

“十二五”国家重点图书出版规划项目

有色金属文库

NON-FERROUS METALS LIBRARY

锂离子电池安全性能研究

RESEARCH ON THE SAFETY PERFORMANCE
OF LITHIUM-ION BATTERIES

梁 波◎编著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

锂离子电池安全性能研究

梁 波 编著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池安全性能研究/梁波编著. —长沙:中南大学出版社,
2014.12

ISBN 978-7-5487-1243-5

I. 锂... II. 梁... III. 锂离子电池-安全性-研究

IV. TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 284434 号

锂离子电池安全性能研究

梁 波 编著

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙市宏发印刷有限公司

☐开 本 720 × 1000 B5 ☐印张 16.75 ☐字数 328 千字 ☐插页

☐版 次 2014 年 12 月第 1 版 ☐2014 年 12 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-1243-5

☐定 价 50.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

前言

电化学能源是目前缓解能源短缺和环境污染压力等问题的解决方案之一。具有优良的能量密度、安全性和循环性的锂离子电池受到人们越来越多的关注。

当前,锂离子电池的技术关键在于安全性能、容量两项技术指标,而其中又以安全性能为核心。安全性能涉及锂离子电池的各个方面,其核心在于循环稳定性、热稳定性、机械稳定性、电化学稳定性等。近年来,随着对正负极材料的升级换代技术、改性技术、模拟仿真技术等提升改进,锂离子电池的安全性能有了较大的提升。

然而,随着全球环境污染的进一步加剧,纯电动汽车的需求量也逐渐增大,对锂离子电池的安全技术又提出了更高的要求。最显著的要求就是能够快速充放电、经受高压碰撞等恶劣的使用条件。

锂离子电池的安全技术应该在以下几个方面进行发展:

(1)电解质材料 电解质材料改性研究主要集中在固态聚合物电解质材料及其改性方面,其主要目的在于制备一种既能满足机械强度要求又能满足高导离子率要求的凝胶电解质,甚至固体电解质。其中主要手段为寻找新型固体电解质的改性方法,包括无机材料固体电解质和聚合物固体电解质。

(2)电极材料 虽然电极材料的主要功能在于提升电池容量,然而,电极对电池安全性能却有相当大的影响。现在使用的电极材料大多数为无机材料,如层状结构的钴酸锂(LiCoO_2)、钴镍锰三元体系($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, 其中 $x+y+z=1$)和尖晶石结构的锰酸锂(LiMn_2O_4),橄榄石结构的磷酸亚铁锂(LiFePO_4)等。这些材料广泛应用于锂离子二次电池正极材料。普通锂离子电池主要采用层状结构的石墨作为负极材料。与传统无机电极材料相比,聚合物正极材料具有良好的塑性及柔韧性,能够弯曲、折叠,甚至可以拉伸,因此将聚合物应用于电极将克服粉末状无机材料机械性能差的缺点,大大提升电池安全性能。另外,聚合物电极材料具有比能量更高、原料廉价易得、电池轻量化、安全环保等特点。

(3)防过充保护材料 过充是锂离子电池在使用过程中可能碰到的安全问题之一,尤其是在锂离子电池组工作的过程中。目前锂离子电池的过充保护方法主要有物理方法和化学方法。物理方法主要是通过引入 PTC 元件、使用外部监测装置、采用安全阀等,这些外部控制方法都有一定效果,但这些附加装置增加了电池的复杂性和生产成本,也不能彻底解决电池安全性问题。化学方法主要是从电

池的内部材料方面进行改进。

(4) 聚合物锂离子电池界面性能 聚合物锂离子电池电导率 and 安全性受到很多因素的影响, 其中最主要的因素之一就是电极/聚合物电解质(E/P)界面特性。界面性能主要包括 Li^+ 嵌入/脱出、界面膜(SEI膜)的形成和变化等。SEI膜作为E/P界面反应的重要产物, 对锂离子电池性能有着重要影响: 一方面SEI膜的形成会消耗 Li^+ , 减小可逆容量, 增大界面内阻; 另一方面可以有效地阻止锂负极与聚合物电解质继续反应, 起到保护层的作用。

