

高性能纤维增强气凝胶复合材料在动力电池热防护领域应用进展

杨旭^{1,2}, 苏岳锋¹, 任勇², 张友群^{1,2}, 杨子昕², 吴永鹏^{3*}, 王洋³, 林禹³

(1.北京理工大学 材料学院, 北京 100081; 2.深蓝汽车科技有限公司, 重庆 400015;

3.西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 介绍了新能源汽车动力电池热失控特性以及纤维增强气凝胶复合材料的研究进展等, 对比分析了不同纤维增强气凝胶复合材料性能。其中, 玄武岩纤维增强气凝胶复合材料在隔热性能、化学稳定性、力学性能和热稳定性方面具有较大的优势, 可以满足更高温区的隔热需求, 在新能源汽车动力电池热防护领域具有较大的应用前景。

关键词: 新能源汽车; 动力电池; 热防护; 纤维增强; 气凝胶; 玄武岩纤维

中图分类号: U465 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9242(2024)07-0169-14

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.07.021

Application Progress of High Performance Fiber Reinforced Aerogel Composites in Thermal Protection of Power Battery

YANG Xu^{1,2}, SU Yuefeng¹, REN Yong², ZHANG Youqun^{1,2}, YANG Zixin², WU Yongpeng³, WANG Yang³, LIN Yu³

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Deepal Automobile Technology Co., Ltd, Chongqing 400015, China;

3. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: In this paper, the thermal runaway characteristics of new energy vehicle power cells and the research progress of fiber reinforced aerogels were introduced. Basalt fiber reinforced aerogel composites have great advantages in thermal insulation, chemical stability, mechanical properties and thermal stability, which can meet the heat insulation needs of higher temperature regions, and have a great application prospect in thermal protection of new energy vehicle power batteries.

KEY WORDS: new energy vehicle; power battery; thermal protection; fiber reinforced; aerogel; basalt fiber

中国汽车工业协会 2023 年数据显示, 我国新能源汽车产销量同比增长 35.8% 和 37.9%, 分别为 958.7 万辆和 949.5 万辆。其中, 占新能源汽车销售总量 95.2% 的新能源乘用车达到 904.4 万辆; 新能源商用

车销售 45.1 万辆, 在新能源汽车销售总量中所占比例为 4.8%。然而, 近年来, 由于动力电池热失控导致的电池系统爆燃事故频发, 已成为制约新能源汽车行业发展的痛点。2023 年全国新能源汽车火灾共发

收稿日期: 2024-05-10; 修订日期: 2024-06-07

Received: 2024-05-10; Revised: 2024-06-07

引文格式: 杨旭, 苏岳锋, 任勇, 等. 高性能纤维增强气凝胶复合材料在动力电池热防护领域应用进展[J]. 装备环境工程, 2024, 21(7): 169-182.

YANG Xu, SU Yuefeng, REN Yong, et al. Application Progress of High Performance Fiber Reinforced Aerogel Composites in Thermal Protection of Power Battery[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(7): 169-182.

*通信作者 (Corresponding author)

生约4000余起,其中50%以上的事故是由动力电池热失控引发。

当前,新能源汽车预防动力电池热失控通常采用主动和被动综合防护措施^[1](见图1):主动防护措施是热泵系统中冷却水回路对三电系统进行冷却/加热,通过系统主动控制进行调节^[2];被动防护措施主要是依靠在电芯或模组PACK内加入隔热材料切断、延缓热失控传播,进而提高电池组运行安全性能^[3]。主动防护措施虽可有效抑制电池热失控,但冷却液喷射时刻与喷射量之间的关系复杂,技术难度大,冷却介质泄漏风险大,产品额外功耗高,工程实践中成本

较高。相比于主动防护,在电芯或模组PACK内加入隔热材料的方式更为简单且高效^[4]。这类隔热材料通常具有低导热系数、优异的防火与阻燃性能、低密度、良好的电气绝缘性能和尺寸稳定性。传统的动力电池隔热材料有泡棉、高硅氧棉、超细玻璃棉和真空隔热板等,其特点见表1^[5]。纤维增强气凝胶复合材料是一种新型高效隔热材料,主体材料为体密度极低的SiO₂气凝胶。纤维增强气凝胶复合材料与传统动力电池隔热材料相比,具有导热系数低、V0级阻燃、使用温度范围广、抗拉和抗压强度可调节等优点,已成为目前抑制三元锂离子动力电池热失控的最佳隔热材料^[5]。

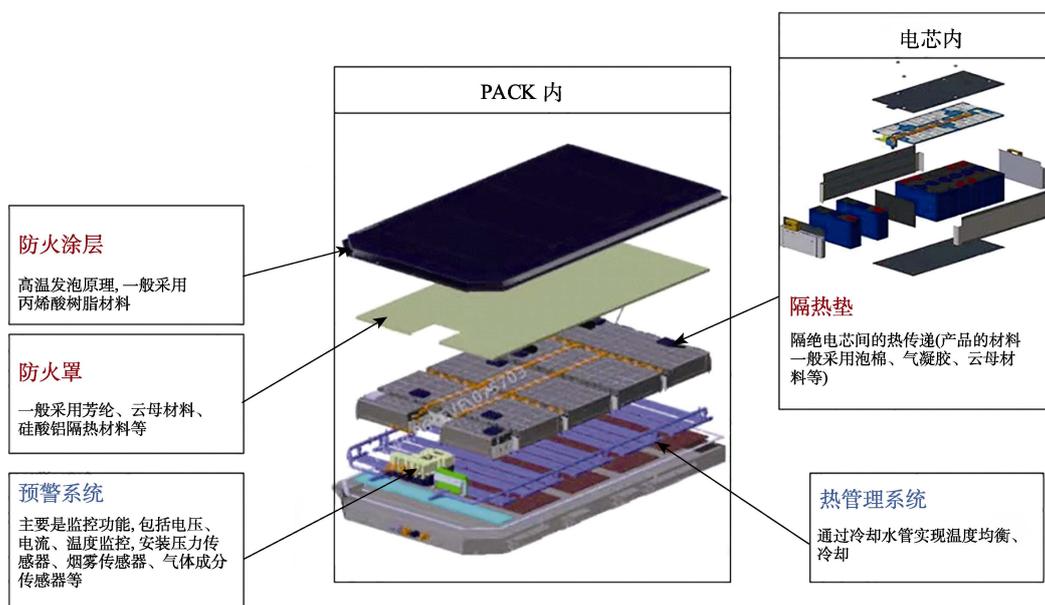


图1 动力电池内防火防护措施
Fig.1 Fire protection measures in power battery

表1 传统动力电池隔热材料的优缺点

Tab.1 Advantages and disadvantages of traditional thermal insulation materials for power battery applications.

隔热材料	优点	缺点
聚氨酯泡沫 (PU)	高效节能,防震抗压,固化后不易开裂、腐化,有较低的导热系数,耐热保温,有良好的隔热与回弹性能	材料受热后与氧气进行反应,燃烧后释放大量毒性和刺激性浓烟,具有潜在火灾危险;生产成本低,无法回收利用
聚酰亚胺泡沫 (PI)	导热系数低于 0.033 W/(m·K),隔热性能较好,离火自熄,超低发烟量,材料不吸水,可永久防潮,有良好的缓冲减震能力	技术壁垒高,合成难度大;资金门槛高,认证代价高昂;污染环境
高硅氧棉	耐高温,不燃烧,导热系数低,隔热效果好,有良好的化学稳定性,耐腐蚀性强,有良好的绝缘性能,热收缩率低	抗压、抗折力差;易产生粉尘;对热烧结合型温度工艺要求极高
超细玻璃棉	质轻,导热系数低,热绝缘和吸声性能好,耐腐蚀,有良好的化学稳定性	易破损,需添加保护层;纤维易脱落,刺激人的皮肤、眼睛和呼吸道
真空隔热板	导热系数低,厚度薄,体积小,质量轻	芯材处于真空环境,整体不能压缩;若真空泄漏,导热系数瞬间增加

1 动力电池热失控特性

动力电池热失控主要由外部或内部因素激发,导致电池产生一系列产热副反应,其热量无法及时释

放,引起电池温度不断升高,最终引起电池热失控甚至安全事故,如图2所示。

动力电池热失控过程首先表现为释放大热量,其产生的全部热量来自于电池自身的欧姆反应和副

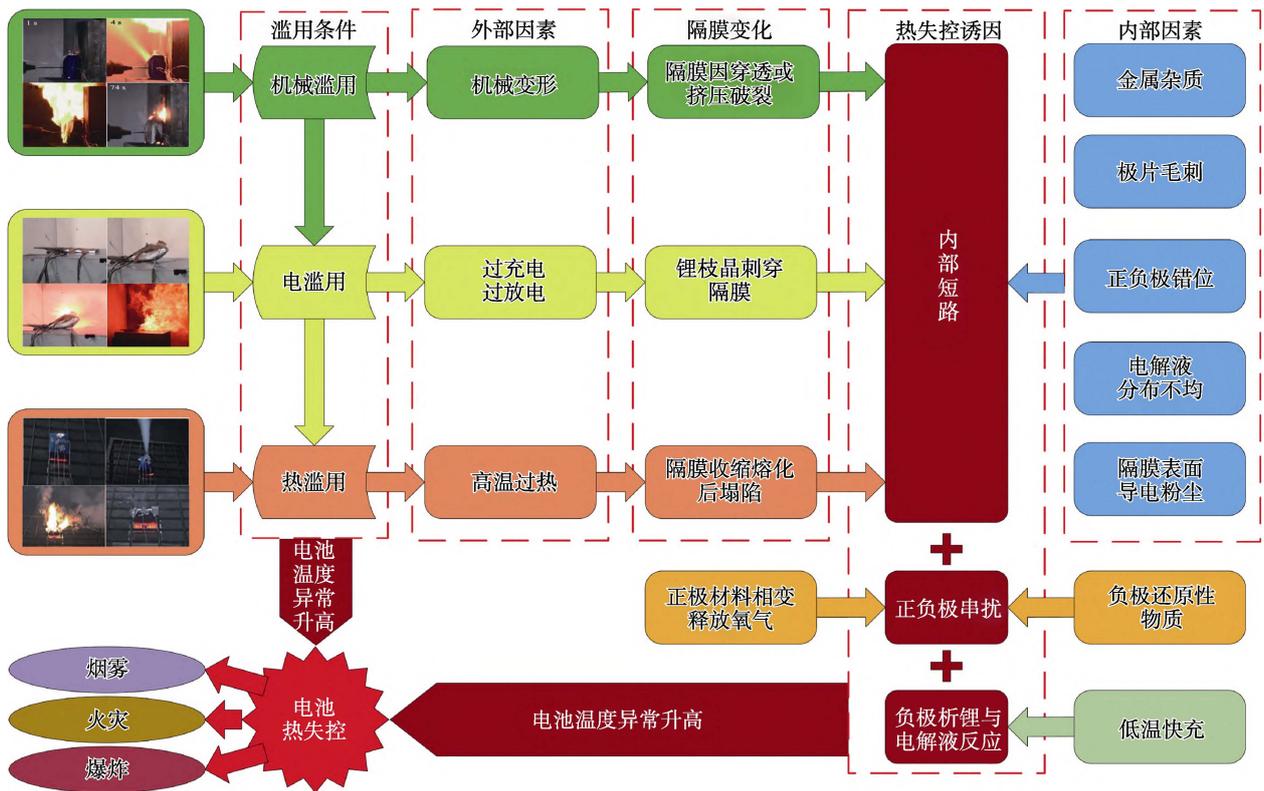


图 2 动力电池热失控诱因及链式反应过程^[6]
Fig.2 Thermal runaway inducement and chain reaction process of power battery^[6]

