



动力电池热失控与热扩散 机理研究与关键技术

Mechanism and key technologies
for
prevention battery thermal runaway
and thermal propagation

卢兰光 欧阳明高*

2017-8-25

内容 (contents)



- 背景
 - 电池热失控安全性研究思路
 - 热失控诱因及其抑制管理技术
 - 热诱因及相关抑制管理技术
 - 电诱因及相关抑制管理技术
 - 过充电
 - 过放电
 - 内短路
 - 浸水等
 - 机械诱因及相关抑制管理技术
 - 全生命周期电池安全性
 - 热失控蔓延及抑制管理技术
- 是基础

背景



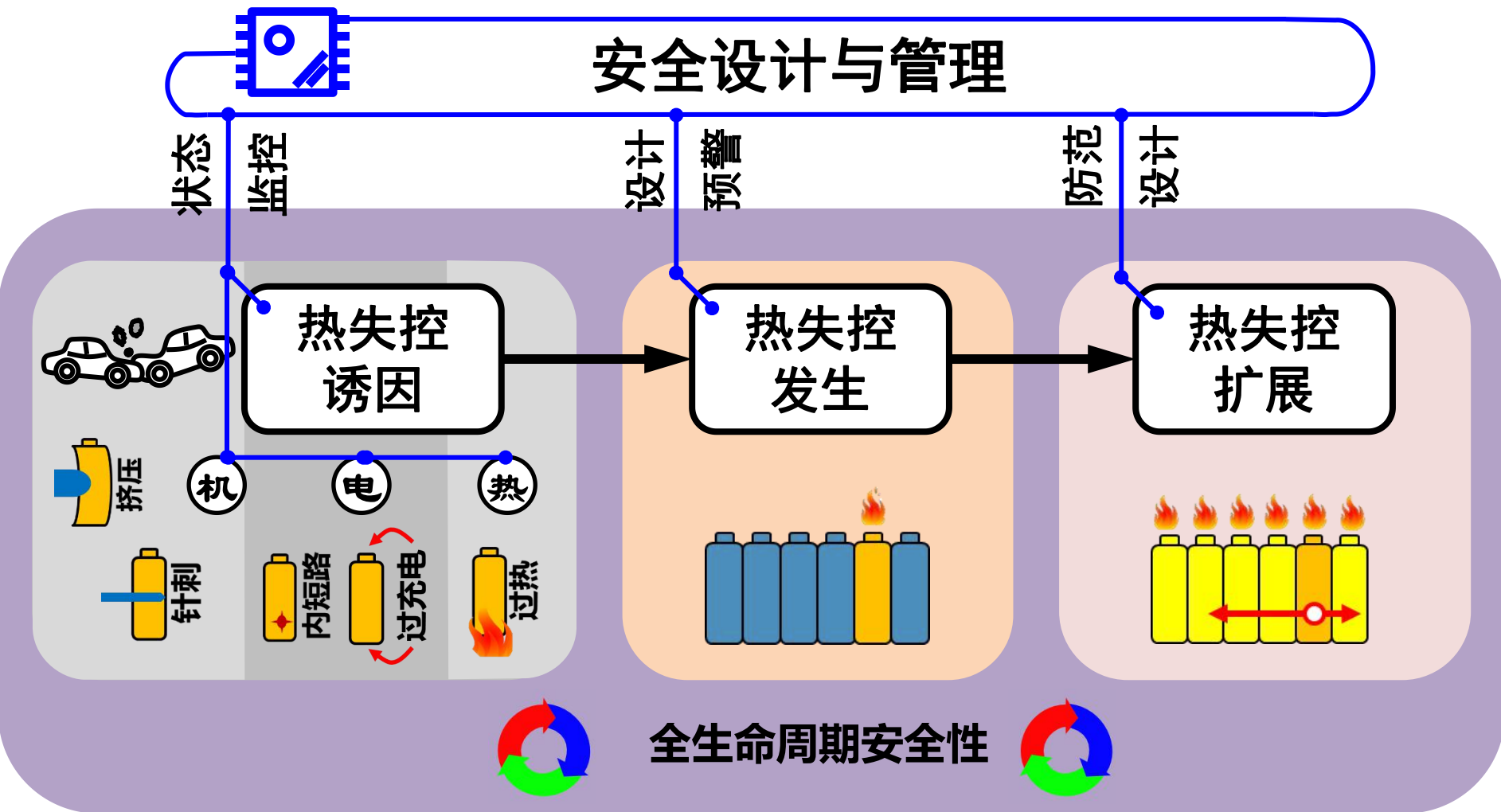
- 消费类锂离子电池的安全事故：
三星Note7手机电池事故
- 航空锂电池事故：波音787
- 乘用车事故，新能源汽车第一把“火”，2011年4月11日杭州电动出租车着火
- 客车事故，新能源客车第一把“火”，2011年7月上海申沃



“电池+电容
纯电动客车”
自燃



电池热失控安全研究思路



热失控诱因



热失控可能由机、电、热多种因素单独或耦合诱发



热诱因



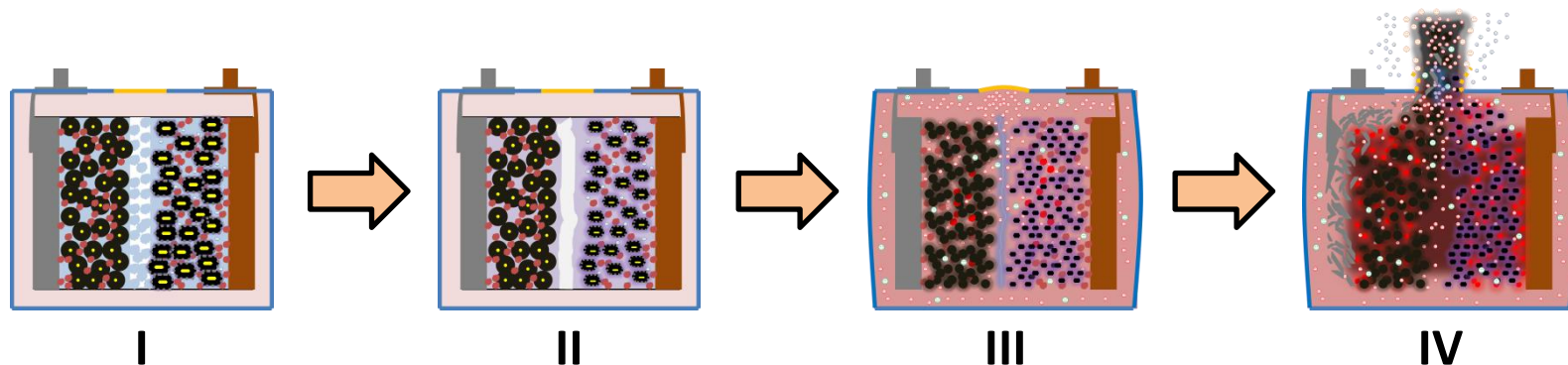
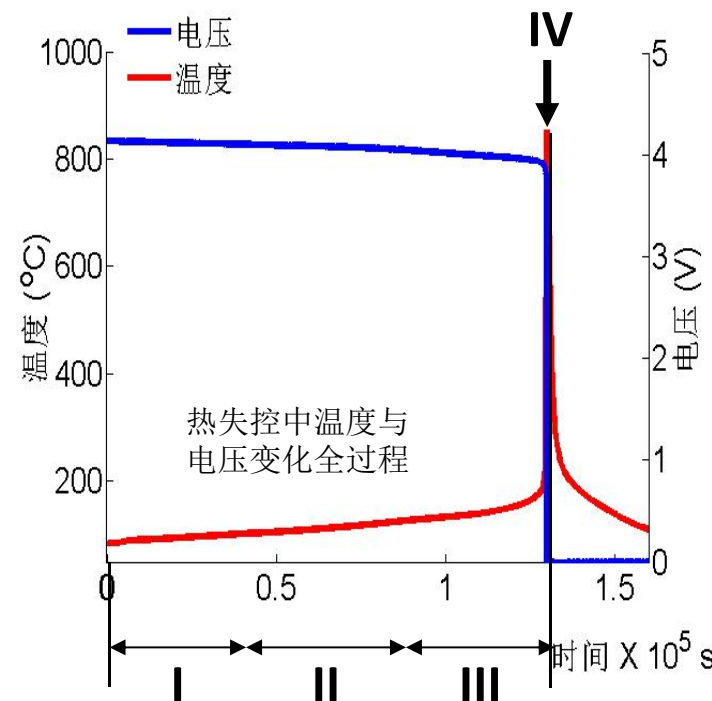
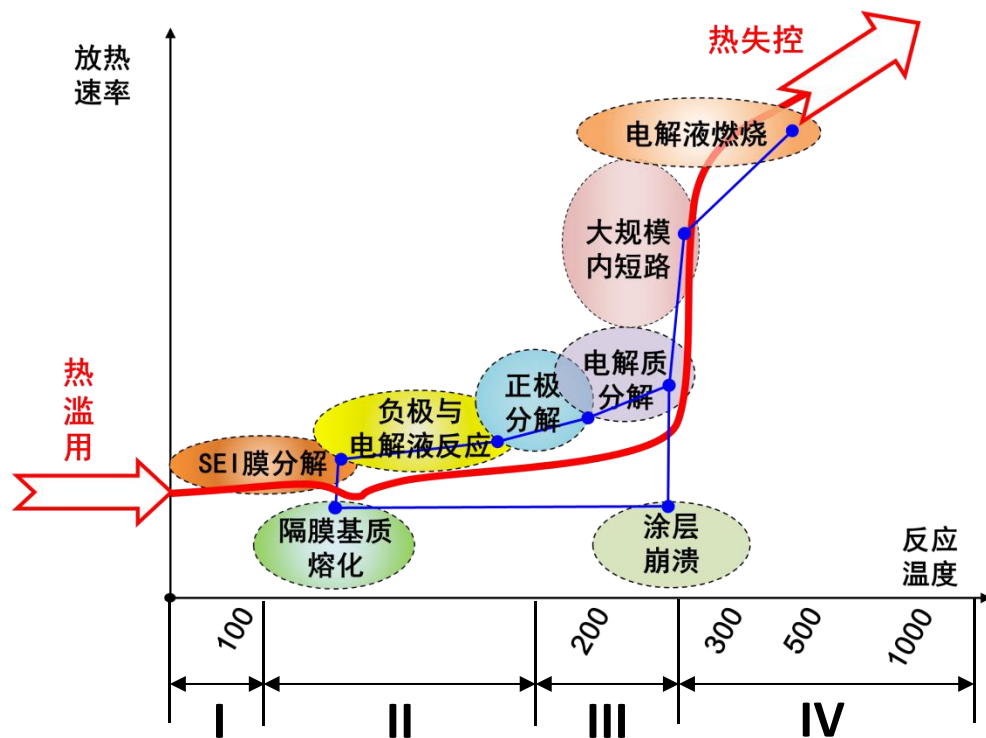
Report of Investigation NRECA PHEV Fire.doc



