



新能源锂离子电池热失控性能研究

吕媛媛¹, 洪颖², 丁斌³, 田宏锦¹

(¹中华人民共和国吴江海关国家动力及储能电池产品检测重点实验室, 江苏 苏州 215200;

²中华人民共和国南京海关工业产品检测中心, 江苏 南京 210019; ³中华人民共和国宁波海关技术中心, 浙江 宁波 315012)

摘要: 在“双碳”目标驱使下, 锂电池更广泛地应用在储能电站、电力以及新能源汽车等领域, 然而其存在的热失控风险严重威胁设备和人身安全。因此, 对锂电池的安全特性特别是热失控进行研究具有重要的理论和应用价值。本研究以三元圆柱形锂离子电池(正极材料 $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$, 负极石墨)作为研究对象, 采用充放电设备、电化学阻抗、脉冲功率、绝热失控等表征手段, 开展了电化学基本性能和绝热热失控危险性研究, 研究了锂电池在不同寿命状态的电化学基本性能, 明晰了锂电池在不同荷电状态下的绝热热失控规律。结果显示, 经过充放电循环后的锂离子电池的外在表现为有效输出容量的降低, 内部则为电极副反应增多, 极化逐渐增加, 锂离子电池的离子传导效率逐渐减小, 导致电池内阻上升, 自身稳定性降低; 揭示了锂离子电池的阻抗随着充放电循环次数增加而增大, 特别是电荷转移阻抗显著增大, 并导致电池极化增加, 但是其增大到一定值趋于平缓; 明晰了锂离子电池热失控危险性随着荷电状态的升高而增加。最后对锂离子电池的使用和运输提出几点建议。

关键词: 锂离子电池; 热失控; 热力学; 电化学阻抗

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1162

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 02-391-07

Investigation on the thermal runaway performance of new energy lithium-ion cells

LV Yuanyuan¹, HONG Ying², DING Bin³, TIAN Hongjin¹

(¹State Key Testing Laboratory of Power and Energy Storage for Battery, Wujiang Customs of the People's Republic of China, Suzhou 215200, Jiangsu, China; ²Nanjing Customs Industrial Products Inspection Center, Nanjing 210019, Jiangsu, China; ³Technical Center, Ningbo Customs of the People's Republic of China, Ningbo 315012, Zhejiang, China)

Abstract: Driven by the "dual carbon" goals, lithium batteries are more widely used in energy storage power stations, electric power, new energy vehicles, and other fields. However, their inherent risk of thermal runaway poses a serious threat to equipment and personal safety. Therefore, the research on the safety characteristics of lithium batteries, especially thermal runaway, holds significant theoretical and practical value. This study focuses on ternary cylindrical lithium-ion batteries (cathode material: $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$, anode: graphite). Utilizing characterization methods such as charge-discharge equipment, electrochemical impedance spectroscopy, pulse power, and adiabatic runaway, it was conducted research on the basic

收稿日期: 2025-12-10; 修改稿日期: 2025-12-26。

基金项目: 南京海关科研项目基金支持 (2024KJ32), 海关总署科研项目基金支持 (2020HK243)。

第一作者及通信联系人: 吕媛媛 (1984—), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为储能产品性能与安全, E-mail: lyy-bbg@163.com。

引用本文: 吕媛媛, 洪颖, 丁斌, 等. 新能源锂离子电池热失控性能研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(2): 391-397.

Citation: LV Yuanyuan, HONG Ying, DING Bin, et al. Investigation on the thermal runaway performance of new energy lithium-ion cells[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(2): 391-397.

electrochemical performance and the risk of adiabatic thermal runaway. It was investigated the basic electrochemical performance of lithium batteries at different states of life and clarified the pattern of adiabatic thermal runaway at different states of charge. The results indicate that after charge-discharge cycling, the external manifestation of lithium-ion batteries is a decrease in effective output capacity, while internally, there is an increase in electrode side reactions, gradual polarization, and a gradual decrease in ion conduction efficiency of the lithium-ion battery, leading to an increase in internal resistance and a decrease in self-stability. It reveals that the impedance of lithium-ion batteries increases with the number of charge-discharge cycles, especially the charge transfer impedance, which significantly increases and leads to increased battery polarization, but it tends to level off after increasing to a certain value. It also clarifies that the risk of thermal runaway in lithium-ion batteries increases with the increase in state of charge. Finally, several suggestions are provided for the use and transportation of lithium-ion batteries.

