

矿用磷酸铁锂电池过充电热失控特性研究*

刘隽宁, 郭爱军, 许联航

(国能神东煤炭集团有限责任公司, 内蒙古鄂尔多斯市 017209)

摘要:随着锂离子电池在地下矿山的广泛应用, 矿用电池安全问题日益突出。在不同过充电倍率(0.5 C、1 C、1.5 C)条件下对200 Ah的LiFePO₄/C电池单体以及电池模块进行过充电试验, 研究了矿用大容量磷酸铁锂电池的热失控特性。结果表明: 矿用磷酸铁锂电池的热失控行为分为壳体膨胀、缓慢烟气喷射、剧烈烟气喷射及后续自然降温等3个阶段; 随过充电倍率增大, 各阶段所需过充电电量逐渐减小; 电池热失控后的温度最高可达400℃以上, 且电池模块试验中的最高温度显著高于电池单体试验, 高温将给地下矿山安全带来严峻挑战, 需要进行相应的降温防护措施; 电池模块中被过充电电池的热失控效应未引发相邻电池的热失控反应, 矿用电池热失控连锁反应的临界条件还需进一步研究。

关键词: 地下矿山; 矿用磷酸铁锂电池; 热失控; 过充电; 高温防护

中图分类号: TD684

文献标识码: A

文章编号: 1005-2763(2025)10-0236-06

Research on the Thermal Runaway Characteristics of Lithium Iron Phosphate Batteries for Mining During Overcharging

LIU Junning, GUO Aijun, XU Lianhang

(China Energy Shendong Coal Group Co., Ltd., Ordos, Inner Mongolia 017209, China)

Abstract: With the widespread application of lithium-ion batteries in underground mines, the safety issue of mining batteries has become increasingly prominent. The thermal runaway characteristics of large capacity lithium iron phosphate batteries for mining were studied by overcharging tests of 200 Ah LiFePO₄/C battery cell and battery module under different overcharging rates (0.5 C, 1 C, 1.5 C). The results show that the thermal runaway behaviors of the lithium iron phosphate batteries are divided into three stages: shell expansion, slow flue gas injection, and violent flue gas injection with subsequent natural cooling. As overcharging rate increases, the overcharged capacity required in each stage gradually decreases. The temperature after thermal runaway of the battery can reach up to more than 400℃, and the maximum temperature in the battery module test is significantly higher than that in the battery cell test. High temperature will pose a severe challenge to the safety of underground mines, and corresponding cooling and protective measures need to be taken. The thermal runaway effect of overcharged battery in the battery module does not cause thermal runaway reactions of adjacent batteries. The critical conditions for the thermal runaway chain reaction of mining batteries still need further study.

Key words: Underground mine, Lithium iron phosphate battery for mining, Thermal runaway, Overcharge, High-temperature protection

0 引言

随着地下矿山智能化的加速推进, 机器人和井下车辆电动化的安全供电问题愈发迫切。锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、放电特性平稳、无记忆效应等优势, 成为现阶段井下大容量动力电源的首选。然而, 锂离子电池含有有机电解液、隔膜、石墨材料等, 这些均为可燃物质, 在某些滥用条件下, 电池会发生热失控, 甚至起火、爆炸^[1-3], 导致当

前锂离子电池安全事故频发。在地下矿山, 巷道属于半封闭空间, 通风条件差, 一旦电池发生泄压着火甚至爆炸事故, 会对井下的人员、环境造成巨大的危害, 因此地下矿山对安全性要求比传统民用领域更加严苛, 也更加重视锂离子电池的安全性问题。

锂离子电池热失控主要由热滥用、电滥用、机械滥用等诱发激源引起。由于矿用锂电池在实际应用过程中需要满足防爆要求, 地下矿山矿用锂电池电源一般采用隔爆型设计^[4-5], 并应用于受允许的特定

