

车用锂离子电池热失控研究综述

胡 广^{1,2,3}, 廖承林^{1,2}, 张文杰^{1,2,3}

- (1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190;
2. 中国科学院电力电子与电气驱动重点实验室, 北京 100190;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:随着电动汽车的快速发展,锂离子电池得到了广泛应用,而锂离子电池的安全问题是电动汽车发展的基础。文中针对锂离子电池热失控的研究展开了全面综述。首先概述了电池在不同原因下引发的热失控,其中电池内部短路以及电池过充电是引发热失控的主要原因。同时重点总结了电池的整个热失控过程,包括单体电池的热失控机理以及热失控在电池组内的扩散。在此基础上从三个方面分别总结了提高锂离子电池安全性的方式,包括改善电池材料的温度特性、完善电池组散热系统的散热能力以及优化电池安全在线检测诊断与预警功能。最后总结了现有电池安全性研究的不足和未来研究方向,旨在对未来的电池安全研究提供参考。

关键词:锂离子电池;热失控;内部短路;过充电;热扩散;热管理

DOI: 10.12067/ATEEE2009011

文章编号: 1003-3076(2021)02-0066-15

中图分类号: TM912.9

1 引言

当今全球面临着资源短缺和环境污染两大问题。《2019 年国内外油气行业发展报告》中显示国内石油对外依存度超过 70%,而且国内大气污染也十分严峻。在能源制约以及大气污染的背景下,新能源汽车具有广阔的发展前景^[1,2]。中国汽车工业协会公布的数据显示,我国新能源汽车年销售量从 2014 年到 2019 年里,由 7.48 万辆增长到 120.6 万辆,其中大部分为电动汽车。以电动汽车为主的新能源汽车有望逐步取代一些传统燃料汽车^[3]。

随着电动汽车产业的发展,消费者对电动汽车的性能需求逐渐增大,尤其是续航里程和电池容量。由于锂离子电池具有能量密度大、比能量高、电压高、使用寿命长、自放电率低等特性,因此得到了广泛应用^[4-6]。《中国制造 2025》中明确提出,到 2020、2025 和 2030 年,我国动力电池比能量分别要达到 300、400 和 500(W·h)/kg。异常条件下,锂离子电池在比能量不断提高的同时,源自不可逆放热反应的热量导致电池热失控的风险也会增加^[7,8]。

其中热失控是指电池单体放热连锁反应引起电池温度不可控上升的现象^[9]。近些年,电动汽车因电池热失控而引发的爆炸自燃事故时有发生。这些电动汽车的安全事故给消费者带来很多顾虑,电动汽车产业的发展也势必受到一定程度上的限制。在 2020 年 5 月 12 日,由工业和信息化部组织制定的三项电动汽车强制性国家标准正式发布,将于 2021 年 1 月 1 日起开始实施。这三个强制性国家标准都与电池安全密切相关。锂离子电池作为电动汽车的核心部件,虽然目前着重于开发更高能量密度的电池,但是锂离子电池的热稳定性也要重视^[10]。锂离子电池能量密度提升的技术瓶颈归结于电池安全性问题。电动汽车的可持续发展有赖于锂离子电池安全性研究。

目前已有一些研究人员对锂离子电池的热稳定性做过研究和分析^[11-15]。本文将对锂离子电池热失控的研究展开全面综述,主要涵盖锂离子电池热失控的诱因、发生、扩散、改善以及预防五个部分,其中将重点分析讨论锂离子电池热失控机理以及提高电池热安全性等问题。

收稿日期: 2020-09-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0100107)

作者简介: 胡 广(1995-),男,江西籍,硕士研究生,研究方向为电池安全技术;

廖承林(1973-),男,四川籍,研究员,博士,研究方向为电池安全技术。

2 热失控诱因

锂离子电池热失控的引发因素来源于两方面：一方面是电池本体的材料以及生产工艺出现问题；另一方面是电池应用过程中出现问题。电池材料中掺杂金属杂质和电池生产过程中的极片毛刺、正负极错位、电解液分布不均、隔膜表面导电粉尘等都会给日后的应用留下安全隐患。在电池应用过程中导

致热失控的诱因多种,比如电池内外部短路、过充放电、高温环境、高倍率充放电、老化、挤压变形等^[16]。这些热失控的诱因也并非相互独立,之间的关系以及导致的逐级后果如图 1 所示^[17]。此前已有许多研究人员对电池热失控原因进行了试验研究^[18,19]。其中内部短路和过充电是导致锂离子电池热失控最常见的原因^[20],本节将重点讨论这两大热失控原因。

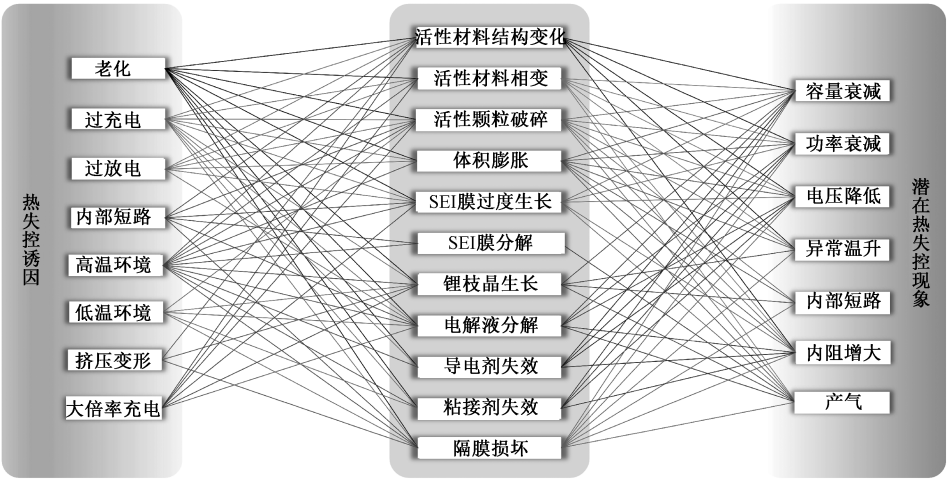


图 1 热失控诱因的关系及后果

Fig.1 Relationship and consequences of thermal runaway triggers

2.1 电池内部短路

电池内部短路的原因可能是电池自身缺陷,也可能是外部机械滥用。电池原材料被污染以及隔膜缺陷等问题在日后使用过程中不断恶化会导致电池内部短路^[21]。当电池遭到碰撞、挤压、刺穿等机械滥用时也会导致电池内部短路。

电池内部短路方式归纳起来可分为 4 类:负极材料-铝集流体、铜集流体-铝集流体、负极材料-正极材料、铜集流体-正极材料,如图 2 所示。其中第 1 类内部短路的短路阻值较低且导热性较差,非常容易引发热失控;第 2 类内部短路的短路阻值很低,但导热性很好,危险程度较高;而第 3 类和第 4 类内部短路通常情况下不会引发热失控^[21]。

此前已有许多研究人员对电池内部短路机理进行了研究^[22-25]。现有研究大多数是通过设计电池内部短路实验来完成机理研究,比如在电池内插入镍颗粒^[22]或者在电池内部植入一种蜡型内部短路装置^[23, 26]来模拟内部短路情况。最常见也是最简单的电池内部短路实验就是针刺实验,这种实验方法被大多数研究人员采用^[24,25]。针刺实验常见问题就是实验结果的再现性差,也难以通过实验观察

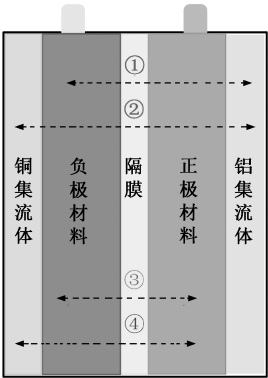


图 2 锂离子电池内部短路示意图

Fig.2 Internal short circuit diagram of lithium-ion battery

了解针刺过程中电池发生热失控的机理^[27]。由于电池内短路的模拟实验比较难做,没有一致的实验方案,因此也有研究人员提出模型法来探究电池内部短路机理,比如有限元数值模拟法^[25]、均值差模型^[28]和等效电路模型^[29]。Premanand 等人^[30]通过可控的内部短路实验方法,并利用红外成像技术对锂离子电池内部短路现象进行了分析。该技术能够捕捉到电池内部短路时整个电池表面的温度峰值,有助于估计电池内阻和热传播。Tokihiko

