锂离子电池热失控扩展特征及抑制策略研究进展

马瑞鑫¹, 刘吉臻^{1,2}, 汪双凤³, 饶中浩⁴, 蔡阳¹, 吴伟雄^{1*}

1. 暨南大学国际能源学院, 能源电力研究中心, 珠海 519070;

2. 华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206;

3. 华南理工大学化学与化工学院, 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广州 510640;

4. 中国矿业大学电气与动力工程学院, 徐州 221116

* 联系人, E-mail: weixiongwu@jnu.edu.cn

2020-12-10 收稿, 2021-01-30 修回, 2021-02-01 接受, 2021-02-02 网络版发表

广东省基础与应用基础研究基金(2019A151111057)、中央高校基本科研业务费专项(21620334)、中国博士后科学基金(2020M683189)和国家自然科学基金(51536003)资助

摘要 锂离子电池在能量密度和工作电压等关键工作性能方面具有很大的优势, 广泛应用于电化学储能系统中. 锂离子电池由于具有能量密度高、电解质易燃、隔膜稳定性低等特性, 不可避免地出现热失控等安全问题. 若局部区域电池的热失控事件不能有效控制, 将导致热失控事件扩展至系统层面, 造成严重安全问题. 因此, 在电池体系未能取得重点突破, 本征安全问题不能根本解决时, 锂离子电池热失控扩展的有效抑制尤为重要. 本文针对锂离子电池热失控扩展问题, 首先介绍了热失控触发诱因与机理; 然后从电气特征和传热特征两个角度阐述了热失控扩展特征, 为热失控扩展的抑制策略设计提供理论支撑; 最后在介绍典型单体热失控及其扩展模型基础上, 从散热与隔热、相变材料技术、兼顾常规工况的策略三方面对热失控扩展抑制策略的研究现状进行了总结, 指出了进一步研究的方向和关键所在, 可为锂离子电池系统安全性能的提升提供理论基础和工程应用指导.

关键词 锂离子电池, 热失控扩展, 抑制策略, 相变材料

电能是一种高效、洁净与便捷的二次能源, 世界电气化程度在不断提高. 电化学储能系统是未来清洁能源系统的核心组成部分之一, 可有效解决风能、太阳能等新能源大规模开发应用在时间和空间的供需问题, 同时也是电动汽车等交通动力系统的重要动力来源^[1-3]. 锂离子电池具有高能量密度、高功率密度、长寿命和环保等特点, 被广泛应用于电化学储能系统^[4-6]. 2019年, 诺贝尔化学奖授予了 John B. Goodenough、M. Stanley Whittingham 和吉野彰三位科学家, 以表彰他们为锂离子电池发展作出的贡献^[7]. 为提高锂离子电池的能量密度、循环寿命和安全性, 针对电池单体开展了大量的研究工作^[8-11]. 新型正极材料优化^[12], 负极材料

如硅基复合负极材料^[13]、金属锂负极^[14], 电解质材料如固态电解质^[15]、液态电解质添加剂^[16], 复合隔膜材料^[17]等方面的研究与开发仍在继续.

为满足储能系统容量与电压需求, 通常需要将电池单体通过不同配置连接构成模块甚至电池包, 如特斯拉电动汽车的电池系统由7000多个18650电池组成^[18]. 由数量众多电池组成的电池系统能量巨大, 需要从储能系统的角度考虑其安全性, 以确保长期安全可靠运行. 热失控(thermal runaway, TR)是锂离子电池安全问题的核心, 是电池内部出现放热连锁反应引起电池温升速率急剧变化的过热现象, 发生时通常伴随着冒烟、起火、爆炸等危害^[19]. 许多国家要求锂离子电

引用格式: 马瑞鑫, 刘吉臻, 汪双凤, 等. 锂离子电池热失控扩展特征及抑制策略研究进展. 科学通报, 2021, 66: 2991-3004

Ma R X, Liu J Z, Wang S F, et al. Progress on thermal runaway propagation characteristics and prevention strategies of lithium-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2991-3004, doi: 10.1360/TB-2020-1576

池需通过强制测试标准(如我国动力电池安全标准历经QC/T 743:2006到GB/T 31485:2015、GB/T 31467:2015到2020年5月12日发布的GB 38031:2020^[20]). 这大幅降低了锂离子电池事故的发生, 但TR事故仍无法杜绝, 主要由于自诱导TR的可能性与实际使用中出现的滥用情况^[21]. 在电池组中, 若局部区域电池发生的TR事件失去控制, 将扩展到周围区域的电池, 形成“多米诺骨牌”效应, 最终引起TR在系统内扩展而导致极大的危害(图1). 因此, TR扩展的抑制尤为重要. 为了方便、系统地了解锂离子电池TR扩展的特征及其抑制策略的研究进展, 本文通过全面调研相关研究, 首先对TR触发机理进行阐述, 然后从电气与传热特征两个角度对锂离子电池TR扩展特征进行综述, 并从多个角度重点总结了TR抑制策略.

1 热失控触发机理

图2上部分为锂离子电池的工作原理示意图, 其结构主要包括正极、负极、隔膜、有机电解液和集流体. 以放电过程为例, 锂离子电池工作时, 嵌在负极的锂离子失去电子, 进入电解液, 向正极转移并嵌入正极, 同时电子的补偿电荷从外电路转移至正极, 而充电过程锂离子运动方向相反. SEI膜为首次充放电过程中, 负极材料与电解液在固液相界面上发生反应形成一层覆盖于负极表面的钝化层^[22]. 隔膜将电池的正负极材料间隔开避免直接接触, 同时允许锂离子转移^[23,24]. 隔膜失效会使正负极直接接触发生内短路, 从而导致自发

的能量释放与产热^[25]. 内短路是大部分TR事件伴随出现的现象, 是TR诱因的一个共性环节^[21]. TR诱因(图2下部分)在宏观上可分为机械滥用(碰撞、挤压、穿透等)、电滥用(外短路、过充电、过放电等)和热滥用(局部过热等)^[26,27]. 宏观上的物理滥用有相对应的内部机理, 其中, 机械滥用常发生于车辆碰撞和地面冲击, 导致隔膜破裂和可燃电解液泄露^[21,28]. 金属枝晶的生长可由过充电与过放电引起, 锂金属的析出与生长, 以及电池正极中的过渡金属(铜、铁等)的溶解与再生长都是金属枝晶形成的来源. 枝晶有刺穿隔膜的危险^[29,30], 其中过充电是威胁电池运行安全最常见和最危险的问题^[31]. 机械滥用和电滥用最终会导致过热. 此外, 电池连接片松动、外部加热等情况同样可能导致局部过热而引起热滥用, 极端高温造成隔膜的收缩和崩溃, 导致大规模内短路^[9]. 当滥用情况超过可容忍的限度时, 温度异常升高, 一系列有害的电池内部链式反应发生, 引发TR现象. 以某款 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM)/Graphite电池的实验结果对TR的链式反应进行介绍^[32], 在整个升温过程, SEI膜分解、负极与电解液的反应、PE基质的熔化、NCM正极的分解、电解液的分解等依次发生, 当达到陶瓷涂层隔膜的崩溃温度, 正负极发生大量的内部短路, 电池的能量瞬间释放, TR现象发生.

