



方壳磷酸铁锂锂离子电池热失控不同阶段产热产气机理

曾垂辉¹, 吴军¹, 甘艳¹, 李宝磊¹, 孙香德¹, 方雅琪², 陈诺²

(¹国家电网有限公司华中分部, 湖北 武汉 430077; ²湖北工业大学新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心, 湖北 武汉 430068)

摘要: 锂离子电池凭借其高能量密度与长循环寿命, 成为目前应用最为广泛的储能介质, 在储能系统中占据主导地位。但其内部具有复杂的物理化学体系, 由电池热积聚引起的安全问题不容忽视。为了更好地提升电池储能系统的安全可靠性, 为储能安全预警系统提供早期预警阈值, 有必要研究电池热失控过程中温度、电压、产气及安全阀动作等关键节点的行为特征, 并对电池热失控过程中产生的各组分气体展开机理性分析。以 22 Ah 磷酸铁锂硬壳电池为研究对象, 搭建了电池热失控多功能实验平台, 探究了电池在外部加热及典型 SOC (0% SOC、25% SOC、50% SOC、75% SOC、100% SOC) (state of charge) 工况下的热失控产热产气特性。研究结果表明: 随着电池 SOC 从 25% 增加到 100%, 电池热失控时间依次提前了 47 s、29 s、207 s, 热失控程度也更加剧烈, 最高温度依次增加了 20.4℃、32.6℃、66.8℃; 从安全阀喷阀到电池热失控的时间也逐渐缩短; 此外, 通过在实验过程中多次采集气体发现, 产气总浓度从 3879.22 μL/L (25% SOC) 增加到 39260.14 μL/L (100% SOC), 增加了 912.06%; 在相同 SOC 下, 随着热失控的发展, H₂ 占比呈下降趋势, CO₂、CO 和烃类化合物占比均呈上升趋势; 电池在热失控阶段, 随着 SOC 从 25% 增加到 75%, H₂ 占比显著提升, CO₂ 占比则明显降低; 高水平 SOC 下电池热失控产生的可燃气体明显多于低水平 SOC 电池。本研究为储能系统安全设计提供参考价值, 对提升储能系统的安全可靠性具有一定的指导作用。

关键词: 方壳磷酸铁锂锂离子电池; 热失控; 产热产气特性; 反应机理

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0036

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2395-10

eat and gas generation mechanisms at different stages of thermal runaway in square-shell lithium iron phosphate lithium-ion batteries

ZENG Chuihui¹, WU Jun¹, GAN Yan¹, LI Baolei¹, SUN Xiangde¹, FANG Yaqi², CHEN Nuo²

(¹Central China Branch of State Grid Corporation of China, Wuhan 430077, Hubei, China; ²Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China)

Abstract: Lithium-ion batteries have become the most widely used energy storage medium due to their high energy density and long cycle life. However, these systems' intricate physicochemical processes introduce safety concerns related to thermal runaway, which cannot be disregarded. In order to enhance the safety and reliability of battery energy storage

收稿日期: 2026-01-13; 修改稿日期: 2026-03-06。

基金项目: 国家电网有限公司华中分部科技项目 (52140025000J)。

第一作者: 曾垂辉 (1989—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为电网装备安全, E-mail: 15927026@qq.com; 通信作者: 方雅琪, 副教授, 研究方向为新能源及电网装备安全监测, E-mail: fyq@hbut.edu.cn。

引用本文: 曾垂辉, 吴军, 甘艳, 等. 方壳磷酸铁锂锂离子电池热失控不同阶段产热产气机理[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(6): 2395-2404.

Citation: ZENG Chuihui, WU Jun, GAN Yan, et al. eat and gas generation mechanisms at different stages of thermal runaway in square-shell lithium iron phosphate lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2395-2404.

systems and establish early warning thresholds for energy storage safety monitoring systems, it is essential to investigate the behavioral characteristics of critical parameters. These parameters include temperature, voltage, gas evolution, and safety valve activation during battery thermal runaway. Furthermore, a mechanistic analysis of the various gases produced during this process is necessary. This study investigates the heat and gas generation characteristics of a 22 Ah lithium iron phosphate hard-case battery during thermal runaway under external heating and typical SOC conditions (0%, 25%, 50%, 75%, 100%). A multifunctional experimental platform for studying battery thermal runaway was established. The findings of the study indicate that as the battery's state of charge (SOC) increases from 25% to 100%, the onset time of thermal runaway advances by 47 s, 29 s, and 207 s, respectively, with an escalating severity of runaway and a maximum temperature increase of 20.4°C, 32.6°C, and 66.8°C, respectively. The temporal interval between the activation of the safety valve and the onset of battery thermal runaway gradually diminishes. Furthermore, the analysis of multiple gas samples collected during the experiment revealed an increase in total gas concentration from 3879.22 $\mu\text{L/L}$ (25% SOC) to 39260.14 $\mu\text{L/L}$ (100% SOC), representing a 912.06% increase. Concurrently, the proportion of H_2 decreased as thermal runaway progressed, while the proportions of CO_2 , CO , and hydrocarbons increased. During the thermal runaway phase, as the SOC increased from 25% to 75%, a significant increase in the H_2 proportion was observed, accompanied by a corresponding decrease in the CO_2 proportion. Furthermore, batteries undergoing thermal runaway at elevated SOC levels exhibited a substantially greater production of combustible gases in comparison to those operating at lower SOC levels. This study offers a valuable reference for the safety design of energy storage systems and provides guidance for enhancing their safety and reliability.

