#### 海洋工程装备

# 不同诱发条件下 NCM 三元锂离子 电池热失控和燃烧特性

## 牛慧昌<sup>1</sup>,伍靖怡<sup>2</sup>,李钊<sup>1</sup>,李磊<sup>1</sup>,江赛华<sup>2</sup>,姬丹<sup>1</sup>

(1.广州中国科学院工业技术研究院 新能源热安全工程技术研究中心,广州 511458;2.华南理工大学 机械与汽车工程学院,广州 510641)

摘要:目的 研究不同诱发条件下三元锂离子电池热失控和燃烧特性,科学认识海洋工程和装备领域储能电 池的安全性,为海洋工程的消防安全设计提供理论依据。方法 模拟三元锂离子电池机械滥用和热滥用场景, 分别用针刺和加热方式触发锂电池热失控,对不同带电状态(0%、25%、50%、75%、100%SOC 值)的锂 离子电池热失控过程中温度、电压、质量损失进行测量,对热失控后的电池进行拆解,并分析极片残余物 的宏观和微观变化特征。结果 随着电池 SOC 值的增加,热失控反应强度增加,电池表面最高温度、温升速 率和质量损失率均增大。针刺和加热触发电池热失控后极卷形态变化特征不同,分别呈"贝壳"和"月牙" 形状。极片残余物的热重分析表明,50%SOC 值和 100%SOC 值电池在针刺和加热后,极片残余物氧化分解 后的质量损失比例分别为 36.73%、18.75%和 38.28%、30.38%。结论 三元锂离子电池的热失控行为随电池 SOC 值和诱发条件的改变而变化,高 SOC 值时,电池热失控反应更剧烈。一定条件下,针刺比加热更易触 发电池热失控,而加热触发的热失控反应速率更快。热失控后的极卷形状变化和残余物热重分析可为火灾 原因调查提供证据。

关键词: 三元锂离子电池; 热失控; SOC; 针刺 中图分类号: TM911 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2022)07-0083-010 DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2022.07.011

## Thermal Runaway and Combustion Characteristics of NCM Ternary Lithium-ion Batteries under Different Induced Conditions

NIU Hui-chang<sup>1</sup>, WU Jing-yi<sup>2</sup>, LI Zhao<sup>1</sup>, LI Lei<sup>1</sup>, JIANG Sai-hua<sup>2</sup>, JI Dan<sup>1</sup>

 New Energy Thermo-safety Research Center, Guangzhou Institute of Industry Technology, Guangdong Guangzhou, 511458, China; 2. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangdong Guangzhou 510641, China)

收稿日期: 2021-07-31; 修订日期: 2021-09-23

Received: 2021-07-31; Revised: 2021-09-23

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0104100)

Fund: National Key R & D Program of China (2018YFB0104100)

作者简介:牛慧昌(1985-),男,博士,副研究员,主要研究方向为锂离子电池火灾动力学。

Biography: NIU Hui-chang (1985-), Male, Doctor, Associate researcher, Research focus: fire dynamics of lithium-ion battery.

通讯作者: 姬丹(1986—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为锂电池安全性测试、火灾风险评估。

**Corresponding author:** JI Dan (1986-), Female, Master, Engineer, Research focus: safety test of lithium-ion battery, fire safety assessment. **引文格式:** 牛慧昌, 伍靖怡, 李钊, 等. 不同诱发条件下 NCM 三元锂离子电池热失控和燃烧特性[J]. 装备环境工程, 2022, 19(7): 083-092. NIU Hui-chang, WU Jing-yi, LI Zhao, et al. Thermal Runaway and Combustion Characteristics of NCM Ternary Lithium-ion batteries under Different Induced Conditions[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(7): 083-092.

