

储能测试与评价

锂离子电池安全预警方法综述

赖钦麟¹, 杨凯², 刘皓², 章姝俊³, 张明杰², 范茂松²

(¹中国电力科学研究院有限公司储能与电工新技术研究所, 北京 100192; ²中国电力科学研究院有限公司, 北京 100192; ³国网浙江省电力有限公司, 浙江 杭州 310007)

摘要: 锂离子电池自问世以来, 凭借其能量密度高、循环寿命长等优点, 已经被广泛应用于人们生活的各个方面。然而锂离子电池本身有着不可忽视的安全问题, 锂离子电池因热失控引发的火灾、爆炸等事故造成了不可避免的财产损失和人员伤亡, 锂离子电池的安全问题也越来越受到人们关注。本文结合了热失控的相关知识, 分析了电池出现热失控时出现的温度、内阻、电压、电池内部压力及生成的气体等特征参数, 从这些特征参数着手对现有的锂离子电池热失控进行安全预警方法进行了总结并对未来的电池预警发展趋势做了分析与展望。

关键词: 锂离子电池; 预警; 特征参数; 温度; 特征气体

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0158

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 06-1926-07

Lithium-ion battery safety warning methods review

LAI Yilin¹, YANG Kai², LIU Hao², ZHANG Shujun³, ZHANG Mingjie², FAN Maosong²

(¹Energy Storage and New Electrical Technology Research Institute of China Electric Power Research Institute Co. Ltd., Beijing 100192, China; ²China Electric Power Research Institute Co. Ltd., Beijing 100192, China; ³State Grid Zhejiang Electric Power Co. Ltd., Hangzhou 310007, Zhejiang, China)

Abstract: Since its invention, the lithium-ion battery has been widely used in various aspects of human life due to its advantages of high-energy density and long cycle life, among others. However, the safety problem of the lithium-ion battery cannot be ignored. Accidents, such as fire hazards and explosions caused by the thermal runaway of a lithium-ion battery cause inevitable property loss and casualties. Hence, many researchers have been paying attention to the safety problems of the lithium-ion battery. This study analyzes existing early warning methods of the lithium-ion battery thermal runaway from characteristic parameters like temperature, resistance, voltage, and inside pressure and the produced gas of the batteries combined with the knowledge of thermal runaway, concludes the normal early warning methods, and performs analyzation and prospect of the development of future early battery warning methods.

Key words: lithium-ion battery; warning methods; characteristic parameters; temperature; characteristic gas

锂离子电池自20世纪70年代问世以来, 得到了迅猛的发展, 因其比能量大、输出电压高、循环寿命长等优点, 已被广泛应用于数码、家电等多个

方面。近10年来随着能源问题日益严峻, 锂离子电池在电动汽车和电化学储能上得以快速发展。截止到2019年11月, 我国新能源汽车销量达104.3万

收稿日期: 2020-04-27; 修改稿日期: 2020-06-03。

基金项目: 国家电网公司科技项目 (5419-201955382A-0-0-00)。

第一作者: 赖钦麟 (1996—), 男, 工程师, 研究方向为锂离子电池

储能及安全, E-mail: benson771845941@163.com; 联系人: 杨凯, 教授级高工, 研究方向为大规模储能技术及电池安全。E-mail: yangkai@epri.sgcc.com.cn

辆, 而其中70%是纯电动汽车, 占到全球市场的50%; 电化学储能装机量也在稳步上升, 截止至2019年中国电化学储能的累计装机规模为1709.6 MW, 其中锂离子电池的累计装机规模最大为1378.3 MW, 到2020年电化学储能装机量预计达到2726.7 MW, 考虑到“十四五”期间更多的利好政策的颁布, 预计在2020—2024年期间电化学储能的年复合增长率将有望超过65%, 预计到2024年年底电化学储能的市场装机规模将接近24 GW。

