科学通报 2013 年 第 58 卷 第 30 期: 3037 ~ 3044
评 述 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

热/机械耦合冲击下新能源汽车电池非均质材料损伤效应

李永[①②*], 宋健[②], 杨捷[②③]

① 北京理工大学宇航学院, 飞行器动力学与控制教育部重点实验室, 北京 100081;
② 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084;
③ 北京航空航天大学经济管理学院, 北京 100191
* 联系人, E-mail: yongli@bit.edu.cn

2013-05-15 收稿, 2013-07-18 接受
国家自然科学基金(10972037)和汽车安全与节能国家重点实验室开放基金(KF11071)资助

摘要 非均质材料有着优良的综合性能, 在新能源汽车电池材料领域中具有重要地位, 国际上对其研究围绕载荷、温度环境以及物理、化学性能展开. 由于非均质材料的微结构非均质性和浓度梯度变化, 使得其在电池热/机械耦合冲击防护领域有广泛应用. 热/机械耦合冲击下新能源汽车电池材料的损伤效应一直是备受关注的课题, 介绍了新能源汽车电池非均质材料理论和实验技术, 评述非均质材料在热/机械耦合冲击下的损伤效应, 通过理论模型和实验技术揭示裂纹、界面、孔洞等微结构演化历程、运动规律与其宏观性能间的关系, 深化对非均质材料的变形与破坏本质的认识, 为可靠地分析预测其损伤行为、合理使用及优化设计新能源汽车电池, 提供科学依据和技术支持.

关键词
电池非均质材料
耦合冲击
微观形貌
损伤演化

电池作为新能源汽车心脏, 决定了新能源汽车水平与成败, 快速充电技术会导致瞬间大电流发生热冲击, 道路环境与车辆碰撞导致机械冲击, 热/机械耦合冲击频繁发生, 对电池材料损伤严重. 非均质材料(如核壳材料及浓度梯度材料等)提高了电池热/机械耦合冲击防护性能, 该材料是成分由外向内逐渐变化的材料, 呈梯度变化, 保持高能量密度, 同时保持热稳定性[1], 在电池材料领域具有重要地位. 但热/机械耦合冲击损伤仍是电池材料的主要损伤形式, 瞬间大电流/碰撞/快速温升导致非均质材料受到热/机械耦合冲击, 热/机械耦合冲击导致材料微结构发生微尺度损伤缺陷, 比如位错、孔洞、微裂纹等, 损伤缺陷演化发展后使得电池材料失效破坏, 从而发生事故. 在碰撞与快速温升的耦合作用下, 材料的动态损伤和断裂过程源于材料内部微结构的动态演化, 孔洞演化成核、生长与贯通, 出现位错、孔洞等缺陷的交互与关联[2], 微结构缺陷使得微区应力迁移、应力梯度变化等. 动态孔洞在材料薄弱点成核, 孔洞形成局部释放了材料内部弹性应变能, 周围材料进行变形适应孔洞不断长大, 邻近纳米尺度孔洞相互作用贯通形成更大尺度微米尺度孔洞[3], 当孔洞密度和尺度达到一定临界值时, 材料内部形成断裂. Chen 等人[4]采用高分辨率透射电子显微镜技术结合第一原理能量计算, 测出了非平衡状态纳米尺度析出相的晶体结构与位错损伤效应, 定性分析了形核与成长的演化过程与微尺度机制. 目前, 对热/机械耦合冲击下电池材料微结构位错/应力梯度/孔洞耦合破坏尚缺乏定量测试与计算技术, 应力迁移物理机制还未阐明[5]. 电池技术理论框架虽很漂亮, 但实验测试多为定性实验, 定量测试稀少, 并且计算模拟的结果不够准确. 目前实验与计算技术虽均考虑了宏观碰撞与高温影响[6], 但未体现热/机械耦合冲击导致的微尺度损伤缺陷以及应力梯度变化而受到争议. 若能定量测试、计算非平衡状态热/机械耦合冲击下位错、

引用格式: 李永, 宋健, 杨捷. 热/机械耦合冲击下新能源汽车电池非均质材料损伤效应. 科学通报, 2013, 58: 3037–3044
Li Y, Song J, Yang J. Damage effects of heterogeneous material of new energy automotive batteries under thermomechanical shocks (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3037–3044, doi: 10.1360/972013-27

应力诱发孔洞及孔洞贯通等耦合损伤效应, 那无疑将是一个有价值的工作. 用 X 射线衍射技术等测试与计算微尺度应变梯度, 特别是测量位错/应力梯度/孔洞, 是很有潜力的手段, 将该技术与离轴全息技术结合, 具有分辨率高、视场大、灵敏度高、结果直观等优点, 结合莫尔技术, 还可减小样品缺陷, 发展该技术对揭示应力迁移与耦合损伤效应具有重要意义. 但该技术许多细节都很不完善, 例如实时加载、样品制备、观测分析手段等都不完备, 制约了该技术的发展. 需要相关研究工作不但要借鉴已有成果, 更迫切发展新技术, 为研究热/机械耦合冲击下电池材料损伤效应提供科学依据和技术支撑.

