文章编号: 1671-6612 (2023) 01-052-08

不同正极材料锂电池火灾危害性分析

格桑多吉 谢永亮

(西南交通大学机械工程学院 成都 610031)

【摘 要】 随着锂离子电池的应用越来越广泛,由锂电池热失控触发的火灾事故也越来越多。基于锂电池热 失控副反应机理,建立了单体电池热失控模型。模拟了钴酸锂电池、三元锂电池以及磷酸铁锂电 池在高温下的热失控特性,根据电池热失控的峰值温度来分析其火灾危害性。结果表明,钴酸锂 电池热失控触发温度最低,其正极材料的热稳定性最差;磷酸铁锂电池热失控触发温度最高,正 极材料的热稳定性最好。磷酸铁锂电池热失控峰值温度最低,其火灾危害性最低;三元锂电池的 热失控峰值温度最大,火灾危害性最高。

【关键词】 锂离子电池;热失控;正极材料

中图分类号 TM912 文献标识码 A

Analysis of Fire Hazards of Lithium Batteries with Different Cathode Materials

Gesang Duoji Xie Yongliang

(School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031)

(Abstract) As lithium-ion batteries become more widely used, more and more fire accidents are triggered by thermal runaway of lithium batteries. In this paper, based on the thermal runaway side reaction mechanism of lithium batteries, a single battery thermal runaway model is established. The thermal runaway characteristics of lithium cobalt oxide battery, ternary lithium battery and lithium iron phosphate battery at high temperature are simulated, and the fire hazard is analyzed according to the peak temperature of thermal runaway of the battery. The results show that the thermal runaway trigger temperature of the lithium cobalt oxide battery is the lowest, which means that the thermal stability of the cathode material is the worst; the thermal runaway trigger temperature is the best. The thermal runaway peak temperature of the lithium iron phosphate battery is the highest, which means that the thermal stability of the cathode material is the lowest fire hazard; the thermal runaway peak temperature of the ternary lithium battery is the largest, indicating the highest fire hazard.

[Keywords] lithium-ion battery; thermal runaway; cathode material

0 引言

随着化石燃料短缺和环境污染成为越来越突 出的问题,电动汽车得到了飞速的发展^[1]。相较于 传统的铅酸电池,锂离子电池比能量高、循环寿命 长、记忆效应小^[2],已成为主流的电动汽车动力电 池。但是,锂电池在机械滥用^[3]、电滥用^[4]和热滥 用^[5]的情况下,可能会触发单个电池热失控,进而 引发热失控在电池包的蔓延,最终引发火灾。

目前,有不少学者对锂离子电池高温热失控进行了研究。Mendoza 等^[6]对比了 18650 型 LiCoO₂ 和 LiMn₂O₄的热失控特性,发现钴酸锂电池的热失 控触发温度更低。窦文娟等^[7]对 18650 型三元锂电 池进行了高温诱导热失控实验,发现 SOC 增大会 降低热失控触发温度。黄文才等^[8]建立了软包锂电

作者简介: 格桑多吉 (1998.10-), 男, 在读硕士研究生, E-mail: gsdj163@163.com 通讯作者: 谢永亮 (1986.09-), 男, 博士, 讲师, E-mail: yongliangxie17@163.com 收稿日期: 2022-09-30

池三维分层模型,研究了加热温度和对流换热系数 对电池热失控的影响。Kim 等^[9]对比了不同尺寸的 锂电池热失控情况,发现小尺寸电池散热更好,更 不易发生热失控。

然而很多厂商都使用大型的方形锂电池作为 动力电池,而目前的研究大多又多集中在小型的 18650电池上,对于大型的方形电池热失控研究还 较少。为此,本文对比研究了不同正极材料的大型 锂电池在高温环境下的热失控特性,根据热失控的 峰值温度来分析其火灾危害性。

1 物理模型及数值计算方法

1.1 传热模型

本 文选 择 的 电 池 尺 寸 为 148mm×92mm× 27mm^[10], 电池内部的能量守恒方程可以表示 为^[10]:

$$\rho C_{p} \frac{\partial T}{\partial t} = \left(\lambda_{x} \frac{\partial^{2} T}{\partial x^{2}} + \lambda_{y} \frac{\partial^{2} T}{\partial y^{2}} + \lambda z \frac{\partial^{2} T}{\partial z^{2}}\right) + q_{abuse} - q_{diss}$$
(1)