反应。该热量使电池温度剧烈升高, 其中三元锂电池热失控时电池表面温度超过 800 °C; 接着动力电池壳体发生明显的膨胀形变, 使得动力电池之间的压力明

显变化; 最后释放高温高压气体, 发生冒烟、燃烧甚至爆炸等现象^[7], 其中燃烧火焰温度超过 1 200 °C, 如图 3 所示。

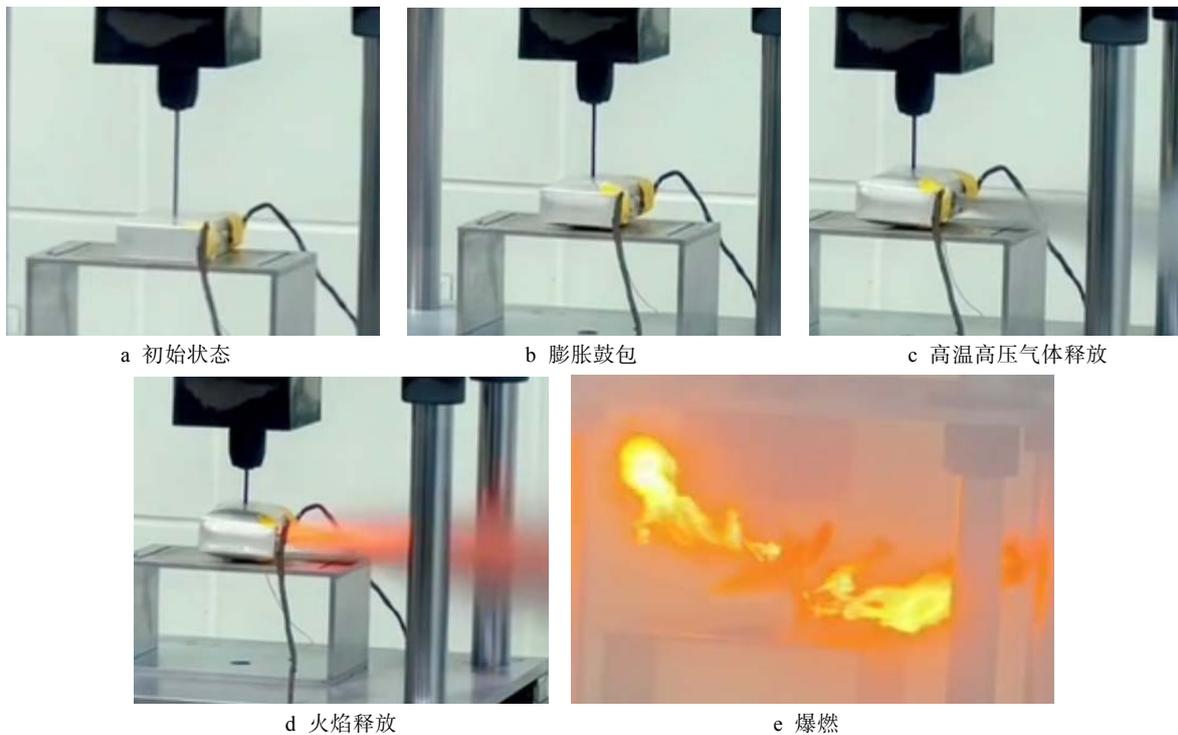


图 3 动力电池热失控过程
Fig.3 Thermal runaway process of power battery: a) initial state; b) swelling bulge; c) release of high temperature and pressure gas; d) release of flame; e) detonation

程志翔等^[8]分析了磷酸铁锂电池热失控过程中电池温度变化、质量损失以及产气特性。磷酸铁锂电池在热失控过程中的温度变化情况如图4所示。由图4可知,磷酸铁锂电池在热失控的最初阶段,其温度缓慢升高,升高梯度并不十分明显。当温度达到一定程度之后,电池内部的隔膜开始大规模熔解,造

成了磷酸铁锂电池温度迅速升高至最高值。磷酸铁锂电池热失控过程中压力变化情况如图5所示,可以看出,在热失控中后期($t=3\ 000\text{ s}$ 之后),电池压力波动较大。这是由于在高温的作用下,电解液剧烈分解产生有机气体分解产物,最后引发动力锂电池燃烧和爆炸。

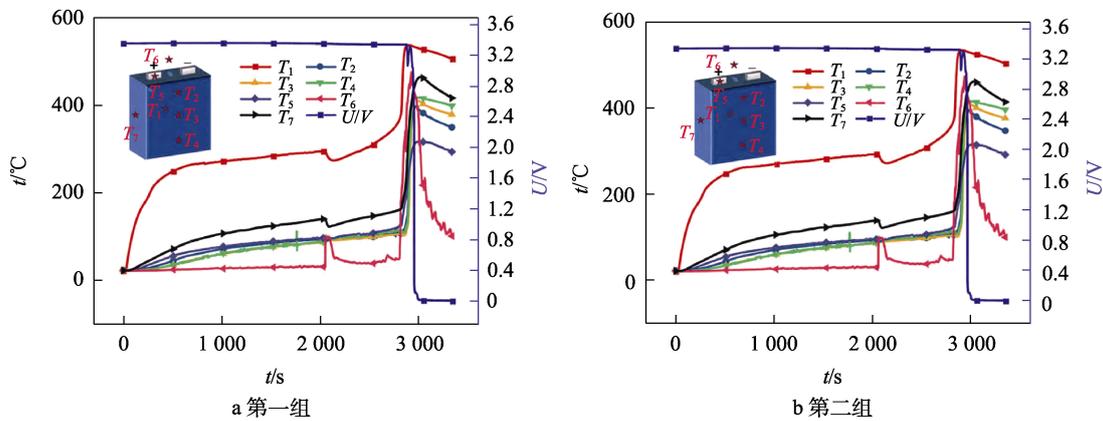


图4 热失控过程中磷酸铁锂电池表面温度变化情况^[8]

Fig.4 Change of surface temperature of lithium iron phosphate battery during thermal runaway^[8]: a) the first group; (b) the second group

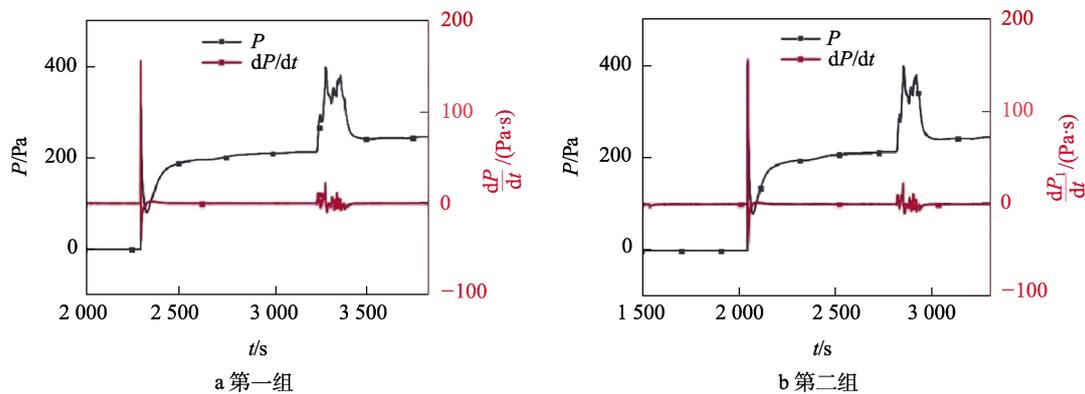


图5 热失控过程中磷酸铁锂电池压力变化^[8]

Fig.5 Pressure change of lithium iron phosphate battery during thermal runaway^[8]: a) the first group; (b) the second group

2 纤维增强气凝胶复合材料研究进展

气凝胶是由纳米尺度颗粒相互交联而形成的一种高孔隙率、低密度材料,具有能抑制固态和气态热传导的三维纳米多孔网络结构,因而具有极低的导热系数^[9-11]。陶瓷气凝胶,如氧化硅^[12-13]、氧化铝^[14-16]、氧化锆^[17]、碳化硅^[18]、氮化硼^[19]等,具有良好的耐高温和隔热性能,近年来已受到各领域的广泛关注。

SiO_2 气凝胶是目前成熟市场化应用的气凝胶材料,已经作为高性能隔热材料得到了广泛应用^[20-23], SiO_2 气凝胶是由纳米凝胶颗粒间 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键相互连接堆积构成的三维曲折固体网络结构^[24],其孔隙率高达95%以上^[25],具有低导热系数(低至 $0.012\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、高比表面积(可达 $1\ 600\text{ m}^2/\text{g}$)、低体积密度(低于 $3\text{ mg}/\text{cm}^3$)等^[26-27]特点。但纯 SiO_2 气凝胶存