等人^[31]开发了一种锂离子电池内部短路测试系统。该系统使用 X 射线扫描仪能够直接地观察到针刺过程中电解质的沸腾、气体产生、电极的变化、层间距离的变化、孔的形成以及其他细节。该系统有助于直观地了解内部短路过程。

通常电池发生热失控的整个过程中会有内部短路。内部短路可能是热失控的诱因,也可能是其他诱因引发的内部短路,使内短路成为热失控的一个加速过程。即使电池没有发生内部短路也可能会有热失控。比如随着隔膜的不断优化,同时三元正极材料含镍量增加导致热稳定性变差,电池薄弱部件可能由隔膜变成正极材料。若电池的薄弱部件变为正极材料,正极释氧成为引发热失控的重要原因。正极释放的氧气与负极发生放热反应会导致温度急剧上升。正极释氧通常发生于高温情况下,主要有两方面的诱因引起:①电池过充电会发生正极过多的锂脱嵌导致正极结构不稳定,而且导致负极锂沉积和固相电解质相界面膜(SEI)增厚,引起电池内阻增大导致产生过量焦耳热,由此可能导致固体相界面放热分解,电池内部温度升高进一步容易引发正极材料分解释放氧气;②电池外部温度过热导致正极材料热分解释放氧气^[32]。

2.2 电池过充电

锂离子电池进行大电流充放电或者电池管理系统设计不合理等原因容易导致锂离子电池过充或者过放电,这种电滥用可能会导致电池容量下降,严重情况下将引发热失控^[33]。对于轻微过充放电的情况,Qian 等^[34]通过实验研究发现轻微过放电(放电到 2 V)对电池循环寿命影响较小,而轻微过充电(110%SOC)对电池的循环寿命影响很大。

此前已有许多研究人员对锂离子电池过充放电热失控机理进行过研究^[35-39]。锂离子电池在过充电过程中的电化学和热学行为具有高度的相互作用,并伴随着显著的电压和温度变化。大多数研究方法集中与单独的电化学或热学行为上,这并不能充分揭示锂离子电池的过充电失效机理。Ren 等人^[35]提出了一种电化学-热耦合过充电热失控模型。该模型有助于量化分析单体电池由过充电到热失控过程中每个热源的产热率,并通过模型来预测电池温度,这或许能找到锂离子电池过充电问题的解决方案。Qi 等人^[40]也建立了一维电化学模型与三维热滥用模型相结合的过充模型。该模型适用于锂离子电池组在过充电时引发的热失控过程。

考虑到过充电条件下的电流、电压和温度特性,一些研究人员将过充电引发的整个热失控过程划分为 4 个阶段^[33, 39, 41, 42]。图 3^[33, 42]所示为方形 Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂/石墨电池在 0.5C 充电倍率下过充时的电流、电压和温度变化曲线。阶段 1 中电池过充到 5.1 V,电压曲线出现拐点,电池温度增加不明显;阶段 2 中电池电压将达到 5.3 V,温升速率加快,负极开始锂沉积,沉积的锂不参与下一个充电周期,而是与电解质反应释放更多的热量^[43]。正极中的活性锂和活性物质损失为容量衰减的主要原因,正极过脱锂(负极过锂化)导致脱嵌反应更困难以及 SEI 膜变厚使得电池内阻增加^[38, 44, 45];阶段 3 中电压开始下降,电池容量衰减加速,SEI 膜分解,发生内部短路,正极持续过脱锂导致结构损坏,热稳定性变差,温度上升加快,正极开始释氧并导致电解质氧化,从而产生大量气体,电池内部迅速膨胀^[38, 46]。这个阶段是锂离子电池过充时引发热失控最关键的阶段^[33, 41, 47, 48];在第 4 阶段中,电池发生不可逆的热失控,内部副反应加剧放出大量热量。电池持续膨胀最终破裂起火甚至爆炸。

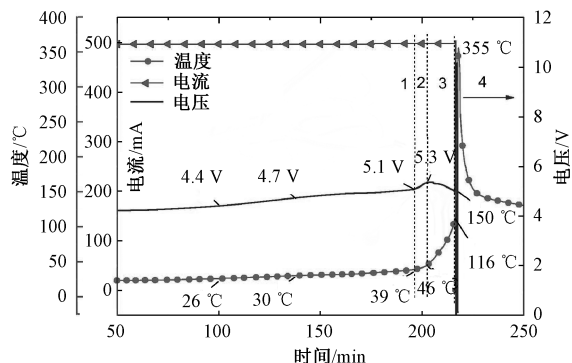


图3 过充电条件下的热失控过程^[33, 42]

Fig.3 Thermal runaway process under overcharge condition

在较高 SOC 情况下电池具有更严重的热失控行为,这是因为电池内部发生的化学反应数量和速率更大,导致喷射出更多的可燃性气体,并且这种可燃性气体混合物具有更大的极限范围^[49]。Wang 等人^[50]的过充电实验研究发现,在相同的过充电条件下,三元 NCM 电池与 LiFePO₄ 电池相比具有更好的过充电耐受性,但是 LiFePO₄ 电池在过充电下引起的热失控温度更低。对于三元 NCM 电池,随着镍含量的增加,热稳定性变差,热失控风险也随之增大。通常情况下锂离子电池过充至 120%SOC 以上时可诱发不可逆的内部短路,而过充小于 120%SOC 时

电池能缓慢自我修复^[51]。电池过充电时在高电位下, 负极处的过量锂会形成锂枝晶并穿透隔膜发生内部短路^[52]。锂离子电池单体串并联成电池组时, 若电池一致性差且电池管理系统未能及时调整, 电池容易因过充放电而诱发内部短路进而引发热失控^[53]。对应于电池过充电, 通常情况下锂离子电池过放电不会引发热失控, 隔膜的相变反应是过充电引发热失控的关键因素^[54,55]。

2.3 其他原因

电动汽车在实际应用中可能会发生严重机械故障, 动力电池可能会受到震动、碰撞、挤压甚至穿透。这种情况下电池的安全性将会遭到严重威胁。这类电池机械滥用也有一些研究人员在研究^[56-59], 其中 Xia 等人^[56]以及 Zhu 等人^[57]都通过有限元模拟和理论数值分析来展开锂离子电池机械滥用研究。这种机械滥用通常容易导致电池内部短路, 严重的情况将可能引发热失控。实际情况下机械滥用更复杂, 单靠试验模拟不足以解决机械滥用的问题。更好的解决措施是优化设计电池安装位置和防护框架结构, 在电动汽车发生严重机械故障时尽可能地避免电池相撞挤压。

电动汽车实际应用要求锂离子电池能够承受相对较高的充放电速率。在这种大电流充放电的情况下锂离子电池容易引起严重的极化并产生过热现象^[60]。大倍率充电时, 锂离子在负极-电解质界面处还原为金属锂, 锂沉积会堵塞活性材料的空隙, 并加速可循环锂的损失造成电池容量下降。严重情况下, 低温大倍率充电会生成锂枝晶刺穿隔膜导致电池内部短路。沉积锂和电解质之间的放热反应是大倍率充电引发热失控的主要因素^[61,62]。Dong 等人^[63]的研究发现, 相同的充电和放电速率相比, 大电流放电更容易导致电池过热。电池组中的单体电池在长期使用后老化程度差异增大, 电池组一致性变差, 这容易导致部分单体电池过充放电^[64]。准确的电池 SOH 估计不仅能预防电池老化带来的安全问题, 还能实现合理的电池梯次利用。

不同锂离子电池在高低温环境、过充放电工况时的电池热失控状况如图 4 所示^[65], 其中 LiFePO₄ 电池热稳定性较好。

3 热失控过程

3.1 单体电池热失控反应

锂离子电池正常充放电时的内部化学反应可以

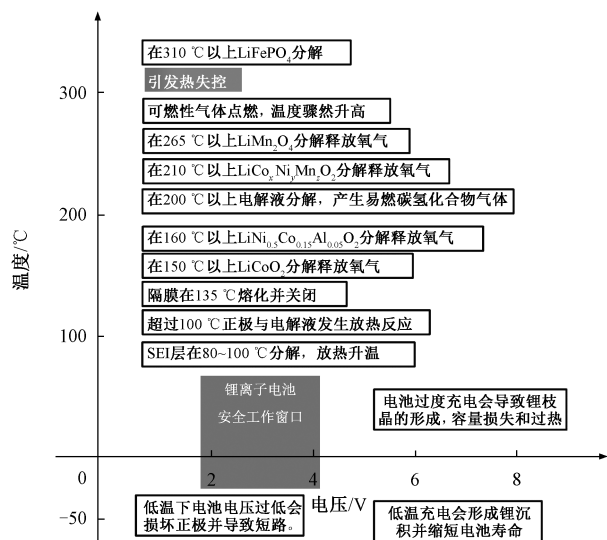
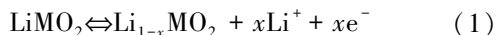


