大尺寸三元锂离子动力电池过充电安全性研究

■ 文／刘恒伟[1] 李建军[1] 谢潇怡[1] 王 莉[1,2] 何向明[1,3] 欧阳明高[2] 李茂刚[4]

1. 清华大学核能与新能源技术研究院
2. 汽车安全与节能国家重点实验室
3. 江苏华东锂电技术研究院
4. 英国 THT 公司上海代表处

锂离子电池由于具有高电压、高容量、低自放电率、价格便宜、环境友好等优点，已经普遍应用在手机、笔记本电脑等3C电子市场，在电动汽车、储能电站、空间技术等方面也有着极为广泛的应用前景。然而近年来多起锂离子电池着火爆炸事件[1]极大地影响了用户的信心。安全性问题将决定锂离子电池大规模应用的程度。锂离子电池的热问题可归结为正常使用条件下的常规发热以及误用或滥用条件导致的剧烈反应热。文献[2,3]研究了电池正常充放电条件下的发热行为；文献究[4-6]详细探究了电池由于过热导致的热失控问题；文献[7]讨论电池在热失控前不同过热温度对电池性能产生的影响；文献[8]提出了控制大型动力锂离子电池热安全性的一般策略。

储能系统或电动汽车的电池系统一般是由大量的锂离子电池串并联组合而成，如果充电管理系统发生错误，或者充电系统不匹配，或者充电器使用错误都将造成电池的过充电。众多课题组已经开展了锂离子电池的过充电研究。文献[9]分别研究了650mAh钴酸锂($LiCoO_2$)电池正、负极的过充电行为，发现负极过充电导致负极界面析锂以及高温时电解质的分解是导致电池热失控的主要原因；文献[10]对650mAh Li_xCoO_2软包电池进行了过充电研究，发现过充电时x=0.16是热失控是否发生的临界点；文献[11]采用“软”过充电方法研究了720mAh $LiCoO_2$电池的过充电行为，发现过充电时在负极侧隔膜表面有许多来自正极的微粒枝晶，造成微短路，加速了电池内部的热反应；文献[12,13]则从热力学、晶格结构变化及阻抗谱的角度研究了$LiCoO_2$扣式电池的过充电行为，发现随着过充电程度的加深熵变、焓变变化较大，阻抗表现为持续增大。文献[14]研究了400mAh $LiCoO_2$电池的过充电安全性，发现通过钴酸锂表面包覆和使用电解液阻燃添加剂可以有效提高电池的过充电安全性。

目前对于大尺寸三元正极材料锂离子动力电池的过充电研究相对较少。本文利用绝热加速量热仪EV ARC提供绝热环境，研究大尺寸三元软包动力电池过充电行为，同时探究电池过充电导致的热失控在电池组中的传播。

一、实验

实验采用16Ah三元软包动力电池，电芯采用叠片工艺，使用陶瓷高温隔膜，电池尺寸为5.3mm×150mm×250mm。用新威BTS 20V100A电池检测设备为电池充电。用英国THT公司生产的绝热加速量热仪EV ARC为实验提供绝热环境。用英国Pico 8通道热电偶数据记录仪TC-08采集电池表面的温度。

3.indd 48 2015/2/28 18:08:12

1. 单体电池过充电测试

将电池以0.5C倍率充放电循环3次，然后将电池荷电状态调整至100%荷电状态(State of Charge,SOC)，搁置1h，将TC-08的2根K型热电偶布置在电池正负极耳处；将电池正负极分别与BTS 20V100A电池检测设备通道线正负连接线相连接，ARC热电偶贴在电池表面中心处；将电池放入ARC量热腔中，盖好量热腔顶盖。首先开启TC-08应用软件PicoLog Recorder，然后运行ARC控制程序，待量热腔Zone温度与Bomb温度达到热平衡之后，锁定exotherm模式，启动BTS 20V100A电池检测设备通道运行程序，用1C倍率过充电至20V。

2. 热失控传播测试

将4只电池以0.5C倍率充放电循环3次，然后将电池荷电状态均调整至100% SOC，搁置1h，然后将2组TC-08的15根K型热电偶分别布置在2#、3#、4#电池表面，位置为正极耳下方2cm、负极耳下方2cm、中心、正极底边上2cm、负极底边上2cm，另一根K型热电偶布置在过充电的1#电池表面中心处，ARC热电偶布置在1#电池对表面处，将1#电池正负极分别与BTS 20V100A电池检测设备通道线正负连接线相连接，将电池放入ARC量热腔中，盖好量热腔顶盖。首先开启TC-08应用软件PicoLog Recorder，然后运行ARC控制程序，待量热腔Zone温度与Bomb温度达到热平衡之后，锁定exotherm模式，启动BTS 20V100A电池检测设备通道运行程序，用1C倍率对1#电池过充电至20V。

