电池在实际应用中面临主要的安全性挑战,电池的碰撞安全性,特别是在电动汽车等领域,已成为关键技术瓶颈^[2-3]。复杂的服役环境和外部冲击可能导致电池的机械损伤和失效,进而引发内短路和热失控以及起火爆炸等严重问题^[4]。针对这些问题,国内外学者开展了大量关于锂离子电池安全的实验表征和仿真分析研究,包括弯曲、压痕、三点弯、针刺和落锤等方法^[2],以研究电池的损伤失效机制和力电热耦合响应特性^[5]。在电池结构中,隔膜是电池的主要组分材料和重要安全屏障,其主要功能是防止阳极和阴极之间的直接接触,同时保证离子在电极之间的扩散^[6],其力学性能直接影响电池的安全性和稳定性。隔膜的局部损伤或失效可能导致电池短路,进而引发热失控或灾难性故障。因此,深入理解隔膜的力学性能和失效机理对于电池安全分析与设计至关重要。

典型的锂离子电池隔膜应具备高孔隙率、薄厚度和优良的热稳定性,以保证高效的离子扩散。常见隔膜材料包括聚丙烯(polypropylene, PP)、聚乙烯(polyethylene, PE)、三层复合 PP/PE/PP 结构以及带有陶瓷涂层的 PE 材料。近期的研究通过准静态和动态测试(如面内拉伸^[7]、面外压缩^[8-11]、霍普金森杆动态测试^[12-13]、压痕冲压^[14]等)评估隔膜的力学特性,包括正交各向异性、弹-黏塑性以及温度和应变率相关性^[15-16]。电池的力学响应和失效行为显著受加载速率影响^[17-18],尤其在高应变率下,如航空航天等高速应用场合,其变形和失效行为更为复杂,锂离子电池隔膜可能表现出更快的物理损伤和断裂过程,同时局部温度升高可能导致热软化现象,这些因素会显著影响隔膜的机械强度和电池的整体安全性。Zhu 等^[19]使用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行原位测试,揭示了隔膜在不同拉伸角度下的纤维破坏模式。Cannarella 等^[20]的研究显示,压缩变形显著影响离子传输。Zhang 等^[21]对隔膜进行了不同温度和应变率下的拉伸测试,发现其力学行为具有很强的温度和应变率敏感性,温度升高会显著降低隔膜的拉伸和压缩强度以及其力学性能的各向异性^[7],并对应力表现出近似线性响应^[22]。在动态加载和不同气温环境下,隔膜的失效可能导致更复杂的电池短路失效和严重后果。因此,深入研究隔膜在不同应变率和温度等耦合环境下的力学性能,对于电池的安全设计和性能优化至关重要。

总体来看,现有的研究主要集中于准静态和常温工况,高应变率和高温耦合工况下隔膜力学性能和损伤失效方面的研究还少见报道,同时,应变率和温度相关的隔膜的本构模型较为缺乏。因此,研究不同应变率和温度条件下隔膜的压缩力学行为,并建立相应的本构模型是十分必要的。本文中,以硬壳方形电池的隔膜作为研究对象,将通过不同温度下的准静态和动态压缩测试,系统评估隔膜在不同应变率和温度条件下的力学行为,研究其在高温和不同应变率下的压缩力学性能,分析其率相关和温度相关的失效模式和破坏机制。最后,基于实验数据建立考虑应变率和温度耦合效应的隔膜本构模型,以期对动力电池的安全性分析和设计提供重要参考。

1 电池隔膜材料的应变率/温度相关压缩试验

1.1 隔膜材料及试样

所用的隔膜从一款内部电极为卷绕结构的方形锂离子电池中取出, 电池尺寸如图 1(a) 所示, 隔膜材料为 Celgard 2325 的 PP/PE/PP 三层复合隔膜。隔膜压缩试样采用定制的直径为 6 mm 的圆形模具加工而成(图 1(b)); 堆叠 100 层后用于压缩实验(图 1(c)~(d)), 单层隔膜厚度为 20.5 μm , 堆叠隔膜厚度为 2.05 mm; 多孔微观结构 SEM 图像如图 1(e) 所示。所用方形锂离子电池的标称容量为 20 Ah, 充/放电截止电压为 3.65 V/2.3 V, 正/负极材料为磷酸铁锂/石墨。

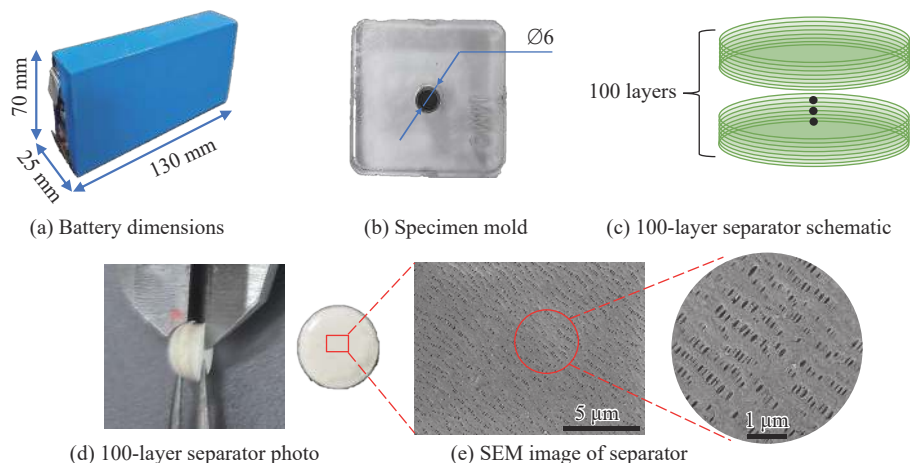


图 1 锂离子电池隔膜及试样制备和表征

Fig. 1 Lithium-ion battery separator as well as specimen preparation and characterization

1.2 电池隔膜应变率/温度耦合测试方法

隔膜的准静态压缩力学性能测试通过深圳万测的微控电子万能试验机进行, 试验设备如图 2 所示。试验机最大量程为 5 kN, 实验时将试样置于底座和压头之间的中心位置处, 先施加 10 N 的预紧力以消除隔膜层间的间隙, 再通过设置不同的加载速率进行试验, 最终采集加载力 F (kN) 和位移 S (mm) 两组实验数据, 经过计算即可得到工程应力-应变曲线。准静态工况下设置了 0.001 和 0.01 s^{-1} 等 2 种应变率, 在实验过程中采用对应的加载速率进行测试。对于不同温度下的力学性能测试, 试验机有配套的环境箱可进行加热及保温设置, 考虑隔膜的服役环境和熔点, 本实验温度范围设置了 25、60、100 和 140 $^{\circ}\text{C}$ 等 4 个梯度^[21], 加热到设定温度后均保温 3 min, 然后进行压缩实验。每组测试条件下进行至少 2 组重复性实验以保证试验结果的有效性。