* 收稿日期: 2025-07-01

作者简介: 刘隽宁(1982—), 男, 内蒙古乌拉特中旗人, 高级工程师, 主要研究方向为煤矿机电设备与辅助运输。E-mail: liujunning1011@163.com

设备,因此在实际使用中矿用电池安全问题需要根据锂电池电源的实际情况进行特殊分析,与其他领域的电池热失控成因有所区分。在地下矿山,尤其存在爆炸性气体的井下,所有设备都有防爆要求,且对高温环境有要求并受到严格监管,因此矿用电池很难出现热滥用引发热失控的情况。此外,目前井下所用锂电池电源的移动设备均属于低速设备,较难出现碰撞等机械滥用引发热失控的情况。因此,对于井下使用的锂电池电源而言,最值得关注的热失控成因是过充电电滥用。当前,矿用锂电池电源中电池串联数最高可达100串,存在电池不一致性、电池缺陷等导致电池过充电的情况^[6];而且电池管理系统失效也可能引发电池出现过充电。因此,电滥用尤其是过充电是地下矿山锂离子电池热失控的重要诱发因素。

目前,研究人员对于锂离子电池的过充电热失控行为、热失控机理与特性开展了大量的研究工作。朱晓庆等^[7]研究了三元电池的过充电热失控行为,结果表明过充电倍率显著影响热失控特性,过充电倍率越高,热失控最高温度越大;REN Dongsheng等^[8-9]建立了锂离子电池的电化学-热耦合过充电模型,结果表明电解质氧化反应以及沉积锂与电解质的反应在过充电期间贡献了大部分热量;同时还分析了不同测试条件下的锂离子电池过充电失效机理,认为电池的破裂和隔膜的熔化是引发电池热失控的两个关键因素。ZENG Ganghui等^[10]研究了有限过充电条件下的锂离子电池热失控特性,结果表明过充电结束时的温度受正极厚度和SEI膜电阻的变化影响很大;WANG Congjie等^[11]、HUANG Lyuwei等^[12]和LEISING R A等^[13]认为电池荷电状态、过充电条件、老化行为等均会显著影响电池的热失控行为,过充电时负极沉积的锂是导致电池热失控的重要原因。

上述研究对于认识锂离子电池的安全性具有重要意义,但主要集中于民用电动汽车及储能场景应用的锂电池,对于地下矿山应用锂电池的研究相对较少。当前,地下矿山正加速对锂电池的推广使用,针对矿用锂电池的安全研究变得十分迫切。目前井下允许的最大电池容量为230 Ah,大容量矿用电池由于容量、体积发生变化,其安全问题与小容量矿用电池相比更加严峻。因此,本文以地下矿山矿用大容量200 Ah磷酸铁锂电池及其电池模块为研究对象,开展不同过充电倍率下(0.5 C、1 C、1.5 C)的过充电滥用试验,通过电池表面温度和电池电压两种

参数,研究大容量磷酸铁锂电池的热失控特性,以期对地下矿山矿用大容量磷酸铁锂电池的安全设计及管理提供参考。

1 研究对象及试验方案

1.1 试验装置与测试方法

研究对象为矿用方型 LiFePO_4/C 电池,电池单体尺寸为 $384\text{ mm} \times 145\text{ mm} \times 57\text{ mm}$,标称容量200 Ah,标称电压3.2 V,电池允许工作温度范围为 $-20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 。为了研究矿用大容量磷酸铁锂电池的热失控行为,采用100 A(0.5 C)、200 A(1 C)、300 A(1.5 C)电流对电池单体以及电池模块进行过充电。其中,电池模块的试验仅对电池模块中外侧单个电池进行过充电。

图1是试验所用电池单体、电池模块,以及热电偶的分布图。在电池单体过充电试验中,电池放置于支架上,在电池最大侧面的中心位置紧贴一个热电偶,温度记为 T_1 。在电池模块的过充电试验中,3块电池依次并排放置,最外侧由夹具固定,在每块电池的最大侧面的中心位置分别紧贴热电偶,温度记为 T_1 、 T_{1-2} 、 T_{2-3} 、 T_3 。