然而锂离子电池本身存在着不能忽视的安全隐患, 随着锂离子电池能量密度等指标的提高, 锂离子电池的安全性问题也越发尖锐。截止至2019年9月, 我国报道的电动汽车安全问题有40余起。在电化学储能方向, 在韩国自2017年起已发生了28起事故, 我国也报道过3起事故。电池安全性问题在近些年受到广泛关注, 提高锂离子电池的安全性能也成为了电池研发的重要方向。

目前, 锂离子电池安全性能的提升, 一方面集中在电池单体制作工艺的提升, 通过添加电解质添加剂、改善正负极材料结构、改善隔膜制备工艺等从而提升安全性; 另一方面, 考虑到电池热失控过程中伴随着电压、内阻、温度等多种参数的变化, 并伴随有特征气体的生成, 将此类参数作为故障识别参数, 引入电池热失控预警机制, 也是目前提升电池安全性的一个重要手段。本文结合电池发生热失控的诱因和机理, 以电池出现热失控时的特征参量对锂离子电池预警方式进行了分类, 对目前的预警方式进行了分类总结并对未来的电池预警发展趋势做了分析与展望。

1 热失控诱因和机理

对于锂离子电池热失控的诱因, 大致可分为3个原因: 机械滥用、电滥用和热滥用^[1]。图1^[2]概括了电池热失控诱因, 从图中可以清晰地看出这3种诱因都会使电池出现内短路, 最终导致了热失控的出现。通常不同诱因引发的热失控, 产生的现象会有一定的差异, 但是其机理都是相似的。

电池热失控的机理, 从低温到高温电池会经历如下过程: SEI膜的分解; 电解液与负极的反应; 隔膜熔化过程; 正极的分解反应; 电解质的分解反应; 黏结剂分解及电解质燃烧反应^[2-4]。表1^[2]总结了电池在热失控过程中在不同温度区间发生的反应

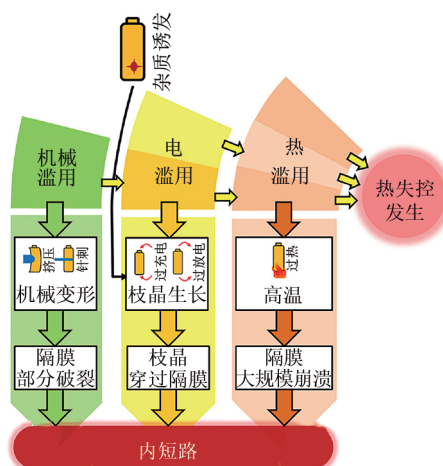


图1 电池热失控的诱因

Fig.1 Reasons for lithium-ion battery thermal runaway

以及所放出的热量, 目前部分学者将120~150℃, 即电池隔膜开始出现熔化的温度视为热失控发生的温度。

表1 电池内部常见热行为

Table 1 Normal thermal behaviors inside battery

编号	T/℃	化学反应	热量/J·g ⁻¹	说明
1	90~120	SEI膜分解	—	—
2	110~150	Li ₁ C ₆ 与电解质反应	350	钝化膜破裂
3	130~180	PE隔膜熔化	-190	吸热
4	160~190	PP隔膜熔化	-90	吸热
5	180~500	Li _{0.3} NiO ₂ 与电解质的分解	600	释氧温度约200℃
6	220~500	Li _{0.45} NiO ₂ 与电解质的分解	450	释氧温度约230℃
7	150~300	Li _{0.1} Mn ₂ O ₄ 与电解质的分解	450	释氧温度约300℃
8	130~220	溶剂与LiPF ₆ 反应	250	能量较低
9	240~350	Li ₁ C ₆ 与PVDF反应	1500	剧烈的链增长
10	660	铝集流体的熔化	-395	吸热

电池热失控通常伴随的不仅仅是温度的升高, 还会有大量烟雾和CO、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、H₂等可燃气体生成, 文献[5]在不低于130℃的情况下针对不同正极材料的电池所产生的气体进行了采样分析, 其组分如图2所示。

