

中文引用格式:王少嘉,王志,赵庆杰,等. 高温和低温短期冲击下的锂离子电池热失控特性分析[J]. 中国安全科学学报, 2024, 34(12): 159-167.

英文引用格式:WANG Shaojia, WANG Zhi, ZHAO Qingjie, et al. Analysis of thermal runaway characteristics of lithium-ion batteries under high and low temperature short-term shocks [J]. China Safety Science Journal, 2024, 34(12): 159-167.

# 高温和低温短期冲击下的锂离子电池 热失控特性分析\*

王少嘉<sup>1</sup>, 王志<sup>\*\*1,2</sup>副教授, 赵庆杰<sup>1</sup>, 史波波<sup>1,2</sup>教授

(1 中国矿业大学 安全工程学院, 江苏 徐州 221116;

2 中国矿业大学 江苏省城市地下空间火灾防护高校重点实验室, 江苏 徐州 221116)

中图分类号: X932

文献标志码: A

DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2024.12.1774

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助(52204253); 火灾科学国家重点实验室开放课题(HZ2024-KF03); 民机火灾科学与安全工程四川省重点实验室开放基金资助(MZ2023KF06); 中国博士后科学基金面上项目资助(2023M733766)。

**【摘要】** 为提高锂离子电池的运输、使用和存储, 探究锂离子电池在运输和使用过程中经历高温或低温短期冲击后的热失控特性, 分别在 $-40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内对满电状态锂离子电池冲击24、48和96 h后, 开展电池外部加热热失控试验, 分析热失控特性参数, 进而探寻经历短期高温或低温冲击后锂离子电池的热失控特性变化特征。结果表明: 电池热失控的整体剧烈程度和电池喷射火焰的剧烈程度受冲击因素影响有所减弱。随着冲击温度升高, 热失控起始时间和电池安全阀破裂时间的差值 $\Delta t_1$ 整体出现小幅波动, 锂离子电池热失控的峰值温度时间和热失控起始时间的差值 $\Delta t_2$ 和热失控起始温度整体增大, 热失控峰值温度和火焰热通量相对减小。当冲击温度降低时,  $\Delta t_1$ 逐渐减小,  $\Delta t_2$ 在温度的下降过程中先增大后减小, 热失控起始温度和热失控峰值温度显著下降, 尤其在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 起始温度和峰值温度下降幅值分别为15.2和175.4 $^{\circ}\text{C}$ , 火焰热通量亦有所降低。而随着冲击时间的延长,  $\Delta t_1$ 、热失控起始温度、峰值温度和火焰热通量都有所降低。

**【关键词】** 高温冲击; 低温冲击; 锂离子电池; 热失控; 热危险性

## Analysis of thermal runaway characteristics of lithium-ion batteries under high and low temperature short-term shocks

WANG Shaojia<sup>1</sup>, WANG Zhi<sup>1,2</sup>, ZHAO Qingjie<sup>1</sup>, SHI Bobo<sup>1,2</sup>

(1 School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221116, China; 2 Jiangsu Key Laboratory of Fire Safety in Urban Underground Space, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221116, China)

**Abstract:** In order to investigate the thermal runaway characteristics of lithium-ion batteries following short-term exposure to high or low temperatures shocks during transport and usage, thermal runaway tests were conducted on fully charged lithium-ion batteries. These batteries were subjected to temperature

\* 文章编号: 1003-3033(2024)12-0159-09; 收稿日期: 2024-09-15; 修稿日期: 2024-11-07

\*\* 通信作者: 王志(1990—), 男, 河南南阳人, 博士, 副教授, 主要从事火灾动力学、锂离子电池火灾安全等方面的研究。E-mail: zhiwang@cumt.edu.cn。

shocks at  $-40$  to  $60$  °C for 24, 48, and 96 hours before external heating was applied. Analyses were performed on thermal runaway characteristic parameters to explore change rules in thermal runaway characteristics after short-term high- or low-temperature shocks. The results indicate that the overall severity of thermal runaway and the intensity of ejected flames were attenuated by the shock factor. With rising shock temperature, the time difference ( $\Delta t_1$ ) between the onset of thermal runaway and the rupture of the battery safety valve shows slight fluctuations overall, while both the time difference ( $\Delta t_2$ ) between peak temperature and the onset of thermal runaway and the initial thermal runaway temperature tends to increase. In contrast, peak thermal runaway temperature and flame heat flux decrease relatively. When the impact temperature decreases,  $\Delta t_1$  gradually shortens, while  $\Delta t_2$  initially increases and then decreases with lower temperatures. Both the onset and peak temperatures of thermal runaway drop significantly, with reductions of  $15.2$  and  $175.4$  °C, respectively, observed at  $-40$  °C, along with a reduction in flame heat flux. Additionally, with extended shock durations,  $\Delta t_1$ , initial and peak temperatures of thermal runaway, and flame heat flux all decrease.