在脆性及不易成形等问题,多以碎块的形式存在(见图6)^[28],导致其工程应用受限。在工程应用中, SiO_2 气凝胶常与增强相复合,以解决其力学性能较差的问题。采用纤维作为 SiO_2 气凝胶的增强相以提高 SiO_2 气凝胶的力学性能,是一种简单有效的方法。相比于纯 SiO_2 气凝胶,纤维增强 SiO_2 气凝胶力学性能得以增强的原因主要有以下2个方面^[29]:

1) 裂纹转移。在外力作用下,纤维增强 SiO_2 气凝胶中的 SiO_2 气凝胶首先会受到力的作用而产生裂纹,当裂纹传递到纤维时,由于纤维优异的力学性能,从而使裂纹扩展路径发生改变,导致裂纹路径转移而变长,导致破坏复合材料结构时会消耗更多的能量。

2) 纤维的脱黏与拔出,由于纤维与 SiO_2 气凝胶界面结合较弱,在较大外力作用下,会使纤维增强 SiO_2 气凝胶的纤维与 SiO_2 气凝胶脱黏,甚至被拔出。

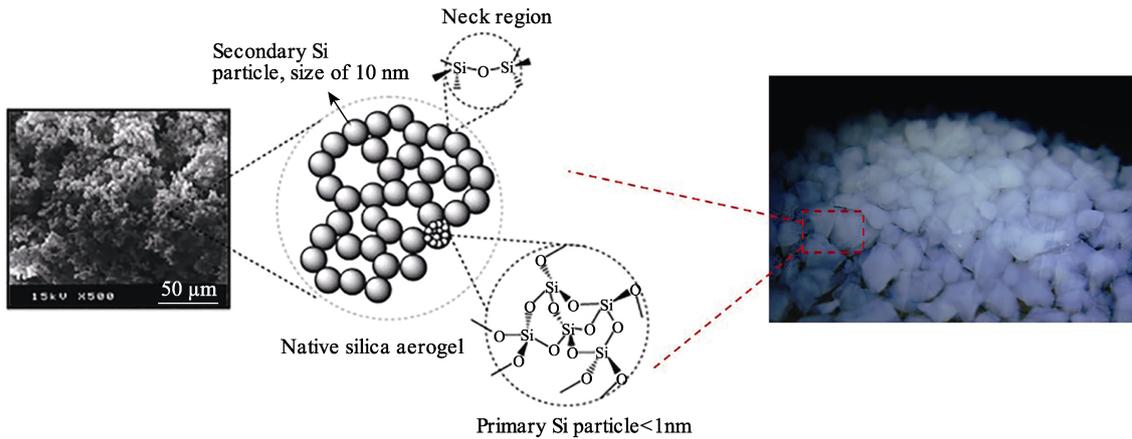


图 6 纯 SiO_2 气凝胶及其力学性能^[28]
Fig.6 Pure SiO_2 aerogel and its mechanical properties^[28]

这个过程虽会使材料的内部结构产生一定的变化,但同时也会吸收大量能量,进而对 SiO_2 气凝胶起增韧的作用。

此外,已有不少学者研究了纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料的隔热性能和热稳定性。郭建业等^[30]研究了玻璃纤维/ SiO_2 气凝胶复合材料的隔热性能机制,通过微观形貌(见图 7)可以看出,气凝胶颗粒填充了纤维内部孔隙,减小了孔隙直径,使其气相传热显著降低。另一方面,由于气凝胶纳米颗粒的存在,玻

璃纤维/ SiO_2 气凝胶复合材料的固相传热路径变得更为复杂,因此导热系数显著降低。

张洁等^[31]采用 $800\sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的方式考察了勃姆石纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料的耐高温性能和热稳定性。研究发现,复合材料低于 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,仍然能够保持三维多孔结构,说明勃姆石纤维的掺杂显著提升了二氧化硅气凝胶的耐高温性能。XRD 结果表明,复合材料在经过 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后才发生相转变,说明掺杂勃姆石纤维一定程度上抑制了二氧化

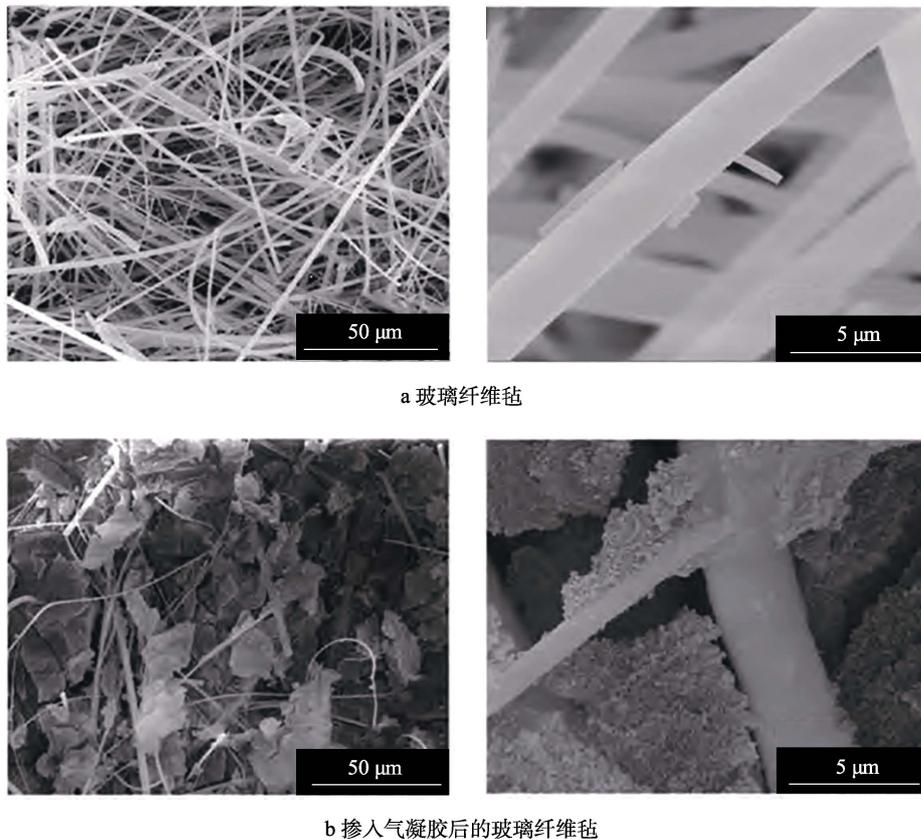


图 7 玻璃纤维和玻璃纤维增强气凝胶复合材料的 SEM 形貌^[30]
Fig.7 SEM of glass fiber and glass fiber reinforced aerogel composites^[30]: a) glass fiber felt; b) glass fiber felt incorporated with aerogel

硅气凝胶的相转变。复合材料在 1 100 °C 热处理后，仍具有较好的导热系数和力学性能，如图 8 所示。

纤维增强 SiO₂ 气凝胶较之传统 SiO₂ 气凝胶具有力学性能优异、制备成本低等优势，近年来已在航空航天、石油化工管道、新能源汽车等领域广泛应用。根据纤维类型的不同，可将纤维增强气凝胶复合材料分为两大类，即无机纤维增强 SiO₂ 气凝胶复合材料和有机纤维增强 SiO₂ 气凝胶复合材料。其中，有机

纤维与 SiO₂ 气凝胶牢固结合，使复合材料具有极佳的柔韧性。但有机纤维遇热易发生分解，复合材料在高温环境下耐受性较差，一般长时间使用温度不超过 500 °C。无机纤维增强气凝胶复合材料，能在高温环境下持久使用，适用于高温绝热领域^[32]。

Zhang 等^[33]采用莫来石纤维/莫来石晶须的多尺度结构增强 SiO₂ 气凝胶，其制备方法和微观结构如图 9 所示。可以看出，莫来石晶须均匀地分布在纤维

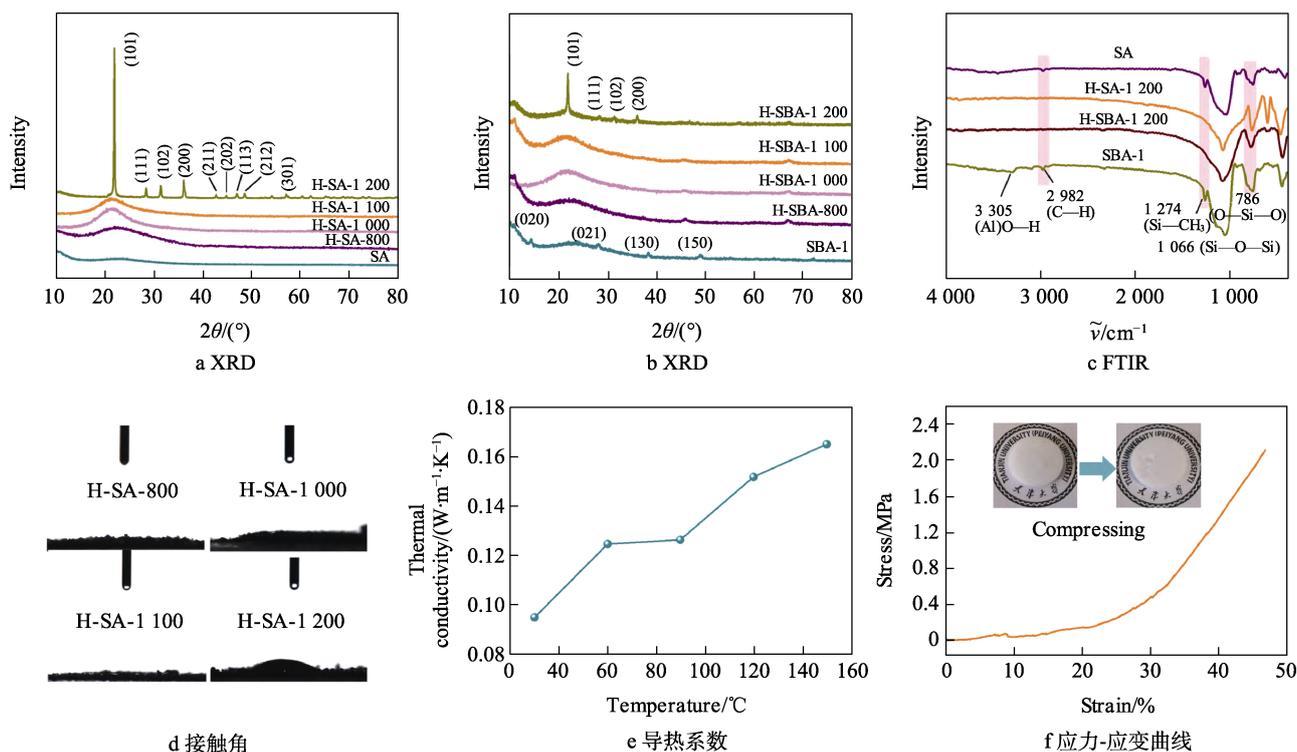


图 8 勃姆石纤维增强 SiO₂ 气凝胶相关性能^[31]

