

· 双清论坛:变革性储能技术的化学工程科学问题 ·

锂离子动力电池热失控机理及热管理技术研究进展^{*}

陈素华 白莹^{**}

河南大学 物理与电子学院, 开封 475004

[摘 要] 锂离子动力电池作为新能源汽车的直接能量来源,对整车的安全性和耐用性起到决定性作用。随着社会对动力电池能量密度和使用环境要求的不断提高,以热失控为代表的动力电池安全事故频发,严重限制新能源汽车的大规模普及。因此,深入研究动力电池热失控机理并优化相应的热管理技术成为亟待解决的问题。本文从锂离子动力电池热失控现象出发,系统总结热失控的演化过程,阐明机械、热、电及内短路导致电池热失控的机制。基于此,本文全面总结目前对锂离子动力电池热管理技术的研究思路,并对未来提高锂离子动力电池系统安全性的策略进行展望。

[关键词] 锂离子动力电池;热失控;热管理;内短路

1 动力电池热失控研究意义

《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》指出:发展新能源汽车是我国从汽车大国迈向汽车强国的必由之路,是应对气候变化、推动绿色发展的战略举措。中国作为目前全球新能源汽车最大的产销量和保有量市场,2019年全国新能源汽车的销售量达到130余万辆(占全球总量的60%),2021年销售量增至300余万辆^[1]。以锂离子电池(Lithium Ion Batteries, LIBs)为代表的锂离子动力电池(以下简称“动力电池”)因能量密度高、工作温度范围广、绿色环保等优点被广泛用于电动汽车。随着社会的发展需求的提高,消费者对电动汽车的续航里程、工作温度范围要求越来越高,传统LIBs不能满足发展要求。LIBs体系从低能量密度的磷酸铁锂正极($\sim 160 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$)转向具有更高能量密度的三元正极($\sim 220 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$),但研究人员发现三元正极释放的热量及发生热失控的风险远高于其他体系电池。因此保障高能量密度的同时兼顾高安全性是电动汽车稳定发展的首要前提。

动力电池热失控是指电池单体放热连锁反应引



白莹 教授、博士生导师,英国皇家化学学会会士、河南省特聘教授、中原英才计划获得者。主要从事二次电池关键材料及界面的优化研究,共发表SCI收录论文100余篇,获授权国家发明专利28件,其中1件已转化。先后主持国家级项目5项,获省级科学技术奖励2项。



陈素华 河南大学物理与电子学院讲师、硕士生导师。主要研究方向为高容量锂离子电池负极材料的改性研究、新型碳基材料的研究与开发,共发表SCI收录论文20余篇,主持国家自然科学基金等多项研究课题。

起电池温度不可控上升的现象,其通常由机械、电、热等因素单独或者共同耦合诱发。近年来,关于动力电池的热失控机理研究及优化方案已经成为动力电池研究领域的重点方向。国内外研究者基于大量的实验探究、机理分析及安全策略对动力电池的热失控现象进行了大量的探究,并初步建立热失控触发机制、演化模型及安全预警机制,为电动汽车的大规模发展奠定了坚实的理论基础。近两年,在动力电池的安全管理方面又涌现了众多新技术和方

收稿日期:2022-11-30;修回日期:2022-03-09

^{*} 本文根据第311期“双清论坛”讨论的内容整理。

^{**} 通信作者,Email:ybai@henu.edu.cn

本文受到国家自然科学基金项目(52102239, 52072112, 51672069)的资助。

法^[2]。基于前期国内外大量研究综述及关于热失控研究的最新成果,本文通过剖析动力电池热失控的过程及机制,探讨动力电池安全管理的技术及策略。

2 动力电池热失控诱因

根据事故车辆所处的状态可将热失控原因归结为机械诱因、电诱因、热诱因及内短路,彼此间因果关系如图1所示^[3, 4]。常见的动力电池热失控的过程,首先是电池组内某一单体电池因机械滥用、电滥用、热滥用等因素导致其发生局部的剧烈升温,积累大量热量的单体电池造成的高温及起火将会引发周围单体电池发生热失控,从而导致热失控现象在电池组内部蔓延。

2.1 机械诱因

热失控的机械诱因主要分为挤压、针刺、碰撞等^[5, 6]。研究表明,在外力挤压状态下电池内部的隔膜会出现断裂,造成的正负极短路会引发剧烈的电化学反应,外电路表现为电压下降。在这一过程中,随着持续挤压,电池内部材料会经历刚度增加至极限、电极材料出现裂纹、隔离断裂、活性物质剪切失效、活性材料从集流体上脱落,从而形成内短路。有研究表明,单体电池中正极材料的刚度最大,在外力挤压的状态下最先出现结构问题。与挤压载荷类似,针刺载荷导致的直接结果也是动力电池的在针刺点短路,短路区产生的大量焦耳热会在电池内部形成局部高温热区。在针刺实验过程中,针刺的位置、深度、尺寸及运动状态都会影响动力电池内短路形成的路径。此外,碰撞引起电池组发生的壳体变形破损导致的电解液泄露问题也会增加电池组外短路的风险,从而提高动力电池失效的概率。

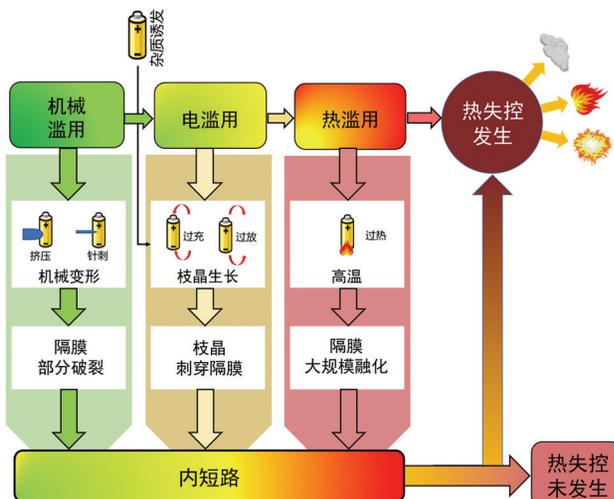


图1 动力电池热失控的事故原因及相关滥用诱因^[3, 4]

2.2 电诱因

电诱因导致动力电池热失控包括外短路^[7]、过充电^[8]、过放电^[9],三者引发热失控的过程及机理完全不同。外短路导致热失控的主要原因是欧姆热引发电池内部温度升高和外电路电流增加。Spotnitz等^[10]总结了由外短路引起热失控的机制,认为热失控发生的主要原因是欧姆热引发电池内部温度升高和外电路电流增加。在车载动力电池的使用过程中,外短路导致热失控发生的情况比较常见,当电池组内混入导电介质或因振动导致电池组错位接触到非绝缘组件时,均会引发外短路。