电池热失控机制



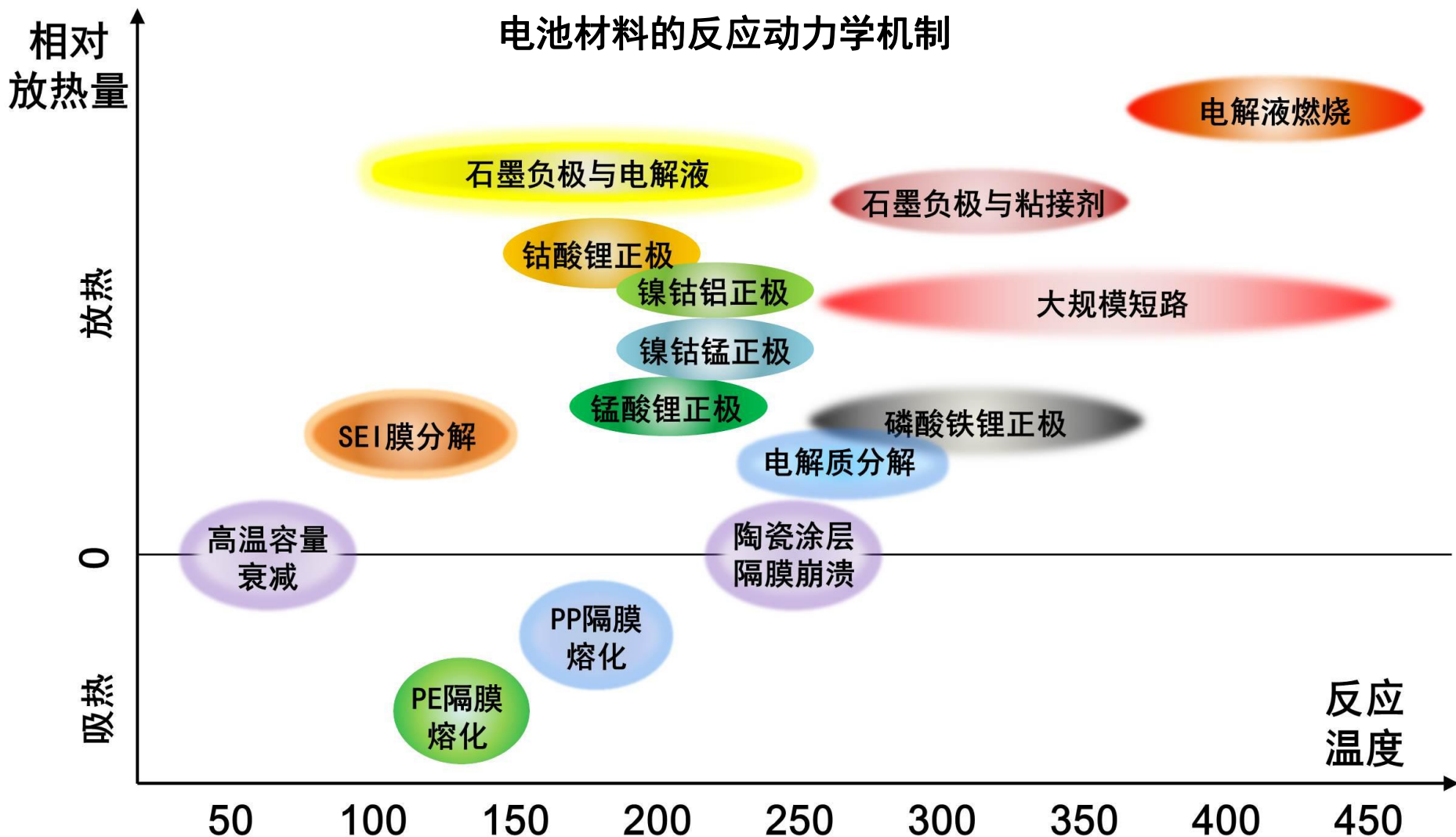
热失控是由副反应引发的链式反应，发热量可使电池温度升高400-1000度



电池热失控机制分析



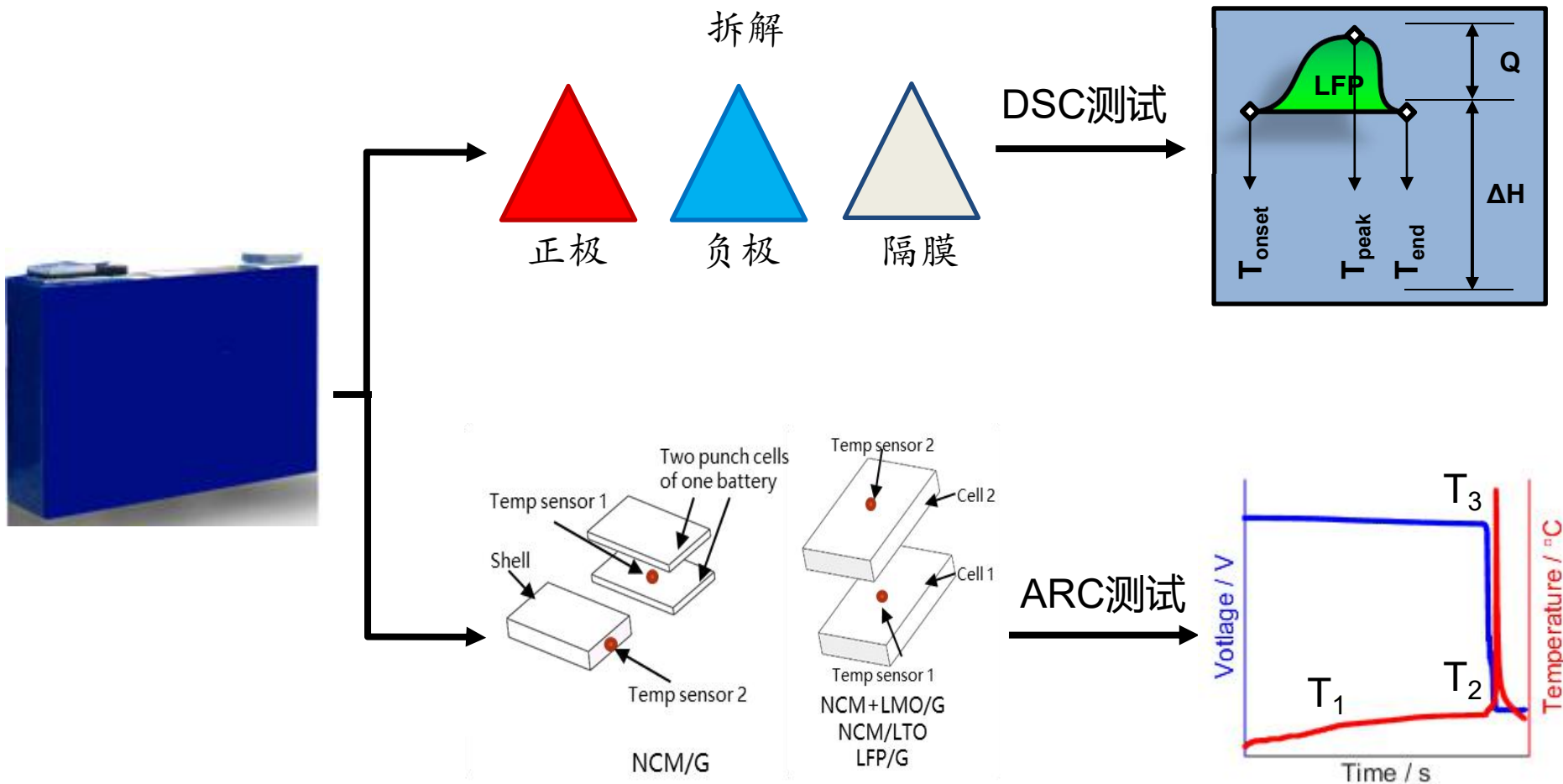
不同种类动力电池热失控反应动力学机制研究



电池热失控机制分析



- DSC：电池材料反应动力学特性测试，获得材料产热特性
- ARC：电池绝热热失控测试，获得电池热失控特征温度

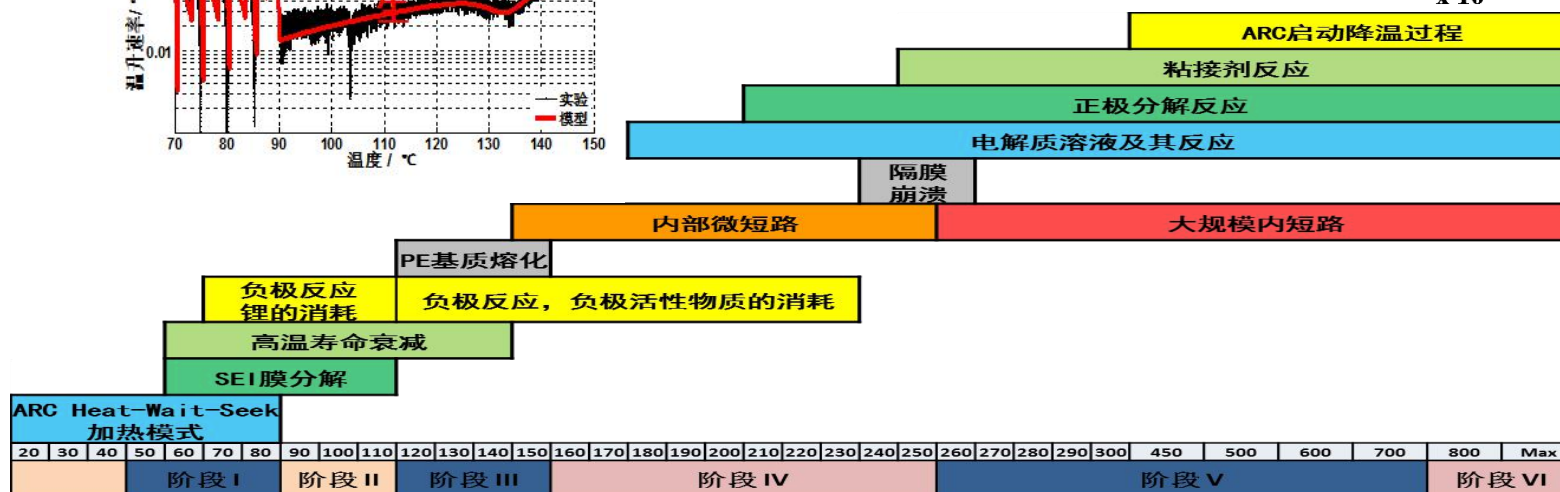
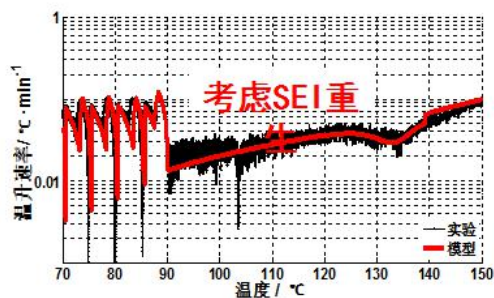
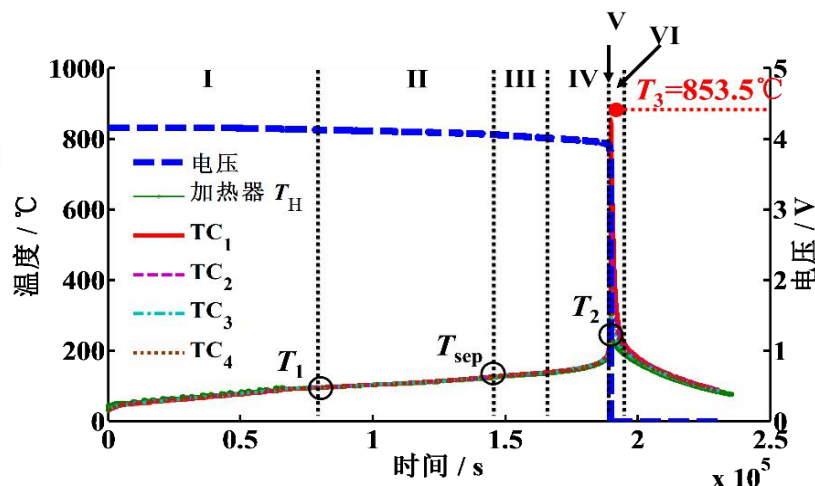


NCM/C过热 热失控



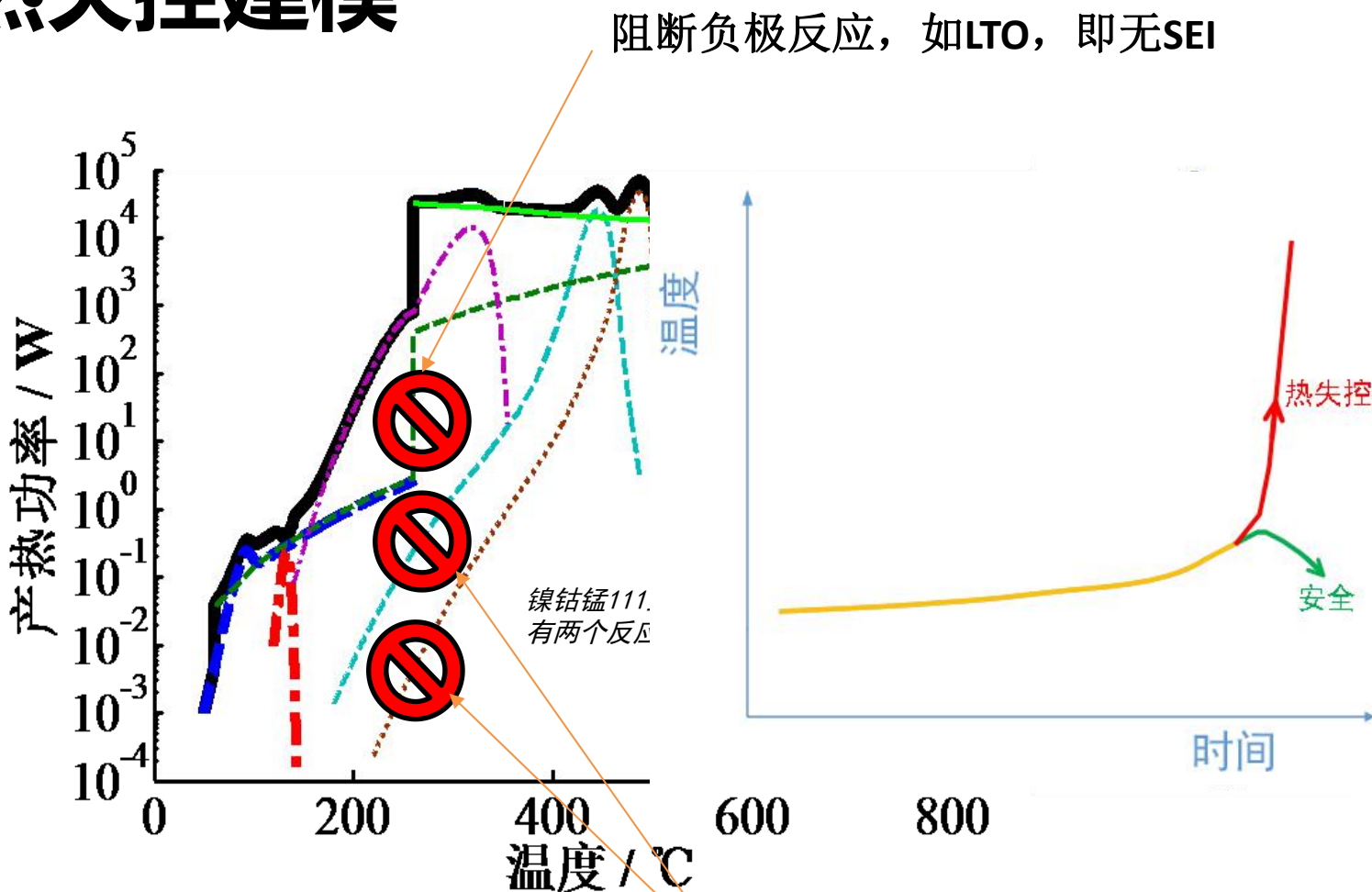
加速量热仪ARC (Accelerating Rate Calorimeter)

绝热热失控温度特性

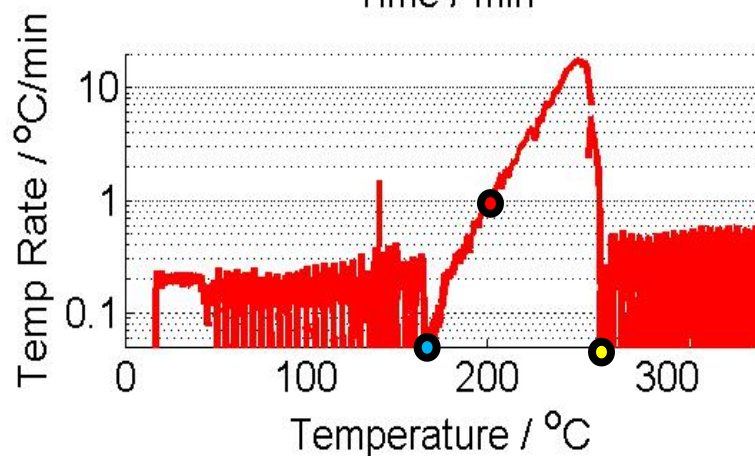
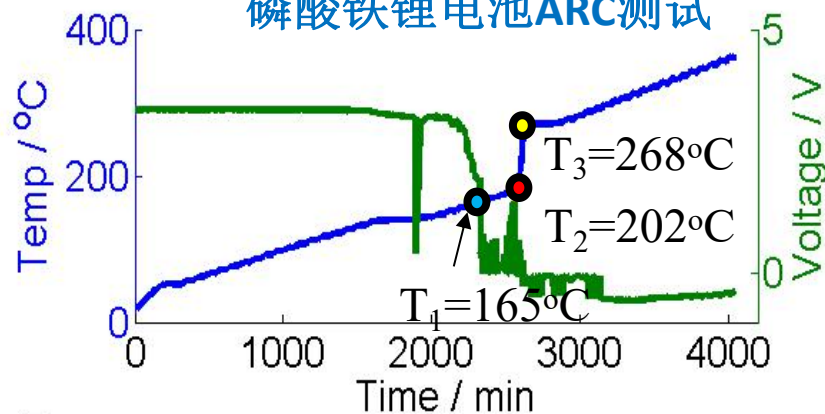


Feng, X., Fang, M., He, X., Ouyang, M., Lu, L., Wang, H., Zhang, M., Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry, Journal of Power Sources 255 (2014) 294-301 (SCI, EI)

热失控建模

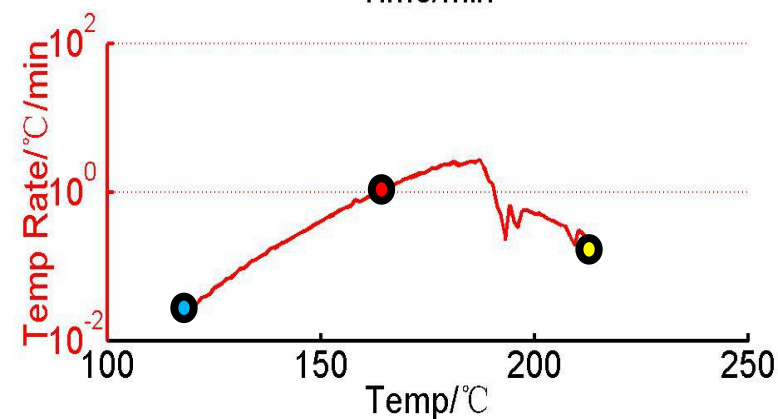
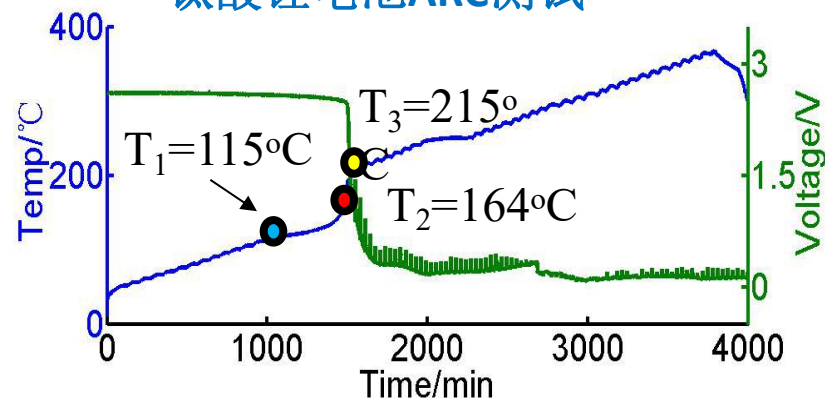


