

大容量锂离子电池热失控后产热产气性能研究

姜成龙 任高晖 刘磊

(中汽研新能源汽车检验中心(天津)有限公司,天津 300300)

摘要: 为探究大容量锂离子电池在热失控后的产气特征,以40 A·h方形三元锂离子电池为研究对象,使用加速绝热量热仪(ARC)以及专用大容量锂离子电池热失控产气性能测试设备对其热失控后的产热和产气装置内的压强、温度等参数进行测定。在已广泛使用的热失控产热模型基础上引入产气过程,为建立复合产气特性的电池热失控仿真模型提供数据支持。

关键词: 锂离子电池热失控 热失控产气 热失控产热 热失控仿真

中图分类号:TM615 文献标志码:B DOI: 10.19710/J.enki.1003-8817.20240352

Research on the Heat and Gas Production Performance of Large Capacity Lithium-Ion Batteries after Thermal Runaway

Jiang Chenglong, Ren Gaohui, Liu Lei

(CATARC New Energy Automotive Test Center (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300300)

Abstract: This study takes 40 A·h square-shaped ternary lithium-ion battery as the research object to study their gas generation characteristics after thermal runaway, and uses Accelerating Rate Calorimeter (ARC) and thermal runaway gas generation performance test equipment dedicated for large capacity lithium-ion batteries to determine parameters like intensity of pressure and temperatures inside the heat & gas generation unit after thermal runaway. Gas production process is introduced based on the widely used thermal runaway heat generation model, providing data support for the establishment of battery thermal runaway simulation model with composite gas generation characteristics.

Key words: Thermal runaway of lithium-ion batteries, Thermal runaway gas generation, Thermal runaway heat generation, Thermal runaway simulation

1 前言

当前,加速绝热量热仪(Accelerated Adiabatic Calorimeter, ARC)广泛用于测试锂离子电池热失控过程中的自产热温度、热失控温度、最高温度等数据,测试数据导入锂离子电池的热失控仿真模型可用于模型标定和参数微调,以获得与实际测试更加接近的仿真结果。然而,锂离子电池在发生热失控时,存在显著的放热过程外,还伴随着剧

烈的产气现象,这一过程中,能量的释放与气体的喷发相互作用,会对电池内部热扩散过程产生影响,还可能威胁电池包或储能系统的安全性。目前,对圆柱形及小容量的软包锂离子电池在热失控后的产气量、产气种类的研究已有报道^[1-4],但对于电动汽车及储能电站广泛使用的大容量方形锂离子电池在热失控后的产气特征的研究较少,本文拟在电池热失控仿真模型中引入产气过程,通过仿真研究安全失效产气对大容量方形锂离子电

作者简介:姜成龙(1990—),男,高级工程师,硕士学位,研究方向为电池及其相关部件测评技术。

通信作者:刘磊(1988—),男,正高级工程师,博士学位,研究方向为电池测试评价技术。

基金项目:国家重点研发计划(2024YFB2505000)。

参考文献引用格式:

姜成龙,任高晖,刘磊.大容量锂离子电池热失控后产热产气性能研究[J].汽车工艺与材料,2025(6):26-31.

JIANG C L, REN G H, LIU L. Research on the Heat and Gas Production Performance of Large Capacity Lithium-Ion Batteries after Thermal Runaway[J]. Automobile Technology & Material, 2025(6): 26-31.

池热扩散的影响。

2 大容量锂离子电池热失控产热研究

现有的ARC设备因密封性和有效测试空间的限制,无法承受大容量锂离子电池热失控所释放的巨大能量和产生的巨大压力,难以测试较大容量的锂离子电池的热失控产气性能。因此,采用ARC设备与专用大容量锂离子电池热失控产气性能测试设备分别测试锂离子电池热失控的产热性能和产气性能。

锂离子电池比热容是测试热失控产热量和产热速率的基础参数,ARC能够提供1个近似绝热的环境条件,使电池在测试过程中的热量交换最小化,以40 A·h方形三元锂离子电池为研究对象,主要参数如表1所示。通过将加热片夹在2只样品电池中间,并以恒功率对加热片进行加热,可确保加热片的热量几乎完全被电池吸收。通过测量加热过程中的温度变化和加热功率,获得电池的比热容。

表1 锂离子电池样品信息

项目	参数
正负极材料体系	NCM/C
外形尺寸/mm	27.00×148.00×91.00
质量/kg	0.82
额定容量/A·h	40.00
额定电压/V	3.65
充电终止电压/V	4.20
放电终止电压/V	2.80

