

进展与评述

锂离子电池热安全性研究进展

杜光超^{1,2,3}, 郑莉莉^{1,2,3}, 张志超^{1,2,3}, 冯 燕^{1,2,3}, 王 栋^{1,2,3}, 戴作强^{1,2,3}

(¹青岛大学机电工程学院, 山东 青岛 260071; ²青岛大学动力集成及储能系统工程技术中心, 山东 青岛 260071; ³电动汽车智能化动力集成技术国家地方联合工程技术中心(青岛), 山东 青岛 260071)

摘要: 随着锂离子电池在生活和工作中的普及, 锂离子电池的安全事故逐年增加, 锂离子电池的安全研究逐渐引起学术界的关注。研究锂离子电池的热安全性, 可以有效分析锂离子电池发生起火和爆炸的内在原因, 指导锂离子电池安全性研究的开展。本文介绍了锂离子电池工作过程中产热的来源和影响因素, 以及锂离子电池热失控发生时的内部反应和反应对应的温度, 并对电池热失控时的热特性参数进行了总结。

关键词: 锂离子电池; 产热; 热稳定性; 热失控

doi: 10.12028/j.issn.2095-4239.2019.0028

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2019) 03-500-06

Overview of research on thermal safety of lithium-ion batteries

DU Guangchao^{1,2,3}, ZHENG Lili^{1,2,3}, ZHANG Zhichao^{1,2,3}, FENG Yan^{1,2,3}, WANG Dong^{1,2,3}, DAI Zuoqiang^{1,2,3}

(¹School of Electromechanic Engineering, Qingdao University, Qingdao 260071, Shangdong, China; ²Power Integration and Energy Storage System Engineering Technology Research Center of Qingdao University, Qingdao 260071, Shandong, China;

³National Local Joint Engineering Technology Center for Intelligent Power Integration Technology of Electric Vehicles, Qingdao 260071, Shandong, China)

Abstract: With the popularity of lithium-ion batteries in life and work, the safety accidents of lithium-ion batteries have increased year by year, and the safety research of lithium-ion batteries has gradually attracted the attention of the academic community. Studying the thermal safety of lithium-ion batteries can effectively analyze the internal causes of ignition and explosion of lithium-ion batteries and guide the research on the safety of lithium-ion batteries. This paper describes the sources and influencing factors of heat production during the operation of lithium-ion batteries, as well as the internal reaction and temperature corresponding to the thermal runaway of lithium-ion batteries, and summarizes the thermal characteristics of the battery when it is out of control.

Key words: lithium-ion batteries; heat production; thermal stability; thermal runaway

锂离子电池由于具有高放电平台、高能量密度和低碳环保等优势, 已在众多领域得到应用^[1]。但是, 频发的安全事故^[2]使人们对锂离子电池的安全性产生质疑。锂离子电池安全性

问题的根本是锂离子电池的热安全性问题^[3]。因此, 对锂离子电池热安全性开展研究, 能够清晰认识到锂离子电池工作时的产热机理, 确定锂离子电池热失效时内部材料发生的反应, 还可以进一步明确锂离子电池热失控时的特性, 提高锂离子电池的安全性, 为锂离子电池热安全性的优化设计提供理论依据。本文从锂离子电池的产热研究、锂离子电池内部材料热稳定性研究和锂离子电池的热失控研究这三个部分

收稿日期: 2019-03-06; 修改稿日期: 2019-03-27。

基金项目: 电动汽车储电系统电(储能电池)—电(动力电池/超级电容)耦合成组技术研究(40518060027)。

第一作者: 杜光超(1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新能源汽车, E-mail: 18661608529@163.com; 联系人: 戴作强, 教授, 主要研究方向为新能源汽车动力系统, E-mail: daizuoqiangqdu@163.com。

