

锂离子电池热失控气体快速检测及危险性分析方法

张青松*, 刘添添, 郝朝龙, 曲奕润, 张伟, 陈达

(中国民航大学 民航热灾害防控与应急重点实验室, 天津 300300)

摘 要: 为实现对锂离子电池热失控气体成分及危险性进行快速分析, 提出了一种基于激光拉曼光谱气体检测技术结合经验公式的分析方法。利用自主设计搭建的锂离子电池气体检测平台, 使用不同荷电状态(75%、100%)和不同正极材料(LCO、NCM)的18650型锂离子电池对热失控气体成分及爆炸危险性分析方法进行验证。结果表明: 相同荷电状态(SOC)下, NCM电池比LCO电池在热失控后释放的可燃气体量更多, 100%荷电状态的NCM电池在热失控后容器内部CO占比高达22.02%, 随着荷电状态的增加, 锂离子电池热失控生成的可燃气体量增加。不同实验工况下, 锂离子电池热失控后的气体仍具有较高的爆炸风险。研究结果证明了激光拉曼光谱气体检测技术检测锂离子电池热失控气体的可行性, 为热失控气体成分和爆炸危险性的快速检测及分析提供了理论依据和技术支撑。

关 键 词: 锂离子电池; 热失控; 拉曼光谱; 气体检测; 爆炸极限

中图分类号: X934

文献标志码: A

文章编号: 1001-5965(2023)09-2227-07

随着人们环保意识的提高, 新能源汽车正在逐步取代传统燃油汽车, 而锂离子电池因其具有自放电率低、使用寿命长及比容量高等优势, 成为目前主流的汽车动力电源^[1], 锂离子航空运输量逐年上升, 未来将成为电动飞机动力电源主要选择之一。然而, 制约锂离子电池应用范围进一步扩大的主要瓶颈是安全性^[2]。近年来, 锂离子电池热失控引发的火灾事故逐年上升, 国内外研究人员针对锂离子电池热失控开展了大量研究^[3]。

锂离子电池热失控诱因主要包括3种滥用情况: 热滥用、机械滥用及电滥用^[4-6]。当电池长期暴露在这些滥用情景中时, 可能会触发电池内部材料自放热反应, 从而在短时间内导致温度急剧上升并释放出大量可燃及有毒气体, 这些气体具有严重的燃烧爆炸风险, 对周围人员及设备产生严重威胁。因此, 需要对锂离子电池热失控气体成分及产生机理进行研究。

郭志慧等^[7]通过外部加热的方式针对NCM电池开展热失控实验, 并通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对热失控的气体进行分析, 发现CO和C₂H₄的含量与电池荷电状态(state of charge, SOC)呈正相关关系, CO₂与H₂的含量与电池SOC呈负相关关系。张青松等^[8]通过实验研究发现, 相同SOC下NCM电池热失控后CO生成量随环境压力的降低而升高。Fernandes等^[9]在过充测试中使用傅里叶红外变换(Fourier transform infrared, FTIR)光谱对LiFePO₄电池释放的气体组分进行分析。Yuan等^[10]使用加速量热仪(accelerating rate calorimeter, ARC)对NCM、LPF及LTO等3种正极材料的电池进行热失控实验, 使用GC对热失控后的气体成分进行分析后发现, 电池热失控产生的主要气体有H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄及C₂H₆。Golubkov等^[11]对3种不同正极材料的锂离子电池热失控特性进行了研究, 使用GC对热失控后的气体成分进

收稿日期: 2021-11-05; 录用日期: 2021-12-13; 网络出版时间: 2022-03-03 07:20
网络出版地址: kns.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20220301.1707.002.html
基金项目: 国家自然科学基金民航联合基金重点支持项目(U2033204); 中央高校基本科研业务费项目中国民航大学专项(3122023022)
*通信作者. E-mail: nkzqsong@126.com
引用格式: 张青松, 刘添添, 郝朝龙, 等. 锂离子电池热失控气体快速检测及危险性分析方法[J]. 北京航空航天大学学报, 2023, 49(9): 2227-2233.
ZHANG Q S, LIU T T, HAO C L, et al. Rapid detection analysis method of thermal runaway gas composition and risk of lithium ion battery[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2023, 49(9): 2227-2233 (in Chinese).