测量电池样品30~60℃温度区间的平均比热容,测试过程中电池样品温度随时间的变化情况如图1所示。

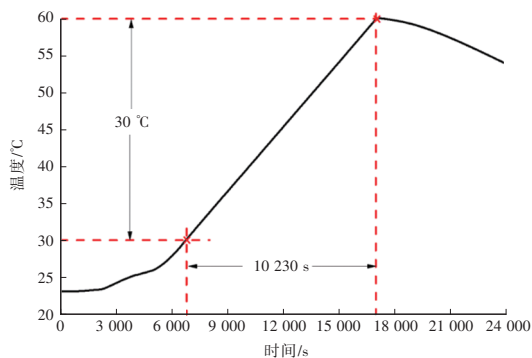


图1 电池比热容测试曲线

由图1可知,电池温度由30℃上升至60℃用

时10 230 s,该范围内电池的比热容 c_{av} 视为恒定,计算如下:

$$c_{av} = \left(\frac{P}{m} \right) / \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

式中: $m=1.65$ kg为2只电池的总质量; $\frac{\partial T}{\partial t}$ 为温度变化率, $\partial T=30$ °C, $\partial t=10$ 230 s; $P=6$ W为加热功率。

经计算, $c_{av}=1.242$ kJ/(kg·K)。

在ARC中对满电态(SOC=100%)的锂离子电池进行绝热热失控试验,该试验与常规加热热失控测试的区别为:ARC能够提供绝热环境,测试过程中电池与外界环境没有热量交换,所有产生的热量均用于电池温升,不受外界温度的影响,因此,有利于准确获得电池在热失控测试中的产热量。另外,该测试采用ARC的热源,能够均匀、缓慢地加热电池,更符合电池在实际使用中的温度变化,减少了因快速加热引起的非典型热行为。ARC配备有高精度的温度测量系统,能够实时记录电池表面的温度变化,准确确定电池自发放热的起始温度和热失控温度。单体锂离子电池在ARC中进行绝热热失控试验的温度随时间变化情况如图2所示。

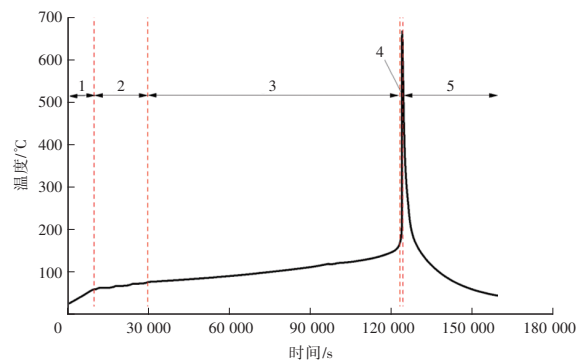


图2 单体电池热失控ARC测试温度曲线

热失控试验步骤为:

- 电池加热阶段,将电池从室温加热至60℃;
- 梯度加热阶段,按照5℃每梯度对电池进行梯度加热,每当电池达到新的梯度温度后,ARC设备自动检测电池自产热速率,自产热速率是判断电池是否开始发生热失控的关键指标,当温升速率大于0.02℃/min时,认定为电池开始发生自产热,由图2可知,当电池温度达到75℃时,电池开始自产热;

c. 电池自产热阶段,ARC将不再主动为电池提供热量,而是根据电池温度的变化,控制ARC环境与电池保持相对热平衡,确保试验用电池与

外界不发生热量交换,电池自身的热效应将全部用于本体的温度变化,由于该阶段温度相对较低,电池副反应速率也较低,电池处于缓慢放热阶段;

d. 电池热失控阶段,随着电池温度的持续上升,当达到引起电池发生内短路和大规模副反应的程度时,电池将进入快速产热阶段,此时电池温度迅速上升并达到最大值,由图2可知,试验中电池温度最终达到668℃;

e. 散热阶段,热失控过程结束,设备进入自然散热阶段,样品温度逐步下降。

单体锂离子电池热失控试验中,ARC测试升温速率随温度变化的曲线如图3所示,根据电池热失控的判定条件,即升温速率≥1℃/s且电压下降率>25%,确定电池的热失控温度为165℃。