磷酸铁锂电池ARC测试



	长度 mm	宽度 mm	高度 mm	质量
热失控前	69.8	27.2	99.3	393.9
热失控后	69.1	40.2	98.5	324.5

钛酸锂电池ARC测试

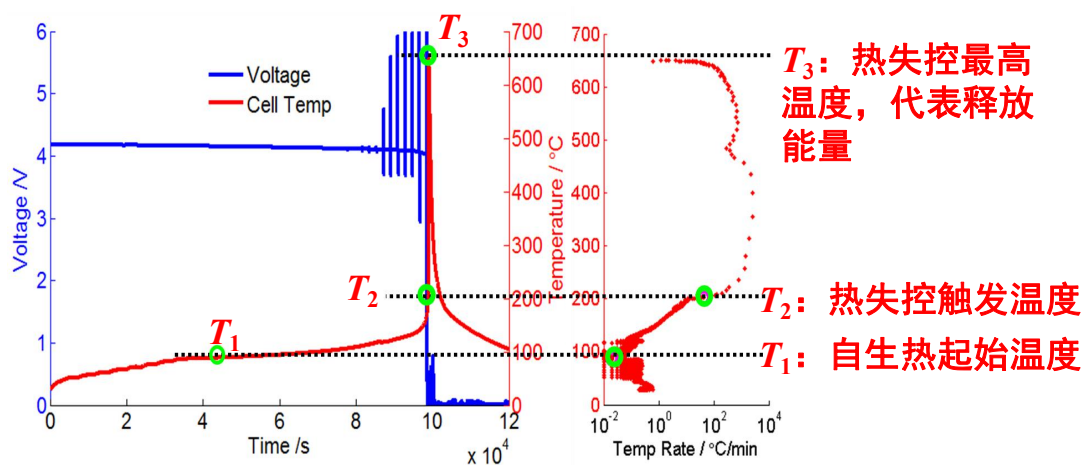


	长度 mm	宽度 mm	高度 mm	质量 g
热失控前	61.7	12.9	93.8	153.0
热失控后	61.0	22.7	93.0	120.3

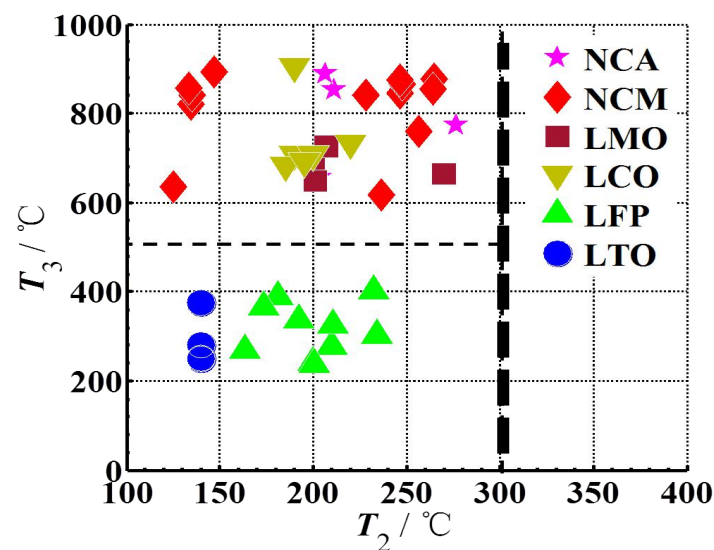
各种电池热安全比较

热失控特征温度与多款电池统计结果

热失控特征温度



多款电池统计结果



T_1 , T_2 , T_3 为电池热失控共性特征, 可用于评价不同种类的动力电池安全性

导致电池过热原因



1. 电池材料安全性？
2. 电池选型、热设计不合理，如电池内阻过高，散热不良，导致电池温度过高。
3. 外短路导致电池温度升高。
4. 电缆接头松动，接触电阻产热，导致电池温度升高，如上述Pruis 的PHEV问题。
5. 外部热量，如外短路电弧、弱电部分短路（均衡电路问题等）引燃。

过热热失控抑制



1. 材料安全性

2. 电池设计

电池合理选型（工况），**热管理设计**、强电弱电设计（尽量减少电线接头、线路电阻，特别对快充要求更高）、结构设计（避免因振动导致接头松动、电池单体、模块、包的可靠固定避免散架导致外短路等问题）

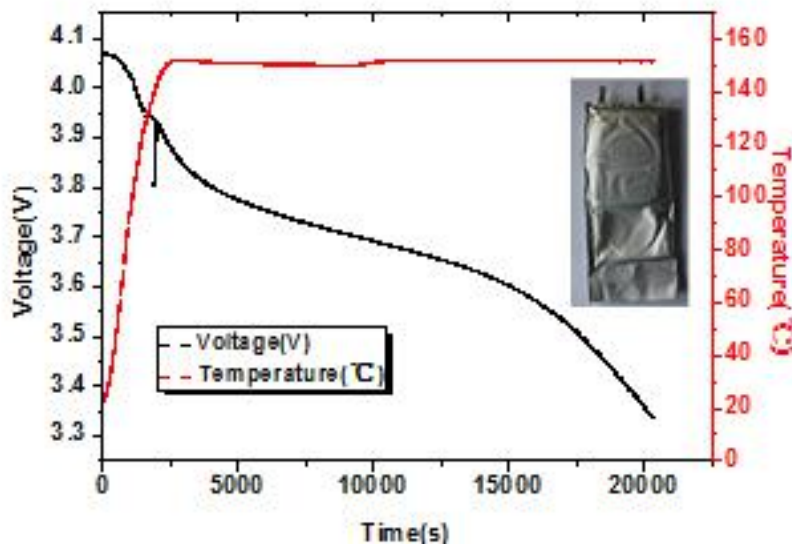
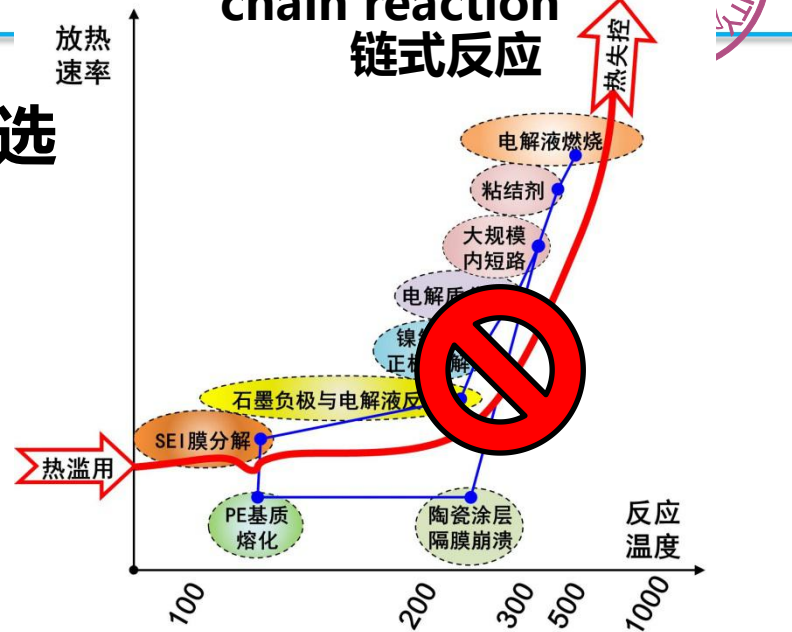
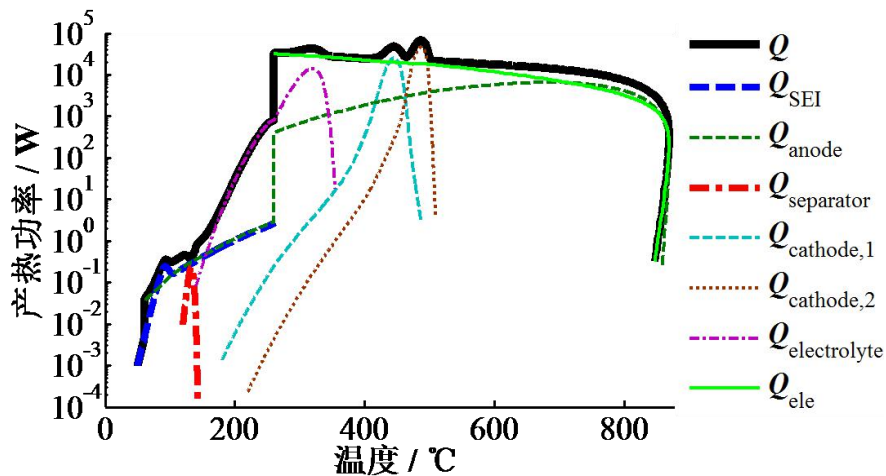
3. 电池管理

- 温度测点，最好每个电池、关键接头（接插件）有温度测点
- 具有短路、绝缘检测功能
- 可燃气体报警
- 具有安全状态的监控

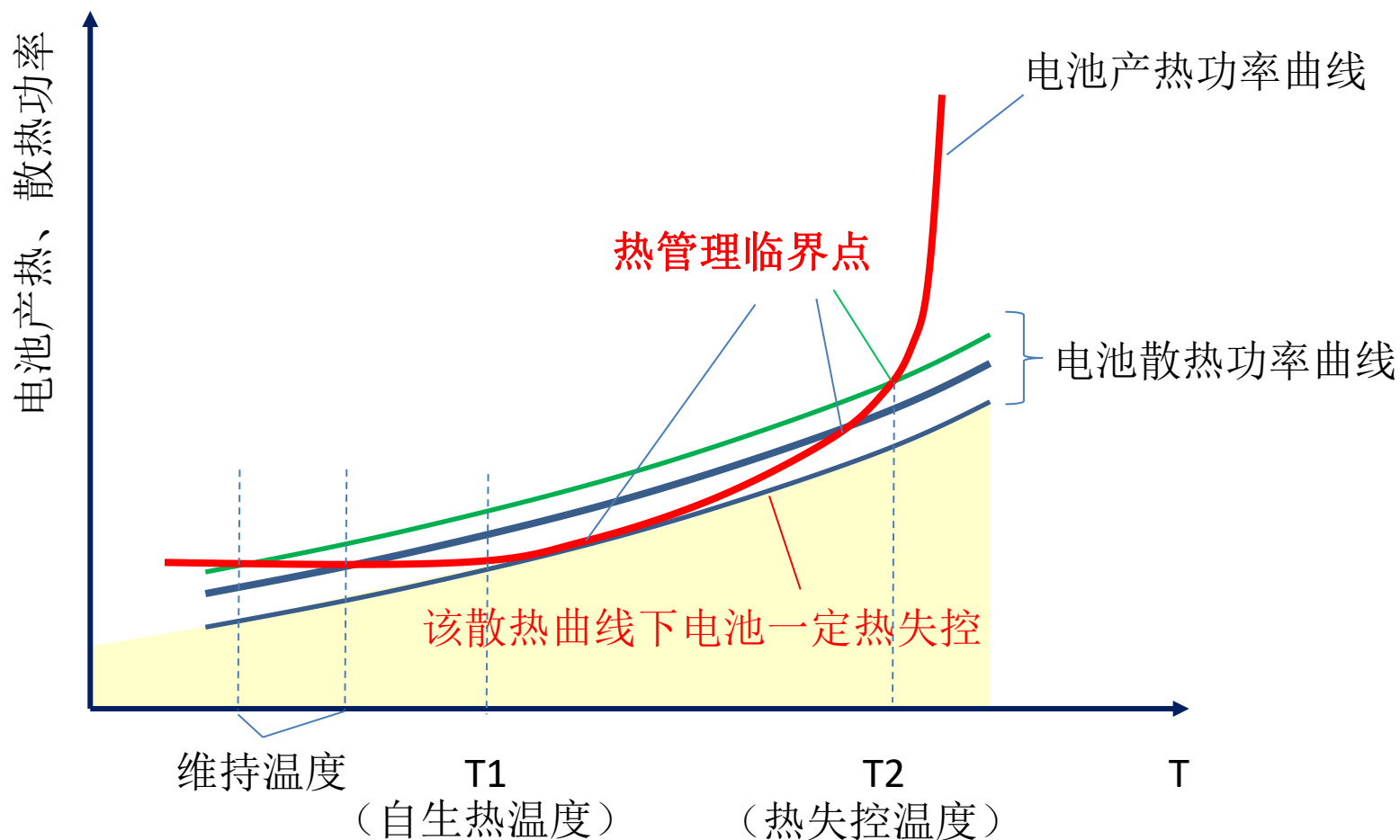
链式反应阻断

可以根据锂离子电池的链式反应机制选择新材料以阻断热失控链式反应。

- 正负极掺杂与包覆;
- 电解液阻燃添加剂;
- 采用聚合物、固态电解液等。



热管理



电池热管理-方案



冷却方式 评价指标	空气		液体	固液	相变材料			热电
	自然 冷却	强制 风冷			液气			
					空调制冷剂	热管	浸液	
系统复杂程度	简单	一般	复杂	简单	较简单	简单	复杂	简单
散热效率	低	一般	高	较高	高	一般	高	一般
降温效果	差	一般	好	较好	好	一般	好	一般
温度一致性	差	较好	好	好	较好	较好	好	一般
功耗	无	较低	较高	无	低	低	低	高
成本	低	低	高	较低	一般	高	高	高
寿命	长	长	较长	长	长	长	长	一般
应用场合	BEV	BEV,PHEV, HEV	HEV,PHEV, BEV	BEV	BEV,PHEV	BEV, PHEV	BEV, PHEV	B E V , PHEV
应用情况	应用，日 产	应用较广泛, 丰田、 本田	应用广泛	研究中	应用，宝马	研究中	研究中	用于空调 加热

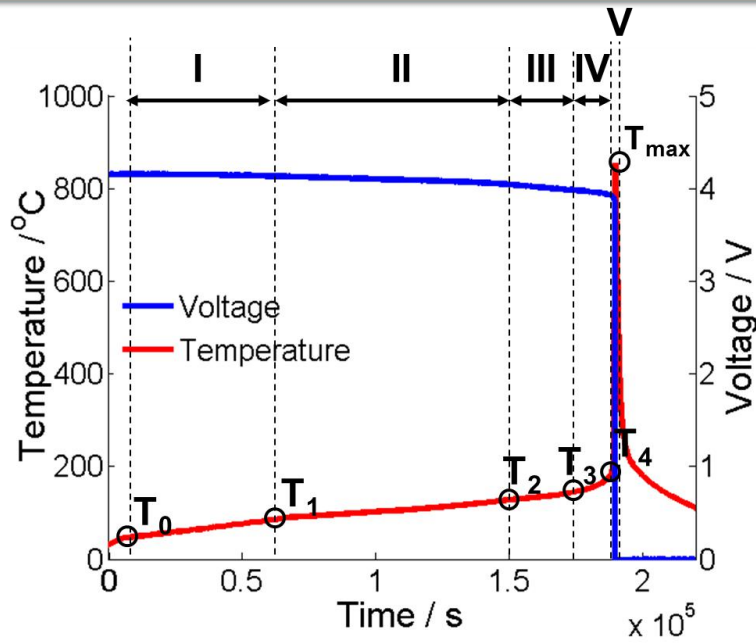
18

安全状态(SOS)

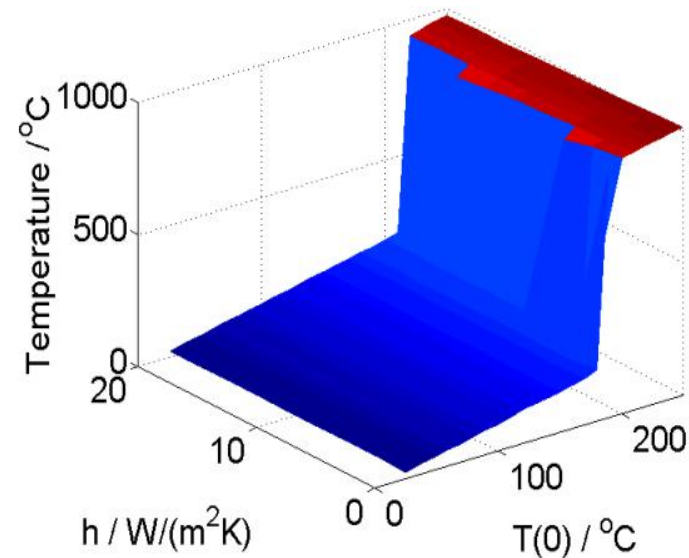
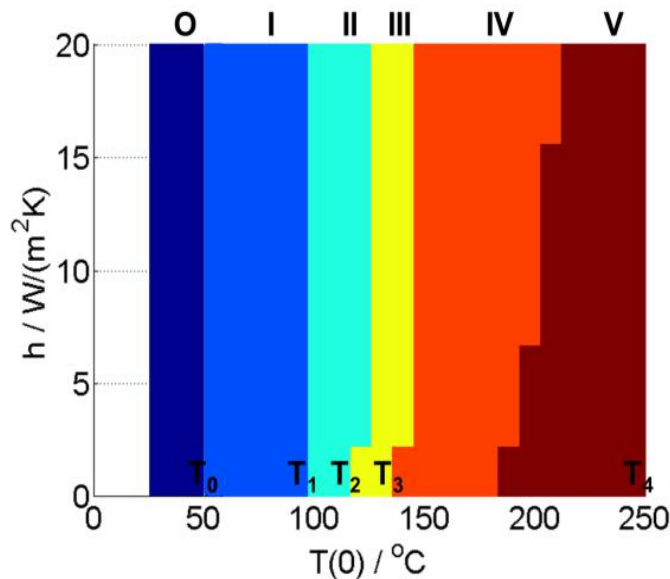


SOS mode I

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{Q(t)}{MC_p} \quad T_{\max} = \max_{0 < t < t_0} \left\{ T(0) + \int_0^t \frac{dT(t)}{dt} dt \right\}$$



