

锂离子电池热失控早期预警研究进展

廖正海^{1,2}, 张国强^{1,2}

(1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、环境友好、无记忆效应等优点。作为电动乘用车、便携式电子设备、分布式储能等领域的核心部件,锂离子电池在遭遇机械滥用、电滥用、热滥用时,极易发展成为热失控,对其安全性产生极大威胁。为提高锂离子电池抗热失控风险能力,在符合出厂安全检测指标前提下,在其应用场景内引入热失控早期预警机制,在以锂离子电池为动力的应用系统安全管理中具有非常重要的实用价值。本文对现有的锂离子电池热失控早期预警技术研究进展进行了综述总结,并对锂离子电池热失控早期预警技术及其故障预测准确度的改进策略进行了展望,旨在对未来提升锂离子电池安全可靠性能提供指导意义。

关键词: 锂离子电池; 应用安全性; 热失控; 电池管理系统; 温度检测; 气体检测; 光谱技术

DOI: 10.12067/ATEEE1811044 **文章编号:** 1003-3076(2019)10-0061-06 **中图分类号:** TM912.9

1 引言

随着能源转型和能源革命的推进,高比能电池在电动乘用车、便携式电子设备、分布式储能领域的需求越来越显著。自 1980 年 Goodenough 制备出第一片钴酸锂锂离子电池雏形,1991 年索尼公司推出第一款商业化锂离子电池之后,由于锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、环境友好、放电平稳、无记忆效应等优点,受到了相关领域重点关注^[1,2]。然而受相关领域的安全性能升级需求影响,作为这些领域动力系统的核心部件,锂离子电池的安全性受到了行业内外的广泛关注。

热失控是锂离子电池安全性改善研究的主要对象^[3,4]。当受到外力作用导致电池壳体发生形变或刺穿造成电池机械滥用,或未按照电池本身电特性参数要求进行使用,导致过充电、过放电、外部短路造成电池电滥用,或因外部因素、电池副反应产热原因导致电池局部过热造成电池热滥用,都会使得锂离子电池在极短的时间内发生放热连锁反应,引起电池温度急剧升高,进一步发展成热失控,最终导致冒烟、起火燃烧甚至爆炸事故发生^[5,6]。

锂离子电池导致的冒烟、起火燃烧、爆炸事故对公众的生命财产安全产生了极大的威胁。特别是在大规模储能应用领域,当锂离子电池发生热失控,引发起火、爆炸等事故时,整个储能电站将毁于一旦,而且对电站周边环境、公众的安全与财产产生一定的负面效应。而实现大规模分布式能源的储存与可靠性应用,是当前国际能源战略部署的主要方针。为了提高锂离子电池产品的性能,提高抗热失控风险的能力,保障公众的生命、财产安全,国内外相关机构相继发布了锂离子电池安全性试验/测试规范^[7-10],通过模拟电池可能出现的故障现象来评价其是否满足出厂安全性能检测要求。

即使出厂的锂离子电池符合安全性检测标准,也无法完全避免锂离子电池热失控的发生。2016 年,Samsung Note 7 因工艺缺陷使得电池局部过热而引发了多起爆炸事故;2017 年,河南平顶山因电池过充电导致捷马电动单车发生起火爆炸事故;2018 年,美国加利福尼亚州一辆特斯拉 Model X 与高速公路隔离带碰撞造成电池机械滥用发生,最终导致车辆自燃^[3,4]。

锂离子电池热失控发展过程中,通常伴随着电

收稿日期: 2018-11-23
基金项目: 国家电网公司总部科技项目(B442GY170045)
作者简介: 廖正海(1994-),男,湖南籍,博士研究生,研究方向为光谱学与分析化学及高电压技术的学科交叉研究;
张国强(1964-),男,河北籍,研究员,博导,研究方向为在线监测与故障预警技术研究及仪器研制。

池温度、电压、电流以及副反应所释放出来的气体成分及其浓度的变化^[11]。因此,在相关领域中应用时,将电池温度、电压、电流以及副反应所释放出来的气体成分作为电池热失控故障辨识参数,引入热失控早期预警机制,是当前以锂离子电池为动力的应用系统安全管理升级的主要手段。