分别进行了综述。

1 锂离子电池产热研究

在锂离子电池的工作过程中会伴随着热量的产生, 锂离子电池的产热会使电池的工作温度上升, 而锂离子电池的工作温度会对电池的使用性能造成影响。锂离子电池的产热来源主要有电化学反应热、极化热和电池本身的内阻产热。若锂电池在工作过程中的热量得不到有效地消散而不断积聚, 会使电池温度逐渐升高, 导致电池及电池组产生过热、爆炸的危险。LYON等^[4]发现锂离子电池的产热主要包括可逆热和不可逆热两部分, 可逆热指正负电极材料发生可逆化学反应的焓变, 不可逆热指电池内阻引起的欧姆热, SEI膜分解、电解质分解、正极的分解等副反应产热。ZHANG^[5]使用数值模拟的方式, 建立电化学-热耦合产热模型, 研究圆柱形锂离子电池在放电过程中的产热特性, 发现欧姆热占总产热量的54%, 反应热占30%, 极化热仅占16%。

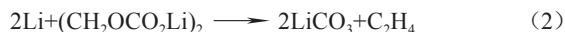
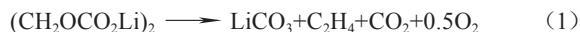
影响锂离子电池在工作过程中产热的因素有很多, 如充放电循环倍率、电池容量、环境温度、电池老化、电池SOC等。合理优化锂离子电池工作时的状态条件和环境, 可以延长电池的使用寿命, 提高电池的安全性。ZHAO^[6]研究了钴酸锂电池的产热, 结果表明, 放电循环倍率越大, 钴酸锂电池放电时的温升和温升速率越大; 钴酸锂电池的容量增大, 放电阶段的温升、温升速率和产热量也增大; 随着环境温度的升高, 钴酸锂电池的正常充放电循环次数会减少, 放电阶段的温升、温升速率和产热量会增大。YE等^[7]通过研究提出锂电池最佳的工作温度范围为20~40℃, 当温度高于40℃, 锂电池的产热量和产热速率会迅速增加。MAO等^[8]指出, 随着锂电池的循环老化, 锂电池充放电时的平均产热速率会增大, 总产热量也会增加。BANDHAUER等^[9]利用测量不同温度下开路电压计算电压温度系数来测量反应热的实验方法研究了SOC对电池产热的影响, 结果表明在低SOC下, 焦耳热和极化热都变得相当大, 在高SOC下, 焦耳热变小, 反应热可以忽略。

2 锂离子电池内部材料热稳定性研究

锂离子电池在发生热失控的时候, 随着温度的逐渐升高, 锂离子电池内部主要会发生SEI膜分解、负极与电解液反应、隔膜融化、正极分解、电解质

溶液分解等一系列反应过程。

SEI膜是锂离子电池第一次充放电时, 电极材料与电解液在固液相界面上反应形成于电极材料表面的一层绝缘保护膜, 该层保护膜可以避免负极与电解液接触发生更剧烈的副反应, 在一定程度上起到保护电池的作用, 但是这层膜的化学性质却并不稳定, 当温度大约升高到80~120℃时, SEI膜会发生分解反应。ZHANG等^[10]在他们的研究中检测到SEI膜开始分解的温度在90~120℃之间。MALEKI等^[11]研究了碳化锂和电解液的反应并进行了一些相关的测试, 试验的结果都表明在温度到达100℃左右时SEI膜开始分解, 释放出热量。RICHARD等^[12]通过ARC实验观测到SEI膜分解的起始温度大约为80℃, 并认为SEI膜发生分解反应的方程式为:



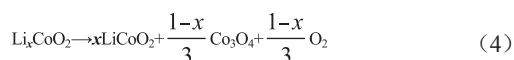
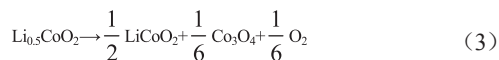
随着温度进一步升高, 电池内部各个组分材料的化学性质变得更加活泼, 当SEI膜分解的量达到一定程度后会失去对电极的保护, 此时嵌入在碳负极中的锂就会和电解液发生进一步的放热反应。负极与电解液的反应温度大约在120~250℃。同时, 负极与电解液反应温度的差异也体现了电池性能之间的差异, 开始反应的温度越高, 表明电池性能越好。BIENSAN等^[13]研究了电解液与负极之间的反应, 通过实验观测到放热峰值在120℃附近, 认定是负极与电解液反应的贡献。吴唐琴^[14]通过实验观测到容量为960 mA·h的软包电池负极材料的产热起始温度在150℃以后, 负极与电解液反应的峰值温度在237.9~249.9℃。

在负极与电解液反应的过程中, 当达到一定温度时, 会产生闭孔效应, 此时隔膜融化并出现热收缩。隔膜融化是一个吸热过程, 此时电池的温升速率将会减小, 甚至可能为负值。隔膜熔断的温度为130~190℃。ZHANG等^[10]认为PE隔板开始熔化的温度在130~140℃, PP隔板熔化的温度在160~170℃。高洪森等^[15]通过大量实验发现多种隔膜的放热峰值位置都在大约140℃左右, 对应放热率为2 W/g。王丹等^[16]给出了一种隔膜的放热峰温度为142℃, 对应放热率为1.442 W/g。ORENDORFF^[17]总结了多种隔膜的熔化反应, 得出隔膜在190℃左右会发生解体使电池正负极短路。

目前的正极材料有LiCoO₂ (LCO 钴酸锂)、

LiMn_2O_4 (LMO 锰酸锂)、 LiFePO_4 (LFP 磷酸铁锂) 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM 三元)。研究表明, 正极材料与电解液的反应是导致电池爆炸的主要原因之一, 因此, 寻找热稳定性较好的正极材料是提高锂离子电池安全性的主要手段之一。DOUGHTY 等^[18] 研究了不同正极材料在热失控过程中的动力学表现, 如图 1 所示, 从正极材料的热稳定性方面讨论, 应有钴酸锂材料 < 三元材料 (NCA < NCM) < 锰酸锂材料 < 磷酸铁锂材料, 其中 NCA 是 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 的正极材料。

钴酸锂材料是最早被应用的锂电池正极材料, 但其热稳定性相对较差, 在温度达到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时就会分解。钴酸锂正极分解的化学反应方程式为式 (3)^[19] 或式 (4)^[20]。热分解发生时, Co 被还原, 化合价降低, 正极将释放出氧气。



ZHANG 等^[10] 通过实验研究得到当温度升高至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 之上时, LiCoO_2 开始分解并释放氧气, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 之上 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 开始分解并释放氧气。MALEKI 等^[11] 研究了 Sn 包覆的 LiCoO_2 正极, 不含电解液的反应焓测定为 146 J/g , 反应从 $178\text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 达到峰值; 而含有电解液的反应焓测定为 407 J/g , 反应温度范围为 $167\sim 214\text{ }^\circ\text{C}$ 。

锰酸锂正极材料最大的优点是易于获得和大量生产且产品一致性稳定。锰酸锂材料的分解温度范围为 $150\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, 分解过程中会产生氧气。BIENSAN 等^[13] 研究了锰酸锂材料与电解液的反应, 测定的反应焓为 450 J/g , 对应的反应温度在 $150\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 。胡杨等^[21] 对自制的正极为锰酸锂复

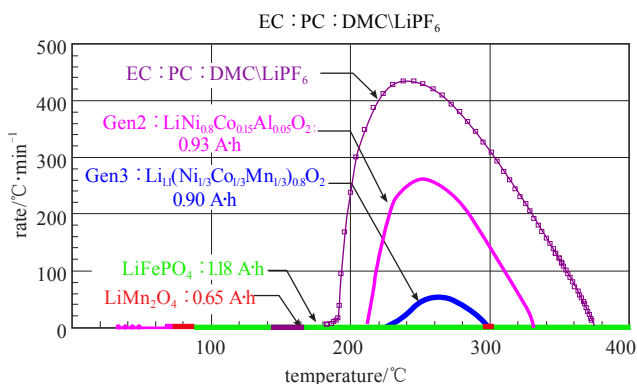


图 1 不同正极材料的热失控反应特性对比^[18]