**Keywords:** high temperature shock; low temperature shock; lithium-ion batteries; thermal runaway; thermal hazards

## 0 引言

2020年9月国家提出“双碳”的政策后,锂离子电池在新能源装置中的应用日益广泛。其具有能量密度高、循环寿命长、充电速度快、无环境污染等优点,已成为主流储能装置与新能源领域重点研究方向<sup>[1]</sup>。然而,锂离子电池发展面临安全性难题,其中温度是导致锂离子电池热失控的常见因素。在运输和使用期间,锂离子电池会面临高、低温冲击。高温冲击如处于热带或高温气候条件地区中的<sup>[2]</sup>,或因储能技术工艺缺陷导致的散热不良而产生的局部高温<sup>[3]</sup>。低温冲击如在我国北方寒冷地区或极寒天气下户外直接暴露<sup>[4]</sup>、航空机载条件下以及执行太空任务所处低温环境等<sup>[5]</sup>。由于电动汽车电池通常间歇性使用,停车或贮存时受环境决定的温度冲击尤为关键。冲击条件如温度、时间等因素关乎电池安全性。锂离子电池在极端环境短期冲击下,电化学性能改变,进而影响电池热稳定性。鉴于经历高、低温短期冲击后的电池热危险性目前尚不明确,探究高、低温短期冲击对于电池的影响成为当前研究的热点。

部分学者针对锂离子电池在高温或低温冲击后的电化学特性变化进行了研究,如夏一冕等<sup>[6]</sup>研究了不同搁置温度对电池日历老化性能及老化机制的影响,发现随着搁置温度的升高,电池老化速度逐渐加快;吴正国等<sup>[7]</sup>探究了温度应力对电池老化特性的影响,发现电池老化速率随着温度的升高先降低再升高;ABADA等<sup>[8]</sup>研究了电池在高温冲击条件

下引发的日历老化,提出固体电解质界面相(Solid Electrolyte Interphase, SEI)膜的增长是一种电池老化机制;WANG Zhi等<sup>[9]</sup>对18650电池进行了高温/循环存储冲击的热滥用试验,发现老化电池比新鲜电池更安全;REN Dongshen等<sup>[10]</sup>对比了不同老化途径的锂离子电池的热失控行为,发现低温老化引起的负极析锂是锂离子电池全寿命周期安全性退化的关键因素;KONG Depeng等<sup>[11]</sup>在不同冲击温度和循环速率下进行一系列锂离子电池热滥用试验,发现热失控行为受到工作温度和循环速率的显著影响;ZHAO Luyao等<sup>[12]</sup>建立了热失控模型,并研究了低温循环后电池的热失控行为,发现析锂改变了锂离子电池的热失控性能;WU Senming等<sup>[13]</sup>采用加速量热仪(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)测试了不同健康状态的锂离子电池,发现低温老化后的电池负极表面的沉积锂会显著降低锂离子电池的热稳定性,并加快热失控进程。综上,上述研究仅探讨了电池老化后电化学特性的改变,还缺乏关于经历高、低温冲击后的锂离子电池热失控特性的变化特征的研究。

鉴于此,笔者以18650锂离子电池为研究对象,通过外部加热试验对不同冲击温度和冲击时间下工况的锂离子电池开展热失控特性试验,聚焦于锂离子电池在高温、低温不同时长冲击后的热失控特性变化,讨论短期内可能经历高、低温环境因素冲击的综合影响机制。以期对锂离子电池的运输、使用和存储过程中提供安全防护策略。

## 1 热失控试验设备和方法

### 1.1 锂离子电池热失控试验材料

试验过程为:首先,将标称容量为 2 600 mAh 的正极材料为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂离子电池在室温条件下以 0.5 C 电流恒流放电,当电压下降至截止电压 2.75 V 时停止放电,搁置 15 min,以 0.5 C 恒流充电,当电压上升至充电截止电压 4.20 V 后,转为恒压充电,直至充电电流降至 0.02 C 时,停止充电。然后,对充放电至 100% 荷电状态的电池进行短期温度冲击前,去除电池表面塑料外皮以防止其在高温环境下发生热解,将处理好的锂离子电池试验样品放入高、低温恒温箱中以 -40、-20、0、20、40 和 60 °C 温度设置再分别冲击 24、48 和 96 h,以模拟电池在经历极端环境条件下的短期冲击。最后,在室温条件下静置 24 h,共得到 18 种不同工况的锂离子电池,以进行热失控试验。18650 圆柱型三元锂离子电池关键参数见表 1。

表 1 18650 型锂离子电池参数

Table 1 18650 type lithium-ion battery parameters

额定容量/ mAh	2 600	放电电压/ V	2.75
最小容量/ mAh	2 500	高度/ mm	650
标称电压/ V	3.60	直径/ mm	18
充电电压/ V	4.20	质量/ g	45

### 1.2 锂离子电池热失控试验方法

将高温(40 和 60 °C)、低温(0、-20 和 -40 °C)和室温(20 °C)下不同冲击时间得到的锂离子电池,用防火胶带分别将 3 根 K 型铠装热电偶固定在距离锂离子电池底部 1.0(热电偶 1)、3.25(热电偶 2)、5.5 cm(热电偶 3)处,使用细铁丝将热电偶再次进行加固,并使用夹具将锂离子电池固定在加热炉上方 2.0 cm 处,使用铁丝对夹具和锂离子电池再次进行加固防止锂离子电池热失控时爆炸脱落。加热炉作为外部热源,尺寸为 12.5 cm × 12.5 cm,能够产生最大 1 kW 热量,在每次试验过程中,采用升降平台来保持电池和加热炉之间的一致距离。在距离电池顶部约 10 cm 水平方向放置 1 台热通量传感器,其最大热流测量能力为 50 kW/m<sup>2</sup>,分辨率为 4.448 mV/(kW·m<sup>-2</sup>)。温度和辐射热流计读数的数据采集使用数据采集器。试验过程中,在燃烧室观测窗前放置相机,记录整个热失控过程。K 型铠装热电偶实时监测并记录电池表面温度的变化,热通量传感器记录火焰的辐射热通量变化。为确保数