Fig.8 Related properties of boehmite fiber reinforced SiO₂ aerogel^[31]: a)~b) XRD; c) FTIR; d) contact angles; e) thermal conductivity; f) stress-strain curves

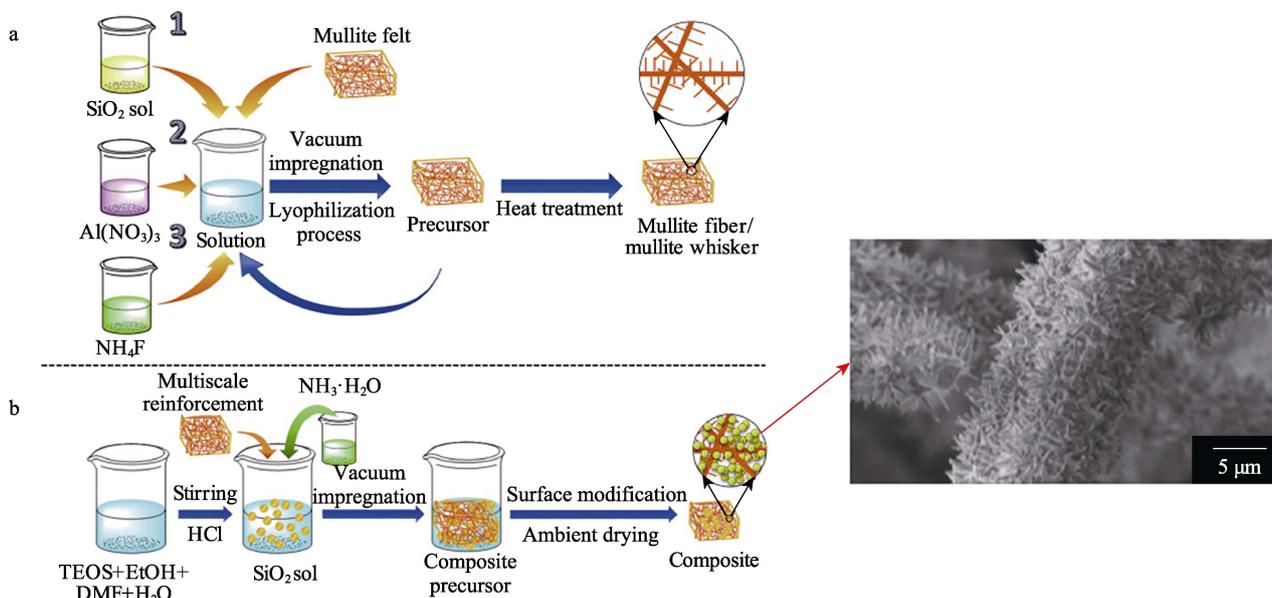


图 9 莫来石纤维/莫来石晶须/SiO₂ 气凝胶制备流程及其微观结构^[33]

Fig.9 Preparation process and microstructure of Mullite fiber/Mullite whisker /SiO₂ aerogel^[33]

表面, 增大其表面粗糙度, 从而构建坚韧的纤维/气凝胶界面。莫来石晶须使复合材料结合界面强度显著增强, 在保持了 88.5% 的高回弹率的条件下, 使其在 30% 应变时应力为 50 kPa, 相比于未引入莫来石晶须的复合材料, 应力应变提高 187%。

Yi 等^[34]将原位合成的莫来石晶须与 SiO_2 气凝胶复合, 制得了硅酸铝纤维/莫来石晶须/ SiO_2 气凝胶复合材料, 并对比了 2 种不同催化剂 (含 Mo 和 F) 制备的硅酸铝纤维/莫来石晶须/ SiO_2 气凝胶复合材料的差异。多尺度硅酸铝纤维/莫来石晶须增强材

料是通过纳米级莫来石晶须在纤维上原位生长而合成的, 纳米尺度莫来石晶须使纤维-气凝胶界面变得锯齿状, 限制了纤维-气凝胶界面的脱黏和滑移 (如图 10 所示), 从而增强了界面性能。研究结果表明, Mo-C 的力学性能、密度和隔热性能使其在热防护领域具有巨大潜力, 其导热系数和密度分别为 $0.0275 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.26 \text{ g}/\text{cm}^3$, 且在 50% 应变下具有 6.45 MPa 和 69.74 MPa 的压缩应力和模量, 是纯纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料的 6.14 倍和 9.07 倍。

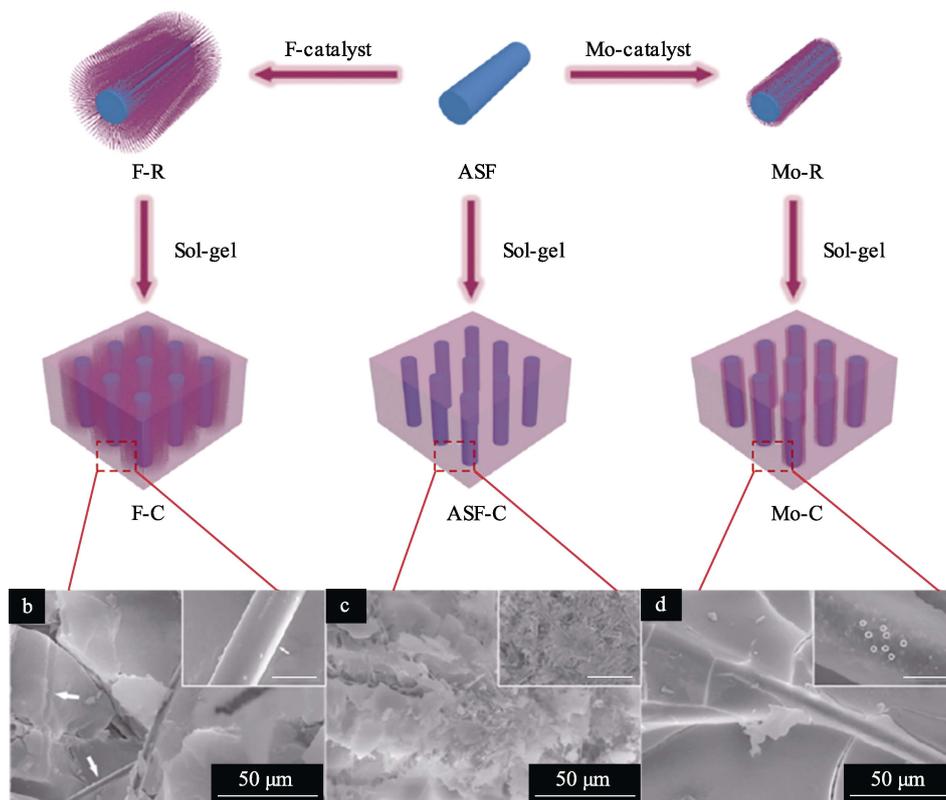


图 10 含 F 和 Mo 催化剂制备的硅酸氧化铝纤维/莫来石晶须结构、硅酸氧化铝纤维复合材料 (F-C、Mo-C 和 ASF-C) 及其微观结构

Fig.10 Alumina silicate fiber/mullite whisker structure, alumina silicate fiber composite materials (F-C, MO-C and ASF-C) prepared with F and Mo catalysts and their microstructure

同时, SiO_2 气凝胶在高温下会发生孔结构的破坏, 其短期使用温度上限一般不超过 800°C , 使其在高温领域应用受限。与氧化硅气凝胶相比, 氧化铝气凝胶具有更高的耐温性, 在 1000°C 时仍然能够保持纳米孔结构^[14], 并具有很低的导热系数 (30°C 时为 $0.029 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 是目前有氧环境下耐温和隔热性能突出的气凝胶材料, 在航空航天、工业窑炉等温度更高的隔热领域具有很大的应用潜力。

高庆福等^[16,35]制备了 1000°C 热导率 (水流量平板法) 为 $0.0685 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的陶瓷纤维增强氧化铝气凝胶复合材料。在石英灯单面加热 (热面温度为 1000°C , 加热 10 min) 试验中, 复合材料的冷面温度仅为 484°C , 表现出良好的隔热性能。

然而, 纯氧化铝气凝胶存在低温导热系数差、加工工艺复杂、成本较高等问题。针对 SiO_2 气凝胶与氧化铝气凝胶存在的问题, 目前常采用氧化铝-氧化硅复合气凝胶。该气凝胶不仅可充分利用氧化铝的耐高温性能, 同时还能利用氧化硅气凝胶成熟工艺, 显著降低其生产成本。

Xiao 等^[36]利用原位超临界干燥法制备了含有 Al—O—Si 键的耐高温硅酸铝纤维/气凝胶复合电池隔热片, 其常温下导热系数仅为 $0.0197 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。SEM、TEM、XRD、XPS 和 FTIR 等结果表明, 添加的铝元素以 Al—O—Si 键的形式嵌入到 SiO_2 气凝胶结构中, Al 进入 SiO_2 晶格形成球形颗粒 (如图 11 所示)。此外, 气凝胶隔热片在 1000°C 热处理 2 h 后,