过充电是指充电过程中,电池组内某一单体电池在超过截止电压后仍继续充电,造成电池电压高于截止电压。过充引发热失控的原因分为两个方面:一是产生大量的焦耳热,另一个是副反应产生的大量反应热。焦耳热主要来自过充电导致的电池内阻急速增加,Saito等^[11]观察到大倍率充电过程中发热量更为严重。此外,Lin等^[12]揭示了过充电引起副反应的机制,即过充电会导致过量的锂移动到负极诱导锂枝晶生长,正极则因锂离子重度脱出而引发晶格塌陷并释放大量的 O_2 , O_2 在较高温度下更容易与电解质发生反应进而释放出更多气体,并伴随产生反应热。Zeng等^[8]以 Li_xCoO_2 为例,研究发现 $x=0.16$ 是正极材料晶格坍塌的临界点,还发现电池内部电解质的量与热失控发生时热量和气体产生量正相关。Xu等^[13]以 $LiFePO_4$ 为例做过充电测试,以10%过充电容量循环,10次循环后容量跌为0;在循环后的正极材料表面观察到铁金属颗粒。当前研究对过充电引起容量下降的机理仍处于研究初期,相关工作仍需进一步推进。

过放电引发热失控的机理是电池发生内短路。因为制造或使用不当会导致电池间的不一致性,在串联电池组内,电压最低的单体电池会被其他串联的单体电池强行放电,导致其电压变成负值。在单体电池内部,过放会导致大量锂离子从负极脱出嵌入正极,固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interphase, SEI)发生分解^[9];与此同时,过放导致正极电位不断降低而负极电位不断升高,当负极电位约为3.4 V时,负极铜集流体开始发生溶解;溶解的铜离子通过隔膜移动到正极并沉积形成铜枝晶,造成电池内短路的发生。Guo等^[14]研究发现溶解的铜离子会在正极侧形成具有低电位的铜枝晶,不断生长的铜枝晶极易刺穿隔膜导致严重的内短路。故障电池组再次充电时,锂离子从正极的脱出阻力

变大造成内阻的急剧增加,同时会消耗大量的锂离子形成新的 SEI,导致容量快速衰减。

2.3 热诱因

热诱因导致的热失控一般是由机械诱因和电诱因发展而来的,电池组内元件之间的接触问题也是热诱因发生的原因^[15]。例如,电诱因中电池组的过充和过放均会导致内部产热不一致,使电池组出现温度不均匀的情况。电池组内单体电池之间的接触、电池组之间连接元件的接触均存在接触电阻,当某个接触点出现问题很有可能导致电池组内阻增加,从而出现局部过热的危险情况。Zheng 等^[16]和 Taheri 等^[17]研究发现连接器接触松动和电极—集电极接触不良均会增加热失控发生的可能性。此外,研究者发现电池内过热导致正极材料释放的氧气能与还原性的 LiC_x 发生反应并伴随较高的热量产生,证明了在未发生严重内短路的情况下,电池内副反应的发生也是热失控的潜在危险^[18]。

2.4 内短路

内短路是指单体电池内因隔膜失效导致的正负极直接接触,在电势差及温度影响下引发剧烈的电化学反应并伴随大量热的产生。内短路是热失控诱因中的一个共性因素,前面提到的机械、电、热等诱因导致热失控的过程中均会经历内短路^[19, 20]。因此,电池内短路发生的原因可分为三种:(1) 电池外部诱因导致内短路,例如挤压等机械原因造成的隔膜形变和撕裂,过充/放等电滥用形成的枝晶刺穿隔膜,和热滥用导致高温引发的隔膜收缩和形变。(2) 电池内杂质缺陷导致内短路,例如电极材料中的金属杂质、组装环境中的粉尘、模切时未及时消除的毛刺等问题。(3) 非常规使用导致内短路,例如电池组频繁的在过高/低的温度或者快充条件下使用,会导致负极材料出现锂枝晶刺穿隔膜从而造成电池的内短路。

除了前文提到的机械诱因、电诱因、热诱因等外部诱因通过引发内短路进而导致热失控外,电池老化也会对安全性存在威胁。电池的老化分为循环老化和储存老化,电池循环老化总是伴随正极材料结构损坏、电极材料不可逆相变、活性材料与电解质发生分解等^[21-23],导致电池容量衰减和内阻增加,使电池系统安全性能衰退;存储环境会导致电池内阻增加发生老化。Liu 等^[22]系统地研究了 LIBs 的老化机制及诊断,并论述了其老化机理以及退役 LIBs 重新利用(锂离子电池老化机理及综合利用)。此外,电池制备过程中工艺及成分上造成的电池缺陷也会导致电池短路、容量衰减。

动力电池热失控是一种由电池内部温度急剧上升而导致的电池本身出现一系列不可逆的失效现象(如容量衰减、电池变形/破裂、电池热失控起火等)。图 2 为电池内部机理失效图^[24],分析发现电池发生容量衰退、内阻增大等现象的本质原因是内部各组分之间复杂的电化学反应。以石墨为例,LIBs 负极材料失效机理可以分为 SEI 膜生长、锂沉积和活性物质不可逆脱落。SEI 膜形成于电池前几次充电中,用于传输锂离子并抑制电解液的进一步分解。电池循环中锂离子多次在石墨材料中的脱嵌会导致石墨层被剥离,导致 SEI 膜持续增长、电池内阻增加及容量减小^[25];而石墨层的过度剥离会导致石墨材料颗粒破碎、脱落从而损失容量。锂沉积是指充放电过程中,锂金属沉积在负极表面,产生死锂、不可逆锂等造成容量损失,也可能形成锂枝晶,严重时刺穿隔膜引起电池内短路。常用的 LIBs 正极材料主要可以分为锰酸锂、磷酸铁锂和三元材料等,其退化机理各有不同^[7]。总的来说,可以总结为正极材料颗粒在循环过程中引体积变化催生的微裂纹导致阻抗增加,同时电解液的渗入及进一步反应导致正极与电解液之间的分解反应及过渡金属离子溶出,导

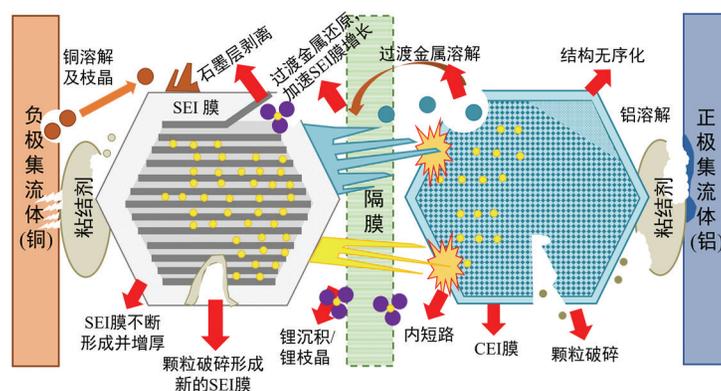


图 2 锂离子电池失效机理示意图^[24]

致电池性能下降及产热问题。

3 动力电池热失控机理

随着热失控的逐步发展,电池内将经历如下过程^[18, 26](图3):SEI膜的分解、电解液与负极的反应、隔膜熔化、正极分解、电解质分解、粘结剂分解及电解质的燃烧等,热量主要来自复杂的化学反应(~98%)。分析研究大量实验结果后,研究人员总结出四个电池热失控的共同温度特征来量化热失控过程, $\{T_1, T_2, T_3\}$ 和 $\max\{dT \cdot dt^{-1}\}$ 。异常发热起始温度 T_1 反应动力电池整体热稳定性,热失控触发温度 T_2 取值于升温速率突变转折点,热失控中最高温度 T_3 表示热失控已经达到最后阶段,最高升温速率 $\max\{dT \cdot dt^{-1}\}$ 与电池样品的能量密度正相关。基于这四个温度特征值及动力电池实际工作环境,热失控过程可以分为四个阶段。

