



绝热条件下 160 Ah 聚阴离子型钠离子电池热失控特性分析

唐志成, 贾壮壮, 李志远, 刘鹏杰, 段佩玉, 王青松, 金凯强^{*}
(中国科学技术大学火灾安全全国重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要: 针对大容量聚阴离子型钠离子电池热失控特性及临界安全条件研究不足的问题, 本文以 100% SOC 的 160 Ah $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (NFPP) 钠离子电池为对象, 采用大型电池绝热量热仪研究其自产热和热失控过程, 并结合 Arrhenius 动力学模型和 Semenov 热平衡模型, 分析自产热反应及换热条件对安全储存温度的影响。结果表明, 该电池在 107.14℃ 开始出现可识别自产热, 并在 180.19℃ 触发热失控, 最高温度和最大温升速率分别为 235.12℃ 和 7.14℃/s。与文献报道的镍钴锰三元、磷酸铁锂及层状氧化物钠离子电池相比, NFPP 电池表现出较低的峰值温度、升温速率和单位质量产热, 说明其热失控过程相对温和。自产热初始阶段的温升行为符合 Arrhenius 关系, 且具有较高的表观活化能, 表明 NFPP 体系自产热反应需要克服较高的等效能垒。Semenov 模型表明, 安全储存温度随换热增强而升高, 但增幅逐渐减小, 自然对流条件下的预测值为 162.5℃。研究表明, 大容量 NFPP 钠离子电池具有较好的热稳定性和相对较低的热失控产热强度, 但在高温或散热不足条件下仍存在热量持续积累的风险。研究结果可为此类电池储存、运输过程中的温度控制、散热设计及热安全评估提供依据。

关键词: 钠离子电池; 热失控; 绝热环境; 温度特征参数; 动力学参数

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0691

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-09

Thermal runaway characteristics of a 160 Ah NFPP sodium-ion battery under adiabatic conditions

TANG Zhicheng, JIA Zhuangzhuang, LI Zhiyuan, LIU Pengjie, DUAN Peiyu, WANG Qingsong,
JIN Kaiqiang^{*}

(State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China)

Abstract: To address the limited understanding of the thermal runaway characteristics and critical safety conditions of large-format polyanionic sodium-ion batteries, a fully charged 160 Ah $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (NFPP) sodium-ion battery was investigated using a large-scale accelerating rate calorimeter. The self-heating and thermal runaway processes were characterized, and an Arrhenius kinetic model and a Semenov heat-balance model were employed to analyze the self-heating reactions and the effects of heat-transfer conditions on the safe storage temperature. The battery exhibited detectable self-heating at 107.14℃ and entered thermal runaway at 180.19℃, with a maximum temperature of 235.12℃ and a

收稿日期: 2026-08-09; 修改稿日期: 2026-09-24。

基金项目: 中华人民共和国工业和信息化部项目 (CEIEC-2025-ZM02-0007)。

第一作者: 唐志成 (2003—), 男, 硕士研究生, 研究方向为钠离子电池热安全, E-mail: tangzhicheng2025@mail.ustc.edu.cn; 通信作者: 金凯强, 副研究员, 研究方向为电池火灾安全, E-mail: jinkq@ustc.edu.cn。

引用本文: 唐志成, 贾壮壮, 李志远, 等. 绝热条件下 160 Ah 聚阴离子型钠离子电池热失控特性分析[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-9.

Citation: TANG Zhicheng, JIA Zhuangzhuang, LI Zhiyuan, et al. Thermal runaway characteristics of a 160 Ah NFPP sodium-ion battery under adiabatic conditions[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-9.

maximum temperature-rise rate of 7.14°C/s. Compared with nickel-cobalt-manganese, lithium iron phosphate, and layered-oxide sodium-ion batteries reported in the literature, the NFPP battery exhibited a lower peak temperature, temperature-rise rate, and mass-specific heat release, indicating a relatively moderate thermal runaway process. The temperature-rise behavior during the initial self-heating stage followed the Arrhenius relationship. Its relatively high apparent activation energy indicated that the self-heating reactions of the NFPP system had to overcome a high effective energy barrier. The Semenov model showed that the SADT increased with enhanced heat transfer, although the increase gradually diminished. The predicted value under natural convection conditions was 162.5°C. These results demonstrate that large-format NFPP sodium-ion batteries exhibit favorable thermal stability and relatively low heat-release intensity during thermal runaway; nevertheless, sustained heat accumulation remains possible at elevated temperatures or under insufficient heat dissipation. The findings provide a basis for temperature control, heat-dissipation design, and thermal-safety assessment during the storage and transportation of such batteries.