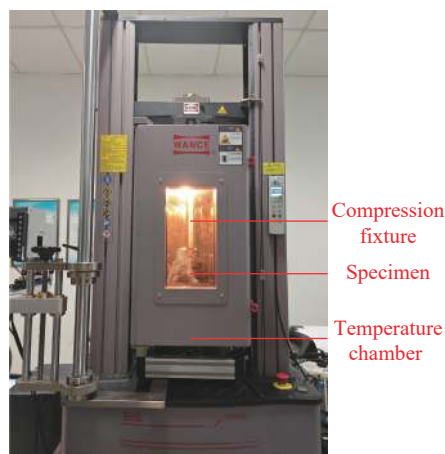


图 2 准静态试验装置

Fig. 2 Quasi-static experimental device

隔膜的动态压缩力学性能采用霍普金森压杆装置(split Hopkinson pressure bar, SHPB)进行, SHPB 是一种用于材料动态力学性能测试的实验装置, 以其高精度的数据测量和几乎恒定的加载速率被广泛应用。其基本结构包括气压仓、子弹、入射杆、透射杆及缓冲设备。本研究采用的入射杆和透射杆是钛合金, 弹性模量为 113.56 GPa, 密度为 4604.8 kg/m^3 , 波速经计算为 4966 m/s , 并分别粘贴电阻为 1000 Ω 、应

变系数为 2.11 的应变片以记录应变数据^[23-24]。实验过程中, 子弹在气压仓内被加速并撞击入射杆, 产生的应力波经过试样后传递至透射杆。通过测量应力波的传播, 可以准确获取材料在动态压缩条件下的力学性能。动态工况下设置了 3500 和 8000 s⁻¹ 等 2 种应变率, 此外, 为了测量不同温度对隔膜动态性能的影响, 将定制的加热炉搭建到试样处如图 3 所示, 连接温度控制器进行加热设置, 温度范围同样设置 25、60、100 和 140 °C 等 4 个梯度, 并将热电偶端部接触试样表面以实时监测温度, 使其更精准达到预设要求, 每个实验条件下进行至少 2 组重复性实验。

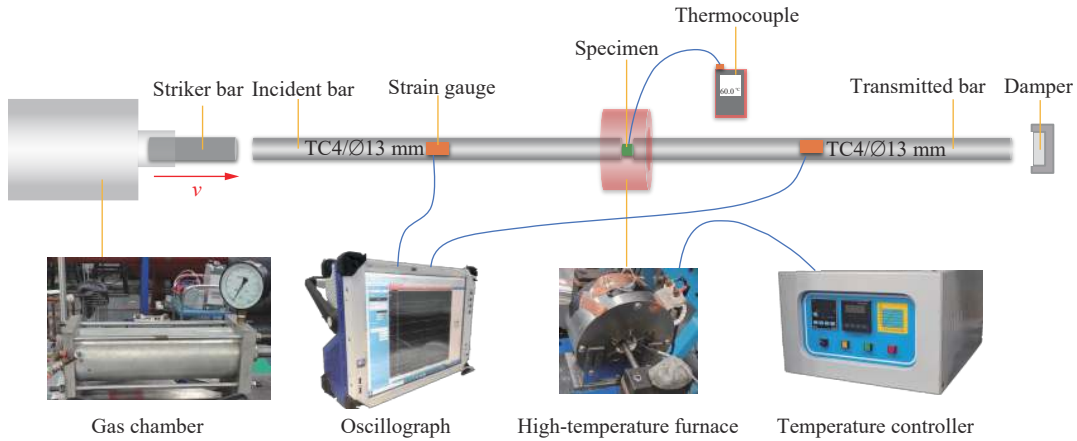


图 3 动态加载装置

Fig. 3 Dynamic loading device

利用 SHPB 装置的一维弹性波方程来处理试验数据, 由此可获取试样的应力-应变曲线和应变率的变化范围, 具体公式如下所示^[25]:

$$\dot{\varepsilon}_{eng}(t) = \frac{c}{L_0}(\varepsilon_i - \varepsilon_r - \varepsilon_t), \quad \varepsilon_{eng}(t) = \frac{c}{L_0} \int_0^t (\varepsilon_i - \varepsilon_r - \varepsilon_t) dt, \quad \sigma_{eng}(t) = \frac{A}{2A_0} E(\varepsilon_i + \varepsilon_r + \varepsilon_t) \quad (1)$$

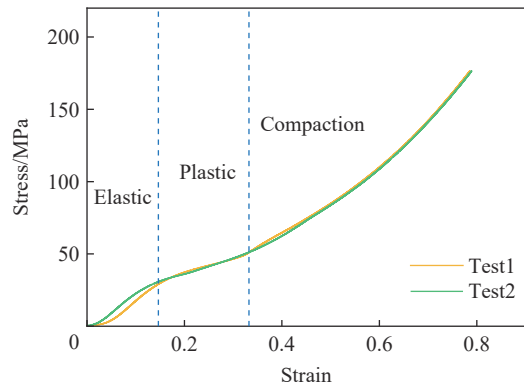
式中: $\dot{\varepsilon}_{eng}$ 为试样的工程应变率, ε_i 、 ε_r 和 ε_t 分别为入射波、反射波和透射波信息, ε_{eng} 为试样的工程应变, σ_{eng} 为试样的工程应力, c 、 E 、 A 分别为压杆的弹性波速、弹性模量和截面积, L_0 和 A_0 为试样的初始长度和截面积。

2 结果和讨论

2.1 应变率对压缩力学性能影响

隔膜在室温 25 °C 时的压缩应力-应变曲线的测试结果如图 4 所示, 选取 0.001 s⁻¹ 应变率为典型结果进行重复性展示, 其他工况下均展示了良好的重复性。结果表明隔膜准静态压缩过程类似泡沫材料, 可分为 3 个阶段: 首先是弹性段, 隔膜处于弹性变形阶段; 接着是塑性阶段, 此时隔膜压缩进入屈服阶段; 最后是压实段, 表现出明显的应变硬化^[26]。

图 5(a) 为 4 种不同应变率下的应力-应变曲线, 可以看出, 0.001 和 0.01 s⁻¹ 应变率下初始弹性阶段的斜率相近, 第 2 阶段的塑性平台较明显。准静态下, 材料的塑性变形机制主导了失效

图 4 25 °C 下 0.001 s⁻¹ 应变率的压缩力学性能测试结果Fig. 4 Compression test results for 0.001 s⁻¹ strain rate at 25 °C

