

锂离子电池的热失控与预防

李存璞^{1,2}, 唐晓霞¹, 魏子栋^{1,2*}

1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

2. 重庆大学锂电及新材料遂宁研究院, 遂宁 629000

摘要 随着可再生能源的开发利用, 锂离子电池凭借其高能量密度、长循环寿命、自放电小等特性, 被认为是最重要的储能技术之一。然而, 由锂离子电池热失控引起的火灾或爆炸事故频发, 提高其安全性能刻不容缓。锂离子电池热失控发生源于电池外部受到滥用, 导致电池内部生长锂枝晶造成短路、电极解析出气体、易燃电解液分解, 从而发生燃爆。以锂离子电池内部组件为出发点, 基于锂离子电池热失控机理研究, 从锂离子电池正负极及电解液等方面详细分析了热失控诱因; 对热失控过程中电池内部的反应过程进行了全面阐述; 针对锂离子电池热失控提出了抑制锂枝晶生长、设计电解液、减少正极氧释放、优化隔膜等内部改进策略, 综合锂离子电池外部热管理以实现锂离子电池的内外双重保护。

关键词 锂离子电池; 电池组件; 电池组; 热失控; 热管理

随着环境与能源问题的日益突出, 新能源尤其是清洁能源的开发利用已经成为未来社会的主要需求与学术研究的重点。在相关能源领域研究中, 二次电池由于开发较早, 研究较为成熟, 成为商业化应用最广泛的动力储能电池。锂离子电池以金属锂的氧化还原电对作为储能-做功电对, 具有比能量大、峰值功率高、循环寿命长等优点, 已被应用于各类小型电子设备及汽车动力电池等领域^[1]。

自1991年索尼公司首次发布商用锂离子电池以来, 锂离子电池市场逐步扩大, 走进千家万户, 成为人们日常生活中必不可少的储能设备^[2], 但锂离子

电池存在的安全隐患不可忽视。据国家消防救援局统计, 2022年接报的电动自行车火灾高达1.8万起, 2023年电动自行车火灾数量更是持续攀升, 达到2.1万起。对于电动汽车来说, 其应用的电池组为数以百个单体电池并联或是串联形成, 更是成倍增加了火灾风险。锂离子电池安全隐患不仅影响电池自身的使用效果及寿命, 更严重威胁人们的生命财产安全。因此, 解决锂离子电池安全问题刻不容缓。

为降低安全事故发生, 人们进行了大量研究, 发现由电池整体温度升高而导致的热失控是锂离子

收稿日期: 2024-04-11; 修回日期: 2024-05-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22075033)

作者简介: 李存璞, 教授, 研究方向为锂金属硫电池和有机电化学合成, 电子信箱: lcp@cqu.edu.cn; 魏子栋(通信作者), 教授, 研究方向为能源材料化学与化工, 电子信箱: zdwei@cqu.edu.cn

引用格式: 李存璞, 唐晓霞, 魏子栋. 锂离子电池的热失控与预防[J]. 科技导报, 2024, 42(12): 178-192;

doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2024.03.01161

子电池安全问题爆发的主要原因^[3]。热失控过程中,由于电池独特的内部组成结构,致使其在高温环境下容易发生电池鼓包,甚至气体泄漏、着火现象。因此,基于锂离子电池的内部组成,从电化学原理角度探究热失控机理、诱因、过程,针对问题所在进行改性和设计是提升锂离子电池安全性能的不二选择。

1 锂离子电池

20世纪初,美国化学家 Gilbert N. Lewis 阐述了锂金属电化学电位,被视为最早的锂电池研究。但是由于金属锂十分活泼,接触空气和水极其不稳定,在随后几十年里金属锂的研究停滞不前。直至20世纪70年代,锂电化学开始迎来转机,逐渐走上商业化的道路。2019年,瑞典皇家科学院将诺贝尔化学奖授予了 John B Goodenough、M. Stanley Whittingham、Akira Yoshino 3位对锂离子电池发明和发展具有杰出贡献的化学家,再一次将锂离子电池推向了舆论中心。

锂是原子序数最小、自然界中最轻、电极电势最低的金属(图1)。作为锂电池的负极,锂金属元素并不是随意选取的。在电池中,电子从负极流向正极,理想的电极材料应该是易释放电子的。而锂金属不仅作为最容易释放电子的元素之一,而且其低原子量、低还原电位,以及氧化还原过程中大量库伦变化,使锂金属作为电池工作电极具有其他元素或化合物几乎不可能匹敌的优势^[4]。然而,锂金属的反应活性也成了其安全性最大的劣势。

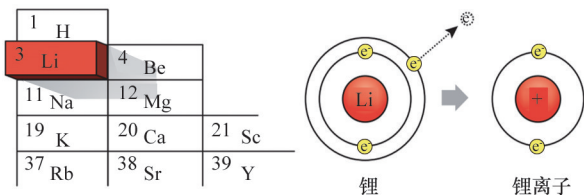


图1 锂金属及锂离子示意

(图片来源: <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf>)

1.1 锂离子电池构成与工作原理

与其他二次电池相同,锂离子电池通过具有化学势差的正负极间的电化学反应实现能量的储存与释放。但与众不同的是,锂离子电池通过Li⁺在2种电极材料之间的可逆插层实现充放电,锂离子电池因此也被形象地称作“摇椅电池”^[5]。图2为锂离子电池工作原理示意图^[6],在充电过程中,正极材料为电池发生电化学反应提供足够的Li⁺,产生的Li⁺在电解质的运输下,穿过隔膜Li⁺专属通道,到达负极材料。在放电过程中,电子与Li⁺同时从负极出发,电子通过外电路到达正极,Li⁺由电解质运输至正极,与电子结合。

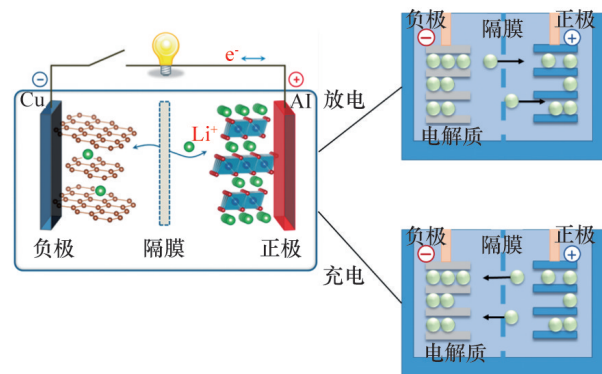


图2 锂离子电池工作原理

锂离子电池内部结构由正负极、隔膜与电解质等电池组件共同构成。

1) 负极。锂离子电池现代主流的负极材料由诺贝尔奖获得者 Akira Yoshino 发现的石油焦炭发展而来(图3(a)),主要为碳基负极、钛酸锂(Li₄Ti₅O₁₂)和硅碳负极^[7]。以碳基材料为负极的电池在首次充放电循环中,会在负极表面形成一层钝化层,即固体电解质界面(SEI)膜。SEI膜可防止负极材料与电解质直接接触而发生反应,在预防电池热失控中扮演着重要角色^[8]。

2) 正极。锂离子电池的正极材料多为锂金属化合物(图3(b)),包括层状氧化物(如LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂)、尖晶石型氧化物(如LiMn₂O₄)、聚阴离子型化合物(如LiFePO₄(LFP))等^[9]。正极材料在锂离子电池中不为其提