随着触发机理研究的不断深入, Liu等人^[33]首次报道了没有内短路的TR现象, 电池TR过程中电压保持在2.0 V以上, 说明电池进入TR时没有严重的内部短路.

图1 (网络版彩色)热失控扩展典型事故

Figure 1 (Color online) Typical accident related to TR propagation

图2 (网络版彩色) 锂离子电池工作原理与TR诱因

Figure 2 (Color online) Schematic of the principle and TR initiation of the lithium-ion battery

文中提出了正负极之间化学串扰的TR触发机理, 负极消耗正极释放的氧气, 以极大的发热速率触发了TR过程。锂离子电池的热安全问题主要是由于它具有能量密度高、电解质易燃、隔膜稳定性低等特性, 其TR触发机理仍存在争议。充分掌握和分析TR触发机理的信息, 能为锂离子电池新材料新体系的研发提供重要的理论与技术支持, 同时能为TR扩展的抑制策略设计提供指导建议。

2 热失控扩展特征

大规模的电池系统具有容量高和串并联数多的特点, 目前评价其安全状态最可靠的指标仍然是监测电池的电压和温度^[34]。虽然这些指标往往滞后于根本原

因, 当观察到明显的温度升高或电压下降时, 电池已经在经历TR事件, 但对TR扩展特征的认识, 可为TR扩展抑制策略的设计提供数据与指导, 从而更有针对性地设计抑制策略。本文从两个方面记录TR扩展特征: 电气特征与传热特征。

2.1 电气特征

为了获得额定要求的功率和能量, 电池单体需要通过串并联的电气连接以构成模块甚至电池包。电气连接配置会对TR扩展产生影响, 当TR电池与临近电池存在并联配置时, TR电池会成为临近电池的短路负载, 导致TR释放总能量增加, 推动TR的扩展^[34]。此外, Lopez等人^[35]对分支型和蛇型两种并联形式进行对比,

结果表明, 并联的接线方式对电压保持与模块安全性也具有影响作用. 电池电压是评价电池健康状态的重要电气参数, 对判断TR触发与扩展具有指导意义. 电池TR事件的普遍特征包括电压骤降与温度剧升, 而电压骤降快于温度剧升, 这可能是由于温度响应比电压稍慢, 或热量从电芯传递到表面需要时间^[36]. 特别地, Yang等人^[37]在实验中发现, 没有发生TR的电池出现了电压骤降的情况, 这可能是电流中断装置(current interrupting device, CID)被激活或电芯内短路导致的, 因此以电压骤降作为TR扩展判断依据时应兼顾电气配件运行情况的影响.

2.2 传热特征

电池系统TR扩展可通过热蔓延和火蔓延两条路径, 其中热蔓延是由电池间热量传递驱动的可控路径, 火蔓延由可燃气体与火焰在电池系统内传播引起, 当发现气体迁移、电池系统壳体完整性缺失、起火(满足了可燃物、氧气、热量的起火三要素)的现象, 失效状态就可能从热蔓延路径迁移到火蔓延路径^[38]. 中国科学技术大学火灾科学重点实验室对电池火灾行为及危险性作了系统研究, 并探索了射流火现象及其发生机制^[39]. 抑制可控失效热蔓延路径中的热量传播速度是电池系统TR扩展防控的基础, 本文重点关注热蔓延路径上的传热特征.

Feng等人^[32]利用大型加速绝热量热仪(extended volume-accelerating rate calorimetry, EV-ARC)和针刺挤压实验台对电池TR过程进行了大量的研究工作. 利用EV-ARC进行电池单体绝热TR测试, TR触发温度(T_{TR})对应于陶瓷隔膜的完全崩溃温度(260°C). 通过针刺挤压实验台进行电池模组TR扩展特性研究, 对比EV-ARC测试结果发现, 当电池模组内部TR扩展时, 受到侧面加热的电池, 其中心温度远低于 T_{TR} , 电芯最前端的隔膜首先崩溃, T_{TR} 对应于电芯的最前沿中心温度^[36]. 在此基础上, 建立了3D模型和集总参数模型, 探究多种量化因素对TR扩展的抑制作用. 3D模型展示了TR扩展过程中锂离子电池的3D温度分布与演变过程^[40]. 通过建立集总参数模型得出, 当延缓TR电池向相邻电池的TR传播, 将导致相邻电池温度峰值更高, 从而加快TR的进一步传播^[41]. 此外, 还对电池模组的传热路径进行分析, 指出热量可通过外壳、电极连接器件、火焰烧灼3个路径进行传递, 并对通过3个路径的热量进行量化. 结果表明, 由针刺触发TR的电池传播给相邻电池

的热量少于TR释放总热量的12%, 后续TR电池传播给相邻电池的热量少于TR释放总热量的7%, 通过外壳传热是主要传热路径, 而火焰灼烧传递的热量对TR过程几乎没有影响, 电极连接器件传递的热量约占外壳传热的1/10, 因此TR扩展的抑制应更注重电池壳体之间的传热^[36].

图3(a)为电池模组示意图, 基于文献[41]中热失控扩展的集中参数热阻模型, 建立以3号电池为TR触发电池, 通过外壳传热的热网络图(图3(b)). 假设 x 、 y 和 z 轴上的热阻分别关于原点对称, 式(1)为相应的能量方程, 式(2)~(5)为相应热功率的计算式:

$$MC_p \frac{dT_{c,3}}{dt} = Q_{TR}(t) - Q_x(t) - Q_y(t) - Q_z(t), \quad (1)$$

$$Q_{TR}(t) = Q_r(t) + Q_c(t), \quad (2)$$

$$Q_x(t) = A_x \frac{T_{c,3} - T_{c,2}}{R_x + R_c} + A_x \frac{T_{c,3} - T_{c,4}}{R_x + R_c}, \quad (3)$$

$$Q_y(t) = A_y \frac{2 \times (T_{c,3} - T_a)}{R_y + R_h}, \quad (4)$$

$$Q_z(t) = A_z \frac{2 \times (T_{c,3} - T_a)}{R_z + R_h}, \quad (5)$$

其中, M 、 C_p 分别表示电池质量和比热容; Q_{TR} 、 Q_r 和 Q_c 分别表示电池TR总产热功率、高温化学反应引发的化学能释放功率和内短路造成的电能释放功率; Q_x 、 Q_y 和 Q_z 分别表示中间节点沿 x 、 y 和 z 轴方向的传热功率; T_c 和 T_a 分别表示电池中心温度与环境温度; R_x 、 R_y 和 R_z 分别表示中心节点沿 x 、 y 和 z 轴方向传热的热阻; R_h 和 R_c 分别表示电池与外部环境的换热热阻和电池壳体间的接触热阻; A_x 、 A_y 和 A_z 分别表示垂直于 x 、 y 和 z 轴的电池横截面积. Q_x 表示TR热量传递到相邻电池的传热功率, Q_x 越大, 则TR热量传播速度越快. Jiang等人^[42]指出, 电池TR热量优先沿热阻低的方向传播, 即临近的电池与TR电池间 $A_x/(R_x + R_c)$ 越大, Q_x 越大, TR扩展越迅速. 对于圆柱型电池模组, 规格与所建立的热网络图不一致, 且单体之间的传热还可能需要考虑热辐射的影响^[35], 但传播机理有相似之处. Ouyang等人^[43]对18650电池模组进行了TR扩展特征实验探究, 结果表明, 电池系统中故障电池数量越多, 电池组的热故障传播将更糟糕, 如果发生交叉热故障, 交叉位置的电池与其余电池具有更大的接触面积, 产生更明显的加热作用. 当接触面积更大时, 电池间的传热阻力变小, 传热功率变大, 因此加热作用更明显.