有鉴于此,本文对现有的锂离子电池热失控早期预警技术研究进展进行了综述总结,并对锂离子电池热失控早期预警技术及其故障预测准确度的改进策略进行了展望,旨在对未来提升锂离子电池应用安全可靠提供指导意义。

2 锂离子电池热失控早期预警技术研究进展

通过研究锂离子电池热失控行为,将电池温度、电压、电流以及副反应所释放出来的气体成分作为故障辨识与诊断参数,来实现电池热失控早期预警,从而提升锂离子电池安全性,保障人民的生命与财产安全,是很有必要且可行的方案。基于此,研究人员相继提出了基于电池管理系统(Battery Management System, BMS)实时监测电池电压、电流、电池表面温度等信号的热失控预警技术^[12-18]、基于电池内部状态预测的热失控预警技术、基于气体检测的锂离子电池热失控早期预警技术,并通过实验室试验和实际现场应用验证了相关预警技术确实可行。

2.1 基于内部状态预测的热失控预警技术

现代 BMS 依赖于监视外部参数(如电压、电流和电池表面温度)以保证电池工作的安全性、可靠性。但对于锂离子电池这一完全密闭系统而言,通过外部参数监测无法对其进行完全准确的模拟,也无法准确地反映其内部的电化学变化,从而使得现代 BMS 无法全面地评估电池单体的潜在热失控风险。有学者提出通过监测电池内部状态,来改进现代 BMS 中状态估计所需辨识参数,对电池热失控风险进行更精确的评估,在锂离子电池热失控早期预警中具有重要价值。

Grandjean T 等人对容量为 20A·h 的 LiFePO₄ 锂离子电池的热特性进行仿真研究,发现在大倍率放电状态下,电池内部温度与表面温度之间温差最大可达 20℃,认为通过测量电池表面温度,难以真实地反映锂离子电池的真实状态^[19]。

为了解决锂离子电池内部核心温度的监测难题,Parhizi M 等人根据锂离子电池的热特性以及热

失控过程中化学反应动力学特征,建立了基于热传导分析的电池内部温度追踪模型,并利用 Li(Ni_{0.45}Co_{0.1}Al_{0.45})O₂、LiMn₂O₄ 两种不同阴极材料的锂离子电池进行了实验验证。通过实验与仿真发现,热失控期间锂离子电池内部温度比表面温度高近 500℃,因此,认为单纯的利用表面温度测量值来预测锂离子电池热失控潜在风险是不合理的^[20]。图 1 为 Li(Ni_{0.45}Co_{0.1}Al_{0.45})O₂、LiMn₂O₄ 锂离子电池内部温度与表面温度测量曲线。

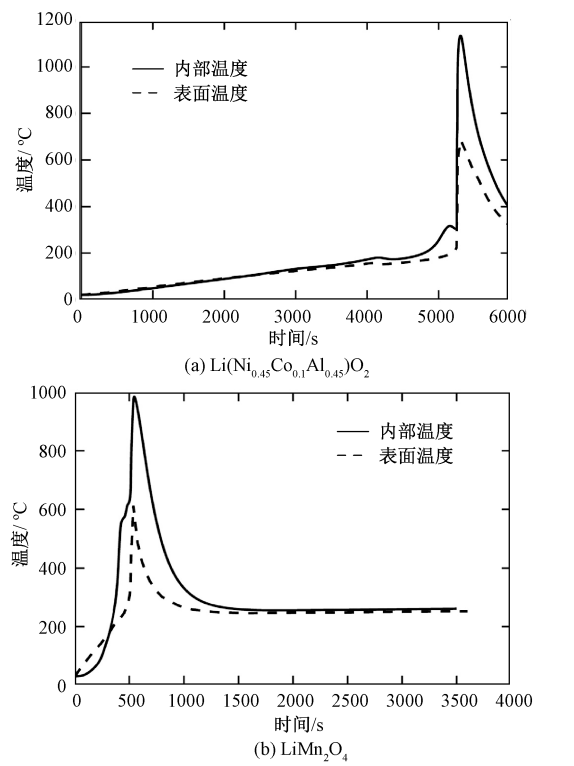


图 1 锂离子电池内部温度与表面温度测量曲线^[20]
Fig.1 Internal temperature and surface temperature of lithium-ion batteries^[20]