Keywords: sodium-ion battery; thermal runaway; adiabatic environment; temperature characteristic parameters; kinetic parameters

在全球碳中和进程持续深化、可再生能源装机容量快速增长的背景下,大规模储能技术已然成为新型电力系统建设的核心支撑。锂离子电池凭借优异的能量密度、循环寿命与工作电压特性,已在储能与动力领域实现广泛应用^[1-3]。然而,受限于锂资源储量不足以及原材料价格持续偏高等因素,锂离子电池进一步规模化发展的成本压力日益突出。在此背景下,钠离子电池凭借丰富的资源储备、较低的制造成本以及良好的低温适应性,作为一种具有发展潜力的新型电化学储能技术,受到科研领域和产业界的高度关注^[4-6]。

与锂离子电池相似,钠离子电池在机械、热、电滥用工况下均会发生热失控,产生剧烈的烟气射流行为同时释放大量热量^[7]。在电池模组内部易触发连锁反应,造成大规模热失控传播,进而引发火灾与爆炸事故,造成灾难性后果。因此,深入研究钠离子电池热失控行为及产热产气危害,对于钠基储能系统的热安全设计和消防安全策略的制定至关重要。

Yue等^[8]借助绝热加速量热仪(ARC)对比了NTM钠离子、LFP与NCM锂离子电池的热失控特征,结果表明钠离子电池热危害程度介于两类锂电之间。Guo等^[9]采用ARC开展不同荷电状态(SOC)下钠、锂电池热失控实验,证实同等荷电状态钠离子电池热稳定性更优,且安全水平随

SOC升高持续下降。Jia等^[10]利用ARC和定容舱实验,揭示不同SOC钠离子电池热失控产热、产气演化规律,提出产气危害大于产热风险。Mei等^[11]采用ARC对比同尺寸方形钠离子、LFP及NCM电池的热失控特征,完成多维度热危险定性与分级定量评价,证实钠离子电池风险处于中等区间。

目前,针对大容量钠离子电池的研究主要集中于层状氧化物体系,分析其在产热和产气方面的特性。由于商业化时间较短和可获得的商业样品有限,对于大容量聚阴离子型钠离子电池的绝热实验研究相对较少。因此,本工作选用160 Ah聚阴离子电池开展绝热热失控实验,研究其在绝热状态下的热失控行为特征,以弥补大型聚阴离子电池在绝热热失控研究方面的空白与不足。

1 实验部分

1.1 钠离子电池样品

实验样品为160 Ah储能用聚阴离子型钠离子电池,正极为 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (NFPP),负极为硬碳,表1提供了样品电池的基本物理参数。在实验测试前,采用NEWARE电池充放电循环测试系统(CT-4008-5 V20 A-NFA)对实验样品进行充放电预处理:首先以50 A恒定电流对电池进行放电直至端电压达到1.5 V截止电压,随后采用恒流恒压(CC-CV)模式进行充电,充电电流为50 A,截止

电流为 1.6 A，充电截止电压设置为 3.45 V。上述充放电循环过程重复 3 次，以保证电池达到 100% SOC。完成充电后，电池静置 24 h 以保证内部电化学状态稳定性。

表 1 钠离子电池物理参数

Table 1 Basic parameters of the sodium-ion battery

参数	单位	数值
额定容量	Ah	160
尺寸(长×宽×厚)	mm	207.0×173.7×72.0
额定电压	V	2.85
最大截止电压	V	3.45
最低截止电压	V	1.5
电池重量	g	4700±100
能量密度	Wh/kg	100
比热容	J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	1.120

注：电池比热容由电池供应商提供(Note: The specific heat capacity of the battery was provided by the supplier)。

1.2 实验装置及流程

本研究采用仰仪科技有限公司自主研发的 BAC-800 A 大型电池绝热量热仪 (Accelerating Rate Calorimeter, ARC) 开展实验测试，实验系统布置如图 1 所示。该测试装置主要由密闭测试腔体和自动控制系统两部分组成。其中，密闭腔体用于放置实验电池，并为电池热失控过程提供绝热实验环境；控制系统用于调节腔体温度，同时实时采集并记录电池表面温度变化和电池的电压响应特征，从而实现对电池热失控行为的动态监测与分析。将电池置于 ARC 绝热腔体中心，采用高温胶带把 N 型热电偶（测试区间-200~1300℃，误差±1.5℃）固定在电池表面中心位置。

ARC 设备采用标准“加热—等待—搜索” (Heat-Wait-Seek, HWS) 模式加热样品电池，其具体运行流程如图 1 所示。实验开展前，根据测试需求预先设置起始温度、结束温度、温度梯度等参数。测试过程中，ARC 首先对样品电池进行升温加热，达到起始温度 50℃ 后进入等待—搜索阶段。在搜索阶段，系统实时监测电池表面温度变化，并以 0.02℃/min 作为自产热检测阈值，当电池表面温升速率大于该阈值，判定电池进入自产热阶段，此时 ARC 腔体温度将根据电池温度同步调节，以最大程度降低热量交换，使电池处于近似绝热环境。若电池表面温升速率未达到检测阈值，则设备继续以 5℃ 的温升步长加热电池，并重复等待—搜索过