**ABSTRACT:** The research on the thermal runaway and combustion characteristics of ternary lithium-ion batteries under different induced conditions are helpful to understand the safety of energy storage batteries in the field of marine engineering and equipment, and provide a theoretical basis for the fire safety design of marine engineering. Mechanical abuse and thermal abuse scenarios of ternary lithium-ion batteries were simulated by acupuncture and heating respectively. The temperature, voltage and mass loss during thermal runaway of lithium-ion batteries with different state of charge (0%, 25%, 50%, 75% and 100%SOC) were measured. The batteries after thermal runaway were disassembled and the macroscopic and microscopic variation characteristics of the electrode residues were discussed. It is found that with the increase of battery SOC, the thermal runaway reactivity increases, and the battery surface temperature, temperature rising rate and mass loss rate also increase. The thermal runaway reactivity increases, and the battery surface temperature, temperature and heating are different, and the pair of electrode coils triggered by acupuncture and heating are different, and the pair of electrode coils are shaped as "shell" and "crescent" respectively. The thermogravimetric analysis of the pole piece residues showed that the mass loss of battery of 50%SOC and 100%SOC were 36.73%, 18.75%, and 38.28%, 30.38%, respectively. Thermal runaway behavior of ternary lithium-ion batteries varies with battery SOC and induced conditions, and the thermal runaway reaction of batteries is more severe at high SOC. Under certain conditions, acupuncture triggers thermal runaway than heating more easily, but the reaction rate of batteries triggered by heating is faster. Informations on electrodes and thermal runaway than heating more easily, but the reaction rate of batteries triggered by heating is faster. Informations on electrodes and thermal runaway than heating more easily.

KEY WORDS: ternary lithium-ion battery; thermal runaway; SOC; acupuncture

由于锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、 安全性好、无记忆效应等优点<sup>[1]</sup>,越来越多地应用于 通讯、汽车、储能等领域,并逐步应用于船舶、舰艇 等海洋装备领域<sup>[2-3]</sup>。在潜艇上,蓄电池是重要的基 础装备,目前广泛使用的铅酸蓄电池可能会逐步被锂 离子电池替代<sup>[4]</sup>。2018 年 10 月 4 日,日本常规动力 潜艇苍龙级潜艇——凰龙号船"君旅号"下水,标志 着锂离子电池在潜艇上实现了首次应用。2020 年 6 月,我国首艘大型纯电动商旅客航,船上安装有质量 达 25 t、容量为 2.28 MWh 的大容量锂电池组,推动 了锂离子电池在船舶的应用。到 2025 年,电动船舶 用锂电池市场规模将达 35.41 GWh。

由于锂离子电池使用易燃的有机溶剂作为电解 液<sup>[1,5]</sup>,因此其本身具有火灾风险<sup>[6-7]</sup>,锂电池火灾事 故时有发生<sup>[8]</sup>。2019 年 10 月 10 日,挪威渡船公司 Norled 旗下"MF Ytteroyningen"号客船的蓄电池室 发生小型火灾事故(见图 1),轮渡在自行灭火的情 况下到达港口,船员和乘客安全撤离。为了提高续航 能力,以镍钴锰酸锂为正极材料的三元锂离子电池



图 1 发生锂电池火灾事故的挪威"MF Ytteroyningen" 号混合动力客船

Fig.1 Norwegian "MF Ytteroyningen" hybrid electric passenger ship involved in fire accident of lithium ion batteries 成为锂电池行业开发的重点,并呈现出单体容量越来 越大、软包逐渐替代铝壳的趋势。

大容量的三元锂离子电池由于机械、电或热的滥 用会导致热失控,并引发火灾。目前关于锂离子电 池热失控机理的研究已经较为充分[8-9]。已有的研究 多数选用了小容量的 18650 圆柱形电池[10-11]、软包 电池[12-13]或小容量方块电池为研究对象,很少采用大 容量高镍含量的三元方块型锂离子电池(如 NCM 811)。根据已有的研究,随着正极材料中镍含量的增 加,材料-电解液体系的热分解温度降低,放热量增 加,热稳定性变差[14]。前人采用的热失控的诱发方式 也较为单一,多数洗择加热<sup>[15-17]</sup>,或者洗择讨充<sup>[18-20]</sup>、 针刺<sup>[9,21-22]</sup>等方式。上述方面研究的不足导致我们对 于大容量高镍含量的三元锂离子电池热失控和着火 特性的认识不足,对于同一电池在不同诱发条件下的 热失控,以及诱发的着火燃烧过程差异的了解也较为 局限[23]。虽然针刺和加热属于不同类型的触发方式, 针刺属于机械滥用,加热属于热滥用,但是触发电池 热失控的过程和机理是相同的,均是提供一定量的额 外能量触发电池自加热反应。加热是以直接提供热能 的方式使电池升温,当电池温度达到自加热起始反应 温度后,热失控触发,而针刺虽未直接提供能量(少 量的摩擦生热忽略不计),但是会导致电池内部直接 短路,并因此快速产热,导致电池温度上升。从过程 上来说, 电池内短路是发生热失控反应的必经阶段。