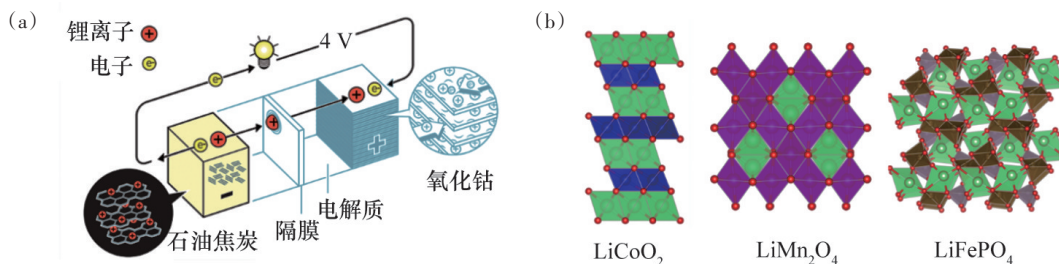
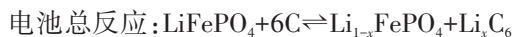
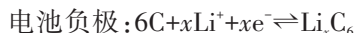
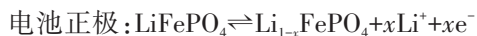


图3 常见锂离子电池正负极材料

供能量,只为锂离子嵌入提供足够的空间,然而其质量和成本却达到电池的50%以上。因此,成本较低的锰、镍氧化物逐渐开发,其中三元正极材料(NMC, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$)尤为突出,此类电池具有能量密度高、寿命长、绿色环保的优点,但其热稳定性较差,在高温情况下极易起火爆炸^[10-11]。

3) 隔膜与电解质。锂离子电池是一个由多电池组件组成的系统,除正负极材料外,还包括防止电池短路的隔膜和运输锂离子的电解质。隔膜位于正负极之间,从物理上分隔正负极,常用隔膜为聚烯烃微孔膜(如聚乙烯膜(PE)、聚丙烯膜(PP))。而电解质是电池内部的“血液”,隔膜和电极孔隙都充满液态电解质,其通常由有机溶剂、锂盐和添加剂组成,在充放电过程中,电解质负责在正负极之间传递锂离子^[12]。与正负极相同,隔膜和电解质对电池热失控同样至关重要。

以 LiFePO_4 为例,锂离子电池充放电过程的电化学反应如下。



1.2 锂离子电池组

通过电化学反应式可以知道,虽然锂离子本身非常轻巧,但碳基负极需要6个碳原子才能容纳1个锂离子(LiC_6),锂的质量分数甚至不到10%。锂金属低含量使得锂离子电池的能量密度自然也不高,单个锂离子电池的能量密度往往不能满足应用要求。因此,为了获得高容量,通常需要将一定数量的单体锂离子电池以串联或并联或串并联的形式连接成实用的电池组,如图4所示。但是,在锂

离子电池成组后的使用过程中,由于单体电池的不一致性,会导致各个单体电池性能衰减速率不一致,从而引起整个电池系统的寿命及安全问题^[13]。



图4 钛酸锂电池组

以电动汽车为例,电动汽车使用的电池,要求电池组内的各个电池必须达到相当高的一致性。如果在电池组中存在一个或者少数几个电池的一致性低于其他电池,那么在电池组内电池较多的情况下进行充电时,就会出现该电池充满而其他电池还未充满的现象,如果继续给电池组充电,则该电池会发生过充现象,极易引起安全问题;而在放电情况下,容量低的电池电量已经放完,导致电池组停止工作,而有的电池依然还有电量,导致能量浪费现象^[14]。此外,由于电池组特殊的工作环境,会使其电池系统遭受各种碰撞、极端温度、浸水、过充、过放等,对电池系统更是一个大挑战。因此,为了建立一个更安全、更可靠的锂离子电池系统,深入全面了解锂离子电池安全问题非常重要^[1]。

2 锂离子电池热失控

锂离子电池在充放电过程中各电池组件相互作用产生热量,导致电池温度升高,若热量不能被消耗,反而在电池内部持续积累,放热反应加剧,温度持续上升,当温度达到电池承受阈值温度,便会进入热失控状态。热失控是一种自我加速的热释放过程,热失控时,电池内部电解液和其他电池材料分解,释放气体(包括氧气和其他易燃气体),在高温和压力下最终导致电着火,甚至爆炸^[15-16]。

2.1 锂离子电池组件热失控分析

源于锂离子电池独特的构成,电池内部各组件的电化学反应是导致电池热失控的本质原因。电池充放电过程中负极侧发生析锂,形成锂枝晶,刺穿隔膜导致短路,为电池提供热失控温度。正极侧氧化物材料高温下析出氧气,为电池提供燃烧条件。最后电解质中的易燃组分为电池提供充足的燃料。根据燃烧三要素可知,高温、富氧、燃料充足的条件下,燃烧爆炸一触即发。

1) 负极—高温。锂十分活泼,在首次充放电过程中与电解质反应生成一层致密的SEI膜。SEI膜覆盖在负极材料表面,是一种良好的离子导体。锂离子能够顺利穿过SEI膜在电极表面沉积,但是由于SEI膜的不稳定性和锂的高反应活性,会导致 Li^+ 不均匀沉积。一般来说, Li^+ 会先沉积到电流密度较高的区域,这不可避免地形成了突起的带电“尖端”。而尖端周围将形成更强的电场,诱导更多的锂继续加速沉积,最后产生锂枝晶^[17-18]。大量尖锐的锂枝晶不断形成,最终刺穿隔膜,造成电池内部短路,发出大量热量(图5(a))。

2) 正极—氧气。锂离子电池正极氧气的释放是一个长期存在的问题。 O_2 主要来源于正极材料在充放电过程中发生的结构相变。相变过程中晶格氧从正极材料中脱出,以电子振动耦合的形式将能量转移至溶剂分子进而转化为 O_2 (图5(b)^[19])。例如,三元锂离子电池(NCM)在使用过程中便存在不可逆相转变过程,即由层状结构转变为尖晶石相最终转变为岩盐相并析出 O_2 ,与NCM具有类似结构的层状氧化物同样存在不可逆相变问题^[20]。

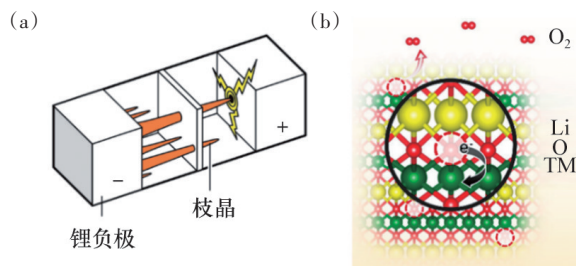


图5 锂枝晶的形成(a)和锂离子电池正极材料析氧(b)
(图片来源: <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf>)

3) 电解质—可燃物。电解质是电池中离子的载体,在锂离子电池正负极间传导离子,形成电路。目前商业化锂离子电池采用液态电解质是锂离子电池中最易燃的成分^[21-22]。不同于铅酸电池的水电解液,锂离子电池最常用的电解质是由有机溶剂和低沸点的锂盐、添加剂组成的,是锂离子电池中最容易燃烧起火的物质,在燃烧释放的能量中,电解液占电池最大实验燃烧热的50%以上^[23]。一些常用的有机溶剂的部分性质如表1所示。

表1 电解液常用溶剂物理性质

	有机溶剂	熔点/°C	闪点/°C	沸点/°C
环状	碳酸乙烯酯(EC)	39	145	248
	碳酸丙烯酯(PC)	-49.2	128	241.7
线状	碳酸甲乙酯(EMC)	-53	23	108
	碳酸二甲酯(DMC)	3	17	90
	碳酸二乙酯(DEC)	-43	25	127

2.2 锂离子电池热失控诱因

尽管锂离子电池内部各组件存在热失控风险,但一般而言,电池组件以稳定的结构存在于电池中,故障发生率仅为1/40000。通常,电池组件发生异常电化学反应的诱因有以下2方面:一是电池自身组件缺陷,如电极极片存在毛刺、电池材料有杂质、正负极位置偏移、电解液泄漏等;二是电池受到外部滥用,包括机械滥用、电滥用、热滥用。以上两者均会导致电池内部结构遭到破坏,诱导异常电化学反应发生,放出大量热量。若这些热量没有被抵消,会导致电池异常升温,进而催化电池内部反应

