

**简介:**随着锂离子电池能量密度的不断提升, 锂离子电池应用过程的热安全逐渐引起注意。NMC523材料因为其高能量密度而得到广泛的应用, 高能量密度的同时也会带来更加严重的热安全事故。本模拟根据卷绕式18650电池进行建模, 来模拟不同针刺深度、针刺面积、电池SOC下的热失控温度变化。

电池针刺过程产生的短路热量引起电池内部升温, 当升温达到一定阶段, 会引发电池的内部材料的热失控反应。结合上述的参考文献, 我们认为电池针刺过程中首先会发生负极表面的SEI的分解, 其次发生负极活性锂与电解液的反应, 然后是电解液的燃烧反应, 最后为电池正极材料的热分解。

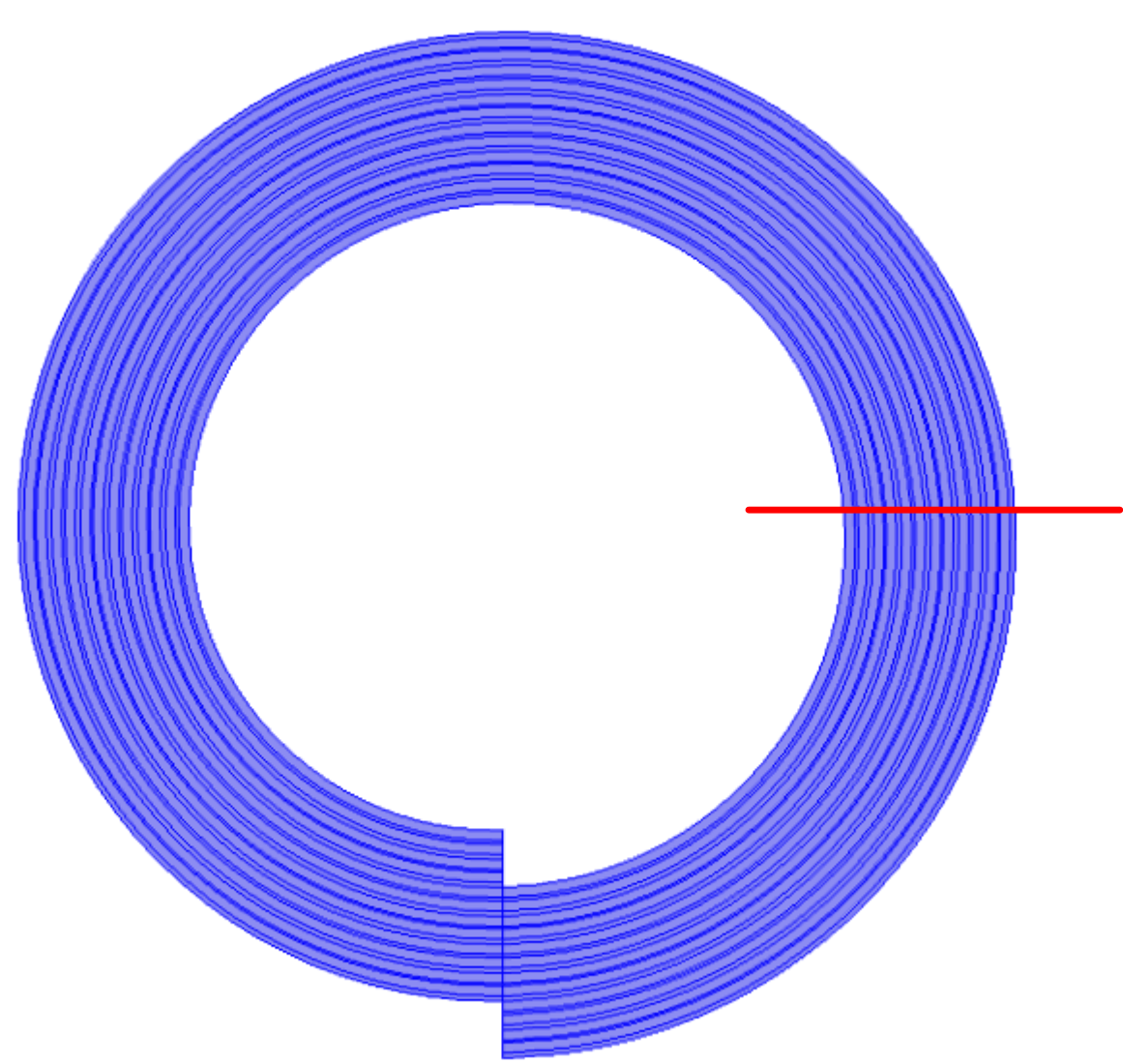


图 1. 卷绕式电池结构示意图

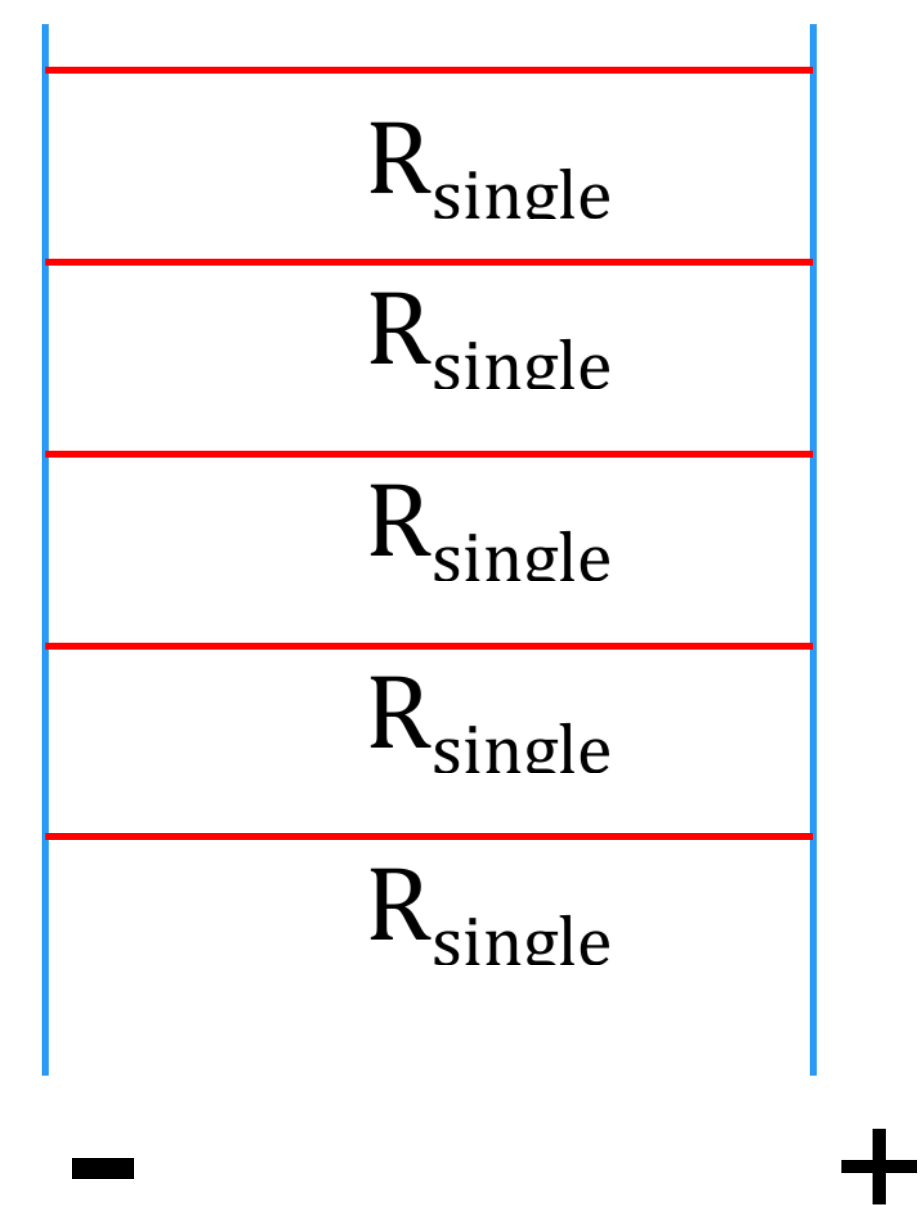


图 2. 针刺短路内部示意图

**模型介绍:**本针刺模拟原型为18650电池的针刺模型。在针刺过程中可以视为钢针插入的过程中在内部形成并联电阻 (不考虑机械力作用), 随着插入深度的增加, 电池串联电阻增多, 短路电阻阻值减小。由于电池短路生成大量的短路热, 电池内部升温, 从而引发电池热失控反应

**计算方法:**本模型用到COMSOL Multiphysics以及化学工程模块, 具体模拟过程如下。电池针刺的过程中, 穿过电池正负极集流体的电阻为

$$R_{single} = \rho \times L / A$$