图 4 不同工况下的电池热失控状况^[65]

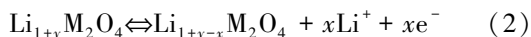
Fig.4 Thermal runaway condition of battery under different operating conditions

表示为以下形式^[66]。

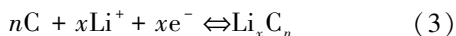
正极反应:



或



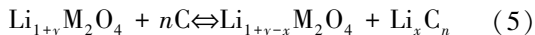
负极反应:



电池反应:



或



式中, M 为 Co、Ni、Fe、Mn 等; 正极化合物有 LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄ 等; 负极化合物有 LiC_x、TiS₂、WO₃、NbS₂、V₂O₅ 等。

然而电池内部化学反应十分复杂, 通常伴随着许多副反应。这些复杂的副反应大多伴随着热量的产生。电池内部温度逐渐升高并触发一系列异常的副反应, 最终导致具有多米诺效应的电池热失控^[67,68]。锂离子电池热失控过程中产热量为所有副反应产热量以及短路产生的焦耳热之和^[69]。

$$q_{tr}(t) = q_{SEI}(t) + q_{an}(t) + q_{cat}(t) + q_{sep}(t) + q_{el}(t) + q_{short}(t) \quad (6)$$

式中, $q_{tr}(t)$ 为锂离子电池在热失控过程中产热量; $q_{SEI}(t)$ 为 SEI 膜分解产热量; $q_{an}(t)$ 为负极与电解液反应产热量; $q_{cat}(t)$ 为正极分解反应热量; $q_{sep}(t)$ 为隔膜熔解反应热量; $q_{el}(t)$ 为电解液分解产热量; q_{short}

(*t*) 为短路产生的焦耳热。

此前已有团队和研究人员对锂离子电池热失控的链式反应展开研究综述^[11, 70]。锂离子电池发生热失控的过程中,受温度影响电池将依次经历高温容量衰减,SEI 膜分解,负极-电解液反应,隔膜熔化,正极分解反应,电解质溶液分解反应,正极与粘接剂反应,电解液燃烧等过程^[70,71]。图 5 是以 NCM/石墨电极和 PE 为材料的锂离子电池在热失控中的反应过程。电池在滥用条件下温度异常升高,引发的副反应会形成链式反应,最终形成热失控。

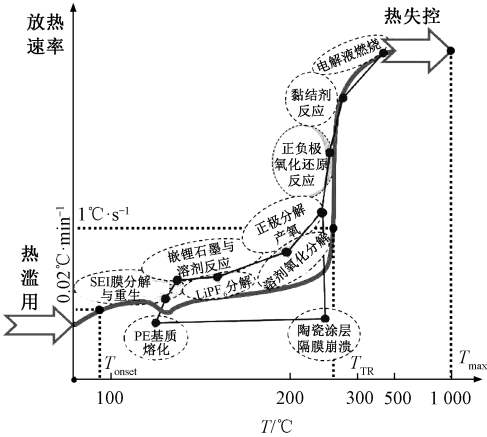


图 5 锂离子电池热失控中的链式反应^[17]
Fig. 5 Chain reaction in thermal runaway of lithium-ion battery

图 6 是锂离子电池热失控能量释放图,这是由差示扫描量热法 (DSC) 和加速率量热法 (ARC) 测出的反应动力学。通过能量释放图能分析锂离子电池材料的反应特性。图 6 中以 LTO 电解质为例,用差示扫描量热法 (DSC) 测定了 LTO 分解反应的特点。反应特性包括热释放功率(*Q*)、代表总释放热量的焓变(ΔH)和特征温度,包括起始温度(T_{onset})、峰值温度(T_{peak})和终端温度(T_{end})。图 4 的 *X* 轴代表特征温度,而双 *Y* 轴用于描述反应的热生成特征。以 LTO 为标志的彩色区域表明了 LTO 与电解质的分解反应特性。区域的边界和形状由 T_{onset} 、 T_{peak} 、 T_{end} 和 *Q* 决定。区域的高度反映 T_{peak} 处的 *Q* 值。水平和垂直位置分别由 T_{onset} 和 ΔH 确定^[11]。

锂离子电池材料反应特性的具体比较如附表 1 所示^[72]。电池材料起始温度越高意味着对应材料热稳定性越好。电池内部的副反应发生次序大致按照起始温度从低到高开始。峰值温度对应该材料反应最剧烈时的环境温度。最终温度表示该材料副反

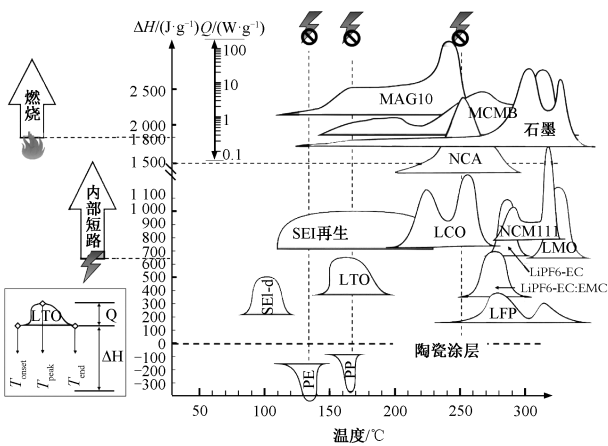


图 6 锂离子电池的能量释放图^[11, 72]
Fig.6 Energy release diagram of lithium-ion battery

应的截止温度。 ΔH 表示材料在热失控中的放热情况。

针对锂离子电池热失控中的温度特性,文献 [73-75] 选取了 3 个特征温度 (T_1 、 T_2 、 T_3) 作为热失控过程的参考点。其中文献 [73] 根据温度曲线特点找出的 3 个特征温度,并认为温度 T_1 是电池内 SEI 膜分解的起始温度,温度 T_2 是电池隔膜融化的起始温度,温度 T_3 是由电池内部短路和放热反应引起温度升高的热失控触发温度。电池老化衰退会对电池的热稳定性造成影响,文献 [73] 对不同老化程度的 2.3 A·h 圆柱形满电 (100% SOC) LiFePO_4/C 电池进行了热稳定性测试如表 1 所示。电池在高温循环老化下 SEI 膜增厚而不破裂时会导致 T_1 升高,不过电池在较少见的低温循环老化下可能会由于锂枝晶而导致 T_1 下降。电池不断衰退中可能是隔膜产生的机械应力而导致 T_2 上升。由于电池老化容量衰减蓄存能量减少 T_3 下降。

表 1 LiFePO_4/C 电池热失控特征温度的老化影响^[73]

Tab.1 Effects of aging on characteristic temperature of LiFePO_4/C batteries during thermal runaway			
温度	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$
新电池	79.7	137.7	171.3
衰退 10%	83	145.7	154
衰退 30%	92	147	150.7

文献 [74,75] 通过热分析数据库总结出不同材料体系的锂离子电池热失控共同特征并得出了 3 个特征温度,如图 7 所示。其中, T_1 是 ARC 检测到电池内部异常发热的起始温度。 T_2 是温度曲线中缓慢温升到急剧温升的临界点。 T_1 、 T_2 的解释与文献

[73]大致一样,与文献[73]不同的是,文献[74,75]以电池的温度峰值作为温度 T_3 。他们认为 T_3 对电池组的安全设计有很大的影响,特别是考虑到热失控的传播情况。 T_3 越大意味着热失控的电池与其相邻电池之间的温度梯度越大,相应的热失控传播速度就越快^[76]。对于从温度 T_2 快速上升到 T_3 ,大多数研究归因于电池内部短路,而文献[74,75]研究表明温度快速上升的原因是正极与负极之间的氧化还原反应大量放热,而内部短路只产生热失控期间总热量的小部分。