程，直至电池发生自产热或达到预设终止温度 300℃。通过 HWS 测试模式，可实现对电池热失控诱发过程及温度演变特征的准确获取。

通过电池温度-时间曲线、温升速率曲线可提取自产热起始温度、安全阀开启温度、热失控触发温度和峰值温度特征参数。基于实验数据结合阿伦尼乌斯公式，拟合得到聚阴离子电池的表现指前因子 A 、表观活化能 E_a 等动力学参数；再结合谢苗诺夫 (Semenov) 模型，依托动力学参数求解不同对流传热条件下电池的最大安全储存温度 (SADT)^[12]。

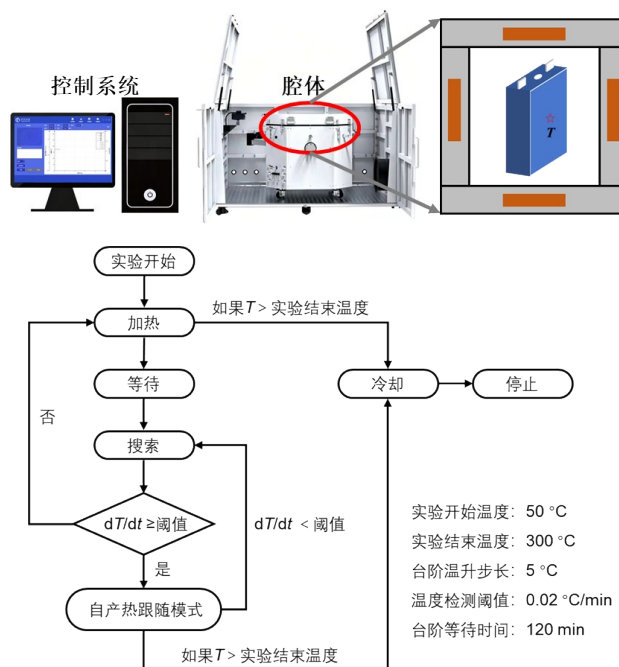


图 1 BAC 大型电池绝热量热仪及工作模式

Fig. 1 BAC large-format battery accelerating rate calorimeter and its operating mode

2 结果与讨论

2.1 绝热条件下聚阴离子型钠离子电池热特征

图 2 展示了 100% SOC 聚阴离子型钠离子电池在绝热条件下热失控过程的温度、温升速率及电压演变规律。根据温升速率变化特征，可确定热失控过程的关键温度节点^[13]，具体参数如表 2 所示。实验结果表明，样品电池的自产热起始温度 T_{onset} 为 107.14℃、热失控触发温度 T_{TR} 为 180.19℃，热失控过程中表面最高温度 T_{max} 达到 235.12℃ 以及安全阀开启温度 T_{vent} 为 142.64℃，其详细温度演变过程如图 2(a) 所示，误差分析如图 3 所示。根据上述特

征温度, 可将绝热条件下聚阴离子电池的热失控过程划分为五个阶段, 如图2(b)所示。

阶段I: 外部加热阶段。ARC以加热—等待—搜索模式加热电池, 电池表面温度以 5°C 一个台阶逐渐上升, 电池温升速率超过 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时判定自产热启动, 此时电池表面温度 T_{onset} 为 107.14°C , 该数值越高表明电池热稳定性越好。

阶段II: 自产热阶段。在该阶段ARC切换至自产热跟随模式, 通过调节腔体温度使其与电池温度保持一致, 降低外界热交换, 维持绝热环境。在此过程中, 电池内部反应持续释放热量, 主要来源于固态电解质界面(SEI)膜分解以及负极材料与电解液之间的副反应^[7, 14]。其中, 负极与电解液之间的反应是推动电池持续升温 and 自产热发展的主要原因^[7]。

阶段III: 安全阀开启及排气阶段。随着内部副反应持续进行, 大量气体产物和电解液挥发组分逐渐积累, 使电池内部压力不断升高^[15]。当压力达到安全阀开启阈值后, 电池进入排气阶段, 此时电池

表面温度为 142.64°C 。排出的气体产物及电解液蒸气会携带部分热量, 导致电池表面温度出现短暂下降现象^[16]。

阶段IV: 热失控阶段。电池负极材料与电解液反应放热, 隔膜持续收缩分解, 导致正负极大面积直接接触, 进而引发严重的内短路。内短路产生的焦耳热与电池内部副反应释放的热量相互耦合进一步促进反应进行, 最终使电池端电压降至 0 V , 同时电池表面温升速率大于 $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 电池达到热失控临界条件, 对应电池温度为 180.19°C 。随后, 电解液分解、电解液与正负极反应、以及粘结剂裂解等化学反应产生大量气体并释放热量^[17], 使得电池表面温度迅速升高, 最高温度可达 235.12°C , 温升速率峰值达 $7.14^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 如图2(a)所示。