第一阶段($T < 0\text{ }^\circ\text{C}$),此阶段的潜在诱因为低温充电过程中负极镀锂和锂枝晶的产生。低温环境会降低电解液的电导率、增加电极膜阻抗,影响电池内离子的迁移速率进而导致锂枝晶的产生,锂枝晶会加速副反应(Li/有机溶剂反应)的发生。因此,“电池加热”技术在电池管理系统中成为了研究的重点。第二阶段($0\text{ }^\circ\text{C} \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$)是动力电池的正常工作温度区间,电池内的电化学反应等均处于正常状态。此阶段内电池内部的发热量很小(升温速率低于 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),总热量产生是可逆热(电化学反应放热)、不可逆热(欧姆热和极化热)以及混合热(副反应热)的总和。若电池组的工作环境散热性能差或使用不规范(快充、大功率放电等)会引发电诱因造成电池内短路,积累更多的热量。随之进入热积累阶段,又叫自生热阶段($90\text{ }^\circ\text{C} \sim 220\text{ }^\circ\text{C}$)。当温度高于异常发热

起始温度 T_1 时,动力电池内副反应会持续发生并释放大量热。此阶段的热失控发展过程可以大致归纳为 SEI 膜分解、隔膜熔化、Li/Li_xC₆ 与电解液反应等,其中隔膜熔化被认为是热失控的开始。进入热失控阶段后($220\text{ }^\circ\text{C} < T < 850\text{ }^\circ\text{C}$),隔膜熔化会导致非常严重的内短路,升温速率迅速升高($>10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,热失控触发温度 T_2),过多的热量积累进一步导致电解液的燃烧,电极之间的化学串扰等放热反应。至此进入热失控的终止阶段,剧烈的反应生成大量气体同时释放大量的热,加热后迅速膨胀的气体冲破电池芯壳体,发生物质喷射甚至燃烧,这一列连锁反应都是在一瞬间完成的。

4 动力电池热安全性提升

4.1 电池关键材料优化

4.1.1 正极材料

正极材料在热失控中主要的参与的放热反应包括:正极材料的分解及 O₂ 的释放,这些是造成动力电池起火爆炸的主要原因。Jung 等通过一系列研究证明了三元正极材料(LiNi_xMn_yCo_zO₂, NCM)中 O₂ 的释放对于电池热安全及循环稳定性的影响。研究发现正极材料中 O₂ 的释放是 H2-H3 相变引起的,析出的晶格氧会与电解质发生化学反应,生成 CO₂ 和 CO 等气体;荷电状态达到 81%时正极材料中 O₂ 开始析出,析出量随着温度的增加逐渐升高^[26, 27]。增强正极材料热稳定性的策略主要包括:结构设计、表面掺杂包覆等。本课题组在提高正极材料热稳定性方面做了大量工作。掺杂方面,我们设计了一种简单的原位修饰策略,成功的将与晶格氧有高结合能的硼原子引入 NCM811 一次颗粒的近表面(图4C)。掺杂后形成的 B-O 键有效降低了氧

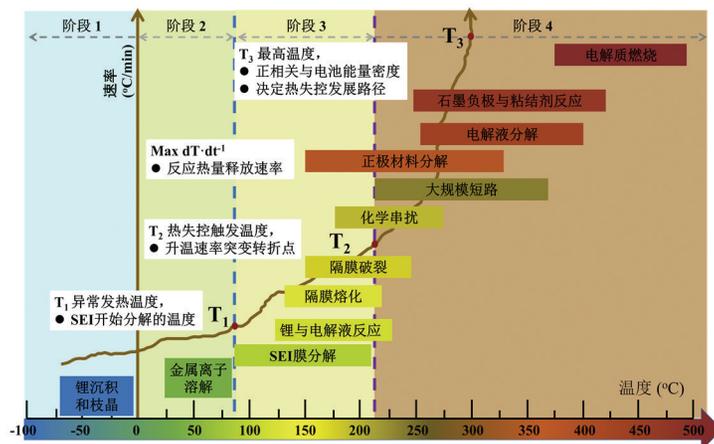


图3 动力电池热失控机理及流程^[18, 26]

的电负性,抑制了 O_2 析出,热稳定性也有了明显的提升^[28];包覆方面,在 NCM 正极表面构筑压电包覆层,实时将循环中 NCM 二次颗粒内部的应力应变转化为周期性变化的界面局域电场,有效提升了相变可逆性(图 4B)^[29]。同时,压电包覆层可缓解 NCM 晶格变化,稳定其力学性能,抑制粒内/粒间裂纹及氧析出,减少电极—电解质界面副反应发生,从而提高了电池安全性^[30, 31]。

4.1.2 负极材料

热失控过程中,负极材料主要参与的放热反应包括:SEI 分解、嵌入负极的锂与电解液和粘结剂的放热反应,其中 SEI 分解对应的温度被认为是热失控的开始的特征温度。大量研究证明,为了提高负极材料的热稳定性,表面涂敷、结构优化是最常见的方法。Luo 及其合作者^[32]在传统石墨碳负极表面引入高极性 β 相聚偏二氟乙烯 (Poly(Vinylidene Fluoride), PVDF) 作为涂层材料来减缓锂枝晶的形成, PVDF 涂层形成的光滑的界面有效降低了负极材料的表面转移阻抗,进一步提高电池的热安全性和电池性能(图 4A)。除了聚合物材料,金属、金属聚合物、新型碳材料等材料的包覆和掺杂,也是提高负极材料的热稳定性常见的方法。开发新型具有高热稳定的负极材料也是研究的重要方向,碳化硅陶瓷、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等新型电极材料的探究为电池的安全性提供了新的研究方向^[30, 33]。此外,降低负极的嵌锂量也可以相应的降低嵌入负极的锂与电解液的反应,还可以选择合适粘结剂来避免嵌入负极的锂与粘结剂的放热反应。

4.1.3 电解液

可加入功能性添加剂或研发新型电解质盐来抑制电解液的分解和燃烧。电解质的功能性添加剂可以分为阻燃添加剂和过充保护添加剂:阻燃添加剂从成分上可以分为有机磷化合物、含氮化合物、碳酸酯类、硅烷等,通过抑制温度提高其热稳定性;过充添加剂从作用机理上可分为氧化还原对型和电聚合性,通过将电池电压限制在一个可控范围内而实现高热安全性。Xu 等通过实验证明在 1.0 M $LiPF_6$ EC/DMC/DEC (1/1/1, weight ratio) 中加入 1% DMAc 可以有效增加电解质和 SEI 层在 85 °C 的热稳定性和耐久性(图 4D)^[34]。开发具有高的热学、化学稳定性的锂盐和溶剂是提高动力电池热稳定性另一有效方法。Zhang 等^[35]开发了一种新型的聚离子液体作为溶剂,它的热分解温度在 202.7 °C,很