二、结果与讨论

图1是单体三元软包动力电池在EV ARC中1C过充电至20V时的温度、电压对时间变化图像。从图中可以看出电池发生了严重的热失控，温度达到了450℃，实验后发现喷出了大量的粉尘，其主要成分是导电石墨，会对电子器件等造成大的次危害。

图2是过充电时温度速率随温度变化的关系图。与电池过热发生热失控情况不同，过充电时发生热失控的温度大大的降低，在73.5℃时即发生了热失控。

图3是电芯过充电温度及温度速率随电压的变化关系。从图中可知过充电开始后电池生热速率迅速增大到0.1℃/min，随后缓慢但持续的增长，5.1599V到5.1636V阶段增长尤为迅速，表明该阶段发生了剧烈的放热反应，同时包含有SEI膜分解反应、正极析氧、氧与电解液反应、负极与电解液反应、隔膜熔融等，之后5.1674V到

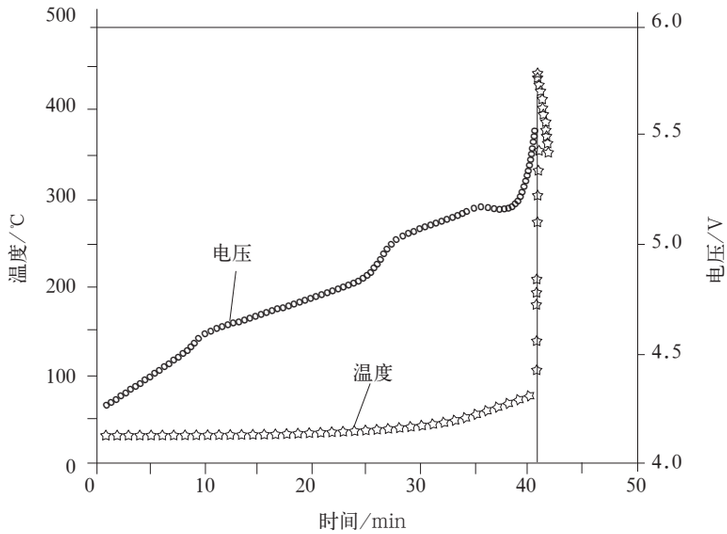

图1 1C过充电至20V

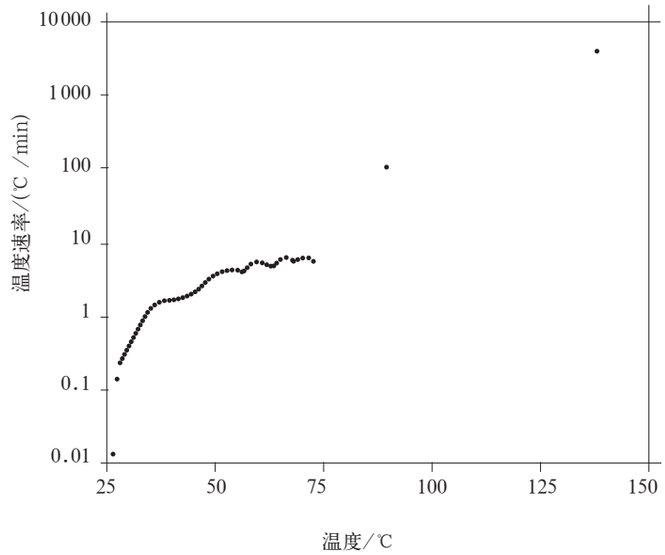

图2 温度速率随温度变化关系

3.indd 49 2015/2/28 18:08:12

5.4985V温度变化比较平稳，当电池电压达到5.53V时发生了热失控，这是因为反应中产生大量气体使电芯严重胀气，造成正负极接触发生大规模的内短路。

图4是正负极耳处温度的变化图，热失控前正负极耳处的温度差异不大，热失控之后负极处温度比正极耳处高大约70℃。

锂离子电池组的热安全性包括单体电池的首节触发、热量传递及热失控的次节扩展3个阶段。明确电池组内热失控以及热量的传递和扩展，在单体电池热失控之后有效的抑制热失控在电池组内的扩展，将有助于防止严重的安全事故。因为在热箱中无法模拟单只电池过热对其他电池产生的影响，因此本文通过对电池组中单只电池过充电来模拟热失控对其他电池的影响。