Fig.1 Comparison of thermal runaway reaction characteristics of different cathode materials^[18]

合材料的 18650 型锂离子电池进行了热安全性测试, 得出正极为锰酸锂材料的电池可以耐 $145\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温, 随着复合材料中锰酸锂含量的增加, 锂电池的安全性会得到提高。

磷酸铁锂 (LFP) 是相对热稳定性高的正极材料, 主要是 LFP 中具有高能量的 $\text{P}=\text{O}$ 键, 使得其中的氧不易脱出。磷酸铁锂材料的分解温度大约在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 以后。MARTHA 等^[22] 通过实验研究测定了 LFP 分解的温度范围为 $190\sim 285\text{ }^\circ\text{C}$, 对应的反应焓为 290 J/g 。ZAGHIB 等^[23] 研究了碳包覆 LFP 的分解反应起始温度为 $245\text{ }^\circ\text{C}$, 反应焓为 250 J/g 。

三元正极材料是锂离子电池广泛应用的正极材料, 特别是高镍三元正极材料具有高能量密度的优势成为电池厂商开发的重点。宫金秋^[24] 利用 C80 量热仪对 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($x=1/3, 0.5, 0.6, 0.8$) 与电解液共存体系进行了热稳定性测试, 发现 NCM811 材料的分解反应起始温度是 $175\text{ }^\circ\text{C}$, 且镍含量越高, 反应产热量越高, 发生电池热失效或热失控的风险越高。图 2 是不同镍含量的三元正极材料与电解液共存体系的热流曲线图, 可以看出 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 体系的放热峰值温度高, 正极材料与电解液的反应迅速且剧烈。唐^[25] 研究了 NCA 和 NCM811 电池的热稳定性, 通过测试电池的 DSC 曲线发现 NCM811 的分解峰值温度为 $214.7\text{ }^\circ\text{C}$ 高于 NCA 的 $200.9\text{ }^\circ\text{C}$, 并且 NCM811 的总放热量为 419 J/g 远高于 NCA 的 198.6 J/g 。与磷酸铁锂正极材料相比, 三元材料的热稳定性更差。因此, 高镍三元材料在商业化使用之前必须改

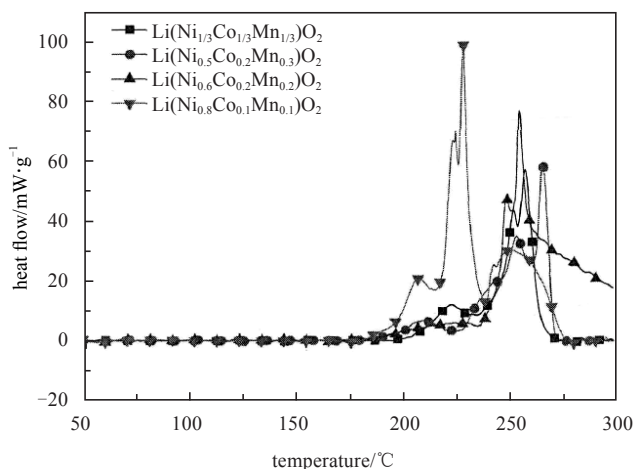
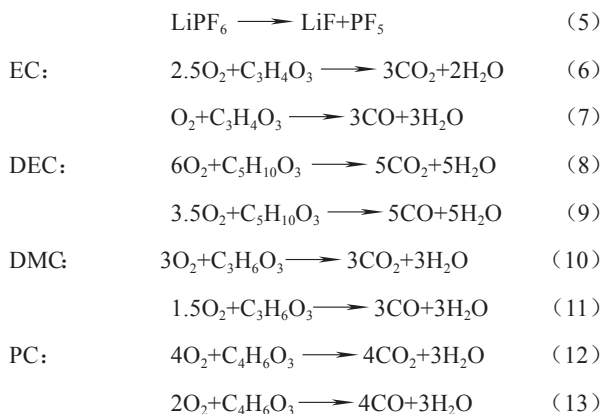