大程度上提高了电解液的分解温度(图 4E)。此外,新型电解液如离子液体、聚合物电解液等是提高 LIBs 热安全性的另一类有效策略。

固态电解质具有高的热稳定性和不可燃性,因此用它取代传统的液态有机电解质有望从根本上解决 LIBs 的安全问题。目前固态电解质基本上可以分为三大类:聚合物、氧化物和硫化物。其中,以聚乙烯氧化物 (Polyethylene oxide, PEO) 为代表的聚合物电解质优势在于优异的界面相容性及机械加工性;而应用中面临最大的问题在于本身常温电导率较低导致其工作环境需要保持在 60 °C 以上。氧化物和硫化物统称为无机固态电解质,它们具有机械强度高、阻燃性强、工作温度范围广等优点;但是固态电解质面临最大的问题就是电解质/电极界面接触较差。然而,固态电解质商业化道路上最大的阻碍是较差的离子电导率无法达到商业要求,相较有机液态电解质仍有较大差距。更多研究表明,将固态电解质与少量液体电解质结合形成准固态电解质可能是同时提高安全性和电化学性能的有效策略^[36]。此外,燕山大学黄建宇教授^[2]、清华大学何向明教授^[37]、中国科学院李泓研究员^[38]等在固态电解质的研究方面均获得了较大的进展。

4.1.4 隔膜

隔膜最主要的作用是避免电池正负电极之间的直接接触并提供适合的离子传输通道,然而,目前使用最为广泛的隔膜(聚烯烃材料)面临最大的问题是高温下的收缩、熔化,导致电池内短路并引发严重的热失控。针对以上问题,研究人员尝试了多种方法来提高隔膜的热稳定性,包括对传统隔膜改性和开发新型热稳定性材料。Sun 等^[39]选用热安全的聚对苯二甲胺纳米纤维包覆在传统聚丙烯隔膜的表面构建了一种热稳定且抗枝晶的隔膜。Song 等人^[40]定向开发了一种纳米孔不收缩聚酰亚胺隔膜,可以同时抑制电池滥用情况下内短路和化学串扰(图 4G)。此外,研究人员在新型隔膜的开发中也取得了较大进展。Liu 等人^[41]首次提出将具有吸热作用的相变材料分装进具有良好电解液浸润性的中空纳米纤维制备具有热调节功能的隔膜,不但能抑制电池内部温度的急剧上升,还可避免电化学性能的损失。Deng 等^[42]通过超临界干燥技术制备了具有优异性能的新型聚酰亚胺气凝胶隔膜,对比发现基于新型隔膜的电池失控温度可提升 30% 以上,极大地提高了电池热安全性(图 4F)。

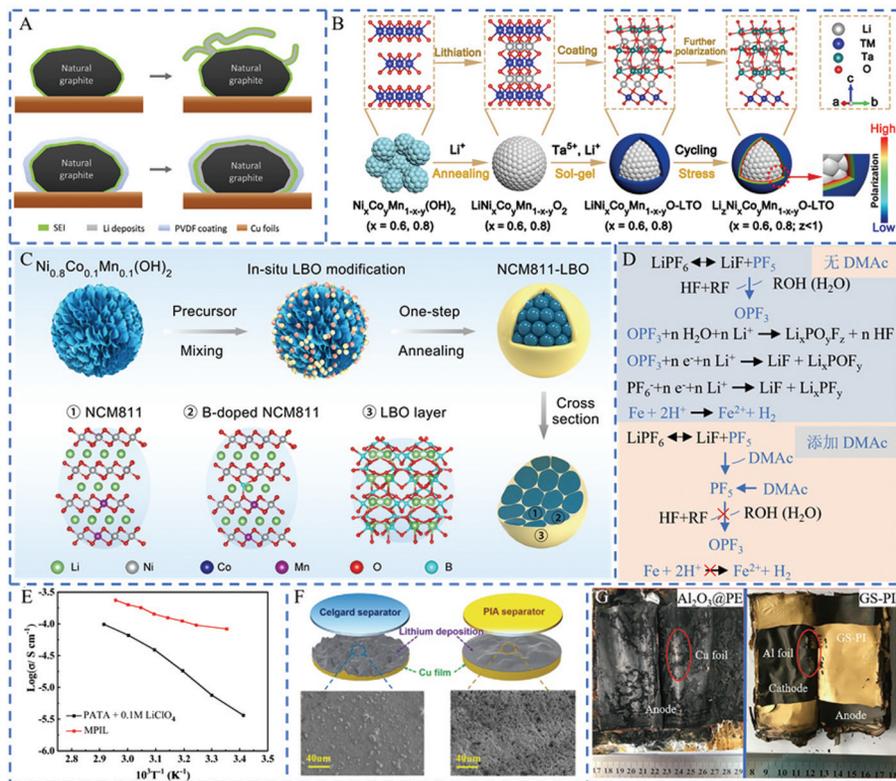


图4 关键材料改性研究^[28, 29, 32, 34, 35, 40, 42]

4.2 电池单体制造工艺优化

动力电池单体的制造工艺对于电池的电性能和热性能有很大的影响,从电极材料的混料、涂布、辊压和裁片,到组装、注液、封口和化成,每一步都有优化的空间。极片烘干时的温度和时间都需严格控制,烘干时温度或者时间不足会导致部分溶剂残留和粘结剂溶解,温度过高容易造成粘结剂碳化,这两种情况均会导致活性物质的脱离形成内短路。组装全电池时,正极容量过量会导致金属锂在负极表面的沉积,负极容量过量则会降低电池的能力密度,实验结果表明正负极容量比保持在1.1:1左右,电池的性能会达到最优。Mei等^[43, 44]考虑了tab尺寸的优化,以降低产热和温度,保持LIBs的热安全性。此外,研究人员还从电极微观结构、电池外观形状来进一步设计以提升电池的热安全性^[45]。

5 动力电池热失控早期预警

动力电池预警机制建立在热失控过程中特征参数的变化,对于提升动力电池使用安全具有重要的意义。通过总结大量测试结果,研究人员发现温度、内阻、内部压力、气体产生、电压、电流等均与热失控演化过程有关。

5.1 温度

热失控就是指动力电池内局部温度过高且无法

及时扩散所导致的一系列副反应,因此温度可作为判断热失控过程最基本的特征参数之一(图5A)。当前电池组的预警系统很多都是采用温度传感器,根据热失控机制设定多级临界温度从而对潜在危险提前预警,最大限度降低热失控带来的危害。Yang等^[46]通过热电偶对电池表面的温度变化进行检测分析,建立了以温度变化为基础的三级预警传感器,该预警装置具有高效、便捷、响应迅速等优点。但是,在热失控发生过程中电池内外温差总会造成热电偶等温度传感器不能及时响应,导致预警准确度低。Parhizi等^[47]建立了基于热传导分析的电池内部温度追踪模型,通过实验和仿真发现热失控期间电池内外温差最高可达500℃。因而,研究人员将目光转向红外成像技术、电阻温度检测器技术等测试精度和检测速度更具前景的技术(图5B)^[48]。

5.2 内阻

超出正常工作温度区间后,温度持续增加会导致电池内阻明显提升,发生热失控时内阻则会出现突变,因此内阻也常用做电池性能检测、健康状态评估。Srinivasan等^[49]设计了一种基于抗相移快速监测法的LIBs热失控预警方法,通过高分辨率的电化学阻抗仪和频率响应分析仪实时监测电池内阻(图5C)。通过测试结果分析发现,基于内阻中相移 φ