Keywords: lithium-ion cell; thermal runaway; thermodynamics; electrochemical impedance

自20世纪锂离子电池由理论进入实践^[1-2], 便以优异的性能广泛应用在电力储能、新能源汽车、便携式电子电器设备等各个领域。时至今日, 随着新能源产业的快速高效发展, 锂离子电池、模组及其系统在人类的生产和生活中扮演着越来越重要的角色。但是, 由于锂离子电池的本质安全缺陷及其使用环境复杂多样等原因, 锂离子电池在生产、运输、使用、储存、回收等寿命周期的各个阶段均有热失控事故。电池热失控通常伴随燃烧、爆炸、毒害性气体释放、高压等, 具有破坏性大、复杂性高、隐蔽性高等特点, 给人民的生命财产安全带来了严重的威胁, 更不利于新能源产业的发展及我国“双碳”目标的实现^[3-5]。与此同时, 国内外各类标准和安全法规对锂离子电池符合安全性测试的基本要求都涵盖不起火、不爆炸, 即对锂电池安全控制的标准降到最低限度, 这更从侧面反映出起火爆炸对于锂离子电池是非常普遍的^[6]。

然而, 研究表明热失控的诱因具有高度耦合性与非线性特点, 且一旦发生, 其传播速度快, 破坏性强, 对人身和财产安全构成重大威胁。同时, 锂离子电池热失控释放出大量易燃易爆有毒气体, 商业化锂离子电池燃烧产物的毒性分析已识别出100多种排放的气体产品, 其中大部分对人类有害并触发对环境的负面影响。不同材料体系的电池在不同滥用条件下的热失控产物有所不同, 荷电状态、环境条件、滥用方式乃至检测手段等因素都会对产气特性造成影响。但是, 主要气体种类基本相同^[7-8],

为CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄和C₂H₆等, 有时还会有电解液蒸汽, 同时含有以HF为主的有毒气体。

综上所述, 深入开展锂离子电池热失控特性规律方面的研究对科学认识锂离子电池热失控行为、指导应急救援等具有重要的理论价值和现实意义。本文选择市场中常见的三元锂离子电池为研究对象, 通过外部应力加速老化, 获得不同寿命状态和荷电状态的锂离子电池样品, 探究其电化学基本性能参数, 分析其绝热热失控过程, 以期获得基本的绝热热失控特性变化规律, 为科学认识锂离子电池热失控提供基础理论支持和参考。

1 实验

1.1 实验设备

电池电性能测试使用美国MACCOR公司电池充放电设备, 型号为4000, 规格5 V 10 A。电池电压内阻测试使用日本HIOKI毫伏毫压表, 型号为3560。电池电化学阻抗谱使用东华DH7007阻抗分析仪, 频率范围为100 mHz~1 MHz, 电流为2 A。

电池热失控试验采用加速量热仪进行(Accelerating rate calorimetry, 简称ARC), 测试设备基于“加热-等待-搜寻”工作模式, 通过程序控制环境温度达到与样品温度相同, 实现绝热环境以测量样品自放热的过程。主要由反应炉、防爆柜和控制系统组成。

1.2 实验对象

样品锂电池采用18650三元锂离子电池, 标称

电压为3.7 V，标称容量为2.8 Ah。该电池样品的正极使用镍钴锰酸锂三元材料($\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$, NCM)，负极为石墨，电解液为 LiPF_6 、EC/DMC体积比为1:1。