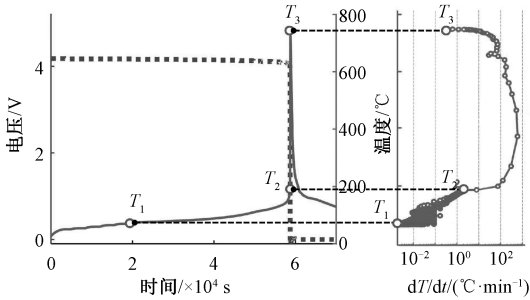


图7 电池热失控的三个特征温度^[74,75]

Fig.7 Three characteristic temperatures of battery thermal runaway

随着电池循环次数的增加,电池老化会增加热失控发生的概率^[77]。电池循环老化过程中会使得SEI膜的热稳定性变差导致电池的自产热温度降低^[78]。因此对于老化电池更应重视其温度特性。为预防电池热失控有必要设定安全等级的报警温度。

3.2 电池组热失控扩散

锂离子电池在电动汽车实际应用中需要串并联成组以满足电压容量的需求,当电池组中某一电池单体发生热失控产生大量热,其相邻的电池单体将极其危险。图8表示了电池发生热失控扩散的过程^[79],其中热失控扩散有延迟时间,在这期间能做相应的预防改进措施。影响电池组热失控扩散的因素有很多,比如电池单体的热失控起始温度、能量释放速率、电池组的散热条件以及传热特性等^[80]。有些研究人员对锂离子电池热失控扩散进行了试验^[81-83]和建模仿真^[84,85]研究。

Zhong 等人^[81]通过一系列可重复试验探讨了各种参数对热失控扩散的影响,包括充电状态和电池单体之间的间距。试验结果显示热失控扩散需要一定的时间,SOC 越大热失控扩散的风险也越大,电池单体之间的间距大小对于热失控扩散有着重要影

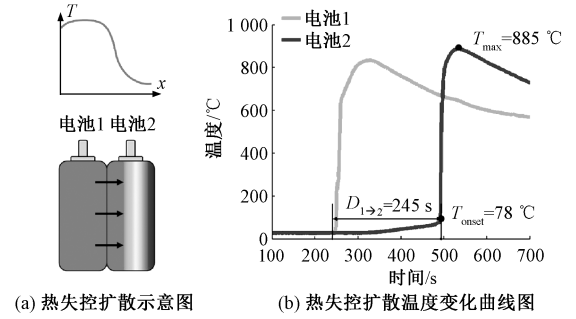


图8 锂离子电池热失控的扩散过程^[79]

Fig.8 Lithium-ion battery thermal runaway propagation process

响。Gao 等人^[82]通过试验分析提出了等效电路模型来估计热失控传播期间传输的电流,并预测焦耳热的产生。他们的模拟结果表明电池的并联会增加热失控扩散的风险。当一个电池单体遭到滥用而引发内部短路时与其并联的电池的电流将会导致更高的温升率。因此在电池单体发生热失控时及时地切断电池组的电连接是控制热失控扩散的一种可选办法。Wilke 等人^[83]的试验结果表明,相变复合材料对于锂离子电池组热失控扩散有着很好的限制作用。

从现有的文献来看热失控扩散模型的大致有集总参数模型^[84]、二维模型^[85,86]和三维模型^[87]。其中清华大学的研究团队先后提出了一种三维热失控传播模型^[87]和集总参数模型^[84]。他们基于式(7)~式(9)的能量平衡方程来建立三维热失控传播模型^[87]。

$$\Delta E = Q + \Phi_{ht} \quad (7)$$

式中, ΔE 为电池能量增加率; Q 为自发热率; Φ_{ht} 为传热强度。

$$Q = Q_{chem} + Q_{ele} \quad (8)$$

式中, Q_{chem} 为化学反应放热率; Q_{ele} 为短路放热率。

$$\Phi_{ht} = \iiint_V \nabla (\lambda \nabla T) - hA(T - T_f) - \varepsilon \sigma A(T^4 - T_w^4) \quad (9)$$

式中, λ 为固体导热系数; T 为电池平均温度; h 为对流传热系数; A 为对流传热面积; T_f 为电池表面温度; ε 为电池表面辐射系数; σ 为斯忒藩-玻耳兹曼常数; T_w 为环境温度。

电池能量增加率(ΔE)取决于自发热率(Q)和传热强度(Φ_{ht}),其中自发热率(Q)来源于化学反应(Q_{chem})和电短路(Q_{ele})的放热率,传热强度(Φ_{ht})

来源于热传导、对流和辐射。

图 9^[87] 是三维热失控传播模型仿真的结果,图中可以看出热失控传播过程随时间的变化。他们提出的集总参数模型是由 6 个电池单体通过等效热阻连接而成,主要分析讨论了不同关键参数变化对热失控扩散过程的影响。这两种模型虽然都忽略了热失控传播过程中热传导性的变化,不过都能较好地通过实验数据的验证。Andrey 等人^[85] 以二维偏微分方程的形式提出了电池组中的热动力学模型。该模型简化了数值导向模型,更易于处理基于模型的热失控扩散状态估计。Paul 等人^[86] 通过二维有限元热模型和集总电化学模型结合来研究电池热失控传播问题,并与三维模型进行了详细比较。该二维建模方法能明显减少计算时间,且与三维模型一样都与试验数据有着良好的一致性。Huang 等人^[88] 结合 Semenov 和 Thomas 模型对电池组热失控和热失控传播所需的临界阈值进行了预测,并采用加权方法对模型进行了修正。该模型分析了复合材料、对流系数、尺寸和形状等因素对锂离子电池组热失控临界性的影响。该模型考虑了反应物在热失控前的消耗和各种反应机理功能之间的差异,其他模型一般将其忽略。

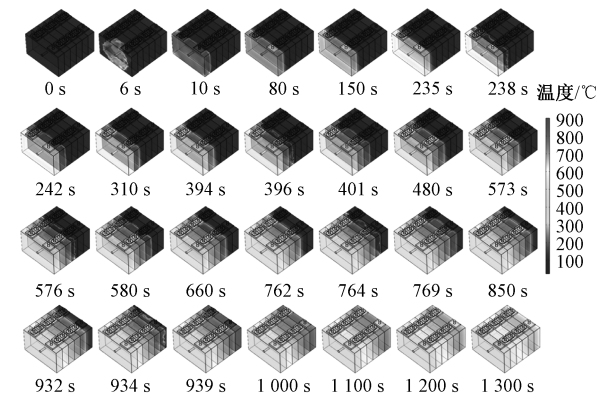


图 9 三维热失控传播模型^[87]

Fig. 9 3D thermal runaway propagation model

通过试验与建模仿真得出的结果来看,可以通过以下方式延迟或防止热失控传播:①改进隔膜来增加热失控触发温度^[84, 87];②通过放电来减少热失控期间释放的总电能^[84, 87];③热失控期间切断电池之间的电连接^[82];④增加对流系数来提高散热水平^[84, 87, 88];⑤在相邻电池之间增加额外的耐热层^[84, 86, 87]。

4 热失控的预防和改善

4.1 电池材料

目前常见的锂离子电池正极材料有 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) 等。其中 LiCoO_2 的反应性很强,热稳定性与其他正极材料相比更差。 LiFePO_4 是相对较安全的正极材料,但能量密度低,成本更高^[89]。正极材料可以通过表面包覆来延迟或者减少引起热失控的副反应,比如用 AlPO_4 包覆正极材料可以抑制电池过充时的副反应,包覆 ZrO_2 和 AlF_3 等能够同时提高电池的循环性和热稳定性^[90]。Sun 等^[91] 提出一种层状三元 NCM 材料,其原子浓度是以梯度分布的正极材料,其平均组成为 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}]\text{O}_2$ 。内部由富含镍的层状氧化物 ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$),这可以满足电池的高能量密度要求。外层由 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.31}]\text{O}_2$ 组成,由内层到外层活性镍离子逐渐被锰离子取代,这可以提供出色的循环寿命和安全性。三元 NCM 材料中 Ni、Co、Mn 之间不同的配比影响着材料的性能。Ni 有助于增大电池容量,Mn 能提高材料的稳定性,Co 能优化材料的倍率性能。德克萨斯大学达拉斯分校一研究团队通过相图、TM-TM 键分析等方法研究了在不同的镍、钴、锰原子配比对材料热稳定性影响^[92]。图 10 所示为镍:钴:锰组成变化时的相对稳定性。其中三角形在 $\text{LiMn}_2\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 中的 $Z = 1 \sim 0.16$ 以及 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 中的 $X = 0 \sim 0.27$ 是不混溶区域。在整个浓度范围内, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 是最稳定的。