1 基本模型

非均质材料在新能源汽车电池上的应用, 可延寿 2~3 倍以上, 并且比能量、比功率得到显著提高. 研究者在不断探索非均质材料的损伤效应, 电池设计和制造中不断采用新结构、新材料. 核-壳结构是由一种纳米材料通过化学力将另一种纳米材料包覆起来形成的纳米尺度有序结构[7], 包覆技术通过对内核表面性质进行剪裁, 改变内核表面电荷、官能团和反应特性, 提高内核的稳定性与分散性[8]. 由于微尺度应力迁移, 且应变分布不均匀, 位错与应力梯度、应力迁移有关, 微裂纹在摩擦过程中随微区应力迁移和位错攀移运动、位错结构而改变, 其变化的特点和程度取决于微结构应力梯度、应力迁移的耦合作用[9,10]. 在微尺度层面, 微区温度梯度和应力梯度是耦合的, 快速温升产生温度梯度, 推动微尺度位错攀移运动, 并与应力梯度耦合诱发孔洞成核, 出现损伤失效[11]. Väyrynen 等人[12]提出了基于热力学定律的非均质材料经典模型, 考虑了平衡状态下位错运动的影响, 确定温度梯度, 为分析平衡状态下微尺度破坏行为提供了帮助. Bealing 等人[13]提出的损伤模型, 模拟了位错聚集形成孔洞的损伤演化过程, 伴随位错的滑移和攀移, 孔洞形状不断改变, 孔洞演化导致孔洞贯通, 形成微裂纹损伤. 非均质材料经典损伤模型[13,14]由于位错/应力/孔洞耦合损伤效应, 导致摩擦面应力迁移、应力诱生孔洞等复杂损伤演化[15,16], 包括位错攀移、损伤界面位错结构及非平衡状态快速温升下微区应力集中等复杂过程[17]. 已有的模型优点是, 核-壳结构模型种类和组成千变万化, 相应材料内容极为丰富, 很多核壳材料具有意想不到的功能, 计算模拟与实验测试的尺度便于设计与分析, 技术应用的潜力大. 不足之处在于, 建立孔洞/应力梯度/应力迁移模型时, 未考虑非平衡状态快速温升对材料微结构及位错攀移运动的影响, 降低了破坏测试的准确性与可靠性.

非均质材料核壳结构见图 1 所示, Sun 等人[18]提出了从中心到外层的新型非均质材料梯度模型. 通过实验, 较好地解决了热/机械耦合冲击产生的热点和热应力问题, 提高了抗热/机械耦合冲击性能和电池的使用寿命. 研究表明, 非均质材料结构在充电阶段发生热/机械耦合冲击比例远高于放电阶段. 该模型的优点是, 计算精度高, 并且可直观观测大功率/高电压充电状态电池出现过充电的应力迁移与应力梯度等演化过程. 该模型缺点是, 热/机械耦合冲击下的电池材料位错/孔洞微尺度损伤缺陷演化的分析过程繁难, 不宜简化, 计算量过大, 计算过程如何简化还需进一步研究. Jiang 等人[19]提出碳颗粒多墙式非均质结构新模型弥补了这一不足之处, 如图 2 所示, 该模型优点是, 便于充电热/机械耦合冲击下微尺度孔洞/位错微尺度缺陷演化的研究, 使得微结构位错运动与孔洞损伤方便测试与计算, 计算精度高, 该非均质材料结构模型有助于深入研究快速充电问题和深度放电的微尺度缺陷损伤演化效应. 但该模型缺点是, 不易测试电池非均质材料微结构的应力迁移与应力梯度. 热/机械耦合冲击对充电电池损伤大, 应特别注意充电阶段的热/机械耦合冲击防护问题, 因此, 应将上述两种模型有机结合使用, 测试与分析效果更佳.