短路过程的电阻为

$$R_{total} = (R_{single}^n \times R_{bat}) / (n \times R_{single} + R_{bat})$$

$$n = h_{nail} / (L_{pos} + L_{sep} + L_{neg} + L_{cc})$$

其中n为针刺过程造成短路的电池层数,  $R_{bat}$ 为电池的内阻。短路过程中电池的电压变化为

$$U_{bat} = U_{pos}(y) - U_{neg}(x)$$

$$y = y_0 + I \times \frac{t}{C_{cap}} \quad x = x_0 - I \times \frac{t}{C_{cap}}$$

$$I = U_{bat} / R_{total}$$

其中的 $x_0$ 、 $y_0$ 表示电池针刺时刻的充电态, 如果电池处于满电态, 则 $x_0=1$ ,  $y_0=0$ 。其中I表示短路过程中电流。

日本Waseda大学的Tokihiko Yokoshima通过开发的X射线透射检查系统可以观察到电池针刺过程的变化<sup>1</sup>, 其中电池在针刺开始时会因为电池内部的短路热从而使电解液沸腾挥发。中国科学技术大学国家火灾重点实验室的王青松课题组<sup>2</sup>, 通过对商用的18650电池采用针刺实验, 可以看到明显的燃烧现象, 这种燃烧现象可以认为是电解液的燃烧。中国科学技术大学付阳阳对于电池电解液燃烧的研究, 电池电解液 (EC: DMC: EMC=1:1:1) 发生燃烧时燃烧热达到12.7MJ/kg, 燃烧在100℃时最为剧烈<sup>3</sup>。在针刺的模拟时采用电解液的燃烧热代替分解热, 将会更加的准确。

其中短路热功率为

$$P_{short} = U_{ope}^2 / R_{total}$$

各部分活性物质的反应可以假设为一级反应, 通过Arrhenius方程来描述反应过程的反应速率, 因此反应速率为

$$K_i = A_i e^{-Ea_i/RT} \cdot C_i$$

$i$ 为不同的反应物质。活性物质的反应热功率为

$$Q_i = \Delta H_i \cdot m_i \cdot K_i$$

温度变化为

$$m_{bat} \cdot Cp_{bat} \cdot \frac{dT}{dt} = P_{short} + Q_i - h \cdot (T - T_{amb}) / S_{bat}$$