据的真实性和有效性,对后续试验重复以上步骤。试验装置详细布置如图 1 所示,试验工况设置见表 2。

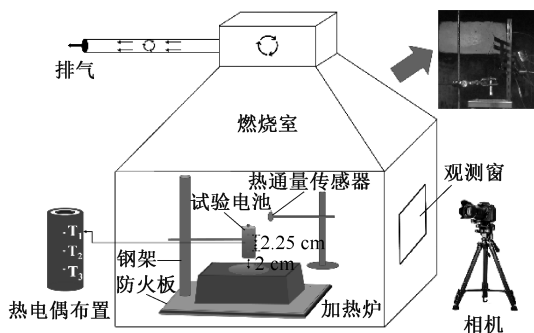


图 1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram for experimental setup

表 2 试验工况设置

Table 2 Setting of test conditions

工况序号	冲击温度/°C	冲击时间/h
1	-40	24
2		48
3		96
4	-20	24
5		48
6		96
7	0	24
8		48
9		96
10	20	24
11		48
12		96
13	40	24
14		48
15		96
16	60	24
17		48
18		96

## 2 锂离子电池热失控特性分析

### 2.1 锂离子电池热失控和燃烧行为

以 24 h 冲击时间为例,不同冲击温度的电池典型热失控和燃烧行为过程如图 2a 所示。从图 2a 可以看出,整个过程分为 5 个主要阶段<sup>[11]</sup>。当电池内部积蓄的压力超过安全阀的泄压临界值时,安全阀破裂,发出较大声响并能观测到明显的排气现象,排出的气体迅速向上扩散。在喷射火花阶段前,能观测到烟气的连续喷出,直到烟气排气速度显著加快,随即溅射出大量火花,喷射火花阶段一般只持续 2~

3 s。直到大量烟气被点燃,电池上方出现喷射火焰,进入稳定燃烧阶段,这一阶段中火焰逐渐变得细长而波动,不断减弱直至电池进入冷却阶段,最终火焰熄灭。

对于冲击时间为 24 h 的不同冲击温度条件下的电池,20 °C 下的热失控和燃烧行为现象最突出,喷射火花、火焰的现象最猛烈,相比于其他温度条件下的现象差异明显。随着冲击温度的升高或降低,热失控和燃烧行为现象整体有所减弱,表现出火花、火焰喷射范围的减小,以及稳定燃烧阶段中火焰形态的减弱。对于不同冲击时间为 48 和 96 h 的电池,其整体热失控和燃烧行为现象和 24 h 下类似,同样分为 5 个主要阶段,分析不同工况下电池热失控瞬间的喷射行为发现,喷射火焰阶段现象的差异最为明显,如图 2b 所示。从图 2b 可以看出,20 °C 下的喷射火焰现象最为剧烈,喷射火焰的剧烈程度随着冲击温度的改变而减弱,且这一现象差异也随着冲击时间的延长而更显著。表明其受冲击温度因素影响更小,其内部的电极材料和 SEI 膜结构相对更为稳定,电池内部的化学物质的降解程度更小,未受到冲击温度的影响而发生显著改变。同时,锂离子电池热失控现象剧烈程度的不同与电池中的负极嵌锂密切相关,由于满电电池内部会存在较多的嵌锂<sup>[14]</sup>,且电池负极嵌锂状态可能受到冲击温度等环境条件的影响而发生变化,进而表现出不同的剧烈程度。上述现象表明:经过高温、低温条件下冲击的电池的热失控现象没有 20 °C 下剧烈,且随着冲击时间的延长,热失控和燃烧现象相应都有所减弱<sup>[15]</sup>。

## 2.2 热失控时间特性

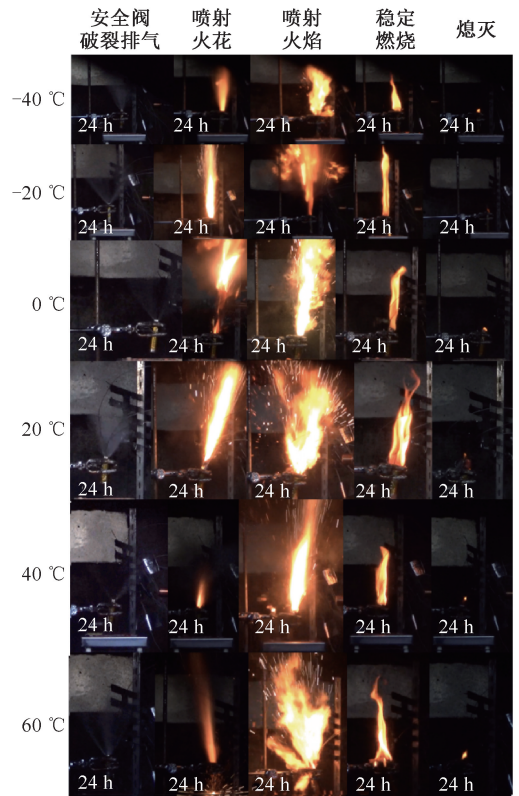
为直观地反映试验工况下热失控进程的变化,定义当锂离子电池内部温度的上升速率超过 1 °C/s 时,则认为热失控开始发生,同时还定义热失控起始时间和电池安全阀破裂时间的差值( $\Delta t_1$ ),锂离子电池热失控的峰值温度时间和热失控起始时间的差值( $\Delta t_2$ ),可通过下式计算:

$$\Delta t_1 = t_o - t_s \quad (1)$$

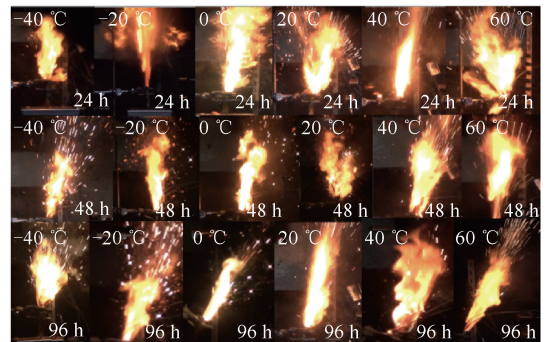
$$\Delta t_2 = t_T - t_o \quad (2)$$

式中: $t_o$  为热失控起始时间,s; $t_s$  为电池安全阀开启时间,s; $t_T$  为热失控峰值温度时间,s。

$\Delta t_1$  反映电池在发生热失控之前能够承受的时间阈值,可评估电池在异常情况下的安全性能,确定电池异常情况下的安全裕度,也是防止热失控发生



(a) 高低温冲击电池典型热失控和燃烧行为过程



(b) 高低温冲击电池热失控瞬间喷射行为

图 2 锂离子电池热失控和燃烧行为过程

Fig. 2 Process diagram of thermal runaway and combustion behavior of lithium-ion batteries

的关键处置时间。而  $\Delta t_2$  反映电池在异常情况下的反应速度和剧烈程度的信息,差值越小即表明热失控的进程越快、越剧烈。研究上述时间差值相比于研究单独的时间节点,能够更全面地描述电池在异常情况下的行为,为安全性能评估和设计提供更准确的参考。

$\Delta t_1$  随冲击温度的变化如图 3a 所示。在低温冲击条件下的结果和 KONG Depeng 等<sup>[11]</sup>的研究结果类似,随着低温条件下温度的降低, $\Delta t_1$  逐渐减小。在 0 °C 冲击温度下,随着冲击时间的延长,相比于 20 °C 冲击条件下分别降低 21、25 和 34 s。相应的,

在  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  下随着冲击时间的延长,  $\Delta t_1$  分别下降 25、50 和 67 s, 上述结果表明: 随着冲击温度的降低,  $\Delta t_1$  逐渐减小, 且受冲击时间的延长而进一步减小。这可能是由于电池受低温环境冲击的影响, 导致电极材料发生如结构破坏和界面问题等劣化<sup>[16]</sup>, 促使稳定性发生改变。副反应等产生的热量使电池隔膜融化进而电池内部产生大量的热量和气体, 内部压力超过安全阀承受阈值, 使得安全阀提前开启。由于在受电极材料恶化影响, 放热副反应进一步加速 SEI 膜的分解, 降低热失控起始时间<sup>[17]</sup>, 这可能有助于  $\Delta t_1$  减小<sup>[11]</sup>。相反,  $\Delta t_1$  在高温冲击条件下, 在  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  略有下降, 在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  回升, 整体变化较为平缓<sup>[7]</sup>, 随着冲击温度的升高, 数值逐渐接近  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冲击条件下的差值, 没有明显的线性变化。而随着冲击时间的延长,  $\Delta t_1$  整体略有下降, 这可能是由于在高温冲击条件的影响下, 电池内部 SEI 膜的生长促使改变了电池的热稳定性。

$\Delta t_2$  随冲击温度的变化如图 3b 所示。从图 3b 可以看出, 曲线在冲击温度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的室温对照组出现了明显的拐点, 即  $\Delta t_2$  明显受到冲击温度和冲击时间的影响。随着冲击温度从  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  升高,  $\Delta t_2$  整体增大, 在  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  冲击条件下, 随着冲击时间的延长分别提高 4、5 和 3 s, 在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  冲击条件下分别提高 5、6 和 4 s。  $\Delta t_2$  的提高表明: 从电池开始发生热失控时刻起, 达到热失控温度峰值所需的时间更长, 这可能是因为高温下冲击后的电池改变了自身热稳定性的结果<sup>[9]</sup>。而  $\Delta t_2$  在低于  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冲击温度的低温条件下, 随着温度的降低, 整体有一定波动。当冲击温度进一步降低,  $\Delta t_2$  略有下降, 表明低温冲击导致热失控进程的加快<sup>[13]</sup>。这一现象可能是在低温冲击条件加剧了电池在低温的电极材料劣化现象<sup>[16, 18]</sup>。  $\Delta t_2$  内平均温升速率随冲击温度变化如图 3c 所示。经过 48 h 冲击下的温升速率曲线相对平缓,  $\Delta t_2$  时间间隔内的平均温升速率显著低于 24 和 96 h。表明经历 48 h 高、低温冲击后的热失控反应的剧烈程度有所减弱, 能量释放的速率较为缓和, 导致热失控过程持续时间延长, 从而引起  $\Delta t_2$  时间的增加。这可能是由于电池冲击 48 h 后, 由于副反应的积累, 热失控反应的稳定性改变, 从而导致更复杂的热行为变化, 呈现出较高的  $\Delta t_2$ 。不同冲击影响程度的电池可能具有不同程度的内部副反应堆积效应, 进而导致热失控的峰值温度时间和热失控起始时间的差异。