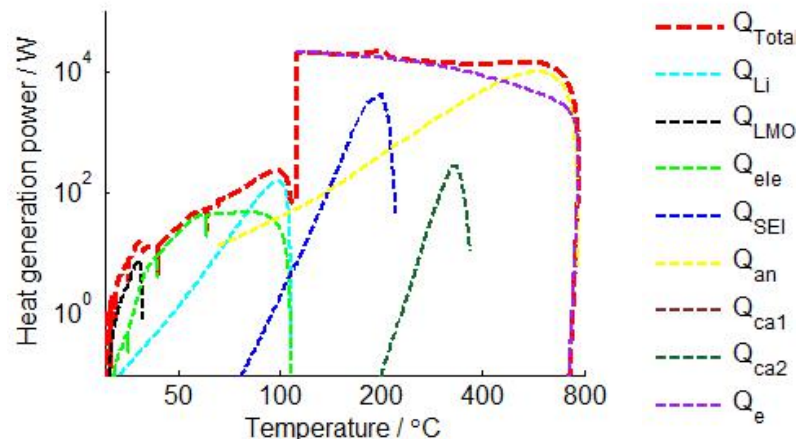
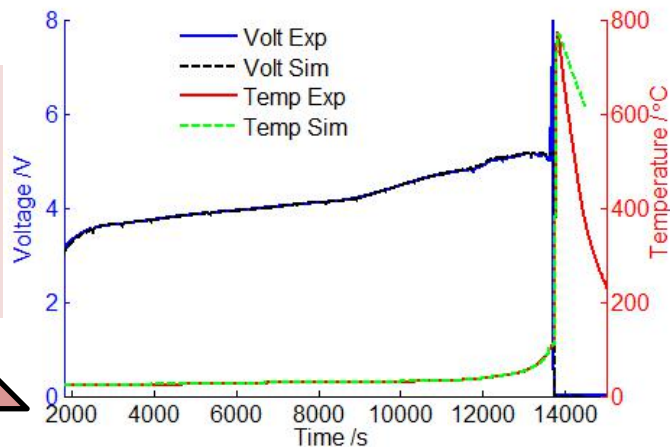
$T_{\max}$	SOS level	
$T_{\max} < T_0$	O	normal
$T_0 < T_{\max} < T_1$	I	Safe but serious degradation
$T_1 < T_{\max} < T_2$	II	Safe problem, serious degradation
$T_2 < T_{\max} < T_3$	III	Serious safe problem, battery unusable
$T_3 < T_{\max} < T_4$	IV	Very danger
$T_{\max} > T_4$	V	Battery is about to thermal runaway



电诱因：过充电（大幅过充）

建立了全工况过充电热失控“热-电”耦合模型，可预测电池过充电行为

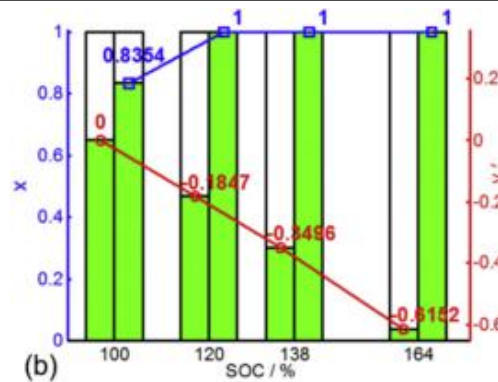
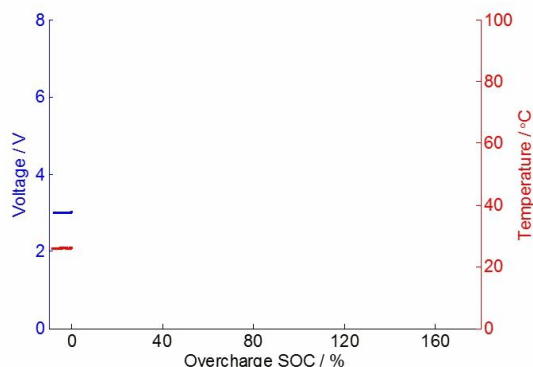
模型仿真

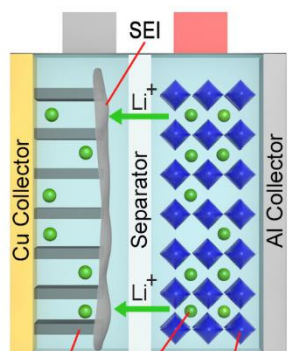


揭示机理

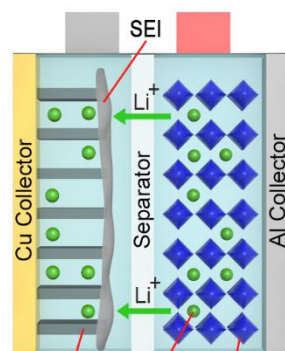
120% < SOC < 138%	负极析锂，正极过渡金属溶解，内阻增加
138% < SOC < 160%	电解液在高电压下分解，正极分解，温度加速上升，电池开始膨胀
SOC > 160%	电池膨胀至破裂，电池电压、内阻快速上升，热失控发生

研究基础

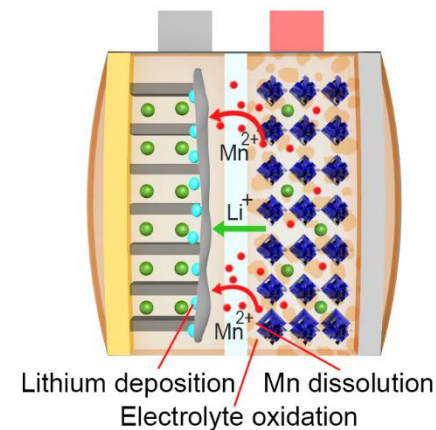




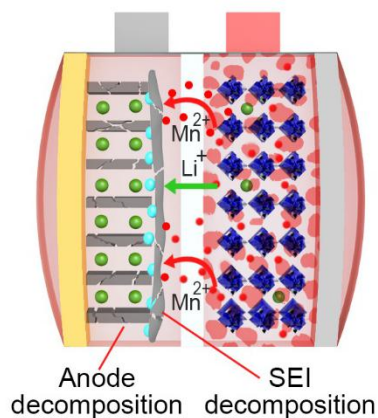
Graphite NCM+LMO
Intercalated lithium
(a) Before overcharge
($0 < \text{SOC} < 1$)



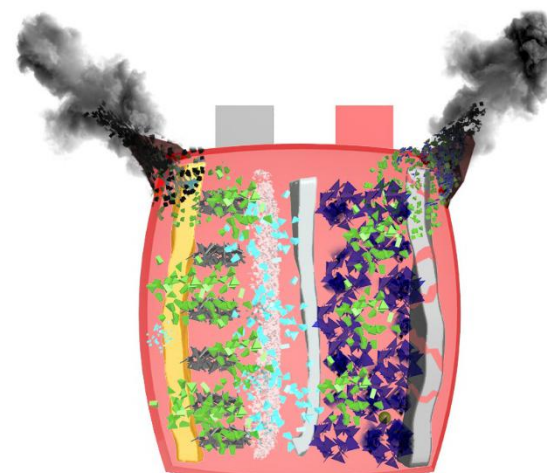
Graphite NCM+LMO
Intercalated lithium
(b) Stage I
($1 < \text{SOC} < 1.2$)



Lithium deposition Mn dissolution
Electrolyte oxidation
(c) Stage II
($1.2 < \text{SOC} < 1.4$)



Anode decomposition SEI decomposition
(d) Stage III
($1.4 < \text{SOC} < 1.6$)



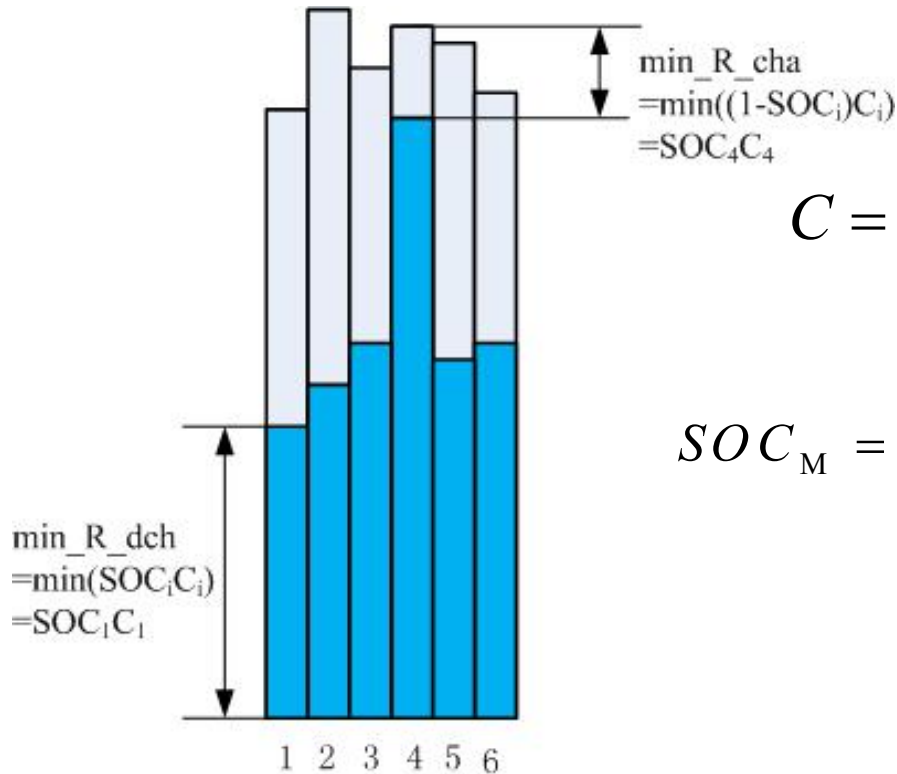
Battery rupture
(e) Stage IV
($\text{SOC} > 1.6$)



过充电产生原因

什么原因导致？ 充电机故障；管理不合理（没有监控到每个电池电压）导致电池过充/过放

Pack SOC



$$C = \min(SOC_i C_i) + \min((1 - SOC_i) C_i)$$

$$C_R = \min(SOC_i C_i)$$

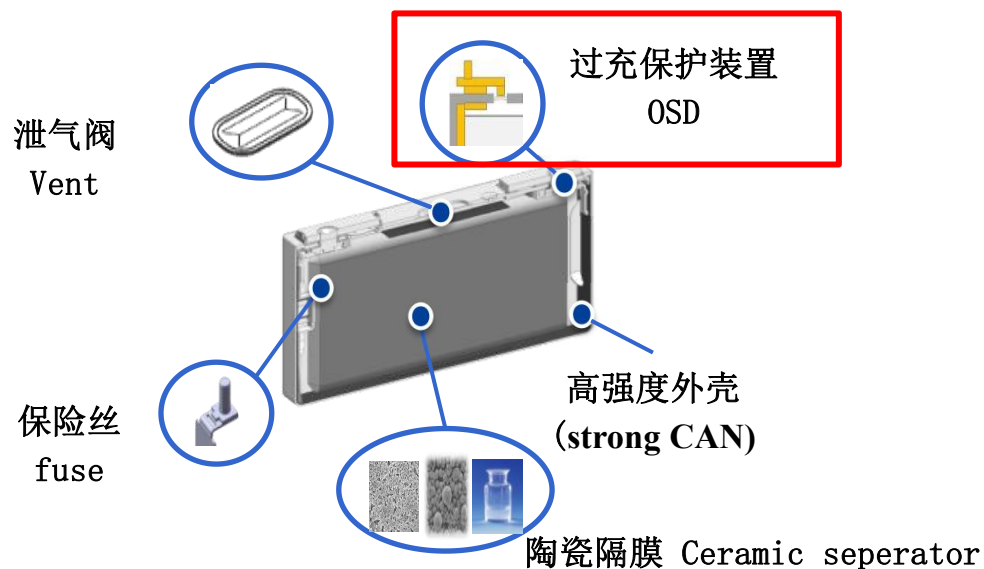
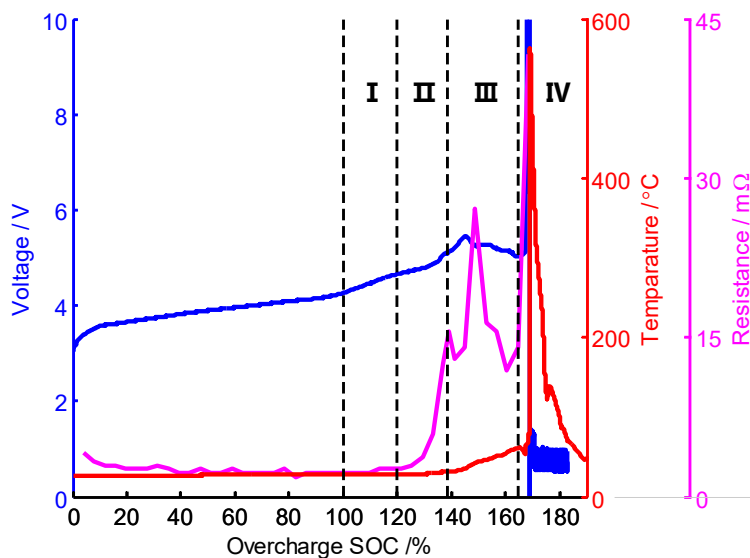
$$SOC_M = \frac{\min(SOC_i C_i)}{\min(SOC_i C_i) + \min((1 - SOC_i) C_i)}$$

- 大电流充电导致的局部过充
- 极片涂层、电液分布不均引起的局部过充
- 正极性能衰减过快等

过充电过放电抑制管理



- 充电机和BMS双重保障，监测电池总电压和每串电池电压，过充SOS。
- 电池材料和单体设计



三星 SDI 专利

电诱因：内短路



Sony 2008年10月公布，累计事件概率0.000016%。

短 路

制造过程

- 材料中金属杂质
- 隔膜表面导电粉尘
- 正负极错位
- 极片毛刺
- 电解液分布不均等

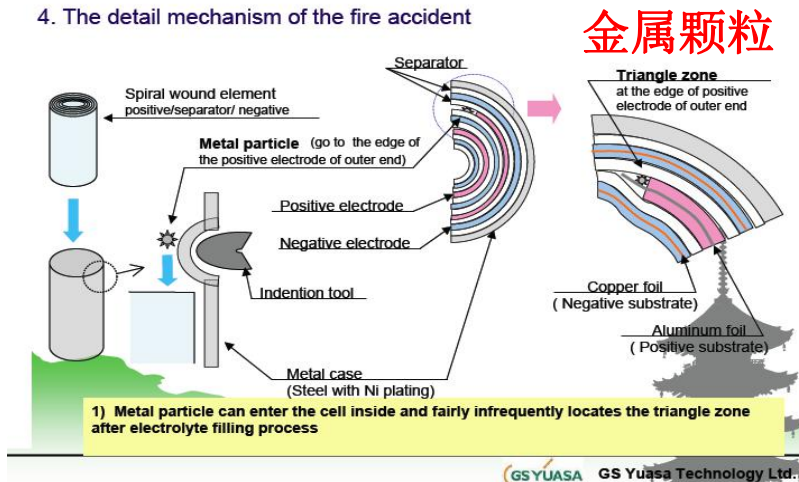
应用过程

- 负极表面析锂
- 低温充电
- 大电流充电
- 负极性能衰减过快
- 高温、高电压、挤压、疲劳隔膜破坏

(1) 电池制造杂质问题 (金属颗粒、金属离子) 导致

Summarized Mechanism

4. The detail mechanism of the fire accident



金属离子

iron (Fe) ions

(2) 充放电电池膨胀收缩 (卷绕式更容易膨胀)