图 2 不同镍含量的三元正极材料与电解液共存体系的热流曲线^[24]

Fig.2 Heat flow curve of a ternary cathode material with different nickel contents and electrolyte coexisting system^[24]

善提高热稳定性。

电解质溶液是电解质盐溶于电解液溶剂中形成的混合溶液，是电池内部的导电介质，最常见的电解液体系为 1 mol/L LiPF₆:EC : DEC : DNC，代表三种溶剂体积比为 1 : 1 : 1 的有机电解液，其中溶有 1 mol/L 的 LiPF₆。虽然电池内部的正负极材料都要与电解液发生反应，但在实际反应中，由于电解液过量，电解液也会发生单独的反应。电解质溶液的分解温度在 200 ℃ 以上。式 (5) 是电解质盐的分解反应，式 (6)~(13) 是电解液中各组分完全氧化和不完全氧化时的反应方程式：



SLOOP 等^[26]研究表明式 (5) 是电解质盐 LiPF₆ 的平衡方程，并且分解产物 PF₅ 会与 EC/DMC 溶剂在室温下反应产热，进一步加速 LiPF₆ 的分解。BOTTEF 等^[27]进行了电解液的热稳定性的 DSC 实验，研究结果表明电解液 (LiPF₆/EC : EMC) 在放热之前会出现部分吸热反应，放热反应在 200 ℃ 开始，对于 LiPF₆/EC : DEC : EMC 电解液，放热起始温度有所上升，发生在 225 ℃ 或 256 ℃。KAWAMURA 等^[28]研究了多种配方下电解液的热稳定性，认为 PF₅ 会对电解液有机溶剂中的氧原子进行反应，从而促进电解液的分解。表 1 总结了锂离子电池内部材料的主要热行为和对应的温度。

表 1 锂离子电池内部反应机理^[10,12-14,22,25-26]

Table 1 Internal reaction mechanism of lithium ion batteries^[10,12,13,14,22,25,26]

编号	温度 /℃	内部反应	反应类型
1	80~120	SEI 膜分解	放热
2	120~250	负极与电解液反应	吸热
3	130~190	隔膜熔断	放热
4	150~250	正极与电解液反应	放热
5	200~300	电解液分解	放热

3 锂离子电池热失控的研究

当锂离子电池的散热速率小于产热速率时，会导致电池热失控的发生。目前，对锂离子电池热失控的研究中，量热仪 (ARC) 是主要工具。利用量热仪 (ARC) 可以得到锂电池在热失控过程中的热特性参数，如自放热起始温度、热失控触发温度、热失控最高温度。研究锂离子电池热失控过程中的热特性参数，不仅可以对电池的热安全性能做出准确判断，也可以为锂离子电池组热失控蔓延的安全防控措施提供有效数据模拟。JHU 等^[29-30]使用 VSP2 绝热量热仪开展了电池热失控的研究，发现商用 18650 电池自放热起始温度约为 140 ℃，热失控触发温度约为 200 ℃，热失控过程中所能达到的最高温度为 733 ℃。李毅等^[31]研究不同正极材料的锂离子电池自燃起始温度，发现 LCO 电池热失控起始温度在 170 ℃ 左右。MALEKI 等^[11]认为 167 ℃ 左右电池开始触发热失控，且电解液和正极材料的反应产热是电池热失控中热量的主要贡献。