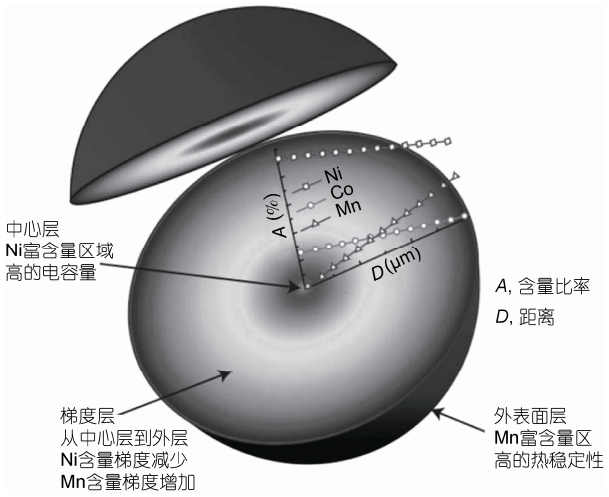


图 1 电池非均质材料浓度梯度模型[18]

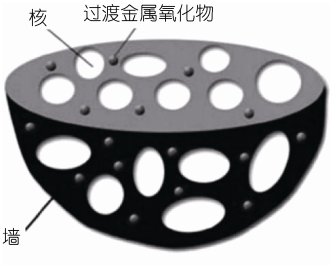


图 2　碳颗粒多墙式非均质结构[19]

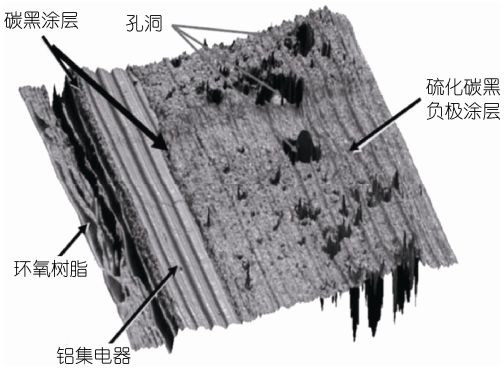


图 3　非均质材料硫化电极截面孔洞微观形貌[21]

2　微观形貌分析

非均质材料热/机械耦合冲击动态性能的理论和实验方面取得了一些成果，但非均质材料的力学性能和热学性能差别大，传统方法不适合动态耦合载荷下损伤行为的描述[20]. 研究电池非均质材料在热/机械耦合冲击下应力波、应变波等动态性能有助于认识动力电池损伤问题的本质，Etacheri 等人[21]考虑热/机械耦合冲击下电池非均质材料损伤问题时，发现若材料表面形成温度过高的和电流密度过大的热点，会形成非均质穿透效应，应力波通过该热点区域，将导致材料出现孔洞，孔洞使得穿透效应和化学侵蚀更频繁，并使得孔洞进一步破裂，如图 3 所示，微裂纹继续发展演化将导致电池损伤. 非均质材料热冲击一直是研究的热点[3,7,9]，而非均质材料受到纯机械冲击的研究尚不多见[22]，其损伤演化机理仍未揭示[23]. 对非均质材料的动态实验耦合冲击性能，利用动态实验过程中测得的应力应变关系，结合实验前后对材料微结构进行各种显微观察(光学、电子及原子力显微镜)[11,15,17]，分析材料动态性能，耦合冲击下对电池的冲击损伤机理尚不明确[24]，在热/机械耦合冲击下材料发生损伤问题比较复杂，涉及微结构应力梯度，位错损伤演化，孔洞形成及贯通等问题[25]. 现代光测实验技术由于具有高灵敏度、高分辨率、非接触、可全场变形与动态测量等优点，被用于电池材料实验测量技术，Jung 等人[26]的实验表明非均质材料耐冲击性比传统材料提高 3 倍以上，微界面在充放电时分散和吸收了冲击能量，非均质材料纳米尺度形貌见图 4 所示，材料在多次冲击下，若发生失效，会产生蠕虫状冲击坑，扫描电子显微镜技术实验表征了锂电池电极充放电过程纳米尺度的基本形

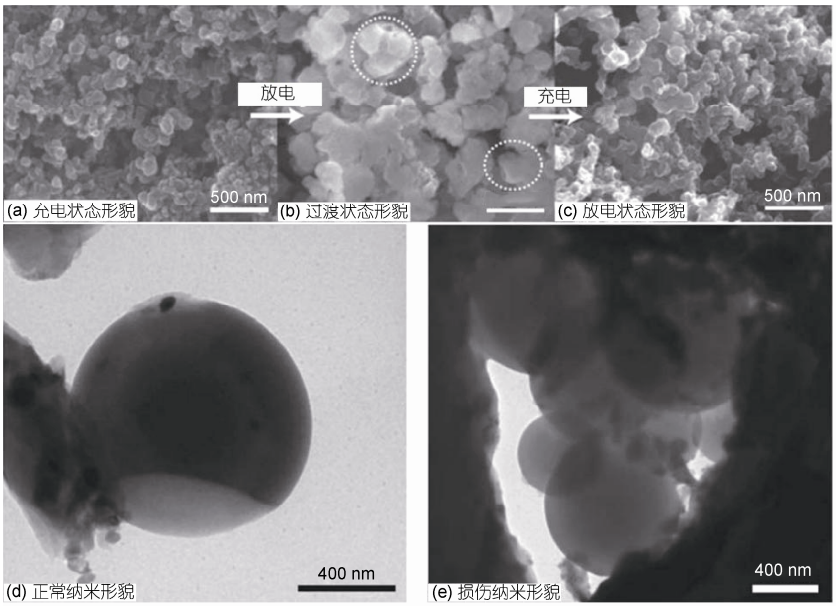


图 4　电极非均质材料纳米尺度形貌[26]

貌, 并直接观测到损伤的演化过程, 观测效果可靠性好, 观测视场大且清晰.