过程, 隔膜的压缩失效模式主要表现为逐层压实和局部压溃, 导致应力集中和层间接触损坏。动态载荷 $3\,500$ 和 $8\,000\text{ s}^{-1}$ 下初始曲线有明显的线弹性阶段, 紧接着进入屈服平台段, 最后进入压实段, 力学响应类似于准静态, 但在相同应变下压缩应力更大, 塑性平台趋于不明显, 由失效形貌照片 (图 5(b)) 可以看出, 此时失效主要表现为破碎和飞散的现象。这表明, 在高应变率加载下, 隔膜材料的性能更倾向于表现为刚性和易碎的特征^[30]。

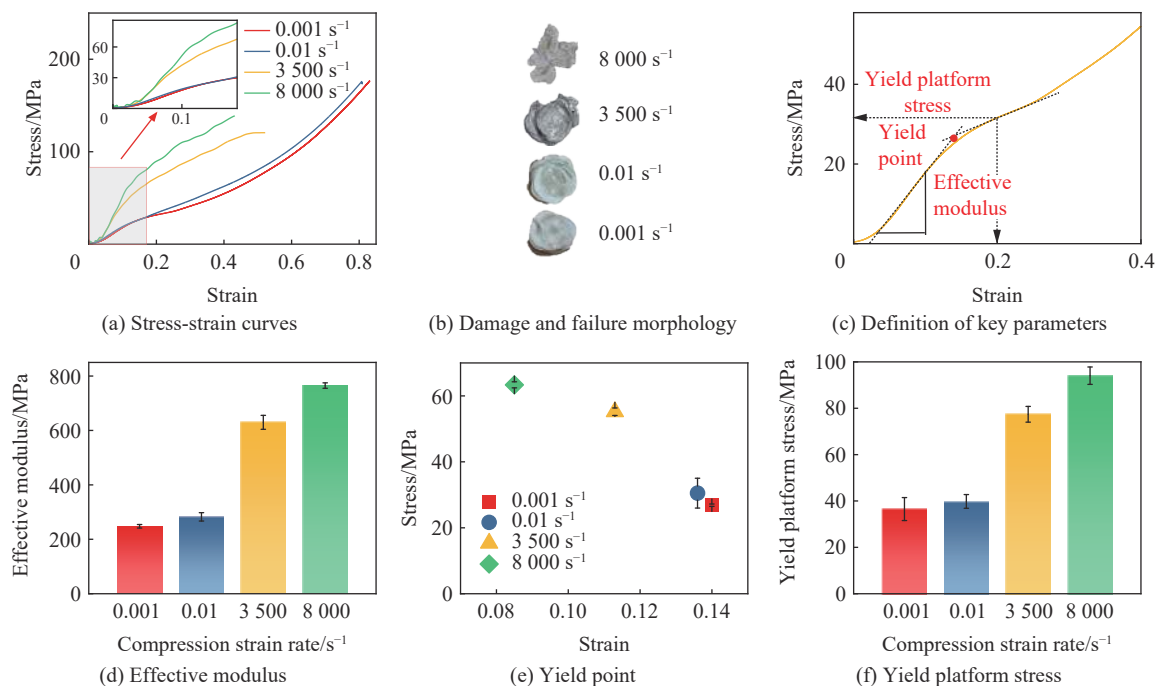


图 5 不同应变率下力学性能比较与关键参数演化

Fig. 5 Comparison of mechanical properties and evolution of key parameters under different strain rates

通过分析应力-应变关系的特征可以进一步研究应变率对隔膜的压缩力学性能的影响。本文将分别讨论弹性模量、屈服点和屈服应力随应变率的演化关系, 如图 5(c) 所示, 弹性模量选取的是初始应力应变曲线近似弹性段的斜率, 屈服点选取的是弹性阶段及塑性阶段曲线外推的交点, 屈服应力选取的是屈服平台段曲线的应力值^[27]。图 5(d) 为弹性模量随应变率的演化, 可以发现在 0.001 和 0.01 s^{-1} 应变率下, 压缩弹性模量分别为 247.8 和 282.4 MPa , 两者较接近, 而在 $3\,500$ 和 $8\,000\text{ s}^{-1}$ 下, 弹性模量显著增加, 分别达到 629.9 和 765.0 MPa 。图 5(e) 为屈服点随应变率的演化, 可以发现随着应变率的增加, 屈服点在不断前移, 对应的屈服应变逐渐减小。图 5(f) 进一步显示, 准静态条件下的屈服应力分别为 36.5 和 39.8 MPa , 随着应变率的提高, 在 $3\,500\text{ s}^{-1}$ 下屈服应力增大至 77.4 MPa , $8\,000\text{ s}^{-1}$ 下进一步增至 94.1 MPa 。

综上所述, 不同应变率加载工况下的应力-应变曲线对比揭示了准静态和动态载荷下的力学响应和失效模式存在差异。随着应变率的增加, 压缩弹性模量也表现出应变率依赖性, 屈服点有明显的前移趋势, 材料更早进入屈服, 隔膜的屈服应力显著提高。这些变化主要是由于隔膜材料的应变率效应导致的, 应变率的增加会使隔膜的刚性增加, 从而降低内部的分子流动性^[28], 进而提高隔膜的屈服应力, 并加快了屈服。

2.2 温度和应变率耦合对压缩力学性能的影响

为了深入探讨隔膜在不同环境条件下的性能, 本文进一步研究了温度和应变率耦合对其压缩力学性能的影响。以 0.01 s^{-1} 应变率为例, 图 6 为隔膜在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的压缩应力-应变曲线的重复性展示, 其他工况下数据均展示了良好的重复性, 后续将不再赘述。

通过对比同一应变率不同温度环境下的应力-应变曲线, 可以直观地观察到温度对隔膜材料力学性能的影响。图 7(a)~(b) 展示了在 0.001 和 0.01 s^{-1} 应变率下 4 个温度的应力-应变曲线, 所有温度下均有明显的塑性平台段, 随后进入应变硬化阶段。图 7(c)~(d) 分别为 3500 和 8000 s^{-1} 应变率下的测试结果, 高温条件下应力-应变曲线仍与室温类似, 呈现出屈服平台不明显的趋势。结果表明, 在同一应变率下, 温度对压缩力学性能的影响趋势是一致的, 屈服应力随着温度的升高显著下降。

通过提取应力-应变关系的关键特征可进一步分析温度对隔膜压缩力学性能的影响。图 8(a) 展示了不同温度下的弹性模量结果, 在 0.001 s^{-1} 应变率下, 随着温度从 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 弹性模量从 247.8 降至 86.0 MPa , 下降了 65.3% , 在 0.01 s^{-1} 应变率下, 弹性模量从 282.4 MPa 降至 81.8 MPa , 减少了 71.0% , 而 3500 和 8000 s^{-1} 应变率下从 629.9 、 765.0 MPa 分别降低到 371.9 、 429.9 MPa , 分别减小了 41.0% 和 43.8% 。结果说明随着温度增大, 不同应变率下隔膜的压缩模量都随着温度的升高而减小。