当热失控发生时，不同 SOC 的锂电池的热失控状态不同，锂离子电池热失控反应的起始温度会随着 SOC 增加呈现降低的趋势。张磊^[32]利用 ARC 研究不同荷电状态的锂离子电池的热稳定性，研究发现 SOC 越高，锂电池热失控的起始温度越低，锂离子电池的热稳定性越差。吴唐琴^[14]同样研究了不同荷电状态对锂离子电池热安全性的影响，研究得出锂离子电池的自产热起始温度受荷电状态的影响较小，主要受 SEI 膜分解的影响，电池热失控起始温度会随着电池荷电状态的增加逐渐减小，电池泄压阀破裂的温度随着荷电状态的增加也逐渐减小。表 2 是对锂离子电池不同荷电状态热失控参数的总结。

锂离子电池的安全性评估是一件复杂的工作，不同锂离子电池的热稳定性差异显著。王莉等^[33]

表 2 18650 锂离子电池热失控参数表^[14]

Table 2 Thermal runaway parameters of 18650 lithium ion batteries^[14]

电池荷电状态 /%	T ₀ /℃	T _{onset} /℃	T _{泄压} /℃	T _{max} /℃
0	66.8	169.7	164.9	250.9
25	116.6	150.5	156.9	348.2
50	115.9	145.9	150.9	387.3
70	110.9	130.8	149.3	325.7
100	90.0	100.0	171.6	678.7

表3 不同锂离子电池热失控特性参数表^[33]
Table 3 Table of thermal runaway characteristics of different lithium ion batteries^[33]

编号	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta t/\text{h}$
1	77.3	140.2	13.9
2	100.9	141.6	2.9
3	68.6	160.1	19.1
4	77.5	144.1	28.6
5	102.1	207.4	6.9
6	107.2	205.5	9.1

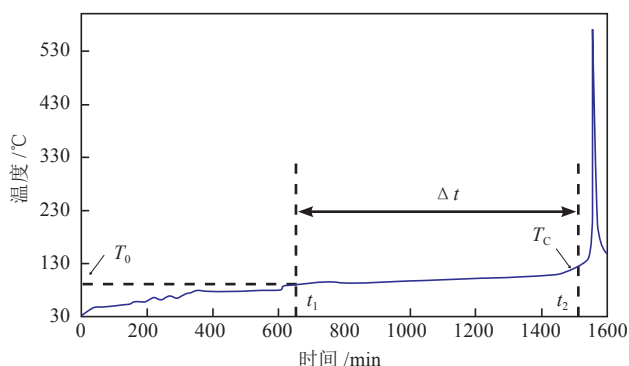


图3 电池热特性温度—时间曲线

Fig.3 Battery thermal characteristics temperature-time curve

采用电池自加热起始温度 T_0 、热失控临界温度 T_c 、热失控酝酿时间 Δt 三个参数作为电池安全程度的评价指标, 提出电池的安全性 $= T_0 + T_c + 2 \Delta t - 170$, 其中 T_0 表征电池内部的热稳定性, T_c 越高说明电池的安全性越好, 热失控酝酿时间 $\Delta t = t_2 - t_1$, 时间越长, 电池的安全性越好。电池热特性温度—时间曲线如图3所示。不同锂离子电池热失控特性参数表如表3所示, 可以看出, 自加热起始温度从最低到最高有 40°C 的差异, 热失控温度从最低到最高有 60°C 的差别, 而热失控过程时间 $3 \sim 30 \text{ h}$ 不等。形成一套科学的、系统的电池安全性评估方法可以为锂电池热失控的预防和诊断提供依据和方法, 促进锂离子电池商业化发展的进程。

4 结 语

本文主要从锂离子电池的产热、锂离子电池内部材料的稳定性和锂离子电池的热失控方面介绍了锂离子电池热安全性的研究。可以得出, 锂离子电池的产热主要由可逆热和不可逆热两部分组成, 锂离子电池的产热受多种因素的影响, 锂离子电池的热稳定性会随着充放电循环倍率、电池容量、