3 微结构弱间断界面冲击损伤分析与计算模拟尺度

建立非均质材料微结构(包括裂纹、孔洞等)与弱间断界面(弱间断界面的定义可参见文献[27])的冲击损伤问题的模型, 考察弱界面间断性对于界面动态应力强度因子的影响, 在实验和应用中将非均质材料界面视为"全连续"界面是不可能也是不必要的[27]. 要减小电池界面裂纹的应力强度因子, 一个方法是减小界面的弱间断程度, 另一种途径是在弱间断和全连续间寻求折衷, 将材料界面制造成"弱间断"界面[28]. 例如, 以界面某侧的化学物理性能函数在界面处的 Taylor 展开式低阶项作为界面另一侧的化学物理性能函数, 构造"弱间断"界面. "弱间断"界面情形的应力强度因子值总是低于界面间断情形[29]. Chung 等人[30]进行微结构弱间断界面冲击损伤分析, 如图 5 所示, 定量地预测了非均质材料界面微裂纹、位错滑移, 并用应力干涉条纹研究裂纹与位错缺陷产生对材料破坏的影响, 比较 $LiFePO_4$ 与 $LiMnPO_4$ 弱界面微结构的形态, 找到了热流在微结构中的行进方向与热点产生的位置, 对后续研究很有启发意义. Wu 等人[31]研究了材料表面孔洞扩展, 应力梯度和塑性应变产生的孔洞会逐渐增大, 提出了表征材料界面偏聚传播模型, 孔洞表面容易形成位错源, 直至孔洞扩展至材料失效, 该工作发表于 *Science*. Sasaki 等人[32]研究了应力梯度诱发孔洞在界面上扩展, 伴随不同类型位错的生长, 孔洞逐渐演化, 受位错交汇处位错线运动方向的影响, 伴随位错的滑移与攀移, 孔洞逐渐演化为类球形. 以往计算模拟的优点是, 研究了平衡状态下位错与微结构的耦合作用能与位错力[33], 为深入研究非均质材料位错提供了有益的帮助. 但不足之处为, 计算模拟状态多为平衡状态, 没有涉及非平衡状态(如快速温升), 也未考虑损伤界面位错攀移与界面偏聚等, 另外, 模拟尺度缺乏微尺度定量模拟方法, 因此, 不能很好表征微尺度材料损伤效应. 由于尺度效应, 位错与微结构耦合损伤效应已发生根本改变[34], 材料本构理论没有表征纳米尺度孔洞附近位错的应变梯度效应[35]. 在损伤界面方面, 以往集中在材料静态界面研究[26,27], 尚未引入表征动态界面效应的界面模型与位错特征. 在环境状态方面, 未考虑非平衡状态特别是快速温升下位错与孔洞的耦合作用问题, 未考虑材料动态摩擦中常处于非平衡状态, 会产生推动位错攀移运动的化学力[28,29].

非均质材料新能源汽车电池损伤分析计算方法分为两类: 一类是数值法, 主要是采用有限元、有限差分法进行模拟计算; 另一类是半解析法, 主要是通过积分变换推导奇异积分方程, 再进行数值求解, 讨论冲击行为对微结构损伤演化行为的影响, 分析计算电池材料并探索提高其化学物理性能的途径[31]. 材料的孔洞、位错、微裂纹的数量庞大且复杂, 需要抓住耦合冲击与非均质材料相互作用的主要机制, 利用电池材料的化学与物理性能, 进行必要而合理地简化构造计算模型并分析, 如当某孔洞或孔洞一部分离一个界面或其他微结构较远时, 可以等效处理它们间的相互作用, 从而提高模拟的效率和纳米尺度的计算精度[7]. Zhang 等人[32] 计算分析了基于纳米尺度的三维超快速充放电锂离子双连续电池电极的建模及构造进程. 非均质单元计算模型及构造进程, 如图 6 所示, 建立纳米尺度模型是模拟计算的