本文针对以镍钴锰酸锂(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>)为 正极材料的大容量(51 Ah)锂离子电池,研究其在 不同诱发条件下(针刺和加热)的热失控特性以及燃 烧过程特征,分析不同诱发条件下电池热失控后残余 物的宏观和微观特征,揭示诱发条件对锂离子电池热 失控过程和残余物的影响规律,从而为三元锂离子电 池在海洋工程和装备领域的应用提供参考。

### 1 试验

试验对象为方形高镍三元锂离子电池,正极材料 为 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>(NCM811),负极材料为石墨, 标称容量为 51 Ah,标称电压为 3.7 V。使用充放电测 试仪(型号为 CT-4016-5V80A-NTA)以1 C 倍率将 电池放电至截止电压(2.65 V),然后以恒流恒压 (CC-CV)的方法将电池充满,然后以1 C 倍率放电 至所需的带电状态(SOC)。本研究设定 5 个不同的 带电状态,分别是 0%、25%、50%、75%、100%SOC 值。使用加热的方式诱发热失控时,加热块的功率设 定为 500 W;使用针刺的方式诱发热失控时,针刺机 (BE-6045-200T)的钢针直径为 5 mm,行进速度为 10 mm/s。测试的参数有电池表面温度、电池电压。 使用 K 型热电偶监测温度,热电偶在电池大面的 6 个位置均匀分布。使用摄像机记录电池的热失控和着 火的过程。每个工况下重复试验 3 次。试验装置如图 2 所示。电池拆解后选取 3 层极片,粉碎后混合均匀。 使用热重分析仪(Netzsch: STA 449F3)对样品进行 分析。样品选取 8~10 mg,测试温度范围为 30~900 ℃, 升温速率为 10 ℃/min,在空气和氮气气氛中分别进 行测试。



Fig.2 Experimental configuration: a) acupuncture test; b) heating test

## 2 结果与数据分析

### 2.1 锂电池热失控过程分析

针刺是模拟电池在受到金属异物刺入的滥用条 件下发生热失控的测试方法。文中对不同带电状态 (0~100%SOC 值)的电池进行了针刺试验,以分析 电池在受到强制内部短路后电池的行为(包括热失 控、冒火星、着火、产烟等过程),如图3所示。从 图 3 中可以看出,随着 SOC 值的增大,电池热失控 行为也逐渐变化。0%SOC 值的电池在钢针刺入前后 无明显变化,电池未产烟,也未着火。25%SOC值的 电池在钢针刺入后开始产气,电池膨胀,并在约 4s 后开启安全阀,然后有大量白烟喷射,喷射速度由快 变慢。反应结束时, 白烟消失, 外壳塑料膜在高温下 熔融为黑色滴落物。50%SOC 值的电池在针刺后膨 胀,并打开安全阀,与 25%SOC 值的电池相比,在 大约4s后从安全阀喷口喷出火星(主要高温活性物 质颗粒),但持续时间不长。火星消失后,电池持续 产生很浓的白烟,并慢慢减弱,外壳塑料膜在高温下 也熔融为黑色滴落物。75%SOC值的电池表现则更为 剧烈, 在刺入后第4s时, 开始喷出火星, 火星形成 的明亮区域更大,持续时间更长,大约持续了 9 s。 由于颗粒物喷出量更大,因此火星消失后的白烟消散 较快,绝缘塑料膜在高温下全部燃烧。当电池电量增 加至 100%SOC 值时, 电池表现出更剧烈的热失控和 着火反应。在钢针刺入后1s内,电池快速膨胀,电