环境温度、电池老化、SOC 的变化而变化。当锂电池热失控发生的时候, 内部材料会逐次发生 SEI 膜分解反应、负极与电解液反应、隔膜融化、正极分解反应、电解质溶液分解反应, 其中只有隔膜融化是一个吸热过程, 其余均是放热反应。研究不同正极材料的热稳定性, 可以看出磷酸铁锂是热稳定性最高的正极材料, 高镍三元材料具有高能量密度、低成本的优点成为电池厂商开发的重点, 如宁德时代计划在今年推出低钴含量和高能量密度的 NCM811 电池, 但解决电池热稳定性差的问题、提高电池的安全性是商业化的前提。目前对锂离子电池热失控的实验研究主要是通过绝热加速量热仪 (ARC) 来进行, 锂离子电池本身自己开始放热的初始温度越高, 电池内部的热稳定性越好, 热失控临界温度越高和热失控酝酿时间越长表明电池的安全性越好。研究总结锂离子电池的热安全问题, 可以更好地了解锂离子电池工作时的产热情况和热失控时内部材料发生的反应以及发生热失控时的特性参数, 为以后的试验研究及锂电池安全性的评估做基石。

参考文献

- [1] 王鹏博, 郑俊超. 锂离子电池的发展现状及展望[J]. 自然杂志, 2017, 39(4): 283-289.
WANG P B, ZHENG J C. Development status and prospects of lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Nature, 2017, 39(4): 283-289.
- [2] 谢潇怡, 王莉, 何向明, 等. 锂离子动力电池安全性问题影响因素[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(1): 43-51.
XIE X Y, WANG L, HE X M, et al. Factors affecting the safety of lithium-ion power batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(1): 43-51.
- [3] 张永龙, 夏会玲, 林久, 等. 浅析固态锂离子电池安全性[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(6): 994-1002.
ZHANG Y L, XIA H L, LIN J, et al. Analysis of the safety of solid state lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(6): 994-1002.
- [4] LYON R E, WALTERS R N. Energetics of lithium ion battery failure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 164-172.
- [5] ZHANG X W. Thermal analysis of a cylindrical lithium-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2010, 56(3): 1246-1255.
- [6] 赵学娟. 锂离子电池在绝热条件下的循环产热研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
ZHAO X J. Study on cycle heat generation of lithium ion batteries under adiabatic condition[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.
- [7] YE Y, SAW L H, SHI Y, et al. Numerical analyses on optimizing a heat pipe thermal management system for lithium-ion batteries during fast

