文章编号:1007 - 4252(2023)01 - 0001 - 022　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0008

锂离子电池热失控机理及安全提升策略研究进展

孙　聪[1],邵　庆[1],王致富[2],张世豪[2],程　琦[2,*]
(1.中汽研汽车检验中心(武汉)有限公司,武汉,430058;2.广东邦普循环科技有限公司,佛山,528100)

摘要:随着新能源车爆发式增长,动力锂离子电池需求量快速扩张,作为电动车的能源载体,锂电池的安全性不容忽视。据统计,新能源汽车 80% 的故障来源于动力电池,随着新能源汽车的愈发普及,其安全性问题越来越受到市场关注。针对锂电池热失控事故产生的原因,本文将从锂电池的热失控的机理(包括外部原因和内部原因)、应对策略进行分析,并对锂离子电池的安全性改进提出相应对策,为设计高安全性锂离子电池提供了一定的理论依据。

关键词:锂离子电池; 热失控; PACK; 固体电解质; 高压正极
中图分类号:TM 918.2　　**文献标志码**:A

Research progress of thermal runaway mechanism and safety improvement strategies of Li-ion batteries

SUN Cong[1], SHAO Qing[1], WANG Zhi-fu[2], ZHANG Shi-hao[2], CHENG Qi[2,*]
1. CATARC Automotive Inspection Center (Wuhan) Come., Ltd., Wuhan, 430058
2. Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528100, China

Abstract: With the increase of new energy vehicles, the requirements for lithium-ion batteries expands rapidly. As the heart of electric vehicles, the safety of lithium batteries cannot be ignored. According to statistics, 80% of the failures of new energy vehicles caused by batteries. With the increasing popularity of new energy vehicles, their safety problems attract more and more attention. Regarding the reasons of thermal runaway accidents of lithium batteries, this paper will analyze the mechanism of thermal runaway of lithium batteries (including external causes and internal causes) and coping strategies, and put forward corresponding countermeasures for the safety improvement of lithium ion batteries, providing theoretical basis for the design of high-safety lithium ion batteries.

Key words: Lithium-ion Battery; Thermal Runaway; PACK; Solid Electrolyte; High Pressure Positive Electrode

收稿日期:2022-12-13;　　**修订日期**:2023-02-09

作者简介:孙　聪(1994-), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为锂电池动力系统产品可靠性(E-mail:suncong@catarc.ac.cn).

通信作者:程　琦(1989-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为废旧动力电池资源化利用(E-mail:964716664@qq.com).

0　引言

锂离子电池的能量高、寿命长、电压高的优点使得其被广泛应用于新能源汽车、储能设备和 3C 电子,近年来新能源汽车爆发式增长更加带动了锂离子电池的产量。2021 年锂离子电池年产量达 324GWh,同比增长 106%[1-3]。作为电动车的关键核心设备,锂离子电池的安全性不容忽视,锂电池燃爆事故也频有报道。据 FAA 大数据统计发现,锂离子电池火灾事故中,内外部短路占比 68%,充放电占比 15%,安全性差必然制约高能电池的发展[4]。因此,对锂离子电池热失控原理分析及高安全性电池体系的研究不但能探索锂离子电池热失控的主因,加强对热失控的理解,还可以对锂离子电池热失控行为进行数据量化。在此基础上,研发出高安全性电池体系,提高锂离子电池的安全性,保护消费者的人身和财产安全[5-7]。

1　热失控

过充、火源、挤压、穿刺、短路都会造成锂离子电池热失控行为的发生,热失控的顺序为 SEI 膜分解、电解液分解、正极释氧分解。在此过程中,短时间内电池内部会产生大量的热,内部温度急剧升高,最后燃烧爆炸,释放出大量有毒烟雾[8]。