行分析。Sun 等^[12]对不同正极材料的商用锂电池燃烧产物的毒性进行研究,结果表明,100% SOC 的电池在热失控后生成的有毒气体种类最多,有毒气体的排放与电池材料、电池容量及电池 SOC 高度相关。Said 等^[13]研究了正极材料及气体环境对锂电池热失控传播的影响,使用气体传感器对实验过程中产生的 CO、CO₂、O₂ 及烃类气体浓度进行测量。

目前,研究人员主要使用 GC-MS、FTIR 等设备对热失控气体成分进行分析,但存在以下不足: GC-MS 检测灵敏度高,可以对气体成分进行全面的分析,但分析时间较长,在单次实验中只能进行一次分析; FTIR 无法对 O₂、H₂ 等双原子分子进行分析。综上,本文提出一种基于激光拉曼光谱气体检测技术的锂离子电池热失控气体检测方法,并通过实验验证其可行性。针对正极材料为 LCO 和 NCM 的锂离子电池,在 SOC 为 75% 和 100 % 的状态下开展实验,分析锂离子电池热失控后释放的气体成分,基于分析结果对锂离子电池热失控气体爆炸下限进行计算。

1 本文方法

1.1 气体成分分析

激光拉曼光谱气体检测技术是一种使用单频率激光对混合气体进行非接触、无损伤的检测手段。由于不同气体的分子结构不同,其产生的拉曼特征峰不同,可以对烃类和非烃类气体同时进行检测。此外,在对多种气体混合样品进行检测前,不需要进行不同气体的预先分离,从而可以减少不同气体成分分离造成的误差^[14]。

激光拉曼光谱气体检测系统示意图如图 1 所示。激光器最大输出功率为 500 mW,使用 24 V 直流电源进行供电,激光器可提供波长为 532 nm 的激光作为激发光源,激光通过芯径 105 μm 的激发光纤传输至拉曼探头,并对锂离子电池热失控气体进行照射,照射产生的拉曼散射信号通过芯径 600 μm 的接收光纤传输至拉曼光谱仪,最终通过软件在电脑上形成拉曼光谱,单次测量时间为 5 s。

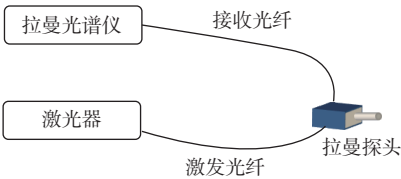


图 1 激光拉曼光谱气体检测技术原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser Raman spectroscopy gas detection technology

根据研究可知,锂离子电池热失控主要气体有 CO₂、CO、H₂ 及烃类气体^[15],使用标准气体确认不同气体的拉曼特征峰,如图 2 所示。为确认气体特征峰高与气体体积分数之间的关系,使用 N₂ 作为平衡气体,并配置 31 种气体体积分数构建气体定量模型。以 CO 为例,特征峰与气体体积分数关系如图 3 所示。为了更清楚地展现拉曼特征峰峰高与气体体积分数的关系,图 3 中只展示 11 组体积分数气体的拉曼特征峰。根据气体标定结果,拉曼

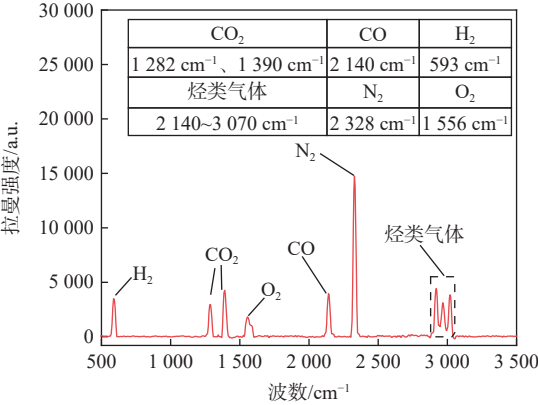
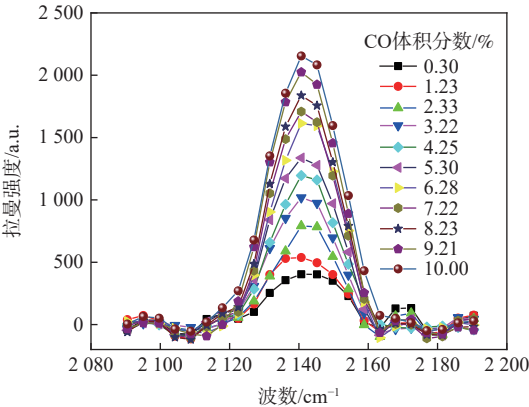
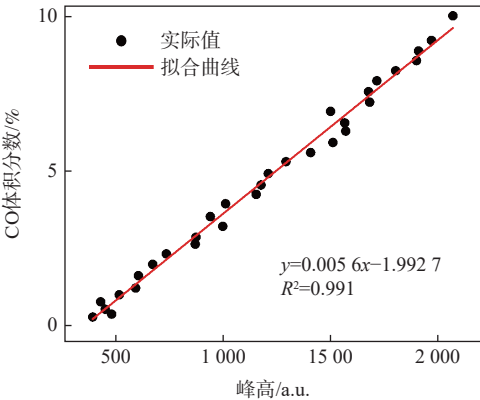