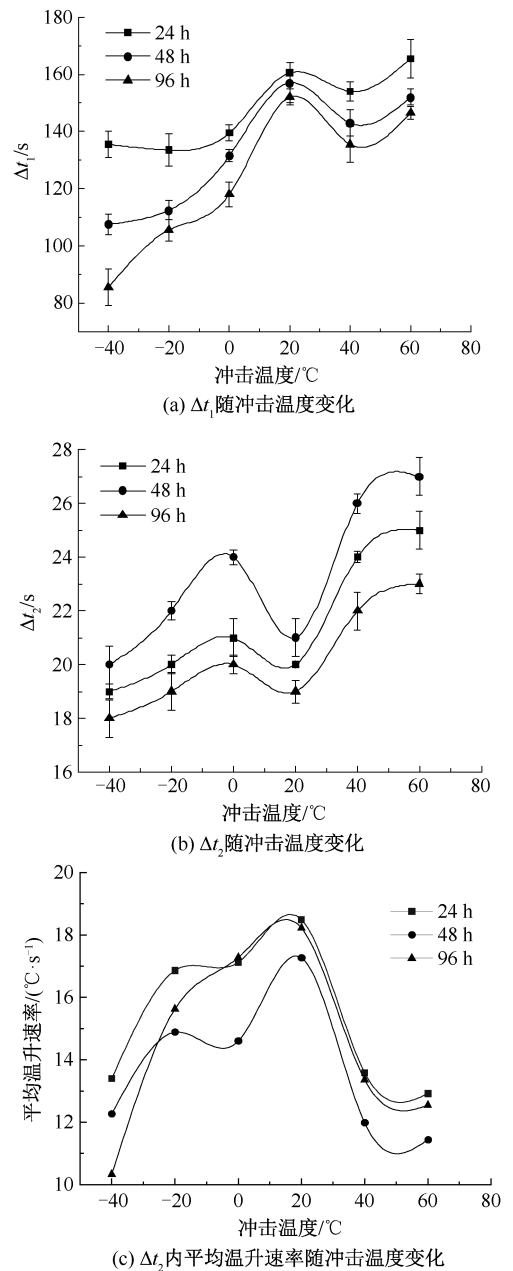


图 3 不同冲击温度下热失控特性时间差值  $\Delta t_1$ 、 $\Delta t_2$  及  $\Delta t_2$  内平均温升速率的变化趋势

Fig. 3 Variation of thermal runaway characteristic time intervals  $\Delta t_1$ ,  $\Delta t_2$ , and average temperature rise rate within  $\Delta t_2$  under different shock temperatures

### 2.3 热失控温度特性

在锂离子电池热失控温度特性的研究中, 热量的产生主要包括电池内部的副反应产热和焦耳热, 而副反应产生的热量在电池热失控过程中起主导作用, 电池副反应产热包括固体电解质界面分解、电极与电解质反应和电解质分解<sup>[19]</sup>。一般来说, 电池热失控的热平衡方程描述如下:

$$cm\Delta\theta = Q_s + Q_j + Q_l + Q_o \quad (3)$$

$$Q_s = Q_i + Q_n + Q_p + Q_e \quad (4)$$

式中: $c$ 为锂离子电池的比热, $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$ ;  $m$ 为电池的质量, $\text{kg}$ ;  $\Delta\theta$ 为热失控反应温度差值, $^{\circ}\text{C}$ ;  $Q_s$ 为副反应热, $\text{J}$ ;  $Q_j$ 为焦耳热, $\text{J}$ ;  $Q_l$ 为SEI膜分解热, $\text{J}$ ;  $Q_n$ 、 $Q_p$ 为电极与电解质反应热, $\text{J}$ ;  $Q_e$ 为电解质分解热, $\text{J}$ ;  $Q_i$ 为电池向环境散发的热量, $\text{J}$ ;  $Q_o$ 为外部热源对电池的产热, $\text{J}$ 。

锂离子电池热失控起始温度随冲击温度变化趋势如图4所示。低温冲击下的电池热失控起始温度对比 $20^{\circ}\text{C}$ 室温试验工况整体较低。随着冲击温度从 $20^{\circ}\text{C}$ 降低,热失控起始温度整体也下降。随着冲击时间的进一步延长, $0^{\circ}\text{C}$ 下的热失控起始温度分别降低 $4.5$ 和 $5.9^{\circ}\text{C}$ 。相应的在 $-40^{\circ}\text{C}$ 下的起始温度分别下降 $7.7$ 、 $12.2$ 和 $15.2^{\circ}\text{C}$ ,这一变化趋势随着冲击时间的延长而变得更显著。热失控开始向更低的温度转移<sup>[20]</sup>,可能是由于在低温冲击过程加剧了电池在低温冲击下电极材料性能下降,归因于在原子尺度上引起压缩应变和晶格变形,导致电极颗粒开裂等劣化<sup>[16,18]</sup>。由于这一现象可能在较低的温度下发生,进一步促使放热副反应的提前,降低电池的热稳定性。同时在低温冲击条件下,电池内部的电解液黏稠度较大,有更多直接参与电化学反应的锂离子,进而改变内部的反应结构,降低电池的热稳定性,使其更容易发生热失控,导致热失控起始温度下降。相反,高温冲击下的电池热失控起始温度开始向更高的温度转移。随着冲击温度的升高,热失控起始温度也进一步升高。当冲击时间进一步延长, $60^{\circ}\text{C}$ 下的起始温度相比与 $20^{\circ}\text{C}$ 冲击条件分别提高 $11.4$ 、 $11.8$ 和 $11.1^{\circ}\text{C}$ 。初步分析是由于电池受高温冲击影响,电池SEI薄膜的增厚是在高温条件下的主要影响机制,而SEI膜的增厚使电池表现出更好的热稳定性<sup>[13,21]</sup>,热稳定性的改善可能提供更高的热失控起始温度。