1.3 实验方案

首先对锂离子样品进行容量衰减处理，其次对样品进行基本电化学性能表征，最后对不同状态样品进行绝热热失控测试。

2 结果与讨论

2.1 电池样品容量衰减和阻抗

锂离子电池充放电循环后剩余容量详见图1。从图中可以看出，样品充放电循环20次后相对剩余容量为95%，充放电循环200次后相对剩余容量为90%，充放电循环1000次后相对剩余容量80%。明显地，锂离子电池容量衰减速率呈现先快后慢，逐渐趋于稳定的规律，但仍随着充放电循环次数的增加而缓慢增加，这也表明锂电池内部在耗损达到一定之后逐渐趋于稳定^[9]。随后对样品进行混合脉冲功率特性测试，得到其直流内阻值，如图2所示，不同充放电周期的锂离子电池在50%荷电状态时，内阻最小，其中以新鲜电池的内阻最小，为32.3 mΩ。随着充放电循环次数的增加，电池内阻增大，循环20次后内阻为32.74 mΩ，循环200次后为32.74 mΩ，循环900次后为34.05 mΩ，循环1000次后为34.16 mΩ。可见随着充放电次数的增加，锂电池内部化学反应趋于平衡，内部材料趋于稳定，相应的内阻则呈现出增大到一定值后趋于稳定，但仍随着充放电循环次数的增加而缓慢增大^[10]。上述锂离子电池容量衰减和内阻变化结果与文献中研究结果一致，现有研究结果认为，造成锂离子电池容量衰减的模式主要有电极活性材料损失和活性锂损失。与此同时，我们知道直流内阻关系到锂电池充放电时的发热量，以及热失控时的热释放速率，其值越大电池的热稳定性越差，从而进一步证实锂离子电池充放电循环次数增加，自身热稳定性降低。

为进一步了解锂离子电池的基本特性，我们对样品进行电化学阻抗谱测试，拟合结果见表1。从表中可以看到，随着充放电循环次数的增加，溶液阻抗、界面膜阻抗以及界面电荷转移阻抗均有不同程度的增加，其中溶液阻抗从未循环时的17.3 Ω

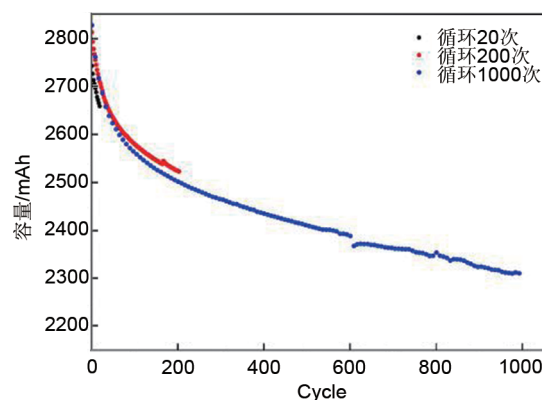


图1 不同循环次数的电池剩余容量

Fig. 1 The remaining discharge capacity for the cell with different cycles

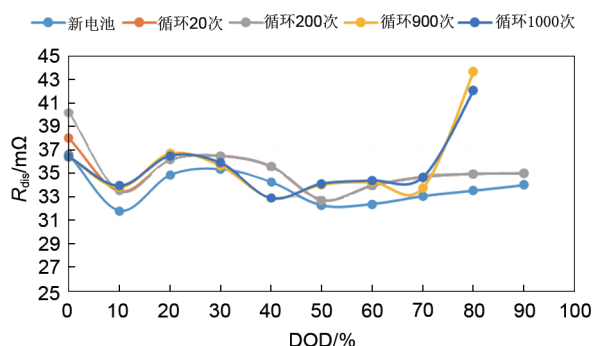


图2 不同循环次数的电池直流内阻 (DOD, 放电深度)

Fig. 2 Internal resistance for the cell with different cycles (depth of discharge, DOD)

增大至循环300次时的28.3 Ω，增加为原来的1.6倍，界面膜阻抗从1.1 Ω增大至4.6 Ω，增加为原来的4.2倍，而电荷转移阻抗在循环300次后增加为未循环时的16.2倍，可见，循环后电池的阻抗，特别是电荷转移阻抗显著增大，会导致电池的极化增大，同时也表明循环过程中电极材料与电解液之间的副反应增多，电池材料出现劣化。该试验结果进一步证实了经过充放电循环后电池的阻抗，特别是电荷转移阻抗显著增大，并导致电池极化增加，但是增大到一定值趋于平缓，这与混合脉冲功率特性法所测电池内阻结果一致。

表1 电池循环前后电化学阻抗

Table 1 Electrochemical impedance of the cell before and after cycling

样品阻抗/Ω	新鲜	100次	200次	300次
溶液阻抗	17.3	23.6	26.7	28.3
界面膜阻抗	1.1	2.7	2.9	4.6
界面电荷转移阻抗	7.7	47.2	93.8	125.0