图5是在EV ARC中对单只软包电池过充电引发其他电池热失控的测试结果。与单只电池过充电不同，在1#电池被1C过充电至20V时，电池并未立即发生热失控，随着热量的积累，大约过了600s之后，1#电池突然发生了热失控。这是因为在电池组中抑制了电池的形变，延缓了内短路发生的时间。

图6给出了热失控在软包电池之间的传递过程。1#电池由于过充电触发了电池内部材料间的热反应，由于在绝热环境中热量不能被消散掉，当热量积累到一定程度后，在3 939s时突然发生热失控；与之接触的2#电池几乎同时被引发自生热，但自生热速率相对较小，在1#电池发生热失控后16s即3 951s时2#电池发生热失控；随后3#电池出现自生热，在2#电池发生热失控后45s即3 996s时3#电池发生热失控；随后4#电池出现自生热，在3#电芯热失控后52s即4 048s时4#电池发生了热失控。1#电池发生热失控时最高温度为522℃，2#电池发生热失控时最高温度为658℃，3#电池发生热失控时最高温度为660℃，4#电池发生热失控时最高温度达到694℃。以上结果表明，一旦电池组有单只电池发生热失控，热失控将在电池组中在极短的时间内依次传递，并且温度会越来越高，产生更为严重的危害。因此，应该加强各种情况下的过充电研究，以得到有效的预警时机，能够使人员及时撤离事故现场，避免造成人员伤害。本结果中600s的延迟时间即是一个有效的预警时间；另一方面应采取强冷却措施，当热失控发生时有效冷却该电池