其中, ρ和 C_p为电池的密度以及比热容; T 为 温度; t 为时间; λ为电池的导热系数; q_{abuse} 为电池 热失控时副反应产热; q_{diss} 为电池向周围环境的散 热。电池热失控时,电池正常工作下的产热相较副 反应产热可忽略不计。对于电池和周围环境的换 热,不仅要考虑对流换热 q_{conv},且由于热失控时电 池温度可能达到上百度,此时还必须考虑辐射换热 q_{rad},可以表示为^[11]:

$$q_{diss} = q_{conv} + q_{rad} = Ah(T - T_{amb}) + A\varepsilon\sigma(T^4 - T_{amb}^4)$$
(2)

其中, A 为电池于周围环境的换热面积; h 和 ε 分别为对流换热系数和辐射率; T 和 T_{amb} 分别为电 池温度和周围环境温度; σ 为 Stefan-Boltzmann 常 数。

1.2 副反应产热模型

热失控模型首先由 Hatchard 等^[11]提出,起初 只考虑了负极和正极的分解反应。之后 Spotnitz 等 ^[12]在此基础上增加了 SEI 膜以及电解液的分解反 应。后来,由 Kim 等^[9]将集总模型扩展为三维热失 控机理模型。本文中的副反应产热模型只考虑 SEI 膜的分解反应、负极嵌入锂与电解液的反应、正极 活性材料与电解液的反应以及电解液的分解反应 这四部分。热失控副反应产热 *qabuse* 可以表示为^[10]:

$$q_{abuse} = q_{sei} + q_{ne} + q_{po} + q_{ele} \tag{3}$$

其中, qsei为 SEI 膜分解产热; qne为负极嵌入 锂与电解液反应产热; qpo为正极活性材料与电解 液反应产热; qele为电解液的分解产热; 单位均为 W·m⁻³。

1.2.1 SEI 膜分解反应热

锂电池热失控的链式反应是从 SEI 膜的分解 开始的,当温度大于 90℃时, SEI 膜开始分解。其 反应热、反应速率、反应物归一化浓度变化表示如 下^[11]:

$$q_{sei} = H_{sei} W_{sei} R_{sei} \tag{4}$$

$$R_{sei} = A_{sei} \exp\left(-\frac{E_{a,sei}}{RT}\right) c_{sei}$$
⁽⁵⁾

$$\frac{dc_{sei}}{dt} = -R_{sei} \tag{6}$$

其中, H_{sei}为 SEI 膜的化学反应生成焓: W_{sei}为 SEI 材料密度; R_{sei}为 SEI 膜分解反应速率; c_{sei}为 SEI 膜的归一化浓度; A_{sei}和 E_{a,sei}分别为指前因子和活化能; R 为摩尔气体常数。

1.2.2 负极与电解液反应热

随着 SEI 膜的分解殆尽,负极材料就会直接与 电解液接触。当温度大于 120℃时,嵌入在负极的 锂离子会和电解液发生放热反应。其反应热、反应 速率、反应物归一化浓度变化表示如下^[11]:

$$q_{ne} = H_{ne} W_{ne} R_{ne} \tag{7}$$

$$R_{ne} = A_{ne} \exp\left(-\frac{\delta_{sei}}{\delta_{sei,ref}}\right) \exp\left(-\frac{E_{a,ne}}{RT}\right) c_{ne} \quad (8)$$

$$\frac{d\delta_{sei}}{dt} = R_{ne} \tag{9}$$

$$\frac{dc_{ne}}{dt} = -R_{ne} \tag{10}$$

其中, H_{ne} 为负极化学反应生成焓; W_{ne} 为负极 与电解液反应材料密度; R_{ne} 为反应速率; A_{ne} 和 $E_{a,ne}$ 分别是指前因子和活化能; C_{ne} 为负极嵌入锂归一 化浓度; δ_{sei} 和 $\delta_{sei,ref}$ 分别为 SEI 膜无量纲厚度和参 考值。