清华大学的欧阳明高对 50Ah 的方形锂离子电池热失控的过程进行了详细研究。将电池置于密闭容器中,外部加热诱发锂离子电池发生热失控,记录整个过程中电芯表面温度[9]。如图 1 所示,电芯在温度达到 167.2℃时发生了热失控。表现为升温速率快速增大,可高达 930℃/min,8s 后冲破安全阀。即使安全阀可以保护方形电芯,但是热失控发生后,安全阀依然达不到保护效果。此后对烟雾成分分析,结果表明热失控产生的烟雾成分和固体颗粒成分多达 31 种。

2　热失控原因

2.1　外部原因

外力冲撞下(碰撞、穿刺、挤压、振动等),电池模组变形,导致危险后果:有机电解液泄漏燃烧,隔膜刺穿造成内部短路。尤其是正负极内部短路。相比碰撞,穿刺导致的热失控更加剧烈[10-13]。

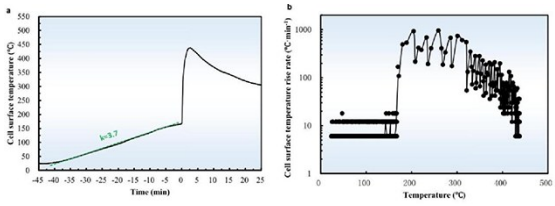

图 1　(a)电池温度随时间变化图;(b)电池升温速率与温度的变化图[9]

Fig. 1 (a) Temperature changes on the surface along with time; (b) Temperature rise rate on the battery surface[9]

过充放电也可以触发热失控。过充放电的形式包括外短路、过充电、过放电。过充电是由于过量的锂离子嵌入,锂枝晶在负极极表面生长。过放电是锂离子的过度脱出使得正极晶相结构坍塌,导致晶格氧释放且与电解液发生副反应产生热量,同时分解大量气体,排气阀打开,与空气接触发生更剧烈的放热[14]。

2.2　内部原因

内部原因和电池材料的选用、封装都有很大关系,长时间循环后电池析锂,副反应增多,容易产生气体导致电池胀气,同时锂枝晶刺穿隔膜发生短路。目前隔膜大多选用的是 7μm + 单面涂 1.5μm (Al_2O_3),隔膜越薄,安全风险越大。同时正极材料的过渡金属元素在循环过程中都会发生溶解,尤其是 Mn 元素的溶解会对锂离子电池的循环寿命造成严重损伤。副反应增多,内阻增大。追求快充,高比能量,导致电池的不一致性放大,发热量增加,温度升高[15-17]。

3　改进措施

3.1　热管理技术

热管理失控是锂离子电池发生火灾的重要原因。锂离子电池的正常工作温度范围是 25 ~ 40℃,过高和过低都会导致一系列安全问题。温度过高会使其电阻、电压、电流发生变化,影响电池寿命,引发安全问题。温度过低使其容量降低,过度自放电,当温度低于 0℃时,充放电会引发内部析锂刺穿隔膜,引起电池内部短路,发生自燃爆炸[18]。

热管理系统是控制和优化整车热量的系统。因

为新能源使用的是电池,动力方式的转变需要重新构建热管理系统。例如把热管理系统防护范围扩展到电池全生命周期,搭建系统化安全模型,计算机大数据学习,对汽车安全隐患做到全天候监视[19]。

同时为使动力电池的电阻维持在合理范围内,电池组的热管理系统必须高效。目前冷却技术有风冷、液冷、直冷技术三种,国内的电池组热管理系统主要采用风冷技术,国外的一般采用液冷技术[20]。风冷是利用风机为电池组降温。风冷技术原理简单,成本低,但是散热不好。液冷是利用换热器电池将热量带走。液冷效率高,技术难度大,成本较高。

相变材料是利用材料变相(PCM)蒸发潜热原理,吸收电池的热量,在充电或者低温时将其热量释放。这种技术散热效率高出液冷 4 ~ 5 倍,结构紧凑,技术门槛较高[21]。

