



高镍三元锂离子电池热失控及产气特性研究

李嘉鑫^{1,3}, 许 铤^{2,3}, 肖秋平^{2,3}

(¹上海化工研究院有限公司, ²上海化工院检测有限公司, ³工业和信息化部工业(电池)产品质量控制和技术评价实验室, 上海 200062)

摘要: 凭借出色的能量密度, 高镍三元锂离子电池逐渐成为高端新能源汽车和未来低空飞行器的主流选择之一。然而, 目前高镍三元锂离子电池市占率低, 对潜在安全风险研究较少。本研究借助加速量热仪、气相色谱仪和20 L球气体爆炸装置, 对不同荷电状态(state of charge, SOC)典型商用NCM811高镍三元锂离子电池热失控过程中的产热、产气行为及气体爆炸特性进行了系统性探究。实验结果显示: 随着SOC的增加, 电池自发热温度 T_1 和热失控起始温度 T_2 呈现下降趋势, 且热失控孕育时间 Δt_{12} 也显著缩短, 电池热安全性明显降低。此外, SOC越高, 电池热失控产气总量也越高; 同时, H_2 和CO等可燃性气体比例也大幅增加, 混合气体爆炸下限降低, 燃爆风险显著升高。进一步, 为量化分析高镍三元锂离子电池的热失控风险, 基于热失控本征危害和衍生气体危害, 本研究提出了一种综合风险评估模型, 对于高镍三元锂离子电池安全设计优化及防护提升具有一定的指导意义。

关键词: 锂离子电池; 热失控; 产气; 爆炸极限; 风险评估

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1018

中图分类号: TM 911.3

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1387-09

Research on thermal runaway and gas generation characteristics of high-nickel ternary lithium-ion cells

LI Jiaxin^{1,3}, XU Ting^{2,3}, XIAO Qiuping^{2,3}

(¹Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., ²Shanghai Institute Chemical Industry Testing Co., Ltd., ³MIIT Key Laboratory for Quality Control and Technical Evaluation of Industrial (Battery) Products, Shanghai 200062, China)

Abstract: With outstanding energy density, high-nickel NCM ternary lithium-ion cells are gradually becoming mainstream choices for premium electric vehicles and next-generation low-altitude aircraft. Nevertheless, their current market share remains limited, and studies on their latent safety hazards are still scarce. Herein, an accelerating rate calorimeter, a gas chromatography, and a 20-L sphere gas explosion device were combined to systematically investigate heat generation, gas evolution, and gas explosion characteristics of commercial NCM811 lithium-ion cells during thermal runaway at different states of charge (SOC). Results show that both the self-heating onset temperature T_1 and the thermal runaway trigger temperature T_2 decrease with increasing SOC, while the incubation time Δt_{12} between T_1 and

收稿日期: 2025-11-12; 修改稿日期: 2025-12-30。

基金项目: 国家科技部重点研发计划项目(2023YFC3009500)。

第一作者: 李嘉鑫(2001—), 男, 硕士, 研究方向为电池安全检测、失效分析, E-mail: ljxin0710@163.com; 通信作者: 许铤, 高级工程师, 研究方向为电池安全检测、失效分析与标准制修订, E-mail: xt@ghs.cn。

引用本文: 李嘉鑫, 许铤, 肖秋平. 高镍三元锂离子电池热失控及产气特性研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1387-1395.

Citation: LI Jiaxin, XU Ting, XIAO Qiuping. Research on thermal runaway and gas generation characteristics of high-nickel ternary lithium-ion cells[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1387-1395.

T_2 shortens markedly, indicating a pronounced deterioration in thermal safety. Moreover, high SOC increases the total volume of thermal runaway gases and sharply raises the fraction of flammable species such as H_2 and CO; Consequently, the lower explosive limit of the evolved mixture decreases and explosion risk intensifies. To quantify the overall risk, a comprehensive assessment model that integrates the intrinsic thermal hazard and the secondary gas hazard is proposed. These findings offer practical guidance for safety-oriented design and enhanced protection of high-nickel NCM ternary lithium-ion cells.

Keywords: lithium-ion cell; thermal runaway; gas generation; explosion limit; risk assessment