1.2.3 正极与电解液反应热

随着负极嵌入锂与电解液反应的进行,电池温 度进一步升高。当温度大于 170℃时,正极活性材 料就会和电解液发生放热反应,并伴随着氧气的生 成。其反应热、反应速率、反应物归一化浓度变化 表示如下^[11]:

$$q_{po} = H_{po} W_{po} R_{po} \tag{11}$$

$$R_{po} = A_{po} \exp\left(-\frac{E_{a,po}}{RT}\right) \alpha \left(1-\alpha\right)$$
(12)

$$\frac{d\alpha}{dt} = R_{po} \tag{13}$$

其中, *H_{po}*为正极化学反应生成焓; *W_{po}*为正极与电解液反应材料密度; *R_{po}*为反应速率; *A_{po}*和 *E_{a,po}*分别指前因子和活化能; α为正极反应进度。 1.2.4 电解液分解热

随着温度的进一步上升,电池温度大于 200℃时,电解液开始分解。其反应热、反应速率、反应物归一化浓度变化表示如下^[11]:

$$q_{ele} = H_{ele} W_{ele} R_{ele} \tag{14}$$

$$R_{ele} = A_{ele} \exp\left(-\frac{E_{a,ele}}{RT}\right) c_{ele}$$
(15)

$$\frac{dc_{ele}}{dt} = -R_{ele} \tag{16}$$

其中, H_{ele}为电解液化学反应生成焓; W_{ele}为 电解液分解材料密度; R_{ele}为反应速率; A_{ele}和 E_{a,ele} 分别指前因子和活化能; C_{ele}为电解液无量纲浓度。 1.3 数值计算方法及边界条件

本文使用 ANSYS-FLUENT 软件来求解能量 守恒方程,通过 MSMD 模块中的热滥用模型来计 算热失控时的产热率。模型中电池材料的热物理参 数如表 1 所示,热失控相关参数如表 2 所示,正极 材料热失控相关参数如表 3 所示。电池初始温度为 25 °C,对流换热系数 h 为 7W/(m²·K),发射率 ε 为 0.8^[13]。

表 1 电池材料热物埋性质

 Table 1
 Thermophysical properties of battery materials

	1 5	1 1	•
材料	密度	比热容	导热系数
	$/kg \cdot m^{-3}$	$/J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$	$/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$
电芯	2680	1100	$\lambda_y=1.8$
			$\lambda_x = \lambda_z = 15.3$
正极极柱	2719	871	202
负极极柱	8978	381	387.6

表 2 热失控参数^[13]

 Table 2
 Thermal runaway parameters

符号	名称	SEI	负极	电解液	
и	反应热	2.57×10^{5}	1 714×106	1 55×10 ⁵	
H_i	$/J \cdot kg^{-1}$	2.37×105	1./14^10*	1.55×10-	
W_i	材料密度	6.104×10 ²	6.104×10^{2}	4.069×10^{2}	
	$/kg \cdot m^{-3}$		0.104^10	4.009^10	
A_i	频率因子/s ⁻¹	1.667×1015	2.5×1013	5.14×10 ²⁵	
F	活化能	1 3508×10 ⁵	1 3508×10 ⁵	2.74×10^{5}	
La,i	/J·mol ⁻¹	1.5508^10	2.77~10		

表 3 正极材料反应动力学参数[14]

fable 3 Reaction kin	netic parameters	of anode materials
----------------------	------------------	--------------------

符号	LiCoO ₂	$Li_{1.1}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.9}O_2$	LiFePO ₄
H_{po}	3.14×10 ⁵	7.9×10 ⁵	1.947×10 ⁵
W_{po}	1.3×10 ³	1.293×103	0.96×10 ³
A_{po}	6.667×10 ¹³	2.25×10 ¹⁴	2.0×10^{8}
$E_{a,po}$	1.396×10 ⁵	1.54×10 ⁵	1.03×10 ⁵

对电池进行了网格划分,分别选择了 4173、 10152 和 48639 三种不同数量的网格进行了无关性 验证,如图 1 所示。不难发现,当网格数量从 10152 再增长时,不同网格数量之间的误差基本不变。考 虑计算资源的限制,最终选择 10152 的网格进行模 拟,单电池的网格划分如图 2 所示。



图 1 网格无关性验证

Fig.1 Effect of different mesh amounts on results.