(5) 锂离子电池热管理、热模型的建立及模拟仿真 就现阶段的技术而言, 锂离子电池主要组成有高氧化性正极, 强还原性负极, 易燃的有机电解质以及电极表面避免短路的隔膜。显然, 电池操作在滥用条件下, 如过充、内或外短路、高温环境下, 会引发一系列的负反应, 产生大量热量。如果产热大于散热, 会导致热积累, 进而引发安全事故。因此, 对锂离子电池进行热管理、建立热模型及模拟仿真从电池外部设计上提升安全性能的重要途径。

近年来, 聚合物材料广泛应用于锂离子电池, 其安全性能得到较大的提升。同时, 对聚合物材料研究的开展, 使其在锂离子电池的安全性能及扩大容量等方面都展示出广阔的应用前景。此外, 各类安全技术的发展也为锂离子电池的更广泛应用提供了条件。

本书将锂离子电池的安全性能作为主要内容, 从电解质材料、电极材料、防过充保护材料、界面性能研究、锂离子电池的界面性能、电池热管理、电池热模型建立、电池组温度场CFD仿真、基于正交试验设计的往复流电池散热参数优化等方面进行了详细介绍。研究生江清柏、唐思绮、刘燕平、汤旺、李胜良、欧阳陈志、陈栩等参加了部分章节的撰写和校对工作, 江清柏参与了本书全文的校对工作。本书获得了长沙理工大学的出版基金资助, 在此一并表示感谢!

锂离子电池安全性能涉及多个学科, 特别是全固体电解质材料发展时间较短, 界面性能机理研究不够透彻, 尚有不少理论及技术问题有待深入研究。作者学识有限, 尽管在编写过程中竭尽全力, 但不足之处仍在所难免, 敬请读者谅解并不吝赐教。

梁波

2014年10月于长沙

目 录

第1章 概 述	(1)
1.1 概 述	(1)
1.2 锂离子电池安全问题	(2)
1.3 锂离子电池的应用	(3)
1.4 锂离子电池在电动汽车中应用所面临的问题	(4)
1.5 锂离子电池的安全性测试	(5)
1.6 本章小结	(11)
参考文献	(12)
第2章 电解质材料	(13)
2.1 概 述	(13)
2.2 聚合物电解质	(14)
2.2.1 聚合物电解质的应用要求	(14)
2.2.2 聚合物电解质发展概况	(15)
2.3 几种典型的聚合物电解质及其改性	(17)
2.3.1 聚氧化乙烯(PEO)基聚合物电解质及改性	(17)
2.3.2 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基聚合物电解质	(20)
2.3.3 PMMA基凝胶聚合物电解质(GPEs)	(21)
2.3.4 PMMA改性基聚合物电解质	(22)
2.4 新型聚合物锂盐研究	(26)
2.4.1 均聚物型聚合物锂盐	(26)
2.4.2 共聚型聚合物锂盐	(28)
2.4.3 离子液体型聚合物锂盐	(34)
2.4.4 其他	(36)
2.5 应用在锂二次电池中的离子液体分类	(37)
2.5.1 咪唑类离子液体电解质	(37)
2.5.2 季铵类离子液体电解质	(38)
2.5.3 吡咯和哌啶类离子液体电解质	(39)