锂离子电池凭借高能量密度、长循环寿命和环境影响等优点广泛应用于消费类电子产品、电动汽车及电化学储能领域^[1]。近年来,随着低空经济和人形机器人概念火热,市场对锂离子电池能量密度提出了更高的要求。在此背景下,高镍三元锂离子电池(镍含量 $\geq 80\%$)凭借其高能量密度(超250 Wh/kg)成为高比能电池开发领域的研究热点之一。然而,更高的能量密度往往伴随着更大的安全风险。锂离子电池热失控引发的安全事故时有发生,严重威胁了人们的生命和财产安全,已引起广泛关注^[2]。锂离子电池热失控过程不仅会释放大热量,同时还会产生大量可燃气体(H_2 、CO、 CH_4 等),存在燃爆风险,并可能引发严重的火灾或爆炸事故^[3]。孙建丹等人^[4]对不同荷电状态的18650型三元(NCM111)锂离子电池进行了绝热热失控实验,结果表明随着SOC升高,电池自发热温度、热失控起始温度、表观活化能等均下降,相应的电池热安全性降低。Wang等人^[5]对不同镍含量(NCM111/523/622)的方形锂离子电池热失控行为研究发现,随着镍含量增加,自发热温度从90.9℃降低至69.6℃;而对于热失控起始温度均低于250℃,且三者差异不超过10℃;最高温度均超过950℃,其中NCM622电池最高温度超过1000℃。Jia等人^[6]通过在电池卷芯中内置热电偶的方式研究了18650型NCM811电池热失控过程中电池内部与表面的温度变化,结果显示100% SOC电池热失控内部最高温度为1117.8℃,而电池表面最高温度仅为641.4℃。Jiang等人^[7]对不同SOC的NCM811高镍锂离子电池进行绝热热失控实验,结果表明电池SOC越高,发生热失控的可能性越大,且失控后的危害(如最高温度、释放能量)也急剧增加。

此外,研究人员还对锂离子电池热失控过程的

产气特性展开了广泛研究。Qi等人^[8]研究了不同SOC的方形NCM523锂离子电池热失控产气危害,结果表明115% SOC电池的峰值产气量、稳态产气量和可燃气体浓度分别是50% SOC的2.81倍、2.31倍和2.34倍。SOC越高,电池热失控产气量越大,可燃气体浓度越高,气体危害性越大。Yuan等人^[9]对不同电化学体系100% SOC的电池热失控产气组分进行对比,三元体系(NCM)、磷酸铁锂(LFP)体系和钛酸锂(LTO)体系电池产生的可燃气体浓度分别为53.87%、39.37%和16.72%,结果表明NCM电池产生可燃气体的比例明显高于其他电化学体系电池,其气体爆炸风险也更大。Wang等人^[10]研究了NCM111/523/622/811不同镍含量的方形三元锂电池热失控产气行为,稳态产气量大小顺序为: $V_{NCM811}(5.52 \text{ mol}) > V_{NCM622}(4.71 \text{ mol}) > V_{NCM523}(4.22 \text{ mol}) > V_{NCM111}(3.37 \text{ mol})$,其中CO浓度大小为: $g_{NCM811}(26\%) > g_{NCM523}(21\%) \approx g_{NCM622}(20\%) > g_{NCM111}(15\%)$,说明NCM体系镍含量越高,热失控时产气量及可燃气体浓度越大。Zhang等人^[11]对不同SOC的钴酸锂(LCO)电池热失控后气体分析发现,爆炸下限与烷烃含量变化趋势一致,而爆炸上限与不饱和烃含量变化趋势一致;SOC越高,爆炸极限的范围越宽。上述研究为理解锂离子电池热失控后产气危害提供了重要依据。

目前,锂离子电池热失控或产气特性的研究报道较多,但缺乏针对高镍体系电池热失控及产气危害的系统性研究和量化风险评估。本研究选用某商用18650型NCM811高镍三元锂离子电池作为研究对象。首先采用配备密封罐的加速量热仪(accelerating rate calorimeter, ARC)对样品电池开展绝热热失控实验;再利用气相色谱仪(gas chromatography, GC)对热失控过程产生的气体进行定性定量分析;最后采用20 L球气体爆炸装置测

定热失控气体的爆炸极限,并通过修正莱·夏特利(Le-Chatelier, L-C)经验公式对爆炸极限进行计算。本研究基于锂离子电池热失控及热失控产生衍生气体的危害特征,对不同SOC高镍三元锂离子电池的热失控综合风险进行系统性的量化评估。

1 实验

1.1 材料

本研究的实验对象为某商用18650型高镍三元锂离子电池,其正极活性材料为NCM811,负极材料为石墨,额定容量为3.5 Ah,标称电压为3.7 V。在常温环境中,对样品电池进行参考性能测试(reference performance test, RPT)。首先以0.2 C (0.7 A)恒流将锂电池放电至2.3 V,静置10 min;再以0.2 C恒流-恒压(CC-CV)模式充电(充电限制电压为4.25 V,截止电流为0.01 C),静置10 min;然后以0.2 C恒流放电至2.3 V。如此循环3次,取3次放电容量平均值作为该电池的实际容量。若不同电池实际容量偏差小于2%,则认为样品一致性良好。最后,调节电池SOC分别至实验设定值(100%、80%、50%、30%、0%)。