速率呈指数式增长。目前,随着电池制造工艺的进步及电池的分选,电池自身组成缺陷的发生概率逐渐减小。相反,随着锂离子电池越来越广泛地应用,电池受到滥用的现象逐渐增加。

引发电池热失控的主要滥用如下。(1) 机械滥用。主要由外力引起,例如,电池受到碰撞、挤压、针刺,致使隔膜破裂、电解液泄漏等,从而引起电池内部短路。(2) 电滥用。包括电池短路、电池过充过放等。在电池的充电过程中,若电池长时间连接电源,会导致电池能量过剩、产热产气加剧、电池内部压力增大、电池变形,电池安全受到威胁。与正常充电相比,由于额外的副作用和内阻的增加,过充电期间的加热比过放电更具破坏性^[8, 24]。(3) 热滥用。相比于机械滥用和电滥用,热滥用往往由电池过热引起。究其本质,机械滥用、电滥用最终都将导致热滥用的发生。虽然热滥用很少独立存在,但却是引发热失控的直接原因^[25]。热失控诱因如图6^[8]所示。

2.3 锂离子电池热失控化学反应过程

Barkholtz 等^[26]采用热重分析(TGA)、差示扫描量热法(DSC)和温度分辨X射线衍射(TR-XRD)相结合的方法,从多尺度研究了分别以 LiCoO_2 (LCO)、 LiFePO_4 (LFP) 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA) 3种材料作为电极的锂离子电池的热稳定性(图7(a))^[26]。实验结果表明,热失控时,电池内在不同温度下发生一系列连锁反应。具体来说,主要涉及3个阶段反应。(1) 热启动。电池开始过热是热失



图6 热失控诱因

控的初始阶段,在正常的充放电过程中或者非正常情况下均能发生。(2) 热反应。随着温度的升高,锂离子电池发生电解质界面(SEI)分解、负极 Li^+ 与电解质反应、隔膜熔化、正极材料分解以及电解质分解等电化学反应(图7(b))。(3) 热失控。易燃电解质被热反应过程释放的气体和累积的热量引发燃烧。其中,热反应阶段是电池内部发生非正常电化学反应的过程,这些过程导致电池温度升高,产热速率增加,进而又触发更多的放热反应,这种链式机制一直持续到热生成速率达到顶峰^[27-29]。

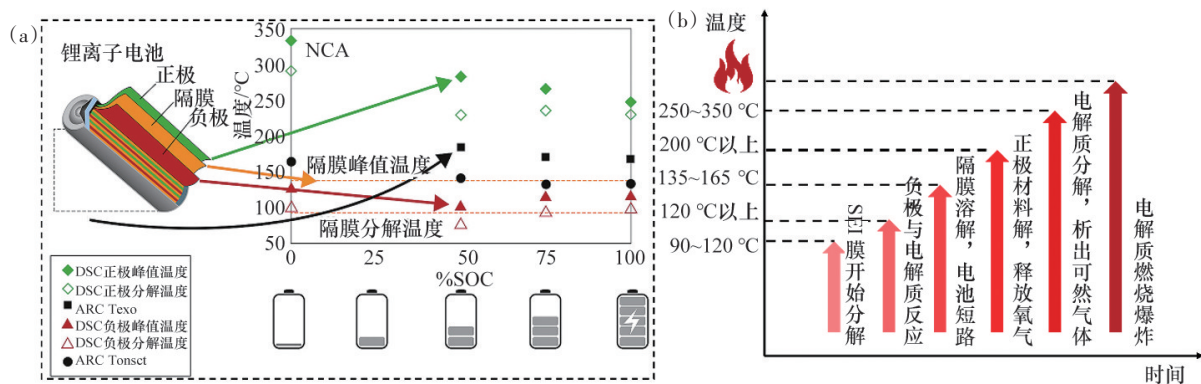


图7 锂离子电池 DSC 分析(a)和热失控反应过程(b)

1) SEI膜分解。SEI膜主要来源于电解液分解,其组分包括LiF、LiCl、Li₂O和大量的Li₂CO₃^[30-31]。理论上,稳定的SEI膜是Li⁺的良好导体,允许Li⁺通过并进入负极材料。同时SEI膜对电子绝缘,能防止电解质从负极材料获得电子。然而,由于SEI膜组成成分化学性质不稳定,当温度在90~120℃时开始发生分解反应,如果没有外部降温手段,该过程滚动向前,直至SEI膜全部分解。SEI膜的分解温度最低,被认为是最先开始的放热反应^[32-34]。

2) 负极与电解质反应。随着电池内部SEI膜不断分解,SEI膜急剧减少,当温度超过120℃,嵌入在碳负极中的锂开始与电解质溶液发生放热反应。250~300℃时,SEI膜完全分解,电池负极与电解质完全接触,反应继续积攒热量。此时,电池内部各组成成分化学性质逐渐活泼^[8, 35]。

3) 隔膜溶解。隔膜位于正负极之间,能防止发生电池内部短路,是锂离子电池的关键材料,对电池安全运行至关重要^[36]。随着电池负极活性物质与电解液放热反应持续发生,电池温度持续升高,电池隔膜首先发生闭孔,直至温度达到隔膜熔点(PE: 135℃, PP: 165℃),隔膜发生热收缩或者熔融现象,导致电池内部短路,引发电池大量放热。

4) 正极热分解反应。当电池内部温度升高超过200℃,锂离子电池正极材料在高温下开始分解。伴随热解反应的发生,氧气被释放出来,电池出现鼓包现象。释放出的氧气随即与电解液发生

反应,析出大量一氧化碳、二氧化碳^[37]。

5) 电解质分解反应。锂离子电池电解液具有类似汽油的易燃特性。当电解液遇到电池热反应阶段积累的热量和析出的气体,电解液发生燃烧,破坏力极强^[22, 38]。单个电池的火灾继续传播到邻近的电池,甚至点燃整个电池组。

3 锂离子电池内外双重热失控预防

在锂离子电池中,电池的每个组件及组成电池组的每个单体电池的安全性都直接影响了其正常使用。因此,为了提高电池对热失控的抵抗能力,降低电池使用过程中的危险性,从电池内部组件、外部电池组热管理双重角度,对电池安全使用提出了改进策略。

3.1 抑制锂枝晶生长

在过去的几十年里,石墨和硅材料被用作负极材料来负载Li⁺,其具有比金属锂负极更优异的安全性和耐热性。然而,它们依旧不能避免锂枝晶的生长问题。锂枝晶在循环中会分解并产生“死锂”,导致电池容量不可逆损失、循环库伦效率降低,以及电解液不断被消耗和降解。最致命的问题是,尖锐的枝晶极易刺穿多孔隔膜,导致内短路和热失控。锂电之父Goodenough课题组进一步证明温度对锂枝晶的成核和生长具有重要影响(图8)^[39]。在市场需求的高电流密度和高倍率下,锂离子电池体