3.2 封装技术

锂离子电池封装(PACK,见图 2)处在电芯制造的一个中间过程,封装(PACK)工艺在锂离子电池安全性方面非常关键。电池应用对防撞击性能要求越来越高,传统的电芯封装都没有固定措施,当电池受到撞击时会出现极耳断裂,电极短路引发火灾,电池的起火往往是单个电池起火继而引发周围电芯起火,最后造成整个电池组的起火或者爆炸,电芯外部防护非常重要[22]。

PACK 工艺的核心安全技术有防爆技术、差温结构件密封技术、摩擦焊接技术、铝壳深度拉伸技术、铜铝软连接高分子焊接技术等。灌封胶也对安全性起重要作用。相比聚氨酯、环氧树脂等锂电封装材料,有机硅灌封胶在导热、阻燃、减震、防爆等方面具有优势。随着市场对锂电安全、稳定性要求提高,有机硅封装材料有望在封装材料中脱颖而出。其能有效解决单体电池失效所引发的电池包爆炸隐患,提高安全性和稳定性[23]。

为了达到符合国家标准的能量密度,目前电池朝着厚度增大,高度增加的方向发展,但是随着厚度的增加,电池的散热性能降低,随着高度的增加,电解液出现贫富液现象,电解液浸润性不好,死区和析锂可能性增大。

宁德时代的 CTP 技术,比亚迪的刀片电池成组时直接跳过模组,这样集成效率提升,搭载同样重量和体积的电池可以拥有更长的续航能力。

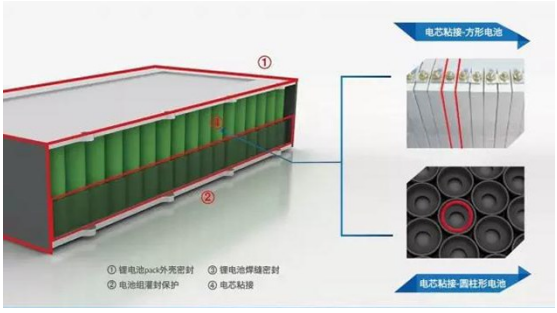

图 2 电池封装示意图

Fig. 2 Schematic diagram of battery package

比亚迪的刀片电池完美通过了动力电池安全领域最严酷的针刺测试。从设计角度看,“刀片电池”形状是长条形,散热面积较大,针刺时短路的回路比较长,所以产热的能力相对下降,使得升温速率降低,安全性能大幅提高。刀片电池在安全方面取得的长足进展,首先便是对针刺试验的突破。

3.3 固态电解质

传统的电解液是由碳酸酯溶剂和 $LiPF_6$ 构成的。在高温下。当温度达到 70℃ 时,由碳酸酯电解液和正极材料形成的固体电解质界面(SEI)将分解并引起一系列自加速放热反应导致电池热失控。此外,碳酸酯电解液由于其低沸点和低闪点的特性在热滥用的情况下,非常容易引发火灾甚至产生爆炸事件。因此,对电解液进行创新来解决安全问题也非常有必要。聚合物电解质被认为是解决安全问题的不二之选[24]。

高压聚合物电解质在实现高能量密度聚合物电解质电池方面发挥着重要作用,但进展速度缓慢,因为高压抗氧化聚合物电解质的获得非常少。在此,苏州大学晏成林,钱涛等人报道了一种不可燃耐高压聚合物电解质(HVTPE),能承受 5.5 V 的高电压(见图 3)[25]。得到的 HVTPE 具有较低的 HOMO 能量,表明其具有较高的抗氧化能力,避免了正极附近电解质的分解发生不可控反应。将 4.9 V 级 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 作为正极,电池表现出稳定的循环性能。此外,HVTPE 2.3 GPa 的高模量可以有效地抑制锂枝晶的刺穿,且氟取代有效地抑制了燃烧过程中氧自由基的传播,使 HVTPE 变得不可燃,电池安全方面得到了显著提高。这为实现聚合物电解质电池的高安全性开辟了新的途径。