Keywords: square-shaped lithium iron phosphate lithium-ion battery; thermal runaway; heat and gas generation characteristics; reaction mechanism

为应对日益增长的电力需求和环境压力，中国政府提出了2030年前碳达峰、努力争取2060年前碳中和的“双碳”目标，着力优化能源结构、提高能源效率、严控化石能源总量，构建清洁主导、电为中心的现代能源体系^[1]。储能与新能源匹配性高，是构建新型电力系统的重要装备技术。在这一战略转型中，储能技术作为调节供需平衡、提升电网灵活性与可靠性的关键支撑，正成为推动能源结构清洁化和电力系统稳定运行的核心环节。在众多储能技术中，电化学储能凭借其建设周期短、商业化程度高等优势，成为“双碳”进程中发展速度最快、应用前景最广的新型储能技术^[2]。但电池和一般电力设备不同，其内部具有复杂的物理化学体系，作为能量载体具有一定的安全隐患。电池储能虽然得到大规模推广，但由电池热效应引起的安全问题堪忧。近年来，锂离子电池储能安全事故频发发生，

其主要原因在于电池运行过程中存在安全失效触发的热失控^[3]。电池储能系统在滥用条件下触发热失控会产生大量热量和可燃气体^[4]，与空气混合形成爆炸性气体，进而导致火灾甚至爆炸等灾难性后果^[5]。针对储能系统安全问题，多项政策文件都把储能安全放到了重要地位。2025年2月，工业和信息化部等八部门联合印发《新型储能制造业高质量发展行动方案》^[6]，指出要加强新型储能热失控及燃烧爆炸失效机理研究，开展新型储能安全预警技术攻关。

目前大量学者利用多种手段研究了单体锂离子电池热失控产热特性。孙建丹等^[7]对不同荷电状态的18650型锂离子电池进行了热失控分析，同时结合X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术分析了热失控前后电池正极材料的结构差异，结果表明，电池内部反应的活化能随着SOC的增加而下

降,当SOC大于30%时,电池热失控过程中的正极材料结构特征发生明显变化,极大增加了电热失控风险。Huang等^[8]研究了不同受热点对磷酸铁锂电池热失控的影响,发现受热点的差异并不能影响电池热失控行为,受热面积越大的电池热失控产烟量越大,同时射流速度和射流持续时间延长,在电池侧面和底部加热会产生更高的整体温度和峰值温度,但质量损失较小。Yao等^[9]通过红外辐射非接触式加热深入研究了50 Ah的NCM622电池在不同SOC下的热失控行为特征参数,基于50% SOC电池的研究结果,各热失控特性峰值如下:最高表面温度为613.5℃,最大空间温度梯度为1663.0℃/m,最大发热量为43.0 kJ,最大产热率为6.8 kW,最大热释放率为17.4 kW/m²,最大总热释放为1975 kJ/m²。

也有不少研究人员对电池产气这一现象开展了研究与讨论。Jia等^[10]分析与探究了过充和过热两种热失控触发方式下电池的排气过程,结果表明,磷酸铁锂电池过充会导致安全排气时刻提前,并且检测到过充和过热的总产气量分别为62.1 L和101.28 L,过热时的气体释放速率大于过充电,因此过热状态下热失控危险性更大。Qian等^[11]对储能用50 Ah磷酸铁锂电池在惰性环境中进行了现场喷发研究,检测了气体释放量和电池最高温度,并且用气相色谱检测了电池的气体排放,其主要成分为CO、H₂、CO₂、CH₄、C₂H₄等,实验还发现电池安全阀的二次喷发,并通过密封实验室的压力信号区分其喷发的阶段。Kang等^[12]研究了4种成分和材料相同、容量不同的磷酸铁锂电池(86 Ah、100 Ah、120 Ah和140 Ah)的过充电行为和循环特性,并且用3个特征时间来描述电池的热行为,即达到电压平台时间(T_{pv})、安全阀开启时间(T_{sv})和启动时间(T_{tr})。结果表明,在相同的过充电条件下,热失控预警温度可能与电池容量有很大差异,故而,在基于磷酸铁锂电池容量的实时温度监测中选择合适的预警温度在电池安全管理中至关重要。

在目前的研究中,针对储能锂电池热失控行为的研究大多聚焦热失控后的产热及气体组分分析,对热失控前期到热失控触发整个过程中以及热失控后的温度及气体阶段性演变特征及产生机理研究尚不完善。因此,选用22 Ah磷酸铁锂硬壳电池进行外部加热触发热失控实验,通过实时采集电池电压、温度数据及热失控不同阶段气体组分,详细分

析了不同SOC下电池热失控发展的差异性及不同阶段特征参量的演变特性,明确不同滥用条件下热失控各阶段热量来源及气体生成机理,为储能电池热管理设计和安全防控提供依据。

1 实验平台及方法

1.1 实验对象

以方形铝壳22 Ah磷酸铁锂电池单体为研究对象,电池的相关参数见表1。

表1 实验用电池基本参数
Table 1 Basic parameters of experimental batteries

参数	规格
重量/g	628±10
尺寸: 高度×宽度×厚度	128.7 mm×148.7 mm×17.7 mm
额定容量/Ah	22
额定电压/V	3.22
充电电流/A	22
标准充电电压/V	3.65
放电电流/A	22
放电终止电压/V	2.5
荷电状态/%SOC	0、25、50、75、100

1.2 实验平台及步骤

搭建电池热失控综合实验平台,在隔绝空气的条件下研究电池在加热板触发热失控时的电压、温度及气体含量等参量变化。实验平台主要包括防爆舱体、加热装置、温度测量装置、电压测量装置、压力测量装置、气体采集装置和数据采集分析系统,如图1所示。实验前,使用充放电循环仪对样品电池进行充放电预处理。在电池如图2所示位置布置热电偶,使用隔热板减少电池的热量传递,加热板、隔热板的尺寸均与电池大表面尺寸一致。布置好装置后,关闭舱门,将防爆舱抽至真空状态,注入氮气至大气压,由于方形铝壳磷酸铁锂电池为金属硬壳密封封装,抗变形能力强,因此真空状态以及充氮气操作不会改变电池的物理化学性质。使用功率为440 W的加热板对电池一侧加热。在检测到电池电压完全下降至0 V后,关闭加热板电源,此时的热量来源为电池热失控时的内部反应与加热板余热,由于主要监测温度点为T2,处于加热板对侧,因此加热板余热对实验结果可忽略不计。