综上所述,从锂离子不同寿命周期状态的电化学阻抗谱可以得出,锂离子电池随着循环次数增加和寿命的衰减,外在表现为有效输出容量的减少,内部则为电极副反应增多,极化逐渐增加,锂离子电池的离子传导效率逐渐减小,同时可能伴随电解质干涸、电极接触不良等进而导致电池内阻上升;电荷转移速率越来越慢,电极反应动力学变慢,这与电极材料活性下降、活性物质损失,SEI膜增厚相关;锂离子电池内部离子扩散阻抗逐渐增强,表明内部离子传质受限如电极材料颗粒粗大、孔隙堵塞等。该结论与上述不同循环次数的锂离子电池的直流内阻变化趋势一致,也从锂离子电池内部变化很好地解释了这一直流内阻变化的内部根源。

2.2 不同荷电状态的电池单体热失控特性

对未经过循环的锂离子电池进行充放电预处理至荷电状态分别为100%SOC、50%SOC和0%SOC,测其开路电压分别为4.18、3.76和2.96 V。通过试验可以观察到电池热失控的反应温度、反应时长和燃烧程度规律等。图3给出了不同荷电状态样品热失控电压曲线和温度曲线,表2给出了不同荷电状态样品热失控的过程温度对比。为行文方便,在此设定自放热起始温度为 T_0 ,喷射温度为 T_1 (临近热失控时的降温点,此时隔膜完全熔融),热失控起始温度为 T_2 (温升速率 $\geq 2^\circ\text{C}/\text{min}$),燃烧温度为 T_3 。

由表2可以看出,随着荷电状态(以下简称SOC)的增加,自放热起始温度 T_0 逐渐降低,100%SOC的自放热起始温度比0%SOC的自放热起始温度低 30°C ;热失控起始温度 T_2 逐渐降低,100%SOC的热失控起始温度比0%SOC的热失控起始温度低 54°C ,说明SOC越高的样品越容易在较低温度开始自放热引发热失控,安全性变差,主要是因为满电态时电池自身能量更高,负极的锂离子更易参与到自放热反应中,从而快速引起连锁反应而导致热失控^[1]。喷射温度 T_1 则是50%SOC时最高,100%SOC最低。试验过程中观察到50%SOC电池喷射最剧烈,顶部密封圈及减压阀完全撕开,内部极片喷射而出;100%SOC电池喷射较为缓和,顶部密封圈结构尚存,减压阀被冲开,只有材料喷射并无极片被喷射出;0%SOC电池几乎是完整状态,说明此时隔膜熔融引发的热失控只存在于电池内部。作者推测该试验现象原因为50%SOC电池的自放热时间最长,内部气化电解

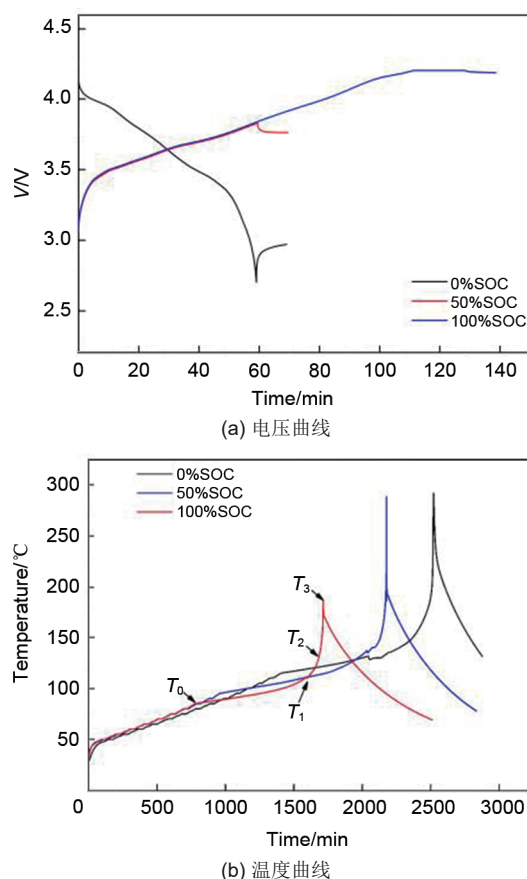


图3 不同荷电状态电池热失控曲线

Fig. 3 Thermal runaway curves of cells with different states of charge (a) voltage and (b) temperature