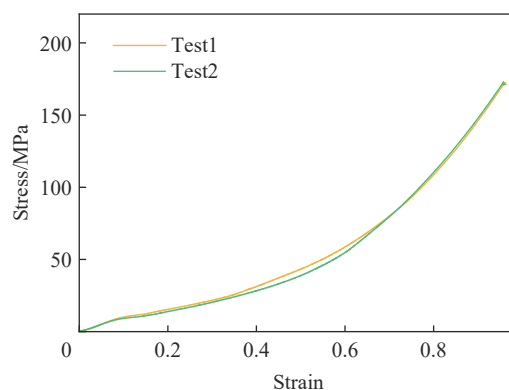


图 6 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下应力-应变关系测试结果(以 0.01 s^{-1} 为例)

Fig. 6 Stress-strain relationship test results at $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (example at 0.01 s^{-1})

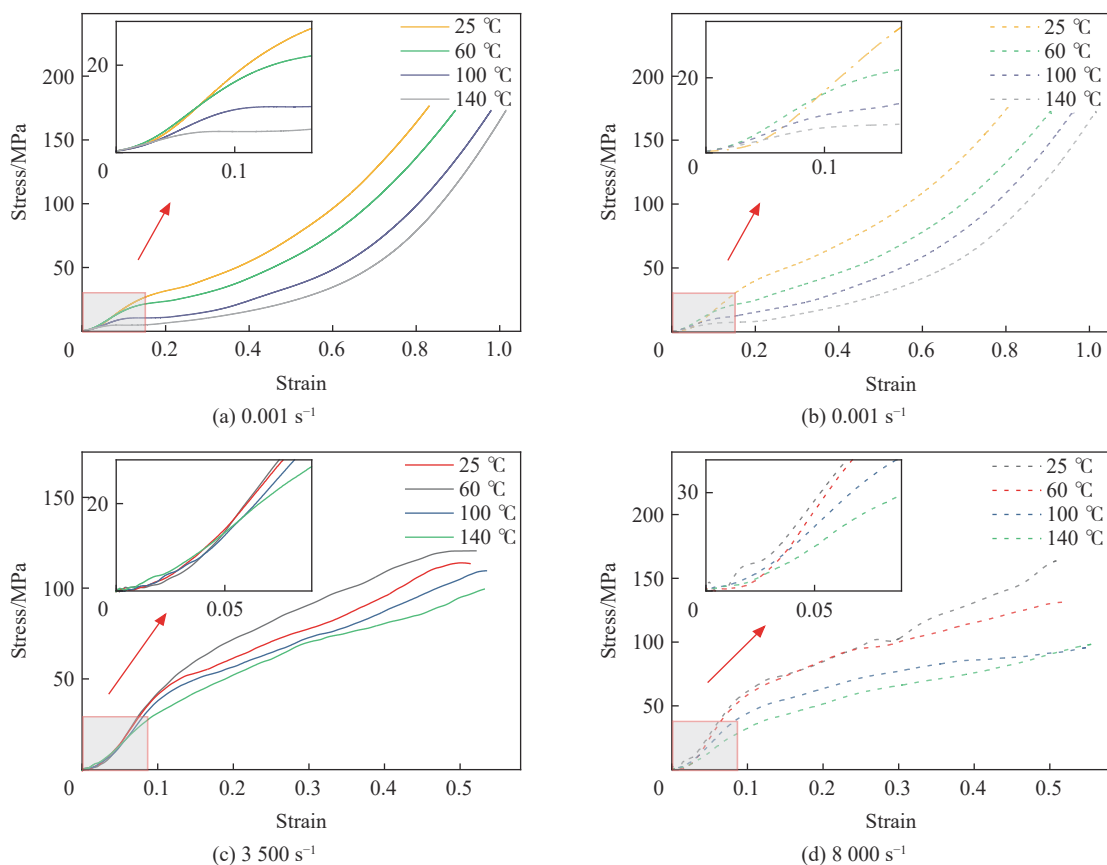


图 7 不同温度和应变率下的隔膜的压缩应力-应变测试结果

Fig. 7 Stress-strain test results at different temperatures and strain rates

图 8(b) 展示了不同温度和应变率下的屈服点及其对应的应变结果。由图可以看出, 中低应变率下随着温度升高屈服应变在不断前移。 0.001 s^{-1} 应变率下, 温度从室温 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 屈服应变

从 0.14 前移至 0.064, 表明隔膜随温度升高更早进入屈服。0.01 和 $3\,500\text{ s}^{-1}$ 应变率下变形规律相似, 但温度变化带来的应变跨度逐渐变小, 0.001 s^{-1} 应变率下跨度有 0.076, $3\,500\text{ s}^{-1}$ 下屈服应变随着温度升高从 0.113 前移至 0.096, 跨度仅有 0.017。值得关注的是, 在 $8\,000\text{ s}^{-1}$ 应变率下, 随着温度的升高, 屈服应力仍旧是显著减小, 但对应屈服应变逐渐增大, 从 0.085 后移至 0.107, 表明随着温升隔膜更晚进入屈服。这是因为随着温升弹性模量大幅度变小, 故屈服应变会随之变大, 此外还可能归因于塑性应变诱导的聚合物非结晶部分的结构演变, 在高应变速率下, 隔膜玻璃化转变向室温移动^[26,29]。因此, 温度与高应变率下的绝热温升两者协同作用, 使得材料在 $8\,000\text{ s}^{-1}$ 时屈服应变随温升增大。