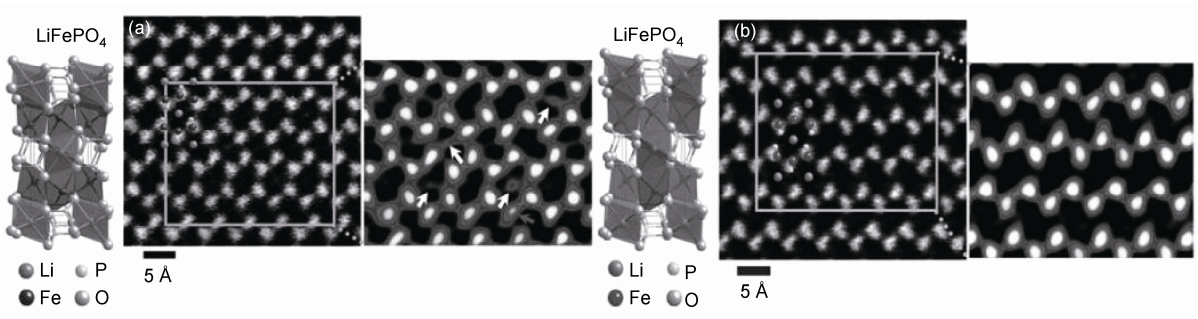


图 5 电池材料弱界面分析[30]

(a) $LiFePO_4$ 弱界面微结构(箭头所示为热流方向与热点); (b) $LiMnPO_4$ 弱界面微结构

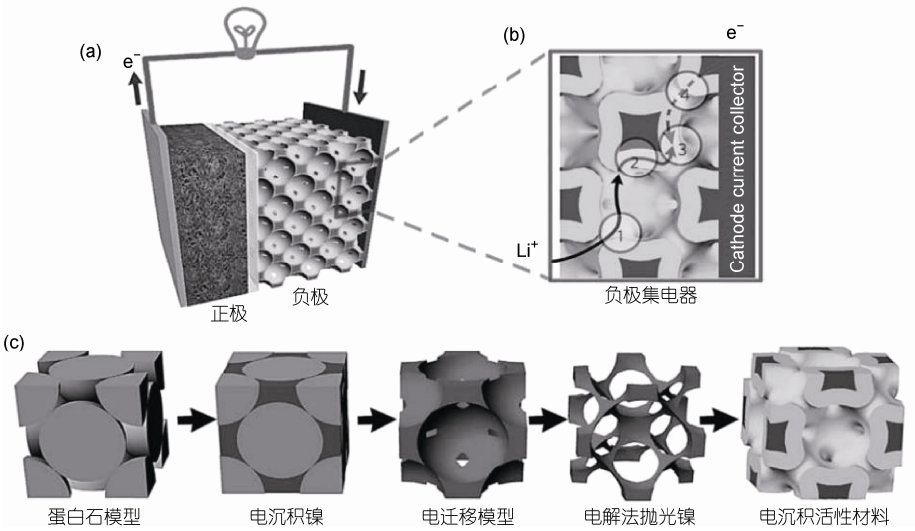


图 6　三维超快速充放电锂离子双连续电池电极非均质单元计算模型及构造进程[32]

(a) 电池双连续负极示意图; (b) 电池电极的 4 个主要电阻; (c) 双连续电极的构造进程

基础, 决定计算的精度和可靠性. 这种计算思路和方法优点是, 模拟精度高, 频移不受频率限制, 更稳定[25], 可得出材料中物相结构及应力/应变分布[36], 分析灵敏度高, 可给出微晶清晰计算模拟图以分辨晶体结构及缺陷. 缺点是, 纳米孔洞应力梯度计算模拟存在模拟制样分散问题, 样品分散影响计算结果的收敛性[23].

4　耦合冲击加载及动态变形场高速测量的实验测试方法与系统

对电池非均质材料的测试方法是现在的研究难点之一, 应用高温云纹干涉法测量热/机械冲击下非均质材料的动态变形时, 解决常用的云纹干涉系统 U 和 V 场不能同时高温高速测量的问题, 通过对测试光路的改进, 使得 U 和 V 二维变形场同时呈现在高速摄像机的靶面上, 分析孔洞、裂纹、位错对材料的动态响应以及热点形成的影响[33]. 高温云纹法可观测到热/机械耦合冲击下, 电池材料中应变波、热应力波传播及动态裂纹损伤演化进程, 为复杂环境下材料的损伤效应预估和衰退性能分析提供实验依据. Park 等人[35]实验测试了锂金属热冲击应力波在硅纳米管中从低阻抗材料传入高阻抗材料传播途径, 如图 7 所示, 在热应力波中, 非均质材料由低阻抗材料向高阻抗材料的连续梯度分布, 冲击波从低阻抗材料锂金属传入到高阻抗材料硅纳米管中. 表征了应力波和材料质点速度示意图, 压力点的 Rayleigh 线的斜率就是冲击阻抗. 在界面上, 为了达到平衡, 冲击波压力将会改变, 这可以采用阻抗匹配的方法进行分析, 因此, 纳米尺度下材料的冲击压力和质点速度是连续的. 该技术的优缺点明显, 虽可获得高灵敏度的应变测量效果, 却不能获得纳米尺度空间高分辨率的应变场[20,21], 该技术可获得纳米尺度高分辨率应变场, 但视场限于纳米量级, 无法观测更大视场微米尺度应变[22,25].