1.2 热失控实验

本研究采用英国THT公司生产的加速量热仪(ARC-EV+,如图1),并配备带有压力传感器的20 L密封罐用于气体收集。实验过程中,首先把装有电池的密封罐置于ARC腔体内并进行气密性检测。向密封罐内注入高纯氮气至压力达到200 kPa,维持24 h。若压力下降值小于10 kPa,则判定气密性良好。再通过真空泵把密封罐内气压抽至20 kPa,然后向罐内充入氮气至常压,如此循环三次,确保罐体内处于氮气氛围。接着,进行热失控实验。ARC通过“加热(heat)-等待(wait)-搜寻(seek)”模式(H-W-S模式)对电池的温度进行实时追踪。如果ARC监测到样品的温升速率不大于0.02°C/min,那么它将以预先设定的升温步阶继续加热,系统运行上述H-W-S模式,直到在某温度下电池出现自产热或达到预设的终止温度(305°C)^[12]。

待电池冷却至室温后,立即采用0.5 L集气袋分装热失控产生的气体用于气体成分和含量分析。使用理想气体状态方程计算热失控过程中的气体产量,计算方程如式(1)所示:



图1 加速量热仪

Fig. 1 Accelerating rate calorimeter

$$n = \frac{pV}{RT} - n_0 = \frac{pV}{RT} - \frac{p_0V}{RT_0} \quad (1)$$

式中, n 是电池热失控后产生的气体量, mol; n_0 是在30°C (303.15 K)下密封罐中的初始气体量,即测试开始时罐体中的氮气体量; p_0 是测试开始前密封罐中的初始压力, Pa; T_0 是303.15 K; p 是冷却至室温后的罐内压力, Pa; V 是密封罐的内部体积, m³; T 是电池冷却后表面温度, K; R 是理想气体常数,为8.314 J/(mol·K)。

1.3 气体分析实验

本研究采用日本岛津公司生产的GC-2014气相色谱仪(如图2),配备氢火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)双检测系统。该设备可对CO、CO₂、H₂、O₂、N₂及C₁~C₄烃类等气体进行定性和定量分析。将装有热失控后产生气体的0.5 L集气袋与仪器进样口连接并注入。设置实验程序:控制柱温40°C,维持8 min;再以20°C/min将柱温升高至150°C,维持18.5 min。

1.4 爆炸极限测试

本研究使用的设备是自研20 L球气体爆炸装置(如图3),主要由进气系统、反应容器、压力传感器、搅拌装置、点火装置组成。实验过程中,先用空气清洗容器3次,然后抽真空,检查装置的气密性。用待测气体润洗管路3次后,根据待测气体与空气的分压将适量的待测气体充入容器中。再用空气润洗管路3次后,充入空气至常压状态。最后使用搅拌装置将容器内气体混合均匀并测试。

2 结果与讨论

2.1 NCM811 电池热失控行为分析

典型的锂离子电池热失控过程可根据 T_1 (自发



图2 气相色谱仪
Fig. 2 Gas chromatography



图3 20 L球气体爆炸装置
Fig. 3 20 L sphere gas explosion device

热温度)、 T_v (安全阀打开温度)、 T_2 (热失控起始温度)和 T_3 (热失控最高温度)等特征参量划分为如下几个阶段。阶段 I：从开始加热到电池自发热，该阶段电池的温升速率(dT/dt)低于 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ ，ARC 处于 H-W-S 模式。阶段 II：从自发热到安全阀开启，该阶段电池进入自加热区，ARC 停止外部加热并切换至绝热跟踪模式。前期电池发热主要源于内部负极表面固体电解质膜(solid electrolyte interface, SEI)的分解放热^[13]；后期电池内部已有一定的热量集聚且温度较高，进一步加速 SEI 膜分解、负极嵌锂与电解液等放热副反应，且伴随有大量气体产生^[14]，同时电解液汽化导致电池内部压力持续升高。当电池内部压力达到临界阈值时，安全阀开启释放压力。阶段 III：从安全阀打开到电池温度达到

最高，电池内部反应相对较为剧烈，但不同的电池有不同的表现。如图 4(a)所示，对于 100% SOC 的 NCM811 锂电池在阶段 III 发生了明显的热失控，可进一步根据温升速率是否达到 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，分为 III_a 与 III_b 两个子阶段。在 III_a 阶段，安全阀开启后，高温气体裹挟着活性物质喷涌而出，并带走部分热量，但内部多重副反应^[15]仍在继续，随后电池温度再次快速升高。当温升速率超过 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时，进入 III_b 阶段。前期大量热量积累引发电解液分解、正极析氧、氧气及中间态氧与锂金属反应等^[16]，导致电池温度急剧飙升，电池发生热失控，最终温度高达 575.6°C 。相较而言，0% SOC 的锂电池在阶段 III 却没有发生热失控，如图 4(b)所示。此时，活性锂以离子的形式存在于正极材料中，负极无金属态活性锂，锂还原型放热反应失去了“化学燃料”，SEI 膜分解等反应释放的热量，不足以驱动电池温度发生不可控升高，其温升速率始终未超过 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。最终，ARC 重新回到 H-W-S 模式，电池最高温度终止于预设的终止温度(305°C)，最大升温速率仅为 $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ ，并未发生典型的热失控现象。