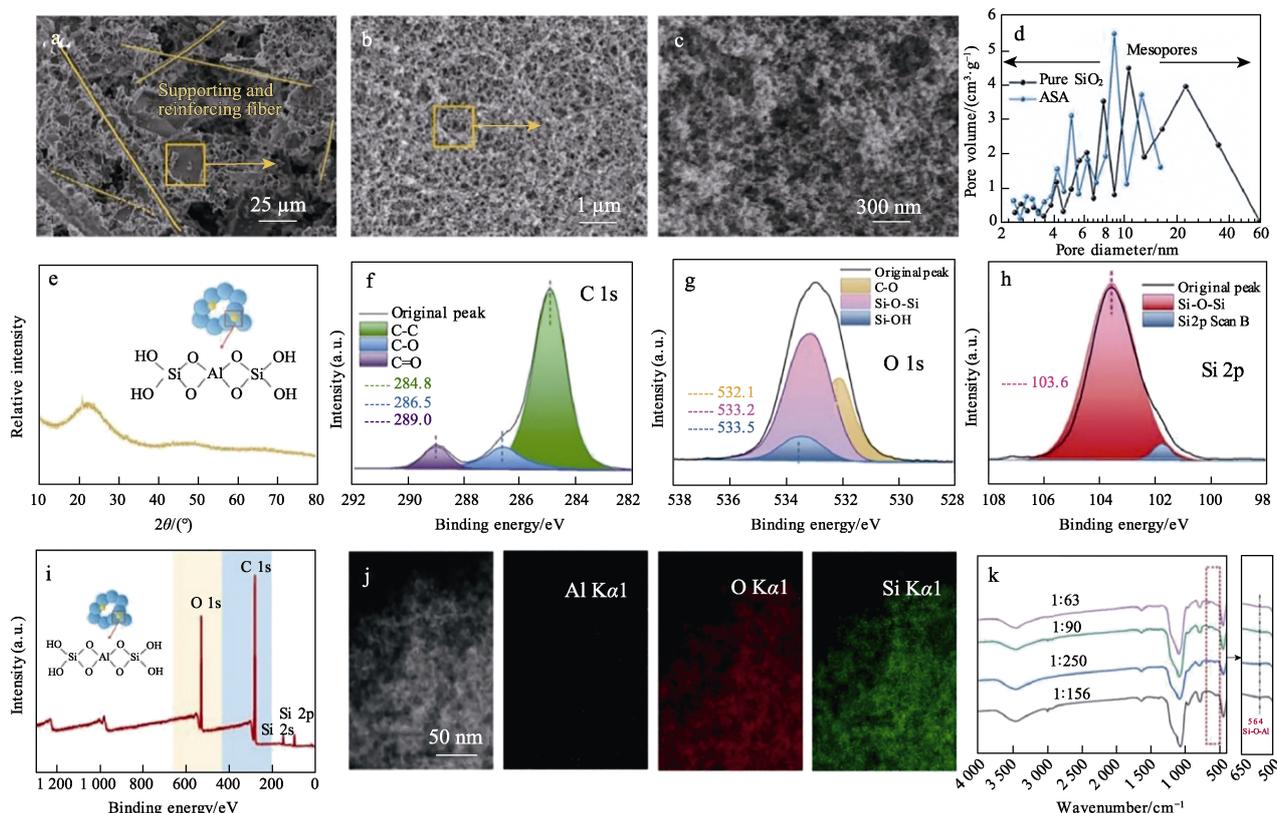


图 11 耐高温硅酸铝纤维/气凝胶电池隔热片结构表征^[36]

Fig.11 Structural characterization of high temperature resistant aluminum silicate fiber/aerogel battery insulation sheet^[36]

体积无明显收缩。同时，TGA 结果也表明，1 000 ℃ 内隔热片质量损失较小，主要是由于水分和残留溶剂蒸发，气凝胶隔热片在实际应用中不会由于高温而损失。

武伟^[37]研究发现，纤维体积密度增大有利于莫来石纤维增强气凝胶复合材料高温导热系数的显著降低，其在 800、1 000 ℃ 时的导热系数（水流量平板法）分别仅为 0.047、0.062 W/(m·K)。在石英灯单面加热（热面温度为 1 000 ℃，加热 11 min）测试过程中，复合材料的冷面温度较低。Yang 等^[38]研究发现，减少气凝胶中的大孔数量可以进一步降低氧化铝-氧化硅气凝胶复合材料的导热系数（水流量平板法），1 000、1 100 ℃ 时分别为 0.061、0.071 W/(m·K)。Wang 等^[39]以石英纤维织物作为增强相制备了氧化铝-氧化硅气凝胶复合材料，并采用厚度为 25 mm 的复合材料进行了石英灯单面加热（热面温度为 1 200 ℃，加热 25 min）试验，试验结束时的冷面温度为 733 ℃。

目前大规模商品化应用的纤维增强气凝胶的纤维种类主要有预氧丝纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、玄武岩纤维等，其中预氧丝纤维与玻璃纤维使用温度低，无法在超过 800 ℃ 的环境下使用，陶瓷纤维与 SiO₂ 均存在高温下对红外辐射透明，辐射传热抑制性能差，导致其高温隔热性能受限。

玄武岩纤维含有的 Fe_xO_y、TiO₂ 等组元具有高

红外辐射遮蔽特征，在热辐射传导方面具有优势，同时其长期使用温度超过 800 ℃，短时使用温度超过 1 200 ℃，在高温热防护领域具有显著优势。马佳等^[40]研究了疏水的玄武岩纤维增强 SiO₂ 气凝胶复合材料，并测试了其比表面积和孔体积分别为 398.31 m²/g 和 1.076 9 cm³/g，该复合材料在液氮中处理 72 h 后，体积变化较小。Ge 等^[41]通过将玄武岩纤维制成毡的形式，再与 SiO₂ 气凝胶复合材料制备了玄武岩纤维毡/气凝胶复合材料（BFAC），并对其进行了热屏蔽测试和热稳定性分析。结果表明，在 1 000 ℃ 条件下，5、10 mm 厚度的 BFAC 的冷面温度在 3 000、5 000 s 内小于 300 ℃，如图 12 所示。

代文惠等^[42]制备了玄武岩纤维针刺毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料，并系统地研究了玄武岩纤维直径、针刺毡针刺密度等与玄武岩纤维针刺毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料导热系数的关系。结果表明，直径为 5 μm 的玄武岩纤维针刺毡的导热系数和密度小于 9 μm 的玄武岩纤维针刺毡。随针刺密度增大，复合材料体密度不断增大，但其导热系数先减小、后增大。针刺毡越厚，复合材料的导热系数和体密度均增大，但影响幅度较小。最终确定了针刺密度和厚度分别为 160 刺/cm²、2 mm 时，采用直径为 5 μm 的玄武岩纤维针刺毡制备玄武岩纤维增强 SiO₂ 气凝胶复合材料的体积密度和导热系数（25 ℃）最佳，分别为 98.1 kg/m³ 和 0.0161 W/(m·K)，如图 13 所示。

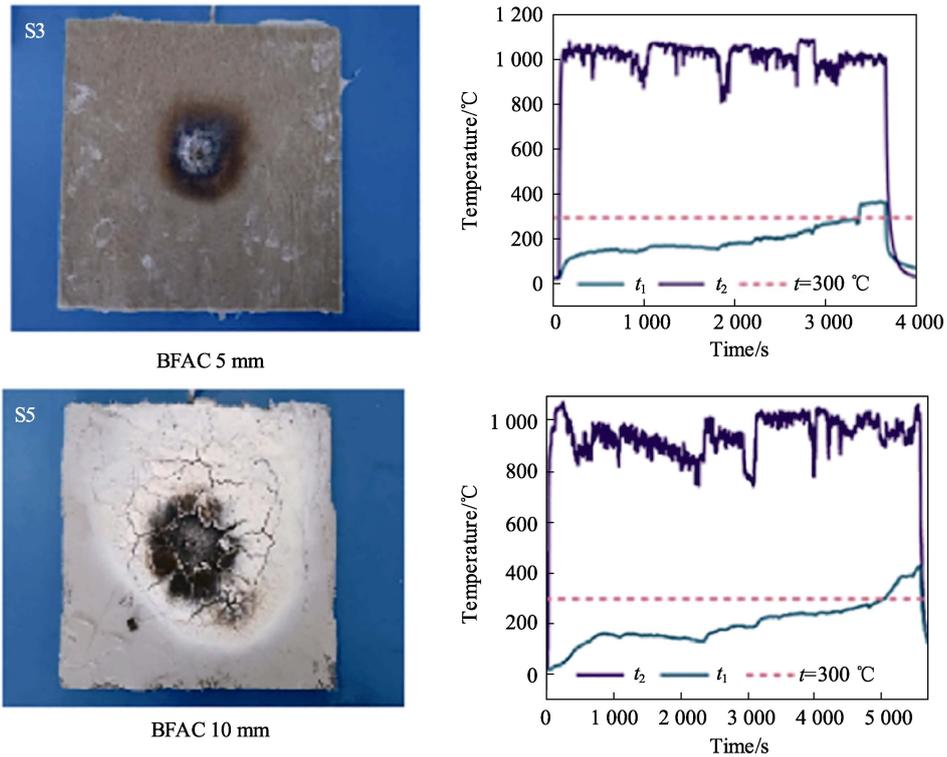


图 12 不同厚度 BFAC 在火焰作用下外观变化及冷面温度随时间的变化

Fig.12 Change of appearance and cold surface temperature of BFAC with different thickness under the action of flame

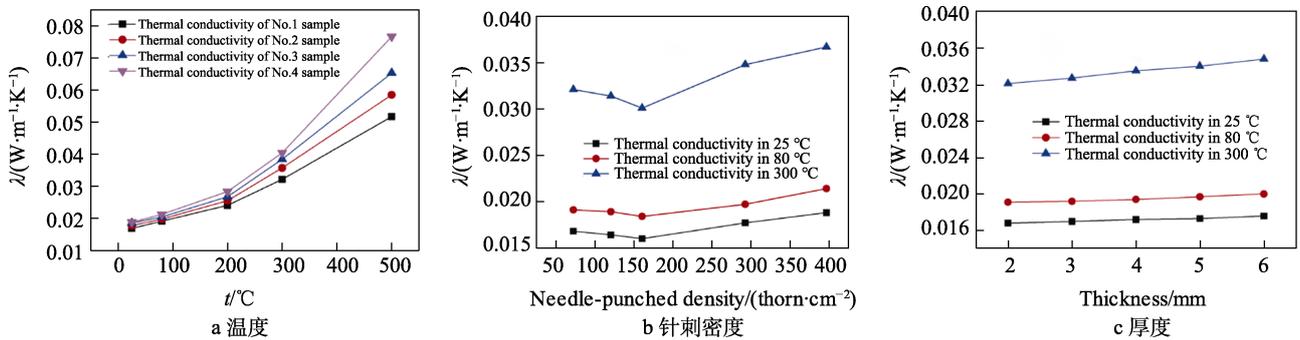


图 13 各参数对玄武岩纤维针刺毡增强 SiO₂ 气凝胶复合材料导热系数的影响

Fig.13 Effect of various parameters on thermal conductivity of SiO₂ aerogels reinforced by basalt fiber needed felt: a) temperature; b) needle-punched density; c) thickness