液较多,燃烧反应剧烈,样品内部压力急剧增大,导致电池喷射剧烈,而100%SOC电池的自放热时间相对较短,内部反应尚不充分,因此喷射状态相对缓和。燃烧温度 T_3 随着SOC的增加而降低,但最高温度也低于金属铝的熔点温度 660°C ,一方面可能因为后期热电偶脱落原因未准确采样火焰燃烧温度,另一方面则可能因为100%SOC前期喷射时消耗内部物质过多,可燃物残留少,最终残留重量为11.1 g,50%SOC的残留重量为14.1 g,50%SOC的残留重量为41.1 g,因此高荷电状态电池最终燃烧状况不如低SOC状态电池剧烈。

为明晰电池内部变化,作者对不同荷电状态电池热失控反应时长进行分析。设定自放热开始至喷射温度时长为 t_1 ,喷射温度至热失控开始温度时长为 t_2 ,热失控开始至燃烧温度的时间为 t_3 。可以看到,100%SOC样品到开始自放热的时间 t_0 最短,为780 min,与自放热起始温度最低一致。而从自放热开始到内部剧烈燃烧即开始喷射时,0% SOC

表 2 不同荷电状态电池热失控温度对比表							
Table 2 Comparison table of thermal runaway temperatures of cells with different states of charge							
序号	温度类型	0%SOC		50%SOC		100%SOC	
		温度/℃	起始时间/min	温度/℃	起始时间/min	温度/℃	起始时间/min
1	T_0	115	—	95	—	85	—
2	T_1	128.5	2056	135	2036	110.2	1597
3	T_2	183.4	2489	152.9	2137	128.9	1679
4	T_3	290.9	2520	288.3	2176	186.5	1714

样品所经时长 t_1 最短，可能因为自放热温度较高，因此较快到达内部混合物的燃点导致燃烧但并未喷射。喷射后 50% SOC 样品和 100% SOC 样品电池均将顶盖冲击裂口，从而大量氧气参与反应，且 100% SOC 样品喷射不如 50% SOC 样品剧烈，因而可燃物剩余较多，点燃较快，仅 82 min 就到达热失控点，而 0% SOC 样品电池几乎完整，无氧气进入，即使内部开始反应，但放热速率较慢，因此其到达热失控开始的时间 t_3 最长。而当电池进入热失控状态，即温升速率大于 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时，不可逆转的开始热失控直至燃烧，3 种状态电池到达燃烧状态的时间基本相同，在 31~39 min 范围内。

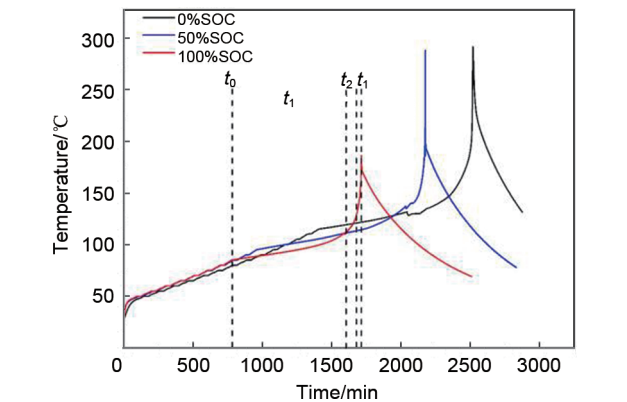


图 4 不同荷电状态电池热失控反应时长曲线
Fig. 4 Duration curves of thermal runaway reaction for cells with different states of charge

表 3 不同荷电状态电池热失控时间对比表				
Table 3 Comparison table of thermal runaway time of cells with different states of charge				
序号	时长	0%SOC/min	50%SOC/min	100%SOC/min
1	t_0	1407	963	780
2	t_1	649(2056-1407)	1073(2036-963)	817(1597-780)
3	t_2	433(2489-2056)	101(2137-2036)	82(1679-1597)
4	t_3	31(2520-2489)	39(2176-2137)	35(1714-1679)