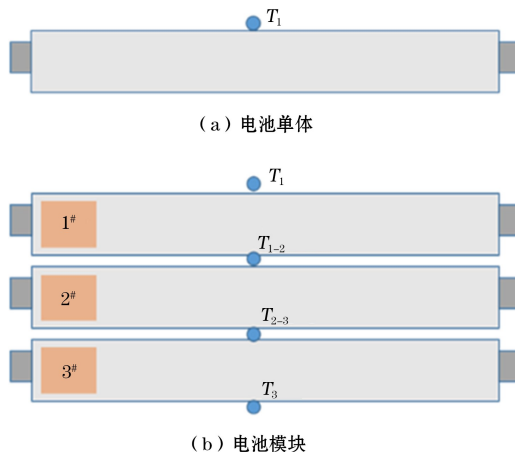


图1 锂离子电池及热电偶分布

Fig.1 Lithium ion battery and thermocouple distribution

1.2 试验测试系统

锂离子电池(模块)过充电测试装置主要包括高功率充电机、热电偶、数据记录仪和红外摄像仪等。考虑到大容量电池热失控后的破坏性,整个过充电测试在安全实验室中进行,采用高功率充电机对电池(模块)进行恒流-恒压过充电。当被过充电电池的电压低于35 V时采用恒流充电,当电压达到35 V时采用恒压充电,过充电直至电池发生热失控。采用前端直径1 mm的K型热电偶记录电池表面

温度,另外采用红外摄像机观察电池表面温度分布。

2 过充电致电池热失控分析

2.1 热失控试验现象

在电池过充电期间,从试验现象来看,矿用磷酸铁锂电池经历了壳体膨胀、缓慢烟气喷射、剧烈烟气喷射等 3 个过程,如图 2 所示。

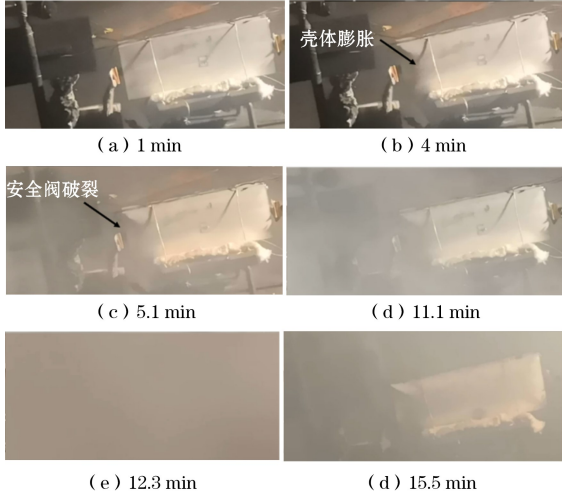


图 2 热失控试验现象

Fig.2 The test phenomena of thermal runaway

当电池以 1.5 C 过充电倍率过充电 5.1 min 时,壳体膨胀导致安全阀破裂,然后电池开始缓慢喷射烟气,如图 2(c) 所示。在过充电 11.1 min 后,电池开始剧烈喷射烟气并逐渐充满电池周围空间,红外摄像机中已经观察不到电池,如图 2(d)和图 2(e)所示。在过充电至 15.5 min 后,烟气喷射烟气量显著减小,如图 2(f) 所示。采用其他过充电倍率(0.5 C、1 C)对电池进行过充电时,试验现象基本一致。

2.2 电池单体过充电热失控行为

图 3 是与图 2 相同时刻的电池单体过充电试验的红外图像。由图 3 可知,过充电时电池的正负极耳处温度相对最高,这是因为正负极耳与充电连接处存在接触电阻且电流较大因此发热量相对较大。另外,由图 3(c)至图 3(e)可知,电池的安全阀破裂后,电池喷射出的内部烟气的温度要高于电池表面温度。