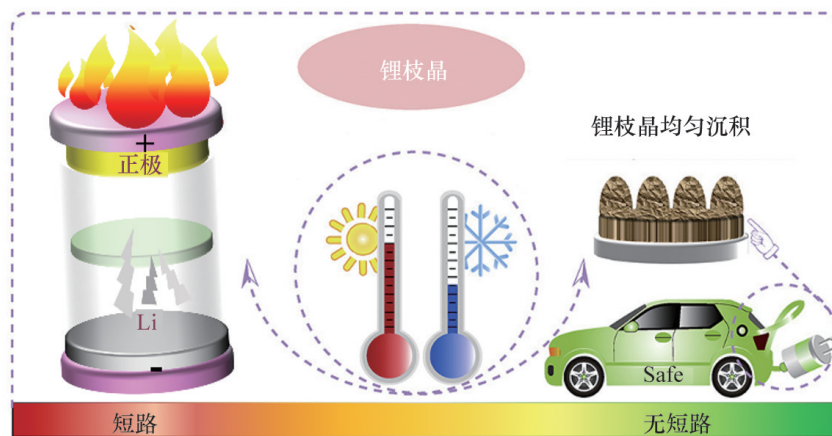


图8 锂枝晶温度效应

系总是伴随着大量的热量产生和扩散。电池材料和结构的限制使得产生的热量难以及时消散而积聚,从而导致电池内部温度升高。锂的沉积速率在局部高温处急剧上升,在热点位置沉积更多的锂,导致了不可逆的锂枝晶形成。热失控时,电池的异常升温加速锂枝晶生成,引发电池灾难性安全问题。在负极侧,为抑制锂枝晶的生长,研究者尝试通过构建人工SEI膜、设计3D结构锂负极、构建亲锂位点等方法以增加锂沉积的均匀性,减少锂枝晶的生长,从而预防电池短路,减少热失控发生。

1) 人工SEI膜。SEI膜作为覆盖在负极材料上的保护层,是一个良好的离子导体,它可以在一定程度上影响 Li^+ 的沉积。但是,SEI膜在热稳定性较差和高温条件下会分解,导致 Li^+ 不均匀沉积形成锂枝晶^[40-41]。因此,制备具有优异稳定性和机械性的人工SEI膜是减少锂枝晶生长的有效方法。此外,在负极与电解质之间构建人工SEI膜,还可以有效阻隔负极与电解质的反应,减少热量释放^[42]。康奈尔大学Lynden Archer团队^[43]基于聚合物在与高能底物接触的溶液中会自发吸附形成构型复杂的坚固相的原理,将低分子量PEG(聚乙二醇)自发吸附在锂负极上,制备出了稳定的聚合物吸附界面(图9(a)^[43])。该界面的生成加速了界面离子传输、抑制了锂枝晶的生长,减少了短路发生

概率。中山大学的吴丁财团队^[44]通过表面引发的原子转移自由基,采用纤维素纳米纤维,通过简单的滴注法制备了一种超结构单离子导电聚合物刷SEI膜。该人工SEI膜可以同时获得高机械强度、高离子电导率和低界面阻抗,并通过负电荷 $-\text{SO}^3-$ 官能团之间的强静电斥力,对枝晶的持续生长也显示很强的抑制作用(图9(b)^[44])。

2) 3D锂负极结构设计。三维材料具有多孔交联结构、比表面积高和机械性能好等物理特性。将三维材料用作金属锂负极,可以在锂沉积/溶解过程中有效降低局部电流密度和均匀电场分布,缓解锂沉积/溶解过程中的体积变化,促进锂的均匀成核和致密沉积,减少锂枝晶的生成。斯坦福大学崔屹教授课题组^[45]使用原子层沉积(ALD)技术制备了一种涂层空心碳球(HCS)的新型3D电极(图9(c)^[45])。通过原子层沉积在空心碳基体上的薄层涂层可以引导空心碳球内部的锂沉积,将锂封装在稳定的宿主内。同时通过密封空心碳球外壳上的针孔有效防止了电解质渗入,阻止了锂与有机电解液的寄生反应,热失控链式机制被打断。

3) 构建亲锂位点调控锂沉积。金属锂由于具有较强的吸附性, Li^+ 总是优先在亲锂位置成核。通过构建亲锂位点,调节锂的成核行为,有利于抑制锂枝晶的生长。在锂基材料中掺杂单原子(SA)

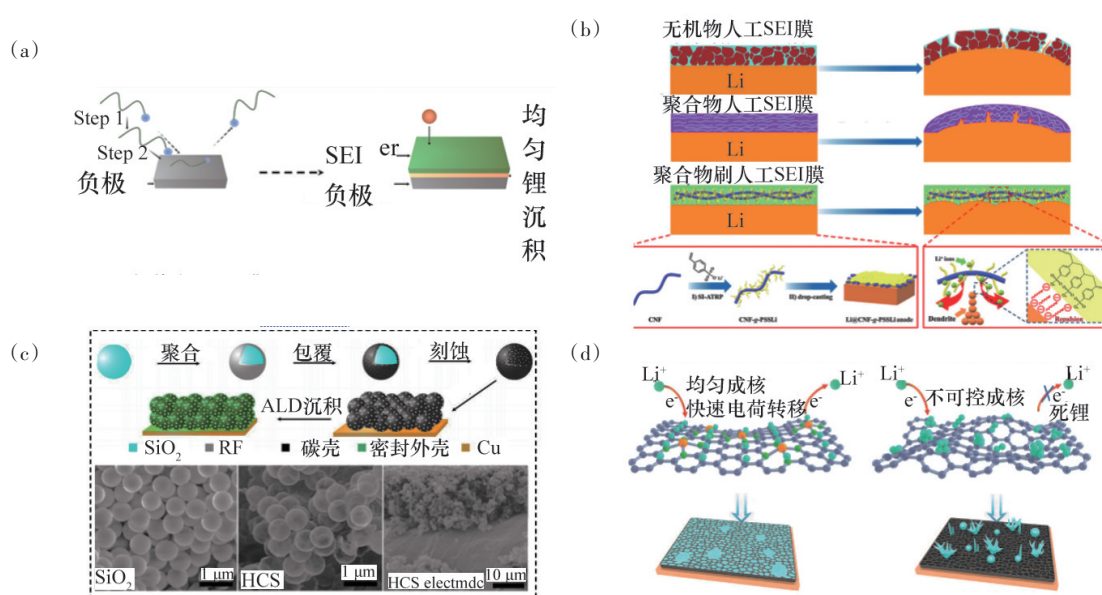


图9 PEG吸附聚合物SEI膜(a)、聚合物刷SEI膜(b)、原子层沉积空心碳球3D负极(c)及SAM@NG合成流程(d)

金属形成活性位点是最常见的亲锂位点构建方法。北京航空航天大学宫勇吉采用了 Mn、Ni、Co、Zn、Cu、Zr 6 种非贵金属原子锚定在氮掺杂的 3D 石墨烯上 (SAM@NG), 将其作为诱导锂均匀沉积/剥离的宿主 (图 9(d))^[46]。通过构建具有丰富 M-N_x 位点的稳定 M-N_x-C 结构 (其中 M、N 和 C 分别代表金属、氮和碳原子), 对金属原子周围的局部化学环境进行调控, 从而引起锂在亲锂位点上结合能的变化。结合第一性原理计算, 得到 SAM@NG 的 3D 结构具有丰富位点, 大表面积, 为锂沉积提供了足够的空间, 并且该掺杂负极有效地降低了局部电流密度, 实现了均匀的电荷分布。因此, 锂的沉积被限制在 3D 框架的空隙中, 而不是在表面上。优化的 SAM@NG 在不同的电流密度和面容量条件下具有出色的锂沉积/剥离性能、低成核过电位, 有效抑制了锂枝晶的成核生长。

3.2 阻燃电解质设计

在复杂的锂离子电池体系中, 电解质不仅担任着传输 Li⁺ 的任务, 也扮演着电池热失控燃料的角色。电解质的性能直接影响到整个电池的电化学

性能及安全性能。为了解决这一问题, 使用不易燃的替代品对电解质进行取代成为研究者公认的有效手段。

1) 液体电解质添加剂。对于目前商业化的液体电解质, 调整其组成是优化电解液的第 1 步。不可燃或阻燃溶剂、添加剂等被研究以提高液体电解质不可燃性。这些化合物通过分解产生磷或氟自由基达到清除电池热失控期间可能产生的活性氢/氢氧化物自由基的功能。离子液体、低分子量氢氟醚不易燃, 温度范围广, 是锂离子电池常见的添加剂。中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所吴晓东将不燃的氢氟醚惰性稀释剂与 [BMP]TFSI 离子液体溶剂相结合, 同时采用超低浓度 (0.1 mol/L) 的双氟草酸硼酸锂 (LiDFOB) 作为锂盐, 成功制备出了一种可应用于宽温度范围和高电压锂金属电池体系的新型电解液 (图 10(a))^[47]。实验证明, 新配置的电解质体系在保证电解质正常工作的同时, 显著降低了电池的可燃性, 甚至提高了电池的电化学性能。随着 [BMP]TFSI 含量的增加, 电解质自熄时间缩短, 热稳定性提高。其中, 添加