Fig.2 Schematic diagram of single cell grid

2 不同正极材料电池热失控

2.1 钴酸锂电池高温热失控

为研究钴酸锂电池的热失控危害性,模拟了电 池在130、135、140、145和150℃高温环境下的 热失控情况。电池平均温度的变化如图3所示,电 池最高温度及其对应时间如表4所示。环境温度为 130和135℃时,电池温度略高于环境温度,未发 生热失控;而在140、145和150℃的温度下,电 池均发生了热失控。其中,温度从140℃增大到 145℃时,电池热失控最高温度增大了50℃,时间 也提前了3363s;而温度从145℃增大到150℃时, 电池最高温度只增大19℃,时间也只提前了1227s。



图 3 钴酸锂电池温度变化

Fig.3 Temperature variation of lithium cobaltate

batteries 钴酸锂电池最高温度及对应时间

 Table 4
 Maximum temperature and corresponding time

表 4

for lithium cobaltate batteries				
环境温度/℃	最高温度/℃	对应时间/s		
130	135	6811		
135	142	6549		
140	313	9253		
145	363	5890		
150	382	4663		

为分析钴酸锂电池在不同环境温度下的差异 性,选择未发生热失控时的 135℃,以及发生热失 控且热失控特征差异最大的 140 和 145℃这三种情 况,对比各副反应进度,如图 4 所示。环境温度为 135℃时,电池 SEI 膜在 1500s 左右开始分解,在 3700s 左右 SEI 膜分解完全;负极材料在 3000s 左 右开始分解,最终也只分解了不到 13.8%;正极材 料则在 5000s 左右开始分解,但只分解了不到 6%; 电解液则完全没有分解。而发生热失控时,电池活 性材料均发生分解。相比于 140℃的情况,145℃ 时电池负极材料分解更快、更彻底,导致电池温度 上升也更快、更高,故其正极和电解液也更快分解。 所以,145℃时电池的峰值温度更高,达到最高温 度的时间也有提前。





2.2 三元锂电池高温热失控

对 NCM 型三元锂电池,选择 150、160、165 以及 170℃这 4 种环境温度进行热失控的模拟。电

池平均温度的变化如图 5 所示,不同环境温度下电 池最高温度及其对应时间如表 5 所示。在 150 和 160℃的环境温度下,电池温度在 6000s 左右趋于 稳定,均未发生热失控;而温度为 165 和 170℃时, 电池均发生热失控。相较于 165℃的情况,当环境 温度增大到 170℃时,电池最高温度增大了 30℃, 相应的时间也提前了 634s。



图 5 三元锂电池温度变化

 Fig.5
 Temperature variation of ternary lithium batteries

 表 5
 三元锂电池最高温度及对应时间

 Table 5
 Maximum temperature and corresponding time

环境温度/℃	最高温度/℃	对应时间/s
150	161	4967
160	177	4701
165	651	4894
170	681	3854

为分析 NCM 三元锂电池的高温热失控机理, 对比了不同温度下的副反应进度,如图 6 所示。150 和 160℃的环境温度下,电池均未发生热失控,电 池 SEI 膜均完全分解,负极和正极材料分解很少, 而电解液均未分解。而发生热失控时,所有材料都 发生了分解。







2.3 磷酸铁锂电池高温热失控







batteries

对磷酸铁锂电池,分别在180、185、190以及

200℃的环境温度下进行热失控的模拟。电池平均温 度变化如图 7 所示,电池最高温度及其对应的时间 如表 6 所示。环境温度为 180 和 185℃时,电池温度 稍高于环境温度,但均未发生热失控。而在 190 和 200℃的情况下,电池均发生了热失控。相较于 190℃ 的情况,当环境温度增大到 200℃时,电池最高温度 增大了 37℃,相应的时间也提前了 1114s。