阶段V: 冷却降温阶段。随着电池内部活性物质逐渐消耗, 放热反应速率逐步降低, 电池表面温度开始下降。此时, ARC设备进入冷却阶段, 电池温度随时间逐渐降低并趋于稳定。

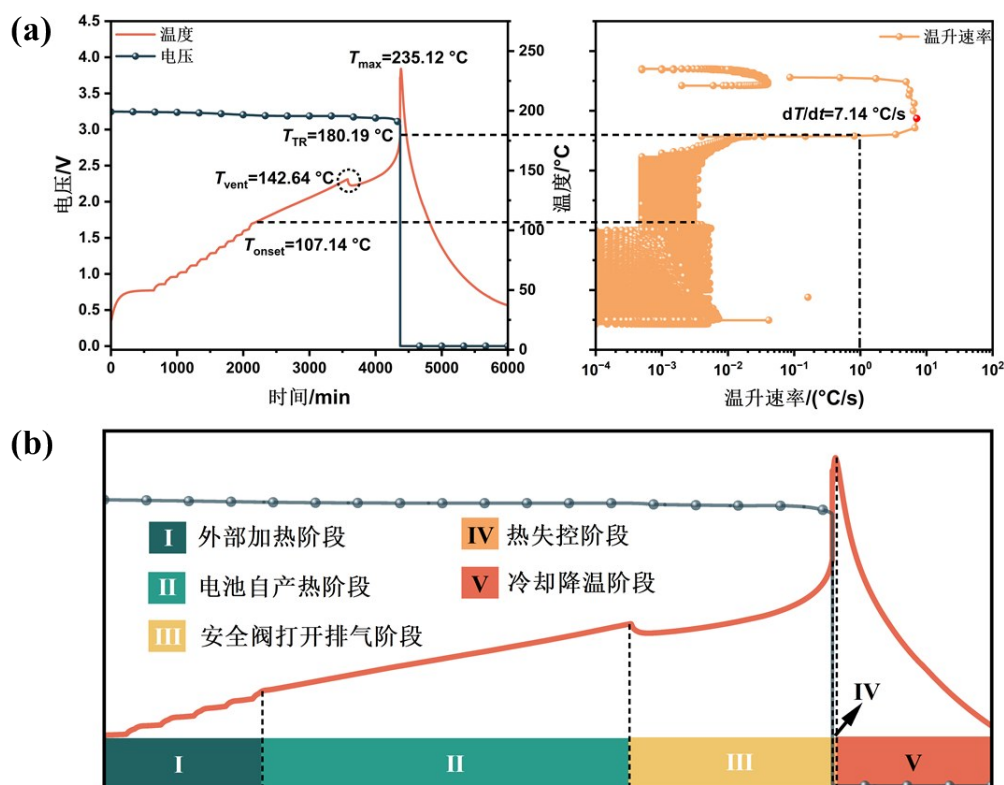


图2 100% SOC 聚阴离子电池绝热热失控过程温度、温升速率及电压变化曲线: (a) 电池热失控过程特征温度点; (b) 电池热失控过程阶段划分示意图

Fig. 2 Temperature, temperature-rise rate, and voltage of the 100% SOC NFPP sodium-ion battery during adiabatic thermal runaway: (a) characteristic temperatures; (b) stage division

表 2 160 Ah 聚阴离子电池热失控过程特征温度及判断依据

Table 2 Characteristic parameters and criteria for thermal runaway of the 160 Ah NFPP sodium-ion battery

相关参数	符号说明及具体数值	判定依据
自产热初始温度	$T_{\text{onset}}=107.14^{\circ}\text{C}$	$dT/dt=0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$
安全阀打开温度	$T_{\text{vent}}=142.64^{\circ}\text{C}$	温度曲线断崖下降时刻的温度
热失控触发温度	$T_{\text{TR}}=180.19^{\circ}\text{C}$	$dT/dt=1^{\circ}\text{C}/\text{s}$
热失控最高温度	$T_{\text{max}}=235.12^{\circ}\text{C}$	热失控阶段的峰值温度
最大温升速率	$R_{\text{max}}=7.14^{\circ}\text{C}/\text{s}$	$R_{\text{max}}=(dT/dt)_{\text{max}}$
绝热温升	$\Delta T_{\text{ad}}=127.98^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}-T_{\text{onset}}$

