

DOI: 10.11883/bzycj-2024-0339

电极表面不平整性对锂电池短路触发行为的影响*

贾亦楷^{1,2}, 刘子敬^{1,2}, 黄庆丹^{1,2}, 王璐冰^{3,4}

- (1. 西北工业大学民航学院, 陕西 西安 710072;
2. 西北工业大学民航航空器冲击防护与安全评估重点实验室, 江苏 太仓 215400;
3. 宁波大学机械与力学学院, 浙江 宁波 315211;
4. 宁波大学冲击与安全工程教育部重点实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要: 锂离子电池遭受外部冲击时内部隔膜的形变和失效是引发内部短路的关键因素之一。电池电极表面通常并不平整, 易造成隔膜应力集中, 影响电池的机械稳定性。因此, 本研究基于数值模拟和理论分析, 针对电池隔膜在非平整表面压缩条件下的力学行为及其短路安全边界进行了深入探讨。选取包括一段宽度为 50 μm 的隔膜及其附近的正负极涂层区域作为代表性单胞进行二维有限元建模与数值计算。通过分析隔膜等效应力-应变曲线发现受到非平整表面压缩的隔膜相比于理想平面压缩表现出“软化现象”, 随着加载的进行, 加载面和隔膜之间的空隙逐渐被填充, 非平整面和平整面压缩的载荷差异逐渐减小。通过对隔膜失效应力的参数化分析, 发现随着颗粒直径的增加、隔膜厚度的减小或一定范围内的加载速率增加, 隔膜表现出平均应力降低、屈服点后移等行为, 短路失效应力也随之减小。进一步的, 通过建立隔膜在非平整表面压缩下的等效压缩本构模型, 从理论上解释了粗糙度对失效应力的影响, 并推导出了二者的定量关系。

关键词: 锂离子电池; 碰撞安全; 电池隔膜; 内短路

中图分类号: O383 国标学科代码: 13035 文献标志码: A

Effect of surface roughness of lithium-ion battery electrodes on short-circuit triggering behaviors

JIA Yikai^{1,2}, LIU Zijing^{1,2}, HUANG Qingdan^{1,2}, WANG Lubing^{3,4}

- (1. School of Civil Aviation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China;
2. Key Laboratory on the Impact Protection and Safety Assessment of Civil Aviation Vehicle, Northwestern Polytechnical University, Taicang 215400, Jiangsu, China;
3. Faculty of Mechanical Engineering and Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;
4. Key Laboratory of Impact and Safety Engineering, Ministry of Education, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Abstract: The deformation and failure of the internal separator in lithium-ion batteries under external impact are key factors in triggering internal short circuits. The surface of the battery electrodes is usually not smooth, which can cause stress concentration in the separator, affecting the mechanical stability of the battery. Therefore, this study, based on numerical simulation and theoretical analysis, deeply explores the mechanical behavior of the battery separator under compression on uneven surfaces and its short-circuit safety boundary. The model is established using the finite element software ABAQUS, selecting a section of a separator with a width of 50 μm and the nearby positive and negative electrode coatings as a representative unit cell for two-dimensional finite element modeling and numerical calculation. The study compares the surface

* 收稿日期: 2024-09-13; 修回日期: 2024-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(12402463); 冲击与安全工程教育重点实验室(宁波大学)开放课题(CJ202402)

第一作者: 贾亦楷(1994—), 男, 博士, 教授, yjia3@nwnpu.edu.cn

morphology of three forms: (1) ideal plane; (2) densely packed granular surface; (3) single granular protrusion plane, as well as the effects of particle size, separator thickness, and loading rate. By analyzing the stress-strain curve of the separator, it is found that the separator compressed by uneven surfaces exhibits a "softening phenomenon" compared to compression on an ideal plane. For the ideal plane case, the strain distribution is very uniform, so the battery's load-bearing capacity is larger. However, for densely packed granular and single granular protrusion cases, under the same loading displacement, the loaded area is smaller, and the generated reaction force is also smaller. As the loading progresses, the gaps are gradually filled, the loaded area increases, and gradually tends to be loaded on the entire surface, and the load difference gradually decreases. Through parametric analysis of the failure stress, it is found that as the particle diameter increases, the separator thickness decreases, or within a certain range of loading rates increases, the separator exhibits a softening behavior, that is, the average stress decreases, the yield point shifts backward, and the short-circuit failure stress also decreases. Furthermore, this study also establishes an equivalent compression constitutive model of the separator under compression on uneven surfaces, thereby theoretically explaining the effect of roughness on failure stress and deriving a quantitative relationship between the two.

Keywords: lithium-ion battery; collision safety; battery separator; internal short-circuit

锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)由于具备高容量密度、长循环寿命等优势,已经成为目前最有主要的储能设备之一,在各种载运工具、新能源储能电站以及个人智能设备的应用中实现爆发式增长^[1]。截至2023年,全球锂电池出货量达到1206.6 GWh,同比增长25.6%。然而,随着应用规模急速扩张,锂电池安全相关的问题逐渐凸显。频发的起火爆炸安全事故加剧了消费者对相关产品安全隐患的担忧以及学术界的密切关注,成为锂电相关技术发展和产业化的关键障碍之一^[2-4]。