随着加热板的升温,在T2温度到达100℃时第1次采气,此时属于热失控初期,电解液开始蒸

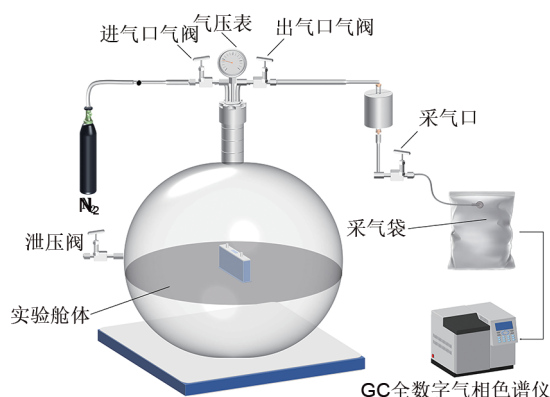


图1 实验平台

Fig. 1 Schematic diagram of experimental platform

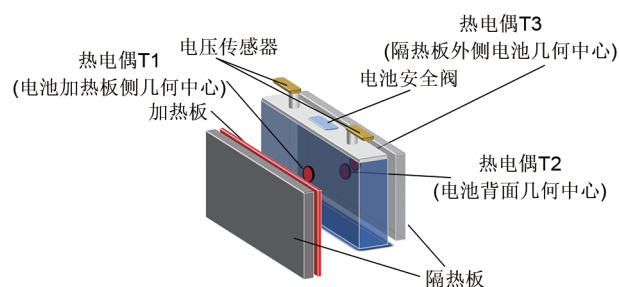


图2 传感器布置

Fig. 2 Schematic diagram of sensor layout

发, SEI膜开始分解, 分析此阶段的气体, 可以对电池热失控作出初步判断; 电池安全阀喷阀时可在

防爆舱外部听到响声, 此时进行第2次采气, 大量气体从安全阀口处喷发, 但电池还未热失控, 因此这一阶段是早期预警到全面失控的缓冲阶段; 在电池温度达到峰值时, 进行第3次采气, 此时为电池在热失控过程中反应最剧烈的时刻, 大量副反应同时发生, 产气量成倍增长, 气体中的可燃物质是评估火灾风险的核心; 当舱内气体压强不再变化时, 说明电池内部物理化学反应完全, 进行第4次采气。使用气相色谱仪分析检测, 气体浓度均以体积分数表征。

2 实验数据与分析

2.1 不同阶段温度和电压行为特征

图3分别展现了不同SOC下电池热失控过程中温度和电压随时间的变化曲线, 表2给出了不同关键时刻的热失控数据。根据曲线所呈现出的规律, 将热失控行为特征进行阶段划分。由于电池背面测温点温度T2更能代表电池主体变化温度, 因此主要根据T2温度判断。外部加热触发电池热失控实验中最为明显的特征点为安全阀喷阀, 因此第1阶段为电池开始加热至安全阀喷阀时间点 t_v ; 在安全阀喷阀后经过一段时间, 电池温度急速上升,

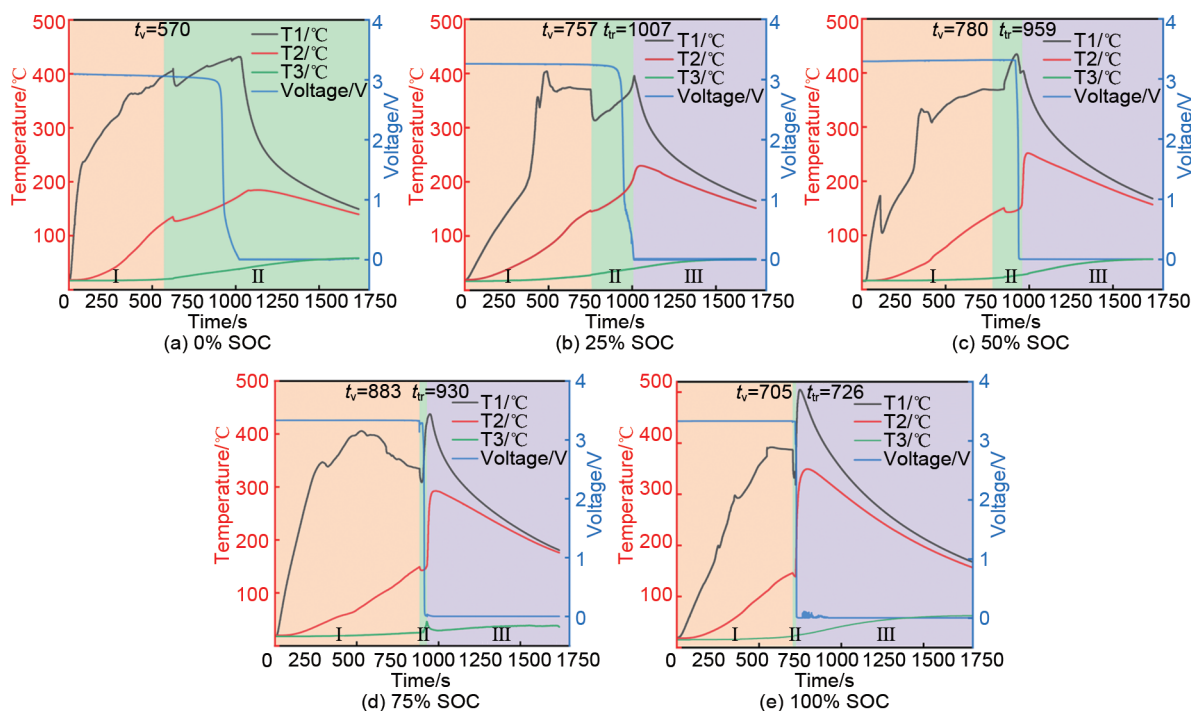


图3 不同SOC电池温度和电压曲线

Fig. 3 Temperature and voltage curves for different SOC batteries

表2 不同SOC电池热失控关键点

Table 2 Critical points of thermal runaway in different SOC batteries

电池剩余容量	喷阀时间 t_v/s	喷阀温度/ $^{\circ}C$	电压下降时间	热失控时间 t_u/s	热失控最高温升速率/ $(^{\circ}C/s)$	热失控最高温度/ $^{\circ}C$
0% SOC	570	125	866—1021 (155 s)	—	—	—
25% SOC	757	145	929—1010 (81 s)	1007	1.8	229.6
50% SOC	780	139	924—944 (20 s)	959	12.0	250.0
75% SOC	883	147	907—923 (16 s)	930	17.6	282.6
100% SOC	705	145	722—732 (10 s)	726	24.9	349.4

将电池温度增长速率 $\geq 1^{\circ}C/s$ 且持续3 s，最先达到 $1^{\circ}C/s$ 的时间点记为 t_v ，因此认定 $t_v \sim t_u$ 为第2阶段；第3阶段为电池内部物理化学反应完全，温度达到最大值后逐渐下降，热失控实验结束。