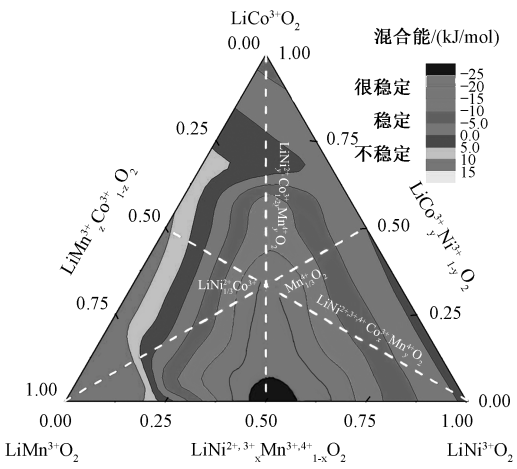


图 10 Ni:Co:Mn 对热稳定性的影响^[92]

Fig.10 Effect of Ni:Co:Mn on thermal stability

锂离子电池的负极可选用一些如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的插层材料和锂合金材料,这些材料在提高电池性能的同时还能改善电池的热稳定性。文献[93]对其中的锂金属负极材料研究现状展开了全面的综述。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 曾经被认为是比石墨更安全材料。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的优点是无锂沉积,与石墨相比具有更低的自加热的温度,在高温下的热量产生也更少,而且还能够吸收阴极释放的氧气,从而提高了电池的稳定性,只是其能量密度太低^[90]。

为了提高电池的安全性,可以在电解液中加入一些阻燃添加剂和防过充电添加剂。阻燃剂能直接降低电解液的易燃性,但是含磷化合物的引入会导致锂离子电池性能降低,比如电解液电导率的下降、电池阻抗增加、电池循环容量衰减严重等^[94]。虽然给液态电解质选择合适的添加剂可以显著提高电池热稳定性,但液态电解质仍可能泄漏触发安全隐患。但如果将易燃的液态电解液换成固态电解质,能降低因为漏液易燃而导致的安全风险,同时也能获得更好的高温性能。固态电解质具有很高的机械强度,能够有效抑制树枝状锂的形成。不过固体电解质与锂金属界面润湿性差,电阻不可忽略,需要进一步研究^[95]。

电池隔膜作为隔离电池正极负极的关键材料,对于电池安全性尤其重要。有些研究人员也在不断探索高安全性的电池隔膜。比如, Li 等人^[96]提出了一种通过多层共挤和 CaCO_3 模板法制备多孔聚丙烯(PP)/聚乙烯(PE)多层膜作为锂离子电池隔膜的方法,这种隔膜具有高达160℃的热稳定性。Wang 等人^[97]成功地合成了一种薄而柔韧的 PI-SiO_2 复合膜,并将其作为一种安全的锂离子电池隔膜。Roy 等人^[98]基于双酚 A 型二酐(BPADA)和对苯二胺(pPD),采用新型聚醚酰亚胺(PEI)相转化法生产稳定、耐高温、快速润湿的锂离子电池隔膜(PEI-pPD)。Li 等人^[99]介绍了一种新型三层 NW-CA/P/CA 膜及其作为锂离子电池隔膜的应用。该三层隔膜表现出显著的特点,比如使用温度高(350℃)、良好的关闭性能和低收缩率。这种锂离子电池隔膜稳定性高,能很好地提高电池安全性。

2020年3月29日,比亚迪正式推出“刀片电池”。这款电池通过结构创新,能去掉模组结构,大幅度提高了体积能量密度,同时该电池在内短路时产热少、散热快,在电池安全性检测最严苛的针刺试验中表现优异。

4.2 电池组散热系统

电动车辆的动力系统是由多个单体电池串并联的方式形成电池组,电池组散热不均可能造成局部过热,严重情况下会出现电池热失控扩散^[100]。在锂离子电池温度达到危险值之前,应通过散热系统来避免热失控^[101]。目前针对锂离子电池的冷却方式有不同的选择。常用的冷却方式有空气冷却、制冷剂冷却和液体冷却^[102]。近些年针对相变材料的冷却方式的研究比较火热。由于相变材料拥有出色的吸热能力,因此在预防电池热失控方面展现出很好的前景^[103]。相变材料冷却可以防止针刺穿透引起的热失控传播,能将热失控电池单体的相邻电池所承受的最高温度降低60℃或更多^[83]。在电池过充电条件下,随着充电速率的增加,相变材料冷却效率急剧增加,若使用熔点较低的相变材料(PCM)则会有更好的冷却效果^[104]。对于高功率运行工况下的锂离子电池组,Zhu 等人^[105]提出了一种新型的冷却结构,该结构集成了铜微纤维介质(MFM),主动冷却结构(即金属冷却管)和被动冷却材料(即相变材料(PCM))。其中 MFM 具有高导热率和孔隙率,极大地改善了电池、冷却管和相变材料之间的热传导。

4.3 电池安全故障诊断与预警

为满足电动车续航里程的需求,电池能量密度在不断增加,与此同时发生安全事故的风险也在加大。因此电动车的热管理系统在实际应用中非常重要。目前已有不少研究人员对电池的热管理进行了研究^[106-110],他们的研究集中于对锂离子电池进行故障诊断并对可能发生的故障进行提前预测。防止电池热失控最有效的办法就是故障诊断与预测。

电池过充意味着可能发生更严重的内部故障,早期诊断出过充电,并通过电池管理系统通知用户或者自动断电有助于避免电动汽车发生安全事故。在过充条件下,电池热失控前的电压急剧下降可以作为一种风险预先警告的方法。Zhu 等人^[41]将过充电故障的评估策略分为了四个层次,这给实际电池的过充电预警提供了一个较好的方式。对于电池内部短路的诊断与预测现有不同的方法。比如 Kong 等人^[111]提出一种根据电池剩余容量变化来检测电池热失控发生前的内部微短路;Xia 等人^[112]提出一种基于电压曲线相关系数来在线检测电池内部短路;Feng 等人^[113]利用三维电化学热耦合的电池内部短路模型来研究电压、电流、温度等测量数据与

内部短路状态的相关性。以往提出的许多先进的故障诊断方法大多都是基于静态电池实验进行验证,而这些实验可能无法真实有效地应用于电动汽车,于是 Zhao 等人^[110]提出了一种基于大数据统计的方法对电池系统进行故障诊断,该数据来源于北京电动汽车检测服务中心。

电池热管理系统需要准确的故障诊断与预测功能,在电池整体运行状态期间实时监控热行为和安全状态。电池热管理应该具有以下三种能力^[114]:首先,它可以确保电池在最佳温度范围内运行。其次,它可以检测电池故障的关键点并发送警报信息。最后,一旦发生热危险,该处理可以有效地抑制热失控传播。电动汽车的长期安全可持续发展有赖于电池热管理系统性能的提升。

5 结 论

目前锂离子电池的研发着重于高能量密度电池,而锂离子电池能量密度提升主要受限于安全问题。频繁发生的电动汽车安全事故让锂离子电池安全问题得到了更多的重视。因此本文对锂离子电池

安全问题进行了梳理分析。

在实际锂离子电池的安全事故中,由于电池内外部情况错综复杂,事故原因通常难以定论。从已有的研究基础上看,大多锂离子电池安全研究处于单因素分析,实际原因并非相互独立还需综合考虑分析。以锂离子电池安全机理为指导,未来提高锂离子电池的安全性研究主要可以从 3 个方面来实现:首先是改善电池材料,在保证电池安全性的前提下提升能量密度。未来锂离子电池的研究设计主要朝正极高热稳定性,负极高电位,隔膜无机化,液态电解质低可燃性和电解质固态化的方向发展;其次是改善锂离子电池组散热系统,通过优化电池系统散热结构设计,选择合适散热方式,在锂离子电池温度达到危险阈值之前通过散热来有效地预防热失控;最后是完善电池安全故障诊断与预警系统。该系统应该具备有效的电池安全在线检测诊断与预警功能,能及时根据电池异常状态的严重性进行分级报警有效辨识。此外电池预警应防止电池状态估计不准确、电磁干扰造成的误判、误报。