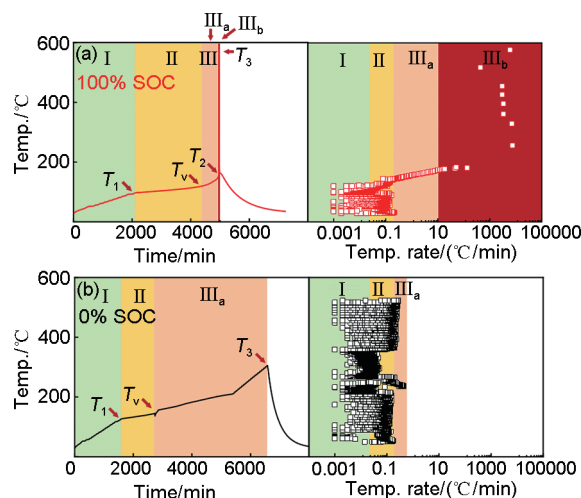


图4 (a) 100% SOC; (b) 0% SOC NCM811 电池热失控过程阶段划分

Fig. 4 The stage division of the (a) 100% SOC; (b) 0% SOC NCM811 cell thermal runaway process

不同 SOC 的 NCM811 高镍三元锂离子电池热失控行为如图 5 所示。除 0% SOC 电池之外，30%、50%、80% 和 100% SOC 电池均发生了明显的热失控现象。电池热失控最高温度 T_3 整体随着 SOC 的增加而升高，热失控过程中温升速率跨越

多个数量级(从 10^{-2} ~ 10^4 °C/min); SOC 越高, 最大温升速率值 $(dT/dt)_{\max}$ 也越大, 电池内部化学反应越剧烈。

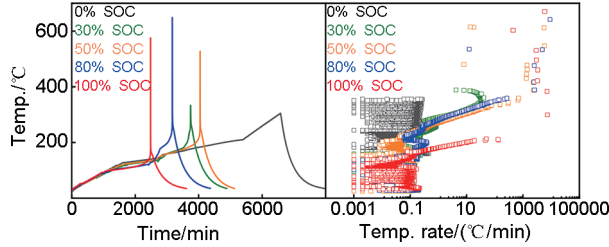


图 5 不同 SOC NCM811 电池的热失控过程温度与温升速率曲线

Fig. 5 The temperature and temperature rise rate curves of the thermal runaway process of different SOC NCM811 cells

NCM811 高镍三元锂离子电池热失控过程的特征温度和时间参量变化趋势如图 6 所示, 最大温升速率及质量损失率等特征参量见表 1。热失控测试过程中的 T_1 、 T_V 和 T_2 随着 SOC 增加呈整体下降趋势[如图 6(a)], 说明高 SOC 电池更容易发生自发热并开启安全阀。80% SOC 的 T_3 可达 649.1°C, 而 30% SOC 的 T_3 仅为 333.5°C, 两者相差 315.6°C; 80% SOC 时 $(dT/dt)_{\max}$ 达到 9149.4°C/min, 是 30% SOC(40°C/min) 的 200 多倍。 T_3 与 $(dT/dt)_{\max}$ 两者表明, 高 SOC 的电池反应更剧烈, 产生的危害也更大。从结果上来看, 100% SOC 的 T_3 与 $(dT/dt)_{\max}$ 与 80% SOC 的相差不大(略低), 推测可能是由于 100% SOC 电池内部活性锂等反应物充足, 初期化学反应较为剧烈, 在安全阀打开时积聚的大量气体会裹挟部分活性材料喷出并带走热量, 降低反应物含量; 而 80% SOC 电池在开阀时, 可能带走物料更少一些; 类似地, 50% SOC 电池达到热失控时

间晚于 30% SOC 电池, 可能是由于 50% SOC 电池泄压阀开启带走了更多的热量和反应物, 这在一定程度上降低了电池内部后续链式放热反应的速率。不同 SOC 的电池热失控前后质量损失率(θ_m)显示, 100% SOC 的电池 θ_m 为 74.0%, 而 30% SOC 的电池 θ_m 为 10.0%, 表明 SOC 越高, 质量损失率越大, 内部反应过程更为剧烈。

图 6(b) 显示, 随着 SOC 升高, 热失控孕育时间(Δt_{12} , 即电池从自发热开始到触发失控之间的时间间隔)整体呈现下降趋势, 更短的 Δt_{12} 意味着热量积累加速, 电池在达到临界条件后可更快地进入不可控的剧烈反应状态。100% SOC 电池的 Δt_{12} 不到 20 h, 这缩短了热失控预警监测的有效时间窗口。图 6(c) 显示, 随着 SOC 的升高, 热失控爆发时间(Δt_{23} , 即从触发热失控到达到最高温度的时间间隔)也整体呈现下降趋势, 30% SOC 的 Δt_{23} 为 177.6 s, 而 100% SOC 的 Δt_{23} 为 34.2 s, 说明阶段 III_b 热失控反应速率更大, 反应也更为剧烈, 安全风险也更大。