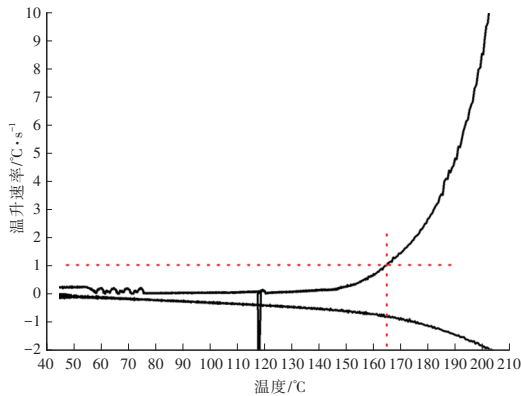


图3 单体电池热失控ARC测试升温速率曲线

综上所述,在40 A·h方形三元锂离子电池绝热热失控试验中,观察到电池自产热温度为75℃,热失控温度为165℃,最高温度为668℃。电池试验前质量为0.825 kg,试验后质量为0.537 kg。假设喷射物质和气体温度均达到最高温度668℃,且喷射后未发生反应,通过 $Q=cm\Delta T$ (Q 为总热释放量, c 为质量比热容, m 为质量, ΔT 为温度变化量)计算获得电池热失控总产热为587.07 kJ,其中,喷射物带走的热量为204.94 kJ,电池本体保留的热量为382.13 kJ。以上数据可应用于后续的仿真研究中。

3 大容量锂离子电池热失控产气研究

3.1 大容量锂离子电池安全失效产气特性测试装置搭建

为测试大容量锂离子电池在安全失效条件下的产气特性^[5-9],设计了一套密封性能良好且具备

抗爆能力的测试装置。装置主体由热失控箱体、集气罐、真空泵组成,通过球阀、电磁阀以及管路连接,形成完整的测试系统。

热失控箱体采用2520不锈钢,内径为400 mm,长度为620 mm。箱体内安装有电压传感器、温度传感器、压力传感器等,通过数采系统实现信号的统一采集与输出。根据传感器的反馈信号控制电磁阀,实现气体的收集等功能。

装置原理如图4所示,图5为装置主体示意和实物,由图5a可知,压力传感器位于装置左上角位置,多通道传感器通过法兰孔转接出多种传感器,包括温度、电压、气体成分等,分别与数采系统连接。温度传感器分别悬置于装置的底部、中部、上部,监测箱体温度变化。装置工作流程如图6所示,工作模式分为空气模式、置换气体模式、低气压模式,可实现在不同条件下电池热失控产气特性的测试。

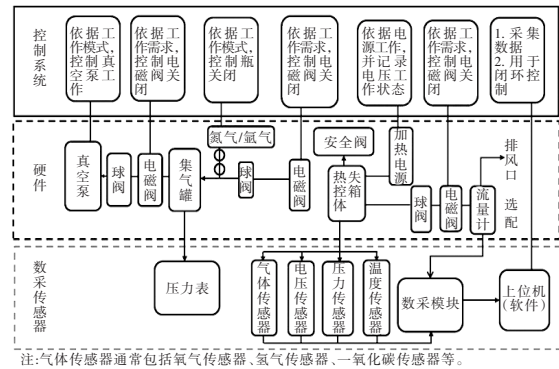
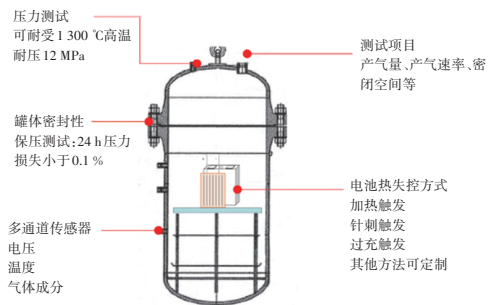