2.5.4	季磷类离子液体电解质	(39)
2.5.5	吡唑类、铈类离子液体电解质	(40)
2.5.6	阴离子	(40)
2.6	POSS 在锂离子电池中的应用	(41)
2.6.1	PEO 类聚电解质杂化物	(41)
2.6.2	离子液体类杂化物	(45)
2.6.3	POSS 在锂电池其他方面的应用	(47)
2.7	POSS—聚合物的合成及结构与性能关系	(49)
2.8	本章小结	(51)
	参考文献	(52)
第3章	聚合物正极材料	(63)
3.1	概述	(63)
3.2	工作机理	(65)
3.2.1	导电聚合物的掺杂、导电机理及其在锂电池中的作用机理	(65)
3.2.2	聚硫化物储能机理	(67)
3.3	聚合物正极材料研究新进展	(67)
3.3.1	有机导电聚合物正极材料	(68)
3.3.2	聚硫化物正极材料	(77)
3.3.3	其他聚合物正极材料	(82)
3.4	本章小结	(85)
	参考文献	(86)
第4章	防过充保护材料	(95)
4.1	概述	(95)
4.2	锂离子过充研究现状	(96)
4.2.1	过度充电的概念	(96)
4.2.2	过度充电的危害	(96)
4.3	正极材料改性	(97)
4.3.1	表面包覆	(97)
4.3.2	掺杂	(100)
4.4	电解液添加剂	(102)
4.4.1	国内外防过充添加剂的研究现状及发展趋势	(103)
4.4.2	防过充电保护添加剂的特点及效果	(104)

4.4.3	防过充添加剂的应用意义	(105)
4.4.4	氧化还原对添加剂	(106)
4.4.5	电聚合添加剂	(111)
4.4.6	防过充添加剂发展方向	(114)
4.5	电压敏感隔膜	(115)
4.5.1	导电聚合物在锂离子电池过充保护中的应用	(117)
4.5.2	三苯胺类化合物在锂离子电池过充保护中的应用	(118)
4.5.3	改性隔膜在锂离子电池过充保护中的应用	(118)
4.6	PTC 材料	(119)
4.6.1	PTC 材料的发展	(120)
4.6.2	PTC 材料的稳定化	(122)
4.6.3	PTC 电极种类	(125)
4.7	本章小结	(127)
	参考文献	(127)
第 5 章	聚合物锂离子电池界面性质	(138)
5.1	概 述	(138)
5.2	非水溶液电解质体系	(138)
5.3	电极/聚合物电解质界面形成机理	(141)
5.4	电极/聚合物电解质界面影响因素	(142)
5.4.1	电极材料的影响	(142)
5.4.2	聚合物电解质基体的影响	(143)
5.4.3	锂盐的影响	(145)
5.4.4	增塑剂、离子液体的影响	(146)
5.4.5	无机填料的影响	(147)
5.4.6	其他因素的影响	(148)
5.5	聚合物电解质常用制备方法及其对 SEI 膜的影响	(150)
5.5.1	共聚法	(150)
5.5.2	接枝法	(151)
5.5.3	交联法	(152)
5.5.4	超支化法	(152)
5.5.5	共混法	(153)
5.6	电极/聚合物电解质界面交流阻抗研究法	(154)
5.7	电极/聚合物电解质界面性能的其他研究方法	(161)

5.7.1 显微法	(161)
5.7.2 谱学法	(163)
5.7.3 原位研究法	(165)
5.8 本章小结	(166)
参考文献	(166)
第6章 锂离子电池的热性能研究	(174)
6.1 概 述	(174)
6.2 锂离子电池在高温下的性能特点	(174)
6.2.1 高温下锂离子电池的性能变化	(174)
6.2.2 锂离子电池在高温下发生的反应	(175)
6.3 软件在锂电池热分析中的应用	(175)
6.3.1 Fluent	(176)
6.3.2 COMOSOL Muliphsics	(176)
6.3.3 STAR - CCM +	(177)
6.4 研究对象与方法	(177)
6.4.1 研究对象	(177)
6.4.2 测试方法	(178)
6.5 本章小结	(179)
参考文献	(180)
第7章 锂离子动力电池热模型的建立	(182)
7.1 锂离子电池的工作原理	(182)
7.2 锂离子动力电池的生热与传热机理	(183)
7.2.1 锂离子动力电池的生热机理	(183)
7.2.2 锂离子动力电池的传热机理	(185)
7.3 锂离子动力电池导热微分方程的建立	(186)
7.3.1 直角坐标系中的导热微分方程	(186)
7.3.2 柱坐标系中的导热微分方程	(187)
7.3.3 球坐标系中的导热微分方程	(188)
7.3.4 边界条件	(188)
7.4 锂离子动力电池三维热模型的建立	(189)
7.4.1 锂离子电池导热微分方程的确定	(189)
7.4.2 锂离子电池热模型定解条件的确定	(190)
7.4.3 锂离子动力电池热分析参数的确定	(190)