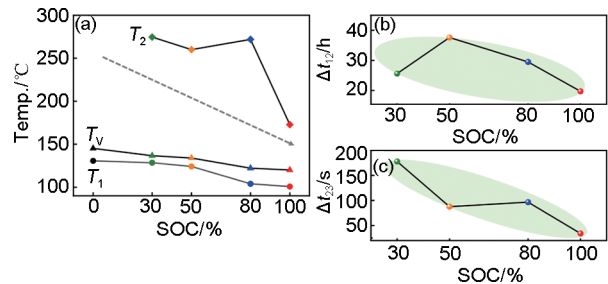


图 6 (a) 不同 SOC 电池热失控过程中特征温度的变化规律; (b) Δt_{12} 和 (c) Δt_{23} 等时间特征参数随 SOC 变化曲线

Fig. 6 (a) The variation of characteristic temperatures during the thermal runaway process of batteries with different SOC; the curves of time characteristic parameters of (b) Δt_{12} and (c) Δt_{23} varying with SOC

表 1 不同 SOC NCM811 电池热失控特征参数

Table 1 Thermal runaway characteristic parameters of NCM811 cells with different SOC

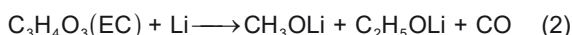
SOC	T_1 /°C	T_V /°C	T_2 /°C	T_3 /°C	$(dT/dt)_{\max}$ /(°C/min)	θ_m /%	Δt_{12} /h	Δt_{23} /s
0%	130.7	145.2	—	305.0	0.4	10.0	—	—
30%	128.5	136.7	274.6	333.5	40.6	10.0	25.6	177.6
50%	124.2	134.0	260.0	527.7	5790.8	57.3	37.6	87.6
80%	104.0	122.4	271.9	649.1	9149.4	71.0	29.5	93.6
100%	100.8	120.1	172.8	575.6	7401.9	74.0	19.7	34.2

2.2 产气量及气体组分分析

NCM811 高镍三元锂离子电池热失控后产生的气体经 GC 定性定量检测结果如图 7 和表 2 所示。

不同 SOC 锂电池在热失控后产生的气体混合物主要由 CO、 H_2 、 CO_2 、 O_2 及各种烃类组成。其中, CO 主要由碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)等

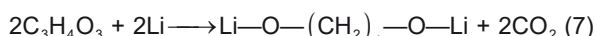
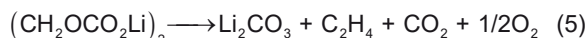
电解液溶剂与金属锂的还原反应, 以及电解液溶剂的氧化反应生成^[17]:



H_2 主要来源于金属锂与黏结剂之间的反应, 反应方程如下^[14]:



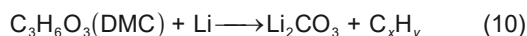
CO_2 主要来源于SEI膜的分解、电解液溶剂与氧气、电解液溶剂与金属锂等反应, 反应方程如下^[14]:



O_2 主要来源于正极三元材料的热分解^[18], 反应方程如下:



烃类的主要来源是金属锂与电解液溶剂的反应^[17]:



从上述气体生成反应方程式[式(2)~(11)]可知, 锂离子电池产生气体的反应过程均有锂的参与(包括含锂化合物的分解和金属锂的还原反应等), 其中金属锂还原反应为可燃气体主要来源。由锂离子电池工作原理可知, 金属锂主要存在于负极活性材料中。经过计算, 对于3.5 Ah电池, 0%、30%、50%、80%和100% SOC 电池负极金属态活性锂含量分别约为0 g、0.28 g、0.47 g、0.74 g和0.93 g。SOC越高, 负极金属锂含量也越高, 热失控时SEI膜发生分解, 造成金属锂与电解液直接接触反应, 生成的气体量也越高。

表2数据显示, 不同SOC 电池热失控实验后产生的气体由可燃气体(如 CO 、 H_2 、 CH_4 等烃类)、不可燃气体 CO_2 及氧气 O_2 组成。随着SOC从0%增加到100%, 电池热失控后产生的气体总量上涨约7倍, 可燃气体占比增长约13倍。 CO 、 H_2 、 CO_2 和 O_2 共4种气体的含量变化较为明显, 电池SOC越高, 热失控后产生的 CO_2 和 O_2 越少, 而可燃性气体 CO 和 H_2 则越多。当电池SOC从30%增至100%时, CO_2 含量降低42.57%、 O_2 含量降低

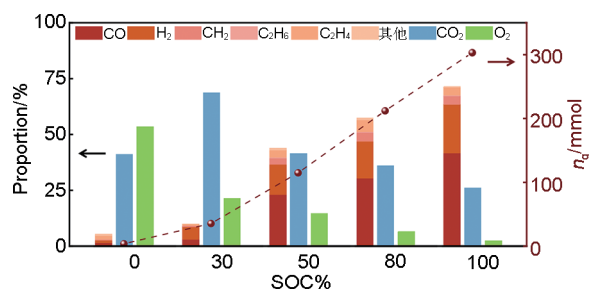


图7 不同SOC NCM811电池的产气组分及产气量
Fig. 7 Gas components and gas production volumes of NCM811 cells with different SOC