图4 电池安全失效产气性能测试装置



(a)装置主体示意



(b)实物

图5 大容量锂离子电池安全失效产气特性测试装置

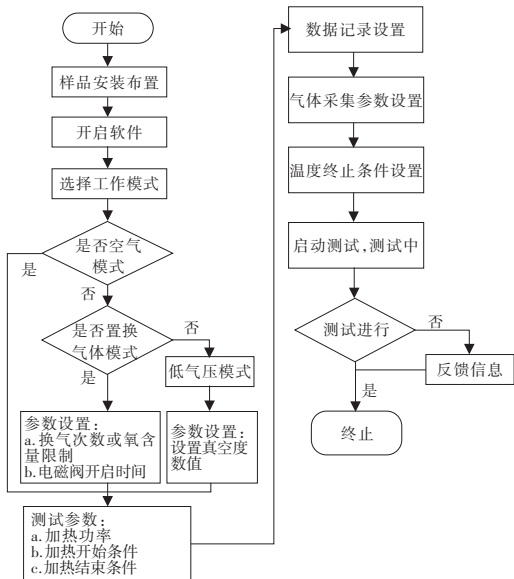
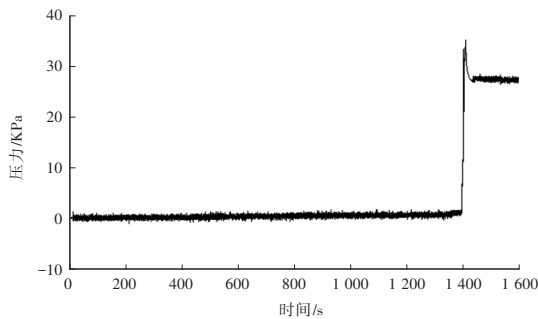


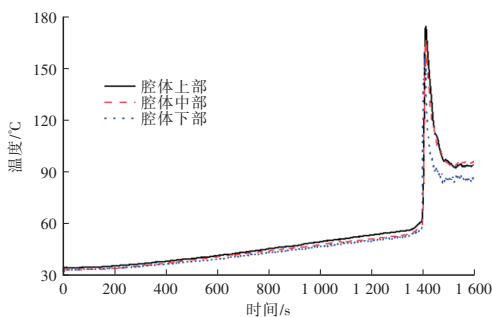
图6 大容量锂离子电池安全失效产气特性测试工作流程

试验前需对试验装置及试验方法进行验证。

首先验证装置密封性:如图7所示,压力和温度均在约第1400s时刻急剧上升,表明电池的热失控和产气喷发几乎同时发生,腔内压力迅速升高至35kPa左右,温度升高至180℃左右。随后,压力和温度均有所下降,由于气体喷发的瞬间,空间内的压力和温度分布不均匀,导致测试的瞬时压力和温度较高,经过空间内的均衡后,压力和温度逐渐恢复至稳定状态。在电池热失控发生后,压力在第1400s至第1600s的时间段内状态稳定,表明装置具有较好的密封性。



(a)腔内压力曲线



(b)腔内不同位置温度曲线

图7 锂离子电池加热热失控测试中腔内压力、温度曲线

为验证装置对同一款样品多次测试的重复性,在相同条件下对同一款电池进行2次加热热失控试验,其压力变化曲线如图8所示。

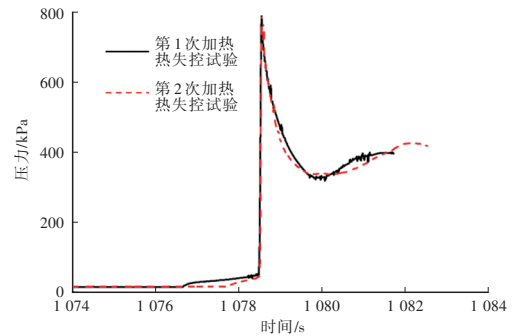


图8 装置测试一致性的验证

由图8可知,2次测试中最大压力分别为787.65kPa、791.71kPa,数值非常接近。压力变化曲线的整体形态和变化趋势均展现出了极高的相似性,表明对同一款电池的测试结果具有良好的重复性,可满足电池单体热失控产气测试要求。此处需要说明,在电池热失控的低温或低气体压力阶段,2条曲线并未完全吻合,主要原因为气体生成速率与温升速率之间为非线性关系,以及每次热失控试验时电池的开阀温度、开阀时间有一定差异,共同影响了压力曲线。但从整体上看,2次试验结果具有高度重复性,验证了装置在多次测试间的稳定性与可靠性。

3.2 锂离子电池热失控产气性能研究

完成热失控产气测试装置功能验证后,采用空气模式测试锂离子电池的安全失效产气性能,测试流程依据图6程序进行,加热功率为600W。

为减少单次单只电池测试中的个体差异对试验结果的影响,测试中将3只单体电池并排固定,夹板与3只电池及加热片之间的预紧力矩为2.5N·m,电池间无其他物质阻隔且无电连接。通过加热触发其中1只电池热失控,并由热失控电池触发另外2只电池依次发生热失控,实现一次加热触发3只电池热失控的效果。相比单独加热单只电池的测试方法,此方法减少了人为操作和环境等因素对试验结果的影响,且整个过程仅引入1次外界热量,可避免单只电池每次加热引入不同热量对试验结果的干扰。同时3只电池依次热失控后的产气性能一定程度上降低电池间的差异以及试验误差对结果的影响。3只电池热失控的温度以及压