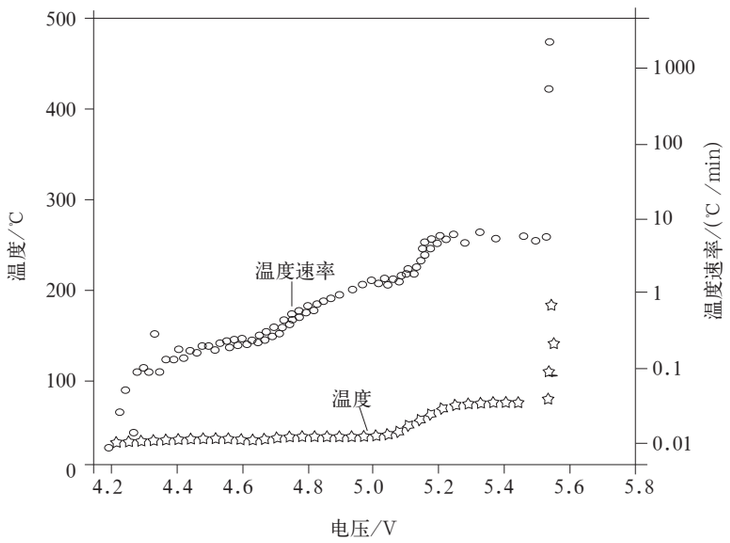

图3 单体电池过充电温度及温度速率与电压的变化关系

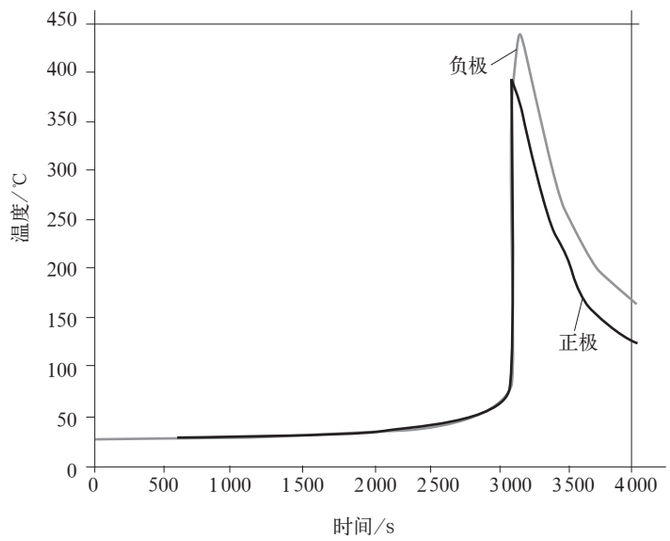

图4 正负极耳温度随时间变化关系

3.indd 50 2015/2/28 18:08:13

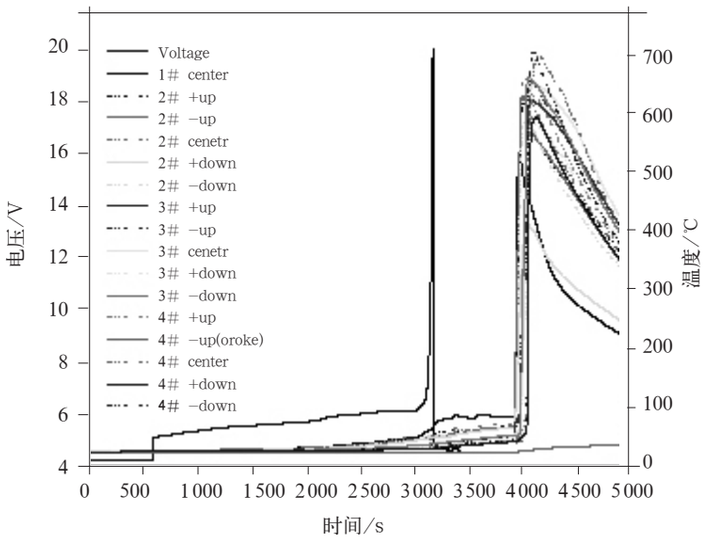

图 5　4 只电芯过充电时温度和电压与时间的关系

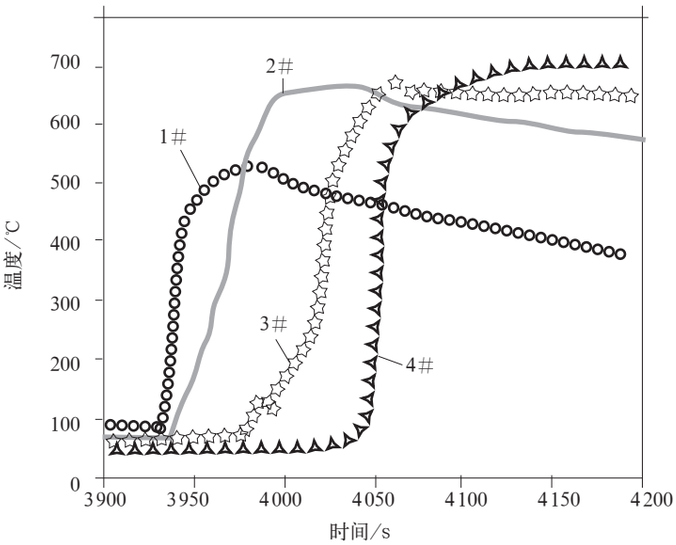

图 6　热失控时 4 只电芯表面中心处温度与时间的关系

表 1　热失控前 4 只电池不同位置温度

位置	电池编号			
	1#	2#	3#	4#
中心处	81℃	70℃	51℃	41℃
正极耳下2cm	—	65℃	49℃	41℃
负极耳下2cm	—	64℃	49℃	broke
正极底边上2cm	—	63℃	47℃	38℃
负极底边上2cm	—	64℃	51℃	42℃

及整个模块，防止热失控在电池组中的次节扩展。特斯拉在其专利中提到了一种单体电池热失控情况下自动缓冲系统[15]，可以有效防止热失控传递给电池组内相邻的电池。

表1给出了热失控前4只电池不同位置的温度数据。电池表面中心处温度最高，1#、2#、3#、4#的温度分别为81℃、70℃、51℃、41℃，差值分别为11℃、19℃、10℃。正极耳底边上2cm处温度最低，2#、3#、4#的温度分别为63℃、47℃、38℃。其他位置温度差异并不明显，2#、3#、4#电池表面处温度差异分别为7℃、4℃、4℃。以上结果表明，垂直于电池表面的导热系数小于平行于电池表面的导热系数，文献[16]从实验和模型模拟2方面证明了这一点。

综上所述，可以得出：①在电池组内单只电池发生严重的过充电时，不会立即发生热失控，这可以给出有效的预警时间；②由于发生热失控前温度传递的滞后性，必须对每只电池的温度变化同时进行监测才有意义；③一旦监测到某只电芯温度突然异常增大，必须采取强冷却等安全措施，以降低热失控发生的概率；④若某只电池发生热失控，制冷系统应立即响应，以防止热失控在电池组中的次节扩展。