部分与电池内部温度相关规律可以实现对内部温度的在线检测从而预警热失控的发生。根据热失控演化过程中内阻的相移和温度的变化趋势,发现热失控早期内部阻抗相移对于电池内部的故障相比于电池温度更加敏感,进一步证明了内部阻抗的实时监控可以有效地实现热失控预警。但是,除了热失控会造成电池内阻突变,动力电池的日常使用中机械诱因所引发的接触不良也会导致电池内阻突变,故仅基于电池内阻来预警电池热失控不够严谨。

5.3 电压

与内阻相同,发生热失控时电池电压会发生异常变化,不同诱因导致电压降的路径不同,但是最终电压均将至 0 V 电池失效。Jiang 等^[50]研究者以高功率 NCM(523)/C 过充行为为例,证明了电压平台持续时间与过充率之间的相关性,基于此可以准确预测热失控时间。进一步分析热失控前的时间、温度、电压、内阻等临界值,可确定热失控危险等级,这为应急预警和大功率电池管理系统的设计提供参考。Wu 等人^[51]设计了一种双功能分离器,通过监测电压变化来预测电池内部的锂枝晶,分离器由三层组成,包括两个常规分离器之间的导电层。锂枝晶的生长会穿透侧面常规隔板与测试层接触,发出明显的信号,警示内短路引起的潜在热失控风险。研究者采用长短时记忆递归神经网络,研究了一种基于深度学习的电池系统多正向步进电压精确预测

方法。结果表明,该方法具有较强的电池电压预测能力,通过实际运行数据验证所提模型对各种电压异常预测的可行性、稳定性和可靠性,从而通过预测电压来评估电池安全性,降低电池失控风险^[52]。但是,动力电池内导致电压骤降的原因不只包括热失控,内部连接处的接触不良也会引发这种现象,以 18 650 圆柱形电池包为研究对象进一步证明了电池内电压的变化非常复杂,因此单一的以电压变化为预警基本参数将降低预警的准确性。

5.4 内部压力

当动力电池内部压力超过排气阀耐受的最大压力时,电池就会发生膨胀、破裂甚至爆炸,这对于动力电池的使用者来说是致命的。电池内部压强的变化主要来自热失控导致的电解液与正负极之间的分解反应所产生的大量气体及烟雾,故通过检测电池内部压力的变化可以实现对电池热失控的提前预警。Raghavan 等^[47]研发一种可嵌入 LIBs 内部的布拉格光纤传感器以检测电池内部状态。当电池内压力或温度变化时,布拉格光纤折射率、折射光波长都将随之变化,然后通过直接测量折射光的变化来检测电池内部温度及压力的变化。压力传感器因其响应速度、信号指征、产品成熟度等方面的优势成为当前热失控传感器的首选。但是,传统的压力传感器的制造成本相对较高,在实际应用中还需进一步研究开发,以进一步降低其价格成本且提高灵敏度。

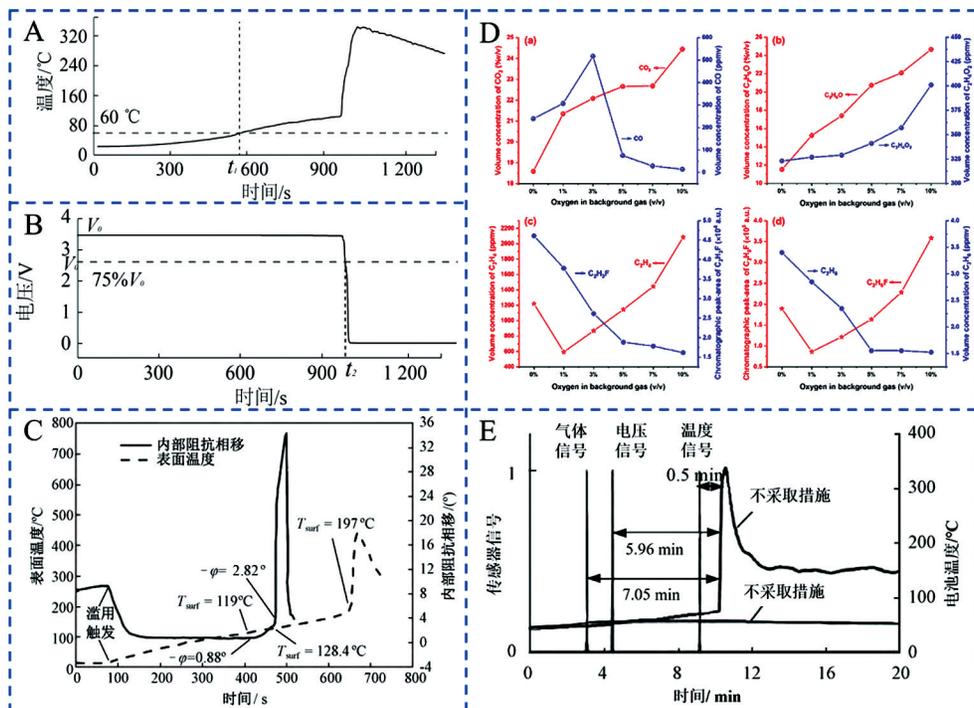


图 5 热失控过程中不同特征参数变化趋势^[49, 53, 54]

5.5 气体

LIBs 从热失控早起阶段开始就会产生一定量的气体,随着热失控的进行气体的成分会发生含量上变化,为热失控早期预警提供了可能性。Wang 等^[55]通过对 LIBs 热失控过程产生气体进行采样分析,发现 CO 气体浓度在泄压阀爆开前后有最明显的变化,此时电池表面的温度未超过 100 °C,因此 CO 气体浓度和电池表面温度可共同作为电池热失控早期预警信号。同时,现阶段使用的 CO 气体探测传感器相比于气体可燃性气体传感器具有价格低廉、耐用性强等优势。进一步研究,发现热失控过程中不同气体产生的阶段和浓度不同,其中 H₂、CO、CO₂ 质量浓度变化最为灵敏可作为气体预警的一级预警,HCl、HF 可以在一级预警无法准确预判时作为二级预警(图 5D)。Fernandes 等^[56]以商用 LEP 电池为例探究了过充滥用时气体的来源及成分,并利用高分辨气体检测装置对气体成分进行识别和量化,提出了基于此装置的新的热失控预警技术。

目前的早期预警系统主要检测温度、气体这两个特征参数,同时结合电压^[53]、内阻^[54]、压力^[47]等特征参数对热失控实现早期预警,基于多个参数进行预警可以有效的提升预警系统的准确性和灵敏度(图 5E)。未来还需要进一步提高传感器的灵敏度同时降低制造成本,从而进一步有效提升 LIBs 的安全性。