图3 (网络版彩色) 电池模组热网络图. (a) 电池模组; (b) 通过外壳传热热网络图; (c) 设置抑制策略的热网络图

Figure 3 (Color online) The thermal network diagram for the battery module. (a) Battery module; (b) heat transfer through the shell; (c) heat transfer with prevention strategy

3 热失控扩展抑制策略

当电池系统内发生TR事件, 若热蔓延路径失去控制, TR会从触发电池扩展到临近电池, 接着TR会从失效模块扩展到临近模块, 甚至会演变成火蔓延. 如果能很好地控制热传播速度与方向, 可避免发生灾难性危害^[38]. 由2.2节的分析可知, 为抑制TR的扩展, 应控制TR热量向邻近电池传播, 在外壳传热路径上设置抑制策略可防止热量的主要有害传播. 图3(c)为设置抑制策略后的热网络示意图, 其中, R_d 为x轴方向设置抑制策略带来的向临近电池传热的热阻, Q_d 是抑制策略带来的向外导出的热功率, 在y、z轴设置抑制策略带来的传热变化仍等效成 R_h . 由热网络图分析可得, 为减小TR热量向相邻电池传播, 可通过增大 Q_d 、减小 R_h 和增大 R_d 的方法, 其中增大 Q_d 和减小 R_h 为增强电池的散热, 增大 R_d 为增强电池间的隔热. 特别地, 相变材料具有相变吸热恒温的特性, 在吸收一定TR热量的同时能缓解热量的传播, 起到增大 Q_d 和 R_d 的效果. 本文在介绍典型单体TR及其扩展模型基础上, 从传热角度总结TR扩展抑制策略, 主要从散热与隔热策略, 基于相变材料策略的角度展开描述, 同时总结了兼顾常规工况的策略.

3.1 电池TR模型

在TR触发机理和扩展特征分析的基础上, 建立电池单体TR及其扩展模型, 量化各因素对TR扩展过程的影响程度, 可为TR扩展的抑制策略设计提供依据. 热模型用于预测电池产热行为与温度变化等热特性, 在电池热量管理设计中十分关键. 电池TR过程能量的瞬间释放是热模型的关键预测指标, Hatchard等人^[44]率先

利用Arrhenius公式描述的化学反应动力学方程建立了电池TR模型, 并被广泛使用. Spotnitz和Franklin^[45]总结了多种电池组分的反应动力学参数, 用于通过Arrhenius公式对TR过程的化学反应热计算. 此外, Kim等人^[46]忽略电池在热箱实验中由于隔膜熔化可能发生导致的内短路影响, 将该模型推广到3D尺度. 进一步地, 电池TR过程中由电池储存电能转化的热量在TR建模过程被考虑进来. Feng等人^[41]通过电池TR过程释放的总能量与化学反应释放能量的差值进行标定. Coman等人^[47]采用效率因子量化电能转化为热能的比例, 对于容量为2.4 Ah的LiNi_xCo_yAl₂O₂(NCA)/Graphite 18650电池, 效率因子为0.28的模拟结果与实验结果相似.

利用相邻电池间的传热规律将电池单体TR模型组合起来, 建立电池TR扩展模型. 电池TR扩展模型在几何尺度上可分为集总参数模型、2D模型、3D模型, 随着维度的增加, 模型提供的信息越多, 准确性越高, 但增加了计算复杂度^[48]. 通过假设在传热过程中电池温度在空间上是均匀的, 可建立集总参数模型, 一些研究工作使用集总参数简化的模型来模拟电池热失控下的热扩展行为^[49]. 在2D尺度上, Coman等人^[50]对包含铝制散热器的18650电池模组建立了模型, 与3D模型对比结果显示, 两者的温差小于6%, 电池模组在高度方向导热系数足够大, 建立二维模型具有一定参考意义. 3D模型可提供电池内部温度场分布与评估的详细信息, Feng等人^[40]利用等效热阻法简化电池间的传热计算过程, 较早发表了实验验证的TR扩展3D模型仿真结果. 利用3D模型可以全面地分析和优化不同TR扩展抑制策略的性能, 但由于计算复杂度太高, 无法直接应用到实际的电池管理系统来预测电池的热行为, 因此需要开发

优化不同尺度的模型以满足研究与应用需求。

3.2 散热与隔热策略

在电池TR触发后,将热量进行快速且合理的疏导,避免大量传递至临近电池是抑制TR扩展的关键。在电池热管理系统中,换热策略根据不同传热介质的使用,可以概括为基于空气、液体和相变材料的策略^[51~53]。液体介质策略的换热效率相对较高,具有解决电池极端工况散热问题的潜力^[54],有单相流体和相变流体的形式^[55]。单相流体在电池中的应用通常使用流体流过通道的方式实现,如分立管道^[56]、冷板^[57,58]等,涉及的流体类型广泛,如水^[59]、乙二醇水溶液^[60]、纳米流体^[61]等。Xu等人^[62]研究了微通道冷却对于TR过程的控制能力,微通道结构如图4(a),结果表明,该微通道冷却不能阻止单体电池TR发生,当流速增加到10 L/min时TR扩展得到抑制,不会蔓延至相邻电池。Mohammed等人^[63]设计了一种新型的水冷板(图4(b)),水冷板内部通道带有一定数量的针型翅片,可增加冷却剂与通道壁面的换热面积,同时使冷却剂分散流动,体积分数为60%的乙二醇溶液在30 L/min的流速下可使电池单体

的表面最大温度保持在75°C以内,从而保证了临近电池的温度不会达到TR触发温度。热管是一种典型的利用相变流体的高性能传热组件,通过填充在封闭结构内的工质进行蒸发冷凝循环过程,实现热量的快速传递^[65,66]。Li等人^[64]针对3个10 Ah锂离子电池组成的模组设计了基于两相闭式热虹吸管的热管理装置(图4(c)),其中热管的蒸发段紧贴电池表面,冷凝端设置铜翅片进行自然对流散热。模拟结果表明,当侧边电池触发TR后,临近两个电池温度分别保持在80与30°C附近,能够有效阻止TR扩展。通过单纯加强散热的方式抑制TR扩展在实际的工程设计中可能存在难度,在被动散热策略中,强大的换热能力需要投入额外多的组件,增加了整体成本、空间与重量。以液冷为例的主动散热策略中,如果流速的大小是以电池包级别进行统一控制,当发现电池TR预警时,汽车本身可能无法提供足够的功率使所有的流道流速达到那么高的级别。因此,在TR抑制策略中,可通过电池之间的有效隔热阻断传热路径,减小对快速散热能力的要求。