3 纤维增强气凝胶在动力电池热防护领域应用

动力电池热失控主要是由于动力电池内部或外部短路, 短时间内电池释放大量热量, 温度急剧升高, 单个电芯热失控后, 通过热传导和火焰引起邻近电芯热失控, 从而导致整个电池模组/电池包发生热失控, 引起汽车起火爆炸等问题事故。针对动力电池热失控问题, 通过在电芯、模组、PACK 内增加隔热垫或隔热层, 可有效阻断热失控从失控单体向四周传播, 以此降低或防止热失控带来的危害^[43-45], 如图 14 所示。

根据动力电池特性分析结果显示, 动力电池的电芯在热失控后, 表面温度最高可达 800 °C 以上, 其喷

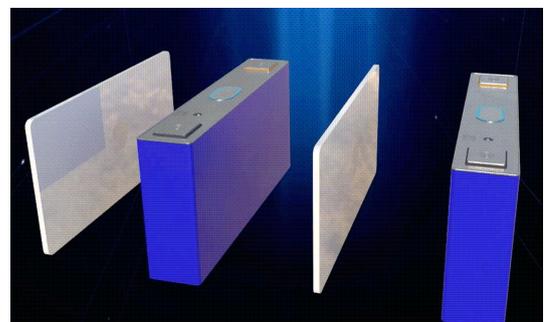


图 14 新能源汽车动力电池热防护措施

Fig.14 Thermal protection measures of new energy vehicle power battery

射火焰温度最高甚至可达 1 200 °C 以上^[46]。因此, 要求隔热材料长期使用温度达到 800 °C, 而短期内则需

要耐受 1 200 °C 高温。由于动力电池高能量密度的特点，动力电池电芯间用隔热垫材料所占空间有限，因此隔热材料应具有低导热系数的特点。此外，在充放电过程中，电芯伴随出现膨胀-收缩现象，为不影响其使用寿命，通常要求隔热垫在 1 MPa 下形变率大于 30%。纤维增强 SiO₂ 气凝胶复合材料主体材料为无机纤维和 SiO₂ 气凝胶，具有较好的耐高温性能和低导热系数，且纤维增韧效果使复合材料压缩性能变得可设计性强，通过改变纤维排列方式和占比可实现对其压缩性能调控，因此可满足动力电池对隔热材料的要求。如玄武岩纤维增强气凝胶材料长期使用温度可达 850 °C，短期使用温度可达 1 200 °C 以上，常温导热

系数仅为 0.016 1 W/(m·K)。在同等隔热效果下，其厚度仅为传统隔热材料的 1/5。在 1 MPa 压力下，其形变超过 30%，具有较好回弹性，压缩后不影响其有效隔热厚度。

Xiao 等^[36]通过电池热失控实验对比了无隔热材料、硅酸铝纤维和耐高温硅酸铝纤维/气凝胶复合材料对动力电池热失控阻隔效果，结果如图 15 所示。无隔热材料的电池模组在第一个电芯热失控 150 s 内传播至所有电芯，采用硅酸铝纤维作为隔热材料，能延缓热失控传播 5 min，而采用耐高温硅酸铝纤维/气凝胶电池隔热片的电池能保持正常的电压，未发生热失控。

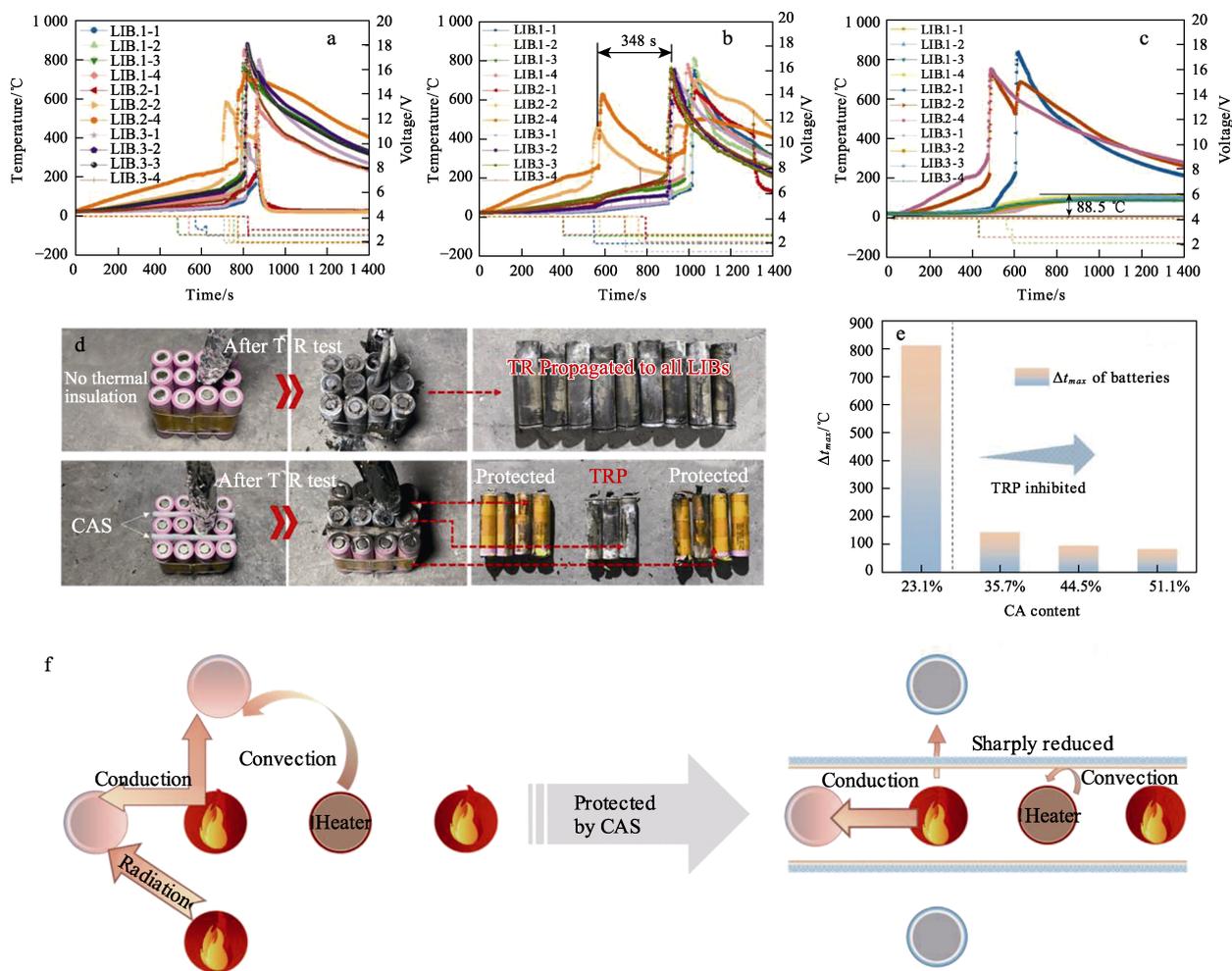


图 15 不同隔热方式对电池热失控阻隔效果^[36]

Fig.15 Thermal runaway barrier effect of different heat insulation methods on batteries^[36]

武伟等^[37]研究了云母片和气凝胶两种隔热材料对 6 Ah 三元锂离子电池的热失控阻隔效果，发现采用气凝胶隔热组发生爆炸时，邻近的单体电芯的温度更低，约为 110 °C，且热失控后温度整体呈下降趋势。云母片组发生热失控时，邻近单体温度较高，约为 140 °C，且靶电芯热失控后邻近电芯温度先上升至最高温度约 170 °C，之后再持续下降。雷旗开等^[47]对比

了在电池模组中 2 mm 玻纤气凝胶和 2 mm 陶瓷纤维棉的隔热性能，发现气凝胶能够阻止热失控传播，而陶瓷纤维棉不能阻止热失控传播，只能延长电池的安全阀门打开时间。申锡江等^[48]对比了采用热导率为 0.07 W/(m·K)的隔热棉和 0.018 W/(m·K)的气凝胶对 40 Ah 方形三元锂离子电池的热失控传播的抑制作用，发现在采用 6 mm 厚隔热棉和 6 mm 厚气凝胶作

为隔热材料时, 对比无隔热材料的热失控实验, 采用隔热棉的热失控传播平均用时延长 644.33 s, 而采用气凝胶作为隔热材料时, 热失控传播过程被顺利阻断。

伊笑莹等^[49]研究了气凝胶毡的不同放置位置对热失控传播阻隔有效性的影响, 对比分析了侧部、顶部、底部等放置组合对锂离子电池组及外包装的安全保障作用差异。由实验结果得出, 顶部中部组合放置条件下电池热传播时间最长, 电池组质量损失最小。同时, 国内相关院所也开展了玄武岩纤维增强氧化铝/氧化硅气凝胶复合材料及其动力电池热防护性能研究等, 随着纤维体积密度增大, 玄武岩纤维增强氧化

铝-氧化硅气凝胶复合材料在高温段的热导率显著降低, 其在 800、1 000 °C 时的热导率 (水流量平板法) 分别仅为 0.045、0.058 W/(m·K), 如图 16 所示。进一步地, 将该玄武岩纤维增强气凝胶复合材料与玻璃纤维增强气凝胶和陶瓷纤维增强气凝胶的隔热性能 (厚度为 3 mm, 测试压力为 1 MPa) 进行了对比, 结果表明, 该材料相比于玻璃纤维增强气凝胶和陶瓷纤维增强气凝胶, 隔热性能提升 30 °C 以上, 如图 17 所示。采用 3 mm 厚玄武岩纤维增强气凝胶开展了电芯热失控试验, 试验全过程临近电芯表面温度最高温度 < 200 °C, 且未发生热失控, 有效抑制失控电芯热扩散, 如图 18 所示。