这些气体以及烟雾的出现, 使电池的热量积累到一定程度后导致了电池火灾的发生, 并且在气体产生的过程中会导致电池的膨胀。

除此之外, 电池出现热失控时自身的电参数也会发生一定的变化, 冯旭宁^[2]指出电池出现热失控

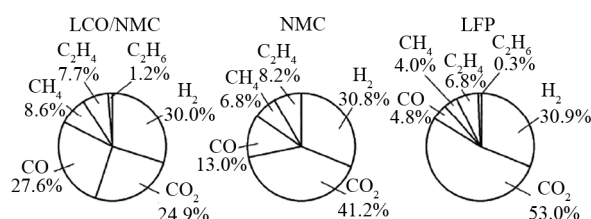


图2 泄气成分及浓度

Fig.2 Composition and concentration of leaking gas

并导致隔膜闭孔熔化后,会使其内阻显著增大,在热失控过程中电池的电压也会出现明显的波动并最终降至0 V。

因此,电池热失控过程与电池的温度紧密相关,并且伴随着内阻增大、电压波动、气体产生、压力增大等参数的变化,而这些参数的变化为电池热失控预警提供了依据。

2 热失控特征参数与预警

关于电池热失控的预警,主要是针对电池出现热失控的临界条件对电池进行监控和预警,电池在出现热失控的过程中,其电压、电流、内阻、内部压力、温度等都会出现明显的变化,且产生特征气体,通过对其中一种或几种特征参数及特征气体的监测可以有效地对电池热失控进行预警,从而避免热失控造成的较大的经济损失。

2.1 温度

考虑到电池热失控的过程是电池温度不断上升的过程,温度是判断电池是否发生热失控以及判断热失控进行程度的一个重要参数,很多电池预警系统都采用温感探测器对温度进行监控,当温度超过临界温度后发出预警信息进行预警。

文献[6]研发了针对18650型锂离子电池与电池组的多级预警装置,通过在不同倍率下对18650型锂离子电池做充放电循环试验并通过热电偶对电池表面温度进行实时监测,以探索锂离子电池产热的规律。通过对试验结果的分析,发现当电池温度达到50℃后电池容量都会出现衰减,而电池温度在50~80℃时温度上升趋势较慢,尤其是70~80℃阶段。最终确定了50℃为第一级预警温度,70℃为第二级预警温度,80℃为第三级预警温度的三级预警方案。该装置具有高效、便捷、响应迅速等优点,对异常升温的锂离子电池显示出了优良的预警性能。

不过对于以温度作为参数进行预警的方式,最大的问题就是热电偶或温度传感器在测量电池温度的过程中内外温度有着一定的误差,会导致还未到设定预警温度时就会出现电池热失控的现象,最终导致预警失败。文献[7]在对电池预警进行探索时发现三元锂电池发生变形并着火时其表面温度仅为56.3℃,从而提出温度不适宜作为锂电池火灾探测的依据,因而需要有更有效的方式对电池的实际温度进行监测。

针对此种情况,文献[8]提出了用红外成像技术对电池组进行热失控监测,红外成像技术对温度进行监测时响应时间快、效率高且可以探测到电池各部位温度,可以更好地对温度进行探测。Li等^[9]引入电阻温度检测器置于CR2032电池集流体后用于监测电池的温度,结果表明该方式测得的温度比采用传感器等方式在电池外部所得温度平均高5.8℃,并且检测速度也快了10倍。未来还需要更有效的温度探测方式对温度进行监测,从而保证热失控预警的成功率。

2.2 内阻

内阻是锂离子电池一个非常重要的参数,内阻会随着充放电状态(SOC)、工作的环境温度等条件发生变化,常用于电池寿命评估、健康状态评估(SOH)以及性能检测,也是检测电池是否出现异常的重要参数^[10]。通常电池在正常工作的温度范围内,电池的内阻随着温度升高而降低,但是当超过正常工作范围甚至发生热失控时,电池的内阻会有明显的上升^[2]。