同一低温冲击条件下,冲击时间越长,热失控起始温度相应越低,由于短期冲击是引起电池性能改变的主导因素<sup>[22]</sup>,热失控更容易提前发生,因此,低温冲击后的电池热滥用风险较高<sup>[20]</sup>。而对于高温冲击条件的电池来说,虽然在同一冲击温度下冲击时间越长会降低热失控起始温度,但其仍高于 $20^{\circ}\text{C}$ 室温冲击下的热失控起始温度,电池仍具有较高的热失控起始温度,电池相对更安全<sup>[9]</sup>。

锂离子电池热失控峰值温度随冲击温度的变化如图5所示。对比图2b发现, $20^{\circ}\text{C}$ 下的喷射火焰

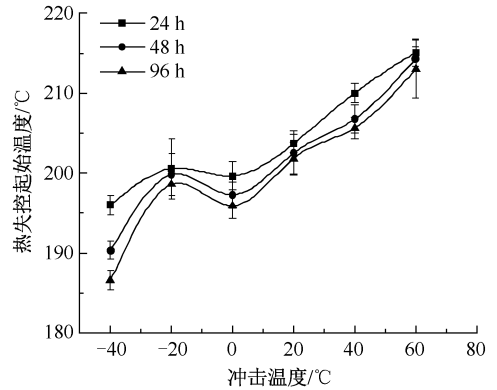


图4 热失控起始温度随冲击温度变化

Fig. 4 Plot of thermal runaway onset temperature versus shock temperature

现象最为剧烈,相应的峰值温度也达到最大值。这一现象由于冲击条件工况的改变,剧烈程度得到减弱,相应的峰值温度也在一定程度上减小。随着冲击温度的升高,热失控峰值温度有所下降。当冲击时间从 $24\text{ h}$ 延长到 $96\text{ h}$ 时, $60^{\circ}\text{C}$ 高温条件下的峰值温度与 $20^{\circ}\text{C}$ 相比分别下降 $35.5$ 、 $41.4$ 和 $46.4^{\circ}\text{C}$ 。而随着冲击温度从 $20^{\circ}\text{C}$ 降低,热失控峰值温度也减小。 $-20^{\circ}\text{C}$ 条件下随着冲击时间的延长峰值温度分别下降 $36$ 、 $38.6$ 和 $52.4^{\circ}\text{C}$ 。 $-40^{\circ}\text{C}$ 条件下随着冲击时间的延长峰值温度分别下降 $123.2$ 、 $128.5$ 和 $175.4^{\circ}\text{C}$ 。上述结果发现,高温、低温冲击下使得电池的热失控峰值温度整体呈下降趋势,且在低温条件下,随着温度的降低,热失控峰值下降幅度更大,同一温度条件下的下降幅度也随着冲击时间的延长而增大。而图5出现较低的热失控峰值温度表明:电池在其热失控过程中产生的热量减少<sup>[13]</sup>。

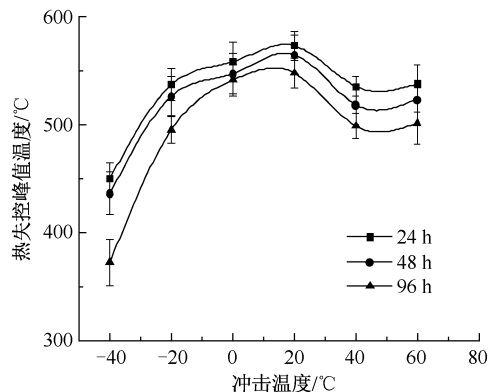


图5 热失控峰值温度随冲击温度变化

Fig. 5 Plot of peak thermal runaway temperature versus shock temperature

对于高温冲击下的电池,热失控峰值温度有所下降可能是受高温冲击后电池反应性能降低所致,

而活性锂离子的损失和活性物质的损失是导致电池反应性减退的 2 个主要原因,随着温度升高,电池的活性锂离子损失程度和活性物质损失程度都有所增加<sup>[6]</sup>。高温环境下的冲击使得电池内部生成更厚的 SEI 层,热稳定性得到改善,且上述现象与 FENG Xuning 等<sup>[21]</sup>的研究一致。电池内部受高温冲击条件的影响会出现部分金属的溶解和沉积,同时负极表面 SEI 膜再生、生长会导致活性锂离子的损失和电池容量衰减<sup>[22-23]</sup>,当 SEI 膜的再生、生长效果强于低温冲击效应时,电池的热安全性能会有所提高<sup>[9]</sup>。而对于低温冲击下的电池,由于低温冲击加剧电极材料如阻抗增加的界面劣化和晶格结构改变等劣化。加之可循环锂和活性材料的损失仍然伴随着低温冲击过程<sup>[24]</sup>。低温因素导致电解质溶解度下降,使得电解质中的溶解性锂盐的溶解度降低,电解质中锂盐的析出或结晶。同时,低温冲击条件会增加电池电解质的黏度,使得电解质在电池中的流动性变差。进而造成电池内部的电解液性能的变化。这解释了为什么热失控峰值温度显著降低。而

随着冲击时间的延长,热失控峰值温度在高温、低温冲击条件下都相比于 20 °C 室温冲击有所下降,这一下降趋势在低温冲击条件下更为显著。

## 2.4 火焰热通量

除热失控温度特征量外,火焰的辐射热通量也是表征锂离子电池热危险性的重要参数。20 °C 冲击条件下的锂离子电池热失控火焰热通量随时间变化曲线如图 6b 所示。基于辐射传热原理,热失控的起始温度和热失控峰值温度对热辐射通量的大小和特性有一定影响,更高的温度通常会导致更强烈的火焰和更高的辐射通量。在试验初期阶段,由于受加热炉热辐射的影响,热辐射通量曲线相应也呈现出较低的缓慢上升趋势。当热失控开始,连续喷发的可燃气体接触火花被点燃,形成猛烈的喷射火焰<sup>[25-26]</sup>,此时热通量传感器识别到剧增的火焰辐射热通量,从而曲线表现出陡增的趋势。随着热失控现象减弱,火焰逐渐熄灭,同时加热炉的关闭使得热通量曲线逐渐下降。