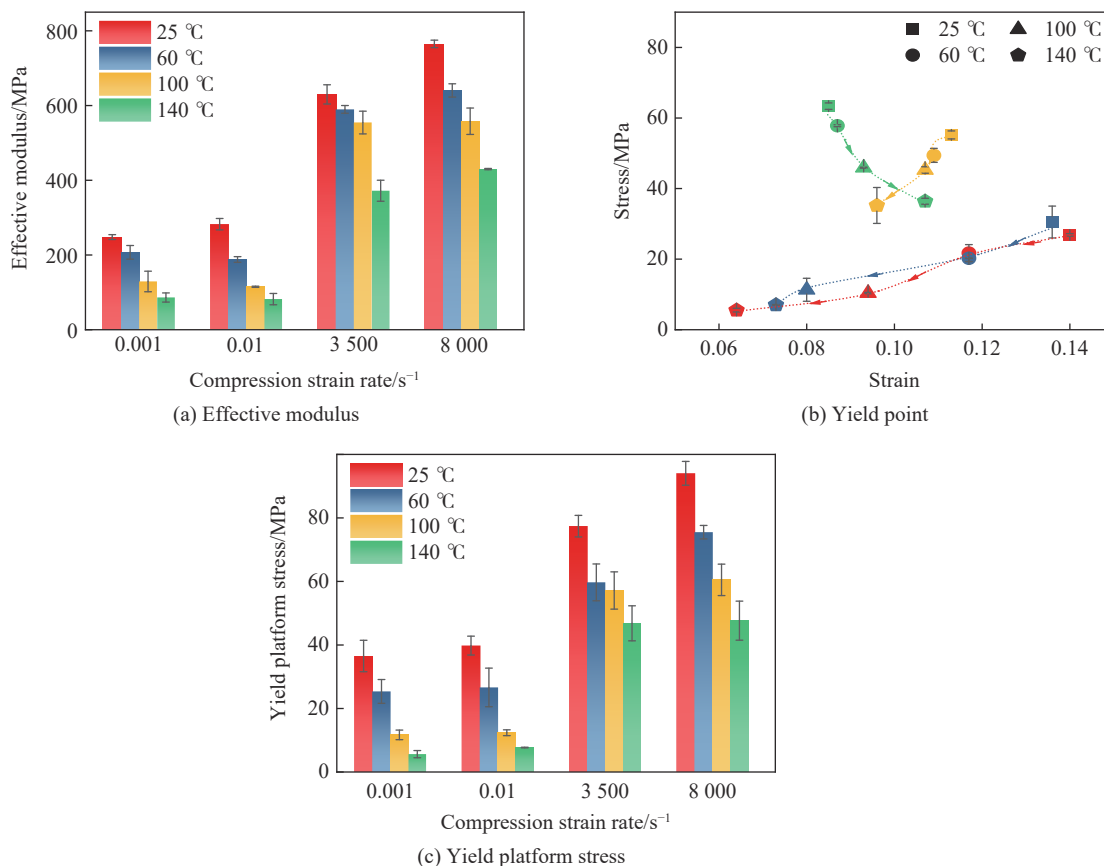


图 8 不同温度和应变率下隔膜压缩力学性能关键参数演变

Fig. 8 Evolution of key parameters of compressive mechanical properties of separator at different temperatures and strain rates

图 8(c) 为不同温度和应变率下的屈服应力演化, 可以发现温度对屈服应力的影响更为显著。随着温度的升高屈服平台显著下降, 如室温 25 °C 下 0.001 和 0.01 s^{-1} 的屈服应力分别为 36.5 和 39.8 MPa ; 而在 140 °C 时, 屈服应力分别仅为 5.6 和 7.7 MPa 。高应变率下屈服应力也受到温度影响, 随温度从 25 °C 升到 140 °C , $3\,500\text{ s}^{-1}$ 应变率时屈服应力从 77.4 MPa 降至 46.8 MPa ; $8\,000\text{ s}^{-1}$ 应变率下从 94.1 MPa 降至 47.7 MPa , 下降幅度约为 49.3% 。

综上所述, 在 4 种应变率下, 隔膜的压缩性能均受到温度的显著影响。随着温度的升高, 隔膜的弹性模量和屈服应力逐渐下降, 低应变率下屈服点不断前移, 高应变率 $8\,000\text{ s}^{-1}$ 屈服应变随温升逐渐增大。这可能与材料的热软化有关, 高温导致隔膜内部结构软化^[7], 分子运动性增强, 内部的微观结构变得不稳定, 从而降低了弹性模量和屈服应力, 进而改变材料的力学性能。因此, 温度和应变率的耦合作用被认为是影响隔膜性能的关键因素。

2.3 应变率/温度对隔膜压缩损伤失效的耦合影响

在准静态条件下, 隔膜的损伤失效主要表现为逐层压实和局部压溃。这种情况下, 隔膜的每一层

在受力过程中逐渐被压实, 图 9 展示了低应变率下隔膜经历较为均匀的损伤分布, 部分区域则经历严重压溃, 导致材料的应力集中和层间接触损坏。这种模式最终可能引发层间脱离或接触面损坏, 使隔膜在负荷下表现出明显的塑性特征。

与之相比, 在动态载荷条件下, 隔膜的破坏模式则显著不同。此时, 隔膜材料的响应变得更加脆性, 如图 9 所示, 破坏主要表现为破碎和飞散。高应变率条件下, 材料承受的瞬时应力增加, 导致其在变形过程中难以保持塑性稳定, 进而表现出明显的脆裂现象。这种破碎和飞散的现象表明, 在高应变率条件下, 隔膜材料不再以均匀的塑性变形方式失效, 而是以突发的脆性破坏方式表现出来, 材料的刚性和脆性显著增强。

在低应变率下 (如 0.001 和 0.01 s^{-1}), 其失效模式主要表现为塑性变形和局部压溃。随着温度升高, 隔膜逐渐软化并呈现透明状, 其结构的软化导致弹性模量和屈服应力降低, 使材料在较低的应力和应变水平下发生变形和损伤。结合图 8 的数据, 在相同温度下, 隔膜在 0.001 和 0.01 s^{-1} 应变率下的力学性能相近, 表明温度对隔膜压缩性能的影响要强于应变率的影响。

在高应变率下 (如 3500 和 8000 s^{-1}), 温度与应变率的耦合作用对隔膜性能的影响更显著。虽然高温对隔膜的压缩性能产生了一定的影响, 但隔膜的弹性模量和屈服应力仍然较高。图 9 显示, 在高应变率下, 隔膜表现出明显的破碎现象, 这是由于在动态测试中隔膜材料经历了多次应力波加载导致的。以 8000 s^{-1} 应变率加载后的试样为例, 图 10 中的 SEM 微观形貌显示, 随着温度的升高, 隔膜内部的孔状结构逐渐缩减。这可能是由于温度升高引起隔膜材料的软化, 进而导致原有的多孔隔膜材料在压缩加载下更容易发生面内横向变形, 从而导致孔隙缩减^[30]。这表明, 高应变率与高温的联合作用使得材料的微观结构发生了显著调整, 孔状结构的压实可能在一定程度上提高了材料的压缩性能, 但同时也可能引发应力集中区域, 最终导致破裂。

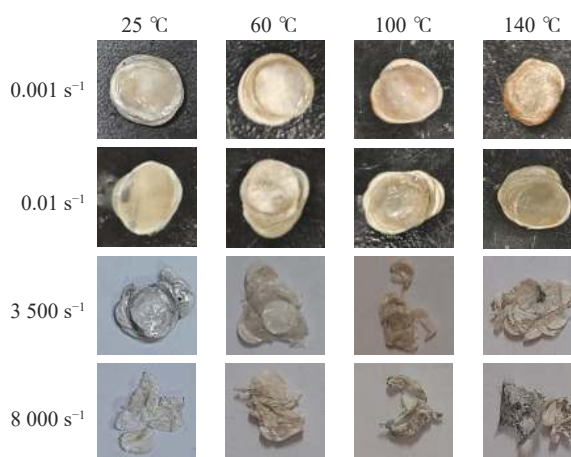


图 9 不同应变率和温度下压缩加载后的隔膜损伤形貌

Fig. 9 Damage morphology of separator after compressive loading at different strain rates and temperatures