附录

附表 1 不同锂离子电池材料的反应特性^[72]
App.Tab.1 Reactions characteristics of different lithium-ion battery material

材料		起始温度 $T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_{\text{peak}}/^\circ\text{C}$	最终温度 $T_{\text{end}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
电解质	LiPF ₆ -EC	≈ 260	≈ 280	≈ 310	≈ 620
	LiPF ₆ -EC; EMC	≈ 250	≈ 275	≈ 300	≈ 330
隔膜	Polyethylene (PE)	≈ 110	138.4	≈ 150	≈ -150
	Polypropylene (PP)	≈ 150	169.4	≈ 175	≈ -75
正极(含电解质)	LiFePO ₄ (LFP)	250	≈ 280	360	147
	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	≈ 300	≈ 340	≈ 370	≈ 650
	LiCoO ₂ (LCO)	≈ 200	≈ 248	≈ 270	≈ 706
	Li(NiCoMn) _{1/3} O ₂ (NCM111)	≈ 270	≈ 315	≈ 325	790
	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (NCA)	≈ 200	≈ 255	≈ 300	1 460
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)	≈ 140	≈ 160	≈ 200	383
负极(含电解质)	石墨	≈ 120	≈ 330	≈ 370	≈ 1 700
	MCMB	≈ 130	≈ 310	≈ 330	≈ 1 800
	MAG10	≈ 125	≈ 250	≈ 275	2 222

参考文献 (References):

[1] 焦东升, 王海云, 朱洁, 等 (Jiao Dongsheng, Wang Haiyun, Zhu Jie, et al.). 基于离散 Fréchet 距离的电动汽车电池健康状态诊断方法 (EV battery SOH diagnosis method based on discrete Fréchet distance) [J]. 电力系统保护与控制 (Power System Protection and Control), 2016, 44 (12): 68-74.

[2] Franzò S, Frattini F, Latilla V M, et al. The diffusion of electric vehicles in Italy as a means to tackle main environmental issues [A]. 2017 Twelfth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER) [C]. Monte Carlo, Monaco, 2017. 1-7.

[3] 段小宇, 胡泽春, 崔岩, 等 (Duan Xiaoyu, Hu

- Zechun, Cui Yan, et al.). 长时间尺度下的电动汽车有序充放电调度 (Optimal charging and discharging strategy for electric vehicles in large timescales) [J]. 电网技术 (Power System Technology), 2018, 42 (12): 4037-4044.
- [4] Diouf B, Pode R. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy [J]. Renewable Energy, 2015, 76: 375-380.
- [5] Duh Y-S, Tsai M-T, Kao C-S. Characterization on the thermal runaway of commercial 18650 lithium-ion batteries used in electric vehicle [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 127 (1): 983-993.
- [6] 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.
- [7] Kim C-S, Yoo J-S, Jeong K-M, et al. Investigation on internal short circuits of lithium polymer batteries with a ceramic-coated separator during nail penetration [J]. Journal of Power Sources, 2015, 289: 41-49.
- [8] Duh Y-S, Tsai M-T, Kao C-S. Thermal runaway on 18650 lithium-ion batteries containing cathode materials with and without the coating of self-terminated oligomers with hyper-branched architecture (STOBA) used in electric vehicles [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 129 (3): 1935-1948.
- [9] GB 38031-2020, 电动汽车用动力蓄电池安全要求 (Electric vehicles traction battery safety requirements) [S].
- [10] 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): 73-82.
- [11] Feng X, Ouyang M, Liu X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review [J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 246-267.
- [12] Wang Q, Ping P, Zhao X, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 210-224.
- [13] Bandhauer T M, Garimella S, Fuller T F. A critical review of thermal issues in Lithium-Ion batteries [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158 (3): R1.
- [14] Yayathi S, Walker W, Doughty D, et al. Energy distributions exhibited during thermal runaway of commercial lithium ion batteries used for human spaceflight applications [J]. Journal of Power Sources, 2016, 329: 197-206.
- [15] Zhang J, Zhang L, Sun F, et al. An overview on thermal safety issues of lithium-ion batteries for electric vehicle application [J]. IEEE Access, 2018, 6: 23848-23863.
- [16] 廖正海, 张国强 (Liao Zhenghai, Zhang Guoqiang). 锂离子电池热失控早期预警研究进展 (Progress on early warning technology for thermal runaway of lithium-ion battery) [J]. 电工电能新技术 (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2019, 38 (10): 61-66.
- [17] 任东生, 冯旭宁, 韩雪冰, 等 (Ren Dongsheng, Feng Xuning, Han Xuebing, et al.). 锂离子电池全生命周期安全性演变研究进展 (Recent progress on evolution of safety performance of lithium-ion battery during aging process) [J]. 储能科学与技术 (Energy Storage Science and Technology), 2018, 7 (6): 957-966.
- [18] Larsson F, Mellander B-E. Abuse by external heating, overcharge and short circuiting of commercial lithium-ion battery cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 161 (10): A1611-A1617.
- [19] 崔灿 (Cui Can). 锂离子动力蓄电池安全性的研究与应用 (Study and application of li-ion battery safety) [D]. 北京: 清华大学 (Beijing: Tsinghua University), 2014.
- [20] 李贺, 于申军, 陈志奎, 等 (Li He, Yu Shenjun, Chen Zhikui, et al.). 锂离子电池内部短路失效的反应机理研究 (Failure reaction mechanism of internal short-circuit for lithium-ion batteries) [J]. 电化学 (Journal of Electrochemistry), 2010, 16 (2): 185-191.
- [21] 方谋, 赵骁, 李建军, 等 (Fang Mou, Zhao Xiao, Li Jianjun, et al.). 电动车用锂离子蓄电池模块安全性之内短路 (Safety internal short circuit of lithium ion battery module for electric vehicle) [J]. 新材料产业 (Advanced Materials Industry), 2013, (10): 26-29.
- [22] Santhanagopalan S, Ramadass P, Zhang J. Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell [J]. Journal of Power Sources, 2009, 194 (1): 550-557.
- [23] Finegan D P, Darcy E, Keyser M, et al. Characterising thermal runaway within lithium-ion cells by inducing and monitoring internal short circuits [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10 (6): 1377-1388.
- [24] Yokoshima T, Mukoyama D, Maeda F, et al. Operando analysis of thermal runaway in lithium ion battery during nail-penetration test using an X-ray inspection system [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166