Raghavan A 等人提出了一种基于嵌入式可折叠布拉格光纤传感器的锂离子电池内部状态监测方案,当电池内部应力或温度发生变化时,布拉格光纤折射率、折射光波长随之变化,然后通过测量折射光波长的变化,判断电池内部应力和温度的变化,再配合现代 BMS,实时监控锂离子电池故障辨识参数,进而实时预测电池的荷电状态、健康状态,实现对锂离子电池热失控的早期预警^[21,22]。图 2 为嵌有可折叠布拉格光纤传感器的锂离子电池示意图。

Srinivasan R 则提出了一种基于阻抗相移快速监测法的锂离子电池热失控预警方法,利用具有高分辨率的 Solartron SI1287 电化学阻抗仪和 Solartron

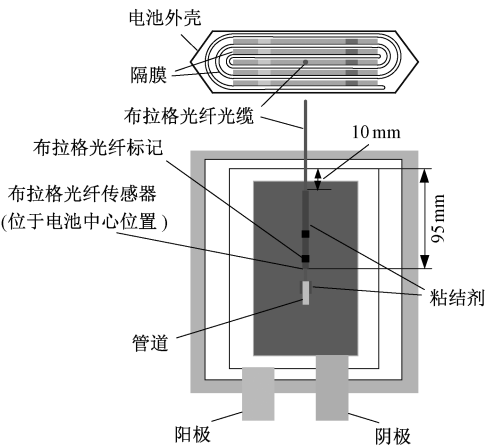


图 2 嵌有布拉格光纤传感器的锂离子电池示意图^[21]

Fig.2 Schematic of lithium-ion battery with embedded collapsible Bragg fiber sensor^[21]

SI1250 频率响应分析仪实时检测电池内部阻抗,将阻抗测量频率范围设定为 0.8Hz~1kHz,每隔 5Hz 采样一次,将扰动电流的幅值设定为 100~200mA,随后测取不同荷电状态下的锂离子电池内部阻抗,并将测得的内部阻抗分解为两个部分:阻抗振幅 $|Z|$ 和阻抗相移 φ ,再利用阻抗相移 φ 与电池容量弱相关,而与电池内部温度强相关规律,来实现锂离子电池内部温度在线监测,并认为在现代 BMS 中集成阻抗相移监视器能够有效预测并防止锂离子电池热失控发生^[23,24]。图 3(a)和图 3(b)分别为不同温度下锂离子电池阻抗谱和锂离子电池阻抗奈奎斯特分析图谱。从奈奎斯特图谱中可以看出阻抗振幅 $|Z|$ 、阻抗相移 φ 与阻抗实部 Z' 、虚部 Z'' 、阻抗角 θ 之间的关系,由于电池阻抗是与频率相关的复数,因此阻抗振幅 $|Z|$ 、阻抗相移 φ 均随阻抗测量频率的改变而变化。图 4 为热失控发展过程中锂离子电池内部阻抗相移和表面温度变化情况示意图,从图 4 中可以看出,热失控早期锂离子电池的表面温度变化缓慢,而内部阻抗相移则因为电池故障表现异常,因此认为采用内部阻抗相移快速监测法较表面温度监测法能够更有效地实现热失控早期预警。

2.2 基于气体检测的热失控早期预警技术

锂离子电池热失控早期,由于电池温度、放电电压、放电电流等特征识别参数的变化非常缓慢,通过现代 BMS 无法及早地监测到电池故障,而此时电池内部电化学反应会产生大量的气体物质,因此,利用气体检测传感器来实现锂离子电池热失控早期预警在理论上是可行的。