第1阶段：这一阶段前期热量基本来源于加热板。可以观察到随着热传递的发生，电池背面温度T2逐渐升高，并且温升速率逐渐增大。此时电池内部最先发生化学反应的是电池的SEI膜，SEI膜通常在温度达到 $100^{\circ}C$ 左右发生分解，因此温度曲线显示在 $100^{\circ}C$ 左右速率略有增长。此阶段末期不同SOC电池温度差异较小。

第2阶段：这一阶段是电池热失控的主要反应发生阶段，可以观察到温度的初始峰值。但由于安全阀喷阀，部分热量提前被带走导致T2温度短暂下降，第一个温度峰值出现时间在安全阀喷阀前后情况不一，这是由于电池产热和散热情况有一定差异所导致，不同SOC的电池内部产热时序不同，因此产热量也有所差异，导致时间节点的不同。电池安全阀喷阀时，电池温度较为一致，范围在 $125 \sim 147^{\circ}C$ 。5种SOC下，除了0% SOC，其余4种情况均触发热失控，首先SEI膜在加热条件下开始熔融，短时间内电池隔膜熔断，正负极接触导致电压下降。0% SOC电池电压从开始下降至降到0 V，经历了155 s，25% SOC、50% SOC、75% SOC、100% SOC电池则分别经历了81 s、20 s、16 s、10 s，持续时间逐渐减短。失去保护的正负极材料与电解液中的溶剂充分反应产生大量热量。25% SOC电池在1007 s发生热失控，温升速率最高达到 $1.8^{\circ}C/s$ ；50% SOC电池在959 s发生热失控，温升速率最高达到 $12^{\circ}C/s$ ；75% SOC电池在930 s发生热失控，温升速率最高达到 $17.6^{\circ}C/s$ ；100% SOC电池在726 s发生热失控，温升速率最高达到 $24.9^{\circ}C/s$ 。

第3阶段：随着电池温升速率的增长，电池很

快在第3阶段达到温度峰值。25% SOC、50% SOC、75% SOC、100% SOC电池达到温度峰值时间分别为1047 s、988 s、981 s、790 s。随着电池SOC的提升，负极嵌锂量增加，电池发生热失控时正极材料被氧化成高活性物质，电池热稳定性降低，导致热失控时释放更多的能量^[13]，电池最高温度出现差异。4种不同SOC的电池热失控最高温度分别为 $229.6^{\circ}C$ 、 $250^{\circ}C$ 、 $282.6^{\circ}C$ 、 $349.4^{\circ}C$ ，分别增长了8.9%、13.0%和23.6%。

对比不同SOC电池可以发现，随着SOC增加，电池热失控时间提前，安全阀喷阀到电池热失控这一阶段的时间也逐渐缩短，依次为250 s、179 s、47 s和21 s，且电压下降时间也逐渐缩短，依次为81 s、20 s、16 s、10 s。图4为实验后的电池，可以发现5种SOC下电池安全阀均喷阀，但0% SOC条件下，电池未能发生热失控。因此安全阀喷阀，并不代表电池会发生热失控。

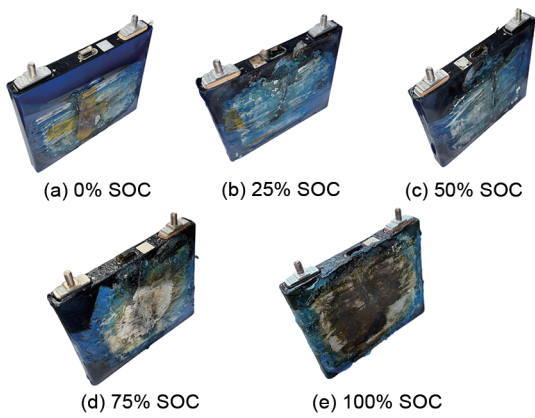


图4 热失控实验后安全阀及电池外壳

Fig. 4 Safety valve and housing after thermal runaway testing

2.2 不同阶段产气行为特征

在热失控实验过程中，根据SEI膜熔融温度时间点、电池安全阀喷阀时间点、电池热失控时间点以及电池反应完全过后的时间点，使用集气袋分别

对密闭防爆舱内的气体进行4次收集检测，分析关键气体成分浓度以及占比。 H_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 和 C_2H_2 是电池热失控的主要产生气体^[4]。不同SOC电池热失控气体组分浓度和占比随时间变化具体数值见表3。可以发现，在各组分气体中， H_2 和 CO_2 占比超过90%。随着电池SOC的升高，从第1次采气到热失控时， H_2 、 CO 、 CO_2 和烃类化合物浓度逐渐增加，在较高SOC下（50%SOC以上）产气量明显高于低SOC情况，其中100%

SOC下的 H_2 、 CO 和烃类化合物热失控时的浓度比25%SOC时增加了约16倍、12倍和11倍，说明高SOC下会产出更多的可燃气体，危险程度更高。而相同SOC下，随着热失控的发展， H_2 占比呈现下降趋势， CO 、 CO_2 及烃类化合物的含量逐渐升高，但 H_2 仍然占据50%以上。在最后热失控结束阶段，气体在舱内完全扩散，因此浓度相较热失控阶段略微下降，此现象在烷烃类气体检测中也有所体现。