池安全阀开启,并同时在安全阀上方出现火星后,立 即形成喷射火焰。开始时火焰从安全阀处向上喷射, 大约7s后,喷射火焰向前移。这是由于高温火焰迅 速将铝壳融化,并在安全阀和针刺位置间形成开口, 形成侧向喷射的火焰。高速喷射火焰持续8s后,速 度减慢,火焰方向逐步由侧向高速喷射火焰变化为低 速扩散燃烧,火焰熄灭时,反应结束,电池外表的塑 料膜燃烧殆尽,整个过程持续了约90s。因此,在电 池受到针刺时,不同带电状态的电池表现出明显的差 异。随着 SOC 值的逐渐增加,电池热失控反应速度 加快,现象主要由产烟变为着火燃烧。

高温加热是海洋装备常见的不利于锂电池工作的环境。文中使用加热块开展了电池在单侧受热条件下的热失控测试,结果如图4所示。从试验的视频记录结果来看,SOC值越高,电池被触发热失控后,引发的燃烧反应越剧烈。在单侧受热条件下,0%、25%SOC值的电池表现类似,首先是电解液分解产气导致内部压力增大,安全阀打开后,仅喷出少量烟雾,无火星喷出,也无着火现象。带电增加至 50%SOC值时,过程变得不同,在电池安全阀开启后大约 358 s开始喷出大量的白烟,384 s时出现火星,火星并未发展为火焰,并且很快消失,产烟速率逐渐降低。当SOC值较高(75%、100%)时,电池热失控后均发生了着火现象,不同的是 75%SOC值的电池是在热失控后144 s时开始着火,并在接下来的 10 s 内间歇性地着火和熄灭,最后在 170 s 后燃烧殆尽;而



e 100%

图 3 不同 SOC 值锂离子电池针刺后热失控行为 Fig.3 Thermal runaway behaviours of different SOC lithium-ion batteries triggered by acupuncture

100%SOC值的电池,在安全阀开启后同时开始着火, 形成高速喷射火焰,火焰托举高度逐渐增大,15s后 火焰熄灭,并同时开始产生大量白烟,白烟持续60s 后消失。

电池发生热失控既与诱发条件有关,也和电池的状态有关。对比图 3 和图 4 可以看出,在相同的带电状态下,针刺比受热更容易诱发电池热失控,这可以从 25%SOC 值的电池在针刺时发生热失控而在受热时不发生热失控可以判断出来。但是诱发热失控只是

一系列反应的开始,容易诱发热失控并不意味着热失 控反应就会更剧烈。通过对比还可以看出,电池受热 着火导致的燃烧更为剧烈,燃烧的时间相对较短。这 也说明,触发热失控和热失控强度并无正相关的关 系,针刺比加热更容易触发热失控,但是受热热失控 以及燃烧反应速率更快。值得注意的是,此处针刺比 加热更容易触发热失控的结论,是仅仅从当前的诱发 条件下的热失控结果得出的,并不能理解为所有的针 刺测试均比加热更容易触发热失控。



e 100%

图 4 不同 SOC 锂离子电池受热后热失控行为 Fig.4 Thermal runaway behaviours of lithium-ion batteries triggered by heating

## 2.2 热失控温度结果与数据分析

电池在针刺时表面温度和电压的变化如图 5 所示。在钢针刺入瞬间,电池电压降低,表明电池发生 了内部短路。试验使用的钢针是一个良好的导电体, 在刺入电池内部后形成了一个低电阻的电流通道,就 会产生大电流,并迅速升温。SEI 膜、隔膜一旦分解, 正负极直接接触,并暴露在电解液中,进一步加剧电 池内部短路。分解反应不断放热,并持续推进反应进 行,电池发生热失控。热失控反应大量放热的同时, 也产生了大量气体,进而引发安全阀开启,最终可能 引发电池燃烧或爆炸。当 SOC 值越大时,电池电压 越大,针尖刺入瞬间产生的短路电流越大,电池温 升速率越快。电池不带电时(0%SOC 值),最高温 度为 61 ℃,而电池充满电(100%SOC 值)时的最 高温度达到 542 ℃,电池表面温升速率也加快。将 电池表面 6 支热电偶的平均温度作为电池温度,以 电池 0.1 ℃/min 进行升温时作为起始点,则电池从 开始升温到温度达到峰值间的平均升温速率 v 可以 用式(1)表示:

 $v = (\theta_{\text{max}} - \theta_{s})/\Delta t$  (1) 式中:  $\Delta t$  为电池达到最高温度与起始点的时间 差,s; θ<sub>max</sub>为电池着火前的最高温度,℃;θ<sub>s</sub>为起始 点的温度,℃。根据图 5 计算得到平均温升速率曲线, 计算出升温速率(如图 6 所示)。以此可以推算不同 带电状态的电池受针刺热失控后的温升速率。







图 6 不同 SOC 状态下电池的升温速率 Fig.6 Heating rates of batteries under different SOC states

锂电池在受热时表面温度和电压的变化如图 7 所示。可以看出,电池受热后的温度变化规律不同于 针刺。针刺时电池温度升高主要源于电池内部的化学 反应放热,而受热时电池温度升高热源有 2 个,早期 的热源是加热块,安全阀开启后加热块断电,电池温 度升高主要源于热失控反应放热。当电池带电量较低 时(0%、25%SOC值),电池安全阀开启后,并未发 生热失控,说明此时放热(主要为电解液分解)不足 以引发热失控,加热块背面电池的温度仅为120.7 ℃。 在高带电状态情况下(50%、75%、100%SOC值), 电池均发生热失控,从开始加热到热失控发生的时间 逐渐缩短,电池背面温度逐渐降低。如 50%SOC 值 下电池背面温度为 131.1 ℃时发生热失控,而 100%SOC 值下,这一温度约为 84.5 ℃。这说明电池 在高 SOC 值时,电池发生热失控的阈值偏低。原因 可能是 SOC 值越高,电池内嵌入碳负极的 Li 单质含 量变大,见化学方程式(2)-(4)<sup>[24]</sup>。

- $2\text{Li}+C_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{EC})\rightarrow\text{Li}_2\text{CO}_3+C_2\text{H}_4$ (2)
- $2\text{Li}+C_4\text{H}_6\text{O}_3(\text{PC})\rightarrow\text{Li}_2\text{CO}_3+C_3\text{H}_6 \tag{3}$
- $2\text{Li}+C_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{DMC}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3+C_2\text{H}_6 \tag{4}$

Li 单质与电解液反应生成易燃有机物气体。Li 单质在电池内部含量越高,发生热失控时,易燃气体 产率更快。当电池内部的温度达到燃点时,可燃气体 与负极、电解液分解产生的氧气的混合物容易被点燃 形成火焰,或产生与因压力喷射出来的电解液形成射 流火。75%、100%SOC 值状态下的电池安全阀开启 瞬间起火也证明内部反应分解生成大量可燃气体,可 燃气体与高温的电池共同导致燃烧。

加热触发的热失控试验以安全阀开启为信号停止加热。根据图 7 的温度曲线计算了电池达到最高温度的时间,并用式(1)计算了温升速率,见表 1。 从表1中可以看出,在相同加热功率下,即使电池带电状态不同,其升温速率均在 0.07 ℃/s 左右。主要

• 89 •

原因是试验中记录的是电池背面温度,与受热一侧相 比,其温度升高的热源是加热块。在加热块功率相同、 导热系数差别不大的条件下,背面温度变化受 SOC 值的影响较小。



Fig.7 Changes of temperature and voltage of batteries with time when heated



batteries induced by heating				
工况	$\Delta t/s$	$\theta_{\rm max}/{}^\circ\!{ m C}$	$v/(^{\circ}C \cdot s^{-1})$	是否热失控
0%SOC	1 081	124	0.072	否
25%SOC	1 062	122	0.069	否
50%SOC	1 020	131	0.074	是
75%SOC	813	85	0.071	是
100%SOC	761	84.5	0.075	是