力随时间的变化曲线如图9所示。

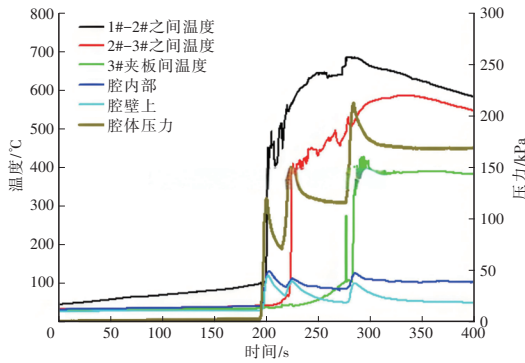


图9 电池与腔体内温度及腔体压力曲线

由图9可知,3只被测电池的温度依次升高,3只电池依次发生了热失控。罐体内的压力出现了3次剧烈上升,分别对应3次热失控电池释放大量气体,并伴随着剧烈的温升。

本试验的重点是对产气特性的研究,罐内压力随时间的变化如图10所示。由图10可知,3只电池热失控对应的压力上升至极值的过程时间分别约为6s、8s、7s,据此推断,3只电池的气体剧烈喷射时间也相应为6s、8s、7s。由于测试条件、电池一致性等不可控因素,电池性能表现存在一定差异,因此,将3只电池的测试结果取平均获得此款电池在加热热失控过程中的产气喷射时间约为7s,该数据将作为后续模型研究的基本输入参数。此外,第1只与第2只电池之间、第2只与第3只之间的热失控时间间隔不一致,主要原因为每只电池的热失控温度存在微小差异,且电池为非均质物体,导热速率略有不同,因此,电池间的热失控时间间隔不完全相同。

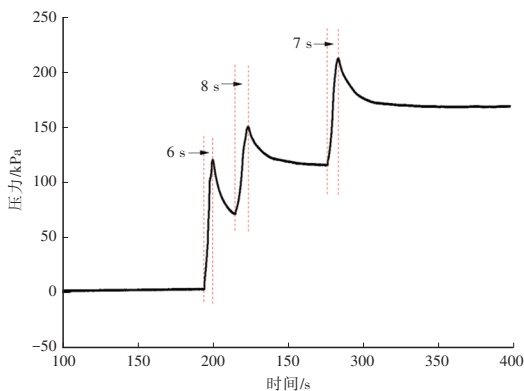


图10 电池组热失控测试腔体内压力曲线

使用3只电池的热失控产气测试结果进行产气量计算。根据理想气态方程 $PV=nRT$,则在任意

时刻可表示为 $P_a V_a = nRT_a$, 常温常压表示为 $P_0 V_0 = nRT_0$ 。选择图10曲线中热失控发生后的稳定时刻 $t=75s$ 的各参数用于计算,则在常温常压下的气体体积 V_0 为:

$$V_0 = \frac{T_0 P_a}{T_a P_0} V_a \quad (2)$$

式中: V_0 为常压下腔体内的气体总量, $P_0=101kPa$ 为标准大气压, $T_0=298.15K$ 为常温, $P_a=(165+101)kPa$ 为试验时间 $t=75s$ 时腔体内绝对压力, $T_a=377.15K$ 为试验时间 $t=75s$ 时腔体内温度, $V_a \approx 77L$ 为腔体内容积。

经计算, $V_0 \approx 160L$ 。由于腔体中的 O_2 在试验中与电池热失控释放的物质发生反应生成相应的氧化物,因此,将其中 O_2 所占体积作为电池产气体积进行计算,产生气体的总体积为:

$$V = V_0 - V_a + 0.21V_a \quad (3)$$

式中: V 为热失控释放气体的总体积; $0.21V_a$ 为腔体中原有的氧气的体积,约为 $16L$ 。

经计算,热失控释放气体总体积约为 $99L$, 单体电池热失控释放的气体体积为 $33L$ 。由于电池存在差异,每只电池的产气量有所不同,因此,取平均值 $33L$ 作为这款电池的产气量。