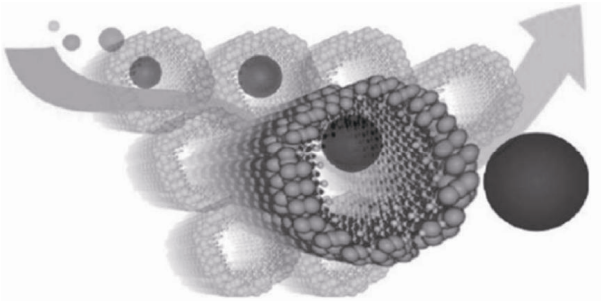


图 7　热应力波传播途径示意图[35]

通过调整衍射、干涉束, 选择明、暗场模式等技术细节, 可实现不同微尺度测试模式[26], 但目前较少能达到高分辨率与灵敏度以及大视场的技术[27], 发展既有高应变灵敏度与分辨率, 又有大视场的技术成为新挑战. Song 等人[36]采用 X 射线表面干涉实验技术与平台, 如图 8 所示, 测试了非均质材料的动态微裂纹, 表面干涉实验平台的参考光束和从试件

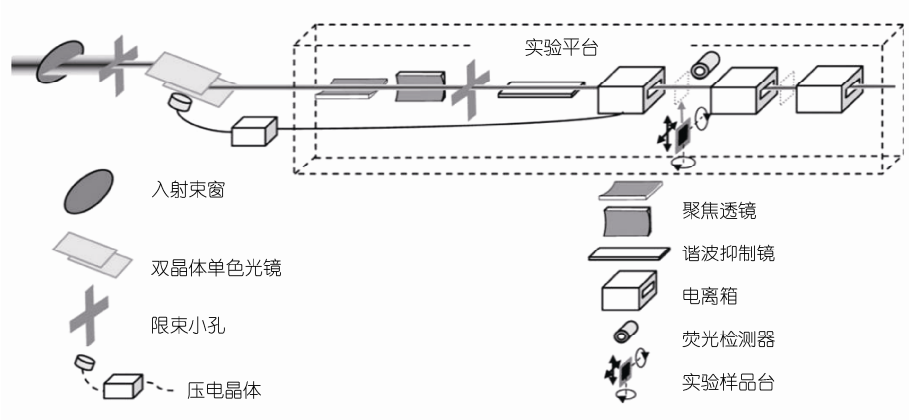


图 8 表面干涉实验平台[36]

表面孔洞和微裂纹反射回来的信号光束因材料表面的运动发生多普勒频移, 表面干涉实验平台增加了光路延迟臂, 参考光束经过延迟臂后再与信号光束发生干涉. 图 9 是 X 射线压膜测试装置示意图[36], 压膜由高强度合金钢制成, 压膜与试件的接触面需要加工得很平并严格保持并行. 压膜用垫圈稳定地支撑在电极板上, 但又不能影响 X 射线的传播. 压膜分为输入膜、输出膜. 在输入膜中产生应力波并向前传播, 试件放置在输入膜和输出膜之间. 当输入膜中的入射波传至试件部位时一部分被反射回输入膜形成反射拉伸波, 其余部分则透过试件进入输出膜成为透射波. 输入膜和输出膜表面贴有箔式应变片与超动态应变仪、瞬态记录仪组成测试系统, 考虑压膜质点横向运动引起的弥散效应、试件端面与压膜端面间的摩擦、试件质点惯性运动引起的惯性、波在试件中传播引起的波动效应, 根据记录压膜上的入射波、反射波和透射波, 计算出试件材料的耦合应力、应变波和应力波等. Song 等人[36]提出的实验技术, 采用无应变完整晶体区的衍射束作为参考束, 与应变区的衍射束干涉, 计算出应变区的应变场, 得到尺度为 100 nm 的应变分布, 并具有高空间分辨率的优点. 课题组对非均质材料微结构进行了系统有序的实验研究[37~41], 发现该技术并不完善, 尚有一些缺陷, 例如, 用该技术获得应变场强度不够, 如何在双束条件下保证应变强度是需要解决的问题. 样品厚度会带来重叠效应, 干扰界面附近的应变测量效果, 样品晶格或格栅栅距与参考栅无变形晶格的有对应关系, 界面附近应变区将很难解释. 这些问题都急待解决, 课题组将发展、修正、完善微尺度表征与测试技术, 为微尺度应变及位错演化定量测试提供科学依据.