Srinivansan等^[11-13]提出了一种基于阻抗相位快速监测法的锂离子电池热失控预警方法,设定扰动电流幅值在100~200 mA,阻抗测定频率在0.8~1.0 kHz,每5 Hz测定1次,将其内部阻抗分为两个部分:幅值 $|Z|$ 和相移 ϕ ,通过利用相移 ϕ 与电池容量弱相关而与内部温度 T 强相关来实现对电池内部温度的监测并预测电池热失控的发生。其中在热失控过程中内部阻抗相移和温度与时间的关系如图3所示,可以看出在锂离子电池热失控前期温度的变化较慢,但是阻抗相移会出现异常的情况,因此认为对内部阻抗的监控可以有效地实现热失控预警。

不过考虑到电池内阻出现突变并不一定是电池热失控所导致,电池受到外界扰动从而出现接触不良等情况也会导致内阻出现变化,单纯用电池内阻

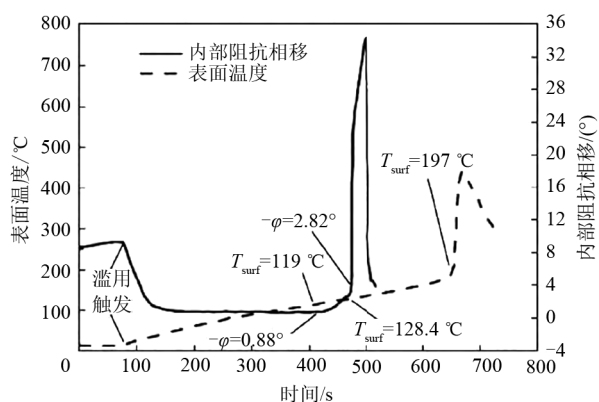


图3 热失控过程中锂离子电池内部阻抗相移和表面温度变化曲线

Fig.3 Resistance phase shift and surface temperature change curve during lithium-ion battery thermal runaway process

作为电池热失控的判定因素并不合适，应与其他参数共同判断电池是否出现热失控进而进行预警。

2.3 电压

与电池内阻相同，电池发生热失控时，电压也会发生异常变化，最终降至0 V。不同的引发方式电压的下降的过程是不一样的：对于针刺等机械滥

用引发通常电池的电压会骤降至0 V；对于过充等电滥用引发电池的电压会呈现出一个持续增加的状态，最终到达峰值后降至0 V；而对于热滥用引发电压都会随着热失控过程逐渐降低至0 V。但是实际上电池的电压的变化很复杂且规律性差，且当电压出现骤降的时候通常电池已经失效，此时热失控已经发生。此外除了电池热失控，有时电池出现接触不良的情况也会使电池电压突变，若单纯用电压作为预警的参数并不一定能及时起到预警的作用。

文献[14]针对18650圆柱形电池进行穿刺试验，探索电池包电压与电池热失控的关联，发现在穿刺试验中电池包的电压并无规律可循，对于其他的诱因引发的热失控，电压变化可能更为复杂，电压作为电池热失控唯一的表征参数并不合适。因而电压不能作为判定热失控的唯一参数。文献[15]通过分析不同滥用工况所导致的热失控，提出了以触发机制为条件的分情况预警方案，通过监测电池的温度、升温速率及电压数据，代入不同触发机制下的预警系统模型计算出将要发生热失控的时间，其预警步骤如图4所示。