电池之间的气隙是一种天然的隔热材料,增加间距可减缓TR触发单元相邻电池温度的上升,从而减少

图4 (网络版彩色)散热策略。(a)微通道^[62];(b)水冷板^[63];(c)热管^[64]

Figure 4 (Color online) Heat dissipation strategy. (a) Mini-channel^[62]; (b) cold plate^[63]; (c) heat pipe^[64]

损害^[67]。但实际工程设计要求电池系统尽可能紧凑和轻便,因此电池间距应尽量小,且电池在发生TR时通常伴随着气体释放,可能会导致电池外壳鼓胀而消除间距。实体隔热材料可以采用珍珠岩、玻璃纤维、陶瓷板、岩棉板、硅酸钙、气凝胶、石墨复合板、铝挤压板等材料,隔热材料应满足低导热系数以及高工作温度的要求^[38]。Yang等人^[37]对6个37 Ah的NCM电池组成的模组进行实验研究,电池间设置1 mm厚的气凝胶隔热材料,电池模组底部设置水冷板。通过750 W的加热器使边缘电池触发TR,结果表明,只设置水冷板会均衡TR热量的分布,加快TR扩展速度,而气凝胶的隔热作用使得水冷板有足够时间带走TR释放的热量,其余电池未发生TR现象。Hermann等人^[68]申请的专利中提出,在电池组中设置热屏障器件,将电池组分成多个区域,将TR事件控制在局部区域,热屏障元件由高导热层与低导热层组成,通过低导热层减缓热量传递至临近区域,通过高导热层避免出现局部热点,可耦合液冷等形式提高其散热能力。隔热阻隔了热传导,会造成大量热量在局部区域聚集,添加相应的散热设计可及时带走积累的热量,因此需要通过隔热与散热相结合的策略以提高系统抑制TR扩展的能力。需要注意的是,隔热的方法可能加剧电池组内部温度的不均匀程度,与电池正常充放电状态下的均温要求相矛盾,因此需进一步优化热管理方案的设计以调节这一矛盾。

3.3 基于相变材料的策略

相变材料利用其相变潜热可吸收、储存和释放利用热量,在相变过程中其温度浮动小,且符合电池的合理工作温度范围,能够实现电池充放电过程的温度控制,是一种创新的电池热管理解决方案,其有效性也进行了充分的验证研究^[69-72]。进一步地,在电池模组局部

区域发生TR事件的情况下,相变材料能够吸收一定TR热量而保持温度相对恒定,不仅能够储存热量,还可对热量的传播起到缓冲作用,达到隔热目的,即针对TR扩展问题,相变材料技术能够同时起到散热与隔热的作用。

实验研究可收集电池TR扩展机制的直接数据,近年来针对相变材料的实验研究报道逐渐出现。2017年,Al-Hallaj团队^[73]报道了第一个填充相变复合材料电池包TR扩展的实验研究工作(图5(a)),由40个18650电池(2.85 Ah; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(\text{NMC})/\text{Graphite}$; 100% SOC)组成的电池包,电池平均间距为5.86 mm。通过针刺触发边缘电池发生TR,在TR电池存在并联短路负载的情况下,基于石蜡和膨胀石墨的复合相变材料能有效阻止TR扩展,相邻电池单体表面温度保持在120°C以内,而在未设置相变材料,以空气为介质的对比实验中,TR发生扩展。类似地,Ouyang等人^[67]以相变材料为填充材料,对9个18650电池(1.3 Ah; $\text{LiCoO}_2(\text{LCo})/\text{Graphite}$; 75% SOC)组成的模组进行TR扩展实验探究,电池间距为5 mm(图5(b))。实验出现了相反的结果,以空气为介质的电池模组有效阻止了TR的扩展,而填充了相变材料的电池模组发生了TR传播现象。为分析这一差异,建立了填充相变材料的圆柱形电池模组传热路径图。如图6(a),将电池模组分为I、II两个区域,I区域轮廓与2、4、6、8号电池边缘相切,由I区域继续向外扩张为II区域。触发5号电池发生TR,在以防止2、4、6、8号电池TR为首要目标下,若I区域相变材料潜热值足够大,可以储存5号电池的绝大部分能量,则相邻电池不会触发TR。但在工程设计中,应尽量提高电池模组的能量密度,控制I区域的大小。当I区域相变材料潜热耗尽时,热量快速向II区域传播。相变材料的导热系数越大,传递给相邻电池的能量比例将会

图5 (网络版彩色)相变材料TR测试系统结构示意图。(a) 40个电池^[73], (b) 9个电池^[67]
Figure 5 (Color online) TR test system with phase change materials. (a) 40 batteries^[73], (b) 9 batteries^[67]

减小,从而降低TR扩展的可能.在前述两个实验中,第二个实验中相变材料的导热系数为 $0.2059 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$,而第一个实验中相变材料的导热系数为 $7.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (平行于电池轴向)和 $22.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (垂直于电池轴向),导热系数提高了约两个数量级,保证了热量的有效耗散.此外,在以空气为介质的对比实验中,由于第一个实验中的TR触发电池存在并联短路负载,增加了TR电池释放的能量,造成TR扩展.

相变材料热导率低使其在抑制TR扩展过程中传热性能较差.此外,由于TR能量巨大、相变材料用量限制等原因,还会出现表面换热系数低、可用潜热有限的问题.在强化相变材料的传热性能方面,可采用导热强化技术强化相变材料的传热过程,主要通过添加高热添加剂(如金属颗粒^[74]、金属泡沫^[75]、碳纤维^[76]、膨胀石墨^[77]和碳纳米管^[78]等金属与碳材料)形成导热体或传导网络,从而制备得到具有高导热和高储能特性的复合相变材料.如图7(a),Wu等人^[79]采用质量分数为20%、密度为 950 kg/m^3 的膨胀石墨/石蜡复合相变材料,通过模拟研究得出当电池间距为 14 mm 时可抑制TR的扩展.通过在相变材料间设置石墨膜作为二级导

热网络可强化传热,由石墨膜形成的辅助导热网络可以将触发单元附近相变材料中的热量分散到整个模块中,进一步减小电池间距.针对潜热有限的问题,可将相变材料与其他组件集成,以提高整体热性能.根据填充相变材料电池模组的结构特征,其集成方式(图6(b))主要有:(1)在模组边界移除热量;(2)在相变材料间设置换热组件.Kshetrimayum等人^[80]将相变材料与微通道冷板集成在一起(图7(b)),考虑多个电池同时发生TR的情况,研究微通道冷板数量、水流流向与流速的影响.结果表明,当流速为 3.9 L/min 时,相变材料集成微通道冷板可防止TR扩展,且水的最高温度未超过沸点,不会引起微通道内部压力激增的情况.Coleman等人^[81]在电池模组间填充相变材料,并在相变材料间设置铜管作为流体通道形成液体冷却模块(图7(c)).模拟结果表明,由于冷却管表面积比电池小,因此冷却管界面处的接触热导率对传热过程的影响比电池界面处更重要,可通过进一步提高相变材料块的导热性能使系统更加紧凑.