由于新能源装备的工作特征,作为动力来源的锂电池系统将不可避免地承受各种类型的动态载荷,尤其是机械滥用载荷(如异物侵入、跌落以及碰撞等),引发电池内部短路(internal short-circuit, ISC)。通常电池的内短路表现为电压的下降。基于这一力-电耦合失效行为,Greve等^[5]提出了短路触发的定量标准,为评价电池机械完整性提供了方法。在此基础上,Wierzbicki等^[6]和Avedeev等^[7]开展了一系列不同工况的机械加载实验,包括径向压缩、轴向压缩、三点弯、压痕、以及落锤等,表征了锂电池的力学性能以及短路失效行为。

电池内短路触发与其内部材料的形变与失效有关。Zhu等^[8]利用X射线断层扫描(XCT)发现内短路是电极组分中的电极活性涂层的剪切偏移以及伴随的金属集流体延性断裂的综合结果。Zhang等^[9]综合离位以及原位实验表征手段,研究了隔膜在单轴拉伸、压缩载荷以及双轴载荷下的机械强度和失效行为,解释了隔膜两种短路模式(硬短路、软短路)的原因。

借助有限元数值建模工具,可以对电池内部更多的物理细节和机理进行分析。Greve等^[5]和Wierzbicki等^[10]建立了电池的均质化数值模型,将隔膜、阴极和阳极的叠层结构视为一种等效的、单一的均质材料。这有助于研究者初步分析电池内部的应力分布。Xu等^[11]在模型中考虑了应变率和电学状态的相关项,使得模型更准确。Wang等^[12]建立了一个更为复杂的细致化模型,该模型对每一层阳极、阴极和隔膜都进行了详细描述,这使得分析内部电极的失效成为可能。

通过对电池短路失效边界的实验及数值模拟分析,可以建立短路触发的失效准则,实现对短路触发的预测。Sahraei等^[13]基于电极材料的拉伸失效点实现了对电池短路触发点的预测。随后,Greve等^[14]和Liu等^[14]借助力学中的失效准则概念,提出了圆柱形锂电池的短路失效准则。为了更好的反映隔膜失效这一短路的力学机理,Wang等^[12]和Yuan等^[15]针对圆柱形电池提出了基于隔膜压缩应变的短路失效准则,并利用细致化电池模型实现对电池短路的准确预测。Wang等^[12]和Yuan等^[15]随之提出了基于隔膜等效塑性应变的短路准则,进一步提高了准则的通用性。

由于电池电极细观结构复杂,且受到电极颗粒形状以及加工工艺的影响,电极涂层表面很难做到完全平整,因此电池在受到挤压时,隔膜受到非均匀压力的作用,一定程度上降低了电池的安全边界。现有研究主要基于理想平面假设开展研究,暂未有考虑表面不平整性的影响。因此,本研究基于已有研究

数据和数值建模,开展电池在非平整表面压缩条件下的等效力学行为及短路安全边界研究,建立隔膜受非平整表面压缩条件下的等效压缩本构。本文中,首先介绍研究方法,包括相关假设及数值建模方法,然后给出典型计算结果的对比分析以及对关键参数(如隔膜厚度、颗粒尺寸以及加载速率)的讨论,最后基于数值分析结果建立等效压缩本构,理论推导粗糙度与失效应变/应力的关系。

1 研究方法

1.1 短路失效行为

从组分材料尺度而言,隔膜作为锂电池中最重要的组分材料之一,其失效是内部短路的最直接原因(图1)。锂电池电芯由周期性堆叠的正极、负极以隔膜组成。其中,正负极由金属集流体以及涂附在其表面的多孔活性物质组成,主要起导电和储存化学能的功能。隔膜为聚烯烃微孔膜,允许锂离子流通的同时将正负极物理隔开^[16-17]。在正负极和隔膜的孔隙中填充有饱和电解液用以离子传输。因此,隔膜失效会使得电池正负极直接或间接接触,从而触发内部短路^[18-20]。内部短路将导致瞬时大电流放电并产生集中于短路区域的焦耳热^[21, 22]。局部累积焦耳热会导致温度急剧升高,进一步触发一系列温度相关的分解反应,并伴随大量产热、产气,引发电池的热失控^[23-26]。锂电池热失控的触发和蔓延往往也会引发火灾甚至爆炸等一系列严重安全事故^[27]。

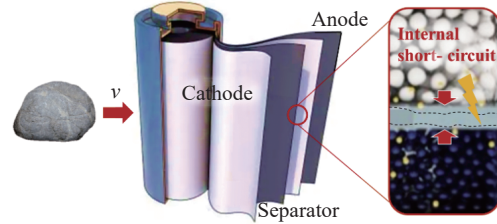


图1 锂电池的碰撞短路失效问题

Fig. 1 The collision-induced internal short-circuit in lithium-ion batteries

隔膜的电导率与其受压缩的程度相关,压应变(绝对值)越大,电导率越大^[28],当隔膜被压缩到一定程度,即隔膜的厚度达到临界值,正负极之间会发生短路^[29]。由于颗粒形状各异以及工艺因素,电极表面往往很难做到完全平整,有一定的粗糙度,使得隔膜在受载的时候有应力集中现象,一定程度上降低了电池的力学安全边界。电极表面的粗糙程度与颗粒尺寸密切相关,且随着工艺的改进和技术的进步,隔膜厚度逐渐变薄,隔膜厚度与电极颗粒直径已经进入同一量级($10\ \mu\text{m}$)。因此,相关的应力不均现象已经变得不可忽视。