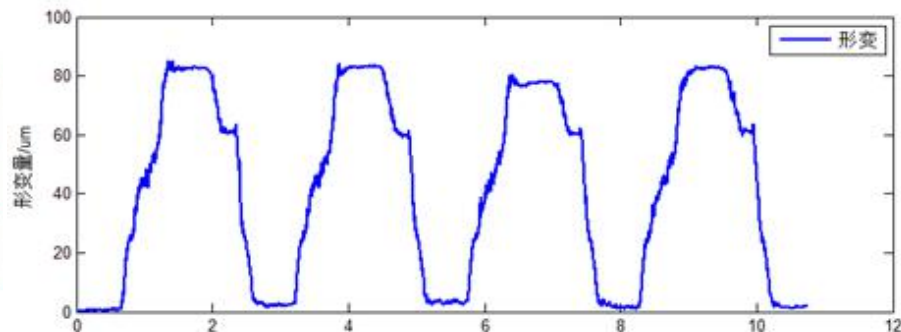
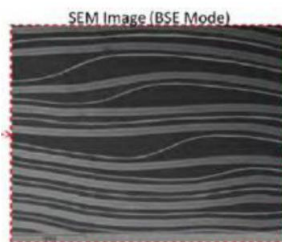
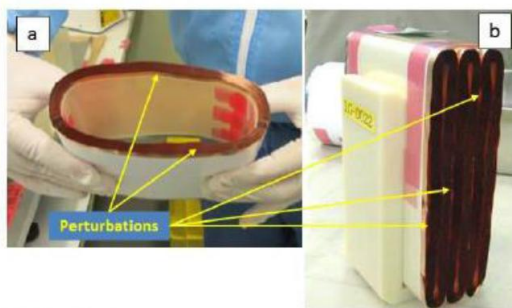
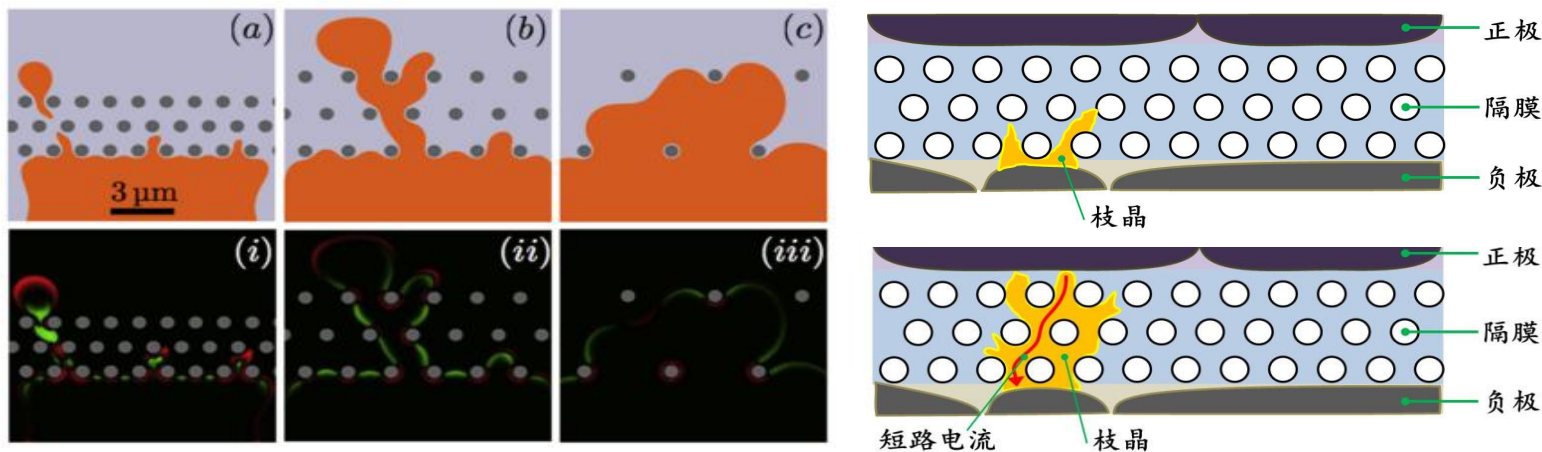
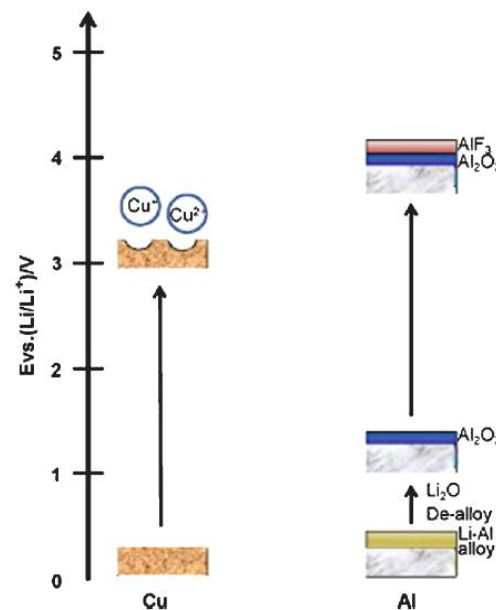


Figure 16. Winding flattening process.

(3) 析锂不当充电、电池缺陷（气泡）



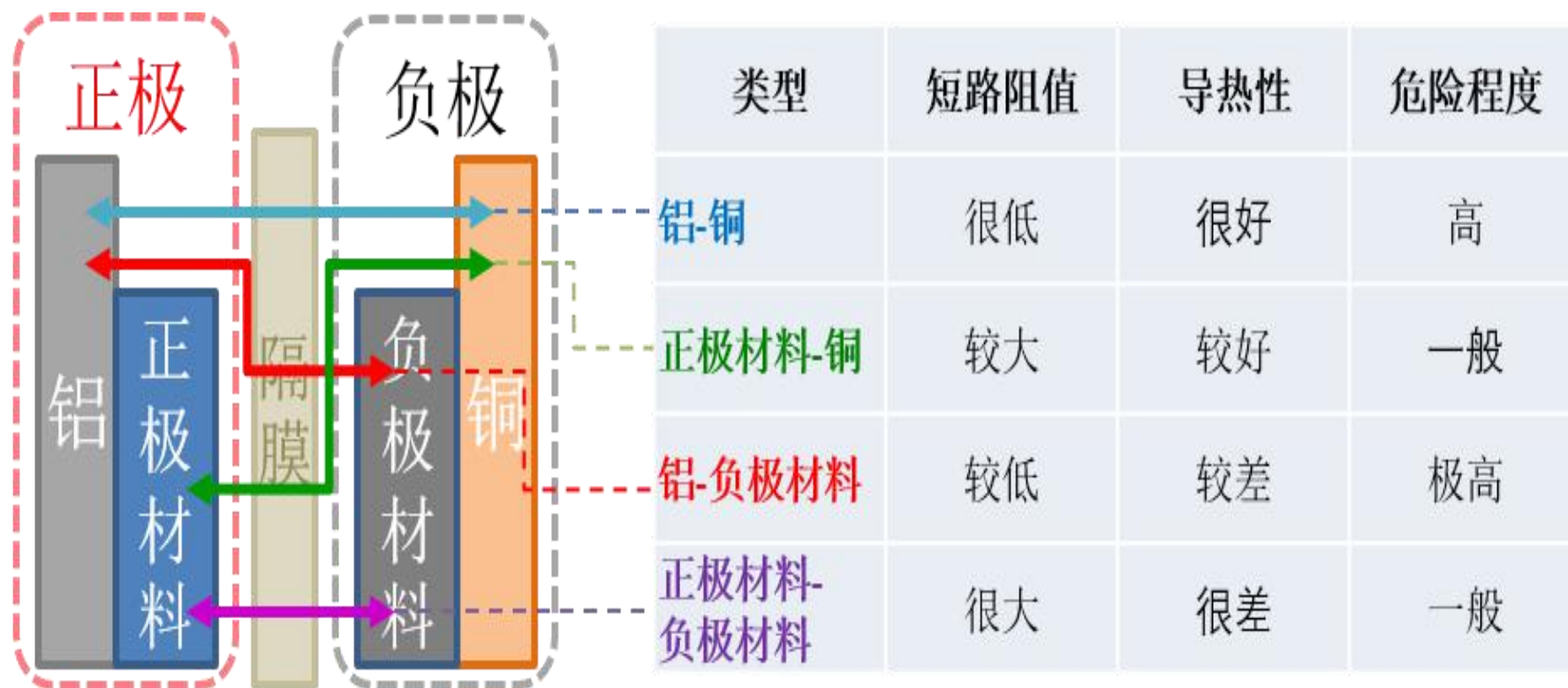
(4) 过充过放电导致铜Cu、AL腐蚀，还原后形成枝晶



内短路类型

• 内短路有4种类型

- 内短路是电池内部建立起的正负极电子导通，与原有离子导通形成回路。
- 内短路的短路阻值由接触的两种材料中导电性较差的一种决定。



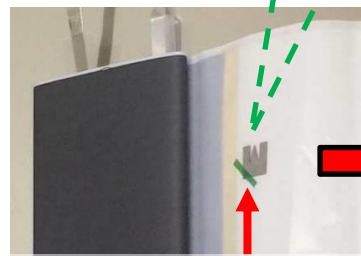
设计并开展了内短路替代实验，研究并揭示了内短路耦合机制

- 制成具有尖刺结构的记忆合金内短路触发元件，植入电池内部；
- 升温使尖刺结构翘起并刺穿电池隔膜，引发电池内短路。

室温，未触发时平整



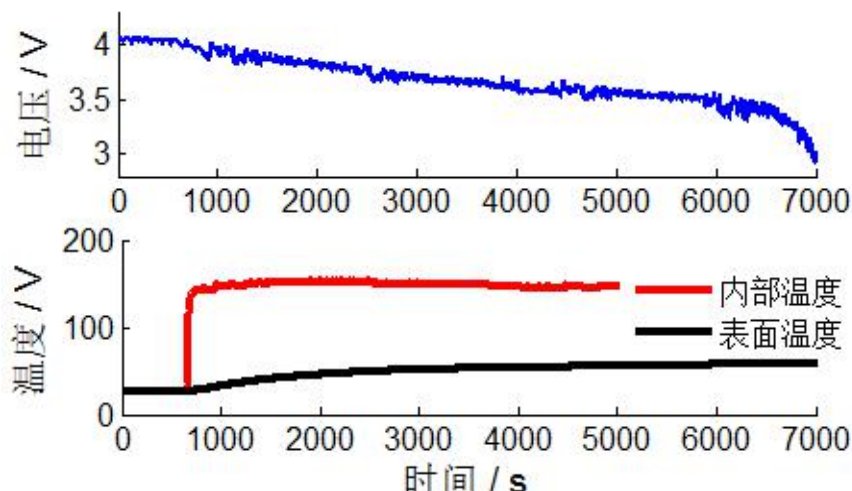
70°C，触发后尖刺刺出



触发元件植入电池



触发可控内短路



内短路热失控的抑制方法



✓ 电池选择、电池单体容量选择（硬）

尽量选择电池材料、单体制造环境好的生产商（原材料和单体生产商要可靠），避免外部颗粒、杂质导致的内短路

选择材料安全性好的电池（通过针刺安全测试的电池）PTC材料

✓ 电池管理BMS

- ① 防止锂枝晶的形成（软件，充电控制）.
- ② 内短路的安全预测（软）

充电管理

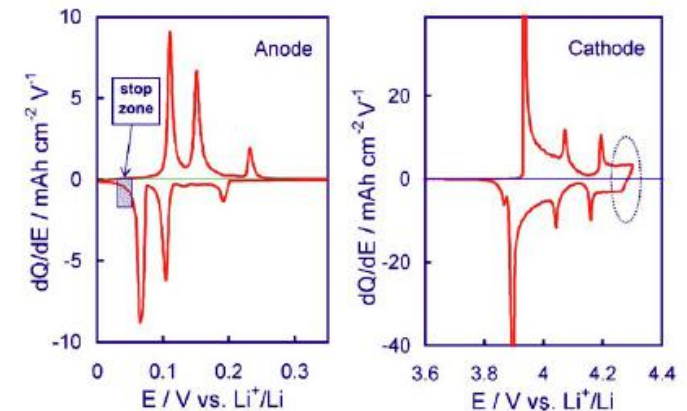
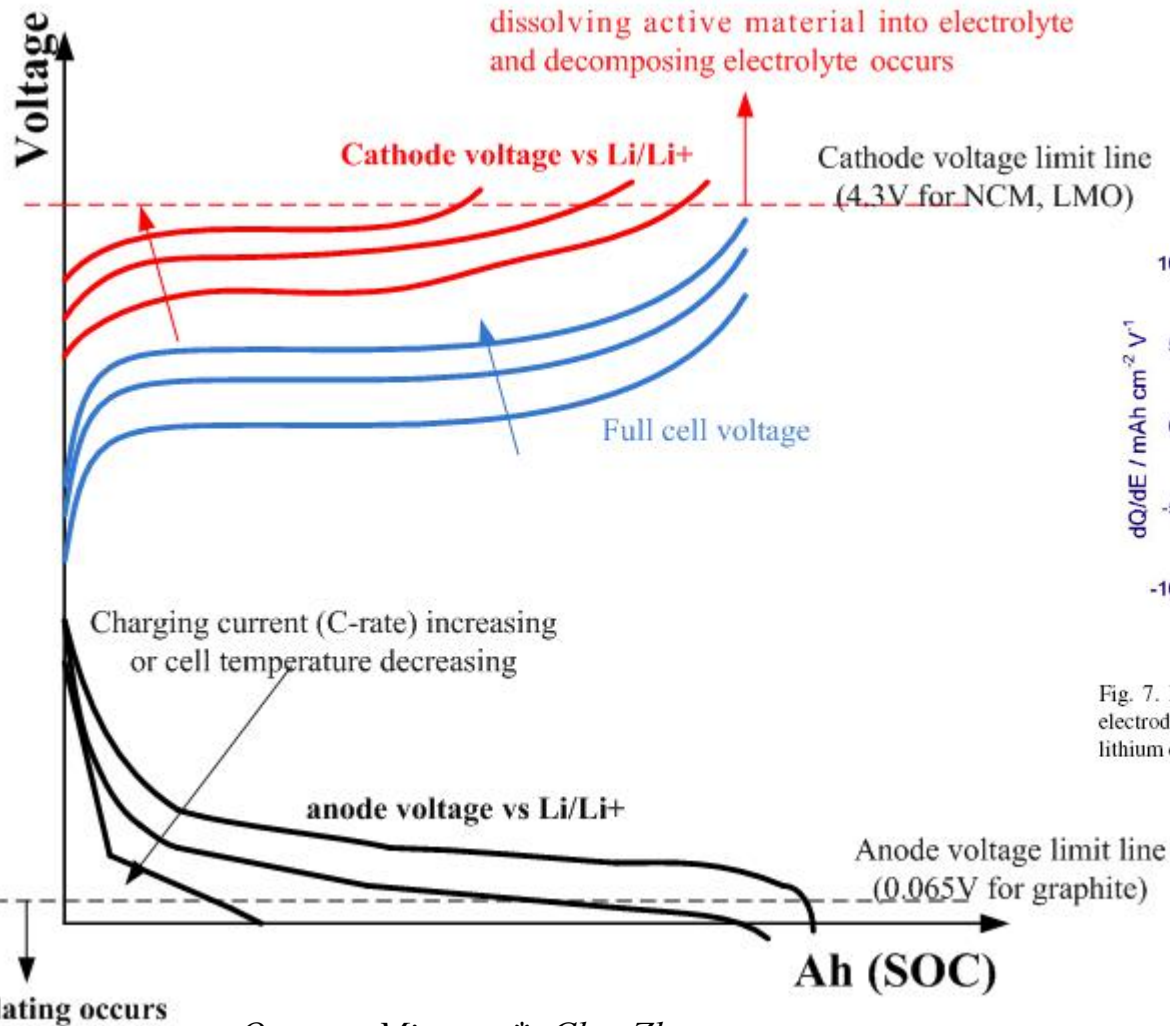


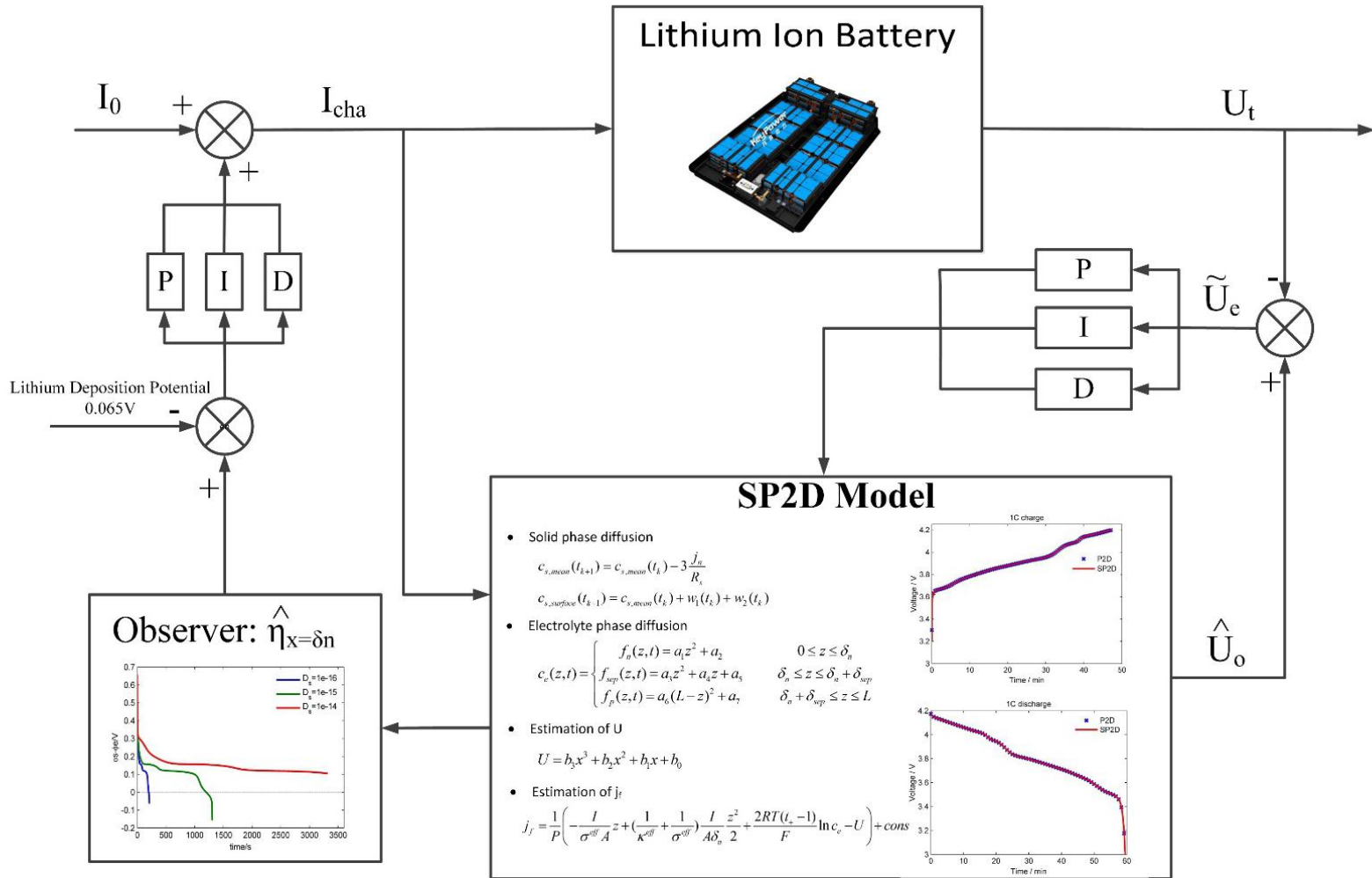
Fig. 7. Plots of differential capacities vs. potential for MCMB and LiCoO₂ electrodes, which were recorded during cycling at 0.1C using a three-electrode lithium cell, respectively.