7.5 本章小结	(192)
参考文献	(192)
第8章 锂离子电池组温度场 CFD 仿真分析	(194)
8.1 电池组散热系统的几何模型和网格划分	(194)
8.1.1 电池组几何模型	(194)
8.1.2 电池组网格模型	(195)
8.2 电池包自然对流散热	(196)
8.2.1 几何模型描述	(196)
8.2.2 网格划分	(197)
8.2.3 物理连续条件设定	(197)
8.2.4 边界条件设定	(198)
8.2.5 仿真结果分析	(198)
8.3 电池包单向强制流分析计算模型的选择	(199)
8.3.1 冷却空气的物理模型	(199)
8.3.2 黏性模型的选择	(200)
8.3.3 材料属性的设置	(201)
8.3.4 边界条件的设置	(202)
8.4 电池包单向强制流仿真结果分析	(204)
8.4.1 常温 1C 倍率放电	(204)
8.4.2 常温 4C 倍率放电	(206)
8.4.3 常温 6.67C 倍率放电	(208)
8.4.4 常温 10C 倍率放电	(210)
8.4.5 常温 13.33C 倍率放电	(211)
8.5 单向强制流风冷在常温和高温下的仿真对比分析	(213)
8.5.1 高温—常温 10C 放电电池模块热分析	(214)
8.5.2 高温—常温 13.33C 放电电池模块热分析	(217)
8.6 往复流热分析	(219)
8.6.1 往复流及其原理	(219)
8.6.2 往复流 CFD 分析参数设置	(220)
8.6.3 结果分析	(220)
8.7 本章小结	(222)
参考文献	(223)

第1章 概述

1.1 概述

在能源危机与环境问题的双重压力下,新能源汽车成为全球汽车产业发展的一大趋势。电动汽车(electric vehicle, EV)是目前解决交通运输方面难题的方案之一^[1, 2]。它可以减少我们对石油的依赖,并降低温室气体和标准污染物的排放。新能源汽车的性能、成本和寿命决定于车用动力电池系统技术水平的高低。锂离子电池可以满足电动汽车的需求,因为锂电池具有优良的能量密度、安全性和循环性^[3]。虽然锂离子电池在便携式和手持设备中正迅速取代镍氢电池和镍镉电池,但它尚未被广泛地在汽车产品中使用。其原因涉及锂电池的安全性、循环周期和使用寿命、成本以及电池的高温性能。这些均与电池的热效应有关。近几年,混合动力汽车的发展促进了大功率电池的研发。大功率电池设计对降低成本和提高安全性能提出了更高要求。锂离子电池相对于其他类型的电池,其主要优点与缺点见表1-1。

表1-1 锂离子电池的主要优点与缺点

优 点	缺 点
密封电池;无须维护	中等程度的初始价格
长循环寿命	高温下衰减
工作温度范围宽	需要保护电路
长贮存寿命	过充电时,或出现容量损失或可能热失控
低自放电率	电池撞击破裂时,会排气和可能热失控
快充电能	
高放电率和高功率放电能力	
高容量和能量功率	
高质量比能量和高体积比能量	
无记忆效应	

锂离子电池在实际运行中发生的多起安全事故极大地打击了人们对新能源汽车的信心^[4]。因此,锂离子电池的安全问题一直是产业界和科研界关注的焦点之一。大部分研究集中在改善电极材料的比能量、功率和循环寿命,较少针对电池的热管理系统。电池的制造者和开发者之间不能进行及时的沟通,阻碍了安全、可靠的电动汽车的设计和制造。

高性能的电池热管理系统可以增加电动汽车的高温运行续航里程,因此对电池组进行热管理对于电动汽车的安全运行意义重大。对电动车用锂电池进行热分析研究,可以预测锂电池在放电过程中的温度热场分布,了解电池的安全性,保证电池在其最佳温度范围工作。对于锂离子动力电池,最优工作温度范围一般为298.15~313.15K,在此范围可以使电池保持良好的性能和使用寿命,并降低电池因温度过高发生燃烧爆炸的可能;同时,降低并保证电池组内部单体电池间的温度差不高于5K^[5],可以避免因电池间温度差异过大而降低性能,从而延长锂电池的寿命,提高电池的安全性。锂离子电池高温下的热失控行为,以及如何优化影响因素、降低电池组的最高温度、提高电池温度均匀性成为研究的重要前沿。