值得注意的是,相变材料如石蜡等有机相变材料具有可燃性,在一定温度下会气化产生可燃气体,在电

图6 (网络版彩色)相变材料模组的传热路径图.(a)未设置换热策略;(b)设置换热策略

Figure 6 (Color online) Heat transfer path diagram of the phase change material without heat transfer strategy (a) and with heat transfer strategy (b)

图7 (网络版彩色)基于相变材料技术的策略.(a)石墨膜^[79];(b)微通道冷板^[80];(c)铜管^[81]

Figure 7 (Color online) Phase change material based strategy. (a) Pyrolytic graphite sheets^[79]; (b) micro-channel plate^[80]; (c) copper tube^[81]

池TR起火的情况下具有一定危害性,因此,相变材料的阻燃性是必须考虑的重要指标^[82]。相变材料一般通过添加阻燃剂以提高阻燃性能,如膨胀性阻燃剂、金属氢氧化物阻燃剂等^[83]。此外,Xu等人^[84]指出,对于定形相变材料,表面膨胀石墨涂层比直接添加膨胀石墨的阻燃效果更好,这是由于膨胀石墨的热失重温度高于石蜡,阻燃剂在形成保护焦层起作用之前石蜡就会气化并散发。在基于相变材料策略的系统设计中,除了材料本身热物理性能外,系统尺寸、重量、稳定性等都必须考虑。针对电池热管理的相变材料研究报道逐渐增多,其有效性得到充分证明,但要实现商业应用,仍需深入地研究。

3.4 兼顾热失控与常规工况的策略

TR扩展抑制策略在考察抑制TR扩展能力的同时,还需兼顾在常规充放电工况下的热管理能力。在常规工况中,需要满足在低耗能的条件下将电池温度与温差保持在合理的范围,而在TR工况下,需保证有足够的换热能力以尽量降低电池温度。Wang等人^[85]设计了基于烧结型热管的电池热管理系统,热管蒸发端压成平板状设置于电池间隙,配合铝板提高均温性,并设置聚四氟乙烯板提供隔热作用,热管冷凝端压弯成90°设置于液冷循环中以提高空间利用率。该系统通过调节液冷循环的流速和水温以应对不同的工况,结果显示该系统成功抑制TR的扩展。此外,在3 C倍率下进行4次充放电循环的电池温度峰值低于45°C,温差小于5°C。Zhou等人^[86]针对电池的热管理与热安全问题设计了基于热管与浸入式相变液体的方案,电池通过网状多孔垫隔开并直接浸入相变液体中,通过热管散热器将相变液体的热量传递至环境。该方案通过添加过量的相变液体防止TR期间出现干烧现象以增强模块安全性,有效抑制TR的产生与扩展。此外,该方案在高放电率和高功率循环以及低倍率充放电的实验中均具有良好的热管理效果。Hu等人^[87]针对电池热问题设计了一种导热板和隔热板层叠布置的复合导热板并申请了相关专利。以两层结构(包含一层导热板和一层隔热板的层叠结构)为例,复合导热板的等效导热系数可由下式计算:

$$k_z = \frac{L_1 + L_2}{L_1/k_1 + L_2/k_2}, \quad (6)$$

$$k_{xy} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} k_1 + \frac{A_2}{A_1 + A_2} k_2, \quad (7)$$

其中, k_{xy} 和 k_z 分别表示复合导热板平面方向的导热系数

和厚度方向的导热系数, k_1 和 k_2 分别表示导热层和隔热层材料的导热系数, L_1 和 L_2 分别表示相应板层厚度, A_1 和 A_2 分别表示相应板层平面导热方向的横截面积。通过调整板层的厚度,可以获得所需各向异性导热系数的复合导热板,从而控制热量的传导。特别地,复合导热板还可设计成隔热材料填充于导热板内部的结构。隔热材料可采用在室温下保持固态的材料,当TR发生时,隔热材料在高温下熔化降低其导热系数,从而实现在不同条件下提供不同的热性能,满足电池在TR工况与常规工况的换热需求。

4 总结与展望

以锂离子电池为储能器件的电化学储能系统广泛应用于以电动汽车为代表的交通动力系统等场合。然而,当前的锂离子电池不可避免地出现TR事件,造成严重的安全事故。本文针对锂离子电池TR扩展热安全问题,首先阐述了TR的触发机理。TR诱因包括机械滥用、电滥用和热滥用3种主要形式,内短路是TR诱因的共性环节。对TR触发机理研究的不断深入是TR防控的理论基础。接着,从电气特征和传热特征两方面总结了TR扩展特征,通过建立电池模组热网络图对TR扩展传热过程进行描述。当TR电池对相邻电池的传热功率越大时,TR扩展速度越快,TR热量优先沿热阻低的方向传播。最后,在介绍典型单体热失控及其扩展模型基础上,重点总结了TR扩展抑制策略研究现状,从散热与隔热、相变材料技术的角度展开描述。通过单纯的强化散热方式来抑制TR扩展需要更大的投入,包括成本、空间、功耗等,通过电池之间的有效隔热可阻断有害传热路径,减小对快速散热能力的要求。针对相变材料技术建立电池模组的传热路径图,通过提高相变材料的导热系数可将TR热量更好地分散到模组内其他区域的相变材料中,并可以在模组边界或相变材料间设置换热组件,进一步提高系统换热能力。此外,TR扩展抑制策略在防止发生TR扩展的同时,还需兼顾在常规充放电工况下的热管理能力,可通过导热与隔热合理搭配的策略满足热安全与热性能的双重需求。

TR扩展的抑制是锂离子电池大规模应用的关键因素,结合目前的研究现状分析,未来可从以下几个方面进行深入研究。

(1) 拓展多尺度多物理场的仿真研究。传统的实验测试需要大量的重复性操作和物力成本,而锂离子电池模块的多尺度特性促使建模工作向着多元化的方向

发展. 电池TR扩展抑制策略不仅需考虑电池本身物性状态的影响, 还面临各种抑制方法带来的多物理场交互作用, 如热场、流场、电场等. 因此, 开展跨越多尺度多物理场的仿真模型是设计电池TR扩展高效抑制策略的重要一环.

(2) 开发系统层级的全温度区间热管理系统. 目前依据不同的传热介质, 发展了各式TR扩展抑制方法, 可以有效地对电池温度进行控制, 然而其应用基本还停留在实验室阶段. 由于完善的电池热管理系统是一项系统级工作, 涉及多学科交叉和各种影响因素的平衡, 因此开展系统层级的电池热管理系统综合设计是未来的重要方向. 另外, 目前电池热管理的研究集中在常规

工况下单体或小模组的散热性能和均温性能上, 侧重对电池系统进行控温以延长循环寿命, 极端条件下热失控方面的工作还未全面开展, 如不同电池体系TR机理的研究、TR扩展抑制性能评价标准等.