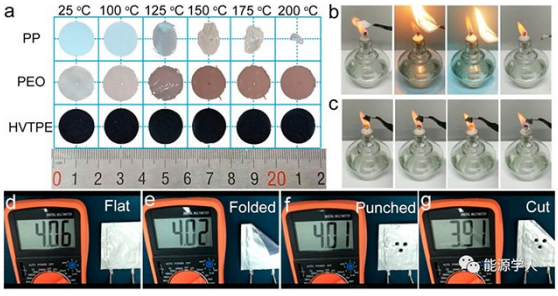

图 3　(a)PP 隔膜, PEO-GPE 和 HVTPE 在不同温度下的热收缩(b, c)PEO-GPE 和 HVTPE 的可燃性实验;(d-f)Li/HVTPE/LNMO 电池在测试前,折叠后,钉子穿透和切割后的电压测试[25]

Fig. 3 (a) Illustration of the thermal shrinkages of PP separator, PEO-GPE, and HVTPE at different temperatures. Flammability test for (b) PEO-GPE and (c) HVTPE. The potential monitoring and safety tests for the punch cell based on Li/HVTPE/LNMO (d) before testing and (e) after folding, (f) nail penetration, and (g) cutting into two parts[25]

中科院温兆银研究员以石榴石型固体电解质($Li_{6.4}Ga_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$, LLZO-Ga)为填料,在 PVDF-HFP 的磷酸三乙酯/氟代碳酸乙烯酯(TEP/FEC)混合溶液中引发 PVDF-HFP 的脱氟和交联过程,制备了优良离子电导率的防火型凝胶电解质[26],所得的凝胶聚合物电解质具有良好的阻燃性。优化后的凝胶聚合物电解质的离子电导率最高可达 $1.84\times10^{-3}S^{-1}$,在 20℃时,其电化学窗口可达 4.75V。该凝胶聚合物电解质具有很好的耐火性能,在剪切和火烧极端条件下仍能为二极管供能(见图 4)。

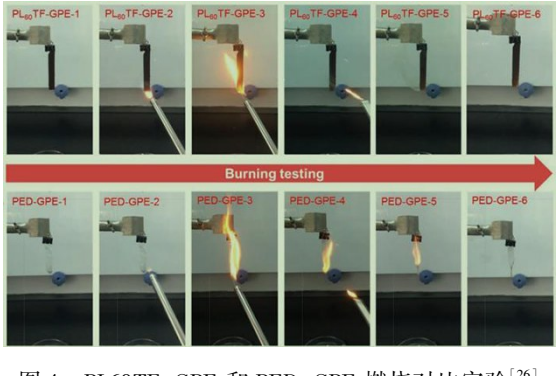

图 4　PL60TF-GPE 和 PED-GPE 燃烧对比实验[26]

Fig. 4 Burning tests of PL60TF-GPE and PED-GPE with a fire at about 528°C[26]

3.4　正极改性

研究表明,提高充电截止电压是提高能量密度的一种实用方法。但是,在充满电的状态下,Ni^{4+}-O 键不稳定,会趋向转变成更加稳定的 Ni^{2+}形式并释放出氧气,这会与电解质发生反应引发电池热失控。此外,在高电压下,会加速不可逆的过渡金属(TM)迁移和严重的相变,从而导致颗粒破裂,暴露的新界面与电解液继续反应,加速了材料的粉化。采用表面涂层包覆,离子掺杂,浓度梯度结构以及在电解液中添加添加剂等技术可有效克服上述问题。表面包覆已被认为是改善 NCM 材料性能的最有效方法之一,如用 MgO、Al_2O_3、SiO_2、TiO_2、ZnO、SnO_2、ZrO_2等物质对正极材料进行表面包覆,可以降低脱 Li^+后正极与电解液的反应,同时减少正极的释氧,抑制正极物质发生相变,提高其结构稳定性,降低晶格中阳离子的无序性,从而降低循环过程中的副反应产热[27-29]。