1.2 锂离子电池安全问题

锂离子电池是现在最流行的便携式电子产品的电池类型之一,如手机、笔记本电脑(90%以上的电池为锂离子电池),它们有重量比良好、无记忆效应、高能量密度、低自放电等特性。锂电池已从3C朝动力电池和中大型电池方向发展,锂电池的需求量也相对增加。在不同的锂离子电池中,化学组分、性能、成本和安全性特点各不相同。近几年,全球发生多起电池安全事故,令锂离子电池的安全问题备受瞩目。电池因高温、穿刺、不当使用或外在环境不良,造成电池内部的正负极相接,形成内短路,并引发一连串反应产生高温,这些问题往往是造成锂离子电池爆炸发生火灾的前因。

1995年9月发生了SONY公司召回电池事件,公司制造的锂离子电池因遇热而发生爆炸,造成所有该型号的锂电池被回收。之后,陆续也有其他锂电池发生过热问题,这引发了对于锂电池安全性的质疑。锂电池在高温时产生的热积累导致电池升温,电池内部发生一连串副反应,若电池的热累积远大于热散失,则引发火灾甚至爆炸。

1.3 锂离子电池的应用

近几年来由于材料的改善、优化,锂电池使用高安全性电池材料与高稳定性的电解液系统,加上制作技术提高,使得日本与韩国等技术领先的锂电池厂商已经可以掌握此技术并生产应用于3C产品的电池。电池的应用领域从3C产品跨越到载具以及未来的混合式电动车,其技术目标为追求低材料成本与高循环寿命。应用载具对电力系统的需求剧增,这对锂电池的发展,特别强调高能量密度或者高功率性能方面提出了新的挑战,为了达到这些高性能的需求,需要进行锂电池结构与锂电池性能的优化。

电动汽车主要是以电代油驱动动力系统,分为纯电动车、混合式电动汽车以及介于两者之间的插电式混合电动汽车三种。插电式混合电动汽车与复合电动汽车运作原理相同,采用电力为驱动动力,传统的汽油或柴油为辅助引擎。当电池电压下降时,启动传动系统引擎,并对电池进行充电。插电式复合电动车所需配备的电池容量大,采用电池为动力可行驶更远的距离,燃油节省更多,并降低温室气体的排放。

全球代表性的日产Leaf电动车产品的重点在电池组的体积和质量,电动车轻量化,大大降低了电动车的工作质量,可以解决“里程焦虑”问题。2013年,在质量优化方面,Leaf产品质量减少了80 kg,续航里程延长了10%,Leaf系列产品下一步可能会增加电池组的能量密度,所以具有相同质量和体积的动力锂电池组,可以存储更多的电量,从而使续航里程增加25%以上。美国Tesla S系列采用18650锂离子电池,提供三种不同容量的电池供消费者选择,分别为40 kW·h, 60 kW·h和85 kW·h,这三种不同容量电池将为车辆提供256 km、370 km和480 km的最大续航里程。

我国出台了较多政策支持新能源汽车的发展,在研发上也投入了大量财力和物力,如有代表性的国家“863”重点项目——锂离子电池研发项目。目前,我国的汽车锂电池产业发展很快,生产能力仅次于日本。比亚迪、万向集团、深圳比克电池、天津力神电池与美国迈尔斯的合资企业等对锂电池投入越来越多的关注和研究。

目前生产的锂离子电池体积小、功率低。高容量、高功率锂离子电池仍在试产及试运行阶段。广泛应用于电动车的锂离子电池仍存在问题,主要是因为多种不同的性能的限制,包括锂离子电池的安全性、循环寿命、成本、工作温度和材料供应等。此外,电池组中的电池管理系统技术不成熟也成为锂离子电池尚未在电动汽车中广泛应用的重要原因之一。