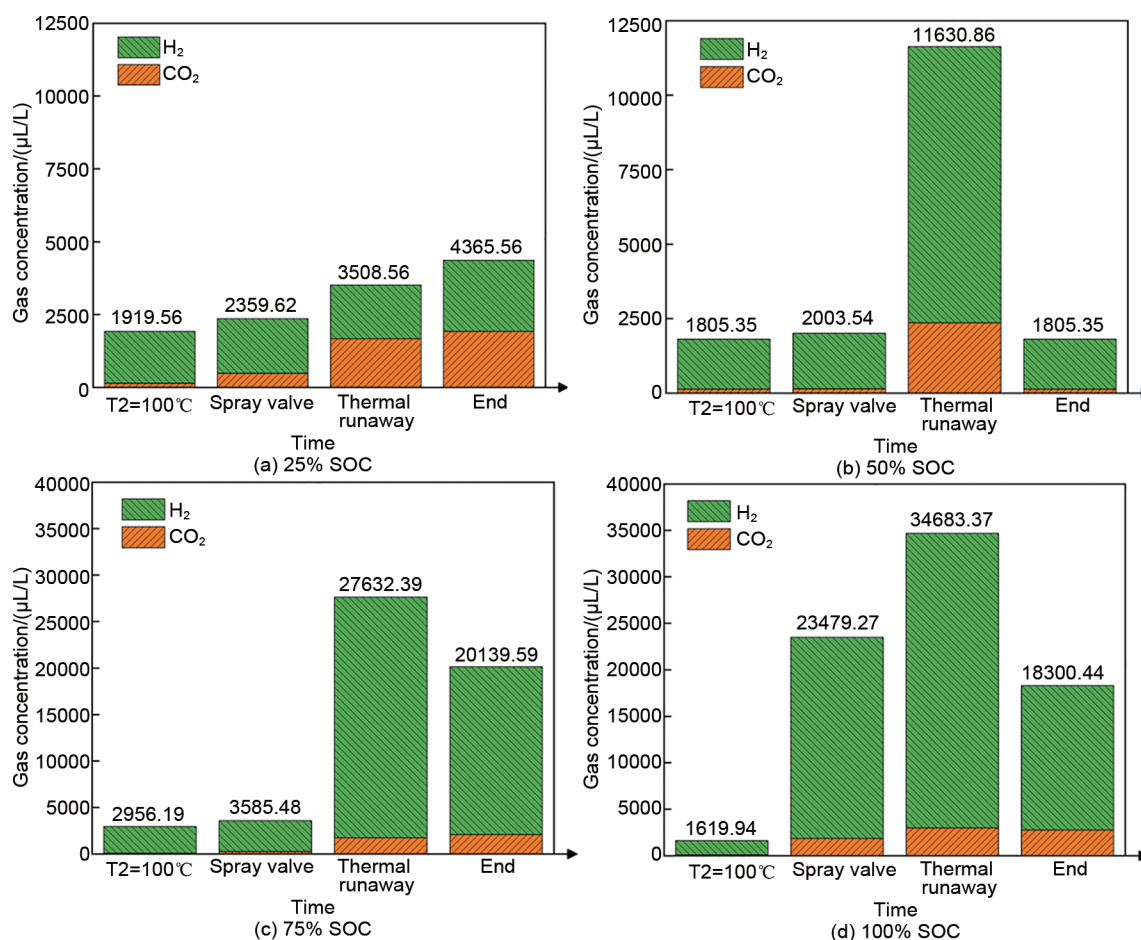
表3 不同SOC电池热失控过程关键气体成分变化

Table 3 Changes in key gas components during thermal runaway processes of different SOC batteries					
SOC/%	气体收集时间	$\text{H}_2/(\mu\text{L/L})$	$\text{CO}_2/(\mu\text{L/L})$	$\text{CO}/(\mu\text{L/L})$	烃类化合物/ $(\mu\text{L/L})$
25	100℃	1774.53(88.51%)	145.03(7.23%)	67.57(3.37%)	17.77(0.89%)
	喷阀	1874.05(74.06%)	485.57(19.19%)	114.41(4.52%)	56.32(2.23%)
	热失控	1836.23(47.34%)	1672.33(43.11%)	165.48(4.27%)	205.18(5.29%)
	反应结束	2445.08(51.85%)	1919.76(40.71%)	180.21(3.82%)	171.08(3.63%)
50	100℃	1676.05(89.72%)	129.31(6.92%)	51.33(2.75%)	11.44(0.61%)
	喷阀	1863.66(90.07%)	138.88(6.71%)	55.14(2.66%)	11.45(0.55%)
	热失控	9268.2(72.90%)	2362.66(18.58%)	408.2(3.21%)	673.95(5.30%)
	反应结束	6569.36(70.42%)	1916.3(20.54%)	332.89(3.57%)	510.92(5.48%)
75	100℃	2883.22(96.35%)	72.97(2.44%)	26.52(0.89%)	9.68(0.32%)
	喷阀	3321.28(88.41%)	264.2(7.03%)	32.53(0.87%)	138.67(3.69%)
	热失控	25891.98(88.90%)	1740.41(5.97%)	458.71(1.57%)	1038.25(3.56%)
	反应结束	18061.7(83.55%)	2077.89(9.61%)	539.14(2.49%)	938.22(4.34%)
100	100℃	1518.16(90.67%)	101.78(6.08%)	43.63(2.61%)	10.73(0.64%)
	喷阀	21623.65(82.85%)	1855.62(7.11%)	1165.34(4.47%)	1454.39(5.57%)
	热失控	31672.93(80.67%)	3010.44(7.67%)	2108.7(5.37%)	2468.07(6.29%)
	反应结束	15521.41(74.38%)	2779.03(13.32%)	1139.71(5.46%)	1427.06(6.84%)

图5为 H_2 和 CO_2 的浓度对比。25% SOC电池的 H_2 占比从起始检测时的88.51%下降到热失控时的47.34%，而100% SOC电池在相同时间段内， H_2 占比从90.67%下降到80.67%；同样的，25% SOC电池的 CO_2 占比从起始检测时刻的7.23%上升到热失控时的43.11%，而100% SOC电池的 CO_2 占比从6.08%增加到7.67%。说明低SOC水平的电池在热失控发展过程中 H_2 和 CO_2 占比变化更为明显。在不同阶段、不同SOC下气体含量差异也较为明显。以 H_2 为例，25% SOC下， $T_2=100^\circ\text{C}$ 、喷阀和热失控时的 H_2 浓度变化不大，均在1800 $\mu\text{L/L}$ 左右，热失控时 H_2 和 CO_2 占比相当。而50% SOC、75% SOC、100% SOC下热失控时 H_2 浓度显著高于喷阀前，特别是100% SOC下喷阀和热失控时均能检测到大量 H_2 ，浓度分别为