清华大学汽车安全与节能国家重点实验室欧阳明高院士团队对 TiO_2 涂层的 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523)正极和石墨负极的软包电池进行了电化学性能和安全性能比较(见图 5)[30]。研究表明,含有 TiO_2涂层 NCM523 正极的电池在高截止电压下表现出更好的循环性能。电化学交流阻抗谱分析表明,TiO_2包覆的 NCM523 正极使电池具有更加稳定的电荷转移阻抗。TiO_2涂层显著提高了正极颗粒的界面稳定性,并保护了颗粒免受电解液的严重腐蚀。TiO_2包覆能够有效提升全电池的安全性。

4　展望

本文结合锂离子电池热失控事故产生的原因,分析了外部原因和内部原因的不同特征,综述了热管理技术、Pack、电解液、正极几个方面加强锂离子电池安全性的研究成果,并对这些安全性改进策略进行了分析,为设计高安全性锂离子电池提供了一定的思路,并对其未来发展做出了分析与展望[31-33]。

参考文献:

[1] Zhang Y J, Wang H W, Li W F, et al. Quantitative identification of emissions from abused prismatic Ni-rich lithium-ion batteries [J]. eTransportation, 2019, 2: 100031.

[2] Zhou Q, Dong S M, Lv Z L, et al, A temperature respon-

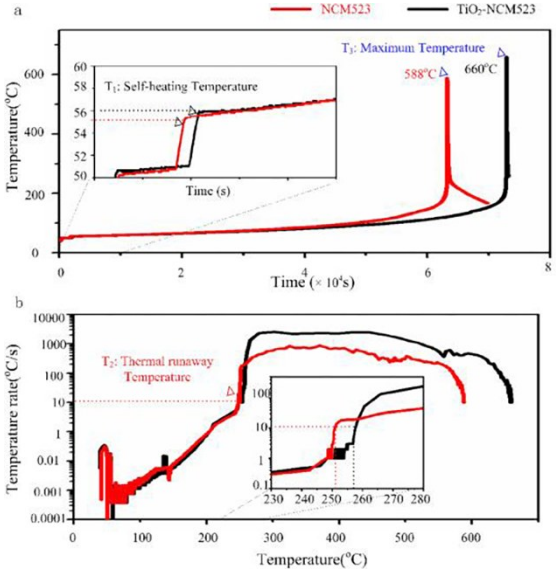

图 5 NCM523 和 TiO_2-NCM523 的散热性能比较[30]

Fig. 5 Thermal runaway characterization of NCM523 and TiO_2-NCM523[30]

sive electrolyte endowing superior safety characteristic of lithium metal batteries [J]. Advanced Energy Material, 2019, 1903441.

[3] Sun J, Li J, Zhou T, et al. Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery [J]. Nano Energy, 2016, 27: 313-319.

[4] Huang P, Wang Q, Li K, et al. The combustion behavior of large scale lithium titanate battery [J]. Science Report, 2015, 5: 7788.

[5] Kevin M W, Steven J L, Timothy G T. A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium ion batteries [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 129: 263-277.

[6] Sun J, Li J, Zhou T, et al. Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery [J]. Nano Energy, 2016, 27: 313-319.

[7] Liu X, Stoliarov S, Denlinger M, et al. Comprehensive calorimetry of the thermally-induced failure of a lithium ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2015, 280: 516-525.

[8] Huang P, Wang Q, Li K, et al. The combustion behavior of large scale lithium titanate battery [J]. Science Report, 2015, 5: 7788.

[9] Hou J X, Feng X N, Wang L, et al. Unlocking the self-supported thermal runaway of high-energy lithium-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2021, 39: 395-402.

[10] Finegan D P, Scheel M, Robinson J B, et al. In-operando high speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway [J]. Nature Communications. 2015, 6: 6924.

[11] Feng X, Lu L, Ouyang M, et al. A 3D thermal runaway propagation model for a large format lithium ion battery module [J]. Energy, 2016, 115: 194-208.