1.2 数值建模方法

电池截面微观形貌如图2所示,正负极层均由活性颗粒、粘接剂以及浸润在空隙中的电解液组成。这里选取一段隔膜($50\ \mu\text{m}$)及其附近的正负极涂层作为代表性单胞进行研究,建立二维数值计算模型。考虑到正极和负极粒径分布数量级和范围:负极电极颗粒的粒径主要分布在 $10\ \mu\text{m}$ 这一量级^[30],而正极电极颗粒的粒径主要分布在 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 这一量级^[31-32],小于负极颗粒一个数量级。且由于表面不平整度主要和颗粒尺寸相关,因此可以将正极表面不平整度的影响忽略。因此,这里假设单侧平整(正极),一侧粗糙(负极)的情况。虽然颗粒表面是不规则的,但颗粒尺寸分布一般有一定范围,这里为了便于对颗粒尺寸的影响进行分析,假设颗粒形状为球形。考虑电极辊压过程中,涂层主要由颗粒和粘接剂组成,由于粘接剂的颗粒尺寸较小、屈服强度低以及颗粒间空隙的存在,颗粒发生的形变较小^[33]。且由于经历辊压,颗粒排布比较密集,因此,将粗糙面简化为由一组半径为 R_p 的颗粒密堆积形成(相切部分增加小尺寸圆角以优化模型收敛性)。

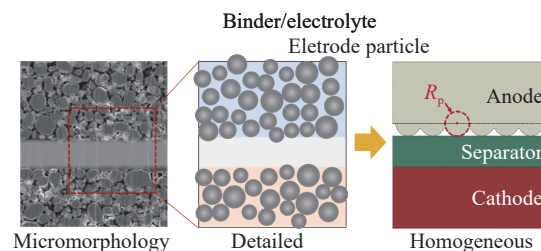


图2 隔膜压缩加载工况建模方法

Fig. 2 Modeling methods for separator compression loading conditions

的影响忽略。因此,这里假设单侧平整(正极),一侧粗糙(负极)的情况。虽然颗粒表面是不规则的,但颗粒尺寸分布一般有一定范围,这里为了便于对颗粒尺寸的影响进行分析,假设颗粒形状为球形。考虑电极辊压过程中,涂层主要由颗粒和粘接剂组成,由于粘接剂的颗粒尺寸较小、屈服强度低以及颗粒间空隙的存在,颗粒发生的形变较小^[33]。且由于经历辊压,颗粒排布比较密集,因此,将粗糙面简化为由一组半径为 R_p 的颗粒密堆积形成(相切部分增加小尺寸圆角以优化模型收敛性)。

代表性单胞模型包括上方负极区域, 中间隔膜以及下方正极区域(图 2)。本文将活性涂层进行了简化, 将粗糙表面与材料内部看成一个整体, 涂层材料整体采用均质化材料属性, 包括从表面到内部的 $5\ \mu\text{m}$ 的区域。隔膜由于空隙尺寸远小于颗粒粒径尺寸($\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 量级), 隔膜也使用均质化材料属性。隔膜采用理想弹塑性模型, 弹性模量设置为 $275\ \text{MPa}$, 屈服应力为 $11.39\ \text{MPa}$ ^[12]。考虑到正负极颗粒与隔膜较大的刚度差异, 这里正负极表面采用纯弹性模型, 弹性模量分别设置为 $300\ \text{MPa}$ (负极)和 $720\ \text{MPa}$ (正极)^[12]。

对代表性单胞模型两侧水平位移 u_{11} 施加限制条件 $u_{11} = 0$, 底部水平 u_{11} 和垂直位移 u_{22} 施加固定约束条件 $u_{11} = u_{22} = 0$ (图 3(a)), 上表面使用强制位移进行加载, 加载速度设置为 v_{load} 。采用面-面接触, 罚函数接触模型, 摩擦系数设为 0.3 。网格大小设置为 $0.05\ \mu\text{m}$, 使用 ABAQUS/Explicit 进行建模和解算。3 种网格尺寸 L 的数值模拟表面网格尺寸设置具有网格独立性(图 3(b))。研究对比了 3 种形式的表面形貌(图 3(c)): (1) 理想平面; (2) 颗粒密堆积表面; (3) 单颗粒凸出平面。其中单颗粒突出平面, 即为仅有一个半圆颗粒的表面。考虑到黏接剂与颗粒较大的刚度差异, 这里忽略颗粒之间以及颗粒与隔膜之间填充的黏接剂材料^[30]。

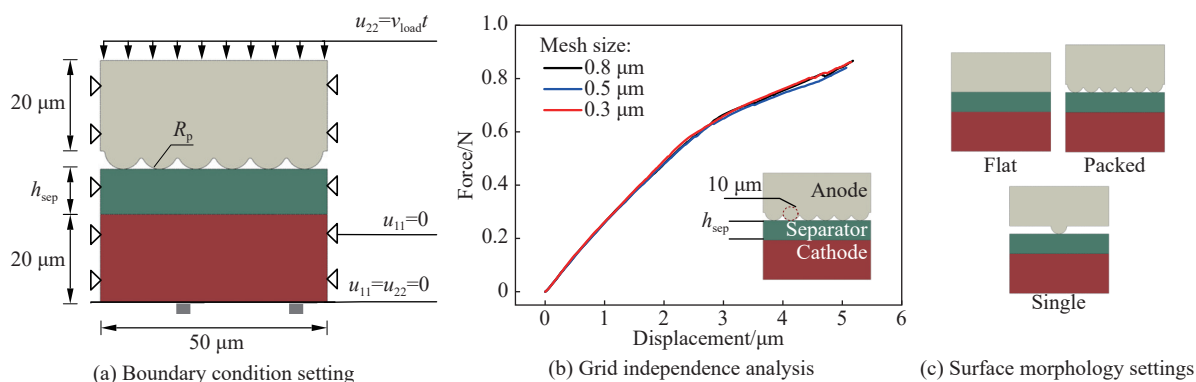


图 3 边界条件设置

Fig. 3 Boundary condition setups

2 结果与讨论

2.1 表面形貌对应变分布及失效力影响

短路发生与否主要取决于隔膜在面外方面上的形变量或者应变大小, 当应变达到临界值时会发生短路。因此, 本研究将采用隔膜的最大平均压应变(竖直方向平均应变绝对值沿水平方向的最大值), 其定义如下:

$$\bar{\varepsilon}_{22,\text{norm}} = \frac{u_{\text{bottom}} - u_{\text{up,max}}}{h_{\text{sep}}} \quad (1)$$

式中: u_{bottom} 和 u_{up} 分别为上下表面的位移, h_{sep} 为隔膜的厚度。并进一步转换为真实应变:

$$\bar{\varepsilon}_{22} = \ln(1 + \bar{\varepsilon}_{22,\text{norm}}) \quad (2)$$

应力采用局部平均应力:

$$\bar{\sigma}_{22} = \frac{F}{WL} \quad (3)$$

式中: F 为载荷大小, W 为代表性单胞的宽度, L 为平面应力模型的厚度。

从应力-应变曲线可以发现表面形貌对隔膜力学行为的影响显著, 如图 4 所示。对于理想平面, 其应力-应变曲线为比较平直的弹塑性曲线, 有明显的屈服点; 对于密堆积平面, 曲线斜率变缓, 进入塑性段的应变变大; 对于单颗粒表面, 曲线较长一段应变内应力缓慢增长, 当应变接近 0.4 时曲线斜率变大, 进而最终进入塑性段。一般情况下, 电极表面的粗糙程度介于单颗粒和理想平面之间。根据应变的大小, 短

路分为微短路和主要短路^[29-34]: 次要短路应变采用 0.44, 主要短路应变采用 0.53^[34]。因此, 可以得到微短路失效应力分布在 6.5~19.77 MPa 之间, 主要短路失效应力分布在 13.24~21.5 MPa 之间(图 4(a))。

加载面形貌的影响主要体现在隔膜的应力分布状态上, 从图 4(b)可以看到对于理想平面的情况, 应变分布非常均匀, 因此电池的承压能力较大。而对于颗粒密堆积情况, 凸出部分下方的区域首先受到压力, 而空隙部分没有受到压力。因此, 相对于平整表面, 在相同加载位移下, 受到不平整表面压缩的隔膜的受载面积更小, 产生的反力也较小。随着加载的进行, 空隙逐渐被填充, 受载面积增加并逐渐趋于整个表面受载, 二者载荷差值逐渐减小。对于单颗粒情况, 应变不均匀现象更剧烈, 局部较早地产生剧烈的形变。但由于间隙更大, 较大一段应变范围内, 只有较小的区域受力, 因此平均应力较低, 当间隙被压实后, 平均应力开始快速升高。

2.2 颗粒尺寸的影响

本文参数分析了颗粒尺寸 R_p 对应力-应变曲线以及短路应力的影响, 如图 5 所示。数值模拟结果表明, 当颗粒直径变大时, 隔膜表现出软化的趋势, 屈服点后移, 且相同压缩应变条件下应力也更低, 如图 5(a) 所示。假设短路应变不变, 则对应的短路失效应力也逐渐减小, 表现出线性相关关系, 如图 5(b) 所示。当颗粒尺寸变大时, 活性涂层与隔膜表面以及颗粒之间的空隙变大, 活性涂层表面的粗糙度也会变大。粗糙度越大, 涂层表面凸起的程度变大, 其对隔膜压缩时, 产生的应力集中也更大, 需要更大的加载位移才能够消除空隙带来的影响。

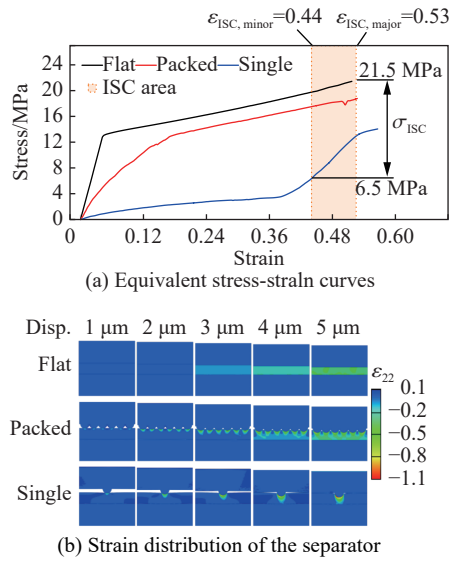


图 4 不同加载条件下隔膜的等效应力-应变曲线及应变分布

Fig. 4 Equivalent stress-strain curves and strain distribution of the separator under different loading conditions