表 6 磷酸铁锂电池最高温度及对应时间

 Table 6
 Maximum temperature and corresponding time

_	for lithium iron phosphate batteries					
	环境温度/℃	最高温度/℃	对应时间/s			
	180	199	3533			
	185	222	5691			
	190	278	3985			
	200	315	2871			

为分析磷酸铁锂电池的高温热失控机理,对比 了不同温度下的副反应进度,如图 8 所示。虽然 180 和 185℃时电池均未发生热失控,但在 185℃ 时,通过温度图可知,电池有明显的放热峰。通过 副反应进度图可以明显看出,此时电解液相较 180℃的情况,有明显分解,故有一放热峰,但此 温度下,负极分解较少,最终也未能触发热失控。 而发生热失控的 190 和 200℃的情况,两者的主要 区别在于负极材料分解程度不同,导致热失控的最 高温度不同。



(b)负极归一化浓度变化



progress

3 对比分析

通过前文模拟的钴酸锂电池、NCM 型三元锂 电池和磷酸铁锂电池在不同高温环境下的热失控 情况,可以得到不同类型电池的热失控临界温度、 热失控峰值温度,如表 7 所示。其中,钴酸锂电池 的热失控临界温度最低,只有 140℃;而磷酸铁锂 电池热失控临界温度最高,达到了 190℃。至于热 失控时的峰值温度,NCM 锂电池的热失控峰值温 度最高达到了 681℃;而磷酸铁锂的热失控峰值温 度最高则只有 315℃。

表7 不同正极材料锂电池热失控临界温度

 Table 7
 Critical temperature of thermal runaway of

lithium batteries with different cathode mater	'18	ı	S
------------------------------------------------	-----	---	---

中沖米則	钴酸	NCM	磷酸铁
电视失望	锂电池	锂电池	锂电池
临界温度/℃	140	165	190
最高温度/℃	382	681	315

为分析不同正极材料锂电池在不同环境温度 下热失控的差异性表现,对比钴酸锂电池、NCM 三元锂电池和磷酸铁锂电池在150℃的环境温度 下,活性材料的副反应进度,如图9所示。

对发生热失控的钴酸锂电池,其 SEI 膜、正极

和电解液均完全分解,负极分解近 53%;而未发生 热失控的 NCM 和磷酸铁锂电池,SEI 膜完全分解, 负极分解不足 14%,电解液均未分解,而磷酸铁锂 电池正极分解近 40%, NCM 电池正极未分解。





图 9 环境温度为 150℃时,不同正极材料电池副反应进度

Fig.9 Progress of cell side reactions of different cathode

materials at an ambient temperature of 150°C

根据反应进度可知,虽然磷酸铁锂电池的正极 材料分解了近40%,但电池并未发生热失控。为了 分析这一现象,对比了三种正极材料在热失控时的 放热率,如图 10 所示。可以看出,NCM 锂电池正 极材料的产热率最高,达到了 6.07×10⁷W/m³,而 钴酸锂电池正极材料的产热率为 1.58×10⁷W/m³, 而 磷 酸 铁 锂 电 池 正 极 材 料 的 产 热 率 只 有 0.19×10⁷W/m³。故在 150℃的环境温度下,虽然磷 酸铁锂电池正极分解了近 40%,仍不足以使电池发 生热失控。



图 10 锂电池热失控正极材料产热率 Fig.10 Heat production rate of cathode materials in

thermal runaway

4 结论

(1) 钴酸锂电池的热失控临界温度最低, 只有 140℃; NCM 型三元锂电池的热失控临界 温度则有 165℃; 而磷酸铁锂电池的热失控临界 温度最高,达到了 190℃。热失控临界温度的不 同体现了正极材料热稳定性的差异,这三种材料 的 热 稳 定 性 从 高 到 低 依 次 为: LiCoO₂, Li_{1.1}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}) $_{0.9}$ O₂, LiFePO₄。