(3) 探索新型高效TR扩展抑制方法. 随着电池热安全问题的凸显, 新型的、更具有优势的抑制策略层出不穷, 如直接接触式液体浸没式冷却、阻燃性复合相变材料、智能温度响应材料或器件等. 根据热失控传播的关键路径, 设计有效的热输运通道, 在TR工况下实现隔热和合理疏导热量的功能, 同时考虑在正常充放电工况下所需的导热与散热功能, 提供满足热安全与热性能要求的兼容策略.

参考文献

- 1 Zeng X, Li M, Abd El-Hady D, et al. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900161
- 2 Goodenough J B. Energy storage materials: A perspective. *Energy Storage Mater*, 2015, 1: 158–161
- 3 Yuan X M, Cheng S J, Wen J Y. Prospects analysis of energy storage application in grid integration of large-scale wind power (in Chinese). *Automat Electron Power Sys*, 2013, 37: 14–18 [袁小明, 程时杰, 文劲宇. 储能技术在解决大规模风电并网问题中的应用前景分析. *电力系统自动化*, 2013, 37: 14–18]
- 4 Lu M Y, Zhang X L, Ji J, et al. Research progress on power battery cooling technology for electric vehicles. *J Storage Mater*, 2020, 27: 101155
- 5 Li L, Zheng Y, Zhang S, et al. Recent progress on sodium ion batteries: Potential high-performance anodes. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2310–2340
- 6 Huang X J. Electric vehicles and Li-ion batteries (in Chinese). *Physics*, 2015, 44: 1–7 [黄学杰. 电动汽车与锂离子电池. *物理*, 2015, 44: 1–7]
- 7 Chen L Q. Lithium-ion battery can change the world (in Chinese). *Sci Technol Rev*, 2019, 37: 36–40 [陈立泉. 锂离子电池改变世界——2019年诺贝尔化学奖成果简析. *科技导报*, 2019, 37: 36–40]
- 8 Chombo P V, Laoanual Y. A review of safety strategies of a Li-ion battery. *J Power Sources*, 2020, 478: 228649
- 9 Lyu P, Liu X, Qu J, et al. Recent advances of thermal safety of lithium ion battery for energy storage. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 195–220
- 10 Mao S L, Wu Q, Wang Z Y, et al. Research progress on high-voltage electrolytes for ternary NCM lithium-ion batteries (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9: 538–550 [毛舒岚, 武倩, 王卓雅, 等. 三元NCM锂离子电池高电压电解质的研究进展. *储能科学与技术*, 2020, 9: 538–550]
- 11 Zhou J H, Luo F, Chu G, et al. Research progress on nano silicon-carbon anode materials for lithium ion battery (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9: 569–582 [周军华, 罗飞, 褚赓, 等. 锂离子电池纳米硅碳负极材料研究进展. *储能科学与技术*, 2020, 9: 569–582]
- 12 Ryu H H, Park N Y, Yoon D R, et al. New class of Ni-rich cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{B}_{1-x-y}]\text{O}_2$ for next lithium batteries. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000495
- 13 Kim K H, Shon J, Jeong H, et al. Improving the cyclability of silicon anodes for lithium-ion batteries using a simple pre-lithiation method. *J Power Sources*, 2020, 459: 228066
- 14 Liu H, Zhu Z, Yan Q, et al. A disordered rock salt anode for fast-charging lithium-ion batteries. *Nature*, 2020, 585: 63–67
- 15 Borzutzki K, Dong D, Wölke C, et al. Small groups, big impact: Eliminating Li^+ traps in single-ion conducting polymer electrolytes. *iScience*, 2020, 23: 101417
- 16 Tan C L, Wang N, Pan Q C, et al. Enhanced the electrochemical performance of high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode in carbonate based electrolyte by a novel and low cost functional additive. *Chem-Eur J*, 2020, 26: 12233–12241
- 17 Hu S, Lin S, Tu Y, et al. Novel aramid nanofiber-coated polypropylene separators for lithium ion batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3513–3526
- 18 Ouyang D, Chen M, Wei R, et al. A study on the fire behaviors of 18650 battery and batteries pack under discharge. *J Therm Anal Calorim*, 2019, 136: 1915–1926
- 19 Ji C W, Wang B, Wang S F, et al. Review of thermal safety issues for lithium ion battery used in electric vehicles (in Chinese). *J Beijing Univ Technol*, 2020, 46: 630–644 [纪常伟, 王兵, 汪硕峰, 等. 车用锂离子电池热安全问题研究综述. *北京工业大学学报*, 2020, 46: 630–644]
- 20 Wang C J, Song Y, Qin J F, et al. Analysis on the latest mandatory national standard of vehicle power battery (in Chinese). *Chin Battery Ind*, 2020,