图 2 不同气体特征峰峰位

Fig. 2 Characteristic peak positions of different gases



(a) 11种CO体积分数与拉曼特征峰高曲线



(b) CO拉曼特征峰高与体积分数的定量回归曲线

图 3 拉曼信号与气体体积分数关系

Fig. 3 Relationship between Raman signal and gas concentration

光谱检测下限可达 0.3%, 为了减少随机噪声对测量结果的影响, 在分析气体结果时对每个样品进行 3 次光谱采集, 最终形成一个平均光谱数据并使用气体定量模型进行分析。

1.2 气体爆炸危险性分析

锂离子电池排放气体为多种气体混合, 混合气体爆炸极限可以根据 Le Chatelier 经验公式进行计算。当电池气体种类及体积分数已知的情况下, 爆炸下限通过式(1)和式(2)进行计算:

$$L_{ELmix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{L_{ELi}}} \tag{1}$$

$$L'_{ELmix} = L_{ELmix} \frac{1 + B/(1 - B)}{100 + L_{ELmix} B/(1 - B)} \times 100\% \tag{2}$$

式中: L_{ELmix} 为可燃气体混合物的爆炸下限, %; L_{ELi} 为气体混合物中一种组分的爆炸下限, %; X_i 为气体混合物中一种组分的摩尔分数或体积分数, %; n 为气体种类数; L'_{ELmix} 为含惰性气体的可燃气体混合物的爆炸下限, %; B 为惰性气体的体积分数。

2 验证实验设计

2.1 实验样品

实验选取正极材料分别为 LCO(LiCoO₂) 和 NCM(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂) 的 18650 型锂离子电池作为实验电池, 2 种电池的电解液主要由六氟磷酸锂(LiPF₆)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙烯酯(EC)构成, 电池具体性能参数如表 1 所示。电池通过蓝电

表 1 实验电池参数				
Table 1 Experimental battery parameters				
正极材料	容量/(mA·h)	额定电压/V	截止电压/V	充电电压/V
LCO	2 200	3.6	2.65	4.2
NCM	2 600	3.635	2.5	4.2

CT3001 D 型电池充放电测试装置进行充放电。25% SOC 的电池首先以 0.2 C(440 mA, 520 mA)的放电速率放电至截止电压(2.65 V, 2.5 V), 再以 0.5 C(1 100 mA, 1 300 mA)的充电速率充至相应 75% SOC; 100% SOC 的电池在放电至截止电压后, 以 0.5 C(1 100 mA, 1 300 mA)的充电速率将电压充至 4.2 V, 再通过恒压充电直至电流达到 0.02 C(44 mA, 52 mA)。为了保持电池稳定性, 在充放电结束后放入 25 ℃ 恒温箱静置 24 h。

2.2 实验流程

实验装置如图 4 所示。反应舱容积 5 L, 通过螺栓和垫片进行密封, 电池使用圆形加热圈进行加热, 加热圈内径 18 mm, 高度 65 mm, 加热功率 40 W, 加热圈为不闭合结构, 一个 K 型铠装热电偶放置于电池表面未被加热圈覆盖的部分用来测量电池表面温度, 另一个在电池安全阀上方 30 mm 处放置 K 型热电偶用来测量电池排出气体的温度。压力传感器监测实验舱内部压力变化, 使用抽气泵将反应舱内电池生成气体在管路中循环, 使气体循环管路与反应舱内气体体积分数达到一致。激光通过拉曼探头对气体池中的待测气体样品进行照射并形成拉曼光谱。