(2) 钴酸锂电池的热失控峰值温度达到 382℃; NCM 型三元锂电池的热失控峰值温度最高,达到了 681℃; 而磷酸铁锂电池的热失控峰值 温度最低,只有 315℃。热失控峰值温度体现了电 池热失控的危害性,这三种电池热失控危害性从高 到底依次为: NCM 三元锂电池,钴酸锂电池,磷 酸铁锂电池。

(3)本文对比仿真的三种电池,只有正极材 料有区别。根据热失控时,正极材料的热释放 率 发 现 , LiFePO4 的 放 热 率 最 小 , Li_{1.1}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})0.9O2的放热率最大,这就是其 热失控危害性不同的原因。

参考文献:

- [1] FRANZÒ S, FRATTINI F, LATILLA V M, et al. The diffusion of electric vehicles in Italy as a means to tackle main environmental issues[C]. 2017 Twelfth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER). IEEE, 2017:1-7.
- [2] DIOUF B, PODE R. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy[J]. Renewable Energy, 2015,76:375-380.
- [3] CHIU K C, LIN C H, YEH S F, et al. An electrochemical modeling of lithium-ion battery nail penetration[J]. Journal of power sources, 2014,251:254-263.
- [4] 牛志远,王怀铷,金阳,等.不同倍率下磷酸铁锂电池模
 组过充热失控特性研究[J].电力工程技术,2021,40(4):
 167-174.
- [5] ZHAO L, ZHU M T, XU X M, et al. Thermal runaway characteristics on NCM lithium-ion batteries triggered by local heating under different heat dissipation conditions[J]. Applied Thermal Engineering, 2019,159: 113847.
- [6] MENDOZA-HERNANDEZ O S, ISHIKAWA H, NISHIKAWA Y, et al. Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge[J]. Journal of Power Sources, 2015,280:499-504.

- [7] 窦文娟,王栋,王正超,等.三元锂离子电池高温诱导热
 失控试验研究[J].青岛大学学报(工程技术版),2021,
 36(4):1-7.
- [8] 黄文才,胡广地,张琦,等.锂离子电池高温热模拟及热 行为[J].电池,2018,48(6):410-413.
- [9] KIM G H, PESARAN A, SPOTNITZ R. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells[J]. Journal of power sources, 2007,170(2):476-489.
- [10] 董远夏,张恒运,朱佳俊,等.车用电池模组热蔓延防护 结构的数值仿真研究[J].储能科学与技术,2022, 11(5):1608-1616.
- [11] HATCHARD T D, MACNEIL D D, BASU A, et al. Thermal model of cylindrical and prismatic lithium-ion cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(7):A755.
- [12] SPOTNITZ R, FRANKLIN J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells[J]. Journal of power sources, 2003,113(1):81-100.
- [13] XU J, LAN C, QIAO Y, et al. Prevent thermal runaway of lithium-ion batteries with minichannel cooling[J]. Applied Thermal Engineering, 2017,110:883-890.
- [14] KONG D, WANG G, PING P, et al. Numerical investigation of thermal runaway behavior of lithium-ion batteries with different battery materials and heating conditions[J]. Applied Thermal Engineering, 2021,189: 116661.

(上接第 51 页)

- [12] Ashrae A. Standard 55-2013: Thermal environmental conditions for human occupancy[J]. American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers, Inc. Atlanta, 2013.
- [13] Matsumoto H, Ohba Y. The influence of a moving object on air distribution in displacement ventilated rooms[J]. Journal of Asian Architecture and Building Engineering, 2004,3(1):71-75.
- [14] Hang J, Li Y, Jin R. The influence of human walking on the flow and airborne transmission in a six-bed isolation room: tracer gas simulation[J]. Building and

Environment, 2014, 77:119-134.

- [15] Eslami J, Abbassi A, Saidi M H. Numerical simulation of the effect of visitor's movement on bacteria-carrying particles distribution in hospital isolation room[J]. Scientia Iranica, 2017,24(3):1160-1170.
- [16] Tarawneh M S. Evaluation of pedestrian speed in Jordan with investigation of some contributing factors[J]. Journal of safety research, 2001,32(2):229-236.
- [17] 冀永强,孙一帆,贾丙硕.西安市行人步行速度调查与研 究[J].汽车实用技术,2018,(23):2.