- 24: 161–165 [王彩娟, 宋杨, 秦剑峰, 等. 车用动力电池最新强制性解析. 电池工业, 2020, 24: 161–165]
- 21 Feng X, Ouyang M, Liu X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 246–267
- 22 Xing L D, Xie Q M, Li W S. Research progress on electrochemical properties of electrolyte and its interphase (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2020, 69: 127–136 [邢丽丹, 谢启明, 李伟善. 电解液及其界面电化性质的机理研究进展. 物理学报, 2020, 69: 127–136]
- 23 Zhang H, Zhou M Y, Lin C E, et al. Progress in polymeric separators for lithium ion batteries. *RSC Adv*, 2015, 5: 89848–89860
- 24 Wang Z H, Peng D C, Sun K N. Research progress of separator materials for lithium ion batteries (in Chinese). *CIESC J*, 2018, 69: 282–294 [王振华, 彭代冲, 孙克宁. 锂离子电池隔膜材料研究进展. 化工学报, 2018, 69: 282–294]
- 25 Orendorff C J. The role of separators in lithium-ion cell safety. *Electrochem Soc Interface*, 2012, 21: 61
- 26 Zhu X Q, Wang Z P, Wang H, et al. Review of thermal runaway and safety management for lithium-ion traction batteries in electric vehicles (in Chinese). *J Mech Eng*, 2020, 56: 91–118 [朱晓庆, 王震坡, Wang H, 等. 锂离子动力电池热失控与安全管理研究综述. 机械工程学报, 2020, 56: 91–118]
- 27 He X M, Feng X N, Ouyang M G. On the safety issues of lithium ion battery (in Chinese). *Sci Technol Rev*, 2016, 34: 32–38 [何向明, 冯旭宁, 欧阳明高. 车用锂离子动力电池系统的安全性. 科技导报, 2016, 34: 32–38]
- 28 Xia Y, Wierzbicki T, Sahraei E, et al. Damage of cells and battery packs due to ground impact. *J Power Sources*, 2014, 267: 78–97
- 29 Guo R, Lu L, Ouyang M, et al. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries. *Sci Rep*, 2016, 6: 30248
- 30 Wen J, Yu Y, Chen C. A review on lithium-ion batteries safety issues: Existing problems and possible solutions. *Mat Express*, 2012, 2: 197–212
- 31 Ren D, Feng X, Lu L, et al. An electrochemical-thermal coupled overcharge-to-thermal-runaway model for lithium ion battery. *J Power Sources*, 2017, 364: 328–340
- 32 Feng X, Fang M, He X, et al. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry. *J Power Sources*, 2014, 255: 294–301
- 33 Liu X, Ren D, Hsu H, et al. Thermal runaway of lithium-ion batteries without internal short circuit. *Joule*, 2018, 2: 2047–2064
- 34 Lamb J, Orendorff C J, Steele L A M, et al. Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2015, 283: 517–523
- 35 Lopez C F, Jeevarajan J A, Mukherjee P P. Experimental analysis of thermal runaway and propagation in lithium-ion battery modules. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1905–A1915
- 36 Feng X, Sun J, Ouyang M, et al. Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module. *J Power Sources*, 2015, 275: 261–273
- 37 Yang X, Duan Y, Feng X, et al. An experimental study on preventing thermal runaway propagation in lithium-ion battery module using aerogel and liquid cooling plate together. *Fire Technol*, 2020, 56: 2579–2602
- 38 Feng X, Ren D, He X, et al. Mitigating thermal runaway of lithium-ion batteries. *Joule*, 2020, 4: 743–770
- 39 Wang Q, Mao B, Stoliarov S I, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. *Prog Energy Combust Sci*, 2019, 73: 95–131
- 40 Feng X, Lu L, Ouyang M, et al. A 3D thermal runaway propagation model for a large format lithium ion battery module. *Energy*, 2016, 115: 194–208
- 41 Feng X, He X, Ouyang M, et al. Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25 Ah $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ large format lithium ion battery. *Appl Energy*, 2015, 154: 74–91
- 42 Jiang Z Y, Qu Z G, Zhang J F, et al. Rapid prediction method for thermal runaway propagation in battery pack based on lumped thermal resistance network and electric circuit analogy. *Appl Energy*, 2020, 268: 115007
- 43 Ouyang D, Liu J, Chen M, et al. An experimental study on the thermal failure propagation in lithium-ion battery pack. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: A2184–A2193
- 44 Hatchard T D, MacNeil D D, Basu A, et al. Thermal model of cylindrical and prismatic lithium-ion cells. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A755
- 45 Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J Power Sources*, 2003, 113: 81–100
- 46 Kim G H, Pesaran A, Spotnitz R. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells. *J Power Sources*, 2007, 170: 476–489
- 47 Coman P T, Darcy E C, Veje C T, et al. Modelling Li-ion cell thermal runaway triggered by an internal short circuit device using an efficiency factor and arrhenius formulations. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A587–A593
- 48 Rui X Y, Feng X N, Han X B, et al. Review on the thermal runaway propagation of lithium-ion batteries (in Chinese). *Chin Battery Ind*, 2020, 24: 193–201, 205 [芮新宇, 冯旭宁, 韩雪冰, 等. 锂离子电池热失控蔓延问题研究综述. 电池工业, 2020, 24: 193–201, 205]
- 49 Spotnitz R M, Weaver J, Yeduvaka G, et al. Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs. *J Power Sources*, 2007, 163: 1080–1086
- 50 Coman P T, Darcy E C, Veje C T, et al. Numerical analysis of heat propagation in a battery pack using a novel technology for triggering thermal runaway. *Appl Energy*, 2017, 203: 189–200

- 51 Bibin C, Vijayaram M, Suriya V, et al. A review on thermal issues in Li-ion battery and recent advancements in battery thermal management system. *Mater Today-Proc*, 2020, 33: 116–128
- 52 Rao Z, Wang S. A review of power battery thermal energy management. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, 15: 4554–4571
- 53 Dan D, Yao C N, Zhang Y J, et al. Research progress and future prospects of battery thermal management system based on heat pipe technology (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 682–693 [丹聃, 姚程宁, 张扬军, 等. 基于热管技术的动力电池热管理系统研究现状及展望. 科学通报, 2019, 64: 682–693]
- 54 Li K, Yan J, Chen H, et al. Water cooling based strategy for lithium ion battery pack dynamic cycling for thermal management system. *Appl Therm Eng*, 2018, 132: 575–585
- 55 Wu W, Wang S, Wu W, et al. A critical review of battery thermal performance and liquid based battery thermal management. *Energy Convers Manage*, 2019, 182: 262–281
- 56 Du X, Qian Z, Chen Z, et al. Experimental investigation on mini-channel cooling-based thermal management for Li-ion battery module under different cooling schemes. *Int J Energy Res*, 2018, 42: 2781–2788
- 57 Qian Z, Li Y, Rao Z. Thermal performance of lithium-ion battery thermal management system by using mini-channel cooling. *Energy Convers Manage*, 2016, 126: 622–631
- 58 Zheng H, Xu Y F, Liu H T, et al. Experimental analysis of thermal management system of lithium ion power battery based on liquid medium (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9: 885–891 [郑海, 续彦芳, 刘汉涛, 等. 基于液体介质的锂离子动力电池热管理系统实验分析. 储能科学与技术, 2020, 9: 885–891]
- 59 Giuliano M R, Advani S G, Prasad A K. Thermal analysis and management of lithium-titanate batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 6517–6524
- 60 Feng N L, Chen L K, Zou G C. An experimental study on the heat-transfer characteristics of novel liquid cooled power battery module (in Chinese). *Automot Eng*, 2018, 40: 405–410 [冯能莲, 陈龙科, 邹广才. 新型液冷动力电池模组传热特性试验研究. 汽车工程, 2018, 40: 405–410]
- 61 Huo Y, Rao Z. The numerical investigation of nanofluid based cylinder battery thermal management using lattice boltzmann method. *Int J Heat Mass Transf*, 2015, 91: 374–384
- 62 Xu J, Lan C, Qiao Y, et al. Prevent thermal runaway of lithium-ion batteries with minichannel cooling. *Appl Therm Eng*, 2017, 110: 883–890
- 63 Mohammed A H, Esmaceli R, Aliniagerdroudbari H, et al. Dual-purpose cooling plate for thermal management of prismatic lithium-ion batteries during normal operation and thermal runaway. *Appl Therm Eng*, 2019, 160: 114106
- 64 Li Y, Qi F, Guo H, et al. Numerical investigation of thermal runaway propagation in a Li-ion battery module using the heat pipe cooling system. *Numer Heat Transf Part A-Appl*, 2019, 75: 183–199
- 65 Liu H, Wei Z, He W, et al. Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review. *Energy Convers Manage*, 2017, 150: 304–330
- 66 Manimaran R, Palaniradja K, Alagumurthi N, et al. Factors affecting the thermal performance of heat pipe—A review. *Therm Eng*, 2011, 3: 20–24
- 67 Ouyang D, Weng J, Hu J, et al. Experimental investigation of thermal failure propagation in typical lithium-ion battery modules. *Thermochim Acta*, 2019, 676: 205–213
- 68 Hermann W A, Kohn S I, Mehta V H, et al. Thermal barrier structure for containing thermal runaway propagation within a battery pack. US Patent, US8541126, 2013-09-24
- 69 Wu W, Liu J, Liu M, et al. An innovative battery thermal management with thermally induced flexible phase change material. *Energy Convers Manage*, 2020, 221: 113145
- 70 Wu W, Yang X, Zhang G, et al. An experimental study of thermal management system using copper mesh-enhanced composite phase change materials for power battery pack. *Energy*, 2016, 113: 909–916
- 71 Babapoor A, Azizi M, Karimi G. Thermal management of a Li-ion battery using carbon fiber-PCM composites. *Appl Therm Eng*, 2015, 82: 281–290
- 72 Chen J, Kang S, E J, et al. Effects of different phase change material thermal management strategies on the cooling performance of the power lithium ion batteries: A review. *J Power Sources*, 2019, 442: 227228
- 73 Wilke S, Schweitzer B, Khateeb S, et al. Preventing thermal runaway propagation in lithium ion battery packs using a phase change composite material: An experimental study. *J Power Sources*, 2017, 340: 51–59
- 74 Yang B, Liu J M, Gao L Y, et al. Experimental study on enhancing heat transfer performance of paraffin phase change materials (in Chinese). *J Therm Sci Technol*, 2019, 18: 438–443 [杨宾, 刘杰梅, 高丽媛, 等. 增强石蜡相变材料传热性能的实验研究. 热科学与技术, 2019, 18: 438–443]
- 75 Li W Q, Qu Z G, He Y L, et al. Experimental study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials. *J Power Sources*, 2014, 255: 9–15
- 76 Li G, Ouyang T, Jiang Z, et al. Preparation and characterization of paraffin phase change composites reinforced by carbon fiber-graphite nanoplatelets network (in Chinese). *Acta Mater Compos Sin*, 2020, 37: 1130–1137 [李果, 欧阳婷, 蒋朝, 等. 碳纤维-纳米石墨片网络体导热增强