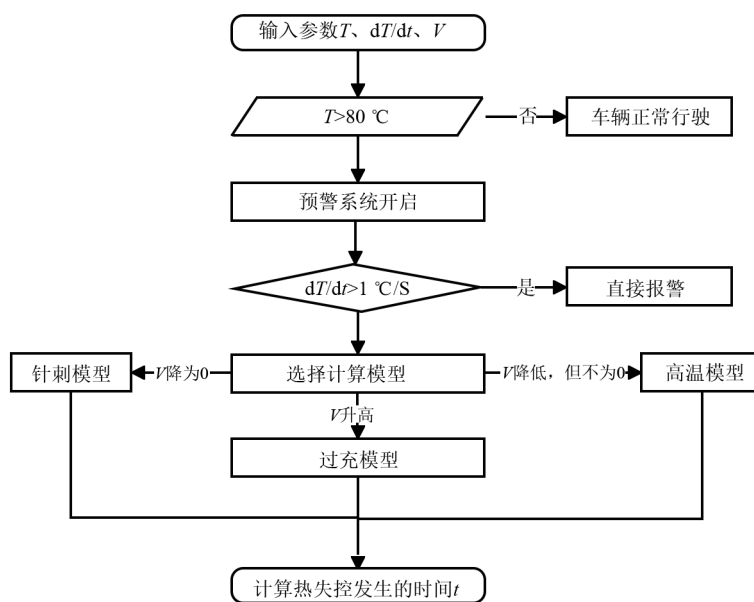


图4 预警系统逻辑运算图

Fig.4 Warning system logic operation diagram

2.4 内部压力

电池热失控过程涉及电解液及黏结剂与正负极的反应和自身的分解反应，会有大量的气体以及烟雾生成，这些气体会导致电池的压力发生变化，电池出现鼓包现象并最终通过减压阀将气体喷出，通

过监测气体从减压阀喷出前电池壳压力的变化也可以做到对电池的热失控进行预警。

Raghavan等^[9, 16-17]提出了一种嵌入式可折叠布拉格光纤传感器的锂离子电池内部状态监测方案，其装置如图5所示，当电池内部温度或压力发生变化

时光纤传感器的折射率发生变化,对应的折射光波长也会变化,通过对折射光波长的测量可以判断电池内部压力和温度的变化,从而实现了对电池热失控的早期预警。

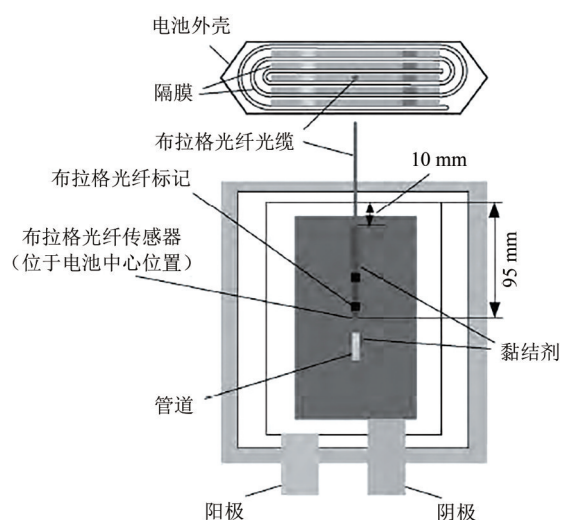


图5 嵌有布拉格光纤传感器的锂离子电池装置
Fig.5 Lithium-ion battery device diagram with fiber Bragg grating sensor

不过考虑到压力传感器一般价格相对较高,对于以监测电池压力变化作为电池预警依据的方式目前还并未商业化,若想将压力监测的方式广泛应用于电池预警中,未来还需要研发出价格成本较低且具有高灵敏度的压力传感器。

2.5 特征气体与烟雾

电池在热失控过程中产生CO、H₂、HF、各种

烃类等,这些特征气体的出现,会导致周围环境中该气体的浓度迅速增高,采用对应的传感器对这些气体以及烟雾进行监测也是目前一种很重要的监测手段。

文献[7]通过对不同正极材料的锂离子电池的热失控特性进行研究,发现正极材料分别为三元材料、锰酸锂材料以及磷酸铁锂材料的电池,出现着火时表面测得的温度分别仅为56.3℃、75.2℃以及120.4℃,而电池热失控早期都会产生冒烟的现象,所产生的小分子特征气体浓度会由0骤增至几百甚至几千毫克每立方米。因而相较于温度参数,电池热失控生成的特征气体更适合做预警的判断依据。

文献[18]公开了一种基于气体监测锂离子电池组热失控自动报警器及其监测方法的发明专利,在该专利中采用气体传感器对H₂与CO气体含量进行监测,该传感器测量范围在100~1000 ppm (1 ppm=10⁻⁶,余同),当气体的浓度在120 ppm时就会发出警报,该专利进一步证实了气体监测在锂离子电池热失控预警中的可行性。