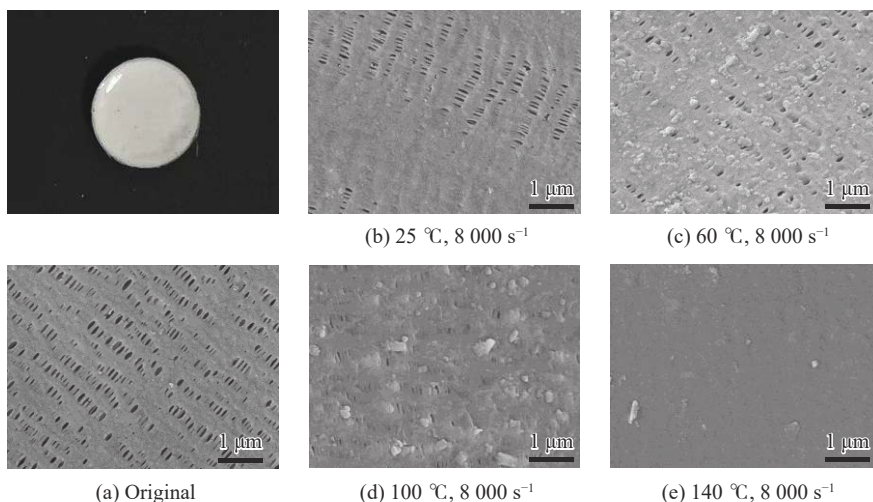


图 10 不同温度下测试后隔膜表面的微观形貌

Fig. 10 Microscopic morphology of separator surface after testing at different temperatures

综上所述, 温度与应变率的耦合效应显著影响隔膜的损伤失效模式, 进一步影响其压缩力学性能。在准静态条件下, 隔膜的失效主要以塑性变形和局部压溃为主; 而在高应变率和高温条件下, 则可能出现更为复杂的动态失效模式。

3 考虑应变率和温度效应的隔膜本构模型

上述通过实验研究了硬壳动力锂离子电池隔膜在不同应变率和温度条件下的压缩力学行为, 系统评估了隔膜在率-温耦合下的力学性能及损伤失效模式。在实际应用中, 隔膜的力学性能与电池安全紧密相关^[31], 为了准确模拟电池在复杂环境下的变形和损伤失效, 准确模拟和预测电池短路行为, 需要进一步建立电池隔膜的应变率和温度相关本构模型, 进而为动力电池安全性分析和设计提供参考^[32]。

通过分析隔膜的应力-应变曲线, 可定义本文采用的隔膜为弹塑性结构, 存在明显的塑性平台。因此可以选择朱-王-唐(ZWT)模型^[33]来拟合该材料的本构行为, 并通过调整模型参数以更准确地描述实际变形特性。朱兆祥、王礼立及其团队^[34]在过去 20 年中对多种典型工程塑料进行了实验研究, ZWT 非线性黏弹性本构模型在描述宽应变率范围内的聚合物材料变形方面被广泛应用。该模型可处理不同应变率范围的黏弹性响应, 由 1 个非线性弹簧和 2 个描述不同应变率范围黏弹性响应的 Maxwell 体(低频、高频)组成。模型描述如下:

$$\sigma(t) = E_0 \varepsilon + \alpha \varepsilon^2 + \beta \varepsilon^3 + E_1 \theta_1 \dot{\varepsilon} \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon} \theta_1}\right) \right] + E_2 \theta_2 \dot{\varepsilon} \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon} \theta_2}\right) \right] \quad (2)$$

式中: E_0 、 α 和 β 是由试验确定的扣除黏弹性响应的非线性弹性响应弹性常数, E_1 、 E_2 、 θ_1 ($10 \sim 10^2$ s) 和 θ_2 ($1 \sim 100$ μ s) 是由试验确定的不同应变率下黏弹性响应的弹性常数和松弛时间, 应变率直接影响着松弛时间的量级, 使其能够覆盖从准静态到高应变率下的变形, 其中 E_0 、 α 、 β 、 E_1 和 θ_1 由静态试验数据拟合得到, E_2 和 θ_2 由动态试验数据拟合, 但未考虑温度效应。

本研究的是应变率和温度耦合对锂离子电池隔膜的压缩力学性能的影响, 且不同温度下的材料本构响应具有相类似的特征, 可将式 (2) 推广到不同温度下, 构成热黏弹性本构方程。为了更全面准确地拟合力学响应, 参考了一个同时考虑温度和应变率效应的非线性黏弹性本构模型^[35]:

$$\sigma(t) = g(T) \left\{ A_1 \varepsilon + A_2 \varepsilon^2 + A_3 \varepsilon^3 + A_4 \dot{\varepsilon} \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon} A_5}\right) \right] + A_6 \dot{\varepsilon} \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon} A_7}\right) \right] \right\} \quad (3)$$

该模型由式 (2) 推广而来, A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 和 A_6 为材料参数, 分别对应式 (2) 中的弹性常数, A_5 和 A_7 为松弛时间, $g(T)$ 用于描述温度效应。根据本文应变率的设定, 应变率大概相差在 5~6 个数量级, 根据该模型的松弛时间定义范围, A_5 、 A_7 可分别直接设置为 10 和 10^{-5} s, 以简化参数求解。首先不考虑温度项, 即只拟合室温 25 $^{\circ}$ C 下应变率相关的数据, 计算得到 $A_1=188.013$, $A_2=-304.583$, $A_3=428.671$, $A_4=1055.378$ s, $A_6=0.00452$ s, 其拟合结果见图 11。拟合曲线的决定系数 R^2 是衡量拟合曲线与实际数据拟合程度的统计指标, 图 11 中 R^2 达到 0.98612。