18.95%, 而 CO 含量升高38.58%、 H_2 含量升高16.24%。由此可见, 随着SOC的增加, NCM811锂电池热失控释放的可燃气体含量增加, 其潜在气体爆炸风险也随之增加。

表2 不同SOC NCM811电池热失控实验后产气组分及产气量

Table 2 Gas components and gas production volumes from different SOC of NCM811 cells after thermal runaway tests

组分及产量	0% SOC	30% SOC	50% SOC	80% SOC	100% SOC
$\text{CO}/\%$	1.50	3.00	23.06	30.38	41.58
$\text{H}_2/\%$	1.06	5.66	13.51	16.51	21.90
$\text{CO}_2/\%$	40.99	68.64	41.47	36.06	26.07
$\text{O}_2/\%$	53.50	21.43	14.54	6.48	2.48
$\text{CH}_4/\%$	0.43	0.46	2.81	3.91	3.76
$\text{C}_2\text{H}_6/\%$	0.05	0.12	0.35	0.34	0.20
$\text{C}_2\text{H}_4/\%$	1.70	0.62	3.23	5.36	3.69
其他/ $\%$	0.77	0.08	1.01	0.96	0.31
产气量/ mmol	43.8	59.5	116.6	222.0	303.8

基于热失控产气特征, 选择 CO 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 和 CO_2 作为爆炸极限实验的代表成分, 其归一化后的结果列于表3。显然, 产气中既含有可燃成分(CO 、 H_2 和烃类), 又含有惰性稀释组分 CO_2 , 故采用适用于“可燃-惰性”混合体系的修

表3 不同SOC NCM811电池产气的主要成分

Table 3 The main components of gas produced by different SOC of NCM811 cells

组分	0% SOC	30% SOC	50% SOC	80% SOC	100% SOC
$\text{CO}/\%$	3.27	3.82	27.32	30.35	42.77
$\text{H}_2/\%$	2.31	7.21	16.00	17.23	22.53
$\text{CO}_2/\%$	89.65	87.46	49.10	45.94	26.83
$\text{CH}_4/\%$	0.95	0.59	3.33	2.86	3.86
$\text{C}_2\text{H}_6/\%$	0.11	0.15	0.41	0.28	0.21
$\text{C}_2\text{H}_4/\%$	3.72	0.78	3.83	3.32	3.80

正 L-C 经验公式计算爆炸下限 (lower explosion limit, LEL) 更为合理。先将惰性气体剔除, 通过式 (12) 得到可燃气体的爆炸下限, 然后再通过式 (13) 计算含惰性气体的混合气体爆炸下限:

$$LEL_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{LEL_i}} \quad (12)$$

$$LEL'_{mix} = LEL_{mix} \times \frac{\left(1 + \frac{B}{1-B}\right) \times 100}{100 + LEL_{mix} \times \frac{B}{1-B}} \% \quad (13)$$

式中, LEL_{mix} 为可燃气体混合物的 LEL, LEL_i 为混合气体中一种组分的 LEL, x_i 为混合气体中一种组分的摩尔分数或体积分数, n 是组分数; LEL'_{mix} 是含惰性气体的气态混合物的 LEL, B 是惰性气体的体积分数。混合气体爆炸下限计算结果及实验实测结果如图 8 所示, 对于低 SOC 电池(本工作中小于 30%), 其热失控产生惰性气体含量较高, CO_2 与 H_2 体积比为 12.1~38.7, 根据混合气体爆炸极限范围可知(当 CO_2 与 H_2 体积比大于 10, 则无可燃性)^[19]。因此, 0~30% SOC 电池热失控产生的混合气体无爆炸风险。当 SOC 超过 30% 时, 随着 SOC 增加, 热失控气体中可燃气体的体积分数也随之增加, 爆炸下限呈现逐渐降低的趋势。50% SOC 与 100% SOC 的实测 LEL 分别为 14.0% 和 10.5%, 与通过修正 L-C 经验公式计算结果 11.7% 和 8.6% 较为一致。

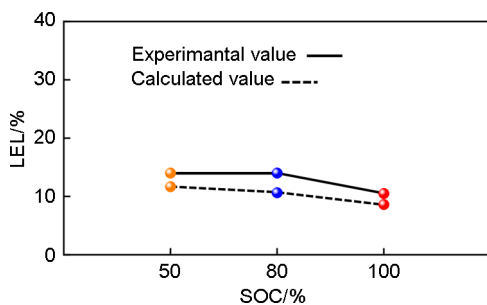


图 8 NCM811 电池热失控后气体混合物爆炸下限变化曲线
Fig. 8 The curves of LEL of gas mixtures after thermal runaway of NCM811 cells