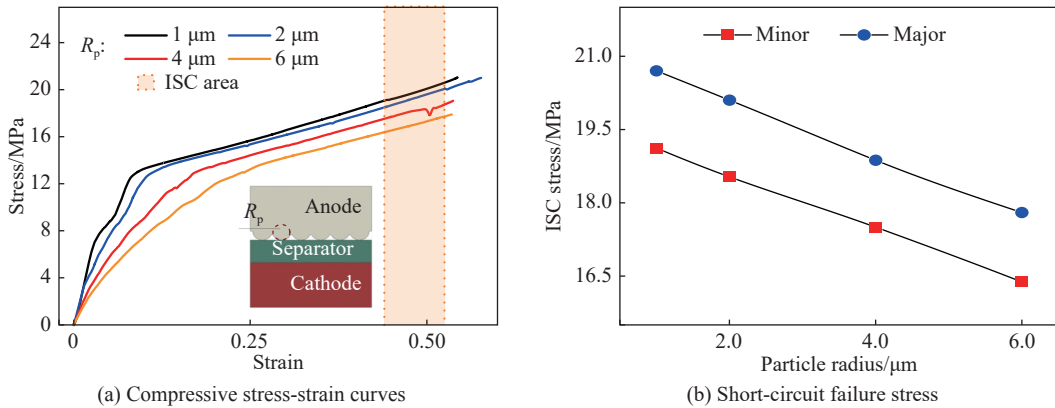


图 5 不同颗粒尺寸下隔膜的力学行为及短路失效应力

Fig. 5 The mechanical behavior and short-circuit failure stress of the separator under different particle sizes

2.3 隔膜厚度的影响

本文还研究了不同隔膜厚度 $h_{sep}=6\sim 12\ \mu\text{m}$ 下的应力-应变曲线和短路应力, 如图 6 所示。数值模拟结果表明, 当隔膜逐渐变薄, 隔膜也会表现出整体软化的趋势, 如图 6(a) 所示。同样地, 当短路应变不变时, 短路失效应力会随着隔膜厚度的增加而增加, 如图 6(b) 所示。当颗粒尺寸不变时(涂层表面粗糙度

不变时), 涂层表面与隔膜之间的间隙被压实所需的位移也会保持基本一致。因此, 当隔膜厚度变薄时, 压实所需的应变也会变大。不妨假设, 粗糙度 $R_a = R_p$, 且压实所需的位移 $d_{\text{dense}} = \alpha R_a, \alpha \in (0, 1]$, 则压实所需的应变 $\bar{\varepsilon}_{22, \text{dense}} \approx \alpha R_a / h_{\text{sep}}$ 。对于应力-应变曲线中的短路应变附近区间, 可以认为 $\Delta \bar{\sigma}_{22} = \frac{d\bar{\sigma}_{22}}{d\bar{\varepsilon}_{22}} (\sigma_{\text{ISC}}) \Delta \bar{\varepsilon}_{22}$, 则 $\Delta \bar{\sigma}_{22} \sim \Delta \bar{\varepsilon}_{22} = \Delta \bar{\varepsilon}_{22, \text{dense}} \sim \Delta (R_a / h_{\text{sep}})$, 即短路失效应力的变化量正比于颗粒尺寸的变化量, 反比于隔膜厚度的变化量。

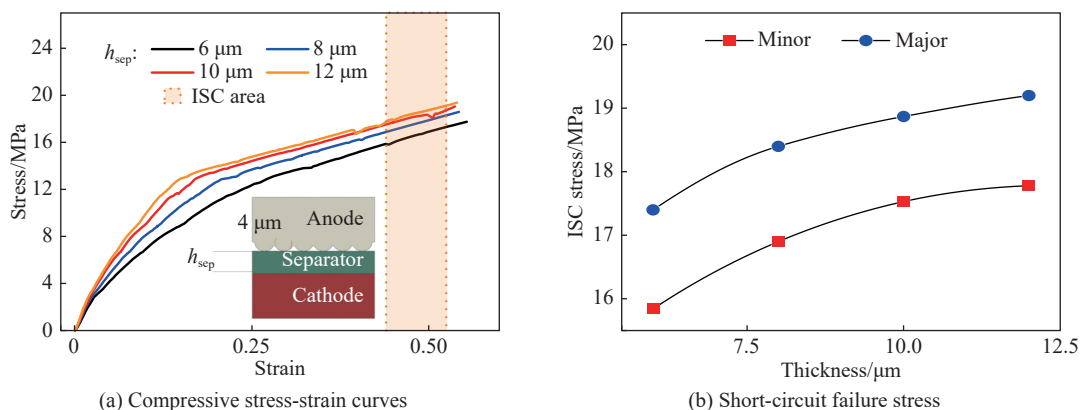


图 6 不同厚度隔膜的力学行为及短路失效应力

Fig. 6 The mechanical behavior and short-circuit failure stress of the separator under different separator thickness

2.4 加载速率的影响

进一步的, 参数研究了不同加载速率 $v_{\text{load}} = 0.0001 \sim 10 \text{ m/s}$ 的情况, 如图 7 所示。考虑到隔膜率增强效应的影响, 将隔膜弹性模量和塑性应力设置与应变率相关, 即 $E = E_0 + 32.99 \ln(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)$, $\sigma_p = \sigma_{p,0} + 0.254 \ln(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)$ ^[35], 其中 E_0 和 $\sigma_{p,0}$ 分别为参考应变率 $\dot{\varepsilon}_0$ 下的弹性模量和屈服应力, 应变率 $\dot{\varepsilon} = v_{\text{load}} / L_{\text{cell}}$, L_{cell} 为电池的特征厚度, 这里选用一般软包电池的厚度量级, 即 10 mm 。结果表明, 在加载速率小于 1 m/s 时, 随着加载速率增加, 隔膜会表现出整体强化的趋势。当加载速率达到 10 m/s 时, 载荷曲线表现出波动性, 应变在一定范围内波动, 如图 7(a) 所示。隔膜的短路失效应力也呈现先提高后降低的趋势, 如图 7(b) 所示, 其中虚线表示可能的最大值。当加载速率较低时, 随着加载速率的提高, 隔膜主要呈现应变率增强效应, 短路失效应力提高。当加载速率足够高时, 则隔膜中惯性动态效应起主导作用, 使得应力水平在较大范围内波动, 短路失效应力下降。因此, 加载速率或应变率也是决定隔膜短路失效边界的重要因素。