Fernandes Y 等人利用高分辨率的气体检测装

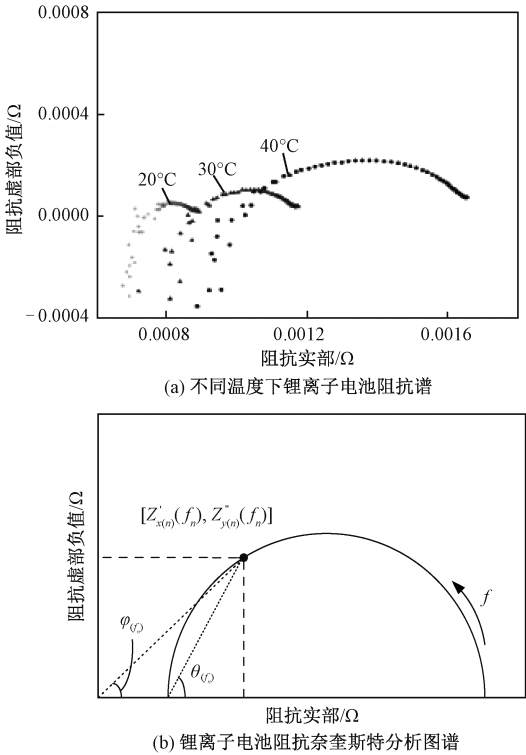


图 3 锂离子电池阻抗谱及其奈奎斯特分析图谱^[23,24]

Fig.3 Impedance spectrum of lithium ion battery and its Nyquist analysis^[23,24]

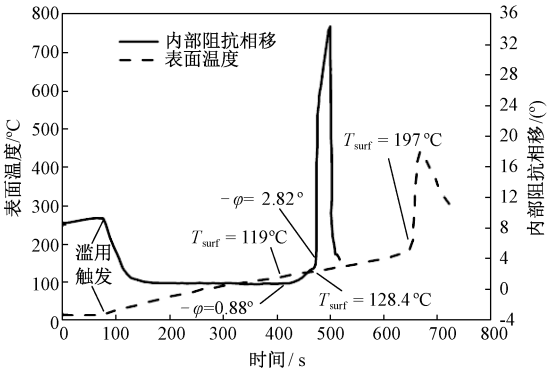


图 4 热失控过程中锂离子电池内部阻抗相移和表面温度变化曲线^[23]

Fig.4 Schematic of impedance phase shift and surface temperature of lithium ion battery during thermal runaway^[23]

置,实时地监测了 26650 型 LiFePO_4 锂离子电池从正常状态过充电至热失控状态的温度、气体发生行为。气体检测装置在热失控早期监测到了大量的碳酸二甲酯 (DMC)、 CO_2 、 CO 、碳酸甲乙酯 (EMC)、 CH_4 气体,一段时间后从观察到电池外壳破裂,判定其发生了热失控,此时电池产气速率急速上升,而且检测到了有害气体 CH_3OCH_3 、 CH_3OCHO 、 C_2H_4 ^[25]。

哈尔滨工业大学的王书洋通过对锂离子电池的有机电解液进行红外谱图测试,发现酯官能团在 1760cm^{-1} 处存在强度较大、峰型尖锐的吸收峰,在 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 处,通过酯官能团的指纹吸收区可以判定具体的酯种类^[26]。结合 Fernandes Y 和王书洋的实验结果,利用红外光谱技术、气体传感技术等实时监测电池内可挥发性有机电解液或副反应产生的 CO_2 、 CO 之类的无机气体理论上都能有效地实现锂离子电池热失控早期预警。

王志荣等人公开了一项基于气体检测的锂离子电池热失控自动报警器及其监测方法的发明专利,如图 5 所示,该专利由气体收集装置、气体检测装置、控制装置、报警装置组成,其中,气体检测装置采用了 H_2 和 CO 具有高灵敏度的费加罗气体传感器 TGS822TF,该传感器在室温条件下的气体浓度测量范围为 $100\sim 1000\text{ppm}$,当传感器检测到 CO 和 H_2 浓度达到 120ppm 时报警装置响应,发出警报信号^[27]。王志荣等人的发明也证实气体检测传感器应用在锂离子电池热失控早期预警技术上是切实可行的。