同时，对不同荷电状态电池热失控反应电压变化进行分析，如图 5 所示。根据热失控时样品电压

变化曲线，可以看到不同荷电状态样品均在自发热开始后一段时间电压骤降至 2 V 以下，说明此时内部温度升高导致隔膜部分溶解并发生微短路，随着温度持续上升内部隔膜完全熔融，进而样品电池电压降至 0 V，此时反应较为剧烈，50% SOC 及 100% SOC 电池发生喷射至顶盖减压阀破裂。结合前面分析，可以看出满电电池的自放热温度最低，自放热至热失控时间最短，且燃烧后残余质量最小，说明此状态下电池燃烧最充分，热安全性最差；半电电池的喷射威力较大，内部极卷被喷出，顶盖减压阀破损严重；完全放电电池相对最安全。

综上所述，锂离子电池热失控危险性随着荷电状态的升高而增加。3 种样品在自发热开始后，内部隔膜熔融导致电压均骤降至 2 V；3 种样品到达燃烧的时间基本相同；随着荷电状态的升高，自放热起始温度降低、热失控起始温度降低、燃烧温度降低；半电样品喷射强于满电样品，完全放电样品最温和。

2.3 使用建议

根据锂离子电池特性，对锂离子电池的运输和使用给予几点建议：首先锂离子电池无论单体还是系统，尽量在低荷电状态(30%SOC 以下)下运输；其次锂离子电池尽量不要频繁进行过度充电和大电流充电，以免电池材料膨胀收缩厉害，电化学阻抗增加，容量降低；另外，锂离子电池尽量在常温常压下使用；最后锂离子电池处于寿命终期时(50%容量以下)，尽量及时更换，当车用锂离子电池有效放电容量衰至 50% 及以下时必须强制进行报废，梯次使用的锂离子电池低温使用更要密切关注样品的衰减状态，及时更换和处置，以免带来不必要的损失。

3 结 论

本项目以圆柱形锂离子电池(正极材料

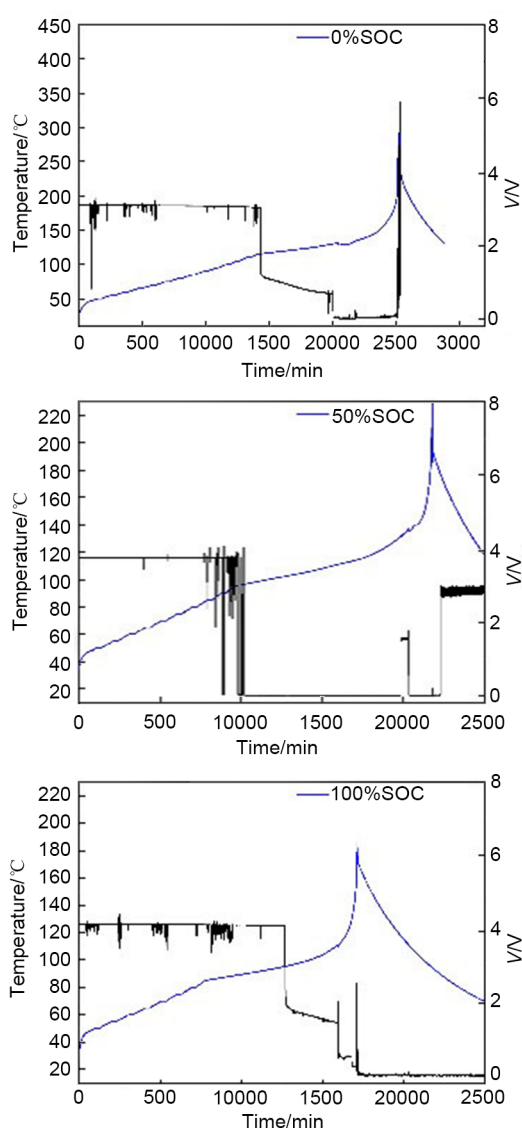


图5 不同荷电状态电池热失控电压特性

Fig. 5 Thermal runaway voltage characteristics of cells with different states of charge

LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, 负极石墨)作为研究对象,开展了电化学基本性能和绝热热失控危险性研究,研究了荷电状态、充电循环对锂离子电池性能的影响,获得了绝热热失控产热基本规律。