图 4 展示了 0.5 C、1 C、1.5 C 过充电倍率条件下电池表面温度以及电池电压随时间的变化曲线。结合过充电试验现象,电池的温度与电压的变化分为 3 个阶段,分别为壳体膨胀(I)、缓慢烟气喷射(II)、剧烈烟气喷射及后续自然降温(III)。下面以 1.5 C 过充电倍率试验为例,讨论电池的热失控演化过程。

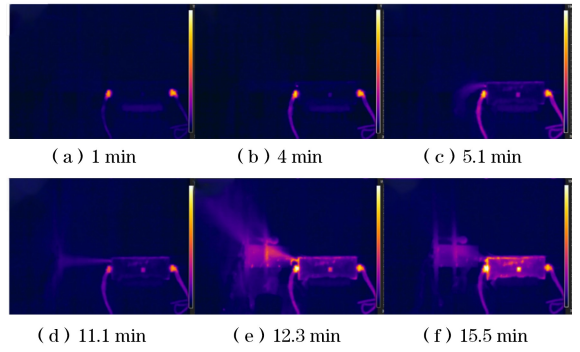
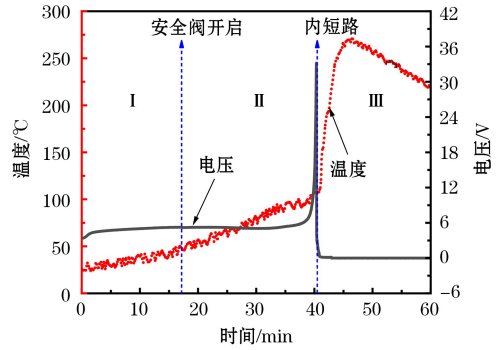
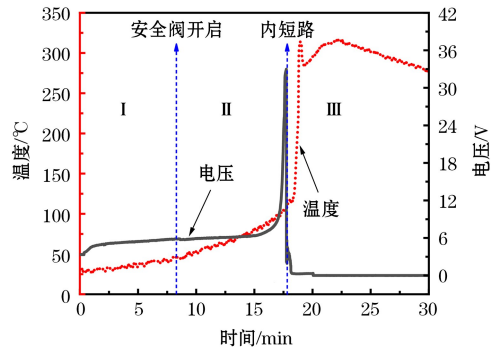


图 3 电池单体过充电试验红外图像

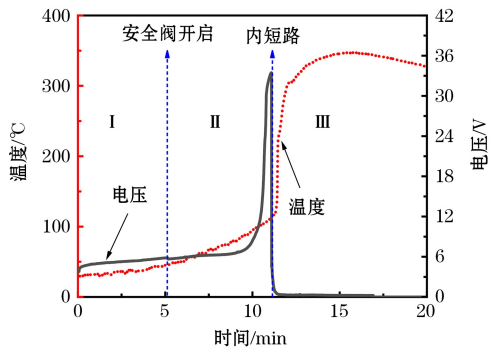
Fig.3 Infrared images of overcharge test for battery cell



(a) 0.5 C



(b) 1.0 C



(c) 1.5 C

图 4 不同过充电倍率条件下电池单体表面温度和电压随时间变化曲线

Fig.4 The variation curves of surface temperature and voltage of battery cell with time under different overcharge rates

阶段 I:壳体膨胀阶段。此阶段过充电时间为 307 s,对应电池荷电状态为 100%~112.8% SOC。在此阶段,电池电压上升至 5.9 V,电池温度提高到 46 ℃。电池内部的副反应与温度和电压密切相关,由于此阶段温度相对较低,电池负极的 SEI 膜分解、石墨负极与电解液尚未发生副反应,而电池电压达到了 5.9 V,对于正极来说,当正极电位超过 4.7 V 时,正极就会发生氧化反应产生气体^[14]。因此在此阶段,电池壳体的鼓胀主要是正极的氧化反应造成电池内部压力增大导致的。