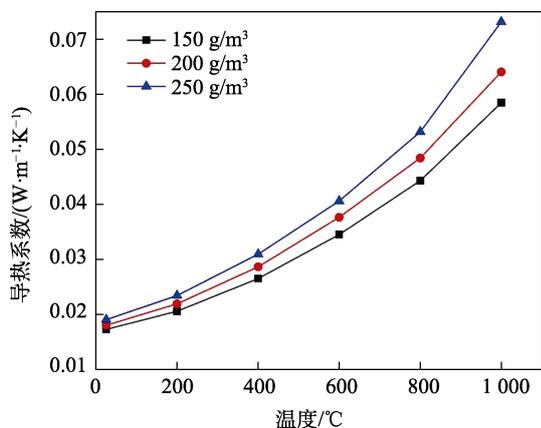


图 16 玄武岩纤维增强氧化铝-氧化硅气凝胶复合材料导热系数随温度变化趋势

Fig.16 Variation of thermal conductivity of basalt fiber reinforced alumina-silica aerogel composites with temperature

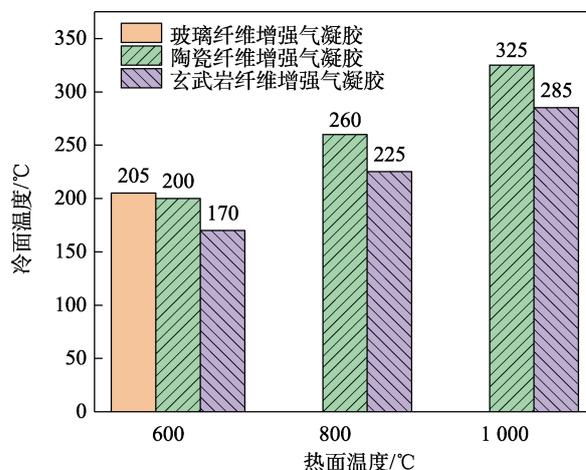


图 17 隔热垫性能对比测试结果

Fig.17 Performance comparison test results of thermal insulation pad

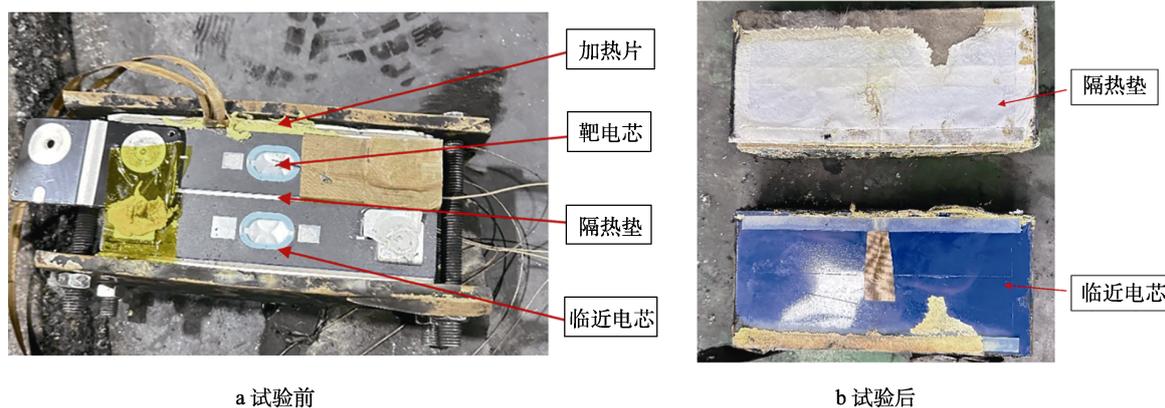


图 18 隔热垫电芯热失控试验

Fig.18 Thermal runaway test of thermal insulation pad cell: a) before test; b) after test

当前, 纤维增强气凝胶复合材料已在新能源汽车动力电池领域进行了大量应用。2023 年 12 月小米 SU7 汽车正式发布, 其电芯侧面填充了 165 片纤维增强气凝胶隔热材料, 最高可抵抗 1 000 °C 高温, 能有效防止电池热失控。华为巨鲸电池采用了 5 层热安全防护设计, 包括了耐高温云母板、绝缘云母纸、航空级纤维增强气凝胶隔热材料、纳米级陶瓷绝热层和液

冷降温系统。宁德时代麒麟电池电芯侧面同样采用了纤维增强气凝胶材料, 以防止电芯间的纵向传热。此外, 比亚迪于 2022 年就已透露, 纤维增强气凝胶使用范围将从高端产品扩展到全系列产品, 主要应用于高镍三元锂电池。

然而, 市场上的纤维增强气凝胶复合材料存在严重掉粉的问题, 在使用过程中由于震动或压缩, 气凝

胶颗粒掉落,从而堆积在隔热片一侧,隔热性能不一致的同时还使其隔热性能大大削弱。如何通过化学交接的方法增强纤维与气凝胶之间的交联作用,是未来解决纤维增强气凝胶掉粉问题的技术难点。通过隔热材料可以延缓热失控从靶电芯向邻近单体电芯传播,但一定程度上削减了散热效果,仍需要注意及时将热量传递至外部系统,避免因热量持续积累而加剧热失控危害程度。此外,隔热材料的使用也会不可避免地降低电池组能量密度,需要优化材料选取、厚度选择、布局选定,兼顾其能量密度和安全性,对隔热材料进行综合考量和合理设计。同时,隔热垫的使用使电芯在长久充放电使用循环中的可膨胀空间减小,需要统筹合理考虑。此外,纤维增强气凝胶复合材料采用超临界干燥方式进行生产,然而超临界高压干燥方法设备复杂,高压工艺较危险,且成本高,通过改进超临界干燥设备和工艺,或寻求一步法常压干燥的方式进行生产,将会大大缩减复合材料的生产周期和成本,是未来重点研究方向之一。

4 结语

本文概述了近年纤维增强气凝胶复合材料的研究进展以及在动力电池热防护领域的应用。纤维增强气凝胶在动力电池热防护材料中热防护效能最好,目前商品化的纤维增强气凝胶材料主要有玻璃纤维增强 SiO₂ 气凝胶、陶瓷纤维增强气凝胶、玄武岩纤维增强气凝胶等,其中玻璃纤维增强 SiO₂ 气凝胶短时最高使用温度低于 750 °C,无法满足三元锂电池热失控要求(电池热失控温度高达 800 °C 以上,火焰温度超过 1 200 °C),而陶瓷纤维增强气凝胶高温红外辐射传热抑制效果差,隔热性能受限,玄武岩纤维在隔热性能、化学稳定性、力学性能和热稳定性方面具有较大的优势,其增强气凝胶复合材料可以满足更高温区的隔热需求,在新能源汽车动力电池热防护领域具有较大的应用前景。同时,为满足纤维增强气凝胶复合材料在动力电池领域的应用,未来仍需从增大纤维与气凝胶的作用力、增强可压缩性、改进生产工艺和轻量化等方面进行优化。

参考文献:

- [1] WANG J J, YU Y, SONG L F, et al. Thermal Management Performance and Optimization of a Novel System Combining Heat Pipe and Composite Fin for Prismatic Lithium-Ion Batteries[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 302: 118106.
- [2] 刘书琴, 王小燕, 张振东, 等. 锂离子电池组液冷式热管理系统的设计及优化[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(7): 2155-2165.
LIU S Q, WANG X Y, ZHANG Z D, et al. Experimental and Simulation Research on Liquid-Cooling System of Lithium-Ion Battery Packs[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(7): 2155-2165.
- [3] 陈天雨, 高尚, 冯旭宁, 等. 锂离子电池热失控蔓延研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1030-1039.
CHEN T Y, GAO S, FENG X N, et al. Recent Progress on Thermal Runaway Propagation of Lithium-Ion Battery[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(6): 1030-1039.
- [4] 陈宝辉, 邓捷, 吴传平, 等. 气凝胶毡抑制磷酸铁锂电池模组热失控蔓延特性研究[J]. *消防科学与技术*, 2024, 43(1): 5-11.
CHEN B H, DENG J, WU C P, et al. Inhibiting Effect of Aerogel Mat on Thermal Runaway Propagation of Lithium Iron Phosphate Battery Modules[J]. *Fire Science and Technology*, 2024, 43(1): 5-11.
- [5] 张忠伦, 杨鑫, 徐长伟, 等. 锂离子动力电池用气凝胶隔热材料研究进展[J]. *中国建材科技*, 2023, 32(1): 62-68.
ZHANG Z L, YANG X, XU C W, et al. Research Progress of Aerogel Insulation Materials for Lithium-Ion Power Batteries[J]. *China Building Materials Science & Technology*, 2023, 32(1): 62-68.
- [6] 李致远, 鲁锐华, 余庆华, 等. 动力电池热失控特征及防控技术研究分析[J]. *汽车工程*, 2024, 46(1): 139-150.
LI Z Y, LU R H, YU Q H, et al. Research and Analysis of Thermal Runaway Characteristics and Prevention and Control Technology of Power Battery[J]. *Automotive Engineering*, 2024, 46(1): 139-150.
- [7] 王淮斌, 李阳, 王钦正, 等. 三元锂离子动力电池热失控及蔓延特性实验研究[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(5): 663-675.
WANG H B, LI Y, WANG Q Z, et al. Experimental Study on the Thermal Runaway and Its Propagation of a Lithium-Ion Traction Battery with NCM Cathode under Thermal Abuse[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(5): 663-675.
- [8] 程志翔, 曹伟, 户波, 等. 储能用大容量磷酸铁锂电池热失控行为及燃爆传播特性[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(3): 923-933.
CHENG Z X, CAO W, HU B, et al. Thermal Runaway and Explosion Propagation Characteristics of Large Lithium Iron Phosphate Battery for Energy Storage Station[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(3): 923-933.
- [9] MALEKI H, DURÃES L, PORTUGAL A. An Overview on Silica Aerogels Synthesis and Different Mechanical Reinforcing Strategies[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 385: 55-74.
- [10] LINHARES T, PESSOA DE AMORIM M T, DURÃES L. Silica Aerogel Composites with Embedded Fibres: A Review on Their Preparation, Properties and Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(40): 22768-22802.