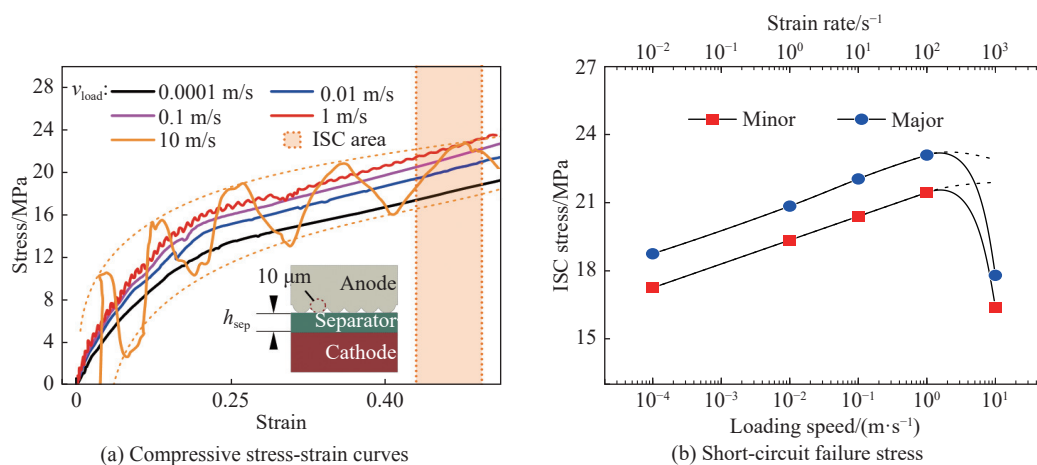


图 7 不同加载速率下隔膜的力学行为及短路失效应力

Fig. 7 The mechanical behavior and short-circuit failure stress of the separator under different loading rates

3 理论分析

3.1 考虑电极表面粗糙度的隔膜等效压缩本构

为了准确描述隔膜在受非平整表面压缩条件下的力学行为, 需要在其压缩本构中等效考虑粗糙度的影响。首先, 考虑隔膜受到理想平面压缩的情况, 假设如图 8 所示平面应力问题, 根据广义胡克定律:

$$\begin{cases} \sigma_{11} = \frac{\mu E}{1-\nu^2} \varepsilon_{22} \\ \sigma_{22} = \frac{E}{1-\nu^2} \varepsilon_{22} \end{cases} \quad (4)$$

式中: 11 为水平加载方向, 22 为竖直加载方向, μ 为泊松比。为了便于计算, 令 $E_{\text{eff}} = E/(1-\mu^2)$ 。

根据式 (4), 可以得到 $\sigma_{11} = \mu\sigma_{22}$ 。假设隔膜满足 von Mises 屈服条件, 则屈服应力满足:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{11}^2]} = \sqrt{\frac{1}{2}[(\mu\sigma_{22} - \sigma_{22})^2 + \sigma_{22}^2 + (\mu\sigma_{22})^2]} \quad (5)$$

得到 $\sigma_{22} = \sqrt{(1+\mu^2)}\sigma_p$ 。则可以认为隔膜在压缩方向的等效屈服应力 $\sigma_{p,\text{eff}} = \sqrt{(1+\mu^2)}\sigma_p$ 。因此, 可以将隔膜在压缩方向的等效本构关系写作:

$$\sigma_{22} = \begin{cases} E_{\text{eff}} \varepsilon_{22} & \sigma_{22} \leq \sigma_{p,\text{eff}} \\ \sigma_{p,\text{eff}} + (\varepsilon_{22} - \sigma_{p,\text{eff}}/E_{\text{eff}}) E_{\text{tan}} & \sigma_{22} > \sigma_{p,\text{eff}} \end{cases} \quad (6)$$

式中: E_{tan} 为压缩曲线塑性段的切线模量。

对于粗糙表面压缩的情况, 考虑如图 8 所示模型, 假设粗糙度为 R_a , 且曲面的平均面位于 $R_a/2$ 处。当隔膜与该表面接触时, 接触面积将从零逐渐增大, 假设加载应变变为 kR_a/h_{sep} 时隔膜被压实, 根据模拟数据可以拟合待定系数 $k=0.5$ 。因此, 隔膜的等效应变将会有个增加量, 记作 ε_R , 其满足:

$$\varepsilon_{22}' - \varepsilon_{22} = \varepsilon_R = -\ln\left(1 - \frac{R_a}{2h_{\text{sep}}}\right) \quad (7)$$

考虑到屈服应力不变, 则这一变化可以等效地看作隔膜弹性模量的降低, 满足如下关系:

$$\frac{\sigma_{p,\text{eff}}}{E_{\text{eff}}'} - \frac{\sigma_{p,\text{eff}}}{E_{\text{eff}}} = \varepsilon_R \quad (8)$$

得到:

$$E_{\text{eff}}' = \frac{\sigma_{p,\text{eff}}}{\varepsilon_R + \sigma_{p,\text{eff}}/E_{\text{eff}}} \quad (9)$$