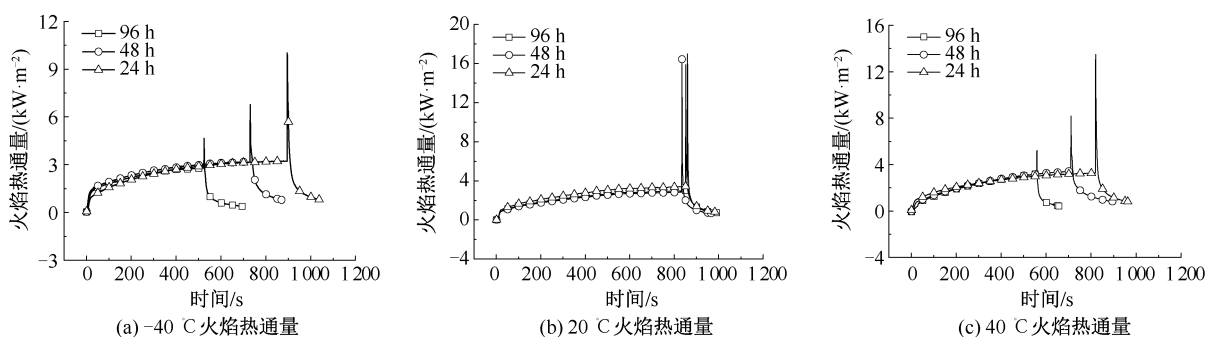


图 6 典型高温、低温下不同冲击时间的火焰热通量随时间变化

Fig. 6 Flame heat flux versus time for different shock times at typical high and low temperatures

典型高温、低温冲击条件下的火焰热通量如图 6a 和图 6c 所示。可以发现,热通量峰值和图 5 中锂离子电池热失控峰值温度变化有一致的现象,火焰热通量峰值随着冲击温度的升高和降低而减小。热通量峰值在 -40 °C 条件下,随着冲击时间的延长分别降低 5.85、9.65 和 12.31 kW/m<sup>2</sup>;40 °C 条件下随着冲击时间的延长分别降低 2.37、8.23 和 11.75 kW/m<sup>2</sup>。高温、低温冲击条件下的峰值辐射热通量的减小<sup>[11]</sup>是由于热失控过程中喷射火焰的剧烈程度减弱而导致的。图 2b 中,高温、低温冲击条件下的喷射火焰阶段相比于 20 °C 工况下冲击条件下都有所减弱,火焰强度的降低导致峰值热通量有所下降。

## 3 结 论

1) 与室温冲击条件下的电池对比发现,高温、低温冲击后的电池热失控剧烈程度有所减弱,电池喷射火焰的剧烈程度随着冲击温度和时间的改变而逐渐减小,锂离子电池的热失控行为明显受到冲击温度和冲击时间的影响。

2)  $\Delta t_1$  在低温冲击条件下,随着冲击温度的降低而呈现出下降趋势,在高温冲击条件下整体变化随着冲击温度的升高先降低又回升。随着冲击时间的延长, $\Delta t_1$  相应有所减小。在高温冲击条件下, $\Delta t_2$  随着冲击温度的升高整体增大,在低温冲击条件下先升高后又回落,整体略有减小。高温冲击后的电池热失控起始温度整体高于在低温条件下冲击的电

池, -40 ℃下不同冲击时间条件下的起始温度相比与 20 ℃条件下, 随着冲击时间的延长分别下降 7.7、12.2 和 15.2 ℃。

3) 低温冲击后的电池热危险性升高, 而经历过高温冲击后的电池相对更安全。电池在高温、低温冲击后的热失控峰值温度呈现出整体下降趋势, 这

一现象在低温冲击条件下更为明显, 在 -40 ℃下随着冲击时间的延长分别下降 123.2、128.5 和 175.4 ℃。火焰热通量呈现出和热失控峰值温度类似的变化, 随着冲击温度的升高或降低, 热通量峰值都有所下降, 且随着冲击时间的延长, 热通量变化幅度逐步增大。