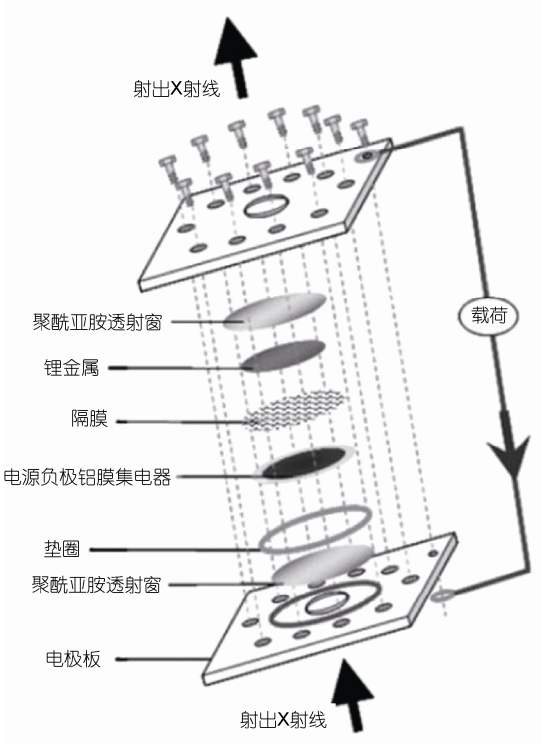


图 9 X 射线测试系统[36]

5 结语与展望

电池材料的安全问题是新能源汽车技术必须面对和解决的难题, 耦合冲击下电池的损伤效应研究是新能源汽车安全的关键技术. 例如, 锂电池是将锂嵌入在正极和负极材料中, 这等效于在其外部加了保护层, 但在先进的石墨烯表面驱动锂离子快速交

换电池技术中, 为了保证快充和大容量的性能趋于稳定, 作为非常活泼的金属锂将没有保护层, 使用什么方法应对热/机械耦合冲击是必须面对的重要问题. 因此根据非均质材料电池结构特点, 建立准确的微结构以及纳米尺度模型尤为重要. 考虑热/机械耦合冲击下材料中裂纹扩展与孔洞等微结构的相互作用, 发展适用于电池非均质材料的三维纳观动力学方法, 将用于非均质材料损伤演化分析. 将光测与波动实验技术应用到复杂界面、复杂载荷及纳微结构损伤演化领域, 并使纳观动力学成为材料变形和损伤分析的有力工具. 在热/机械耦合冲击下, 微裂纹产生(此时电池可能已失效, 影响能量转化效率)并发展, 直至宏观裂纹出现, 依照纳米尺度理论推导材料耦合冲击下损伤效应的控制方程, 建立裂纹、位错、孔洞等微纳结构及宏观量有机结合的损伤模型是该研究的必要途径. 利用干涉标定技术, 高速测试耦合冲击下新鲜和老化的非均质材料动态响应、变形场及应变波、应力波的传播过程, 可获取复杂应力相互作用规律、孔洞及动态裂纹损伤产生、演化的机理, 为耦合冲击下电池的损伤效应、寿命评估、材料配方及抗冲击性能提供实验依据. 更重要的是, 从纳米尺度上, 考察微结构、微裂纹等演化机理, 对于认识非均质材料变形破坏本质, 合理设计和有效利用电池, 助推新能源产业的发展, 具有重要理论意义和工程应用价值.