其中 $T_{amb}$ 为环境温度,  $h$ 为与空气对流换热系数,  $S_{bat}$ 为电池表面积。

**结果:**

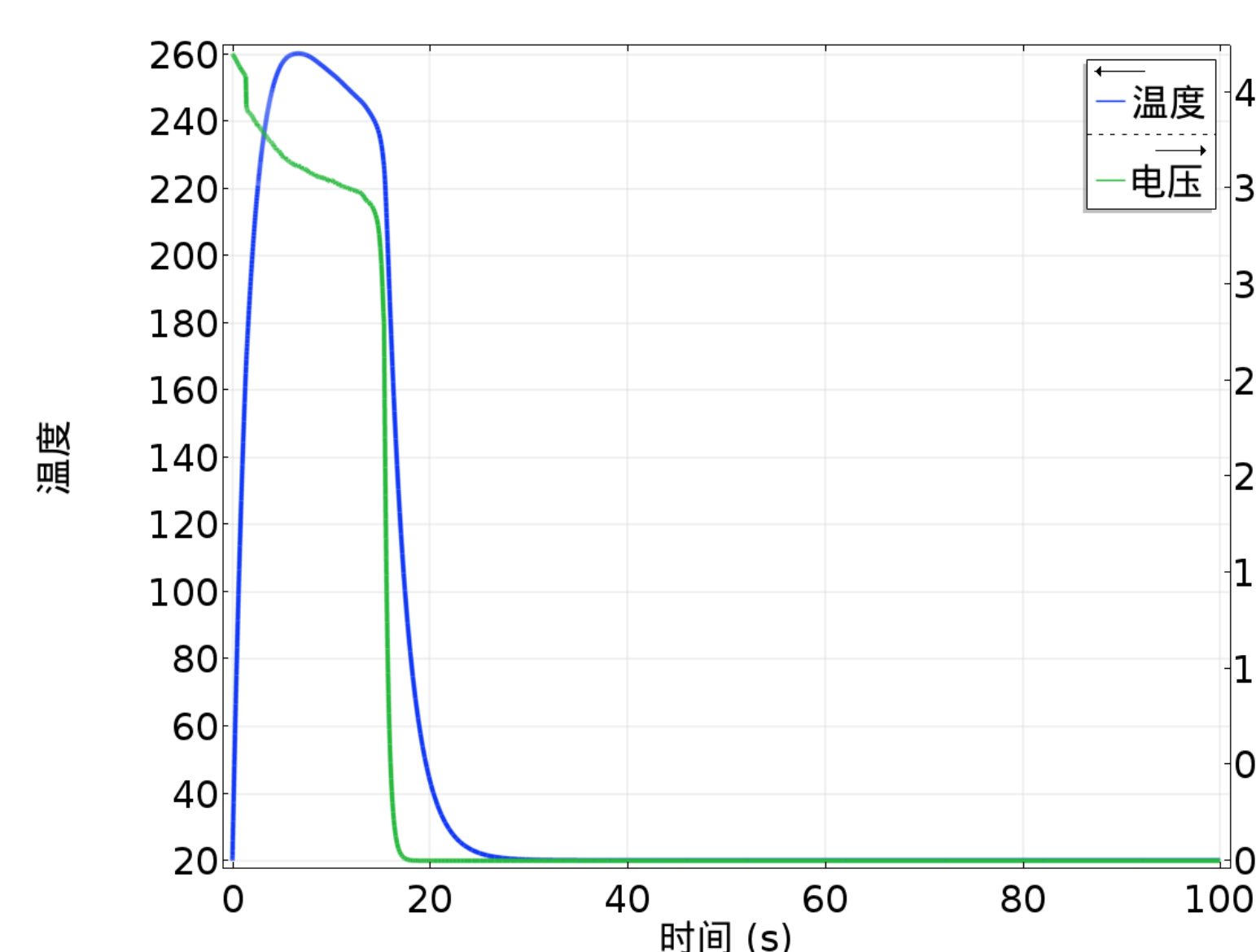


图 3. 针刺过程电压、温度变化

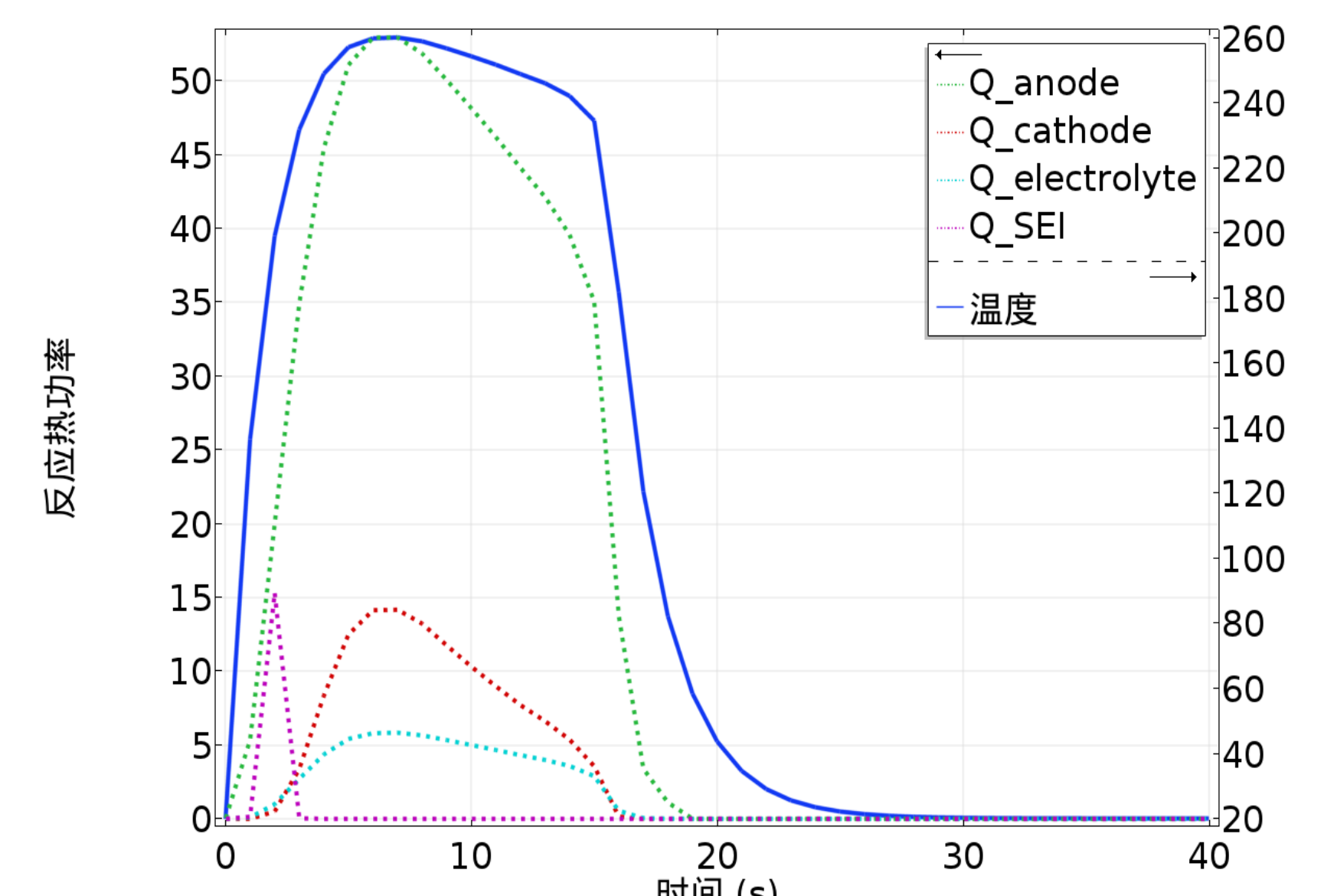


图 4. 针刺过程各部分产热变化

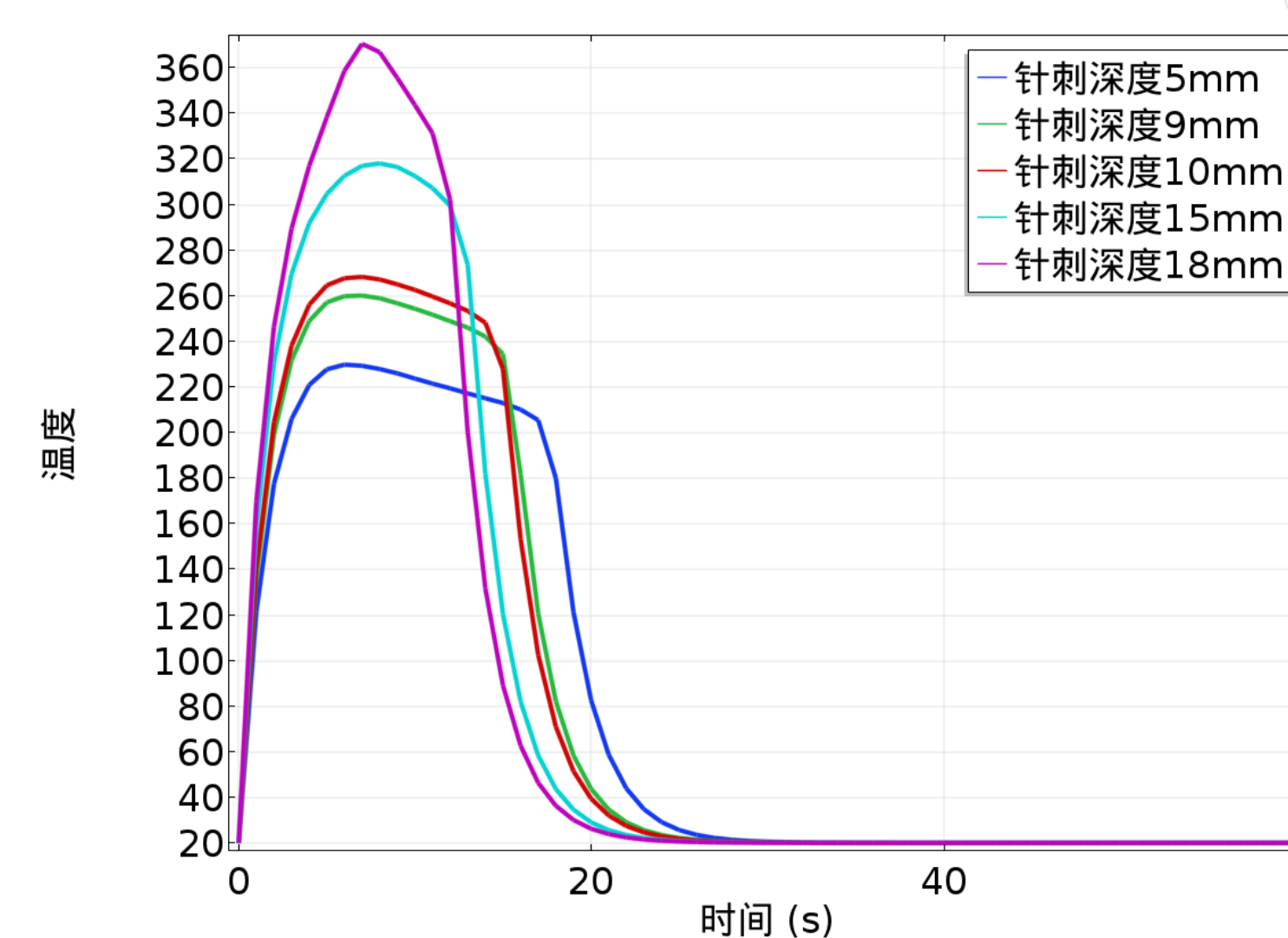