2.3 综合风险评估

锂电池安全风险评估是一项复杂的工作, 在热失控过程中存在多种危害, 包括热危害、气体产生、燃烧爆炸等, 而每种危害又存在多种可量化表征的指标。根据锂电池在热失控过程中的行为特性和参数演变, 本工作从电池热失控本征危害和衍生

气体危害来综合评估电池安全风险。其中, 本征危害评价指标有自发热温度 T_1 、热失控最高温度 T_3 、热失控孕育时间 Δt_{12} 和质量损失率 θ_m ; 衍生气体危害评价指标有总产气量 η_g 和气体爆炸下限 LEL, 并采用雷达图形式直观展示了高镍三元锂离子电池不同 SOC 热失控的整体危害。 T_1 和 Δt_{12} 代表电池触发热失控的难易程度, 值越大表示电池热稳定性越好, 安全性越好; T_3 和 θ_m 代表电池的热失控严重程度, 值越大表示电池热失控本征危害越大, 安全性越差; 衍生气体危害性可通过 η_g 和 LEL 来衡量, η_g 越大和 LEL 越小则表示电池气体燃爆危害越大, 安全性也越差。因此在雷达图中 T_1 、 Δt_{12} 和 LEL 等三项指标对应的坐标轴采用负方向展示, 分别标记为 T'_1 、 $\Delta t'_{12}$ 和 LEL' , 对上述参数进行归一化处理, 从而可以通过雷达图中多边形来直观地展现锂电池安全变化。

如图 9 所示, 随着 SOC 的升高, 雷达图中多边形阴影面积也越大, 直观映射出电池热失控整体危害(热失控本征危害和衍生气体危害)。除面积之外, 多边形阴影的形状也进一步反映了电池热失控危害的多样性和复杂性。以 30% SOC 电池为例, 虽其综合安全性较好, 但是 Δt_{12} 指标方向突出, 局部短板可能触发危险事件。因此, 采用多个指标对锂离子电池的安全性进行综合评价是非常必要的。

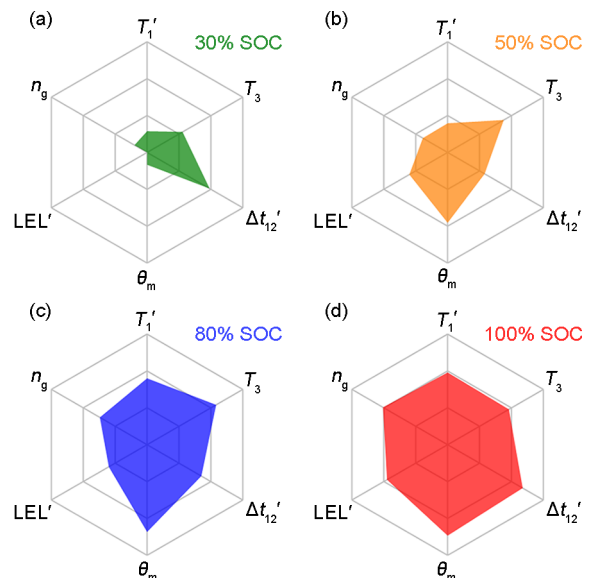


图 9 不同 SOC NCM811 电池热失控综合风险评价雷达图
Fig. 9 Comprehensive thermal runaway risk evaluation radar chart of NCM811 cells with different SOC

3 结论

本研究以某商用 18650 型高镍三元锂离子电池为实验对象,使用带有气体采集装置的加速量热仪进行绝热热失控实验,通过气相色谱仪对产气组分进行定性定量分析,并借助 20 L 球气体爆炸装置对不同 SOC 电池热失控后气体混合物的爆炸下限进行测试。对高镍三元锂电池在不同 SOC 下热失控整体危害性进行了系统研究,得出以下结论。

(1) 该型 NCM811 锂离子电池热失控行为与 SOC 之间并非简单的线性关系。整体上, SOC 越高越容易触发热失控,且热失控危害也更大。然而,泄压阀开启后会导致一定量的热量和物质损失,在某些荷电状态下,电池热失控触发时间或最高温度等指标则表现出一定的非常规特性。

(2) 在产气特性方面,该型 NCM811 锂离子电池热失控后的产气量和可燃性气体(CO、H₂和烃类)含量随 SOC 增加而增加,100% SOC 电池热失控气体的实测爆炸下限低至 10.5%,存在燃爆风险;而 SOC 不超过 30% 时,由于电池热失控气体中惰性气体 CO₂ 含量较高,并无燃爆风险。

(3) 基于热失控过程中产生的本征危害及衍生气体危害特征,选取了 T_1 、 T_3 、 Δt_{12} 、 θ_m 、LEL 和 n_g 共 6 个特征参数为评价指标,对锂离子电池热失控风险进行量化评估,并借助雷达图直观地展示了电池热失控整体安全风险。