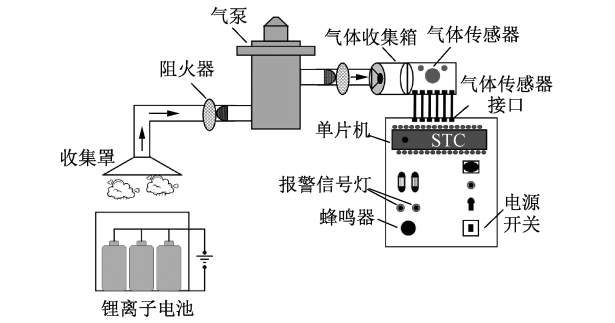


图 5 基于气体监测的锂离子电池热失控自动报警器^[27]
Fig.5 Schematic of automatic alarm device for lithium-ion battery during thermal runaway based on gas monitoring^[27]

美国 Nexceris 公司也公开了一项基于气体监测的锂离子电池热失控自动报警系统的发明专利,与王志荣的专利不同之处在于,该系统中气体检测装置采用了自主研发的 ppb 级 SnO_2 基陶瓷半导体气体传感器,通过监测电池热失控早期释放的电解液蒸汽,如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯,能更早地监测到锂离子电池热失控早期故障信号。图 6 为基于温度检测技术、电压检测技术、气体检测技术的锂离子电池热失控早期预警效果,从图 6 中可以看出采用气体检测技术能够在到达热失控峰值前 $7\sim 8\text{min}$ 实现检测并预警,比采用电压检测技术提前 2min ,比采

用温度检测技术提前 7.4min ,因此采用气体检测手段能更早地发出预警信息,为避免锂离子电池热失控或者人员撤离赢得了更多的时间^[28-32]。

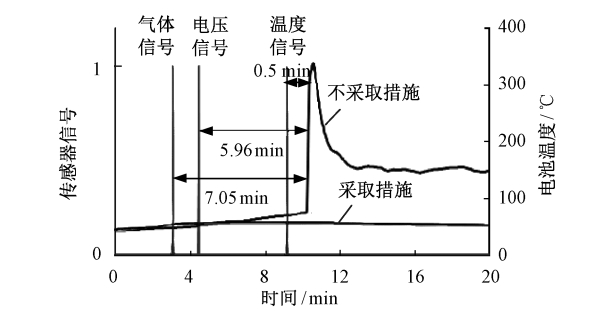


图 6 温度检测技术、电压检测技术、气体检测技术热失控预警效果比较^[28]
Fig.6 Comparison of early-warning results of novel gas sensor, temperature sensor and voltage sensor^[28]

3 结论

受以热失控为特征的安全性问题制约,锂离子电池作为便携式移动电子设备、电动乘用车、航天航空动力电源、分布式储能等领域的能源解决方案的核心部件,其安全性受到了行业内外外的广泛关注。

现有研究表明,将电池温度、电压、电流以及副反应所释放出来的气体成分作为故障辨识参数,实现锂离子电池热失控早期预警,提升锂离子电池安全可靠,保障人民的生命与财产安全,是很有必要且可行的方案。

针对现代 BMS 实时监测的热失控预警技术,为了提高其故障监测能力,可采用或研制出更高精度、更高可靠性的温度传感器、电压传感器;为了提高其故障诊断能力,则需要设计出可靠性更强,预测准确度更高,故障识别速度更快的状态参数估计模型。

针对基于电池内部状态预测的热失控预警技术,一方面需要提高嵌入电池内部的传感器检测分辨率和耐高温能力,另一方面则需要对锂离子电池的封装工艺进行改进,以保证嵌入有检测传感器的锂离子电池正常工作时电解液不会泄漏。最后可以将电池内部温度预测技术与现有的 BMS 实时检测技术进行配合,从而建立精确度更高的锂离子电池热失控潜在风险评估模型。

针对气体检测的锂离子电池热失控早期预警技术,由于现有的电化学原理传感器、半导体传感器等均存在检测精度不高、气体交叉干扰以及气体传感

器中毒等问题, 因此研制便携式新型气体传感器, 如 MEMS 光声光谱仪、红外光谱仪等微型光学气体传感器, 在基于气体检测的锂离子电池热失控早期预警应用中是很有价值的。