6 动力电池热管理

动力电池热管理系统主要是解决电池在温度过高或过低时热失控、无法深度放电、无法大电流放电的问题,是保证动力电池平安和高效使用的关键。

6.1 传统热管理技术

6.1.1 高温散热技术

电池散热技术,即电池冷却技术,根据冷却方式可分为被动冷却和主动冷却。被动冷却指将电池内部产生的热量直接排出,包括自然冷却、热管冷却和相变冷却;主动冷却是通过建立一个内循环系统实现电池内部温度的主动调节,包括空气冷、液体冷却和制冷剂冷却。目前,空气冷却、液体冷却、热管冷却和相变冷却等因综合性能优异被广泛研究。空气冷却是利用空气作为热量交换的媒介来控制动力电池系统内部的温度,具有体积小、结构简单等优点^[57, 58]。但是,该技术温度控制效果差、导热系数低,一致性差等缺陷限制其使用范围。相比而言,液冷管理是电池管理系统应用较为普遍的方式,但是

其面临最大的问题是复杂的装置结构和漏液风险^[59, 60]。空气冷却和液体冷却的商业化程度较高,但是由于其较差的温度控制效果和较低的导热系数,这两种冷却技术在高容量设备中应用受限。

热管冷却是基于固液相变实现热传导的过程。根据热管内部结构可分为重力热管、脉动热管、烧结热管等。影响热管散热效率的因素包括工作介质、热管的排列、几何尺寸等^[61]。与风冷和液冷方式相比,热管冷却具有更高的热交换效率,而且还能满足低温工况的需求^[62]。但是,热管冷却依旧面临着造价高,结构复杂、耐久性差等缺点,故未能达到实际应用的要求。相变材料冷却是利用相变材料在物态变化过程中在保持温度不变的条件下吸收热量的性能。相变材料可分为无机相变材料、有机相变材料、复合相变材料,其中石墨和石蜡是 LIBs 相变材料冷却中最常见的^[63-65]。但是目前的研究大多基于导热率低的有机相变材料,未来需要进一步开发其他具有高性能的相变材料。热管冷却和相变材料冷却技术都处于研究阶段,受限于自身缺陷,在大规模储能设备中的应用都有较大的困难。

很多研究人员选择将多种冷却方式复合,优势互补,最大限度发挥散热效果。目前,主要的复合方式是将主动冷却和被动冷却相结合。Yang 等^[66]提出了将空气冷却和相变冷却的复合冷却系统,实验结果证明强制对流和相变冷却复合后的冷却系统可以将电池组的最高温差控制到 2 °C 内。热管冷却和液体冷却组成的复合冷却系统可将电池组在 3C 放电倍率下的最高温度控制在 50 °C 内^[67]。复合冷却系统面临主要的问题是结构复杂、体积/质量偏大,如何优化体积质量还能保证冷却效率是研究的难点。

6.1.2 低温散热技术

LIBs 在低温环境下容易触发锂枝晶和锂镀层诱发内短路造成容量的永久性降低,因此低温加热系统是防止 LIBs 低温热失控的重要途径。根据加热过程中热源可以将电池加热系统分为外部加热和内部加热两种。外部加热主要包括空气、液体、相变材料和热电效应等,内部加热主要包括电池内电阻生热和外部电流激励加热。

电池外部加热主要包括基于空气介质的加热、基于液体介质的加热、基于相变材料的加热和基于热电效应的加热,前三种加热技术的基本热传递形式与电池散热的过程相似。空气介质的加热技术虽然方法工艺成熟,但是其使用过程能耗高。随着对

电池安全问题的关注度越来越高,在电池加热/散热一体化进程中占据优势的液体介质加热技术成为了研究者关注的重点。相变材料的加热系统具有结构简单、能耗低等优点,但是现阶段该技术的工艺还处于实验阶段,需进一步优化以降低成本。基于热电效应加热电池的方法主要包括帕尔贴效应、电热效应和电阻温度效应,具有体积小、无噪音、无振动等诸多优点,但热电效应的加热方式会影响电池的散热性能。外部加热技术面临能耗较高、加热效率低等缺陷,因此在原有技术的基础上开发新的电池加热方式是众多研究者的工作重点。

LIBs 内加热系统中常用的加热技术包括恒定电阻加热、可变电阻加热和高压电加热。以电阻元件为加热源的加热技术在热转换效率和成本方面均具有明显的优势,不过使用过程中会存在升温不均匀,体积占比过大的问题,高压电加热技术在结构设计和制造成本上更具优势。高压电加热技术根据电流不同又可以分为交流电加热、直流电加热和脉冲电流加热,其中交流电加热被认为是电池低温加热最有效的方法。Zhu 等^[68, 69]分析交流电频率和电流值对锂镀层的影响,发现低频和大电流加热会引起复杂的副反应出现锂镀层,交流电高的振幅会加剧电池内热量的积累。Ruan 等^[70]提出交流~直流共同加热策略来抑制锂枝晶的生长;同时,他们利用多目标遗传算法对 LIBs 低温下的内加热策略进行优化。

6.2 新型热管理技术

当前,新能源汽车领域正处于行业变革的关键阶段,相关领域内的技术正与多种新型技术相互借鉴、融合,比如大数据技术、人工智能技术及云计算技术等。在电池安全性方面,区别于传统技术需要耗费大量劳动和时间成本,基于人工智能技术来提高电池安全性已被广泛研究。

数字孪生系统由多物理场、多尺度和轻量化等模型构建而成,均具有极高的保真度模拟电池的特性。结合目前高速发展的云计算和机器学习技术,数字孪生系统可以精准地预测电池内部状态及运行状况^[71]。因此,基于数字孪生的电池制造和管理系统被广泛研究并取得了一定成就。通过复杂的 LIBs 三维产热模型来模拟、预测电池在热失控条件下的演化过程及内部变化。为了获得计算迅速且精度高的电池模型,上海空间电源研究所改进了原有的计算模型,实现了电化学模型的工程化应用,并配备了标准化的数据处理软件。在多尺度智能系统工程领域,清华大学王笑楠教授提出基于发展策略可

以应用于电池管理,通过大量现有的实验数据进行深度的抽象建模,通过人工智能去分析其间存在的共性规律并给出可能的解决办法。

在数字孪生模型的基础上,电池内的传感器是数字孪生系统获取数据的前线,起到为孪生模型提供感官的作用,通过在电池内嵌入多维信息传感器,实时获取电源系统内部状态信息,极大地提高数字孪生模型的准确性,在获取的信息与孪生模型不断迭代优化的过程中逼近对空间电源的完全映射,从而对电源的内外过程进行精准解析和预测。近期,科研人员研究出多种极具创新性的新型传感器技术:北京理工大学陈浩森教授团队^[72]研发的多点式内埋温度传感器,实现无线实时内部温度场系统监控,同时这种技术可广泛应用于不同类型传感器;清华大学张强教授团队^[73]发明了可检测电池内动态电容/析锂的检测技术,可灵敏的预测电池热失控。此外,人工智能技术在电池制备和管理方面的应用是全方面的,从电池制造解析,智能电池安全系统构造,到基于复杂概率统计的电池健康状态预测,自我完善能力等。

7 结论与展望

近年来,虽然动力电池的安全研究取得了很大进展,但是电池热失控的高效控制和预测研究还需进一步优化提高。对于 LIBs 的关键电池材料,选择合适的电极材料、粘结剂、电解质和电解液、或通过包覆、掺杂电极材料、向电极材料添加阻燃剂和过充保护剂等改性方法,均可以提高电池的热稳定性。同时,电极制造、电池装配等工艺过程会影响电池的安全,优化正负极活性配比、浆料的均匀度和厚度、涂布加热温度剂粘结剂与导电剂的配比,能很大程度上改善电池的安全性。目前,对热管理系统的研究主要针对汽车领域,随着动力电池在海、陆、空等应用空间的扩展,在不同环境下的 LIBs 热管理技术研究也成为未来趋势。因此,通过整合不同学科(材料学、电化学、热力学等)和新型技术(大数据技术、人工智能技术及云计算技术等),建立精度高、适用范围广的电池热管理系统,将在很大程度上降低电池自燃甚至爆炸的概率,提高动力电池应用广度。

参 考 文 献

- [1] Zarazua de Rubens G, Noel L, Kester J, et al. The market case for electric mobility: investigating electric vehicle business models for mass adoption. *Energy*, 2020, 194: 116841.