- charging[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 86: 281-291.
- [8] 毛亚, 白清友, 马尚德, 等. 循环老化对锂离子电池在绝热条件下的产热及热失控影响[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1120-1127.
- MAO Y, BAI Q Y, MA S D, et al. Effect of cyclic aging on heat generation and thermal runaway of lithium ion batteries under adiabatic conditions[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(6): 1120-1127.
- [9] BANDHAUER T M, GARIMELLA S, FULLER T F. A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(3): R1-R25.
- [10] ZHANG Z J, RAMADASS P, FANG W. Safety of lithium-ion batteries[J]. Chapter, 2014, 18: 409.
- [11] MALEKI H, DENG G P, ANANI A, et al. Thermal stability studies of Li-ion cells and components[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(9): 3224-3229.
- [12] RICHARD M N, DAHN J R. Accelerating rate calorimetry studies of the effect of binder type on the thermal stability of a lithiated mesocarbon microbead material in electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 83(1/2): 71-74.
- [13] BIENSAN P, SIMON B, PERES J, et al. On safety of lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81(1): 906-912.
- [14] 吴唐琴. 锂离子电池产热和热诱导失控特性实验研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- WU T Q. Experimental study on thermogenesis and thermal runaway of lithium ion batteries[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [15] 高洪森, 龚金保, 韩恩山, 等. 隔膜对 18650 型锂离子电池性能的影响[J]. *电池*, 2008(3): 166-168.
- GAO H S, GONG J B, HAN E S, et al. Effect of diaphragm on performance of type 18650 lithium ion battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2008(3): 166-168.
- [16] 王丹, 张克金, 许德超, 等. 车用锂离子电池隔膜特性的试验研究[J]. *汽车工程*, 2011, 33(10): 894-897.
- WANG D, ZHANG K J, XU D C, et al. Experimental study on diaphragm characteristics of automotive lithium ion batteries[J]. *Automotive Engineering*, 2011, 33(10): 894-897.
- [17] ORENDORFF C J. The role of separators in lithium-ion cell safety[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2012, 21(2): 61-65.
- [18] DOUGHTY D H, ROTH E P. A general discussion of Li-ion battery safety[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2012, 21(2): 37-44.
- [19] ARAI H, TSUDA M, SAITO K, et al. Thermal reactions between delithiated lithium nickelate and electrolyte solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(4): A401-A406.
- [20] MACNEIL D D, DAHN J R. The reaction of charged cathodes with nonaqueous solvents and electrolytes: I. $\text{Li}_0.5\text{CoO}_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(11): A1205-A1210.
- [21] 胡杨, 李艳, 钟盛文, 等. 18650 型锂离子电池的安全性能研究[J]. *电池*, 2006(3): 192-194.
- HU Y, LI Y, ZHONG S W, et al. Study on safety performance of type 18650 lithium ion batteries[J]. *Battery Bimonthly*, 2006(3): 192-194.
- [22] MARTHA S K, HAIK O, ZINIGRAD E, et al. On the thermal stability of olivine cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(10): A1115-A1122.
- [23] ZAGHIB K, DUBE J, DALLAIRE A, et al. Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO_4 olivine cathode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 219: 36-44.
- [24] 宫金秋. 镍钴锰锂电池的热安全性及改性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- GONG J Q. Study on thermal safety and modification of nickel-cobalt-manganese lithium batter[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [25] 唐仲丰. 锂离子电池高镍三元正极材料的合成、表征与改性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- TANG Z F. Synthesis, characterization and modification of high nickel ternary cathode materials for lithium ion batteries[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [26] SLOOP S E, PUGH J K, WANG S, et al. Chemical reactivity of PF_5 and LiPF_6 in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(4): A42-A44.
- [27] BOTTEF G G, WHITE R E, ZHANG Z M. Thermal stability of LiPF_6 -EC:EMC electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power sources*, 2011, 97/98: 570-575.
- [28] KAWAMURA T, KIMURA A, EGASHIRA M, et al. Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 104(2): 260-264.
- [29] JHU C Y, WANG Y W, SHU C M, et al. Thermal explosion hazards on 18650 lithium-ion batteries with a VSP2 adiabatic calorimeter[J]. *Journal of hazardous materials*, 2011, 192(1): 99-107.
- [30] JHU C Y, WANG Y W, WEN C Y, et al. Self-reactive rating of thermal runaway hazards on 18650 lithium-ion batteries[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 106(1): 159-163.
- [31] 李毅, 于东兴, 张少禹, 等. 锂离子电池火灾危险性研究[J]. *中国安全科学学报*, 2012, 22(11): 36-41.
- LI Y, YU D X, ZHANG S Y, et al. Study on fire hazard of lithium ion batteries[J]. *China Safety Science Journal*, 2012, 22(11): 36-41.
- [32] 张磊. 锂离子电池安全性影响因素研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2012.
- ZHANG L. Study on factors affecting the safety of lithium ion batteries[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2012.
- [33] 王莉, 冯旭宁, 薛钢, 等. 锂离子电池安全性评估的 ARC 测试方法和数据分析[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1261-1270.
- WANG L, FENG X N, XUE G, et al. ARC test methods and data analysis for safety assessment of lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(6): 1261-1270.