参考文献

- [1] TEPE B, JABLONSKI S, HESSE H, et al. Lithium-ion battery utilization in various modes of e-transportation[J]. *eTransportation*, 2023, 18: 100274. DOI:10.1016/j.etrans.2023.100274.
- [2] 赵丽维,王粤,王海波,等. 2023 年中国电池市场分析[J]. *电池*, 2024, 54(1): 9-13. DOI:10.19535/j.1001-1579.2024.01.003.
ZHAO L W, WANG Y, WANG H B, et al. Analysis of China's battery market in 2023[J]. *Battery Bimonthly*, 2024, 54(1): 9-13. DOI:10.19535/j.1001-1579.2024.01.003.
- [3] 顾正建,陶倩艺,杨智泉,等. 磷酸铁锂与三元锂离子电池加热下的热失控行为[J]. *电池*, 2024, 54(4): 513-518.
GU Z J, TAO Q Y, YANG Z G, et al. Thermal runaway behavior of LiFePO₄ and ternary Li-ion batteries under heating[J]. *Battery Bimonthly*, 2024, 54(4): 513-518.
- [4] 孙建丹,汪红辉,储德初,等. 不同荷电状态三元锂离子电池热失控动力学研究[J]. *电源技术*, 2023, 47(8): 1040-1045. DOI:10.3969/j.issn.1002-087X.2023.08.016.
SUN J D, WANG H H, CHU D R, et al. Kinetic study of thermal runaway behaviors of lithium-ion batteries with different SOC[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2023, 47(8): 1040-1045. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2023.08.016.
- [5] WANG H B, DU Z M, RUI X Y, et al. A comparative analysis on thermal runaway behavior of Li(Ni_xCo_yMn_z)O₂ battery with different nickel contents at cell and module level[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122361. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.122361.
- [6] JIA L Z, WANG D, YIN T, et al. Experimental study on thermal-induced runaway in high nickel ternary batteries[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(17): 14562-14570.
- [7] JIANG K, GU P W, HUANG P, et al. The hazards analysis of nickel-rich lithium-ion battery thermal runaway under different states of charge[J]. *Electronics*, 2021, 10(19): 2376. DOI:10.3390/electronics10192376.
- [8] QI C, LIU Z Y, LIN C J, et al. The gas production characteristics and catastrophic hazards evaluation of thermal runaway for LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ lithium-ion batteries under different SOC[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 88: 111678. DOI:10.1016/j.est.2024.111678.
- [9] YUAN L M, DUBANIEWICZ T, ZLOCHOWER I, et al. Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 144: 186-192. DOI:10.1016/j.psep.2020.07.028.
- [10] WANG H B, XU H, ZHANG Z L, et al. Fire and explosion characteristics of vent gas from lithium-ion batteries after thermal runaway: A comparative study[J]. *eTransportation*, 2022, 13: 100190. DOI:10.1016/j.etrans.2022.100190.
- [11] ZHANG Q S, NIU J H, ZHAO Z H, et al. Research on the effect of thermal runaway gas components and explosion limits of lithium-ion batteries under different charge states[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 45: 103759. DOI:10.1016/j.est.2021.103759.
- [12] 储德初,孙建丹,汪红辉,等. 高温循环对三元锂离子电池热安全性的影响研究[J]. *电源技术*, 2024, 48(9): 1730-1737. DOI:10.3969/j.issn.1002-087X.2024.09.011.
CHU D R, SUN J D, WANG H H, et al. Thermal safety of NCM lithium ion batteries under high temperature cycling[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2024, 48(9): 1730-1737. DOI:10.3969/j.issn.1002-087X.2024.09.011.
- [13] FLEISCHHAMMER M, WALDMANN T, BISLE G, et al. Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 432-439. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.08.135.
- [14] WANG Q S, PING P, ZHAO X J, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 210-224. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [15] FENG X N, OUYANG M G, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246-267. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.05.013.
- [16] LI H, KONG X B, LIU C Y, et al. Study on thermal stability of

- nickel-rich/silicon-graphite large capacity lithium ion battery[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 161: 114144. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2019.114144.
- [17] WANG Z, ZHU L, LIU J W, et al. Gas sensing technology for the detection and early warning of battery thermal runaway: A review [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(12): 6038-6057. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c01121.
- [18] WANG H Y, TANG A D, HUANG K L. Oxygen evolution in overcharged $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode and its thermal analysis kinetics[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2011, 29(8): 1583-1588. DOI:10.1002/cjoc.201180284.
- [19] 郭超超, 张青松. 锂离子电池热解气体爆炸极限测定及其危险性分析[J]. 中国安全生产科学技术, 2016, 12(9): 46-49. DOI:10.11731/j.issn.1673-193x.2016.09.008.
- GUO C C, ZHANG Q S. Determination on explosion limit of pyrolysis gas released by lithium-ion battery and its risk analysis [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2016, 12(9): 46-49. DOI:10.11731/j.issn.1673-193x.2016.09.008.