- [2] Yan JT, Zhu DD, Ye HJ, et al. Atomic-scale cryo-TEM studies of the thermal runaway mechanism of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ solid electrolyte. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(11): 3855–3863.
- [3] Feng XN, Ouyang MG, Liu X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246–267.
- [4] 赖钦麟, 杨凯, 刘皓, 等. 锂离子电池安全预警方法综述. *储能科学与技术*, 2020, 9(6): 1926–1932.
- [5] Zhu JE, Wierzbicki T, Li W. A review of safety-focused mechanical modeling of commercial lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 153–168.
- [6] Chen YQ, Kang YQ, Zhao Y, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: the issues, strategies, and testing standards. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 83–99.
- [7] 贾子润, 王震坡, 王秋诗, 等. 新能源汽车动力电池热失控机理和安全风险管控方法的研究. *汽车工程*, 2022, 44(11): 1689–1705.
- [8] Zeng YQ, Wu K, Wang DY, et al. Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1302–1307.
- [9] Zhang LL, Ma YL, Cheng XQ, et al. Capacity fading mechanism during long-term cycling of over-discharged LiCoO_2 /mesocarbon microbeads battery. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 1006–1015.
- [10] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(1): 81–100.
- [11] Saito Y, Takano K, Negishi A. Thermal behaviors of lithium-ion cells during overcharge. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98: 693–696.
- [12] Lin CK, Ren Y, Amine K, et al. *In situ* high-energy X-ray diffraction to study overcharge abuse of 18650-size lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2013, 230: 32–37.
- [13] Xu F, He H, Liu YD, et al. Failure investigation of LiFePO_4 Cells under overcharge conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(5): A678–A687.
- [14] Guo R, Lu LG, Ouyang MG, et al. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1–9.
- [15] Feng XN, Fang M, He XM, et al. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 294–301.
- [16] Zheng YJ, Han XB, Lu LG, et al. Lithium ion battery pack power fade fault identification based on Shannon entropy in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 2013, 223: 136–146.
- [17] Taheri P, Hsieh S, Bahrami M. Investigating electrical contact resistance losses in lithium-ion battery assemblies for hybrid and electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15): 6525–6533.
- [18] Liu X, Ren DS, Hsu H, et al. Thermal runaway of lithium-ion batteries without internal short circuit. *Joule*, 2018, 2(10): 2047–2064.
- [19] Jana A, Ely DR, Garcia RE. Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 912–921.
- [20] 朱建宇, 冯捷敏, 郭战胜. 锂离子电池电极中锂枝晶的实时原位观测. *储能科学与技术*, 2015, 4(1): 66–71.
- [21] Ren DS, Hsu H, Li RH, et al. A comparative investigation of aging effects on thermal runaway behavior of lithium-ion batteries. *eTransportation*, 2019, 2: 100034.
- [22] 刘先庆, 王长宏, 吴婷婷. 锂离子电池老化机理及综合利用综述. *电池*, 2022, 52(2): 223–227.
- [23] 陈桂泉, 沙盈吟, 赵威风, 等. 动力电池老化诱发热失控机理仿真. *储能科学与技术*, 2022, 11(12): 3987–3998.
- [24] Birkl CR, Roberts MR, McTurk E, et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 373–386.
- [25] Deshpande RD, Bernardi DM. Modeling solid-electrolyte interphase (SEI) fracture: coupled mechanical/chemical degradation of the lithium ion battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2): A461–A474.
- [26] Lyu PZ, Liu XJ, Qu J, et al. Recent advances of thermal safety of lithium ion battery for energy storage. *Energy Storage Materials*, 2020, 31: 195–220.
- [27] Jung R, Metzger M, Maglia F, et al. Oxygen release and its effect on the cycling stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1361–A1377.
- [28] Dai ZS, Zhao HL, Chen WX, et al. *In situ* construction of gradient oxygen release buffer and interface cation self-accelerator stabilizing high-voltage Ni-rich cathode. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(49): 2206428.
- [29] Dai ZS, Wang JH, Zhao HL, et al. Surface coupling between mechanical and electric fields empowering Ni-rich cathodes with superior cyclabilities for lithium-ion batteries. *Advanced Science*, 2022, 9(18): 2200622.
- [30] Wu W, Liu MX, Pei Y, et al. Unprecedented superhigh-rate and ultrastable anode for high-power battery via cationic disordering. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(30): 2201130.
- [31] Liu XS, Hao JL, Zhang MJ, et al. Mitigating the surface reconstruction of Ni-rich cathode *via* P2-type Mn-rich oxide coating for durable lithium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(26): 30398–30409.
- [32] Luo J, Wu CG, Su LY, et al. A proof-of-concept graphite anode with a lithium dendrite suppressing polymer coating. *Journal of Power Sources*, 2018, 406: 63–69.
- [33] Wu PF, Zheng ZC, Shi BY, et al. SiOC phase control and carbon nanoribbon growth by introducing oxygen at atom level for lithium-ion batteries. *Small Methods*, 2022, 6(12): 2201299.