将式 (6) 中的 E_{eff} 替换为 E_{eff}' 则可以得到粗糙平面压缩的等效本构, 该理论模型可以很好地预测模拟曲线的结果(图 9)。

3.2 考虑电极表面粗糙度的隔膜短路失效边界分析

假设隔膜的失效应变为 ε_{ISC} , 则失应力可以描述为:

$$\sigma_{\text{ISC}} = \sigma_{p,\text{eff}} + (\varepsilon_{\text{ISC}} - \varepsilon_R - \sigma_{p,\text{eff}}/E_{\text{eff}}) E_{\text{tan}} \quad (10)$$

这里一般情况下隔膜的失效应变大于屈服应变, 满足 $\varepsilon_{\text{ISC}} - \varepsilon_R - \sigma_{p,\text{eff}}/E_{\text{eff}} > 0$ 。因此, 可以得到如下关系:

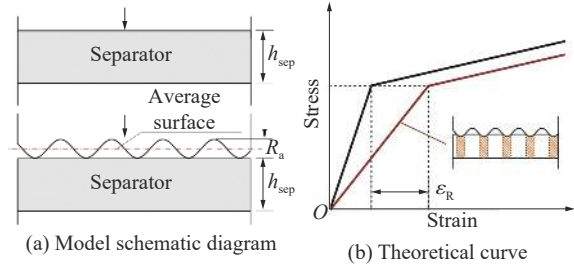


图 8 考虑电极表面粗糙度的隔膜压缩本构模型的建立

Fig. 8 Establishment of the constitutive model for the separator compression considering the roughness of the electrode surface

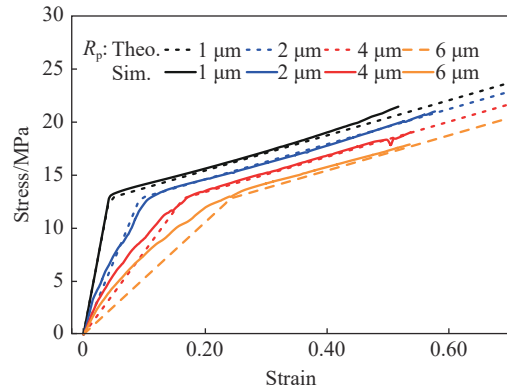


图 9 理论曲线与数值模拟曲线对比

Fig. 9 Comparison between theoretical curves and numerical simulation curves.

$$\Delta\sigma_{ISC} = -E_{tan}\Delta\varepsilon_R \quad (11)$$

因此, $\Delta\sigma_{ISC}$ 与 $-\Delta\varepsilon_R$ 成正比, 比例系数为塑性段的切线斜率(短路应变附近区间)。具体的, σ_{ISC} 与 R_a 负相关(近似线性 $\Delta\sigma_{ISC} \sim -\Delta R_a$), 与 h_{sep} 正向关(近似反比例 $\Delta\sigma_{ISC} \sim -\Delta(1/h_{sep})$)。这个量化关系可以用于不同粗糙度表面加载下隔膜等效失效应力的快速估算。

在实际情况下, 电极粗糙表面与隔膜之间可能已经施加一定的预压, 使得它们之间的空隙已经被消除。在这种情况下, 隔膜压应变满足:

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{22,0} + \varepsilon_{22,load} \quad (12)$$

式中: $\varepsilon_{22,0}$ 为预应变, $\varepsilon_{22,load}$ 为加载产生的应变。假设预加载已经使得隔膜上表面与电极表面平均面重合, 即 $\varepsilon_{22,0} = \varepsilon_R$ 。则隔膜的等效失效应变 ε'_{ISC} 将会减小, 满足如下关系:

$$\varepsilon'_{ISC} = \varepsilon_{ISC} - \varepsilon_R \quad (13)$$

因此, 在隔膜逐渐变薄的趋势下, 为使电池更安全, 需要尽量控制 ε_R 不变或减小, 即尽可能减小电极表面的粗糙度。

4 结 论

采用数值建模与理论分析相结合的方法, 对电池隔膜在非平整表面压缩条件下的力学行为及其短路安全边界进行了深入探讨。数值模拟结果表明, 表面粗糙度显著影响隔膜的等效应力-应变曲线和短路失效应力。在非平整表面压缩初期, 由于实际受载面积减少, 隔膜表现出软化现象。随着压缩的进行, 隔膜中的空隙被逐渐压实, 载荷迅速上升, 与非平整表面压缩载荷的差异逐渐缩小。此外, 本文还通过数值模拟分析了颗粒直径、隔膜厚度以及加载速率对隔膜性能的影响: 颗粒直径增大或隔膜厚度减小时, 相同压缩应变条件下的应力降低, 隔膜的屈服点后移, 短路失效应力也相应减小; 当加载速率增加时, 隔膜的短路失效应力呈现出先增加后减小的趋势。为了更准确地描述隔膜在非平整表面压缩下的力学行为, 本文建立了隔膜压缩方向的等效本构模型, 并量化分析了粗糙度与失效应力之间的关系。这些研究成果为电池的安全设计和风险评估提供了理论支撑。

参考文献:

- [1] CHEN Y Q, KANG Y Q, ZHAO Y, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: the issues, strategies, and testing standards [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 83–99. DOI: 10.1016/j.jchem.2020.10.017.
- [2] 陈文博, 颜健, 孟凌杰, 等. 电动汽车动力锂电池火灾危险性的研究进展 [J]. *电源技术*, 2021, 45(2): 270–273. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2021.02.030.
CHEN W B, YAN J, MENG L J, et al. Analysis of current situation of fire hazard of power lithium ion batteries for electric vehicles [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2021, 45(2): 270–273. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2021.02.030.
- [3] 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.
- [4] XIA Y, WIERZBICKI T, SAHRAEI E, et al. Damage of cells and battery packs due to ground impact [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 78–97. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.078.
- [5] GREVE L, FEHRENBACH C. Mechanical testing and macro-mechanical finite element simulation of the deformation, fracture, and short circuit initiation of cylindrical lithium ion battery cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 214: 377–385. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.055.
- [6] SAHRAEI E, MEIER J, WIERZBICKI T. Characterizing and modeling mechanical properties and onset of short circuit for three types of lithium-ion pouch cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 503–516. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.056.
- [7] 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.
- [8] ZHU X Q, WANG H, WANG X, et al. Internal short circuit and failure mechanisms of lithium-ion pouch cells under mechanical indentation abuse conditions: An experimental study [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 455: 227939. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227939.
- [9] ZHANG X W, SAHRAEI E, WANG K. Li-ion battery separators, mechanical integrity and failure mechanisms leading to soft and hard internal shorts [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32578. DOI: 10.1038/srep32578.
- [10] WIERZBICKI T, SAHRAEI E. Homogenized mechanical properties for the jellyroll of cylindrical lithium-ion cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 467–476. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.135.
- [11] XU J, LIU B H, WANG X Y, et al. Computational model of 18650 lithium-ion battery with coupled strain rate and SOC dependencies [J]. *Applied Energy*, 2016, 172: 180–189. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.03.108.
- [12] WANG L B, YIN S, XU J. A detailed computational model for cylindrical lithium-ion batteries under mechanical loading: From cell deformation to short-circuit onset [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 413: 284–292. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.059.
- [13] SAHRAEI E, HILL R, WIERZBICKI T. Calibration and finite element simulation of pouch lithium-ion batteries for mechanical integrity [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201: 307–321. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.094.
- [14] 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.
- [15] YUAN C H, WANG L B, YIN S, et al. Generalized separator failure criteria for internal short circuit of lithium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 467: 228360. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228360.
- [16] FRANCIS C F J, KYRATZIS I L, BEST A S. Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: A review [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): 1904205. DOI: 10.1002/adma.201904205.
- [17] LAGADEC M F, ZAHN R, WOOD V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(1): 16–25. DOI: 10.1038/s41560-018-0295-9.
- [18] ZHAO W, LUO G, WANG C Y. Modeling internal shorting process in large-format Li-ion cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(7): A1352–A1364. DOI: 10.1149/2.1031507jes.
- [19] WANG M, LE A V, NOELLE D J, et al. Internal-short-mitigating current collector for lithium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 349: 84–93. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.004.
- [20] WU Q, YANG L, LI N, et al. In-situ thermography revealing the evolution of internal short circuit of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 540: 231602. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231602.
- [21] KIM J, MALLARAPU A, SANTHANAGOPALAN S. Transport processes in a Li-ion cell during an internal short-circuit [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(9): 090554. DOI: 10.1149/1945-7111/ab995d.
- [22] ZHANG M X, LIU L S, STEFANOPOULOU A, et al. Fusing phenomenon of lithium-ion battery internal short circuit [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(12): A2738–A2745. DOI: 10.1149/2.1721712jes.
- [23] WANG Q S, PING P, ZHAO X J, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 210–224. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [24] FENG X N, FANG M, HE X M, et al. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 294–301. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.005.
- [25] LUO Y G, FENG G X, WAN S, et al. Charging scheduling strategy for different electric vehicles with optimization for convenience of drivers, performance of transport system and distribution network [J]. *Energy*, 2020, 194: 116807. DOI: 10.1016/j.energy.2019.116807.
- [26] COMAN P T, RAYMAN S, WHITE R E. A lumped model of venting during thermal runaway in a cylindrical Lithium Cobalt Oxide lithium-ion cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 56–62. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.088.
- [27] LEE C, SAID A O, STOLIAROV S I. Impact of state of charge and cell arrangement on thermal runaway propagation in lithium ion battery cell arrays [J]. *Transportation Research Record*, 2019, 2673(8): 408–417. DOI: 10.1177/0361198119845654.

- [28] 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.
- [29] LIU B H, DUAN X D, YUAN C H, et al. Quantifying and modeling of stress-driven short-circuits in lithium-ion batteries in electrified vehicles [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(11): 7102–7113. DOI: 10.1039/d0ta12082k.
- [30] WANG L B, JIA Y K, XU J. Mechanistic understanding of the electrochemo-dependent mechanical behaviors of battery anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 510: 230428. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230428.
- [31] HWANG I, LEE C W, KIM J C, et al. Particle size effect of Ni-rich cathode materials on lithium ion battery performance [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(1): 73–78. DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2011.10.002.
- [32] LIU J H, CHEN H Y, XIE J N, et al. Electrochemical performance studies of Li-rich cathode materials with different primary particle sizes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 208–214. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.055.
- [33] SCHREINER D, LINDENBLATT J, DAUB R, et al. Simulation of the calendaring process of NMC-622 cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Energy Technology*, 2023, 11(5): 2200442. DOI: 10.1002/ente.202200442.
- [34] DUAN X D, WANG H C, JIA Y K, et al. A multiphysics understanding of internal short circuit mechanisms in lithium-ion batteries upon mechanical stress abuse [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 667–679. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.12.018.
- [35] 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.

(责任编辑 张凌云)