21623.65 $\mu\text{L/L}$ 和31672.93 $\mu\text{L/L}$ 。

图6为不同SOC电池在不同时刻的其他5种气体浓度。在热失控初始阶段，烷烃占比均小于1%，电池喷阀以及热失控阶段可以检测出少量的 C_2H_6 和 C_2H_2 。针对在微量气体中占比较大的 CO 和 C_2H_4 ，100% SOC电池的 CO 浓度随着热失控的变化依次为43.63 $\mu\text{L/L}$ 、1165.34 $\mu\text{L/L}$ 、2108.7 $\mu\text{L/L}$ 以及反应结束后的1139.71 $\mu\text{L/L}$ ，在前三个阶段，增长率分别为2570%、81%；随着电池SOC的增长， C_2H_4 热失控时的浓度依次为152.64 $\mu\text{L/L}$ 、435.51 $\mu\text{L/L}$ 、553.28 $\mu\text{L/L}$ 、1493.49 $\mu\text{L/L}$ ，在烷烃中占比分别为74.38%、64.62%、53.29%、60.51%。 CH_4 的浓度在热失控时也随着SOC的增加而升高，依次为38.03 $\mu\text{L/L}$ 、135.47 $\mu\text{L/L}$ 、169.36 $\mu\text{L/L}$ 、597.53 $\mu\text{L/L}$ 。

图5 不同SOC下H₂和CO₂总含量Fig. 5 H₂ and CO₂ component under different SOC levels

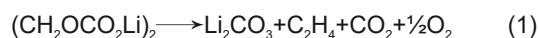
2.3 不同阶段产热产气机理分析

在热失控过程中，主要的化学反应有SEI膜的分解、正负极与电解液的反应、电解液的分解反应等。其中，负极与电解液反应产生热量是导致电池热失控的主要原因^[15-16]。

图7分别展现了不同SOC下电池热失控过程中T2温升速率随时间的变化（纵轴仅标注出了-0.5~1.0℃/s的温升速率），根据温升速率分析产热。由于电池热失控过程中，最先发生反应的是SEI膜，因此，第1次温升速率升高是由SEI膜分解产热造成的；在安全阀喷阀后，温升速率迅速降为负值，因此可以观察到明显的下降峰；随着热量的持续积累，电池阳极开始与电解液发生反应，伴随着电解液的分解从而释放大量的热量，温度升高到一定值时，阳极开始与黏结剂发生反应，温升速率开始回升；最后一系列的氧化还原反应使电池温度持续升高，隔膜熔化，正负极短路，大量反应热

和焦耳热释放，在短时间内到达最高温度。

电池从加热板获取初始反应热量，开始一系列反应导致自热。由图3和图7可知，电池起始自热范围均在100℃左右，且在第1个温升速率增长范围内，4种SOC的电池温度增长保持在30℃左右。在100℃时采集这些逐渐累积的气体，SEI膜由稳态（LiF、Li₂CO₃等）及亚稳态成分[ROCO₂Li、(CH₂OCO₂Li)₂及ROLi]构成，50% SOC电池亚稳态成分含量较高^[17]，在80~120℃的分解会产生C₂H₄和CO₂，释放热量，因此这一阶段50% SOC电池温升最为明显。此时CO₂浓度为129.31 μL/L，负极和电解液中的有机溶剂发生反应也会产生一定量的C₂H₄：



温度上升到110~130℃，阳极中的锂化石墨会与电解液发生反应生成烷烃类气体，伴随着电解液的分解生成大量热量，由于电池大量产气导致内

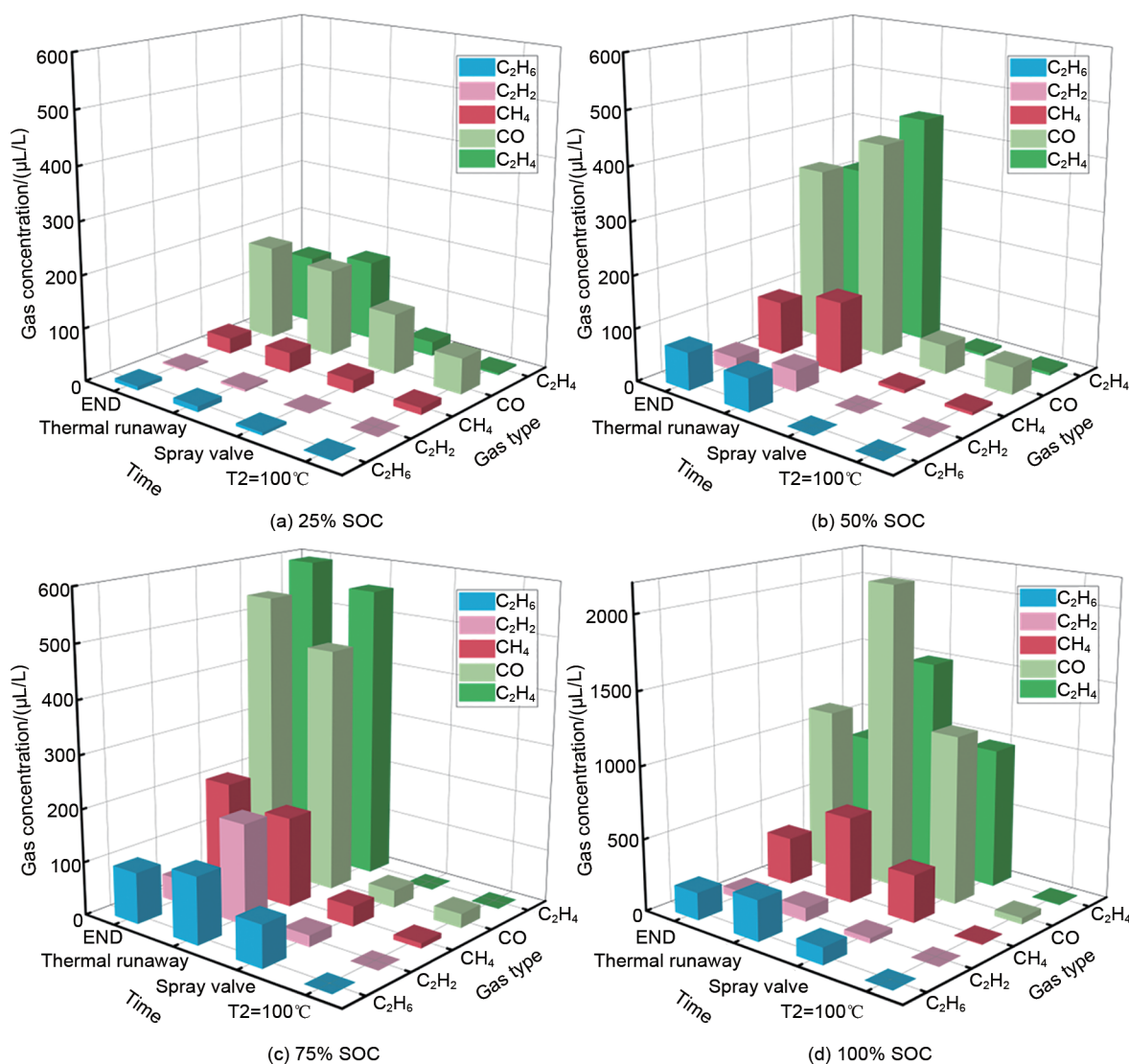
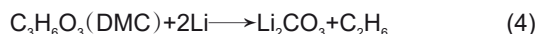