- [34] Xu MQ, Hao LS, Liu YL, et al. Experimental and theoretical investigations of dimethylacetamide (DMAc) as electrolyte stabilizing additive for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (13): 6085—6094.
- [35] Zhang ZJ, Zhang YL, Du BY, et al. Liquid-like poly(ionic liquid) as electrolyte for thermally stable lithium-ion battery. *ACS Omega*, 2018, 3(9): 10564—10571.
- [36] Zheng Y, Yang N, Gao R, et al. “tree-trunk” design for flexible quasi-solid-state electrolytes with hierarchical ion-channels enabling ultralong-life lithium-metal batteries. *Advanced Materials*, 2022, 34(44): 2203417.
- [37] Wang L, Chen ZH, Liu Y, et al. Safety perceptions of solid-state lithium metal batteries. *eTransportation*, 2023, 16: 100239.
- [38] Wu YJ, Wang S, Li H, et al. Progress in thermal stability of all-solid-state-Li-ion-batteries. *InfoMat*, 2021, 3 (8): 827—853.
- [39] Sun SY, Wang JN, Chen X, et al. Thermally stable and dendrite-resistant separators toward highly robust lithium metal batteries. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(41): 2202206.
- [40] Song YZ, Liu X, Ren DS, et al. Simultaneously blocking chemical crosstalk and internal short circuit via gel-stretching derived nanoporous non-shrinkage separator for safe lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2022, 34(2): 2106335.
- [41] Liu ZF, Hu QM, Guo ST, et al. Thermoregulating separators based on phase-change materials for safe lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): 2008088.
- [42] Deng YR, Pan YL, Zhang ZX, et al. Novel thermotolerant and flexible polyimide aerogel separator achieving advanced lithium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(4): 2106176.
- [43] Mei WX, Chen HD, Sun JH, et al. Numerical study on tab dimension optimization of lithium-ion battery from the thermal safety perspective. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 142: 148—165.
- [44] Mei WX, Chen HD, Sun JH, et al. The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical-thermal coupling model. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(1): 148—165.
- [45] Sangrós C, Schilde C, Kwade A. Effect of microstructure on thermal conduction within lithium-ion battery electrodes using discrete element method simulations. *Energy Technology*, 2016, 4(12): 1611—1619.
- [46] 杨赞, 刘凯, 陈翔宇, 等. 18650 型锂离子电池火灾爆炸预警装置研究. *消防科学与技术*, 2018, 37(7): 939—942.
- [47] Parhizi M, Ahmed MB, Jain A. Determination of the core temperature of a Li-ion cell during thermal runaway. *Journal of Power Sources*, 2017, 370: 27—35.
- [48] 张斌, 吴楠, 赵希强, 等. 基于红外热成像技术的动力电池组热失控监测系统. *电池工业*, 2019, 23 (4): 171—175, 185.
- [49] Srinivasan R, Demirev PA, Carkhuff BG. Rapid monitoring of impedance phase shifts in lithium-ion batteries for hazard prevention. *Journal of Power Sources*, 2018, 405: 30—36.
- [50] Jiang LH, Luo ZM, Wu TQ, et al. Overcharge behavior and early warning analysis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{C}$ lithium-ion battery with high capacity. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(6): A1055—A1062.
- [51] Wu H, Zhuo D, Kong DS, et al. Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1—6.
- [52] Hong JC, Wang ZP, Yao YT. Fault prognosis of battery system based on accurate voltage abnormality prognosis using long short-term memory neural networks. *Applied Energy*, 2019, 251: 113381.
- [53] 李钊, 陈才星, 牛慧昌, 等. 锂离子电池热失控早期预警特征参数分析. *消防科学与技术*, 2020, 39(2): 146—149.
- [54] Liao ZH, Zhang S, Zhao YK, et al. Experimental evaluation of thermolysis-driven gas emissions from LiPF_6 -carbonate electrolyte used in lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 124—135.
- [55] 王春力, 贡丽妙, 亢平, 等. 锂离子电池储能电站早期预警系统研究. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1152—1158.
- [56] Fernandes Y, Bry A, de Persis S. Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2018, 389: 106—119.
- [57] Sharma A, Patil Y, Krishnaiah R, et al. Study on effect of diverse air inlet arrangement on thermal management of cylindrical lithium-ion cells. *Heat Transfer*, 2020, 49(8): 4626—4656.
- [58] Hakeem AAA, Solyali D. Empirical thermal performance investigation of a compact lithium ion battery module under forced convection cooling. *Applied Sciences*, 2020, 10 (11): 3732.
- [59] Rao ZH, Zhang X. Investigation on thermal management performance of wedge-shaped microchannels for rectangular Li-ion batteries. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(8): 3876—3890.
- [60] Hong SH, Jang DS, Park S, et al. Thermal performance of direct two-phase refrigerant cooling for lithium-ion batteries in electric vehicles. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 173: 115213.
- [61] Ye X, Zhao YH, Quan ZH. Thermal management system of lithium-ion battery module based on micro heat pipe array. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42 (2): 648—655.
- [62] 田晟, 肖佳将. 锂离子电池模组热管—铝板嵌合式散热结构温度仿真分析. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2021, 36 (2): 67—72.
- [63] 王海民, 王寓非, 胡峰. 石墨—石蜡复合相变材料的圆柱型动力电池组热管理性能. *储能科学与技术*, 2021, 10(1): 210—217.

- [64] 林裕旺, 王惜慧, 郭剑成, 等. 基于复合相变材料的电池包热管理研究. 电源技术, 2021, 45(7): 881—884, 940.
- [65] He JS, Yang XQ, Zhang GQ. A phase change material with enhanced thermal conductivity and secondary heat dissipation capability by introducing a binary thermal conductive skeleton for battery thermal management. Applied Thermal Engineering, 2019, 148: 984—991.
- [66] Yang Y, Chen L, Yang LJ, et al. Numerical study of combined air and phase change cooling for lithium-ion battery during dynamic cycles. International Journal of Thermal Sciences, 2021, 165: 106968.
- [67] Huang QQ, Li XX, Zhang GQ, et al. Experimental investigation of the thermal performance of heat pipe assisted phase change material for battery thermal management system. Applied Thermal Engineering, 2018, 141: 1092—1100.
- [68] Zhu JG, Sun ZC, Wei XZ, et al. An alternating current heating method for lithium-ion batteries from subzero temperatures. International Journal of Energy Research, 2016, 40(13): 1869—1883.
- [69] Zhu JG, Sun ZC, Wei XZ, et al. Experimental investigations of an AC pulse heating method for vehicular high power lithium-ion batteries at subzero temperatures. Journal of Power Sources, 2017, 367: 145—157.
- [70] Ruan HJ, Jiang JC, Sun BX, et al. An optimal internal-heating strategy for lithium-ion batteries at low temperature considering both heating time and lifetime reduction. Applied Energy, 2019, 256: 113797.
- [71] Liu KL, Wei ZB, Zhang CH, et al. Towards long lifetime battery: AI-based manufacturing and management. IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica, 2022, 9(7): 1139—1165.
- [72] Yang L, Li N, Hu LK, et al. Internal field study of 21700 battery based on long-life embedded wireless temperature sensor. Acta Mechanica Sinica, 2021, 37(6): 895—901.
- [73] Xu L, Xiao Y, Yang Y, et al. Operando quantified lithium plating determination enabled by dynamic capacitance measurement in working Li-ion batteries. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(39): e202210365.

Thermal Runway Mechanism and Research Progress on Thermal Management of Lithium-ion Power Batteries

Suhua Chen Ying Bai*

School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004

Abstract Lithium ion power batteries (LIPs), as the direct energy source of new energy vehicle, directly affects the reliability and durability of vehicle. With the rapid improvement of LIPs in energy density and application environment, the safety accidents characterized by thermal runaway have occurred frequently, which seriously limit the wide application of vehicles. Therefore, studying the thermal runaway mechanism and optimize the corresponding thermal management technology is becoming increasingly urgent for the development of vehicles. From a phenomenon of thermal runaway, a comprehensive evolution process of thermal runaway within LIPs used in vehicle is summarized, clarifying the various abuse condition and failure mechanisms. Herein, up-to-date thermal management technology to improve the safety of lithium ion power batteries are summarized comprehensively, with prospection of the strategies to improve the safety of LIPs system in the future.

Keywords lithium ion power batteries; thermal runaway; thermal management; internal short circuit

(责任编辑 崔国增 张强)

* Corresponding Author, Email: ybai@henu.edu.cn