文献[19]对锂离子电池热失控过程中生成的气体进行了采样与分析,其试验过程中不同温度下不同气体体积分数见表2。气体浓度在泄压阀爆开前一直处于持续上升的阶段,其中CO气体浓度具有最高的变化率,并且CO的探测传感器相比于其他可燃气体传感器具有寿命长、成本小等特点。由此确定了CO气体与温度可以作为电池热失控预警的早期信号,并将其使用在储能电站的预警系统中。

表2 气体采样结果分析

Table 2 Gas sampling results analyzation

检测项目	测试结果及样品标识					
	1#电池表面60℃	2#电池表面70℃	3#电池表面78℃	4#电池表面86.7℃	5#电池表面100℃	6#电池停止充电后
CO	17.4×10 ⁻⁶	0.15×10 ⁻²	0.34×10 ⁻²	0.51×10 ⁻²	0.69×10 ⁻²	0.78×10 ⁻²
CO ₂	0.079×10 ⁻²	0.61×10 ⁻²	1.34×10 ⁻²	2.76×10 ⁻²	4.46×10 ⁻²	4.98×10 ⁻²
N ₂	78.47×10 ⁻²	77.36×10 ⁻²	76.21×10 ⁻²	73.55×10 ⁻²	69.94×10 ⁻²	68.79×10 ⁻²
C ₂ H ₄	0.69×10 ⁻⁶	105×10 ⁻⁶	436×10 ⁻⁶	0.34×10 ⁻²	1.16×10 ⁻²	1.64×10 ⁻²
C ₃ H ₆	<0.2×10 ⁻⁶	<0.2×10 ⁻⁶	0.32×10 ⁻⁶	2.0×10 ⁻⁶	23×10 ⁻⁶	22×10 ⁻⁶
O ₂	21.07×10 ⁻²	20.73×10 ⁻²	20.37×10 ⁻²	19.64×10 ⁻²	18.63×10 ⁻²	18.29×10 ⁻²

文献[20]对硬壳及软包磷酸铁锂进行过充试验并对其进行热失控产生的气体进行了研究,发现无论是硬壳还是软包磷酸铁锂电池,都产生H₂、CO、CO₂、HCl、HF、SO₂、HCN及EX八类气体。在过充早期,探测到的气体是H₂、CO、CO₂、HCl和

HF气体,而其中H₂、CO、CO₂浓度变化较为灵敏,HCl和HF的变化次之,从试验中可以看到自试验模组左侧裂开后,CO₂的浓度最先出现升高,待大约300 s后H₂的浓度出现骤增,而后CO的浓度开始快速增长,HF与HCl气体也在300 s后开始增加,

尽管产生的气体浓度约小于 H_2 、CO 以及 CO_2 浓度两个数量级, 但是仍可以达到探测器的量程。因而作者提出了将 H_2 、CO 以及 CO_2 作为一级预警, 而将 HCl 和 HF 作为二级预警的预警方式。

不过考虑到可燃气体探测器及烟雾探测器的灵敏度并不一定可以监测到所产生的气体及烟雾, 对于目前的预警系统, 为了提高预警的成功率, 会考虑采用针对多种参数进行监测共同判断热失控的出现。文献[21]进行的锂离子热失控试验分析了热失控过程中的烟气以及起火燃烧的特点, 并针对性地设计了锂离子电池安全预警防护系统, 其使用的监测单元由放置在电池箱内部的温度传感器、在电池箱顶部的烟气传感器以及在电池箱四周的火焰传感器组成, 通过检测电池箱内温度与烟气对热失控进行预警。文献[22]的预警系统专利中, 对充放电电压、电流、电池温度、电池模组包内的压力以及电池包内烟雾等多个信号进行监控, 从而更准确地进行热失控的预警。

除去采用特殊气体以及烟雾传感器监测电池热失控的出现, 邓哲等^[23]提出的超声技术也可以监测电池气体的生成以及热失控的发生。超声波对气体十分敏感, 当电池因热失控开始产生气体后, 在气液界面会发生反射而无法穿透电池, 通过超声信号产生的变化来确定气体的生成。考虑到超声信号可以在气体生成初期发挥其监测的功能, 而传感器需要气体生产一定量并逸出电池才可以监测到信号, 该方法可以考虑为未来监测电池是否发生热失控的有效手段。