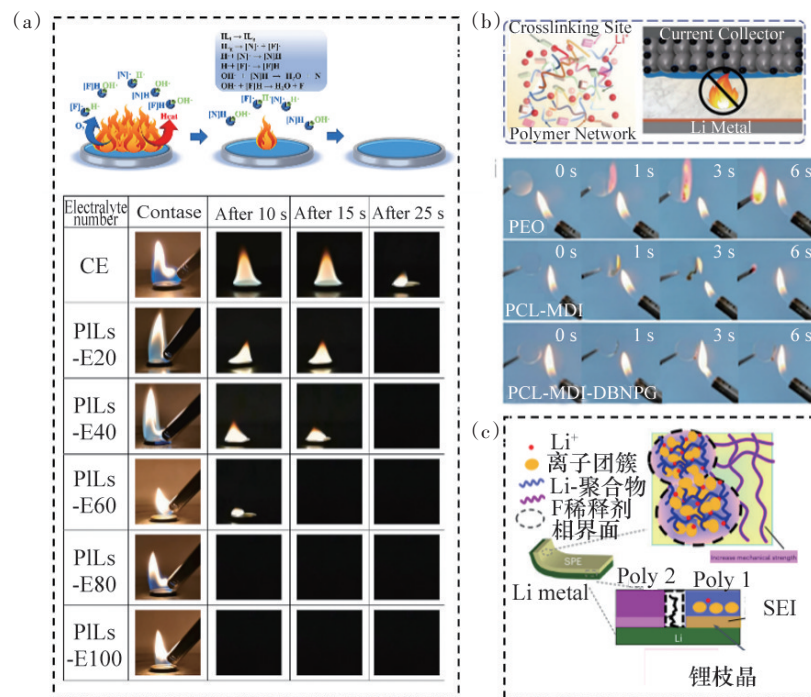


图 10 [BMP]TFSI 离子液体电解质 (a)、聚氨酯基固态聚合物电解质 (b) 和固态聚合物电解质 LPIFD 合成流程及阻燃测试 (c)

30%[BMP]TFSI的电解质表现出最佳的阻燃性和电化学性能的平衡。该添加水平下的电解质体系具有较高的热稳定性和明显较高的氧化电位,有利于 Li^+ 的稳定嵌入和分离,提高了SEI膜的稳定性,表现出优异的循环性能和高安全性。

2) 固态电解质。安全性高的固态电解质是新一代电池安全电解质的理想选择,固态电解质具有防泄漏、不易挥发以及优异机械稳定性等优势,取代有机液体电解质,可以有效克服电池热失控而引起的电解质燃烧。此外,合理的固态电解质设计,亦能有效抑制锂枝晶生长^[48-49]。PEG、聚环氧乙烷(PEO)和聚氨酯(PU)是固态电解质最常用的材料,其可燃性低于常见的有机液体电解质。正因如此,固态电解质成为目前锂离子电池的研究重点。华中科技大学黄云辉团队通过共价键将反应性阻燃剂单元引入聚合物框架,从而创造出一种不易燃、可拉伸的聚氨酯基固态聚合物电解质(图10(b))^[50]。同时,通过接枝刚性苯环单元提高了聚合物骨架的机械强度,从而显著抑制了锂枝晶的生长。因此,该固态电解质在与火焰接触6 s后也不会燃烧,显示了出色的安全性能。美国马里兰大学王春生、Srinivasa R. Raghavan 和美国阿贡国家实验室 Anh T. Ngo 等设计了一种基于聚合物共混物的局部高浓度固态聚合物电解质 LPIFD(图10(c))^[51]。LPIFD是一种局部高浓度聚合物电解质,由2种可混溶聚合物组成:Li-聚合物和F稀释剂(惰性氟化聚合物)。F稀释剂对 Li^+ 传导具有惰性作用,具有较高的机械强度。此外,Li-聚合物具有高盐含量,提供了高 Li^+ 传导,有助于形成富LiF的SEI膜,有效地抑制了锂枝晶的生长。至关重要的是,Li-聚合物与F稀释剂的高混溶性消除了相边界,进一步提高了抑制锂枝晶的能力。枝晶的减少防止了电池内部短路,提高了电池安全性。

3.3 减少氧气释放

锂离子电池热失控过程中的氧主要来自正极材料的热分解,对正极材料进行设计是减少氧气释放的直接手段。在传统的正极材料中,不稳定的层状氧化物正极在加热时极易释放氧气。例如,常用的 LiCoO_2 正极在 180°C 以上容易分解,并伴有剧烈

的放热。元素掺杂和表面涂层是锂离子电池正极材料2种常用的改性手段。

1) 元素取代是指在正极材料结构中加入外部阳离子或阴离子,例如,用Mg、Ti、Zr、Ga、F、Al等金属阳离子取代Ni、Mn等元素提高层状氧化物正极的晶体结构稳定性,从而提高热稳定性,减少氧的释放。北京工业大学尉海军团队通过将高价钽掺杂到富锂层状物正极中,调节过渡金属的电子结构,形成较强的Ta—O键,降低Ni—O键的共价性,从而稳定了晶格氧,抑制了气体(O_2 和 CO_2)的释放,提高了锂离子电池正极材料在电化学循环过程中的结构/热稳定性^[52]。

2) 表面涂层则是引入惰性保护层来稳定电极-电解质溶液界面,防止正极和电解质的直接接触发生副反应。涂层材料可以是 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 TiO_2 等金属氧化物,过渡金属磷酸盐 AlPO_4 也被广泛用于正极材料涂层,此外,聚二烯丙基二甲基氯化铵等有机薄膜, γ -丁内酯添加剂和碳酸乙烯、1,3-亚亚丙烯、二甲乙酰胺等多组分添加剂形成的保护膜也可应用于涂层^[53]。厦门大学杨勇团队针对工作在 $4.6\text{ V}(\text{vs Li/Li}^+)$ 及以上的 LiCoO_2 ,利用 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 LiH_2PO_4 原位化学反应,合理设计了一种新型的晶格匹配耐高压橄榄石型 LiCoPO_4 (LCPO)涂层,结构示意图如图11所示^[54]。LCPO涂层由原位化学反应衍生而来,外延生长在 LiCoO_2 晶体上,与 LiCoO_2 具有强键合作用,确保了稳定的正极-电解质界面,减少了异常副反应。此外,在界面处形成的强共价P—O四面体构型有效地降低了 LiCoO_2 的表面氧活性,抑制了氧的释放和不可逆相变。

3.4 隔膜优化防止短路

在电池系统中,除了电极与电解质,隔膜也是电池内部稳定电路的不可分割的一部分。虽然隔膜不是电池的活性组分,通常不参与电池的化学反应,但它们在电池安全中起着关键作用。隔膜位于电极之间,从物理上分隔正负极,防止了电池短路的发生,而当隔膜被电解液润湿后, Li^+ 又能顺利通过隔膜在电极之间流动。理想的隔膜材料在电池过热时,应停止离子的传输,避免发生热失控情况,保证电池安全;还应具有高机械性能,以保持隔膜