1.4 锂离子电池在电动汽车中应用所面临的问题

车用动力系统对电源的要求高于便携式设备或者固定设备。锂离子电池的热管理系统是研究分析电动汽车中使用电池能否成功的关键,因为极端的温度会影响电池安全性和可靠性。例如,温度升高,电池的容量/功率退化加速,因此,即使是在待机模式下,电池 15 年的使用寿命目标可能意味着需要严格的温度控制。这进一步强调了锂离子电池需要一个深入的热效应研究。

锂电池的使用性能、循环寿命和安全性能受到电池温度的影响。热效应对电池的影响包括自放电、容量和功率衰减、循环性能退化、热失控。高放电倍率和高性能的电子设备的快速充放电循环才能满足纯电动汽车和混合动力电动汽车的需求,但热效应会导致分布式温度波动超过最优或允许的水平。温度发生动态变化是因为电池内部发生电化学反应产生热量,以及单个电池、多芯锂离子电池的温度场之间复杂的相互作用。

(1) 容量/功率损失 锂离子电池的性能退化可以由有效能量、容量或功率来衡量。当电池内部的活性物质跃迁到不活跃能级,电池在任何放电倍率下,放电容量都会降低。功率,即倍率容量,随着电池内部电阻的增加而减小,在任何放电倍率下工作电压都会降低。目前商业化和实验室的研究中,锂离子电池大部分研究重点为电极材料和电解质溶剂/盐的组合,还没有形成一个全面的相关容量/功率退化机制。不过,温度对电池性能的影响几乎适用于所有的锂离子电池。一般情况下,电池性能的退化与电池内部的化学变化相关。而且,如果电池的温度升高到超过 323.15K,无论在何种放电倍率或者电池的化学变化下,电池容量都会开始衰减。

电池容量和功率在储存和不循环条件下也会发生衰减。Thomas 等^[6]的研究结果表明,电池在较高温度和较高的荷电状态下功率开始衰减。此外,他们的研究表明,前 4 周高温对电池功率的衰减程度影响较大,超过 318.15K 作用显著。

(2) 自放电 在不同温度下电池储存或循环后电池的能量会降低。电池可逆的自放电降低了容量的保持率。Aurbach 等^[7]的研究表明完全充电的石墨电极具有极强还原性,在石墨表面形成的固体电解质界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)没有完全钝化。因此,电子和锂离子可以同时通过 SEI 膜,提高电池负极的电势。在电动汽车中,锂离子电池的自放电作用不太明显。

(3) 热失控 电池温度升高时会热失控,发生放热反应,从而进一步升高温度,可能引发更多的有害反应。因此,如果不能及时有效地消散热量,电池内部温度将迅速升高。很多研究者对锂离子电池及与其相关组分的热稳定性进行了研究。Spotnitz 和 Franklin^[8]总结了电池内部可能的产热反应。SEI 膜包含了稳定和

亚稳定组分,其中当温度升到 363.15K 至 393.15K 之间时,亚稳定成分放热分解。SEI 膜的作用是阻止锂化的碳与有机电解质的进一步反应。当一个没有完整 SEI 膜的负极材料与溶剂在环境温度 513.15K 下发生放热反应,反应峰值有可能接近 513.15K,该反应由于六氟磷锂(LiPF_6)的存在可能会更复杂。黏结剂也可以与锂化的碳发生反应,在负极和电解质之间会发生反应消耗大量的可用锂。电池正极也可能直接与电解液反应。反应一旦发生,放出大量的热,电池温度最高达 593.15K^[9]。磷酸铁锂(LiFePO_4)具有较小的放热量,已被证明其热稳定性优于其他电极材料^[10]。