3 结 语

本文结合了热失控相关知识, 将电池的温度、电压、内阻、压力以及释放出来的特征气体作为特征参数, 由此入手对现有预警方法及预警系统进行了总结, 并对其未来发展做出了分析与展望。

对于以温度作为主要特征参数的预警系统, 过去多采用的热电偶或传感器直接测量表面温度具有一定的误差。目前已经有专家学者考虑用红外探测或内置传感器等方式提升所测温度数据的准确性, 未来可以采用精准度更高的测温方式以及使用耐高温高精度的内置温度传感器对电池温度进行监测, 精准度应至少高于现有精准度标准的最高要求, 此外可以将电池监测系统与电池温度预测技术

相结合, 以获得更准确的电池温度数据。

对于电压、电阻等与电池本体性质相关的参数, 考虑到不只是热失控会导致这类参数的变化, 接触不良等情况也会导致其参数的变化, 目前主要还是将其作为辅助的判断依据。不过随着电池封装、成组等技术的不断完善, 其他原因导致电压、电阻异常的可能性在不断降低, 其在电池预警的判断上也会发挥越来越重要的作用。

对于以压力作为主要参数的预警方法, 成本问题以及传感器灵敏度问题是制约其发展的主要原因, 而且通常不会只将压力作为唯一的考量参数。预警系统若是想将压力作为热失控的判断依据, 未来还需降低压力传感器的成本并提升传感器的灵敏度。

对于以特征气体以及烟雾作为主要特征参数的预警方法, 该方法目前在不同的预警方法及预警系统中已经得到了广泛的应用。未来仍需要气体传感器精准度应优于现有 0.05 精度等级的气体传感器, 以提高预警的准确性及灵敏度, 超声及红外等手段对特征气体进行监测在未来也有很好的前景。

目前的预警系统多是通过监测温度、烟气参数并结合电压、电流、内阻等参数对热失控的出现进行预警, 以多个参数进行预警可以有效地提升预警系统的可靠性, 降低其误报率。未来还需要在现有基础上研发更灵敏可靠的传感器并降低其成本, 与此同时探索是否还有更有效的预警手段, 从而可以进一步提升锂离子电池系统的安全性和可靠性。

参 考 文 献

- [1] WEN Jianwu, YU Yan, CHEN Chunhua. A review on lithium-ion batteries safety issues: Existing problems and possible solutions[J]. Materials Express, 2012, 2(3): 197-212.
- [2] 冯旭宁. 车用锂离子动力电池热失控诱发与扩散机理、建模与防控[D]. 北京: 清华大学, 2016.
FENG Xuning. Thermal runaway initiation and propagation of lithium-ion traction battery for electric vehicle: test, modeling and prevention [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [3] 黄沛丰. 锂离子电池火灾危险性及热失控临界条件研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
HUANG Peifeng. Research on the fire risk of lithium ion battery and the critical condition of thermal runaway behavior[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [4] 王其钰, 王朔, 张杰男, 等. 锂离子电池失效分析概述[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 1008-1025.
WANG Qiyu, WANG Shuo, ZHANG Jienan, et al. Overview of the