2.2 热失控产热量与 TNT 当量计算

当电池热失控持续时间非常短时，假设在电池热失控过程中电池的质量和比热容保持不变，本文估算电池热失控过程中的产热量可以通过式(1)^[8-11]获得：

$$Q_{\text{total}} = m \cdot c \cdot \Delta T_{\text{ad}} \quad (1)$$

式中， Q_{total} 为基于绝热温升估算的热失控产热量， m 为电池热失控前的初始质量， c 是供应商提供的常温等效比热容， ΔT_{ad} 为自产热起始温度至最高温度之间的绝热温升。经计算可获得电池热失控过程中的产热量为 673.69 kJ。为表征电池热失控产热量对应的能量尺度，本文采用 TNT 爆热作为参照，使用式(2)计算其理论 TNT 能量当量 W ：

$$W = Q_{\text{total}}/H_{\text{TNT}} \quad (2)$$

其中 H_{TNT} 是 TNT 炸药的单位质量爆热，其标准

表 3 不同正极材料电池特征温度和单位质量产热量

Table 3 Thermal runaway characteristics and apparent heat release per unit mass of batteries with different cathode materials

电池类型	$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{TR}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$	$R_{\text{max}} (^{\circ}\text{C}/\text{s})$	$Q_{\text{total}}/m (\text{kJ}/\text{kg})$	数据来源
NCM111	88.86	191.23	694.77	199.6	538.36	[9]
NCM523	100	165	695	44.8	604.95	[11]
LiFePO ₄	115	198	466	19.92	374.48	[11]
Na _x TMO ₂	102.17	220.92	407.35	52.2	321.05	[9]
Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)	107.14	180.19	235.12	7.14	143.34	本文

2.3 自产热阶段动力学分析

在样品电池自产热阶段，内部副反应持续释放热量，使得电池温度逐渐升高并呈现指数增长趋势。在 ARC 提供的近似绝热环境中，电池自产热阶段产生的热量全部用于自身升温，忽略与外界环境之间的热交换损失。对于仅考虑聚阴离子电池内

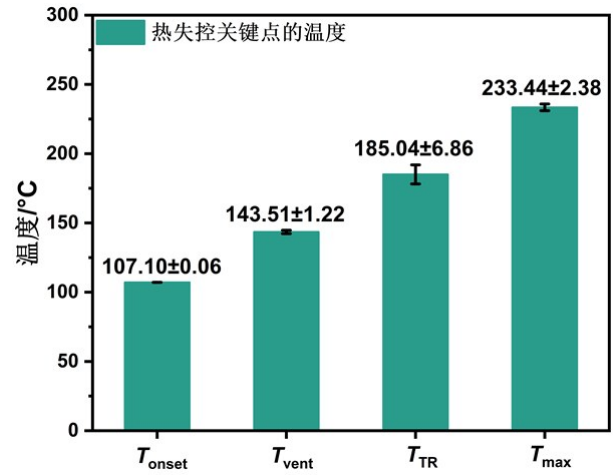


图 3 100% SOC 聚阴离子电池绝热热失控过程特征温度点及误差棒

Fig. 3 Characteristic temperatures with error bars for 100 % SOC NFPP battery under adiabatic thermal runaway condition

值为 4.437 kJ/g^[9]。计算得到的 NFPP 电池热失控产热量对应的理论 TNT 能量当量为 151.83 g。该结果仅用于表征电池热失控产热量与 TNT 爆热之间的能量尺度关系，不能等同于 151.83 g TNT 实际爆炸产生的冲击波或破坏效应。通过对比表 3 所列不同正极材料电池的热失控特征参数可以看出，本研究测得的 NFPP 电池的热失控最高温度和单位质量产热量均远低于其余电池，表明由于正极 Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇) 材料优异的热稳定性和钠离子电池的低能量密度，NFPP 钠离子电池热失控的产热危害显著降低。

部放热反应的系统，其能量守恒关系为：

$$mc_p \frac{dT}{dt} = -m\Delta H \frac{d(1-x)}{dt} \quad (3)$$

式中， m 表示电池的初始质量， c_p 表示电池的比热容， ΔH 是单位质量反应物的反应热， x 表示内部化学物质的反应程度，取值为 0~1。

为表征电池自产热过程中的理论放热能力,引入绝热温升 ΔT_{ad} ,其定义为电池热失控过程中最高温度 T_{max} 与自产热起始温度 T_{onset} 之间的温差。同时,根据能量守恒关系,绝热温升可进一步表示为单位物质反应物释放热量与电池平均比热容的比值。

$$\Delta T_{ad} = T_{max} - T_{onset} = \frac{\Delta H}{C_p} \quad (4)$$

由于电池表面温升速率能够反映化学反应速率的变化过程,因此结合公式(3)和(4),可建立电池温升速率与内部反应转化速率之间的关系:

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (5)$$

根据阿伦尼乌斯(Arrhenius)动力学理论,化学反应速率常数与温度之间满足如下关系:

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot f(x) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1-x)^n \quad (6)$$