- (6): A1243-A1250.
- [25] 崔志仙 (Cui Zhixian). 锂离子电池内短路诱发热失控机制研究 (Study on thermal runaway mechanism of lithium ion battery induced by internal short circuit) [D]. 合肥: 中国科学技术大学 (Hefei: University of Science and Technology of China), 2018.
- [26] Coman P T, Darcy E C, Veje C T, et al. Modelling Li-Ion cell thermal runaway triggered by an internal short circuit device using an efficiency factor and arrhenius formulations [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164 (4): A587-A593.
- [27] Zhao W, Luo G, Wang C-Y. Modeling nail penetration process in large-format Li-Ion cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 162 (1): A207-A217.
- [28] Gao W, Zheng Y, Ouyang M, et al. Micro-short-circuit diagnosis for series-connected lithium-ion battery packs using mean-difference model [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2019, 66 (3): 2132-2142.
- [29] Ouyang M, Zhang M, Feng X, et al. Internal short circuit detection for battery pack using equivalent parameter and consistency method [J]. Journal of Power Sources, 2015, 294: 272-283.
- [30] Ramadass P, Fang W, Zhang Z. Study of internal short in a Li-ion cell I—test method development using infra-red imaging technique [J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 769-776.
- [31] Yokoshima T, Mukoyama D, Maeda F, et al. Direct observation of internal state of thermal runaway in lithium ion battery during nail-penetration test [J]. Journal of Power Sources, 2018, 393: 67-74.
- [32] Sharifi - Asl S, Lu J, Amine K, et al. Oxygen release degradation in Li-Ion battery cathode materials: mechanisms and mitigating approaches [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9 (22): 1900551.
- [33] 叶佳娜 (Ye Jiana). 锂离子电池过充电和过放电条件下热失控 (失效) 特性及机制研究 (Thermal runaway and failure mechanism of lithium ion batteries during overcharge and over-discharge) [D]. 合肥: 中国科学技术大学 (Hefei: University of Science and Technology of China), 2017.
- [34] Qian K, Li Y, He Y B, et al. Abuse tolerance behavior of layered oxide-based Li-ion battery during overcharge and over-discharge [J]. RSC Advances, 2016, 6 (80): 76897-76904.
- [35] Ren D, Feng X, Lu L, et al. An electrochemical-thermal coupled overcharge-to-thermal-runaway model for lithium ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2017, 364: 328-340.
- [36] Finegan D P, Scheel M, Robinson J B, et al. Investigating lithium-ion battery materials during overcharge-induced thermal runaway: an operando and multi-scale X-ray CT study [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18 (45): 30912-30919.
- [37] Qi C, Zhu Y L, Gao F, et al. Morphology, structure and thermal stability analysis of cathode and anode material under overcharge [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165 (16): A3985-A3992.
- [38] 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 overcharge [J]. RSC Advances, 2015, 5 (70): 57171-57186.
- [39] Ouyang M, Ren D, Lu L, et al. Overcharge-induced capacity fading analysis for large format lithium-ion batteries with $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ composite cathode [J]. Journal of Power Sources, 2015, 279: 626-635.
- [40] Qi C, Zhu Y, Gao F, et al. Mathematical model for thermal behavior of lithium ion battery pack under overcharge [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 124: 552-563.
- [41] Zhu X, Wang Z, Wang Y, et al. Overcharge investigation of large format lithium-ion pouch cells with $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ cathode for electric vehicles: Thermal runaway features and safety management method [J]. Energy, 2019, 169: 868-880.
- [42] Ye J, Chen H, Wang Q, et al. Thermal behavior and failure mechanism of lithium ion cells during overcharge under adiabatic conditions [J]. Applied Energy, 2016, 182: 464-474.
- [43] Mao N, Wang Z-R, Chung Y-H, et al. Overcharge cycling effect on the thermal behavior, structure, and material of lithium-ion batteries [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 163: 114147.
- [44] Arai J, Okada Y, Sugiyama T, et al. In situ solid state ^7Li NMR observations of lithium metal deposition during overcharge in lithium ion batteries [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162 (6): A952-A958.
- [45] Yuan Q, Zhao F, Wang W, et al. Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 178: 682-688.
- [46] Liu J, Duan Q, Feng L, et al. Capacity fading and thermal stability of $\text{LiNiCoMnO}_2/\text{graphite}$ battery after overcharging [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 29: 101397.
- [47] Kong L, Xing Y, Pecht M G. In-situ observations of lithium dendrite growth [J]. IEEE Access, 2018, 6: 8387-

- 8393.
- [48] Jiang L, Luo Z, Wu T, et al. Overcharge behavior and early warning analysis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{C}$ lithium-ion battery with high capacity [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166 (6): A1055-A1062.
- [49] Chen H, Bustin J E H, Gill J, et al. An experimental study on thermal runaway characteristics of lithium-ion batteries with high specific energy and prediction of heat release rate [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 472: 228585.
- [50] Wang Z, Yuan J, Zhu X, et al. Overcharge-to-thermal-runaway behavior and safety assessment of commercial lithium-ion cells with different cathode materials: A comparison study [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 484-498.
- [51] Lai X, Zheng Y, Zhou L, et al. Electrical behavior of overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 278: 245-254.
- [52] Dietz Rago N, Bareño J, Li J, et al. Effect of overcharge on $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2/\text{Graphite}$ lithium ion cells with poly (vinylidene fluoride) binder. I-Microstructural changes in the anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 385: 148-155.
- [53] Guo R, Lu L, Ouyang M, et al. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 30248.
- [54] Wang D, Zheng L, Li X, et al. Effects of overdischarge rate on thermal runaway of NCM811 Li-Ion batteries [J]. *Energies*, 2020, 13 (15), doi: 10.3390/en/13153885.
- [55] Liu S, Ma T, Wei Z, et al. Study about thermal runaway behavior of high specific energy density Li-ion batteries in a low state of charge [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 52: 20-27.
- [56] 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.
- [57] Zhu J, Zhang X, Sahraei E, et al. Deformation and failure mechanisms of 18650 battery cells under axial compression [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 336: 332-340.
- [58] Kisters T, Sahraei E, Wierzbicki T. Dynamic impact tests on lithium-ion cells [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2017, 108: 205-216.
- [59] Jia Y, Yin S, Liu B, et al. Unlocking the coupling mechanical-electrochemical behavior of lithium-ion battery upon dynamic mechanical loading [J]. *Energy*, 2019, 166: 951-960.
- [60] 杨帆, 乔艳龙, 甘德刚, 等 (Yang Fan, Qiao Yanlong, Gan Degang, et al.). 不同充电模式对锂离子电池极化特性影响 (Lithium-ion battery polarization characteristics at different charging modes) [J]. *电工技术学报* (Transactions of China Electrotechnical Society), 2017, 32 (12): 171-178.
- [61] Xie W, Liu X, He R, et al. Challenges and opportunities toward fast-charging of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101837.
- [62] Li Y, Feng X, Ren D, et al. Thermal runaway triggered by plated lithium on the anode after fast charging [J]. *ACS Appl. Mater Interfaces*, 2019, 11 (50): 46839-46850.
- [63] Dong T, Peng P, Jiang F. Numerical modeling and analysis of the thermal behavior of NCM lithium-ion batteries subjected to very high C-rate discharge/charge operations [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 117: 261-272.
- [64] 隋欣, 张晓虎, 陈永翀, 等 (Sui Xin, Zhang Xiaohu, Chen Yongchong, et al.). 基于等效电路模型的串联电池组不一致分布特征仿真分析 (Simulation analysis of inconsistency distribution characteristics of series battery based on equivalent circuit model) [J]. *电工电能新技术* (Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy), 2018, 37 (9): 24-32.
- [65] Chombo P V, Laoonual Y. A review of safety strategies of a Li-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 478: 228649.
- [66] 马莉 (Ma Li). 锂离子电池用微孔型聚合物电解质的研究 (Study on the microporous polymer electrolyte for Li-ion batteries) [D]. 广州: 广东工业大学 (Guangzhou: Guangdong University of Technology), 2008.
- [67] 张彦辉 (Zhang Yanhui). 锂离子电池热失控抑制与防连锁 (Research on thermal runaway and chain reaction for Li-ion batteries) [J]. *船电技术* (Marine Electric & Electronic Engineering), 2018, 38 (5): 16-20.
- [68] 张青松, 姜乃文, 罗星娜, 等 (Zhang Qingsong, Jiang Naiwen, Luo Xingna, et al.). 锂离子电池热失控多米诺效应实证研究 (Lithium-ion battery thermal runaway domino effect experimental verification research) [J]. *科学技术与工程* (Science Technology and Engineering), 2016, 16 (10): 252-256.
- [69] 田瑞华 (Tian Ruihua). 相变材料热管理下锂离子动力电池热失控传播过程数值分析 (Numerical study on the thermal runaway propagation of lithium-ion power battery using phase change material for thermal management) [D]. 武汉: 华中科技大学 (Wuhan: Huazhong Uni-