阶段 II:缓慢烟气喷射阶段。此阶段过充电时间为 360 s(从第 307 s 开始至第 667 s),对应电池荷电状态为 112.8%~127.8% SOC。在此阶段,电池电压上升至 36 V 然后降为 0,电池温度从 46 ℃ 提高到 113.4 ℃。由于温度的升高,负极 SEI 膜逐渐分解,嵌锂石墨负极与电解质发生反应^[15],反应热加剧了电池温度的进一步上升,直至触发电池热失控。与此同时,电池电压呈现出复杂的变化,在 307~546 s 时缓慢上升至 6.6 V,然后在接下来的 121 s

内迅速上升至 33.6 V,随后电池发生大规模内短路,电压骤降为 0。电压的急剧升高可能归因于高温下电池隔膜的融化闭孔,导致电池内部阻抗急剧升高,而隔膜融化闭孔发生变形后,导致正负极大面积短路,又使电池电压急剧下降。

阶段 III:剧烈烟气喷射及后续自然降温阶段。在此阶段,电池内短路后释放出大量热量使副反应加速,当达到临界点时,电池发生热失控,温度开始急剧升高,温度最大值达到 348 ℃ 后,反应基本完毕,电池温度开始下降。

表 1 列举了不同过充电倍率条件下的电池试验数据。 t_1 、 t_2 分别为图 2 中安全阀破裂和内短路对应的时间, C_1 、 C_2 和 T_1 、 T_2 分别为 t_1 、 t_2 时刻对应的电池过充电量和表面温度, T_{\max} 为电池的最高温度, V_1 为安全阀破裂 t_1 时刻对应的电压。由表 1 可知,随着过充电倍率的增大,从过充电开始到电池安全阀破裂经历的时间 t_1 ,以及电池开始剧烈喷射的时间 t_2 均显著减小,同时电池过充电电量 C_1 、 C_2 也逐渐减小。

表 1 不同过充电倍率条件下的电池试验数据

Table 1 Experimental parameters of batteries under various overcharge rates

过充电倍率	t_1/s	t_2/s	C_1/Ah	C_2/Ah	$T_1/^\circ C$	$T_2/^\circ C$	$T_{\max}/^\circ C$	V_1/V
0.5 C	1 030	2 425	28.6	67.4	47.5	108.0	271.3	5.3
1 C	498	1 067	27.7	59.3	46.0	110.0	317.2	5.8
1.5 C	307	667	25.6	55.6	46.0	113.4	348.0	5.9

结合图 2 以及表 1 的数据可知,在阶段 I,电池的过充电倍率越高,电池的极化电压越大,过充电期间正极电解质氧化反应越剧烈,因而加速了安全阀的破裂,所以 V_1 逐渐升高、 t_1 值逐渐变小;另外,不同过充电倍率条件下,电池安全阀破裂时电池的温度值非常接近(46~47.5 ℃)。在阶段 II,电池的过充电倍率越高,则电池内部的副反应越剧烈,加速了电池热失控的发生,所以 t_2 的值也逐渐减小。电池内短路时刻对应的电池温度 T_2 的值随过充电倍率增大略有升高,但变化不大,这是因为电池内短路主要与隔膜的融化变形有关,而隔膜的融化变形主要与温度相关。

2.3 电池模块过充电热失控行为

图 5 是电池模块过充电试验的红外图像,电池模块中被过充电的 1[#] 电池发生热失控,2[#] 电池安全阀破裂但未发生热失控,3[#] 电池壳体完好也未发生热失控。不同过充电倍率(0.5 C、1 C、1.5 C)条件下的电池模块试验现象基本类似。