电池达到临界温度触发热失控,导致放热的反应发生。起始温度随电池内部的化学反应、SOC 和压力而变化。提高电池的安全性能集中反映在限制电流方面,包括改善隔膜性能以及使用安全的电解质、正极材料或者特殊的添加剂和对正极材料进行包覆等。适当的热管理系统通过限制热失控为电池提供了安全保障。因此结合使用新型的正极材料、电解质、负极材料以及热管理系统,在保证电池的高功率密度和高能量密度的同时,可以有效改善电池安全性能。例如,由于上述温度和电流之间的正反馈,充分冷却电池内部具有较差的热接触部分是十分必要的,否则,电池内部热量会继续增加。减少热,失控的一种方法是将大功率电池的內部构建在冷却通道,这是在热管理系统设计上必须充分考虑的,只有这样才能防止电池在高温环境中发生热失控。欧阳陈志等^[11]对近年来锂离子动力电池热安全性的研究成果进行了综述,深入分析了热安全的影响因素并总结了相关改进方法。

电池组容量受温度影响较大。单个电池在不同温度下的性能会影响电池组的容量。锂离子电池单个电池的工作温度需严格控制,以提高整个电池组的性能。当电池组的温度高于或低于其最佳工作温度范围时,会降低电池组的电化学性能,缩短动力电池的使用循环寿命;电池组内部温度场的不均匀性将使单体电池之间的性能差异逐渐变大。因此,电池组的热管理对于电动汽车的安全运行意义重大。

1.5 锂离子电池的安全性测试

本节主要从国家发展和改革委员会发布的电动道路车辆用锂离子蓄电池行业标准(表 1-2)、美国电气和电子工程师协会(Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)发布的锂离子电池电芯测试标准(表 1-3)和日本 JIS C 8711:2000 锂离子电池标准主要测试项目及指标(表 1-4)三个方面总结和论述锂离子电池的安全性测试标准。

表 1-2 电动道路车辆用锂离子蓄电池行业标准(国标)

测试内容	试验因素	
	测试步骤和特定需要	接受标准
单体电池过放电试验	蓄电池在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 下; 以 $1I_3$ (A) 电流放电, 直至蓄电池电压 0 V	不爆炸、不起火、不漏液
单体电池过充电	1) 以 $3I_3$ (A) 电流充电, 至蓄电池电压达到 5 V 或充电时间达到 90 min (其中一个条件优先达到即停止试验); 2) 以 $9I_3$ (A) 电流充电, 至蓄电池电压达到 10 V 即停止试验	不爆炸、不起火
单体电池短路	将蓄电池经外部短路 10 min, 外部线路电阻应小于 $5\text{ m}\Omega$	不爆炸、不起火
单体电池跌落	蓄电池在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 下, 从 1.5 m 高度处自由跌落到厚度为 20 mm 的硬木地板上, 每个面 1 次	不爆炸、不起火、不漏液
单体电池加热	将蓄电池置于 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温箱内, 并保温 120 min	不爆炸、不起火
单体电池挤压	1) 挤压方向: 垂直于蓄电池极板方向施压; 2) 挤压头面积: 不小于 20 cm^2 ; 3) 挤压程度: 直至蓄电池壳体破裂或内部短路(蓄电池电压变为 0 V)	不爆炸、不起火
单体电池针刺	用 $\phi 3 \sim 8\text{ mm}$ 的耐高温钢针、以 $10 \sim 40\text{ mm/s}$ 的速度, 从垂直于蓄电池极板的方向贯穿(钢针停留在蓄电池中)	不爆炸、不起火
模块电池过放电	蓄电池在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 下; 以 $1I_3$ (A) 电流放电 (如果有电子保护线路, 应暂时除去放电电子保护线路), 直至某一单体蓄电池电压达到 0 V 结束试验	不爆炸、不起火、不漏液
模块电池过充电	1) 以 $3I_3$ (A) 电流充电, 至某一单体蓄电池电压达到 5 V 或充电时间达到 90 min (其中一个条件优先达到即停止试验); 2) 以 $9I_3$ (A) 电流充电, 至某一单体蓄电池电压达到 10 V 即停止试验	不爆炸、不起火
模块电池短路	将蓄电池经外部短路 10 min, 外部线路电阻应小于 $5\text{ m}\Omega$	不爆炸、不起火
模块电池加热	将蓄电池置于 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温箱内, 并保温 120 min	不爆炸、不起火