### 2.3 质量损失分析

电池在热失控后会喷放出大量的烟气和固体颗 粒物,文中研究测量了不同 SOC 值电池在针刺和加 热诱发热失控后的质量损失,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,电池的质量损失比例随带电状态的变 化非常明显。在 0%SOC 值时,质量损失比例在 9% 以下,而在充满电状态(100%SOC 值)下,质量损 失比例高达 60.2%。这并不意味着带电量多时产生的 烟气量更大,而是因为带电量多时喷射出的固体物质 含量增加。通过试验结果和数据分析得知,随着锂 离子电池 SOC 值的增加,电池的热稳定性变差,电 池的安全性也变得越差,电池发生热失控的风险会 增高。



图 8 不同 SOC 状态下的质量损失变化 Fig.8 Changes of mass loss under different SOC states

#### 2.4 残余物分析

#### 2.4.1 热失控锂离子电池极片宏观特征

电池拆解后的电芯如图 9 所示,电芯由 2 个电极 卷并联组成。由图 9a 可以看出,针刺热失控的电池, 正极集流体铝箔已全部融化,负极集流体铜箔由于熔 点较高,仍保持初始形态。极片上正负极材料已经难 以分辨,整个电极呈高温分解后的碳化形态,剩余的 材料附着于铜箔上。极片上位于针刺孔上方的缺口, 是高速气流冲出安全阀形成的。从图 9a 还可以看出, 刺入一面的极卷中心凹陷,而另一极卷的中心凸出, 两极卷的形状耦合,呈现出"贝壳"形状。这是由于 针尖刺入瞬间就触发了热失控,2个极卷几乎在同一时间发生热失控,热失控反应产生大量气体,电池内部压力过高,向两侧挤压极卷和外壳,因此2个极卷形成了"贝壳"的形状。





b 加热

从图 9b 可以看出,加热引发热失控的电极损毁 程度明显高于针刺,这也可能与试验设备有关。加热 时有夹板固定, 电池没有膨胀的空间, 电池内形成的 压强可能导致电池外壳破裂,形成多口喷射,所以加 热的电池极片损毁更严重。从图 8 也可以看出,高 SOC 值时,加热热失控电池的质量损失高于针刺。电 池的2个极卷呈现"月牙"形状。这是由于靠近加热 块一侧的极卷先发生热失控,第2个极卷是通过热传 递后才发生热失控,2个极卷热失控时间有差别。当 第2个发生热失控时,极卷迅速膨胀,将第1个已经 呈现碳化状态的极片挤压,因此形成"月牙"形状。 这些极片的形状特征,反映出不同的热失控诱因,因 此是海洋新能源火灾调查过程中的重要科学依据。上 述讨论是针对 100%SOC 值的锂离子电池开展的, 研 究发现的极卷的形变规律与触发方式有关,但是形变 的程度也受 SOC 值的影响。

#### 2.4.2 极片样品热重分析

进一步对 50%和 100%SOC 值 2 种带电状态的电 池极片热失控残余物在空气和氮气气氛下进行热重 分析,质量损失过程如图 10 所示。从图 10 中可以看 出,在氧化气氛下,针刺热失控后,极片的热分解起 始温度低于加热情况,质量损失比例也高于加热情况。50%SOC 值电池极片残余物在空气中的质量损失 比例分别为 36.73%(加热)和 18.75%(针刺), 100%SOC 值电池极片残余物在空气中的质量损失比 例分别为 38.28%(加热)和 30.38%(针刺)。这反映 了 2 种诱发条件对电池材料的影响程度不同,针刺诱 发热失控后电池极片的分解程度更低,这与前面分析 的热失控过程结果相一致。这些规律也可以为海洋新 能源领域锂电池火灾事故分析提供参考<sup>[25]</sup>。



图 10 锂离子电池热失控后残余物 TG 图 Fig.10 TG curves of residues of batteries after thermal runaway

#### 3 结论

锂离子电池在海洋工程和装备领域的应用前景 非常广阔。以镍钴锰酸锂为正极材料的锂离子电池具 有高的能量密度,同时也具有潜在高火灾风险。本研 究针对海洋新能源领域的锂离子电池火灾问题,研究 了 NCM 三元锂离子电池在针刺和加热 2 种诱发条件 下的热失控和着火特征,主要结论如下:

1) 锂离子电池热失控以及着火过程随电池 SOC 值和诱发条件变化而发生变化。不带电(0%SOC值) 的电池在受热和针刺条件下均不发生热失控,温度均 略有上升,针刺后电池电压降至0V,加热后电池安 全阀打开,电压未降低;25%SOC值的电池,在针刺 时发生热失控,电压降至0V,而在受热条件下安全 阀打开后未热失控,电压也未降低;50%SOC值的电 池在受热和针刺条件下均发生热失控,产生烟雾,但 未着火,伴随少量火星出现;75%SOC值的电池在针 刺诱发热失控后未着火,而在受热条件下发生着火; 100%SOC值的电池在以上2种诱发条件下均热失控 后着火燃烧。在热失控后,电池温升以及温升速率也 均随 SOC值的增大而增大。

2) 在受热和针刺 2 种诱发条件下,电池质量损 失均随 SOC 值的增加而增加。随着 SOC 值从 0%增 加至 100%,针刺诱发的热失控质量损失从 0.02%升 高至 50.19%,而加热诱发的热失控质量损失从 7.75% 升高至 60.29%。在低 SOC 值下,质量损失的成分主 要为逸出气体;在高 SOC 值下,质量损失的成分主 要为黑色固体颗粒。

3)不同的诱发条件触发的电池内部 2 个极卷的 形变规律不同。针刺诱发的电池热失控后的 2 个极 卷呈"贝壳"状,而加热诱发的电池热失控后的 2 个极卷呈"月牙"状。这反映出不同诱发条件导致 电池内部多个极卷之间也存在不同热失控蔓延的规 律特征。

4)不同诱发条件下,热失控电池的活性材料残余物分解程度不同。热重分析结果表明,针刺诱发的 热失控电池正负极材料热分解起始温度低于受热条件,热分解质量损失也高于加热条件,表明针刺后材 料分解程度较低。

#### 参考文献:

- MEGAHED S, SCROSATI B. Lithium-Ion Rechargeable Batteries[J]. Journal of Power Sources, 1994, 51(1/2): 79-104.
- [2] 蔡年生. 锂离子电池用于海军装备的研究[J]. 船电技术, 2006, 26(3): 50-53.
   CAI Nian-sheng. Research on Lithium Ion Battery for Naval Application[J]. Marine Electric & Electronic Engineering, 2006, 26(3): 50-53.
- [3] 吴佳铭,陈自强.海洋平台不间断电源锂离子蓄电池 故障诊断[J]. 装备环境工程, 2018, 15(12): 35-39.
  WU Jia-ming, CHEN Zi-qiang. Fault Diagnosis of Lithium-Ion Battery for Offshore Platform UPS[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(12): 35-39.
- [4] 崔为耀. 锂离子蓄电池在非核动力潜艇上的应用研究
   [J]. 船电技术, 2013, 33(5): 55-58.
   CUI Wei-yao. Application of Li-Ion Battery in Conventional Submarine Propulsion System[J]. Marine Electric & Electronic Engineering, 2013, 33(5): 55-58.
- [5] RAVDEL B, ABRAHAM K M, GITZENDANNER R, et al. Thermal Stability of Lithium-Ion Battery Electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 805-810.
- [6] 平平. 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[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014. PING Ping. Lithium Ion Battery Thermal Runaway and Fire Risk Analysis and the Development on the Safer Battery System[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.