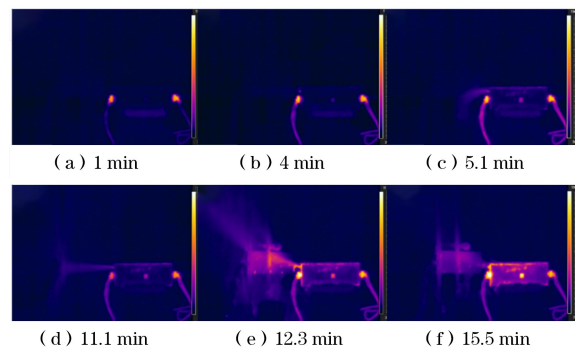


图 5 电池模块过充电试验红外图像

Fig.5 Infrared images of overcharge test for battery module rate overcharge condition

图 6 展示了 3 种过充电倍率条件下,电池模块中电池表面温度随时间的变化曲线。与电池单体的表面温度变化(见图 4)相比,在同样过充电倍率条件下,电池模块试验中被过充电的电池表面温度均高于电池单体试验中电池的表面温度,比如 0.5 C 过充电倍率条件下的电池,热失控起始温度分别是

108.0 °C (电池单体试验)、140.1 °C (电池模块试验), 热失控达到的最高温度分别是 348.0 °C (电池单体试验)、470.0 °C (电池模块试验)。这种温度上的显著差异表明, 电池环境对于电池散热具有重要影响, 电池模块试验中, 电池被夹具以及紧贴的其他电池包围, 电池壳体的散热受到抑制, 导致电池模块试验中电池的温度高于电池单体试验的温度。因此, 在井下矿用锂电池热失控高温灾害评估时, 需要考虑锂电池电源所处的整体环境条件。