图 5. 不同针刺深度对温度影响

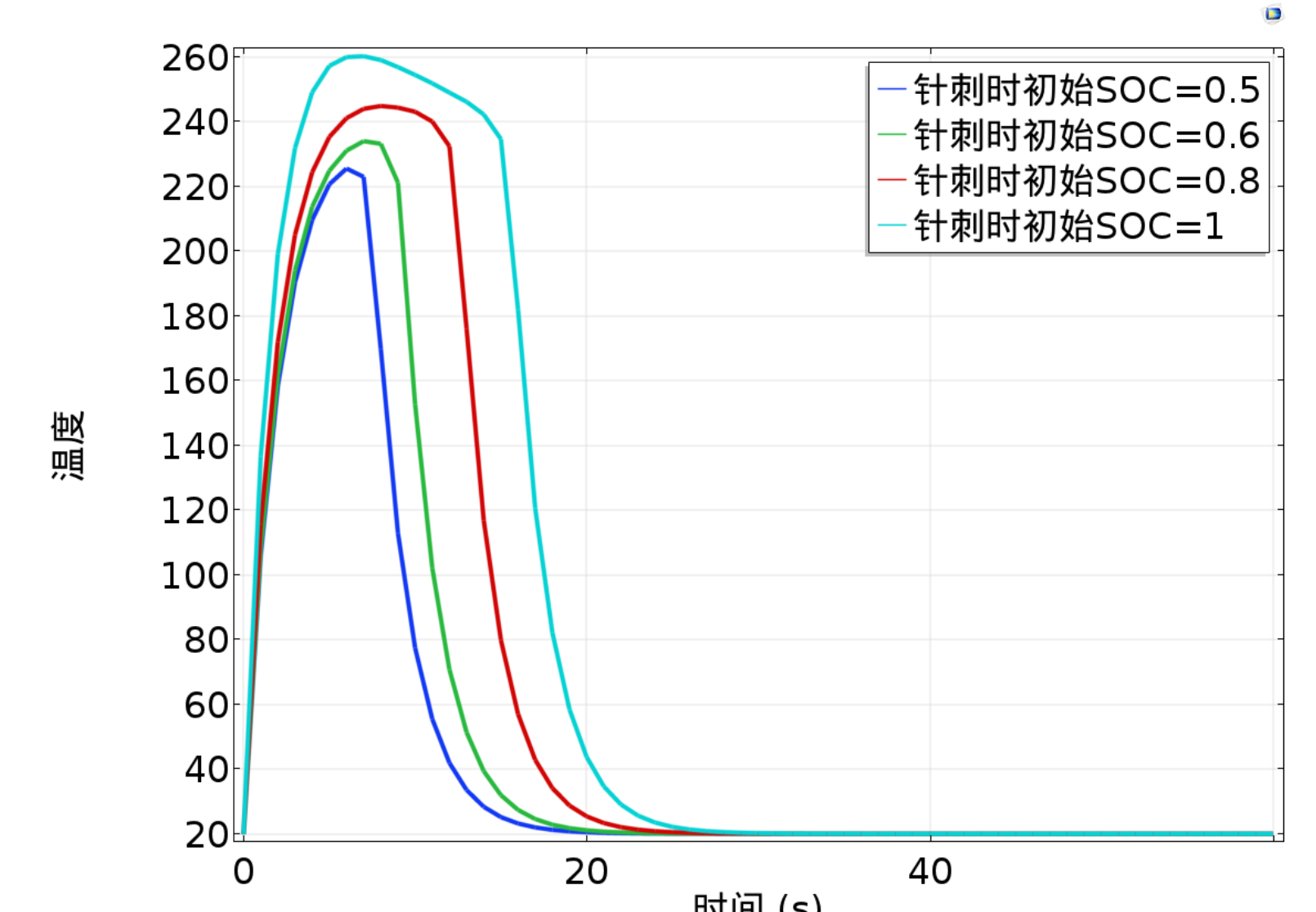


图 6. 电池SOC对温度影响

**结论:**模拟结果显示电池热失控的温度随着针刺深度增大、SOC增大而增加。在发生热失控时各部分产热功率来看, 短路热是引起热失控的主要原因, 在其他各部分反应热中负极与电解液反应产生的热占据热失控热源的主要部分。

**参考文献:**

- Yokoshima, T. et al. Direct observation of internal state of thermal runaway in lithium ion battery during nail-penetration test. Journal of Power Sources 393, 67 - 74 (2018).
- Mao, B., Chen, H., Cui, Z., Wu, T. & Wang, Q. Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration. International Journal of Heat and Mass Transfer 122, 1103 - 1115 (2018).
- 付阳阳. 典型锂离子电池和电解液燃烧特性及航空运输环境对其影响机制研究[D]. 中国科学技术大学, 2017.