测试结束后,收集测试装置内的气体进行气相色谱分析,可获得试验后的气体成分。在测试结果中去除测试装置内固有的氮气,对剩余成分构成进行分析,结果如图11所示。

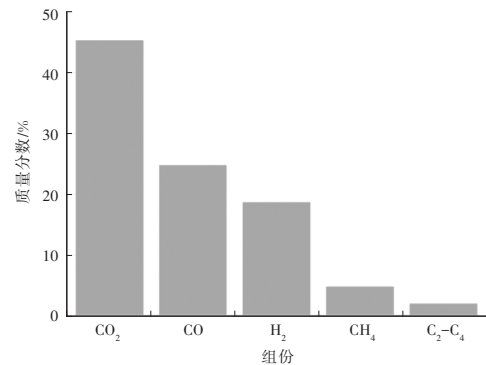


图11 电池热失控排气组分比例

由图11可知,气体产物中 CO_2 占比约为 45% , 其余气体成分包括 CO 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 等,其中, CO 和 H_2 合计占比超过 40% 。锂离子电池在热失控过程中会释放大量热量,导致电池内部材料发生分解反应,且材料之间会互相反应。其中,负极的大

量碳粉与环境中的 O_2 以及电池正极金属氧化物分解产生的 O_2 发生氧化反应,生成大量的 CO_2 和 CO 。Sascha^[9]的研究表明, O_2 还会与电解液反应,生成 CO_2 和 CO ,部分 CO_2 在强还原性的电池负极作用下生成 CO 。此外,粘结剂在高温条件下会与负极发生还原反应,生成 H_2 ,固体电解质界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)膜分解将产生 C_2H_4 气体,电解液的主要成分如碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)、碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, EC)等溶剂与金属Li反应时会产生 CH_4 和 C_3H_6 等烃类气体。总体上,由于系统处于高温高压状态,大部分碳氢化合物会发生氧化反应最终生成 CO_2 和 CO ,因此, CO_2 和 CO 的合计占比超过70%。

综上所述,该款40 A·h方形三元锂离子电池热失控后的总产热量为587.07 kJ,其中,喷射物带走的热量为204.94 kJ,电池本体保留热量为382.13 kJ,热失控后的产气量约为33 L,气体的喷发时间约为7 s。以上试验数据可为建立复合产气特性的锂离子电池热失控仿真模型提供支撑。

4 结束语

本文使用ARC对40 A·h三元方形锂离子电池的基本热特性和热失控产热特性进行测试,在30~60 °C温度区间内,测得平均比热容为1.242 kJ/(kg·K)。通过绝热热失控试验确定该电池自产热温度为75 °C,热失控温度为165 °C,最高温度为668 °C。经计算,电池热失控过程中的总产热量为587.07 kJ,其中,喷射物带走的热量为204.94 kJ,电池本体保留的热量为382.13 kJ。

本文设计了大容量锂离子电池安全失效产气性能专用测试装置,并测试了40 A·h三元方形锂离子电池安全失效产气性能。电池加热热失控产

气喷射时间约为7 s,产气量约为33 L常温常压气体,热失控后气体主要由 CO_2 、 CO 、 H_2 、 C_1 - C_4 等碳氢物质组成,其中 CO_2 占比最高,超过45%。

参考文献:

- [1] 孙杰,李吉刚,周添,等. 锂离子电池热失控泄漏物与毒性检测方法(草案)[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 633-637.
- [2] 解洪嘉,孙杰,李吉刚,等. 锂离子电池电热触发热失控泄漏毒物研究[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(6): 1082-1088.
- [3] 孙杰,李吉刚,周添,等. 锂离子电池热失控致灾与灾害分析[J]. 新材料产业, 2017(9): 39-42.
- [4] 孙杰,李吉刚,党胜男,等. 锂离子电池及其材料热失控毒物研究[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(6): 609-615.
- [5] SASCHA K, ALEXANDER F, KATERINA K, et al. Discharge by Short Circuit Currents of Parallel-Connected Lithium-Ion Cells in Thermal Propagation[J]. Batteries, 2019, 5(1): 18-18.
- [6] LI R, REN D, GUO D, et al. Volume Deformation of Large-Format Lithium Ion Batteries under Different Degradation Paths[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(16): 4106-4114.
- [7] KIM H S, KIM K, MOON S I, et al. A Study on Carbon-Coated $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ Cathode Material for Lithium Secondary Batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, 12(7/8): 867-872.
- [8] ZHAI H J, LI H, PING P, et al. An Experimental-Based Domino Prediction Model of Thermal Runaway Propagation in 18,650 Lithium-Ion Battery Modules[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 181.
- [9] SASCHA K, ALEXANDER F, KAI P B. Comprehensive Gas Analysis on Large Scale Automotive Lithium-ion Cells in Thermal Runaway[J]. Journal of Power Sources, 2018, 398: 106-112.