其中, A 是反应表观指前因子, E_a 是反应表观活化能, R 是理想气体常数, $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

$f(x) = (1-x)^n$ 表示与反应程度相关的动力学模型。对于电池热失控过程中的复杂放热反应体系,通常可认为反应初期活性物质消耗量较低,反应程度较小,因此在自产热初始阶段可近似认为 $x \approx 0$,此时 $f(x)$ 可视为常数。

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

对公式(7)两边取自然对数可进一步得到:

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln(\Delta T_{ad} \cdot A) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

根据公式(8),绘制 $\ln(dT/dt)$ 和 $1000/T$ 的关系曲线,并采用线性拟合方法分析二者之间的变化规律。如图4所示,拟合结果的相关系数 R^2 达到0.987,表明自产热阶段电池温升速率与温度之间具有良好的线性相关性,验证了该动力学模型对钠离子电池自产热过程的适用性。进一步根据拟合直线的斜率和截距计算得到电池自产热阶段的关键动力学参数,其中反应表观活化能 E_a 为 $1.4362 \times 10^5 \text{ J/mol}$,表观指前因子 A 为 $3.4652 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($\ln(A) = 28.87 \text{ s}^{-1}$)。通过与表4中不同类型锂离子和钠离子动力学参数进行对比可以发现,聚阴离子钠离子电池表现出更高的表观活化能水平。这一现象说明NFPP钠离子电池的自产热过程需要克服更高的等效能垒,其自产热反应启动更困难,在一定程度上

降低了热失控发生的倾向,这可能与NFPP正极优异的热稳定性以及钠离子电池较低的能量密度有关。

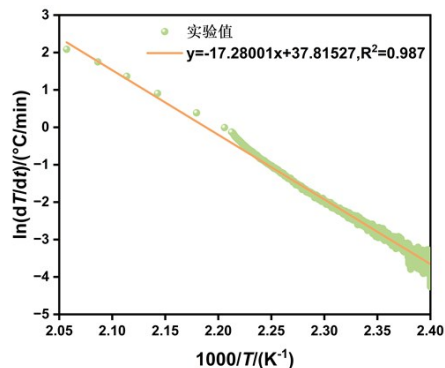


图4 100% SOC 聚阴离子钠离子电池 $\ln(dT/dt)$ 和 $1000/T$ 的拟合曲线

Fig. 4 Linear fitting of $\ln(dT/dt)$ versus $1000/T$ for the 100% SOC NFPP sodium-ion battery

表4 不同正极材料锂离子电池和钠离子电池动力学参数
Table 4 Apparent kinetic parameters of lithium-ion and sodium-ion batteries with different cathode chemistries

电池类型	E_a (J/mol)	$\ln(A)$ (s^{-1})	R^2	数据来源
NCM111	0.78×10^5	11.26	0.944	[9]
NCM523	1.05×10^5	24.31	0.957	[8]
LiFePO ₄	1.10×10^5	18.30	0.956	[8]
Na _x TMO ₂	1.18×10^5	13.31	0.930	[9]
Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)	1.44×10^5	28.87	0.987	本文

2.4 热失控临界条件分析

自加速分解温度(Self-Accelerating Decomposition Temperature, SADT)是表征反应体系热积累风险的重要参数,其定义为特定物质在规定包装和换热条件下可能发生自加速分解的最低环境温度。在电池体系中,当环境温度高于SADT时,电池内部化学反应产生的热量将超过向外界环境释放的热量,导致热量持续积累、电池温度不断升高并最终可能触发热失控。因此,SADT通常可作为电池的最大安全储存温度。本文基于前述自产热阶段获得的表观动力学参数,引入Semenov模型开展理论计算,假设体系内温度均匀一致,不具有任何温度分布,体系的产热速率由Arrhenius反应动力学决定,向外界的散热速率遵循牛顿冷却定律,通过分析体系产热速率和散热速率的关系来确

定电池的 SADT。

在电池发生自产热的初始阶段（即温升速率小于 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），由于内部温度梯度较小，可近似认为聚阴离子电池处于均匀温度体系^[18]，采用 Semenov 模型求解不同换热系数下的 SADT。对于电池均匀温度系统，电池的温升速率与其产热和散热的关系可以由式(9)表示：

$$c_p m_{\text{cell}} \frac{dT}{dt} = \Delta H m_{\text{cell}}^n A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) - hS(T - T_0) \quad (9)$$

其中， h 是电池表面的综合换热系数， S 是电池的表面积， T_0 是环境温度，同时反应级数 n 取 1。当体系达到不归还温度（No-return Temperature, T_{NR} ）时，电池产热速率与散热速率相等，此时温升速率满足 $dT/dt=0$ ，可得到公式(10)：

$$\Delta H m_{\text{cell}}^n A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\text{NR}}}\right) = hS(T_{\text{NR}} - T_0) \quad (10)$$