确定材料拟合参数后, 可加入温度相关项, 由于温度会主要影响黏性系数, 首先将 T 参数分别固定为 298.15、333.15、373.15 和 413.15 K, 再按 Arrhenius 方程经过多次迭代拟合, 即可得到其他常数, 进一步获得考虑温度效应的函数 $g(T)$ 的表达式:

$$g(T) = 357.5 \exp[-(T/128)] + 49.2 \quad (4)$$

耦合应变率和温度相关的拟合结果如图 12

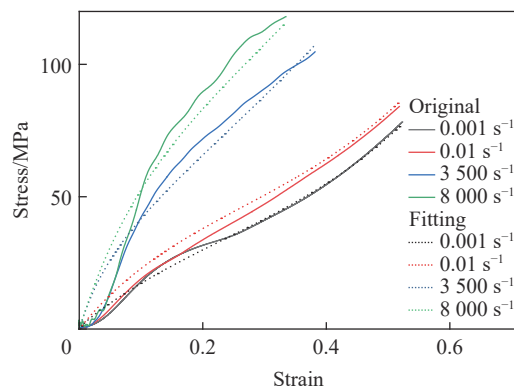


图 11 应变率相关的模型拟合

Fig. 11 Strain rate dependent model fitting

所示, 此处分别展示了 0.01 和 $3\,500\text{ s}^{-1}$ 应变率下的应力应变关系拟合结果, 图 12 中 R^2 分别为 $0.966\,37$ 和 $0.996\,64$ 。

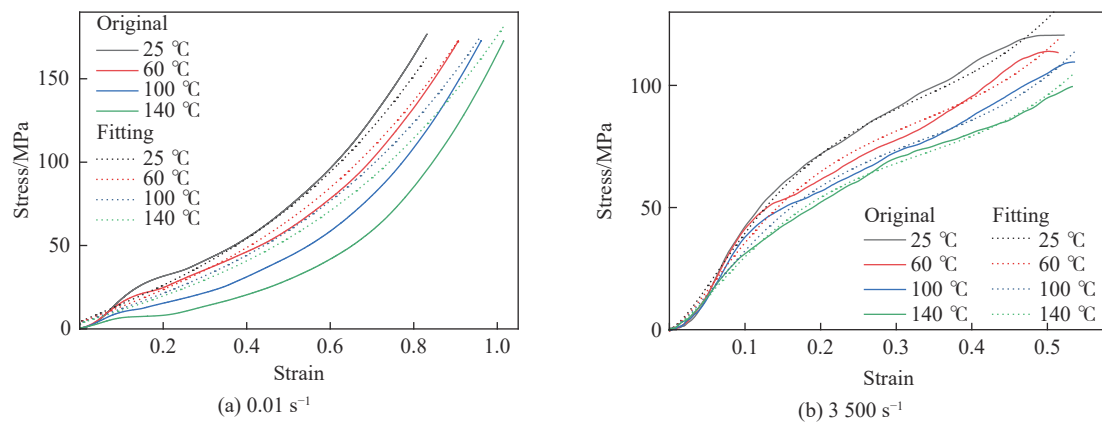


图 12 应变率/温度相关的模型拟合

Fig. 12 Strain rate/temperature-dependent model fitting

从图 11~12 可以看出, 仿真数据与实验结果存在一定偏差, 这主要源于电池隔膜材料在不同应变率和温度耦合下复杂的非线性特性。材料的微观结构(如晶体缺陷、聚合物链排列、交联程度等)显著影响应力-应变关系。在高应变率条件下, 材料的瞬时应力响应可能与低应变率表现截然不同, 增加了模型拟合的复杂性, 由于准静态和动态应变率相差量级过大, 从而导致拟合存在一定偏差。

在实际应用中, 应变率相关模型和应变率-温度耦合模型的适用场景各有不同。应变率模型(图 11)适用于需要快速响应的情况, 特别是动态载荷下不考虑温度的电池碰撞或者机械滥用仿真工况。而在动力电池结构和材料面临较大温度影响的服役环境下, 如不同温度的动态冲击, 则需要考虑应变率-温度耦合模型更为恰当。该模型能够全面考虑温度与应变率的相互影响, 反映材料在不同条件下的综合表现。通过这种耦合模型, 可以有效预测材料在高温和高应变率共同作用下的失效模式, 为电池安全性提供更为科学的依据。

未来的研究将结合实验结果与数值模拟, 以进一步优化模型, 增强其预测能力。深入理解电池隔膜材料在不同应变率和温度下的复杂行为, 以及模型假设的局限性, 将为提升电池的安全性和性能提供重要的理论支持。

4 结 论

通过对硬壳方形动力电池隔膜在不同应变率和温度下进行准静态和动态压缩测试, 系统地研究了其压缩力学行为及性能特征, 揭示了隔膜力学性能和损伤失效模式的复杂性, 并深入分析了温度和应变率的耦合作用, 得到的结论如下:

(1) 隔膜的压缩力学性能对温度和应变率表现出显著依赖性。在低应变率条件下, 失效主要由塑性变形主导。随着温度升高, 隔膜的弹性模量和屈服应力显著降低, 材料在较低应力和应变水平下变形显著, 这主要归因于热软化效应。在高应变率条件下, 虽然温度对隔膜的压缩性能仍有显著影响, 但隔膜表现出较高的弹性模量和屈服应力。

(2) 温度与应变率的耦合作用显著改变了隔膜的失效模式, 影响其压缩力学性能。耦合作用导致隔膜孔隙结构逐渐缩减, 提高了局部承载能力, 引发应力集中, 使材料更易破裂。在准静态条件下, 隔膜主要以塑性变形和局部压溃为主; 而在高应变率和高温条件下, 则可能出现更复杂的动态失效模式。

(3) 通过拟合应变率和温度耦合作用下的力学行为数据, 建立了考虑应变率和温度效应的非线性黏弹性本构模型。在 ZWT 模型基础上引入了温度效应修正函数, 成功将隔膜在不同工况下的力学行为纳

入模型。该模型能够准确描述隔膜在广泛应变率和温度条件下的变形特性, 为电池的安全性分析和设计提供了重要方法支撑。

参考文献:

- [1] ZHANG J N, ZHANG L, SUN F C, et al. An overview on thermal safety issues of lithium-ion batteries for electric vehicle application [J]. *IEEE Access*, 2018, 6: 23848–23863. DOI: 10.1109/ACCESS.2018.2824838.
- [2] 李红刚, 张超, 曹俊超, 等. 锂离子电池碰撞安全仿真方法的研究进展与展望 [J]. *机械工程学报*, 2022, 58(24): 121–144. DOI: 10.3901/JME.2022.24.121.
- LI H G, ZHANG C, CAO J C, et al. Advances and perspectives on modeling methods for collision safety of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2022, 58(24): 121–144. DOI: 10.3901/JME.2022.24.121.
- [3] 朱晓庆, 王震坡, WANG H, 等. 锂离子动力电池热失控与安全管理研究综述 [J]. *机械工程学报*, 2020, 56(14): 91–118. DOI: 10.3901/JME.2020.14.091.
- ZHU X Q, WANG Z P, WANG H, et al. Review of thermal runaway and safety management for lithium-ion traction batteries in electric vehicles [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2020, 56(14): 91–118. DOI: 10.3901/JME.2020.14.091.
- [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] LI H G, LIU B H, ZHOU D, et al. Coupled mechanical-electrochemical-thermal study on the short-circuit mechanism of lithium-ion batteries under mechanical abuse [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(12): 120501. DOI: 10.1149/1945-7111/aba96f.
- [6] GAINES L, CUENCA R. Costs of lithium-ion batteries for vehicles [R]. Argonne National Laboratory, 2000: 73. DOI: 10.2172/761281.
- [7] LOVE C T. Thermomechanical analysis and durability of commercial micro-porous polymer Li-ion battery separators [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(5): 2905–2912. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.083.
- [8] ZHANG C, XU J, CAO L, et al. Constitutive behavior and progressive mechanical failure of electrodes in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 126–137. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.103.
- [9] WANG L B, YIN S, ZHANG C, et al. Mechanical characterization and modeling for anodes and cathodes in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 392: 265–273. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.007.
- [10] JI Y P, CHEN X P, WANG T, et al. Coupled effects of charge–discharge cycles and rates on the mechanical behavior of electrodes in lithium–ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 30: 101577. DOI: 10.1016/j.est.2020.101577.
- [11] ZHU J E, LI W, XIA Y, et al. Testing and modeling the mechanical properties of the granular materials of graphite anode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(5): A1160–A1168. DOI: 10.1149/2.0141807jes.
- [12] FADILLAH H, SANTOSA S P, GUNAWAN L, et al. Dynamic high strain rate characterization of lithium-ion nickel–cobalt–aluminum (NCA) battery using split Hopkinson tensile/pressure bar methodology [J]. *Energies*, 2020, 13(19): 5061. DOI: 10.3390/en13195061.
- [13] WANG L B, YIN S, YU Z X, et al. Unlocking the significant role of shell material for lithium-ion battery safety [J]. *Materials and Design*, 2018, 160: 601–610. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.10.002.
- [14] KALNAUS S, KUMAR A, WANG Y L, et al. Strain distribution and failure mode of polymer separators for Li-ion batteries under biaxial loading [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 139–145. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.029.
- [15] XU J, WANG L B, GUAN J, et al. Coupled effect of strain rate and solvent on dynamic mechanical behaviors of separators in lithium ion batteries [J]. *Materials & Design*, 2016, 95: 319–328. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.01.082.
- [16] SHEIDAEI A, XIAO X R, HUANG X S, et al. Mechanical behavior of a battery separator in electrolyte solutions [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(20): 8728–8734. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.026.
- [17] KALNAUS S, WANG H, WATKINS T R, et al. Features of mechanical behavior of EV battery modules under high deformation rate [J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2019, 32: 100550. DOI: 10.1016/j.eml.2019.100550.
- [18] ZHU J E, LUO H L, LI W, et al. Mechanism of strengthening of battery resistance under dynamic loading [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2019, 131: 78–84. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2019.05.003.
- [19] ZHU J E, ZHANG X W, LUO H L, et al. Investigation of the deformation mechanisms of lithium-ion battery components

- using in-situ micro tests [J]. *Applied Energy*, 2018, 224: 251–266. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.05.007.
- [20] CANNARELLA J, ARNOLD C B. Ion transport restriction in mechanically strained separator membranes [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 149–155. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.093.
- [21] KALNAUS S, WANG Y L, LI J L, et al. Temperature and strain rate dependent behavior of polymer separator for Li-ion batteries [J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2018, 20: 73–80. DOI: 10.1016/j.eml.2018.01.006.
- [22] AVDEEV I, MARTINSEN M, FRANCIS A. Rate-and temperature-dependent material behavior of a multilayer polymer battery separator [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(1): 315–325. DOI: 10.1007/s11665-013-0743-4.
- [23] LI H G, GU J H, ZHOU D, et al. Rate-dependent damage and failure behavior of lithium-ion battery electrodes [J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2024, 303: 110143. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2024.110143.
- [24] LI H G, GU J H, PAN Y J, et al. On the strain rate-dependent mechanical behavior of PE separator for lithium-ion batteries [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2024, 194: 105079. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2024.105079.
- [25] MIAO Y G, DU B, MA C B, et al. Some fundamental problems concerning the measurement accuracy of the Hopkinson tension bar technique [J]. *Measurement Science and Technology*, 2019, 30(5): 055009. DOI: 10.1088/1361-6501/ab01b5.
- [26] SIVIOUR C R, JORDAN J L. High strain rate mechanics of polymers: a review [J]. *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 2016, 2(1): 15–32. DOI: 10.1007/s40870-016-0052-8.
- [27] DING L, LI D D, DU F H, et al. Mechanical behaviors and ion transport variation of lithium-ion battery separators under various compression conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 543: 231838. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231838.
- [28] RICHTON J, AHZI S, VECCHIO K S, et al. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: characterization and modeling of the compressive yield stress [J]. *International journal of solids and structures*, 2006, 43(7/8): 2318–2335. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2005.06.040.
- [29] ARRUDA E M, BOYCE M C, JAYACHANDRAN R. Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers [J]. *Mechanics of Materials*, 1995, 19(2/3): 193–212. DOI: 10.1016/0167-6636(94)00034-e.
- [30] CANNARELLA J, LIU X Y, LENG C Z, et al. Mechanical properties of a battery separator under compression and tension [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(11): F3117–F3122. DOI: 10.1149/2.0191411jes.
- [31] ZHOU D, LI H G, LI Z H, et al. Toward the performance evolution of lithium-ion battery upon impact loading [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 432: 141192. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141192.
- [32] LI H G, ZHOU D, ZHANG M H, et al. Multi-field interpretation of internal short circuit and thermal runaway behavior for lithium-ion batteries under mechanical abuse [J]. *Energy*, 2023, 263: 126027. DOI: 10.1016/j.energy.2022.126027.
- [33] WANG L L, LABIBES K, AZARI Z, et al. Generalization of split Hopkinson bar technique to use viscoelastic bars [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 1994, 15(5): 669–686. DOI: 10.1016/0734-743x(94)90166-i.
- [34] YANG L M, WANG L L, ZHU Z X. A micromechanical analysis of the nonlinear elastic and viscoelastic constitutive relation of a polymer filled with rigid particles [J]. *Acta Mechanica Sinica*, 1994, 10(2): 176–185. DOI: 10.1007/bf02486588.
- [35] 王哲君, 强洪夫, 王广, 等. 中应变率下 HTPB 推进剂压缩力学性能和本构模型研究 [J]. *推进技术*, 2016, 37(4): 776–782. DOI: 10.13675/j.cnki.tjjs.2016.04.023.
- WANG Z J, QIANG H F, WANG G, et al. Mechanical properties and constitutive model for HTPB propellant under intermediate strain rate compression [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2016, 37(4): 776–782. DOI: 10.13675/j.cnki.tjjs.2016.04.023.

(责任编辑 张凌云)