参考文献

1 Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. Nature, 2012, 486: 43–51
2 Novoselov K S, Falko V I, Colombo L. A roadmap for graphene. Nature, 2012, 490: 192–200
3 Zhang L, Yu J, Yang M, et al. Janus graphene from asymmetric two-dimensional chemistry. Nat Commun, 2013, 4: 1443–1450
4 Chen J, Costan E, Huis M, et al. Atomic pillar-based nanoprecipitates strengthen AlMgSi alloys. Science, 2006, 312: 416–419
5 Xu S, Qin Y, Xu C, et al. Self-powered nanowire devices. Nat Nanotechnol, 2010, 5: 366–373
6 Niu W X, Xu G B. Crystallographic control of noble metal nanocrystals. Nano Today, 2011, 6: 265–285
7 Yan W M, Chu H S, Lu M X, et al. Degradation of proton exchange membrane fuel cells due to CO and CO_2 poisoning. J Power Sources, 2009, 188: 141–147
8 Zhang S, Yuan X, Jason N, et al. Effects of open-circuit operation on membrane and catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. J Power Sources, 2010, 195: 1142–1148
9 Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres. Nat Commun, 2011, 2: 571–579
10 Jiao L, Zhang L, Wang X, et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. Nature, 2009, 458: 877–880
11 Chen M, Wu B H, Yang J, et al. Small adsorbate-assisted shape control of Pd and Pt nanocrystals. Adv Mater, 2012, 24: 862–879
12 Väyrynen A, Salminen J. Lithium ion battery production. J Chem Thermodyn, 2012, 46: 80–85
13 Bealing C, Baumgardner W, Choi J, et al. Predicting nanocrystal shape through consideration of surface-ligand interactions. ACS Nano, 2012, 6: 2118–2127
14 Jung H G, Hassoun J, Park J B, et al. An improved high-performance lithium-air battery. Nat Chem, 2012, 4: 579–585
15 Bruce P, Freunberger S, Hardwick L, et al. Li-O_2 and Li-S batteries with high energy storage. Nat Mater, 2012, 11: 19–29
16 Park O, Cho Y, Lee S, et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel. Energy Environ Sci, 2011, 4: 1621–1634
17 李永, 宋健. 非均质材料电磁力学与功能设计. 北京: 国防工业出版社, 2010. 136–149
18 Sun Y K, Chen Z H, Noh H J, et al. Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries. Nat Mater, 2012, 11: 942–947
19 Jiang H, Ma J, Li C Z. Mesoporous carbon metal oxide nanomaterials as electrodes. Adv Mater, 2012, 19: 1–6
20 Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. Nature, 2008, 451: 652–657
21 Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. Energ Environ Sci, 2011, 4: 3243–3262
22 Sun Z Z, Yan Z, Yao J, et al. Growth of graphene from solid carbon sources. Nature, 2010, 468: 549–552
23 Qin Y, Wang X D, Wang Z L. Microfiber-nanowire hybrid structure for energy scavenging. Nature, 2008, 451: 809–813
24 Wang X D, Song J H, Liu J, et al. Direct current nanogenerator driven by ultrasonic wave. Science, 2007, 316: 102–105
25 Li H, Wang Z X, Chen L Q, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries. Adv Mater, 2009, 21: 4593–4607
26 Jung H G, Hassoun J, Park J B, et al. An improved high-performance lithium—Air battery. Nat Chem, 2012, 4: 579–585
27 Akiyama Y, Sodaye H, Shibahara Y J, et al. Study on degradation process of polymer electrolyte by solution analysis. J Power Sources, 2010, 195: 5915–5921

28 Suenaga K, KoshinoM. Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge. Nature, 2010, 468: 1088–1090
29 Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. Nat Mater, 2009, 8: 500–506
30 Chung S Y, Choi S Y, Lee S S, et al. Distinct configurations of antisite defects in ordered metal phosphates: Comparison between $LiMnPO_4$ and $LiFePO_4$. Phys Rev Lett, 2012, 108: 195501
31 Wu G, More K L, Johnston C M, et al. High performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. Science, 2011, 332: 443–447
32 Sasaki T, Ukyo Y, Novák P. Memory effect in a lithium-ion battery. Nat Mater, 2013, 16: 3623–3630
33 Zhang H G, Yu X D, Braun P V. Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes. Nat Nanotechnol, 2011, 6: 1–5
34 Yang R S, Qin Y, Dai L M, et al. Flexible charge-pump for power generation using laterally packaged piezoelectric-wires. Nat Nanotechnol, 2009, 4: 34–39
35 Park M H, Kim M G, Kim K J, et al. Silicon nanotube battery anodes. Nano Lett, 2009, 9: 3844–3847
36 Song M K, Park S J, Alamgira F M, et al. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: The latest developments, challenges, and perspectives. Mat Sci Eng R, 2011, 72: 203–252
37 李永, 舒畅. 梯度复合材料在热力电磁耦合作用下的损伤测试系统. 中国发明专利: CN101979997, 2012-06-06
38 李永, 宋健. 车辆制动系统电磁动力学与耦合控制. 北京: 国防工业出版社, 2008. 186–195
39 李永, 宋健. 车辆稳定控制技术. 北京: 机械工业出版社, 2013. 189–201
40 李永, 舒畅. 一种梯度多铁材料及其制法. 中国发明专利: CN102199717B, 2012-12-19
41 李永, 宋健. 车辆电子电磁器件力学. 北京: 人民交通出版社, 2010. 192–208

Damage effects of heterogeneous material of new energy automotive batteries under thermomechanical shocks

LI Yong[1,2], SONG Jian[2] & YANG Jie[2,3]

[1] *Key Laboratory of Dynamics and Control of Flight Vehicle, Ministry of Education, School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*
[2] *State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China;*
[3] *School of Economics and Management, Beihang University, Beijing 100191, China*

Heterogeneous material plays an important role in batteries of new energy automotive because of excellent performance, attracting academic attentions on its load, temperature environment, and properties. One primary application of the material is to protect battery from thermomechanical shocks through its gradient concentration and heterogeneity of microstructure. Briefing on the theory and experimental techniques and reviewing damage effects under thermomechanical shocks, the article presents the evolution of crack, interface, and holes, their dynamics and relationship with macro performance to highlight the deformation process. The aim is to support analysis and prediction of the fatigue behavior, proper utilization, and optimization of the design of batteries for new energy automotive.

battery heterogeneous materials, coupled shocks, micrograph, damage evolution

doi: 10.1360/972013-27