- [7] SUN Pei-yi, BISSCHOP R, NIU Hui-chang, et al. A Review of Battery Fires in Electric Vehicles[J]. Fire Technology, 2020, 56(4): 1361-1410.
- [8] WANG Qing-song, PING Ping, ZHAO Xue-juan, et al. Thermal Runaway Caused Fire and Explosion of Lithium Ion Battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 210-224.
- [9] FENG Xu-ning, OUYANG Ming-gao, LIU Xiang, et al. Thermal Runaway Mechanism of Lithium Ion Battery for Electric Vehicles: A Review[J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 246-267.
- [10] HUANG Zong-hou, LI Huang, MEI Wen-xin, et al. Thermal Runaway Behavior of Lithium Iron Phosphate Battery during Penetration[J]. Fire Technology, 2020, 56(6): 2405-2426.
- [11] NIU Hui-chang, CHEN Cai-xing, JI Dan, et al. Thermal-Runaway Propagation over a Linear Cylindrical Battery Module[J]. Fire Technology, 2020, 56(6): 2491-2507.
- [12] LIU Yan-hui, SUN Pei-yi, NIU Hui-chang, et al. Propensity to Self-Heating Ignition of Open-Circuit Pouch Lithium-Ion Battery Pile on a Hot Boundary[J]. Fire Safety Journal, 2021, 120: 103081.
- [13] CANNARELLA J, ARNOLD C B. Stress Evolution and Capacity Fade in Constrained Lithium-Ion Pouch Cells[J]. Journal of Power Sources, 2014, 245: 745-751.
- [14] 宫金秋. 镍钴锰锂电池的热安全性及改性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
   GONG Jin-qiu. Thermal Stability of Nickel Cobalt Manganate Lithium Battery and it's Modification[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [15] HEWSON J, DOMINO S. Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries and Hazards of Abnormal Thermal Environments[C]// 9th U.S. National Combustion Meeting. Cincinnati: [s. n.], 2015.
- [16] CHEN Cai-xing, GUO Lin-sheng, NIU Hui-chang, et al. Characteristics of Thermal Runaway Propagation of Lithium Ion Battery Module Induced by Thermal Abuses in Enclosure Space[C]//The Proceedings of 11th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology. Singapore: Springer, 2020.
- [17] LIU Xuan, WU Zhi-bo, STOLIAROV S I, et al. Heat Release during Thermally-Induced Failure of a Lithium Ion Battery: Impact of Cathode Composition[J]. Fire Safety Journal, 2016, 85: 10-22.
- [18] REN Dong-sheng, FENG Xu-ning, LU Lan-guang, et al. Overcharge Behaviors and Failure Mechanism of Lithium-Ion Batteries under Different Test Conditions[J]. Applied Energy, 2019, 250: 323-332.
- [19] OUYANG Dong-xu, LIU Jia-hao, CHEN Ming-yi, et al.

Investigation into the Fire Hazards of Lithium-Ion Batteries under Overcharging[J]. Applied Sciences, 2017, 7(12): 1314.

- [20] YUAN Qing-feng, ZHAO Feng-gang, WANG Wei-dong, et al. Overcharge Failure Investigation of Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 178: 682-688.
- [21] 李宇, 杜建华, 杨世治, 等. 圆柱型磷酸铁锂电池针刺 热失控实验研究[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(3): 559-566.
  LI Yu, DU Jian-hua, YANG Shi-zhi, et al. Experimental Researches on Thermal Runaway in Cylindrical LiFePO<sub>4</sub> Batteries during Nail Penetration[J]. Energy Storage Sci-
- ence and Technology, 2019, 8(3): 559-566.
  [22] ABAZA A, FERRARI S, WONG H K, et al. Experimental Study of Internal and External Short Circuits of Commercial Automotive Pouch Lithium-Ion Cells[J]. Journal of Energy Storage, 2018, 16: 211-217.

- [23] RAO Hui, HUANG Zhao-xia, ZHANG Hui, et al. Study of Fire Tests and Fire Safety Measures on Lithiumion Battery Used on Ships[C]//2015 International Conference on Transportation Information and Safety (ICTIS). Wuhan: IEEE, 2015: 865-870.
- [24] WANG Qing-song, MAO Bin-bin, 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.
- [25] 王淮斌,李阳,王钦正,等. 电动汽车事故致灾机理及 调查方法[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(2): 544-557.
  WANG Huai-bin, LI Yang, WANG Qin-zheng, et al. Mechanisms Causing Thermal Runaway-Related Electric Vehicle Accidents and Accident Investigation Strategies[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(2): 544-557.

责任编辑:刘世忠