Journal of Power Sources 160 (2006)
1349–1354

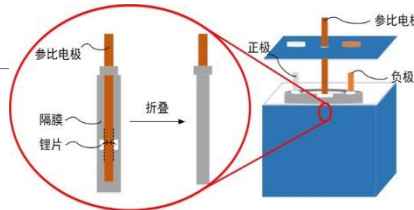
Journal of Power Sources 161 (2006)
1385–1391

Ouyang, Minggao*; Chu, Zhengyu; et al J POWER SOURCES 279(2015).

基于负极电位观测器的充电控制



Ouyang, Minggao*; Chu, Zhengyu; et al J POWER SOURCES 279(2015).



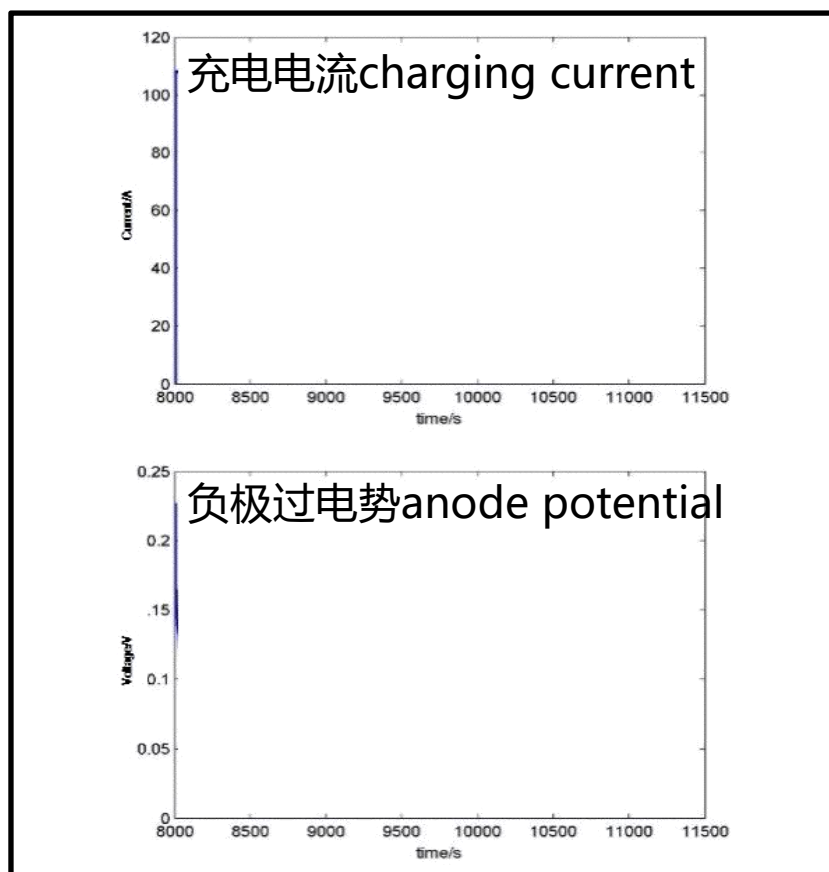
基于三电极电池的负极电位
在线观测标定

基于SP2D模型的快速充电控制



- 通过端电压可以观测负极过电势.
- 始终维持负极过电势在安全范围内，获取最优充电策略

充电后负极极片表面：



未见析锂 (无损快充策略)
no lithium metal deposition
With the proposal rapid charge



- 与耗费同样充电时间的恒流充电策略作对比
- 恒流充电策略使负极表面发生了析锂

表面析锂(1.13C 恒流充电策略)
Lithium metal deposition
with normal rapid charge



内短路热失控演变与辨识识别



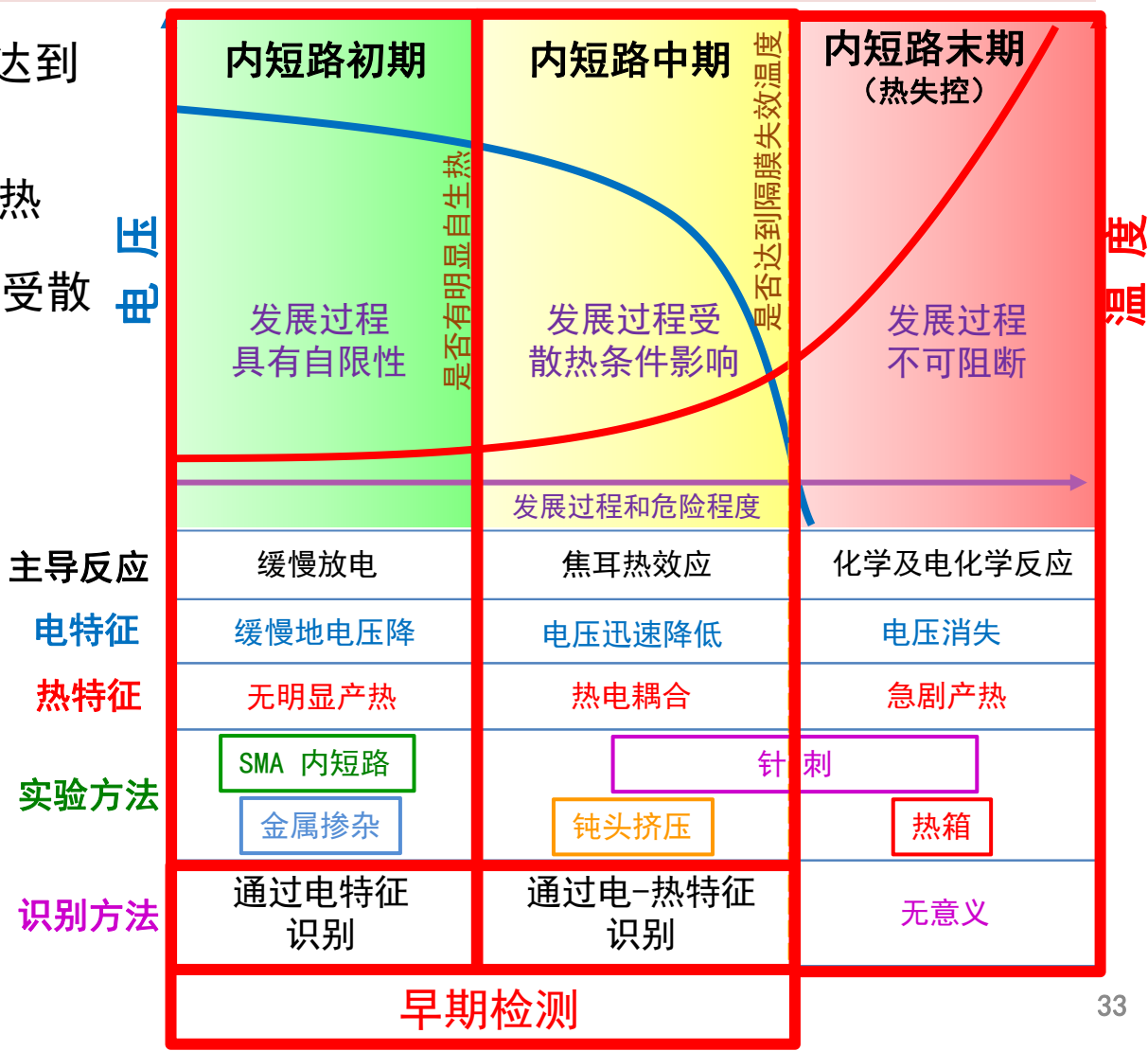
三阶段：初期、中期、末期三个阶段

依据是否有明显自生热、是否达到隔膜失效温度划分为三个阶段。

- 初期：缓慢放电，无明显产热
- 中期：热聚集，出现温升，受散热条件影响
- 末期：形成放热链式反应，不可阻断。

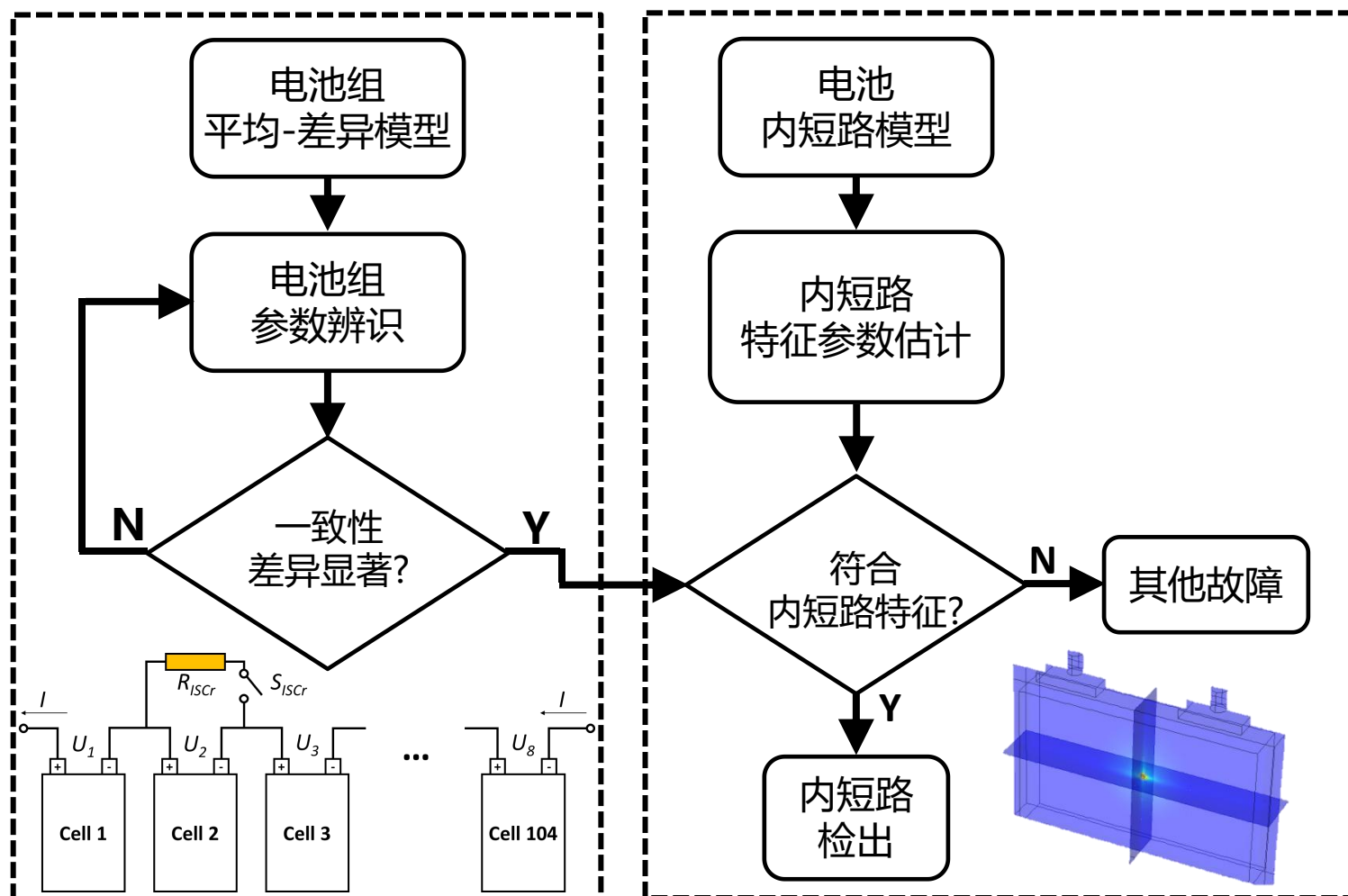
为防止发生热失控，必须要末期阶段前将内短路检测出来！

Should be detect before the late stage



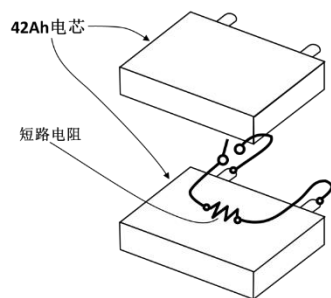
内短路故障早期诊断

- 首先基于电池组平均-差异模型判定可能的内短路故障单体
- 基于电池内短路热-电耦合模型,判断内短路特征参数,确定内短路故障

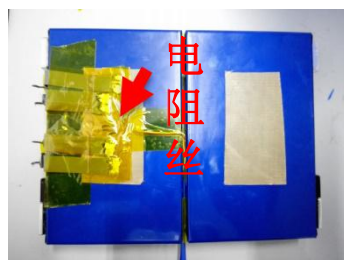


内短路故障早期诊断

电池模块内短路检测实验



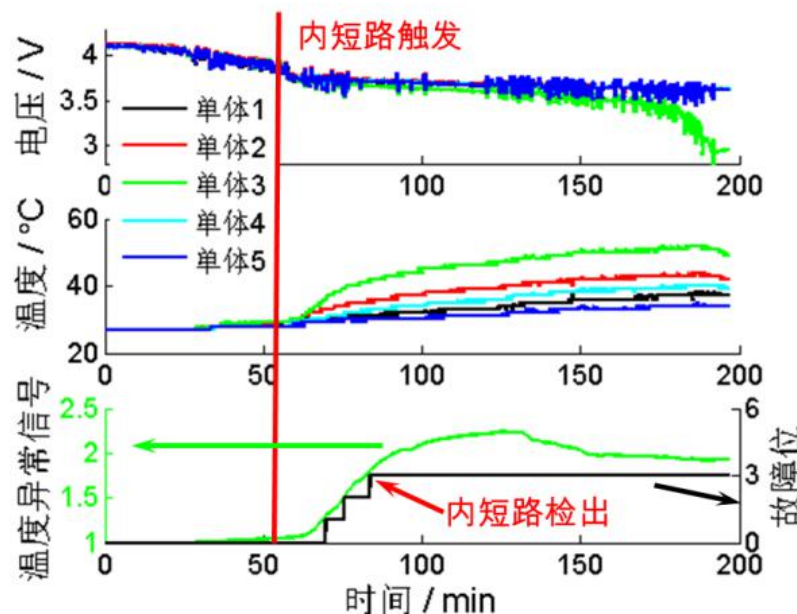
原理图



实物图



模组图

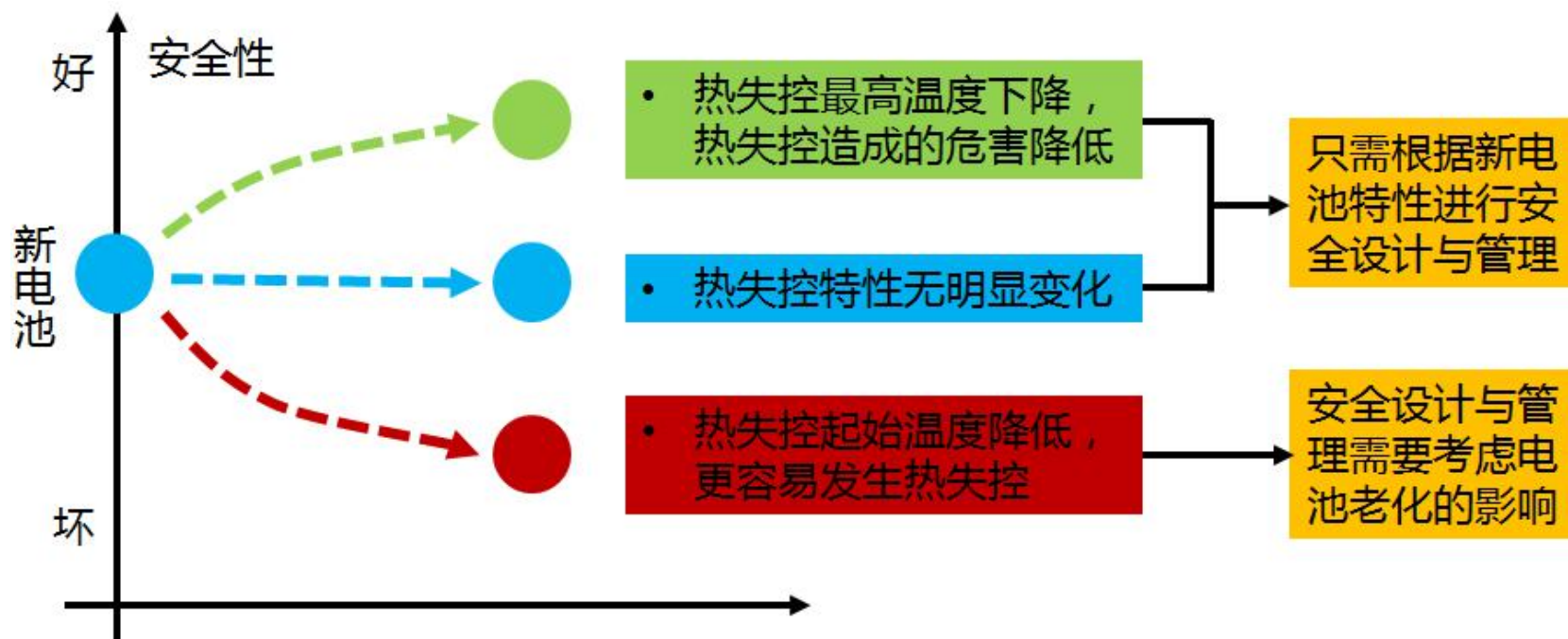


内短路 电阻/ Ω	内短路 检出时间	热失控 时间	内短路检出 提前时间
0.16	13min13s	29min	15min47s
0.2	23min33s	39min	15min27s
0.21	13min33s	39min	25min27s
0.27	17min04s	5.6h	5.3h