三、结语

在EV ARC中研究了大尺寸三元软包动力电池的1C倍率、20V过充电行为，同时研究了过充引发的热失控在电池组中的传播。对于单体电池，发生严重过充电时在较低的温度73.5℃立刻引发热失控；对于电池组而言，单体电池发生严重过充电时并不会立即引发热失控，随着热量的积累，大约600s之后温度速率会突然达

3.indd 51 2015/2/28 18:08:13

到一个化学反应的临界点而引发热失控，并且会在极短的时间内将热量传递给与其相邻的电池，使得电池组内的电池逐个发生热失控，引发严重的次生灾害。因此，需要进一步研究电池在不同条件下的过充电行为，找出有效的预警时间，确保在热失控发生前能使人员及时撤离；为了防止热失控在电池组中的传播，在发生热失控时制冷系统应及时响应并对整个模组进行强制冷却。

10.3969/j.issn.1008-892X.2015.03.011

致谢：感谢国家"973"计划(No.2011CB935902和No.2013CB934000)、国家"863"计划(No.2013AA050903和No.2011AA11A257)、科技部国际合作(No.2010DFA72760)、清华大学自主科研计划(No.2010THZ08116、No.2011THZ08139，No.2011THZ01004和2012THZ08129)，汽车安全与节能国家重点实验室基金(ZZ2012-011)和清华大学苏州汽车研究院(吴江)基金(2012WJ-A-01)的支持。

参考文献

[1] Wang Qingsong，Ping Ping，Zhao Xuejuan，et al.Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery[J].Journal of Power Source，2012，208：210-224.

[2] Chacko S，Chung Y M.Thermal modelling of Li-ion polymer battery for electric vehicle drive cycles[J].Journal of Power Sources，2012，213：296-303.

[3] Eddahech A，Briat O，Vinassa J M.Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery：Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes[J].Energy，2013，61：432-439.

[4] Jhu C Y，Wang Y W，Wen C Y，et al.Thermal runaway potential of $LiCoO_2$ and $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ batteries determined with adiabatic calorimetry methodology[J].Applied Energy，2012，100：127-131.

[5] Feng Xuning，Fang Mou，He Xiangming，et al.Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry[J].Journal of Power Sources，2014，255：294-301.

[6] Ishikawa H，Mendoza O，Sone Y，et al.Study of thermal deterioration of lithium-ion secondary cell using an accelerated rate calorimeter(ARC)and AC impedance method[J].Journal of Power Sources，2012，198：236-242.

[7] Feng Xuning，Sun Jing，Ouyang Minggao，et al.Characterization of large format lithium ion battery exposed to extremely high temperature[J].Journal of Power Sources，2014，272：457-467.

[8] 李建军，王莉，高剑，等.动力锂离子电池的安全性控制策略及其试验验证[J].汽车安全与节能学报，2012，2(2)：151-157.

[9] Ohsaki T，Kishi T，Kuboki T，et al.Overcharge reaction of lithium-ion batteries[J].Journal of Power Sources，2005，146(1-2)：97-100.

[10] Zeng Yuqun，Wu Kai，Wang Deyu，et al.Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries[J].Journal of Power Sources，2006，160(2)：1302-1307.

[11] Belov D，Yang Mohua H.Investigation of the kinetic mechanism in overcharge process for Li-ion battery[J].Solid State Ionics，2008，179(27-32)：1816-1821.

[12] Maher K，Yazami R.Effect of overcharge on entropy and enthalpy of lithium-ion batteries[J].Electrochimica Acta，2013，101：71-78.

[13] Erol S，Orazem M E，Muller R P.Influence of overcharge and over-discharge on the impedance response of batteries[J].Journal of Power Sources，2014，270：92-100.

[14] 王莉，李建军，高剑，等.钴酸锂正极锂离子电池的过充电安全性[J].电池，2012，42(6)：299-301.

[15] Prilutsky A，Hermann W A.Active Thermal Runaway Mitigation System for Use Within a Battery Pack：US，20100136391[P].2010-06-03.

[16] 冯旭宁，李建军，王莉，等.锂离子电池各向异性导热的实验与建模[J].汽车安全与节能学报，2012，2(2)：158-164.

3.indd 52 2015/2/28 18:08:13