- failure analysis of lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(5): 1008-1025.
- [5] GOLUBKOV A W, FUCHS D, WAGNER J, et al. Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivine-type cathode[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3633-3642.
- [6] 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[J]. *消防科学与技术*, 2018, 37(7): 939-942.
- YANG Yun, LIU Kai, CHEN Xiangyu, et al. The research and of explosion early warning device for type 18650 lithium ion battery fire[J]. *Fire Science and Technology*, 2018, 37(7): 939-942.
- [7] 张磊, 张永丰, 黄昊, 等. 热过载锂电池失控特性及早期探测模式研究[J]. *消防科学与技术*, 2018, 37(1): 55-58.
- ZHANG Lei, ZHANG Yongfeng, HUANG Hao, et al. Study on the lithium battery thermal runaway characteristics under overheating and the detection mode on battery fires[J]. *Fire Science and Technology*, 2018, 37(1): 55-58.
- [8] 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[J]. *电池工业*, 2019, 23(4): 171-175.
- ZHANG Bin, WU Nan, ZHAO Xiqiang, et al. Thermal out-of-control monitoring system for power batteries based on infrared thermal imaging technology[J]. *Chinese Battery Industry*, 2019, 23(4): 171-175.
- [9] LI Bing, PAREKH M H, ADAMS R A, et al. Lithium-ion battery thermal safety by early internal detection, prediction and prevention[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): doi: 10.1038/S41598-019-49616-W.
- [10] 罗飞, 褚庚, 黄杰, 等. 锂离子电池基础科学问题(VIII): 负极材料[J]. *储能科学与技术*, 2014, 3(2): 146-163.
- LUO Fei, CHU Geng, HUANG Jie, et al. Fundamental scientific aspects of lithium batteries (VIII): Anode electrode materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2014, 3(2): 146-163.
- [11] 廖正海, 张国强. 锂离子电池热失控早期预警研究进展[J]. *电工电能新技术*, 2019, 38(10): 61-66.
- LIAO Zhenghai, ZHANG Guoqiang. Progress on early warning technology for thermal runaway of lithium-ion battery[J]. *Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy*, 2019, 38(10): 61-66.
- [12] SRINIVASAN R, DEMIREV P A, CARHUFF B C. Rapid monitoring of impedance phase shifts in lithium-ion batteries for hazard prevention[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 405: 30-36.
- [13] SRINIVASAN R, CARHUFF B C, BULTER M H, et al. Instantaneous measurement of the internal temperature in lithium-ion rechargeable cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 6198-6204.
- [14] LAMB J, ORENDORFF C J, STRRLE L A M, et al. Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 283: 517-523.
- [15] 邓原冰. 锂离子动力电池热失控及其预警机制的试验与仿真研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- DENG Yuanbing. Experimental and simulation study on thermal runaway and early warning mechanism of lithium-ion battery[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [16] RAGHAVAN A, KIESEL P, SOMMER L W, et al. Embedded fiber-optic sensing for accurate internal monitoring of cell state in advanced battery management systems (I): Cell embedding method and performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 466-473.
- [17] GANGULI A, SAHA B, RAGHAVAN A, et al. Embedded fiber-optic sensing for accurate internal monitoring of cell state in advanced battery management systems part (II): Internal cell signals and utility for state estimation[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 474-482.
- [18] 王志荣, 杨赞, 佟轩, 等. 基于气体监测的锂离子电池组热失控自动报警器及其监测方法: CN108008083A[P]. 2018-05-08.
- [19] 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[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1152-1158.
- WANG Chunli, GONG Limiao, KANG Ping, et al. Research on early warning system of lithium ion battery energy storage power station[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(6): 1152-1158.
- [20] 王铭民, 孙磊, 郭鹏宇, 等. 基于气体在线监测的磷酸铁锂储能电池模组过充热失控特性[J]. *高电压技术*, 2020, doi: 10.13336/j.1003-6520.hve.20200227/004.
- [21] 高飞, 杨凯, 王康康, 等. 锂离子电池安全预警防护系统设计与验证[J]. *电子设计工程*, 2019, 27(1): 1-4.
- GAO Fei, YANG Kai, WANG Kangkang, et al. Design and validation of lithium ion battery safety warning and protection system[J]. *Electronic Design Engineering*, 2019, 27(1): 1-4.
- [22] 李顶根, 陶欢, 窦汝振, 等. 一种动力锂离子电池电池热失控预警系统与预警方法: CN106569142A[P]. 2017-04-19.
- [23] 邓哲, 黄震宇, 刘磊, 等. 超声技术在锂离子电池表征中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(6): 1033-1039.
- DENG Zhe, HUANG Zhenyu, LIU Lei, et al. Applications of ultrasound technique in characterization of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2019, 8(6): 1033-1039.