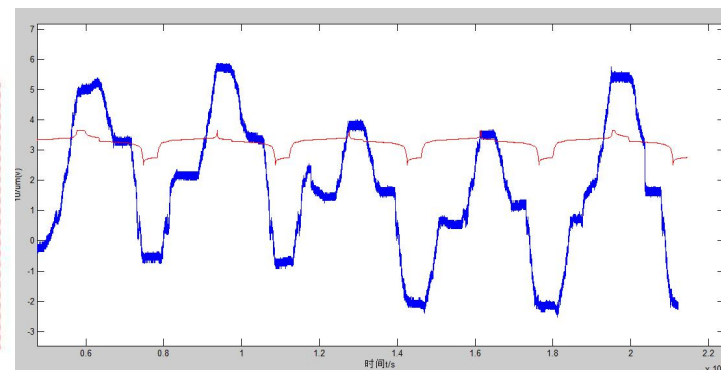
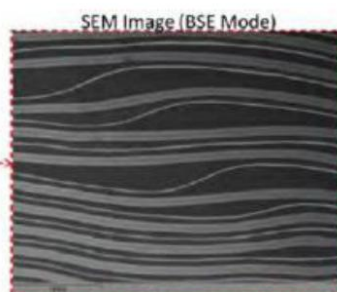
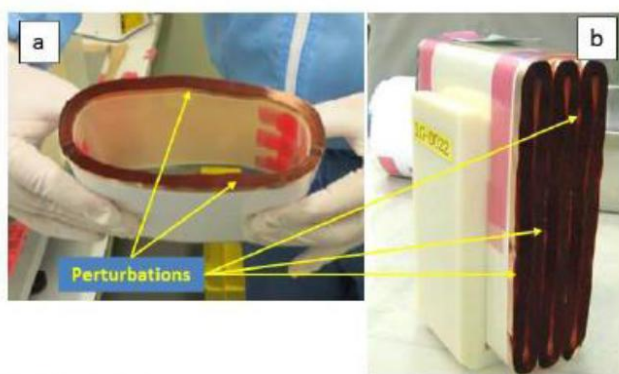
发明国际领先的内短路电压-温度特征联合识别技术，可以至少提前15min将可能造成严重热失控事故的内短路识别出来。

老化后电池安全性

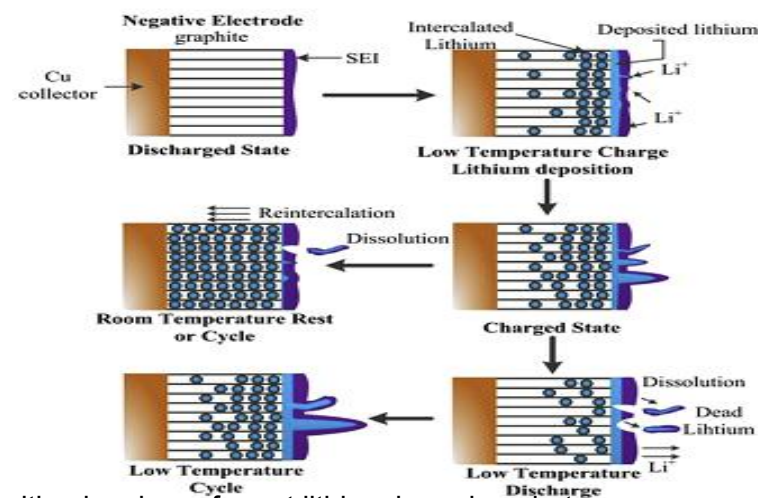
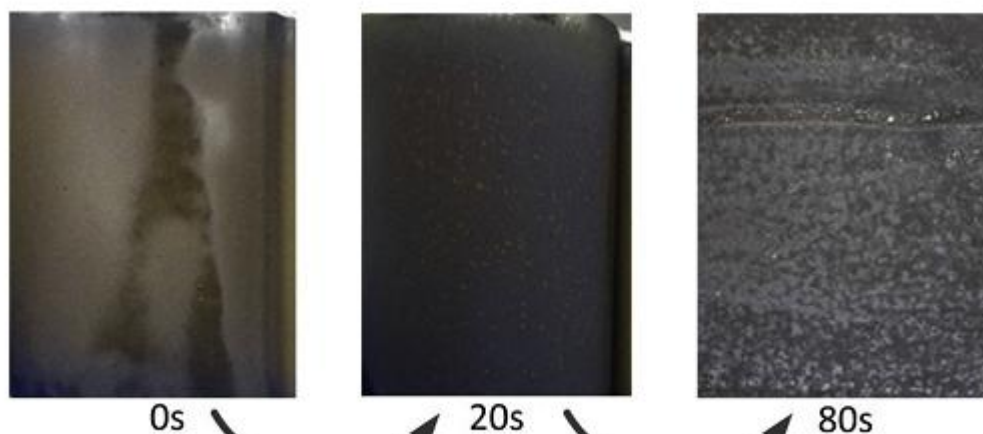
- 现有安全性的检测和研究大多针对新电池系统
- 电池系统老化后安全性变化规律未知
- **无法排除动力电池老化后带来的安全隐患**
- **动力电池梯次利用安全性评估与筛选方法缺失**



- 循环过程中的副反应可能导致电池内部产气，引起电池内压增加
- 正负极材料以及电解液的热稳定性可能随着老化衰减而发生变化
- 充放电过程中，电池可能发生微小机械形变，导致隔膜老化，引起内短路

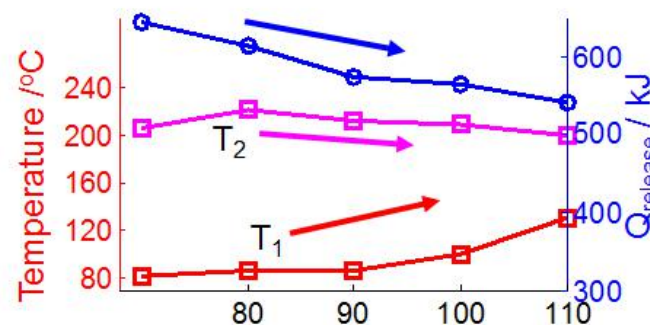
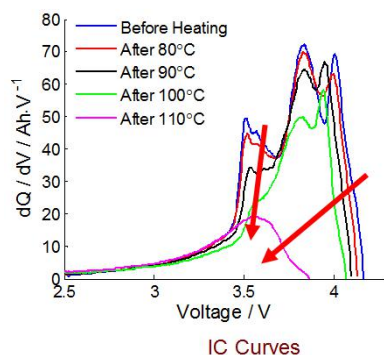


- 低温循环等工况下，可能发生析锂，形成枝晶

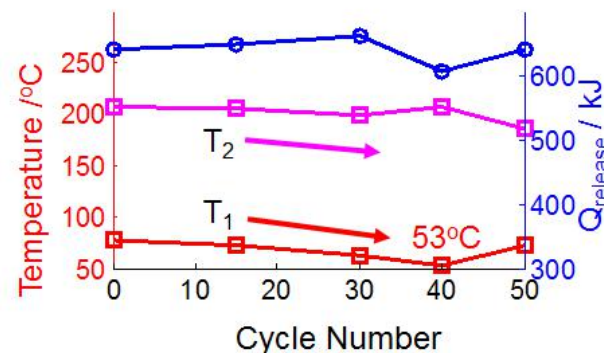
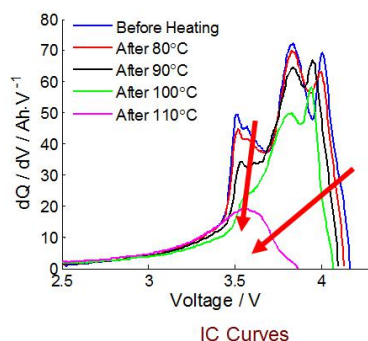


- 导致锂离子电池负极SEI膜增厚的工况，如高温搁置等，由于SEI增厚，自生热温度会有所增加，安全性得到一定改善，但是胀气问题也会导致安全性变差。
- 导致负极析锂的工况，如低温充电、高倍率充电、电解液减少导致的析锂等，会导致电池自生热温度严重降低，析锂后自生热温度可降低至50℃（在目前电池允许的工作温度范围内），锂离子电池存在更严重的安全问题。因此，在锂离子电池的使用中，必须通过温度管理及充电控制，防止负极析锂的发生。

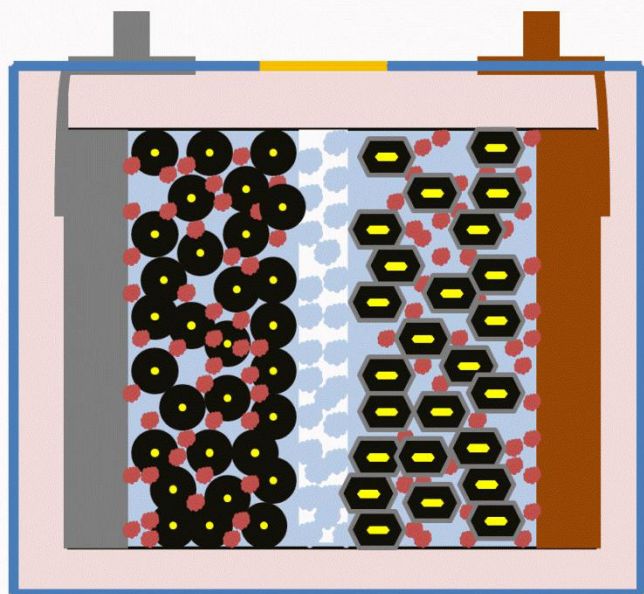
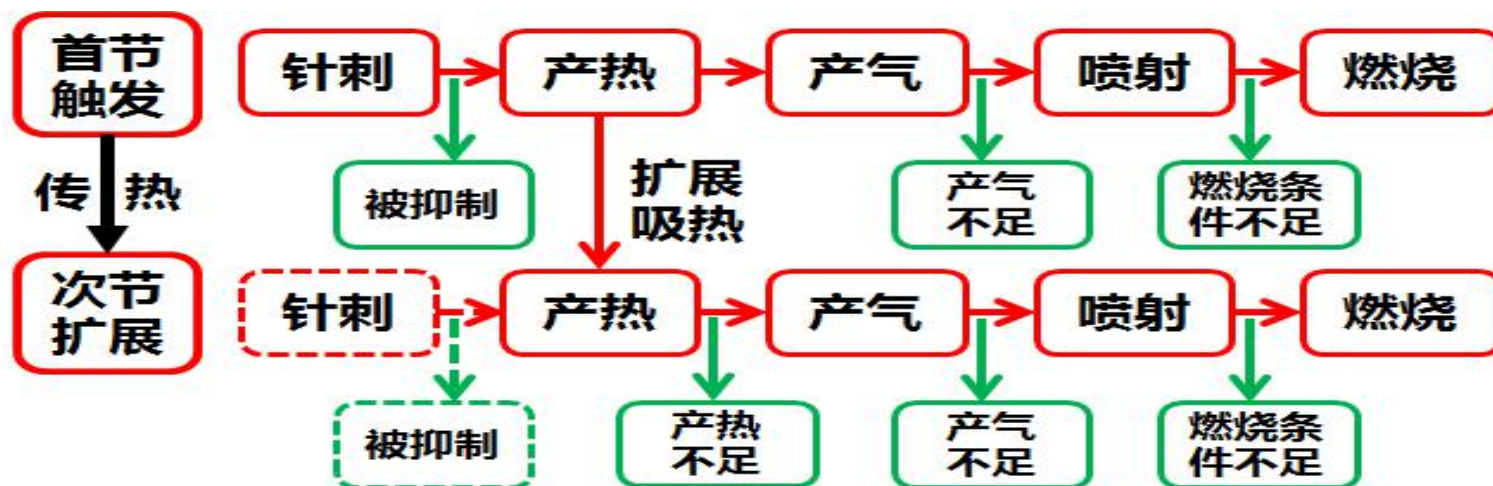
SEI增厚



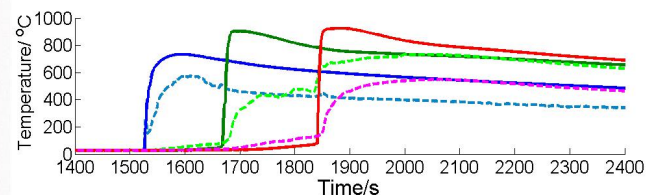
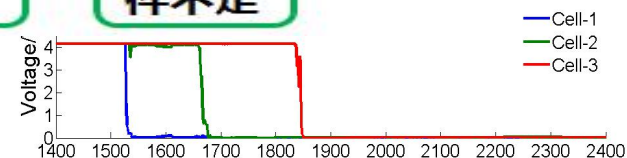
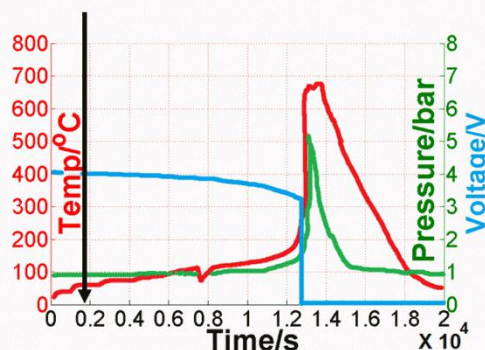
析锂