(1) 锂离子电池容量衰减与内部电化学阻抗呈正相关关系。锂离子电池随着循环次数增加和寿命的衰减,外在表现为有效输出容量的减少,内部则为电极副反应增多,极化逐渐增加,锂离子电池的离子传导效率逐渐减小,同时可能伴随电解质干涸、电极接触不良等进而导致电池内阻上升;电荷转移速率越来越慢,电极反应动力学变慢;锂离子电池内部离子扩散阻抗逐渐增强,表明内部离子传

质受限如电极材料颗粒粗大、孔隙堵塞等。

(2) 锂离子电池热失控危险性随着荷电状态的升高而增加。不同荷电状态样品在自发热开始后,内部隔膜熔融导致电压均骤降至2 V;不同荷电状态样品到达燃烧的时间基本相同;高荷电状态的电池具有较高的热危害,自放热温度最低,自放热至热失控时间最短,燃烧温度最低,但是半荷电状态样品喷射威力较大,内部极卷被喷出,顶盖减压阀破损严重。

(3) 锂离子电池尽量在常温、常压、低荷电状态下运输。

参考文献

- [1] ARMAND M. Material for advanced batteries [M]. New York: Plenum Press, 1980.
- [2] MIZUSHIMA K, JONES P C, WISEMAN P J, et al. Li_xCoO₂ (0<x≤1): A new cathode material for batteries of high energy density[J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15(6): 783-789. DOI:10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [3] 赵春朋. 受限空间三元锂离子电池热失控燃爆危险性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [4] 赵丽香, 王晓冬, 刘冉冉, 等. 储能用锂离子电池安全评价标准现状[J]. 电池, 2024, 54(2): 239-243. DOI: 10.19535/j. 1001-1579.2024.02.021.
- [5] ZHAO L X, WANG X D, LIU R R, et al. Status of safety evaluation standards for Li-ion battery for energy storage[J]. Dianchi(Battery Bimonthly), 2024, 54(2): 239-243. DOI: 10.19535/j. 1001-1579. 2024.02.021.
- [6] 郭炳坤, 徐徽, 王先友, 等. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
- [7] GUO B K, XU H, WANG X Y, et al. Lithium ion battery [M]. Changsha: Central South University Press, 2002.
- [8] 吕媛媛, 秦剑峰, 宋杨, 等. 锂离子电池失效分析之热失控[J]. 中国口岸科学技术, 2020, 2(5): 62-68. DOI: 10.3969/j. issn. 1002-4689.2020.05.009.
- [9] LV Y Y, QIN J F, SONG Y, et al. Brief perception on thermal runaway of failure analysis for lithium ion battery[J]. China Port Science and Technology, 2020, 2(5): 62-68. DOI: 10.3969/j. issn.1002-4689.2020.05.009.
- [10] DUBARRY M, BERECIBAR M, DEVIE A, et al. State of health battery estimator enabling degradation diagnosis: Model and algorithm description[J]. Journal of Power Sources, 2017, 360: 59-69. DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.05.121.
- [11] DUBARRY M, TRUCHOT C, LIAW B Y. Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model[J]. Journal of Power Sources, 2012, 219: 204-216. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [12] GACHOT G, RIBIÈRE P, MATHIRON D, et al. Gas chromatography/mass spectrometry as a suitable tool for the Li-

- ion battery electrolyte degradation mechanisms study[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(2): 478-485.
- [10] GACHOT G, GRUGEON S, ESHETU G G, et al. Thermal behaviour of the lithiated-graphite/electrolyte interface through GC/MS analysis[J]. Electrochimica Acta, 2012, 83: 402-409. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.016.
- [11] 钟晓晖, 李将渊, 陆玮, 等. 不同荷电区间钛酸锂电池循环容量衰减机制研究[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(8): 2960-2969. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0387.
- ZHONG X H, LI J Y, LU W, et al. Degradation mechanism of lithium titanium oxide batteries cycled at different state-of-charge ranges[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(8): 2960-2969. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0387.
- [12] WANG Q Z, ZHANG C Y, LIU Z Y, et al. Analysis of the timing sequence of heat and gas generation during thermal runaway of lithium iron phosphate batteries for energy storage[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, 206: 108329. DOI: 10.1016/j.psep.2025.108329.