参考文献 (References):

- [1] Nishi Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future [J]. Journal of Power Sources, 2001, 100 (1-2): 101-106.
- [2] 赵文智, 刘合, 张国生 (Zhao Wenzhi, Liu He, Zhang Guosheng). 石油被替代的可能性与路径之思考 (The possibility and scenarios of petroleum's substitution) [J]. 科学通报 (Chinese Science Bulletin), 2017, 62 (36): 4228-4236.
- [3] Feng X N, Ouyang M G, Liu X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review [J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 246-267.
- [4] Liu K, Liu Y Y, Lin D C, et al. Materials for lithium-ion battery safety [J]. Science Advances, 2018, 4 (6): 1-11.
- [5] 何向明, 冯旭宁, 欧阳明高 (He Xiangming, Feng Xuning, Ouyang Mingao). 车用锂离子动力电池系统的安全性 (On the safety issues of lithium ion battery) [J]. 科技导报 (Science & Technology Review), 2016, 34 (6): 32-38.
- [6] 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.
- [7] 佟蕾, 田崔钧, 高申, 等 (Tong Lei, Tian Cuijun, Gao Shen, et al.). 电动汽车用动力电池对比测试分析 (Standard comparison test and analysis of electric vehicle power battery) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2017, 36 (4): 71-75.
- [8] GB/T 31485-2015, 电动汽车用动力蓄电池安全要求及试验方法 (Safety requirements and test methods for traction battery of electric vehicle) [S].
- [9] ISO 12405-3-2014, Electrically propelled road vehicles-Test specification for lithium-ion traction battery packs and systems-Part 3: Safety performance requirements [S].
- [10] IEC 62133.2-2017, Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes-Safety requirements for portable sealed secondary cells, and for batteries made from them, for use in portable applications - Part 2: Lithium systems [S].
- [11] 雷治国, 张承宁, 雷学国, 等 (Lei Zhiguo, Zhang Chengning, Lei Xueguo, et al.). 电动汽车用锂离子电
- 池热特性和热模型研究 (Research on thermal characteristics and thermal model of EVs lithium-ion battery) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2015, 34 (12): 59-64.
- [12] Lu L G, Han X B, Li J Q, et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2013, 226: 272-288.
- [13] 王立业, 王丽芳, 刘伟龙 (Wang Liye, Wang Lifang, Liu Weilong). 基于容量差的电动汽车主动均衡控制策略研究 (Research on active balance control strategy of electric vehicle based on capacity difference) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2017, 36 (11): 45-50.
- [14] 荣雅君, 杨伟, 牛欢, 等 (Rong Yajun, Yang Wei, Niu Huan, et al.). 基于 BP-EKF 算法的电动汽车电池管理系统 SOC 精准估计 (Accurate estimation of SOC value of electric vehicle battery based on EKF algorithm optimized by BP neural network) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2015, 34 (9): 22-28.
- [15] 杨海学, 张继业, 张晗 (Yang Haixue, Zhang Jiye, Zhang Han). 基于改进 Sage-Husa 的自适应无迹卡尔曼滤波的锂离子电池 SOC 估计 (States of charge estimation of lithium-ion battery based on improved Sage-Husa adaptive unscented Kalman filters) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2016, 35 (1): 30-35.
- [16] 隋欣, 陈永翀, 张晓虎, 等 (Sui Xin, Chen Yongchong, Zhang Xiaohu, et al.). 基于改进滑模观测器的锂离子电池荷电状态估计方法 (Improved sliding mode observer for state of charge estimation of lithium-ion battery) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2018, 37 (12): 69-78.
- [17] Ouyang M G, Liu G M, Lu L G, et al. Enhancing the estimation accuracy in low state-of-charge area: A novel on-board battery model through surface state of charge determination [J]. Journal of Power Sources, 2014, 270: 221-237.
- [18] Zheng Y J, Ouyang M G, Lu L G, et al. Understanding aging mechanisms in lithium-ion battery packs: From cell capacity loss to pack capacity evolution [J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 287-295.
- [19] Grandjean T, Barai A, Hosseinzadeh E, et al. Large format lithium ion pouch cell full thermal characterisation for improved electric vehicle thermal management [J]. Journal of Power Sources, 2017, 359: 215-225.
- [20] Parhizi M, Ahmed M B, Jain A. Determination of the core temperature of a Li-ion cell during thermal runaway [J].