热失控蔓延机理

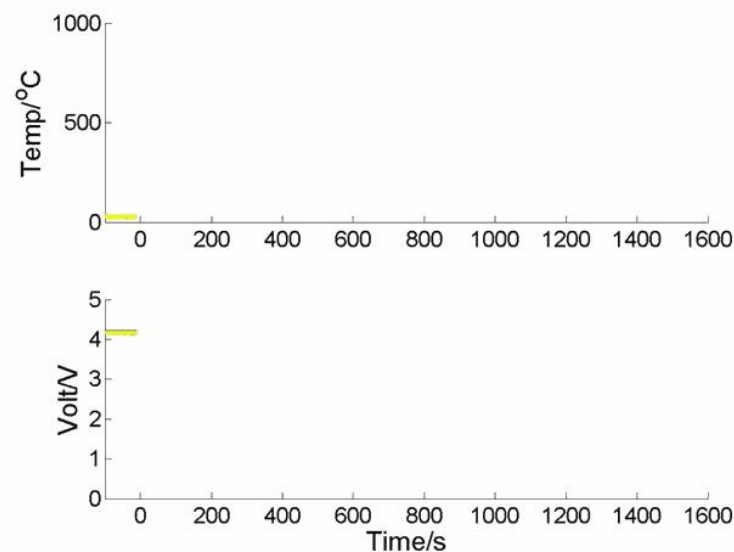
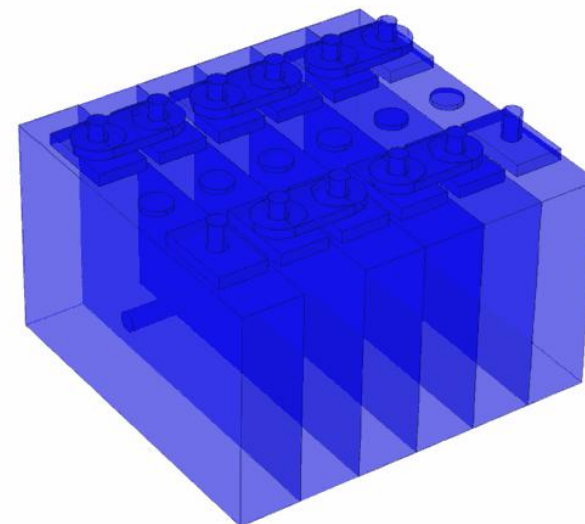
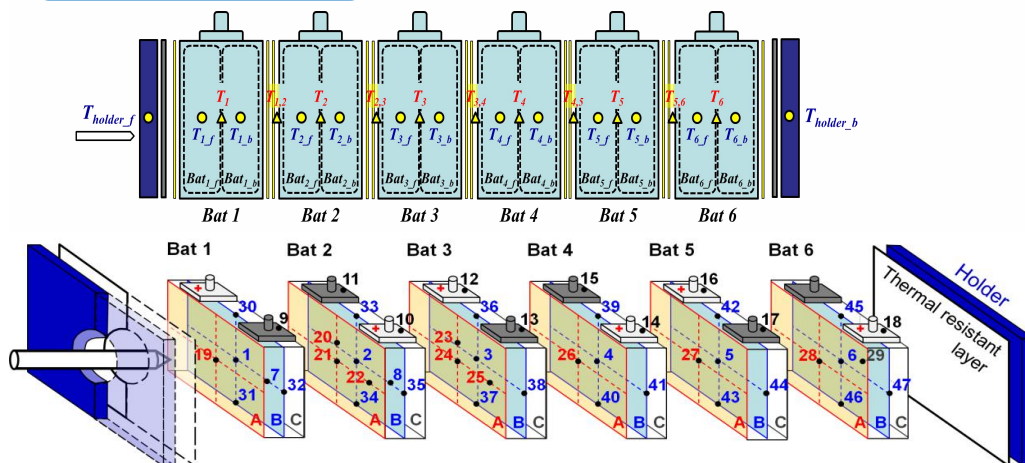


Onset



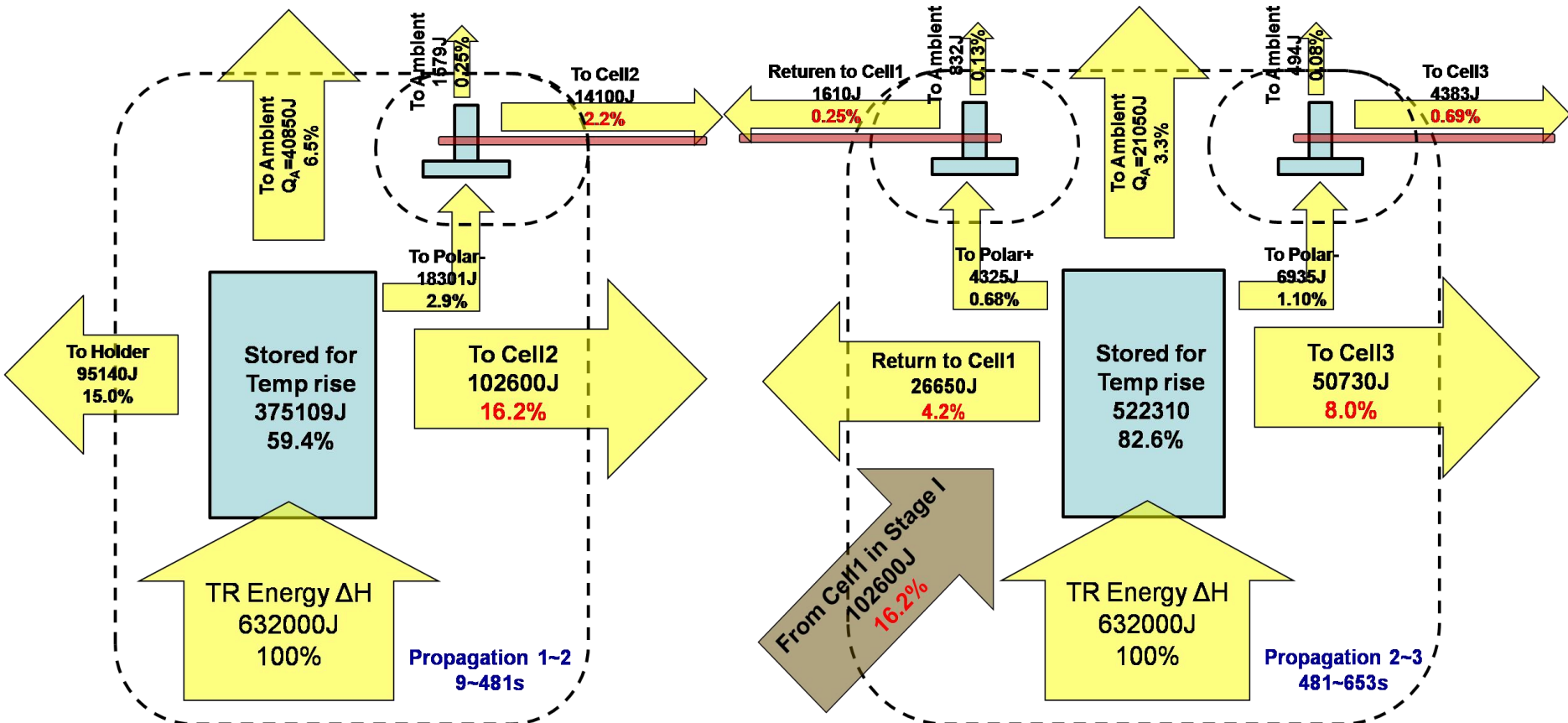
TR trigger

TR propagation



热流分析

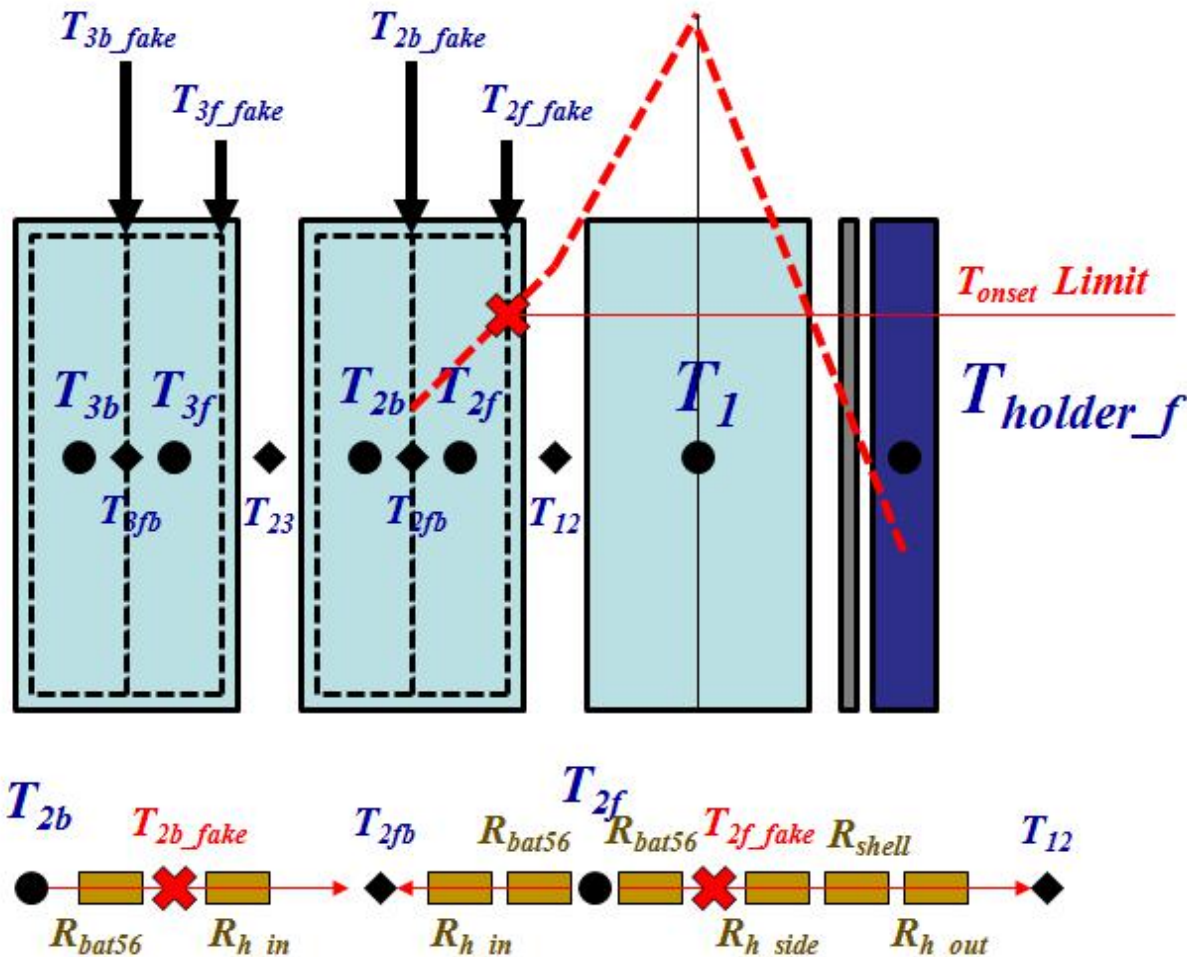
$$\Delta E_{i,j} = \int_{t_i}^{t_{i+1}} Q_{i,j}(t) dt = \int_{t_i}^{t_{i+1}} A_{i,j} q_{i,j}(t) dt$$



Energy flow chart for Cell 1

Energy flow chart for Cell 2

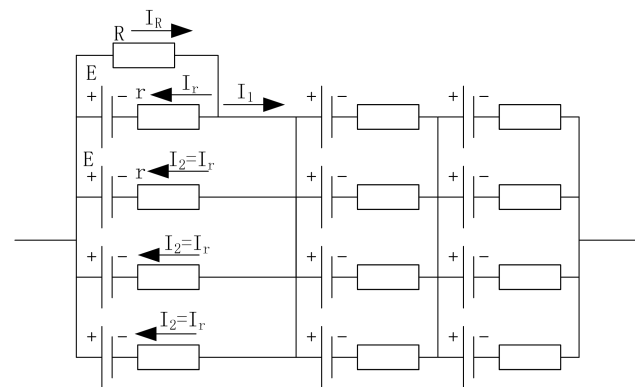
- 邻近电池最高温度 $> T_{onset}$ 才发生热失控扩展，即 $T_{2f_fake} > T_{onset}$



(1) 电池单体、模块、电池组的安全设计

- 电池单体的电隔离(串并联结构的合理设计)
- 电池单体的热隔离
- 模块间的热隔离
- 电池泄气口方向合理布置，不要对准其他电池或容易引起易燃物件，泄放气体最好有收集通道，防止可燃气着火引燃整车

- 灭火，强制冷却
- 电池安全监控



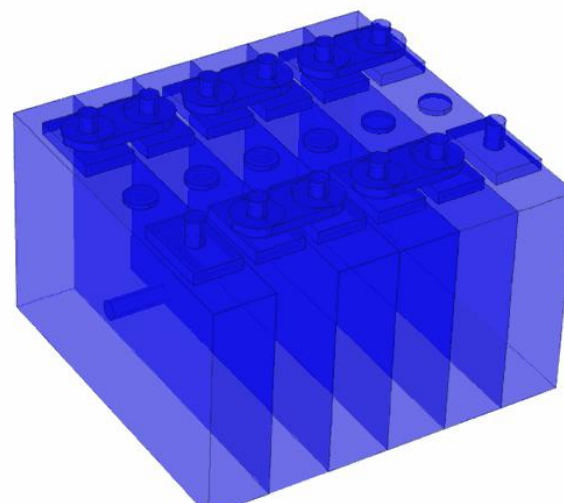
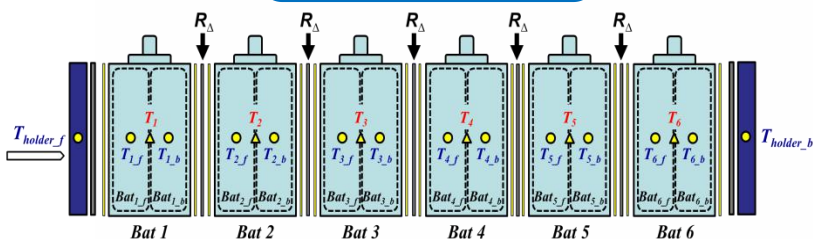
热失控扩展抑制

在电池组内部相邻电池间加入隔热散热层

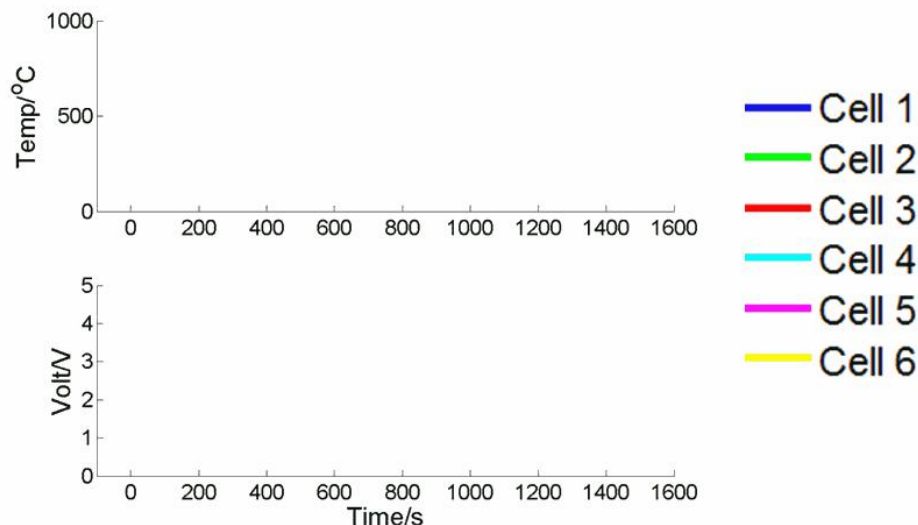
热失控触发

热失控扩展

热失控抑制



Feng X, Sun J, Ouyang M, et al. Journal of Power Sources, 2015, 275: 261-273



隔热层（石棉）厚度/mm	0.06	0.2	0.5	1
第2节电池局部最高温度/°C	166.2	159.8	143.9	125.5

电池包综合热管理设计——六面热管理



Six sides thermal management

上表面连接汇流: 发明了具有复合连接层的电池汇流结构, 优化了散热结构。

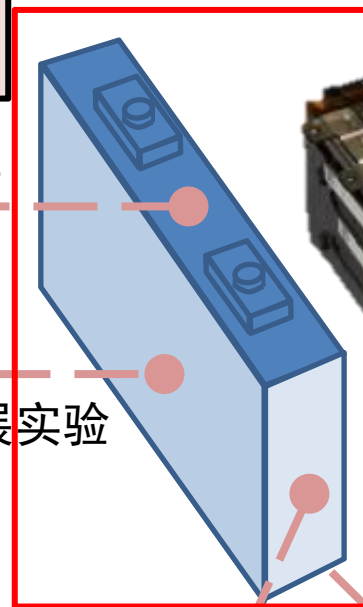
专利 ZL201520387936.4

枪击试验, 热失控扩展实验

间面隔热: 电池连接间隔面进行隔热处理。

专利: ZL201310346782.X
ZL201020234178.X

侧面加热或保温: 在电池侧面布置了薄膜或半导体加热片, 采用发明的低温加热算法, 实现了温度闭环控制, 模块加热速率 $0.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

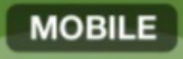


KeyPower
科易动力

北京科易动力科技有限公司
Beijing Key Power Technologies Co., Ltd.

专利 ZL201320732428.6

下表面散热或加热: 发明了具有“主流道+并联平行子流道”冷却构型的电池模块, 增强了散热能力, 提高温度均匀性, 液冷各单节温差 $\leq 2^{\circ}\text{C}$ 。



Intermodal Communications

Navigation

MAN

Vehicle-to-Vehicle

Safety Systems

Traffic Signs

Passenger Information

Travel Assistance

WLAN

Trip Planning

Toll Collection

Fleet Management

Adaptive Cruise Control

END