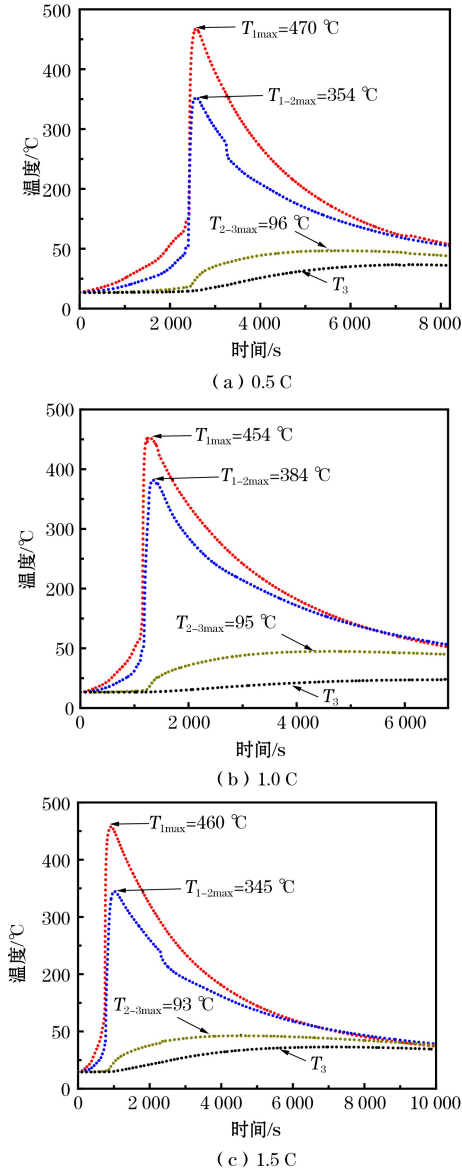


图6 不同过充电倍率条件下电池模块温度随时间变化曲线

Fig.6 Temperature curves of battery modules under various overcharge rates

电池模块试验中, 被过充电的电池单体两侧温度均呈现出快速上升的趋势, 在 0.5 C 过充电倍率

条件下, 两侧温度最高达到 470.0 °C、354.0 °C, 表明被过充电的电池(1[#])发生了热失控。相邻的电池(2[#])虽然与 1[#] 电池接触面(T_{1-2})最高温度达到 354.0 °C, 但是电池另一侧(T_{2-3})最高温度仅有 96.0 °C, 且温度变化相对平缓, 表明 2[#] 电池虽然安全阀有破裂, 但是并未发生热失控, T_{2-3} 值的上升主要是通过热量传递造成的。3[#] 电池也是通过热量传递造成温度升高, 其表面温度相对 2[#] 电池更低。电池模块在 1.0 C、1.5 C 过充电倍率条件下的试验结果, 与 0.5 C 过充电倍率试验结果相似, 被过充电至热失控的电池热效应不足以引发相邻电池的热失控反应, 但 1.0 C 和 1.5 C 过充电倍率试验后的电池最高温度分别达到 454 °C 和 460 °C, 略低于 0.5 C 过充电倍率时的 470 °C。电池模块产生的数百摄氏度高温将给地下矿山安全带来严峻挑战, 需要进行相应的降温防护措施。在含有瓦斯、煤尘等潜在爆炸风险的地下矿山领域, 锂电池电源通常被设计为隔爆型, 即通过隔爆外壳、分腔设计等方式确保锂电池电源在井下应用的安全性; 此外, 井下爆炸性环境要求电源外壳的最高表面温度一般不超过 150 °C。由本文试验可知, 在隔爆型电源中锂电池发生热失控时, 电池最高表面温度可达 470 °C, 电池通过表面热传导以及安全阀排气等方式释放热量, 因此电源上盖面临巨大的高温防护压力, 其也是高温防护的重点区域。

3 讨论

在实际应用中, 可以通过简单计算或者仿真的方式对隔爆型锂电池电源进行初步的高温防护设计。首先, 根据电池热失控温升、电池比热容、电池质量来计算电池的产热量, 具体计算公式如式(1)所示。其次, 假设电池热失控期间释放的所有热量均仅作用于电源上盖, 且在不考虑热耗散的情况下, 依据式(1)可以根据电源上盖(材质一般为不锈钢)的比热容获得电源上盖质量与温升的限制关系, 进而对电池上盖进行设计。

$$Q = M \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (1)$$

式中: Q 为产热量; M 为质量; C_p 为比热容; ΔT 为温升。事实上, 隔爆型电源高温防护设计中涉及多种因素, 例如: 电源中的总产热量与热失控单体的数量成倍数关系, 也与电池烟气是否发生着火密切相关; 电源上盖与电池之间设置有空气间隔, 该间隔也可以阻止热量的传递; 电池热量也会向四周和底部散热等。因此, 隔爆型电源高温防护设计需要综合考

虑多种因素,以达到性能、尺寸、安全等之间的平衡。

对于矿用锂电池电源,电池热失控后的高温等灾害防控固然重要,但从源头对热失控的发生进行有效预防和控制才能显著降低井下电源安全风险。在地下矿山,加强对电源过充电的安全管控是降低热失控发生概率的最有效手段之一。在电源设计中,需要重点考虑充电过程保护功能设计,如电池温度保护、电池电压保护、充电均衡设计、合理设置充放电截止电压等;电池管理系统的可靠性也需重点关注,如进行保护失效监测、休眠唤醒监控等。此外,可以借鉴其他领域,提高矿用电源大数据监测预警技术,尽可能更早判断潜在危险,并及时采取措施,有效提升矿用电源整体安全水平。

4 结论

本文通过对矿用大容量磷酸铁锂电池单体和电池模块进行不同过充电倍率的过充电试验,研究了矿用大容量锂离子电池的热失控特性,得到以下结论。

(1) 基于过充电试验结果,矿用大容量锂离子电池单体的热失控发展可分为3个阶段:壳体膨胀阶段、缓慢烟气喷射阶段、剧烈烟气喷射及后续自然降温阶段。随过充电倍率的增大,电池热失控各发展阶段所需过充电电量逐渐减小,而安全阀破裂时电池的表面温度为 $46\sim 47.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,与过充电倍率无明显关系。