将公式(10)对温度求导可进一步得到：

$$\Delta H m_{\text{cell}}^n A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\text{NR}}}\right) \times \frac{E_a}{RT_{\text{NR}}^2} = hS \quad (11)$$

将公式(11)代入公式(10)进行化简：

$$\frac{E_a}{RT_{\text{NR}}^2} \times (T_{\text{NR}} - T_0) = 1 \quad (12)$$

由此建立 SADT 与相关热动力学参数之间的关系，并获得 SADT 计算表达式：

$$\text{SADT} \equiv T_0 = T_{\text{NR}} - \frac{RT_{\text{NR}}^2}{E_a} \quad (13)$$

根据前文对聚阴离子电池自产热阶段动力学行为的分析，可以获取公式(11)中的反应动力学参数，进一步将公式(11)转换为关于不归还温度 T_{NR} 和换热系数 h 的函数关系，并利用 MATLAB 软件进行数值求解，获得不同换热条件下对应的不归还温度，进一步代入公式(13)获得不同换热条件下的最大安全储存温度 SADT，其结果如图 5 所示。从图中可以看出，随着电池表面换热系数的增加，聚阴离子钠离子电池的 SADT 呈逐渐升高趋势，表明增强散热能力能够有效提高电池热稳定性。同时，SADT 与换热系数呈现明显的对数相关关系，拟合相关系数 $R^2=0.999$ ，拟合方程为 $y=a\ln(x+1)+b$ 。将 $x=0$ 代入拟合函数关系式，可得到 $h=0$ 情况下的 $\text{SADT}=121.85^{\circ}\text{C}$ ，与 ARC 实验中获得的自产热起始温度 T_{onset} 较为接近，二者相对误差为 13.73%。该误差主要来源于理论模型中的理想化假设，例如忽略了电池内部复杂结构导致的温度梯度、反应非

均匀性以及实际实验过程中无法实现完全绝热条件等因素。

如图 5 所示，提高电池表面的换热能力能够有效提升其安全储存温度，但随着换热系数进一步增加，SADT 提升幅度逐渐减小，表现出明显的边际效应。在自然对流换热条件下（ $h=10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ），样品电池对应的 SADT 为 162.5°C ，自燃风险显著降低。

需要指出的是，ARC 实验获得的自产热起始温度 T_{onset} 与 Semenov 模型预测的临界环境温度具有不同的物理含义和边界条件。 T_{onset} 是在近似绝热环境下，以测点表面温升速率达到 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 为判断确定的实验特征温度，反映电池在近似绝热条件下开始出现可识别自产热的温度阈值。SADT 则是在特定对流散热条件下，电池产热速率超过其散热速率并开始发生不可逆温升所对应的临界环境温度。由于对流散热能够及时带走自产热初期产生的部分热量，因此 SADT 高于绝热条件下测得的 T_{onset} 。换言之，NFPP 电池虽然在 107.14°C 时已经开始出现微弱自产热，但由于初期反应及产热速率较低，在自然对流条件下，外部环境需要升高至 162.5°C ，电池产热速率才会超过其散热能力并进入不可逆温升状态。 T_{onset} 与 SADT 之间约 55.36°C 的理论安全窗口体现了 NFPP 体系较好的热稳定性。与此同时，提高电池表面的对流换热能力可使 SADT 向更高温度移动，表明适当的热管理设计能够显著提高 NFPP 电池的安全储存温度上限。

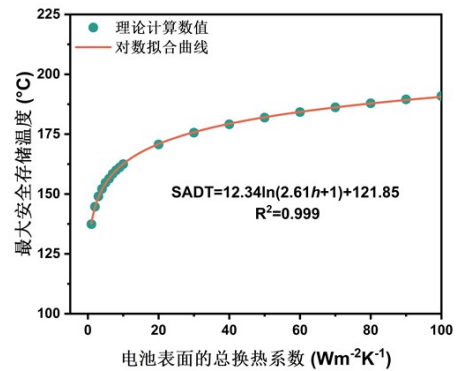


图 5 最大安全储存温度与电池表面总换热系数的对数关系图

Fig. 5 Critical ambient temperature predicted by the Semenov model under different overall heat-transfer coefficients

3 结 论

本文采用绝热加速量热仪 (Accelerating Rate Calorimeter, ARC), 针对满电状态下 160 Ah 储能用聚阴离子钠离子电池开展绝热热失控实验, 系统分析了电池自产热演化过程、热失控特征参数及临界安全条件, 主要结论如下:

(1) 通过分析样品电池表面温度随时间的演化规律, 获得了绝热条件下电池热失控的关键特征温度参数。其中, 自产热起始温度 T_{onset} 、安全阀开启温度 T_{vent} 、热失控触发温度 T_{TR} 以及最高温度 T_{max} 分别为 107.14℃、142.64℃、180.19℃ 和 235.12℃。热失控阶段最大温升速率为 7.14℃/s。进一步计算得到, 样品电池热失控期间释放的总热量为 673.69 kJ, 为评价大容量钠离子电池热失控危害提供了实验依据。

(2) 基于 Arrhenius 动力学模型对自产热阶段的反应动力学特性进行定量分析, 结果表明, $\ln(dT/dt)$ 和 $1000/T$ 之间具有良好的线性关系。通过线性拟合获得关键动力学参数: $\ln(A)=28.87 \text{ s}^{-1}$ 、表观活化能 $E_a=1.4362 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 。较高的表观活化能表明 NFPP 钠离子电池的自产热过程需要克服更高的等效能垒, 其自产热反应启动更困难, 在一定程度上降低了热失控发生的倾向。

(3) 基于 Semenov 模型分析了换热条件对电池安全储存温度的影响。结果表明, 提高电池表面换热系数能够有效提升其热安全性能, 但随着换热系数增加, 安全温度提升幅度逐渐减小; 在自然对流换热条件 ($h=10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) 下, 满电状态 NFPP 电池的 SADT 为 162.5℃, 储存自燃风险显著降低。

需要指出的是, 本文主要是从热力学角度对聚阴离子型钠离子电池热失控行为及危险特性进行了分析, 尚未涉及气体释放行为及其危害评价。未来研究可进一步结合气相产物分析技术、研究热失控过程中有毒、可燃气体组分、产气动力学规律及释放总量, 从而构建更加全面的钠离子电池安全评价体系。

参 考 文 献

[1] WANG Q, MAO B, STOLIAROV S I, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 73: 95-131.

[2] FENG X, OUYANG M, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 246-267.

[3] MEI W, LIU Z, WANG C, et al. Operando monitoring of thermal runaway in commercial lithium-ion cells via advanced lab-on-fiber technologies[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 5251.

[4] YAO A, BENSON S M, CHUEH W C. Critically assessing sodium-ion technology roadmaps and scenarios for techno-economic competitiveness against lithium-ion batteries[J]. Nature Energy, 2025, 10(3): 404-416.

[5] TARASCON J-M. Na-ion versus Li-ion Batteries: Complementarity Rather than Competitiveness[J]. Joule, 2020, 4(8): 1616-1620.

[6] CHAYAMBUKA K, MULDER G, DANILOV D L, et al. From Li-Ion Batteries toward Na-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(38): 2001310.

[7] LI W, LIN S, XIE H, et al. Uncovering Sodiated HC dominated thermal runaway mechanism of NFPP/HC pouch battery[J]. Applied Energy, 2025, 391: 125936.

[8] YUE Y, JIA Z, LI Y, et al. Thermal runaway hazards comparison between sodium-ion and lithium-ion batteries using accelerating rate calorimetry[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 189: 61-70.

[9] GUO J, HUANG Q, CHEN Q, et al. Thermal runaway hazard assessment of sodium-ion and lithium-ion batteries under different state-of-charge conditions[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 138: 118783.

[10] JIA Z, LI H, WANG Q. Experimental study on heat and gas generation characteristics of commercial sodium-ion batteries during thermal runaway[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 109: 357-367.

[11] MEI W X, CHENG Z X, WANG L B, et al. Thermal hazard comparison and assessment of Li-ion battery and Na-ion battery [J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 102: 18-26.

[12] LI H, DUAN Q, ZHAO C, et al. Experimental investigation on the thermal runaway and its propagation in the large format battery module with $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 375: 241-254.

[13] FENG X N, ZHENG S Q, REN D S, et al. Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database[J]. Applied Energy, 2019, 246: 53-64.

[14] GUI Q, XU B, YU K, et al. Comparison of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ cathode sodium-ion battery behavior under overcharging induced thermal runaway[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154732.

[15] JIA Z, MIN Y, QIN P, et al. Effect of safety valve types on the gas venting behavior and thermal runaway hazard severity of large-format prismatic lithium iron phosphate batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 89: 195-207.

[16] JIA Z, WANG S, 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.

[17] LIU Z, ZHANG M, YANG K, et al. Thermal runaway behavior of large-format sodium-ion and lithium-iron phosphate batteries under different trigger sources: A comparative study[J]. eTransportation, 2025, 26: 100495.

[18] 宋来丰,梅文昕,贾壮壮,等. 绝热条件下 280 Ah 大型磷酸铁锂电池热

失控特性分析[J]. 储能科学与技术,2022,11(8):2411-2417.

SONG L F, MEI W X, JIA Z Z, WANG Q S. Analysis of thermal runaway characteristics of 280 Ah large LiFePO₄ battery under adiabatic conditions[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(8): 2411-2417.