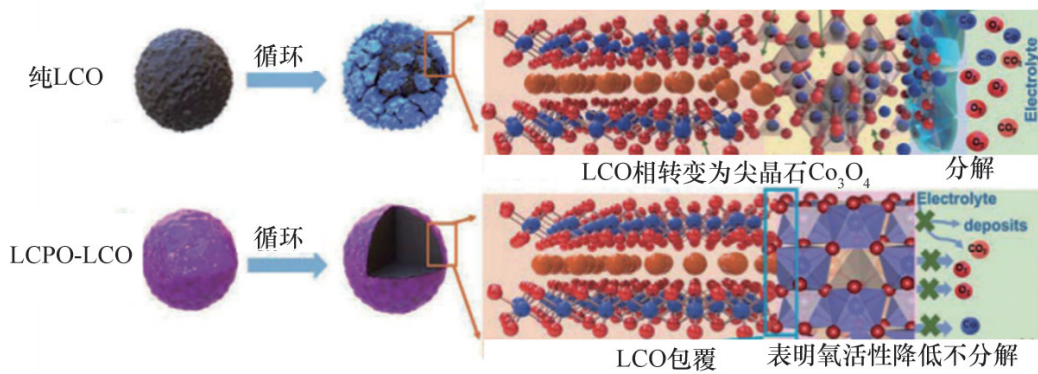


图11 LCPO涂层结构示意图

完整性,防止其受热收缩或坍塌导致电池内部短路^[21]。为了提高电池隔膜的热稳定性,研究者开发了高耐热隔膜和无机陶瓷隔膜。

1) 高耐热隔膜是基于聚偏氟乙烯(PVDF)、聚酰亚胺(PI)、聚苯并咪唑(PBI)、聚丙烯腈(PAN)、聚苯基对苯二甲酰胺(PPTA)、聚氨酯等聚合物而设计的隔膜^[18]。高耐热隔膜具有良好的耐化学性、高拉伸强度、良好的电解质润湿性和阻燃性^[15]。上海交通大学万佳雨和华南理工大学陶劲松团队将十溴二苯乙烷(DBDPE)和纳米纤维(CNF)引入PI中,制备出具有显著的阻燃性和出色的电解质润湿性的复合隔膜(图12(a))^[55]。该复合隔膜在DBDPE的辅助下,具有高孔隙率,此外由于CNF的引入,隔膜具有较高的电导性机械性能,在

室温下,使用该隔膜的电池表现出与聚丙烯(PP)隔膜相当的性能。当进行热冲击处理时,使用该隔膜的电池表现出明显优于PP的电池热稳定性。

2) 无机陶瓷隔膜安全性来源于无机颗粒的高耐热性。在隔膜中引入陶瓷涂层后,隔膜熔点和机械强度得到提升。厦门大学赵金保团队在高耐热性陶瓷隔膜的基础上,进一步修饰APP阻燃颗粒,制备了双功能陶瓷隔膜(APP-CCS@PFR)(图12(b))^[56]。其高耐热性基膜可以有效防止电池在高温下发生内短路,而阻燃功能涂层会在高温下分解生成致密的保护层,将正极释放的活性氧与电池内可燃物隔离,同时将电池内的易燃物碳化,形成不易燃的焦炭层,从而将剧烈的燃烧放热反应转化为温和的逐步放热反应。

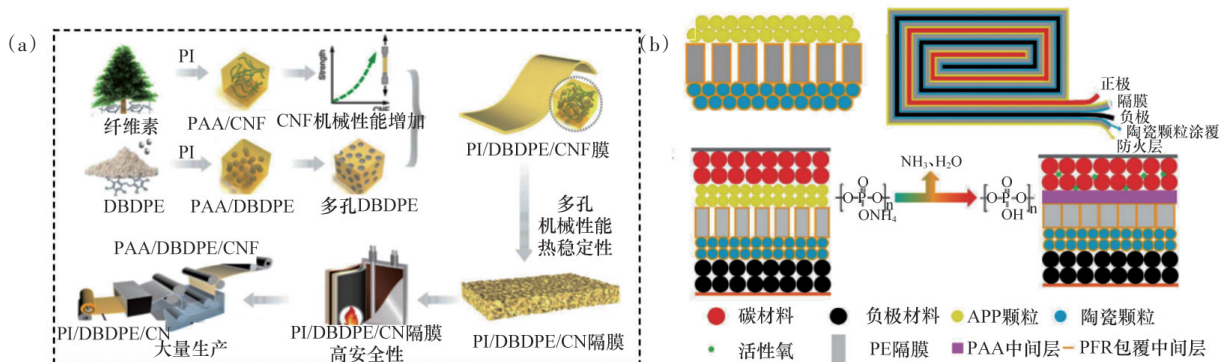


图12 PI/DBDPE/CNF复合隔膜结构示意图(a)和APP-CCS@PFR陶瓷隔膜结构示意图(b)

3.5 锂离子电池外部热管理

在电池的实际应用中,锂离子电池常常以电池组的形式应用,其运行工况复杂,单体电池更容易遭受滥用而引起热失控,从而导致电池组的不一致性,最终导致整个电池组瘫痪。因此,除了电池内部各组件之外的优化,电池的热管理对锂离子电池应用安全尤为重要。锂离子电池升温冷却方式主要有空气冷却、液体冷却、相变冷却及热管冷却。

1) 空气冷却是以空气为冷却介质,通过空气对流对电池过热进行降温。基于空气冷却结构简单、便于维护、成本低等优势,是目前应用最广泛的冷却方式,如图 13(a)所示。空气冷却方式可以分为自然空气对流和外部设备(如风扇)强制对流冷却,两者区别在于空气对流速度的不同。风冷式电池热管理系统能提供最简单的散热方式,但空气冷却存在着散热能力小、难以保持电池组各单体电池温度统一的缺陷,这将导致电池组散热较差的单体电池衰减加速^[57]。

2) 液体冷却是以冷却液(如水、乙醇、矿物油等)为冷却介质,通过液体冷却介质的高导热性进行散热。液体冷却能在短时间内有效降低电池组温度,保证电池在安全工作温度范围内。根据冷却介质不同的接触方式,可将液体冷却分为直接接触和间接接触。直接接触是将电池组直接浸泡在冷

却介质中,直接接触要求冷却介质具有优异的绝缘性、导热性及材料无腐蚀性。间接接触即采用管线或夹套作为中间传热结构,在管道内通过冷却液达到降温效果^[58]。由于液冷中冷却介质的密度比空气大得多,所以液冷散热结构的质量远高于风冷结构。哈尔滨工业大学冯宇团队设计了一种具有多通道的新型锥形通道散热器(图 13(b))^[59],以提高电池温度均匀性,降低电池热管理系统的功耗。该团队分析比较了 8 种不同设计的电池最高温度和温差、温度不均分布参数和功耗性能,同时,分析了延迟冷却策略对液冷系统温度均匀性的影响。结果表明,采用锥形流形结构可以显著提高热交换系统的冷却性能,与矩形流形结构相比,其功耗可以降低 30% 以上,且热交换性能优越。增加通道数可以提高热性能,但功耗增加。

3) 相变冷却是通过相变材料之间的物相变化来吸收电池的热量,进而对其降温。相变材料(PCM)是一种功能材料,可以在不改变温度的情况下改变其状态(图 13(c))。当温度下降时,储存的能量可以通过从液体到固体的相变释放到环境中。相反,随着温度的升高,这些材料以潜热的形式吸收热能。然而,传统的 PCM 存在泄漏、柔软性和韧性差等缺陷,不能满足弯曲、扭曲和拉伸的要求。基于此,西南交通大学袁艳平与上海交通大学