- Journal of Power Sources, 2017, 370: 27-35.
- [21] Raghavan A, Kiesel P, Sommer L W, et al. Embedded fiber-optic sensing for accurate internal monitoring of cell state in advanced battery management systems part 1: Cell embedding method and performance [J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 466-473.
- [22] Ganguli A, Saha B, Raghavan A, et al. Embedded fiber-optic sensing for accurate internal monitoring of cell state in advanced battery management systems part 2: Internal cell signals and utility for state estimation [J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 474-482.
- [23] Srinivasan R, Demirev P A, Carhuff B C. Rapid monitoring of impedance phase shifts in lithium-ion batteries for hazard prevention [J]. Journal of Power Sources, 2018, 405: 30-36.
- [24] Srinivasan R, Carhuff B G, Butler M H, et al. Instantaneous measurement of the internal temperature in lithium-ion rechargeable cells [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 6198-6204.
- [25] Fernandes Y, Bry A, Persis S. Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2018, 389: 106-119.
- [26] 王书洋 (Wang Shuyang). 锂离子电池气体发生行为的研究 (Study of gas generation behavior of lithium ion battery) [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 (Harbin: Harbin Institute of Technology), 2012.
- [27] 王志荣, 杨赞, 佟轩, 等 (Wang Zhirong, Yang Yun, Tong Xuan, et al.). 基于气体监测的锂离子电池组热失控自动报警器及其监测方法 (Automatic alarm device for lithium ion battery thermal runaway based on gas monitoring) [P]. 中国专利 (Chinese Patent): CN108008083A. 2018-05-08.
- [28] Cummings S R, Swartz S L. Off-gas monitoring for lithium ion battery health and safety [R]. Wright Patterson AFB: Power Sources Committee Meeting, 2017.
- [29] Cummings S R, Swartz S L, Frank N B, et al. Systems and methods for monitoring for a gas analyte [P]. U. S. Patent: US2018/0003685A1. 2018-01-04.
- [30] Swartz S L, Cummings S R, Frank N B, et al. Lithium ion battery off-gas monitoring for battery health and safety [R]. Florida: 47th Power Sources Conference, 2016.
- [31] Hill D, Gully B, Agarwal A, et al. Detection of off gas-sing from Li-ion batteries [A]. 2013 IEEE Energytech [C]. Cleveland, USA, 2013. 142-149.
- [32] Wenger M, Waller R, Lorentz V R H, et al. Investigation of gas sensing in large lithium-ion battery systems for early fault detection and safety improvement [A]. IECON 2014-40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society [C]. Dallas, USA, 2015. 5654-5659.

Progress on early warning technology for thermal runaway of lithium-ion battery

LIAO Zheng-hai^{1,2}, ZHANG Guo-qiang^{1,2}

(1. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Lithium-ion batteries have the advantages of high specific energy, long cycle life, environmental friendliness, no memory effect, etc. As the core component in the fields of electric vehicles, portable electronic devices, and distributed energy storage, lithium-ion batteries are easily led to thermal runaways due to mechanical abuse, electrical abuse, and thermal abuse, posing a great threat to their safety. In order to enhance the anti-thermal runaway capability of lithium-ion batteries and ensure the safety of the public's life and property, the early warning mechanism for anti-thermal runaway is introduced in its application scenario, on the premise of meeting the safety inspection. The early warning mechanism is very important in the safety management of application systems powered by lithium-ion batteries. This paper summarizes the existing research of early warning mechanism for anti-thermal runaway of lithium-ion batteries. Finally, the research on improving the early warning mechanism and its fault prediction accuracy for anti-thermal runaway of lithium-ion batteries are prospected. The aim is to improve the safety and reliability of lithium-ion batteries' applications.

Key words: lithium-ion batteries; application safety; thermal runaway; battery management system; temperature detection; gas detection; spectroscopy technology