- [11] HE F, YU W J, FANG M H, et al. An Overview on Silica Aerogels Synthesized by Siloxane Co-Precursors[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(12): 1243.
- [12] WANG F, DOU L Y, DAI J W, et al. In Situ Synthesis of Biomimetic Silica Nanofibrous Aerogels with Temperature-Invariant Superelasticity over One Million Compressions[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(21): 8285-8292.
- [13] CAI H F, JIANG Y G, FENG J, et al. Preparation of Silica Aerogels with High Temperature Resistance and Low Thermal Conductivity by Monodispersed Silica Sol[J]. *Materials & Design*, 2020, 191: 108640.
- [14] POCO J F, SATCHER J H, HRUBESH L W. Synthesis of High Porosity, Monolithic Alumina Aerogels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1/2/3): 57-63.
- [15] ZU G Q, SHEN J, ZOU L P, et al. Nanoengineering Super Heat-Resistant, Strong Alumina Aerogels[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(23): 4757-4764.
- [16] 高庆福, 张长瑞, 冯坚, 等. 低密度、块状氧化铝气凝胶制备[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(9): 1456-1460.
- GAO Q F, ZHANG C R, FENG J, et al. Preparation of Low Density, Monolithic Alumina Aerogels[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24(9): 1456-1460.
- [17] ZU G Q, SHEN J, ZOU L P, et al. Highly Thermally Stable Zirconia/Silica Composite Aerogels Prepared by Supercritical Deposition[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 238: 90-96.
- [18] SU L, WANG H J, NIU M, et al. Ultralight, Recoverable, and High-Temperature-Resistant SiC Nanowire Aerogel[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3103-3111.
- [19] XU X, ZHANG Q Q, HAO M L, et al. Double-Negative-Index Ceramic Aerogels for Thermal Superinsulation[J]. *Science*, 2019, 363(6428): 723-727.
- [20] 石俊龙, 刘刚, 高宏宇. 气凝胶在节能建筑中的应用[J]. *北方建筑*, 2019, 4(6): 61-64.
- SHI J L, LIU G, GAO H Y. Application of Aerogel in Energy-Saving Buildings[J]. *Northern Architecture*, 2019, 4(6): 61-64.
- [21] GUO C N, HUANG D M, LIN P. Aggregate Structural Changes in Silica Aerogels with Temperature[J]. *Emerging Materials Research*, 2017, 6(1): 47-54.
- [22] ALVES P, DIAS D A, PONTINHA A D R. Silica Aerogel-Rubber Composite: A Sustainable Alternative for Buildings' Thermal Insulation[J]. *Molecules*, 2022, 27(20): 7127.
- [23] LIU S J, ZHU K M, CUI S, et al. A Novel Building Material with Low Thermal Conductivity: Rapid Synthesis of Foam Concrete Reinforced Silica Aerogel and Energy Performance Simulation[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 177: 385-393.
- [24] WANG J T, WANG H F. Facile Synthesis of Flexible Mesoporous Aerogel with Superhydrophobicity for Efficient Removal of Layered and Emulsified Oil from Water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 372-382.
- [25] GUO X Z, SHAN J Q, LEI W, et al. Facile Synthesis of Methylsilsesquioxane Aerogels with Uniform Mesopores by Microwave Drying[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 375.
- [26] 沈学霖, 朱光明, 杨鹏飞. 航空航天用隔热材料的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 164-169.
- SHEN X L, ZHU G M, YANG P F. Advances in Heat Insulation Material Applied for Aerospace[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(10): 164-169.
- [27] LI C D, LIU Q S, ZHANG G H, et al. Rapid Synthesis of MTES-Derived Silica Aerogel Monoliths in Cetyltrimethylammonium Bromide/Water Solvent System by Ambient Pressure Drying[J]. *Powder Technology*, 2023, 418: 118314.
- [28] ZHOU T, CHENG X D, PAN Y L, et al. Mechanical Performance and Thermal Stability of Glass Fiber Reinforced Silica Aerogel Composites Based on Co-Precursor Method by Freeze Drying[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 437: 321-328.
- [29] 付宇, 王洋, 蔡明. 气凝胶/纤维复合材料的热学和力学性能以及界面相容性的研究进展[J]. *材料工程*, 2023, 51(11): 1-13.
- FU Y, WANG Y, CAI M. Progress in Thermal and Mechanical Properties and Interfacial Compatibility of Aerogel/Fiber Composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(11): 1-13.
- [30] 郭建业, 王冬, 苏力军, 等. 气凝胶掺杂对玻璃纤维毡隔热性能的影响[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(11): 53-57.
- GUO J Y, WANG D, SU L J, et al. Effect of Aerogel Doping on Thermal Insulation Performance of Glass Fiber Felt[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(11): 53-57.
- [31] 张洁, 银波, 刘玮欣, 等. 勃姆石纤维增强二氧化硅气凝胶的制备及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(11): 243-251.
- ZHANG J, YIN B, LIU W X, et al. Fabrication of Boehmite Fiber-Reinforced Silica Aerogels and Their Performances[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2022, 43(11): 243-251.
- [32] ZHAO J J, DUAN Y Y, WANG X D, et al. Radiative Properties and Heat Transfer Characteristics of Fiber-Loaded Silica Aerogel Composites for Thermal Insulation[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, 55(19/20): 5196-5204.
- [33] ZHANG X, ZHANG T, YI Z H, et al. Multiscale Mullite Fiber/Whisker Reinforced Silica Aerogel Nanocomposites with Enhanced Compressive Strength and Thermal Insulation Performance[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(18): 28561-28568.
- [34] YI Z H, ZHANG X, YAN L W, et al. Super-Insulated, Flexible, and High Resilient Mullite Fiber Reinforced Silica Aerogel Composites by Interfacial Modification with Nanoscale Mullite Whisker[J]. *Composites Part B*:

- Engineering, 2022, 230: 109549.
- [35] 冯坚, 高庆福, 武纬, 等. 硅含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶结构和性能的影响[J]. 无机化学学报, 2009, 25(10): 1758-1763.
FENG J, GAO Q F, WU W, et al. Effect of Silica Content on Structure and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Aerogels[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(10): 1758-1763.
- [36] XIAO Y Y, YAN M Y, SHI L, et al. High-Temperature Resistant, Super Elastic Aerogel Sheet Prepared Based on In-Situ Supercritical Separation Method for Thermal Runaway Prohibition of Lithium-Ion Batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 61: 102871.
- [37] 武纬. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 气凝胶及其隔热复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.
WU W. Preparation and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Aerogel and Its Thermal Insulation Composites[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008.
- [38] YANG G, JIANG Y G, FENG J Z, et al. Synthesis of Fibre Reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Aerogel Composite with High Density Uniformity via a Facile High-Pressure Impregnation Approach[J]. Processing and Application of Ceramics, 2017, 11(3): 185-190.
- [39] WANG K Y, LIU R X, ZHANG L, et al. Preparation and Thermal Stability of Quartz Fiber Reinforced Silicon Doped Aluminum Aerogel Composites[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 678(1): 012076.
- [40] 马佳, 沈晓冬, 崔升, 等. 低温保冷用 SiO_2 气凝胶复合材料的制备和性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2016, 38(2): 47-50.
MA J, SHEN X D, CUI S, et al. Preparation and Properties of Silica Aerogel Composites for Cold Insulation[J]. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition), 2016, 38(2): 47-50.
- [41] GE S K, NI Y, ZHOU F B, et al. A Passive Fire Protection Method for Main Cables and Slings of Suspension Bridges Utilizing Fiber Felt/Aerogel Composites[J]. Construction and Building Materials, 2023, 408: 133822.
- [42] 代文惠, 李昊瑜, 彭星, 等. 玄武岩纤维隔热复合材料导热系数调控[J]. 装备环境工程, 2022, 19(3): 72-78.
DAI W H, LI H Y, PENG X, et al. Control of Thermal Conductivity of Basalt Fiber Thermal Insulation Composite Material[J]. Equipment Environmental Engineer-
- ing, 2022, 19(3): 72-78.
- [43] 彭杰. 气凝胶隔热材料在动力电池中的应用[J]. 汽车与新动力, 2023, 6(6): 27-30.
PENG J. Application of Aerogel Thermal Insulation Material in Power Battery[J]. Automobile and New Powertrain, 2023, 6(6): 27-30.
- [44] LIU Q Y, YI X Y, HAN X. Effect of Different Arrangement on Thermal Runaway Characteristics of 18650 Lithium Ion Batteries under the Typical Pressure in Civil Aviation Transportation[J]. Fire Technology, 2020, 56(6): 2509-2523.
- [45] 洗君琳. 车用动力电池模组热失控传播及阻隔研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
XIAN J L. Study on Thermal Runaway Propagation and Barrier of Vehicle Power Battery Module[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [46] 郭佳涌. 动力电池模组电-热特性及过热触发热失控机理研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2023.
GUOJIA Y. Study on the Electro-Thermal Characteristics of Power Battery Module and the Mechanism of Thermal Out-of-Control Triggered by Overheating[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2023.
- [47] 雷旗开, 余胤, 彭鹏, 等. 隔热材料布局方式对 280 Ah 磷酸铁锂电池热失控传播抑制效果的影响[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(2): 495-502.
LEI Q K, YU Y, PENG P, et al. Effect of Thermal Insulation Material Layout on Thermal Runaway Propagation Inhibition Effect of 280 Ah Lithium-Iron Phosphate Battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(2): 495-502.
- [48] 申锡江, 段强领, 秦鹏, 等. 三元锂离子电池组热失控阻隔及其传热特性实验研究储能系统与工程[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(6): 1862-1871.
SHEN X J, DUAN Q L, QIN P, et al. Experimental Study on Thermal Runaway Mitigation and Heat Transfer Characteristics of Ternary Lithium-Ion Batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(6): 1862-1871.
- [49] 伊笑莹. 气凝胶毡对锂离子电池热失控传播阻隔有效性研究[D]. 广汉: 中国民用航空飞行学院, 2021.
YI X Y. Study on the Effectiveness of Aerogel Felt in Preventing Thermal Runaway Propagation of Lithium-Ion Batteries[D]. Guanghan: Civil Aviation Flight University of China, 2021.