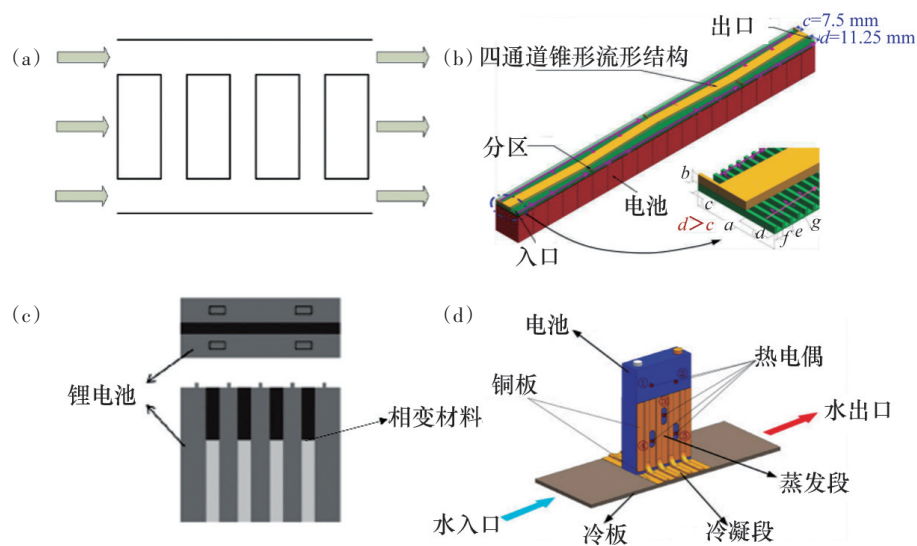


图 13 空气冷却(a)、液体冷却(b)、相变冷却(c)和热管冷却(d)

李廷贤通过实验证明在特征聚合物或多孔支撑基体中嵌入微分子 PCMs 获得的形状稳定的相变材料 (FSPCMs), 有助于抑制由液体泄漏引起的不可逆损坏^[60]。其将相变材料石蜡 (PW) 嵌入 C—C 键强化的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯和烯炔嵌段共聚物 (SEBS-OBC) 的双聚合物网络结构中, 实现了相变材料的定形封装, 在加热-冷却循环条件下, 该相变材料能够维持良好的热稳定性和柔性。

4) 热管冷却是采用热管作为电池传热元件, 依靠热管内部气液相变进行高温散热。热管由蒸发段、冷凝段和绝热段组成, 降温过程中热管蒸发段首先通过内部介质汽化吸收热量, 蒸汽经过绝热段到达冷凝段凝结, 凝结液体后续重新输送至蒸发段, 进而不断循环, 达到冷却的目的 (图 13(d))。中国科学院大学蒋方明提出了一种用于圆柱形锂离子电池组热管理的新型紧凑型冷却系统, 该系统是相变材料和热管冷却系统的混合。热管材料管采用铝制造的, 并且经过专门设计, 可以充分利用紧密接触的圆柱形电池之间的空隙^[61]。一些环形薄翅片整体成型到热管冷凝段, 加强了对环境的对流散热。相变材料为石蜡, 热管工质为丙酮。研究发现, 在高电流密度放电过程中, 自然空气对流至 25℃ 环境条件下, 配备完善的混合冷却系统可以将电池模块的最高温度和最大温差分别控制在 47.7℃ 和 2.5℃ 左右。

4 结论

从锂离子电池内部组件出发, 分析了热失控机理、诱因、反应过程。锂离子电池受到外界滥用, 电池内部负极锂枝晶生长刺穿隔膜引发短路, 放出大量热量, 正极受热分解释放氧气, 易燃电解液接触高温、氧气触发着火爆炸。链式机制非正常放热反应是锂离子电池安全隐患的根源。将电池内部电极材料优化和外部电池热管理相结合是解决锂离子电池热失控的最优方案。电极材料设计主要集中在优化负极抑制锂枝晶生长、设计阻燃电解质减少可燃物、优化正极减少氧释放以及设计优异机械性能的隔膜上。而热管理通过空气、液体、相变以

及热管等介质对过热的电池降温, 吸收电池多余的热量, 使电池温度保持在正常工作范围内, 进一步防止了热失控的发生。

随着研究者对新材料的不断探索, 电池的性能和安全性已经得到了显著的提升。然而, 电池安全仍然是一个不容忽视的问题, 需要在未来的研究中给予更多的关注。首先, 从电池材料的角度来看, 设计更安全的电池材料是至关重要的, 特别是对锂枝晶生长的抑制以及对阻燃电解质的开发。锂枝晶在电池充放电过程中刺穿隔膜, 导致电池内部短路, 造成电池温度大幅提高, 极易引起热失控。另外, 阻燃电解质的设计开发也是提高电池安全性的重要方向。传统的电解质在高温或短路情况下可能会引发火灾, 而阻燃电解质则能够在一定程度上阻止火势的蔓延, 从而提高电池的安全性。除了电池材料本身的安全性外, 电池外部的热管理同样是确保电池高安全性的重要手段。电池在工作过程中会产生大量的热, 如果不能及时有效地散热, 就可能导致电池热失控, 进而引发安全问题。因此, 需要设计更先进的热管理系统, 通过优化散热结构、采用高效的散热材料等方式, 来确保电池在工作过程中的温度始终保持在安全范围内。总的来说, 未来的电池技术研究需要在确保性能提升的同时, 更加注重电池的安全性。通过设计更安全的电池材料和优化热管理系统, 实现高性能、高安全性的电池技术突破。

参考文献 (References)

- [1] Duan J, Tang X, Dai H F, et al. Building safe lithium-ion batteries for electric vehicles: A review[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2020, 3(1): 1-42.
- [2] Zhang X Q, Zhao C Z, Huang J Q, et al. Recent advances in energy chemical engineering of next-generation lithium batteries[J]. *Engineering*, 2018, 4(6): 191-225.
- [3] 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.
- [4] Winter M, Barnett B, Xu K. Before Li ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(23): 11433-11456.

- [5] Zhang H, Li C M, Eshetu G G, et al. From solid-solution electrodes and the rocking-chair concept to today's batteries[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(2): 534-538.
- [6] Cao X W, Ma C, Luo L, et al. Nanofiber materials for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(4): 1141-1197.
- [7] Nam K H, Jeong S, Yu B C, et al. Li-compound anodes: A classification for high-performance Li-ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 13704-13714.
- [8] Kong L C, Li Y, Feng W. Strategies to solve lithium battery thermal runaway: From mechanism to modification [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2021, 4(4): 633-679.
- [9] Xiang J W, Wei Y, Zhong Y, et al. Building practical high-voltage cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(52): e2200912.
- [10] Murdock Beth E, Toghiani K E, Nuria T. A perspective on the sustainability of cathode materials used in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(39): 2102028.
- [11] Cui Z H, Manthiram A. Thermal stability and outgassing behaviors of high-nickel cathodes in lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2023, 62(43): e202307243.
- [12] 薛浩亮, 王小飞, 周思飞, 等. 电解液: 锂电池的“流动心脏”[J]. *中国石化*, 2024(1): 54-58.
- [13] 冯联友. 锂离子电池不一致性改善措施研究[J]. *质量管理*, 2023, 12: 103-106.
- [14] 李小龙. 锂离子电池充放电特性及安全性检测研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2018.
- [15] Su M M, Huang G, Wang S Q, et al. High safety separators for rechargeable lithium batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(7): 1131-1156.
- [16] Feng X N, Ren D S, He X M, et al. Mitigating thermal runaway of lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2020, 4(4): 743-770.
- [17] Li B R, Chao Y, Li M C, et al. A review of solid electrolyte interphase(SEI) and dendrite formation in lithium batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2023, 6(1): 7.
- [18] Dong Q, Wang T, Gan R, et al. Separators based on the dynamic tip-occupying electrostatic shield effect for dendrite-free lithium-metal batteries[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, 6(3): 2100386.
- [19] Hou X Y, Kimura Y, Tamenori Y, et al. Thermodynamic analysis enables quantitative evaluation of lattice oxygen stability in Li-ion battery cathodes[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(5): 1687-1693.
- [20] Huang W, Li W J, Wang L, et al. Structure and charge regulation strategy enabling superior cyclability for Ni-rich layered cathode materials[J]. *Small*, 2021, 17(52): e2104282.
- [21] Ding J F, Zhang Y T, Xu R, et al. Review on lithium metal anodes towards high energy density batteries[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(6): 1509-1530.
- [22] Wang Q S, Mao B B, Stoliarov S I, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 73: 95-131.
- [23] 郑开汇. 阻燃电解液的燃烧特性研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
- [24] Guo Z X, Yang S G, Zhao W Y, et al. Overdischarge-induced evolution of Cu dendrites and degradation of mechanical properties in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 32(3): 497-506.
- [25] Guo J X, Gao C, Liu H, et al. Inherent thermal-responsive strategies for safe lithium batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 89: 519-534.
- [26] Barkholtz H M, Preger Y, Ivanov S, et al. Multi-scale thermal stability study of commercial lithium-ion batteries as a function of cathode chemistry and state-of-charge[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 435: 226777.
- [27] Zhang Y B, Feng J B, Qin J D, et al. Pathways to next-generation fire-safe alkali-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(24): e2301056.
- [28] Jiang X M, Chen Y J, Meng X K, et al. The impact of electrode with carbon materials on safety performance of lithium-ion batteries: A review[J]. *Carbon*, 2022, 191: 448-470.
- [29] Parhizi M, Ahmed M, Jain A. Determination of the core temperature of a Li-ion cell during thermal runaway[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 370: 27-35.
- [30] Tan J, Matz J, Dong P, et al. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(16): 2100046.
- [31] Liu W, Liu P C, Mitlin D. Review of emerging concepts in sei analysis and artificial SEI membranes for lithium, sodium, and potassium metal battery anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(43): 2002297.
- [32] Adenusi H, Chass G A, Passerini S, et al. Lithium batteries and the solid electrolyte interphase (SEI)-Progress