(2) 地下矿山电池热失控会产生 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的高温,且电池模块试验中最高温度显著高于电池单体试验,高温将给地下矿山安全带来严峻挑战,需要采取相应的降温防护措施。

(3) 本文试验所用的 200 Ah 矿用大容量锂离子电池热失控后会造相邻电池安全阀破裂,但并不会引发相邻电池的热失控反应。对于电池模块环境下的电池热失控连锁反应的临界条件尚需进一步研究。

参考文献(References):

[1] ZHOU Zhizuan, LI Maoyu, ZHOU Xiaodong, et al. Effect of the number of parallel batteries on thermal runaway evolution in LiFePO_4 battery[J]. Applied Energy, 2025, 388:125651.

[2] WANG Congjie, ZHU Yanli, ZHANG Tao, et al. Competition between discharge reaction and side reaction for anode's lithium during internal short circuit in lithium-ion batteries [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 470:143280.

[3] FENG Xuning, ZHANG Fangshu, HUANG Wensheng, et al. Mechanism of internal thermal runaway propagation in blade batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 89: 184-194.

[4] 戴佳伟.矿用隔爆型锂离子蓄电池电源箱的结构设计及试验[J].机械管理开发,2024,39(12):93-95.
DAI Jiawei. Structural design and test of mining explosion-proof lithium-ion battery power box [J]. Mechanical Management and Development, 2024, 39(12): 93-95.

[5] SEE K W, 王运鹏,张勇,等.矿用防爆锂离子电源安全设计影响因素研究[J].煤炭科学技术,2020,48(11): 153-165.
SEE K W, WANG Yunpeng, ZHANG Yong, et al. Study on influencing factors of mine explosion-proof lithium-ion battery power supply safety design [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(11): 153-165.

[6] WANG Congjie, ZHU Yanli, GAO Fei, et al. Internal short circuit and thermal runaway evolution mechanism of fresh and retired lithium-ion batteries with LiFePO_4 cathode during overcharge[J]. Applied Energy, 2022, 328:120224.

[7] 朱晓庆,王震坡,王聪,等.三元锂离子动力电池过充行为特性实验研究[J].汽车工程,2019,41(5):106-113.
ZHU Xiaoqing, WANG Zhenpo, WANG Cong, et al. An experimental study on overcharge behaviors of lithium-ion power battery with $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode [J]. Automotive Engineering, 2019, 41(5): 106-113.

[8] REN Dongsheng, FENG Xuning, LU Languang, et al. An electrochemical-thermal coupled overcharge-to-thermal-runaway model for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2017, 364: 328-340.

[9] REN Dongsheng, FENG Xuning, LU Languang, et al. Overcharge behaviors and failure mechanism of lithium-ion batteries under different test conditions[J]. Applied Energy, 2019, 250: 323-332.

[10] ZENG Ganghui, BAI Zhonghao, HUANG Peifeng, et al. Thermal safety study of Li-ion batteries under limited overcharge abuse based on coupled electrochemical-thermal model[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44: 3607-3625.

[11] WANG Congjie, ZHU Yanli, GAO Fei, et al. Thermal runaway behavior and features of LiFePO_4 /graphite aged batteries under overcharge [J]. International Journal of Energy Research, 2020: 1-11.

[12] HUANG Lyuwei, ZHANG Zhaosheng, WANG Zhenpo, et al. Thermal runaway behavior during overcharge for large-format Lithium-ion batteries with different packaging patterns[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 25: 100811.

[13] LEISING R A, PALAZZO M J, TAKEUCHI E S, et al. Abuse testing of lithium-Ion batteries characterization of the overcharge reaction of LiCoO_2 /graphite cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(8): A838844.

[14] TOBISHIMA S, YAMAKI J. A consideration of lithium cell safety[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81/82: 882-886.

[15] QI Chuang, ZHU Yanli, GAO Fei, 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.