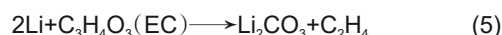
图6 烷烃类气体及CO浓度

Fig. 6 Hydrocarbon gas and CO concentration map

部压力增大,内部压力达到一定值时喷阀,因此在此时采集第2次气体,25% SOC在这一阶段产热最明显,烷烃占比增加了1.34%,烷烃类气体可从以下反应中释放:



在温度达到130℃以上,锂离子电池隔膜开始熔化,由此引发电池两极之间直接接触,发生内短路。例如100% SOC电池在138℃时电压开始下降,并且经过10 s后完全降至0 V。电池由于局部短路产生高温进一步对内部反应,出现不可控的自加速反应,这会导致电池的温升速率增大,温度急速升高,负极石墨嵌锂将与电解液中的有机溶剂(EC)发生反应进一步产生气体:



电解液进一步发生分解反应产生更多CO₂:



黏结剂会在高温条件下与锂发生反应以及自分解反应产生大量H₂和HF。黏结剂和锂离子的反应被认为是H₂的主要来源。高SOC下负极析锂更严重,意味着有更多的金属锂参与上述反应,从而大幅提升H₂的占比,因此25% SOC电池在热失控阶段H₂占比为47.34%,而100% SOC电池在热失控阶段H₂占比达到了80.67%,同时这也是电解液能够与大量金属锂反应导致高水平SOC电池热失控更剧烈,温度更高的原因,此时已经发生不可逆的

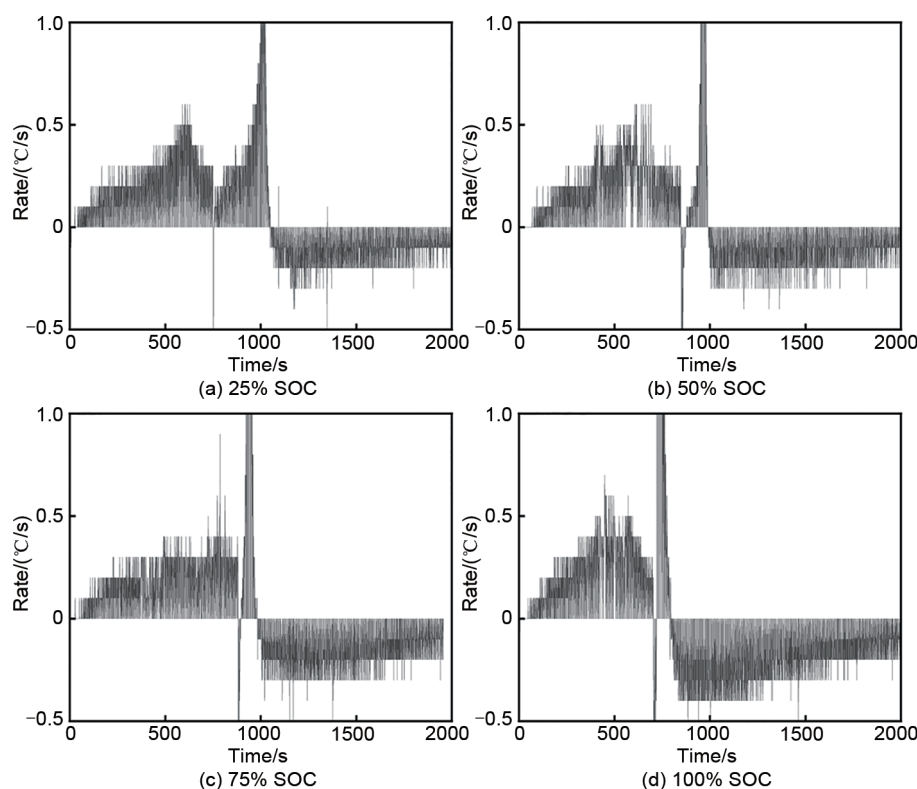
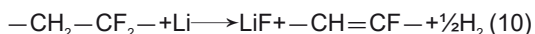
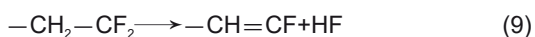


图7 不同SOC电池温升速率曲线

Fig. 7 Temperature rise rate curves for different SOC batteries

副反应：



最后，电池已经完全热失控，此时采气检测到的气体浓度非常高， H_2 浓度较初期爆炸式增长，同时烷烃含量在热失控后占比升至最大，气体燃爆风险升高。

电池中SEI膜的热分解会诱发热失控，而阳极与电解液的反应、电解液的热分解等一系列连锁反应共同导致电池热失控的形成^[7]。尤其对于高水平SOC电池，如100% SOC电池，在最后的产热阶段，也就是隔膜熔化阶段电压迅速降至最低，温度升高了124.1℃，这是一系列氧化还原反应与正负极短路释放焦耳热造成热量堆积的结果。

3 结 论

针对22 Ah磷酸铁锂硬壳电池进行热失控实验，对该组电池不同SOC下热失控过程中的温度变化以及不同阶段的气体组分及其产生机理进行了系统性的探究，得出以下结论：

(1) 通过对温度数据的分析，得到电池在不同SOC下热失控进程的关键点。除0% SOC电池未发生热失控现象外，25% SOC、50% SOC、75% SOC、100% SOC工况下，热失控时间依次提前了4.9%、3.1%和28%，从安全阀喷阀到电池热失控这一阶段的时间也逐渐缩短，依次为254 s、184 s、52 s和23 s。

(2) 25% SOC、50% SOC、75% SOC、100% SOC工况下，最高温度分别为229.6℃、250℃、282.6℃、349.4℃，最大温升速率分别为1.8℃/s、12℃/s、17.6℃/s、24.9℃/s，热失控程度也随着SOC水平的升高更加剧烈。