[12] Mancin S, Diani A, Doretti L, et al. Experimental analysis of phase change phenomenon of paraffin waxes embedded in copper foams [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 90: 79-89.

[13] Zheng S Q, Wang L, Feng X N, et al. Probing the heat sources during thermal runaway process by thermal analysis of different battery chemistries [J]. Journal of Power Sources, 2018, 378: 527-536.

[14] Zhang P, Xiao X, Ma Z W. A review of the composite phase change materials: Fabrication, characterization, mathematical modeling and application to performance enhancement [J]. Applied Energy, 2016, 165: 472-510.

[15] Lee Y, Kim S, Mun J Y, et al. Influence of salt, solvents, and additives on the thermal stability of delithiated cathodes in lithium ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 807(15): 174-180.

[16] Golubkov A W, Scheikl S, Planteu R, et al. Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes impact of state of charge and overchare [J]. RSC Advances, 2015, 5: 57171-86.

[17] Feng X, Sun J, Ouyang M, et al. Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module [J]. Journal of Power Sources, 2015, 275: 261-73.

[18] Mao B, Chen H, Cui Z, et al. Failure mechanism of the lithium ion battery during nail penetration [J]. International Journal of Heat Mass Transfer. 2018, 122: 1103-1115.

[19] ShiY, Daniel J N, Wang M, et al. Exothermic behaviors of mechanically abused lithium-ion batteries with dibenzylamine [J]. Journal of Power Sources, 2016, 326: 514-521.

[20] Zhang Y, Mei W, Qin P, et al. Numerical modeling on thermal runaway triggered by local overheating for lithium iron phosphate battery [J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 192: 116928.

[21] Liu X, Zhang Y, Liu Y, et al. A review on thermal management system for Li-ion battery [J]. Battery Bimonthly, 2022, 52(2): 208-212.

[22] Kim J, Mallarapu A, Finegan D P, et al. Modeling cell venting and gas-phase reactions in 18650 lithium ion batteries during thermal runaway [J]. Journal of Power Sources, 2021, 489: 229496.

[23] Vendra C M R, Shelke A V, Buston J E H, et al. Numerical and experimental characterisation of high energy density 21700 lithium-ion battery fires [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 160: 153-165.

[24] Zhao J, Lu S, Fu Y, et al. Experimental study on thermal runaway behaviors of 18650 Li-ion battery under enclosed and ventilated conditions [J]. Fire Safety Journal, 2021, 125: 103417.

[25] Liu J, Shen X W, Zhou J Q, et al, Nonflammable and high-voltage-tolerated polymer electrolyte achieving high stability and safety in 4.9 V-class lithium metal battery [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11, 45048-45056

[26] Xu D, Su J M, Jin J, et al. In situ generated fireproof gel polymer electrolyte with $Li_{6.4}Ga_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$ as initiator and ion-conductive filler. Advanced energy materials [J]. 2019, 9(25): 190061.

[27] Chen J, Ren D, Hsu H, et al. Investigating the thermal runaway features of lithium-ion batteries using a thermal resistance network model [J]. Applied Energy, 2021, 295: 117038.

[28] Jindal P, Kumar B S, Bhattacharya J. Coupled electrochemical-abuse-heat-transfer model to predict thermal runaway propagation and mitigation strategy for an EV battery module [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 39: 102619.

[29] Wang Z, Yang H, Li Y, et al. Thermal runaway and fire behaviors of large-scale lithium ion batteries with different heatingmethods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120730.

[30] Li Y, Liu X, Ren D S, et al. Toward a high voltage fast charging pouch cell with TiO_2 cathode coating and enhanced battery safety [J]. Nano Energy, 2020, 71: 104643.

[31] Wang Q, Mao B, Stoliarov SI, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. Prog Energy Combust Sci., 2019: 73, 95-131.

[32] Zhong G Z, Mao B B, Wang C, et al. Thermal runaway and fire behavior investigation of lithium ion batteries using modified cone calorimeter [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 135: 2879-2889

[33] Zhu X, Wang Z, 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.