- and outlook[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(10): 2203307.
- [33] 崔灿. 锂离子动力蓄电池安全性的研究与应用[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [34] 朱磊. 热-电滥用下锂离子电池热失控特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2021.
- [35] 朱学慢. 锂电池的热失控研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2021.
- [36] Lagadec M F, Zahn R, Wood V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators [J]. *Nature Energy*, 2019, 4: 16–25.
- [37] 李晨, 刘桂林, 王春宁, 等. 热失控下锂电池内部反应综述[J]. *电源技术*, 2020, 44(12): 1851–1854.
- [38] Wan S, Ma W T, Wang Y T, et al. Electrolytes design for extending the temperature adaptability of lithium-ion batteries: From fundamentals to strategies[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(21): e2311912.
- [39] Gao X, Zhou Y N, Han D, et al. Thermodynamic understanding of Li-dendrite formation[J]. *Joule*, 2020, 4(9): 1864–1879.
- [40] Hao F, Verma A, Mukherjee P P. Mechanistic insight into dendrite-SEI interactions for lithium metal electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(40): 19664–19671.
- [41] 田刚领, 李娟, 伍远镭, 等. 锂离子电池安全材料的研究进展[J]. *电池*, 2023, 53(3): 347–351.
- [42] Wang J, Li L G, Hu H M, et al. Toward dendrite-free metallic lithium anodes: From structural design to optimal electrochemical diffusion kinetics[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 17729–17760.
- [43] Jin S, Deng Y, Chen P Y, et al. Solid-adsorbed polymer-electrolyte interphases for stabilizing metal anodes in aqueous Zn and non-aqueous Li batteries[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2023, 62(18): e202300823.
- [44] Zeng J K, Liu Q T, Jia D Y, et al. A polymer brush-based robust and flexible single-ion conducting artificial SEI film for fast charging lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 697–702.
- [45] Xie J, Wang J Y, Lee H R, et al. Engineering stable interfaces for three-dimensional lithium metal anodes[J]. *Science Advances*, 2018, 4(7): eaat5168.
- [46] Yang Z, Dang Y, Zhai P, et al. Single-atom reversible lithiophilic sites toward stable lithium anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(8): 2103368.
- [47] Chen Z X, Shen H, Zhu Y C, et al. Advanced low-flammable pyrrole ionic liquid electrolytes for high safety lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108289.
- [48] Liu K, Liu Y Y, Lin D C, et al. Materials for lithium-ion battery safety[J]. *Science Advances*, 2018, 4(6): eaas9820.
- [49] Wang L, Chen Z, Liu Y, et al. Safety perceptions of solid-state lithium metal batteries[J]. *eTransportation*, 2023, 16: 100239.
- [50] Wu L, Pei F, Cheng D, et al. Flame-retardant polyurethane-based solid-state polymer electrolytes enabled by covalent bonding for lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023: 2310084.
- [51] Zhang W R, Koverga V, Liu S F, et al. Single-phase local-high-concentration solid polymer electrolytes for lithium-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2024, 9: 386–400.
- [52] Wang E, Xiao D, Wu T, et al. Stabilizing oxygen by high-valance element doping for high-performance Li-rich layered oxides[J]. *Battery Energy*, 2023, 2: 20220030.
- [53] Lu S Q, Guo S J, Qi M Y, et al. Precise surface control of cathode materials for stable lithium-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(10): 1454–1467.
- [54] Yang X, Wang C, Yan P, et al. Pushing lithium cobalt oxides to 4.7 V by lattice-matched interfacial engineering[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12: 2200197.
- [55] Liu Y, Li C, Li C X, et al. Porous, robust, thermally stable, and flame retardant nanocellulose/polyimide separators for safe lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(43): 23360–23369.
- [56] Peng L, Kong X, Li H, et al. A Rational design for a high-safety lithium-ion battery assembled with a heat-proof-fireproof bifunctional separator[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2008537.
- [57] 陈大分. 动力锂离子电池系统热管理研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [58] 郭莹莹. 锂离子电池热管理系统冷却方式研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2021.
- [59] Yang H, Wang Z, Li M, et al. A manifold channel liquid cooling system with low-cost and high temperature uniformity for lithium-ion battery pack thermal management [J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2023, 41: 101857.
- [60] Jing Y G, Zhao Z C, Cao X L, et al. Ultraflexible, cost-effective and scalable polymer-based phase change com-

posites via chemical cross-linking for wearable thermal management[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 8060.

[61] Wang Y, Peng P, Cao W, et al. Experimental study on a

novel compact cooling system for cylindrical lithium-ion battery module[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 180: 115772.

Thermal runaway and prevention of lithium-ion batteries

LI Cunpu^{1,2}, TANG Xiaoxia¹, WEI Zidong^{1,2*}

1. Chongqing University, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing 400044, China

2. Suining Lithium Battery Research Institute of Chongqing University (SLiBaC), Suining 629000, China

Abstract With the development and utilization of renewable energy, lithium-ion (Li-ion) batteries has been regarded as one of the most important energy storage technologies by virtue of their high energy density, long cycle life and low self-discharge. However, the frequent occurrence of fire or explosion caused by thermal runaway of lithium-ion batteries makes it urgent to improve their safety performance. Because of the battery external abuse, Li-ion batteries thermal runaway occurs, resulting in the growth of lithium dendrites inside the battery which will cause short circuits, electrode decomposition and gas precipitation, flammable electrolyte decomposition, leading to combustion and explosion. With the internal components of Li-ion batteries as a starting point, based on the study of the thermal runaway mechanism of Li-ion batteries, this paper made a detailed analysis on the thermal runaway triggers in terms of the positive and negative electrodes and Li-ion battery electrolyte; It also elaborated the reaction processes, within the batteries during the thermal runaway in a comprehensive way; For the thermal runaway of Li-ion battery, the author proposed internal improvement strategies such as inhibiting the growth of lithium dendrites, designing electrolyte, reducing the release of positive oxygen and optimizing the diaphragm. Integrated with the external thermal management of the batteries, it will realize dual protection both inside and outside of the Li-ion batteries.

Keywords lithium-ion batteries; battery components; battery packs; thermal runaway; thermal management ●



(责任编辑 王微)