(3) 在相同SOC水平下，随着热失控进程的发展，电池产生的主要气体为 H_2 和 CO_2 ，二者占比总和约90%。不同气体的占比随热失控发展呈规律性变化，其中 H_2 占比均呈下降趋势， CO 、 CO_2 和烃类化合物占比呈上升趋势。在加热后期，会产生 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_2H_2 等气体，其中 C_2H_6 和 C_2H_2 含量较少， CO 和 C_2H_4 含量较多。

(4) 在不同SOC水平下，随着电池SOC从25%增加到100%，不同阶段的总产气浓度依次为

2004.9~3879.22 $\mu\text{L/L}$ 、1868.13~12713.01 $\mu\text{L/L}$ 、2992.39~29129.35 $\mu\text{L/L}$ 、1674.3~39260.14 $\mu\text{L/L}$ 。从产气初期到热失控阶段,低水平 SOC 电池 H_2 占比显著降低, CO_2 占比显著升高,而高水平 SOC 电池 H_2 和 CO_2 占比变化较小。另外高水平 SOC 电池在喷阀和热失控时 H_2 、CO 等可燃气体浓度成倍增长,安全风险显著增加。

(5) 电池第一次产热量增加是由 SEI 膜分解造成的, SEI 膜中的亚稳态成分影响着这一阶段的产热;高 SOC 下负极析锂更严重,更多的锂参与反应导致热失控的反应更加剧烈,产气量也增加;当电池处于高温条件下,热失控时刻与在隔膜熔化时间极为接近,因此在隔膜熔化之前乃至 SEI 膜分解阶段采取措施最为有效。

参考文献

- [1] 全球能源互联网发展合作组织. 中国 2030 年前碳达峰研究报告[M]. 北京: 中国电力出版社, 2021.
Global Energy Interconnection Development and Cooperation Organization. China's research report on carbon peaking by 2030 [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2021.
- [2] 郑琼, 江丽霞, 徐玉杰, 等. 碳达峰、碳中和背景下储能技术研究进展与发展建议[J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(4): 529-540. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.20220311001.
ZHENG Q, JIANG L X, XU Y J, et al. Research progress and development suggestions of energy storage technology under background of carbon peak and carbon neutrality[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(4): 529-540. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.20220311001.
- [3] 周庆雨, 张国维, 杨立斌, 等. 电化学储能电站火灾事故多维度特征分析与消防安全现状研究[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(11): 4254-4263.
ZHOU Q Y, ZHANG G W, YANG L B, et al. Multidimensional analysis of fire accidents in electrochemical energy storage stations and current status of fire safety[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(11): 4254-4263.
- [4] 宋来丰, 郎需庆, 牛鲁娜, 等. 磷酸铁锂单体电池热失控火灾危险性[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(10): 3923-3933. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0375.
SONG L F, LANG X Q, NIU L N, et al. Flame hazard of thermal runaway of lithium iron phosphate battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(10): 3923-3933. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0375.
- [5] 胡浩, 毛岐, 彭新宇. 基于成分分析的汽车锂离子电池热失控产气行为与危害性研究[J]. 消防科学与技术, 2025, 44(11): 1595-1603. DOI: 10.20168/j.1009-0029.2025.11.1595.09.
HU H, MAO L, PENG X Y. Study on gas generation and hazard characteristics during EV lithium-ion battery thermal runaway based on component analysis[J]. Fire Science and Technology, 2025, 44(11): 1595-1603. DOI: 10.20168/j. 1009-0029.2025. 11.1595.09.
- [6] 工业和信息化部, 国家发展改革委, 教育部, 等. 新型储能制造业高质量发展行动方案[EB/OL]. (2025-02-10)[2025-12-08]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/202502/content_7004135.htm.
- [7] 孙建丹, 汪红辉, 储德韧, 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.
- [8] HUANG Z H, YU Y, DUAN Q L, et al. Heating position effect on internal thermal runaway propagation in large-format lithium iron phosphate battery[J]. Applied Energy, 2022, 325: 119778. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.119778.
- [9] YAO H Z, WANG Y, YU R G, et al. The experimental research for infrared radiation non-contact to trigger cell thermal failure: Thermal runaway behavior and state of charge influential analysis [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2025, 207: 109361. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2024.109361.
- [10] JIA Z Z, WANG S P, QIN P, et al. Comparative investigation of the thermal runaway and gas venting behaviors of large-format LiFePO_4 batteries caused by overcharging and overheating[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 61: 106791. DOI: 10.1016/j.est.2023.106791.
- [11] QIAN F, WANG H W, LI M H, et al. Thermal runaway vent gases from high-capacity energy storage LiFePO_4 lithium iron[J]. Energies, 2023, 16(8): 3485. DOI: 10.3390/en16083485.
- [12] KANG R X, JIA C X, ZHAO J L, et al. Effects of capacity on the thermal runaway and gas venting behaviors of large-format lithium iron phosphate batteries induced by overcharge[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 87: 111523. DOI: 10.1016/j.est.2024.111523.
- [13] 张青松, 赵洋, 刘添添. 荷电状态和电池排列对锂离子电池热失控传播的影响[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(8): 2519-2525.
ZHANG Q S, ZHAO Y, LIU T T. Effects of state of charge and battery layout on thermal runaway propagation in lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11 (8): 2519-2525.
- [14] 黄峥, 秦鹏, 石晗, 等. 过热条件下 86 Ah 磷酸铁锂电池热失控行为研究[J]. 高电压技术, 2022, 48(3): 1185-1191. DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20210126.
HUANG Z, QIN P, SHI H, et al. Study on thermal runaway behavior of 86 Ah lithium iron phosphate battery under overheat condition[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(3): 1185-1191. DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20210126.
- [15] ZHU L, XU X M, ZHAO L, et al. Comparative analysis of thermal runaway characteristics of lithium-ion battery under oven test and local high temperature[J]. Fire and Materials, 2022, 46(2): 397-409. DOI: 10.1002/fam.2976.
- [16] YUAN Q Q, XU X M, ZHAO L, et al. Multitime scale analysis of surface temperature distribution of lithium-ion batteries in quantity-quality change under local high-temperature heat source [J]. Journal of Energy Engineering, 2020, 146(6): 04020058. DOI: 10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000706.
- [17] 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, 2026, 206: 108329. DOI: 10.1016/j.psep.2025.108329.