- 石蜡相变储能复合材料的制备及表征. 复合材料学报, 2020, 37: 1130–1137]
- 77 Liu Z H, Zhang X S, Wang C L, et al. Experimental study on melting performance of paraffin and paraffin/expanded graphite (in Chinese). CIESC J, 2020, 71: 3362–3371 [刘正浩, 张小松, 王昌领, 等. 石蜡与石蜡/膨胀石墨熔化性能的实验研究. 化工学报, 2020, 71: 3362–3371]
- 78 Shirazi A H N, Mohebbi F, Azadi Kakavand M R, et al. Paraffin nanocomposites for heat management of lithium-ion batteries: A computational investigation. J Nanomater, 2016, 2016: 2131946
- 79 Wu W, Wu W, Wang S. Thermal optimization of composite PCM based large-format lithium-ion battery modules under extreme operating conditions. *Energy Convers Manage*, 2017, 153: 22–33
- 80 Kshetrimayum K S, Yoon Y G, Gye H R, et al. Preventing heat propagation and thermal runaway in electric vehicle battery modules using integrated PCM and micro-channel plate cooling system. *Appl Therm Eng*, 2019, 159: 113797
- 81 Coleman B, Ostanek J, Heinzl J. Reducing cell-to-cell spacing for large-format lithium ion battery modules with aluminum or PCM heat sinks under failure conditions. *Appl Energy*, 2016, 180: 14–26
- 82 Wang J, Wang Y, Yang R. Flame retardance property of shape-stabilized phase change materials. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2015, 140: 439–445
- 83 Sittisart P, Farid M M. Fire retardants for phase change materials. *Appl Energy*, 2011, 88: 3140–3145
- 84 Xu L, Liu X, Yang R. Flame retardant paraffin-based shape-stabilized phase change material via expandable graphite-based flame-retardant coating. *Molecules*, 2020, 25: 2408
- 85 Wang S, Lu L, Ren D, et al. Experimental investigation on the feasibility of heat pipe-based thermal management system to prevent thermal runaway propagation. *J Electrochem Energy Convers Storage*, 2019, 16: 031006
- 86 Zhou H, Dai C, Liu Y, et al. Experimental investigation of battery thermal management and safety with heat pipe and immersion phase change liquid. *J Power Sources*, 2020, 473: 228545
- 87 Hu H L, Hwang J D, Wong C C, et al. Protection structure for thermal dissipation and preventing thermal runaway diffusion in battery system. US Patent, US008785026B2, 2014-7-22

Summary for “锂离子电池热失控扩展特征及抑制策略研究进展”

Progress on thermal runaway propagation characteristics and prevention strategies of lithium-ion batteries

Ruixin Ma¹, Jizhen Liu^{1,2}, Shuangfeng Wang³, Zhonghao Rao⁴, Yang Cai¹ & Weixiong Wu^{1*}¹ Energy and Electricity Research Center, International Energy College, Jinan University, Zhuhai 519070, China;² State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;³ Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;⁴ School of Electrical and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China* Corresponding author, E-mail: weixiongwu@jnu.edu.cn

lithium-ion batteries have been widely used in energy storage systems due to their significant advantages such as relatively high energy and power density. In order to meet the capacity and voltage requirements of the energy storage system, it is necessary to connect the battery monomer to form a module or even a battery pack through different configurations. For the battery system composed of a large number of batteries, which is a vast reservoir of energy, its safety should be considered from the perspective of the energy storage system to ensure long-term safe and reliable operation. Because of the high energy density, flammable electrolyte and low stability of the separator, batteries may get into the problem of thermal runaway. If the speed of the thermal runaway propagation cannot be well controlled in the local area, thermal runaway could propagate from one initiating battery to its neighbors and cause disastrous consequences at the system level. Therefore, when the battery system fails to make key breakthroughs and the intrinsic safety problems cannot be fundamentally solved, it is particularly important to prevent thermal runaway propagation effectively.

The purpose of this review is to discuss the research progress on thermal runaway propagation characteristics and prevention strategies of lithium-ion batteries. Firstly, the abuse conditions that may lead to thermal runaway are summarized. Then the characteristics of thermal runaway propagation are clarified from the perspectives of electrical characteristic and heat transfer characteristic. To further describe the heat transfer process of thermal runaway propagation, the thermal network diagram of the battery module is established, which could provide theoretical support for the design of the prevention strategies for thermal runaway. Finally, the modeling method of battery thermal runaway is discussed, and a systematic review of prevention strategies is presented in terms of heat dissipation and insulation, phase change material technology, and the strategy taking into account the normal working conditions.

For the heat dissipation and insulation strategy, it should be noted that in order to prevent thermal runaway propagation successfully, the simple heat dissipation method requires additional investment, including cost, space, power consumption, etc. While the effective heat insulation between batteries could help block the harmful heat transfer path and reduce the requirement of fast heat dissipation capacity. For the phase change material technology, the heat transfer path diagram of the battery module is established. By improving the thermal conductivity of phase change material, the generated heat of the battery in case of thermal runaway could be distributed more uniformly to the phase change material in other areas of the module. Besides, the heat transfer capacity of the system can be further improved by setting heat transfer components at the module boundary or between the phase change materials. To further optimize the thermal management performance of the battery, the strategy taking into account the normal working conditions should be considered, which can meet the dual requirements of thermal safety and temperature control through a reasonable combination of heat conduction and insulation. This review is expected to provide theoretical basis and engineering application guidance in designing the thermal management system, so as to improve the safety performance of lithium-ion battery.

lithium-ion battery, thermal runaway propagation, prevention strategy, phase change materialdoi: [10.1360/TB-2020-1576](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1576)