- versity of Science and Technology), 2017.
- [70] 冯旭宁 (Feng Xuning). 车用锂离子动力电池热失控诱发与扩展机理、建模与防控 (Thermal runaway initiation and propagation of lithium-ion traction battery for electric vehicle: test, modeling and prevention) [D]. 北京: 清华大学 (Beijing: Tsinghua University), 2016.
- [71] Feng X, Fang M, He X, 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.
- [72] Zheng S, Wang L, Feng X, 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.
- [73] Abada S, Petit M, Lecocq A, et al. Combined experimental and modeling approaches of the thermal runaway of fresh and aged lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 399: 264-273.
- [74] Feng X, Zheng S, Ren D, et al. Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database [J]. *Applied Energy*, 2019, 246: 53-64.
- [75] Feng X, Zheng S, Ren D, et al. Key characteristics for thermal runaway of Li-ion batteries [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 4684-4689.
- [76] 陈天雨, 冯旭宁, 欧阳明高, 等 (Chen Tianyu, Feng Xuning, Ouyang Minggao, et al.). 基于模型的动力电池系统多尺度热安全设计 (Model-based multi-scale thermal safety design of traction battery systems) [J]. *中国机械工程 (China Mechanical Engineering)*, 2018, 29 (15): 1840-1846, 1874.
- [77] Galushkin N E, Yazvinskaya N N, Galushkin D N. Mechanism of thermal runaway in lithium-ion cells [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165 (7): A1303-A1308.
- [78] 李坤, 王敬, 王芳, 等 (Li Kun, Wang Jing, Wang Fang, et al.). 不同循环周期锂离子动力电池热失控特性分析 (Analysis of thermal runaway characteristics for lithium ion power battery in various cycles) [J]. *电源技术 (Chinese Journal of Power Sources)*, 2017, 41 (4): 544-547.
- [79] 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: 261-273.
- [80] 陈天雨, 高尚, 冯旭宁, 等 (Chen Tianyu, Gao Shang, Feng Xuning, et al.). 锂离子电池热失控蔓延研究进展 (Recent progress on thermal runaway propagation of lithium-ion battery) [J]. *储能科学与技术 (Energy Storage Science and Technology)*, 2018, 7 (6): 1030-1039.
- [81] Zhong G, Li H, Wang C, et al. Experimental analysis of thermal runaway propagation risk within 18650 lithium-ion battery modules [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165 (9): A1925-A1934.
- [82] Gao S, Feng X, Lu L, et al. An experimental and analytical study of thermal runaway propagation in a large format lithium ion battery module with NCM pouch-cells in parallel [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 135: 93-103.
- [83] Wilke S, Schweitzer B, Khateeb S, et al. Preventing thermal runaway propagation in lithium ion battery packs using a phase change composite material: An experimental study [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 51-59.
- [84] Feng X, He X, Ouyang M, et al. Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25 Ah LiNi Co MnO₂ large format lithium ion battery [J]. *Applied Energy*, 2015, 154: 74-91.
- [85] Smyshlyaev A, Krstic M, Chaturvedi N, et al. PDE model for thermal dynamics of a large Li-ion battery pack [A]. *Proceedings of the 2011 American Control Conference [C]*. San Francisco, CA, 2011. 959-964.
- [86] Coman P T, Darcy E C, Veje C T, et al. Numerical analysis of heat propagation in a battery pack using a novel technology for triggering thermal runaway [J]. *Applied Energy*, 2017, 203: 189-200.
- [87] 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.
- [88] Huang P, Chen H, Verma A, et al. Non-dimensional analysis of the criticality of Li-ion battery thermal runaway behavior [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 369: 268-278.
- [89] Zhao R, Zhang S, Liu J, et al. A review of thermal performance improving methods of lithium ion battery: Electrode modification and thermal management system [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 557-577.
- [90] 赵骁, 方谋, 王要武, 等 (Zhao Xiao, Fang Mou, Wang Yaowu, et al.). 电动车用锂离子蓄电池模块安全性之正负极材料 (Positive and negative materials for safety of lithium ion battery modules for electric vehicles) [J]. *新材料产业 (Advanced Materials Industry)*, 2014, (5): 35-39.
- [91] Sun Y K, Myung S T, Park B C, et al. High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries [J]. *Nat Mater*, 2009, 8 (4): 320-324.
- [92] Liang C, Kong F, Longo R C, et al. Unraveling the origin

- of instability in Ni-Rich $\text{LiNi}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ (NCM) cathode materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120 (12): 6383-6393.
- [93] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117 (15): 10403-10473.
- [94] 平平 (Ping Ping). 锂离子电池热失控与火灾危险性分析及高安全性电池体系研究 (Lithium ion battery thermal runaway and fire risk analysis and the development on the safer battery system) [D]. 合肥: 中国科学技术大学 (Hefei: University of Science and Technology of China), 2014.
- [95] Wang L, Zhou Z, Yan X, et al. Engineering of lithium-metal anodes towards a safe and stable battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 14: 22-48.
- [96] Li Y, Pu H, Wei Y. Polypropylene/polyethylene multilayer separators with enhanced thermal stability for lithium-ion battery via multilayer coextrusion [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 264: 140-149.
- [97] Wang Y, Wang S, Fang J, et al. A nano-silica modified polyimide nanofiber separator with enhanced thermal and wetting properties for high safety lithium-ion batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 537: 248-254.
- [98] Lábée R, DaRosa F, Armstrong M J, et al. High temperature stable Li-ion battery separators based on polyetherimides with improved electrolyte compatibility [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 345: 202-211.
- [99] Li Z, Xiong Y, Sun S, et al. Tri-layer nonwoven membrane with shutdown property and high robustness as a high-safety lithium ion battery separator [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 565: 50-60.
- [100] 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.
- [101] Wu T, Chen H, Wang Q, et al. Comparison analysis on the thermal runaway of lithium-ion battery under two heating modes [J]. *J Hazard Mater*, 2018, 344: 733-741.
- [102] Xu J, Lan C, Qiao Y, et al. Prevent thermal runaway of lithium-ion batteries with minichannel cooling [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 110: 883-890.
- [103] Parhizi M, Jain A. Analytical modeling and optimization of phase change thermal management of a Li-ion battery pack [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 148: 229-237.
- [104] Huang P, Verma A, Robles D J, et al. Probing the cooling effectiveness of phase change materials on lithium-ion battery thermal response under overcharge condition [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 132: 521-530.
- [105] Zhu W H, Yang H, Webb K, et al. A novel cooling structure with a matrix block of microfibrinous media / phase change materials for heat transfer enhancement in high power Li-ion battery packs [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 210: 542-551.
- [106] Madani S S, Swierczynski M J, Kær S K. A review of thermal management and safety for lithium ion batteries [A]. 2017 Twelfth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER) [C]. Monte Carlo, Monaco, 2017. 1-20.
- [107] Liu H, Wei Z, He W, et al. Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 150: 304-330.
- [108] Shah K, Jain A. Prediction of thermal runaway and thermal management requirements in cylindrical Li-ion cells in realistic scenarios [J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43 (5): 1827-1838.
- [109] Feng X, He X, Ouyang M, et al. A coupled electrochemical-thermal failure model for predicting the thermal runaway behavior of lithium-ion batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165 (16): A3748-A3765.
- [110] Zhao Y, Liu P, Wang Z, et al. Fault and defect diagnosis of battery for electric vehicles based on big data analysis methods [J]. *Applied Energy*, 2017, 207: 354-362.
- [111] Kong X, Zheng Y, Ouyang M, et al. Fault diagnosis and quantitative analysis of micro-short circuits for lithium-ion batteries in battery packs [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 395: 358-368.
- [112] Xia B, Shang Y, Nguyen T, et al. A correlation based fault detection method for short circuits in battery packs [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 1-10.
- [113] Feng X, Weng C, Ouyang M, et al. Online internal short circuit detection for a large format lithium ion battery [J]. *Applied Energy*, 2016, 161: 168-180.
- [114] Wang Y, Gao Q, Wang G, et al. A review on research status and key technologies of battery thermal management and its enhanced safety [J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42 (13): 4008-4033.

A review on thermal runaway of lithium-ion
batteries for electric vehicle

HU Guang^{1,2,3}, LIAO Cheng-lin^{1,2}, ZHANG Wen-jie^{1,2,3}

- (1. Institute of Electrical Engineering Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
- 2. Key Laboratory of Power Electronics and Electric Drives of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
- 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: With the development of electric vehicles, lithium-ion batteries have been widely used. And the safety of lithium-ion batteries is the basis of the development of electric vehicles. A comprehensive review of the research on thermal runaway of lithium-ion batteries is conducted in the paper. Firstly, this paper outlines the thermal runaway of the battery under different kinds of causes. The internal short circuit and overcharge of the battery are the two major causes of thermal runaway. Meanwhile, this paper focuses on the entire thermal runaway process of the battery, including the thermal runaway mechanism of the single-cell and the propagation of thermal runaway within the battery. On this basis, this paper summarizes the way to improve the safety of lithium-ion batteries from three aspects. They are improving the temperature characteristics of battery materials, enhancing the heat dissipation capacity of the battery cooling system, and optimizing online detection, diagnosis, and prediction of battery thermal management systems. Finally, this paper summarizes the shortcomings of existing battery safety research and future research directions, aiming to provide a reference for future battery safety research.

Key words: lithium-ion battery; thermal runaway; internal short circuit; overcharge; thermal runaway propagation; thermal management