### 参 考 文 献

- [1] 闫金定. 锂离子电池发展现状及其前景分析 [J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2767-2775.  
YAN Jinding. Current status and development analysis of lithium-ion batteries [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2767-2775.
- [2] 刘卫东. 高温环境对煤矿井下作业人员影响的调查研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2007, 3(3): 43-45.  
LIU Weidong. Survey of effect for coal mine workers in heat stress [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2007, 3(3): 43-45.
- [3] 顾万选, 郭韵. 储能电站中锂电池的液冷结构设计及优化 [J]. 中外能源, 2022(8): 94-99.  
GU Wanxuan, GUO Yun. Design and optimization of liquid cooling structure of lithium battery in energy storage power station [J]. Sino-Global Energy, 2022(8): 94-99.
- [4] 郎春艳. 低温环境下锂离子电池组热管理系统研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.  
LANG Chunyan. A study on the performance of lithium-ion battery pack thermal management system in case of low-temperature [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [5] 许令顺, 张华标, 武义锋, 等. 低温技术在太空监测领域的应用 [J]. 低温工程, 2013(3): 52-57.  
XU Lingshun, ZHANG Huabiao, WU Yifeng, et al. Application of cryogenics in the field of space survey [J]. Cryogenics, 2013(3): 52-57.
- [6] 夏一冕, 刘智, 常增花, 等. 高镍三元/硅氧碳软包电池在不同温度下的日历老化机制 [J]. 材料工程, 2023, 51(9): 148-157.  
XIA Yimian, LIU Zhi, CHANG Zenghua, et al. Calendar aging mechanism of NCM811/graphite SiO<sub>x</sub> pouch cells at different temperatures [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(9): 148-157.
- [7] 吴正国, 张剑波, 李哲, 等. 锂离子电池加速老化温度应力的滥用边界 [J]. 汽车安全与节能学报, 2018, 9(1): 99-109.  
WU Zhengguo, ZHANG Jianbo, LI Zhe, et al. Aging abuse boundary of lithium-ion cell above room temperature [J]. Journal of Automotive Safety and Energy, 2018, 9(1): 99-109.
- [8] 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.
- [9] WANG Zhi, WANG Jian. An experimental investigation of the degradation and combustion behaviors associated with lithium ion batteries after different aging treatments [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 272: DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122708.
- [10] REN Dongshen, HSU Hungjen, LI Ruihe, et al. A comparative investigation of aging effects on thermal runaway behavior of lithium-ion batteries [J]. Etransportation, 2019, 2: DOI:10.1016/j.etrans.2019.100034.
- [11] KONG Depeng, ZHAO Hengle, PING Ping, et al. Effect of low temperature on thermal runaway and fire behaviors of 18650 lithium-ion battery: a comprehensive experimental study [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 174: 448-459.
- [12] ZHAO Luyao, ZHENG Minxue, ZHANG Junming, et al. Numerical modeling of thermal runaway for low temperature cycling lithium-ion batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 63: DOI:10.1016/j.est.2023.107053.
- [13] WU Senming, WANG Chang, LUAN Weiling, et al. Thermal runaway behaviors of Li-ion batteries after low temperature aging: experimental study and predictive modeling [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 66: DOI:10.1016/j.est.

2023. 107451.

- [14] 黄沛丰. 锂离子电池火灾危险性及热失控临界条件研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.  
HUANG Peifeng. Research on the fire risk of lithium ion battery and the critical condition of thermal runaway behavior [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [15] 孙健. 受热对锂离子电池热安全性能的影响研究 [D]. 广汉: 中国民用航空飞行学院, 2022.  
SUN Jian. Study on the effect of heating on the thermal safety performance of lithium-ion battery [D]. Guanghan: Civil Aviation Flight University of China, 2022.
- [16] LI Yi, LIU Kailong, FOLEY A M, et al. Data-driven health estimation and lifetime prediction of lithium-ion batteries: a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 113: DOI: 10.1016/j.rser.2019.109254.
- [17] WANG Suijun, RAFIZ K, LIU Jialiang, et al. Effects of lithium dendrites on thermal runaway and gassing of LiFePO<sub>4</sub> batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(5): 2342–2351.
- [18] DUBARRY M, DEVIE A. Battery durability and reliability under electric utility grid operations: representative usage aging and calendar aging [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 18: 185–195.
- [19] WANG Qingsong, PING Ping, ZHAO Xuejuan, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 210–224.
- [20] FRIESEN A, HORSTHEMKE F, MÖNNIGHOFF X, et al. Impact of cycling at low temperatures on the safety behavior of 18650-type lithium ion cells: combined study of mechanical and thermal abuse testing accompanied by analysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 334: 1–11.
- [21] FENG Xuning, REN Dongshen, ZHANG Shunchao, et al. Influence of aging paths on the thermal runaway features of lithium-ion batteries in accelerating rate calorimetry tests [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(1): 44–58.
- [22] 丁黎, 李帆, 蔡文嘉, 等. 锂离子电池的老化特性分析 [J]. *电源技术*, 2019, 43(1): 77–80.  
DING Li, LI Fan, CAI Wenjia, et al. Analysis on aging characteristics of lithium-ion batteries [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(1): 77–80.
- [23] YANG Yong, HU Wenxuan, PENG Yufan, et al. Application of electrochemical impedance spectroscopy to degradation and aging research of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(9): 4465–4495.
- [24] JAGUEMONT J, BOULON L, VENET P, et al. Lithium-ion battery aging experiments at subzero temperatures and model development for capacity fade estimation [J]. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 2015, 65(6): 4328–4343.
- [25] 王志, 殷波, 史波波, 等. 纵向通风下锂离子电池热失控气体扩散特性 [J]. *中国安全科学学报*, 2024, 34(9): 138–144.  
WANG Zhi, YIN Bo, SHI Bobo, et al. Diffusion characteristics of thermal runaway gas from lithium-ion batteries under longitudinal ventilation [J]. *China Safety Science Journal*, 2024, 34(9): 138–144.
- [26] 史波波, 沈王赵男, 王志, 等. 液氮抑制外部加热和过充锂电池模组热失控 [J]. *中国安全科学学报*, 2023, 33(10): 129–136.  
SHI Bobo, SHENG-WANG Zhaonan, WANG Zhi, et al. Liquid nitrogen suppresses thermal runaway of lithium-ion battery modules under external heating and overcharge [J]. *China Safety Science Journal*, 2023, 33(10): 129–136.

**作者简介:** 王少嘉 (2000—), 男, 四川绵阳人, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池热失控机制及防灭火。E-mail: TS23120169P31@cumt.edu.cn。