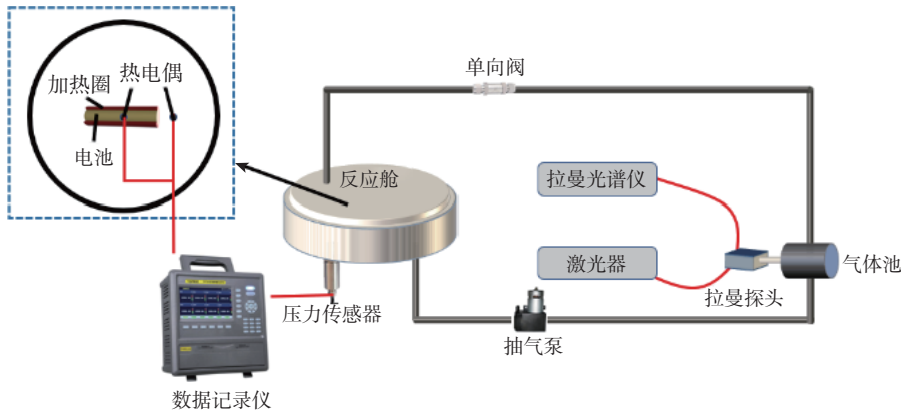


图 4 实验装置示意图
Fig. 4 Schematic diagram of experimental device

3 验证结果与讨论

3.1 锂离子电池热失控行为

不同实验工况下锂离子电池表面温度、释放气体温度、反应舱内部压力及电池电压变化如图 5 所示。锂离子电池热失控可分为 3 个阶段: ①阶段 1,

电池安全阀开启前, 电池表面温度在加热装置的作用下稳定升高; ②阶段 2, 电池安全阀开启, 电池内部反应生成的气体及部分电解液在压力作用下高速喷出, 反应舱内压力出现小幅度上升, 快速喷出的气体带走了部分热量, 并对电池有一定冷却作用, 此时电池表面温度出现小幅度下降, 随后电池

温升速度明显高于上一阶段；③阶段 3，电池发生热失控，内部发生多种放热副反应，生成大量气体，内

部压力剧烈上升，电池内部材料随着快速喷出的气体电池表面温度、电池释放气体温度及反应舱内部压力急剧上升，电池电压完全消失。

不同实验工况下，电池安全阀打开温度 T_1 、热失控起始温度 T_2 、热失控时容器内部的压力变化 ΔP 、释放气体最高温度 T_{gmax} 及热失控最高温度 T_{max} 如表 2 所示。可知，在电池正极材料相同时，安全阀打开温度、热失控起始温度随着 SOC 的升高而降低；热失控时容器压力变化、气体最高温度随 SOC 的升高而升高。锂离子电池在充电时，正极材料失去锂，导致正极材料中的 Ni 和 Co 等金属元素化合价上升，锂离子通过隔膜嵌入到石墨负极中。随着电池 SOC 的增加，电池正极材料失去的锂离子数量增加，高化合价的金属阳离子数量越多，而高价态的金属阳离子较为活泼，导致正极热稳定性变差；此外，随着 SOC 的增加，锂离子从嵌入到负极的数量增加，导致插层碳的不稳定性提高，反应活化能降低^[16]。因此，电池 SOC 越高，就越容易发生热失控^[17]。SOC 相同时，LCO 电池的安全阀打开温度与热失控起始温度高于 NCM 电池，说明相同条件下正极材料为 NCM 的电池更容易发生热失控。NCM 电池在热失控时的容器压力变化、气体最高温度及热失控最高温度高于 LCO 电池，说明热失控后产生气体量更大，释放热量更多。

3.2 锂离子电池热失控气体成分分析

由于锂离子电池热失控产生的主要气体成分为 H_2 、CO、 CO_2 及烃类气体，而烃类气体种类较多，本文对 H_2 、CO、 CO_2 及空气中的固有气体 N_2 和 O_2 进行标定，通过相减的方式计算出烃类气体的体积分数。根据标定后的拉曼特征峰峰高-气体体积分数模型计算不同实验工况下锂离子电池热失控气体体积分数如表 3 所示。锂离子电池热失控后生成大量气体，导致 N_2 与 O_2 含量明显下降。由于 N_2 作为惰性气体在热失控过程中不参与反应，而 N_2 体积分数随着 SOC 的增加逐渐降低，说明随着 SOC 的增加热失控气体量增加。100% SOC 的 NCM 电池在热失控后容器内的 O_2 含量大幅度下降，在热失控时发生了剧烈的燃烧现象，导致 CO_2 体积分数高于其余实验工况下的电池，但由于电池处于受限空间内，氧气在消耗后无法得到补充，燃烧不完全，导致 CO 占比明显高于其余电池。随着 SOC 的升高，电池储能的电能增加，内部物质热稳定性下降，热失控时的反应更加剧烈并最终导致各类生成的气体含量呈上升趋势。SOC 为 75% 时，2 种电池热失控后的 CO、 CO_2 、 H_2 浓度相差不大，但 NCM 电池热失控后烃类气体含量明显

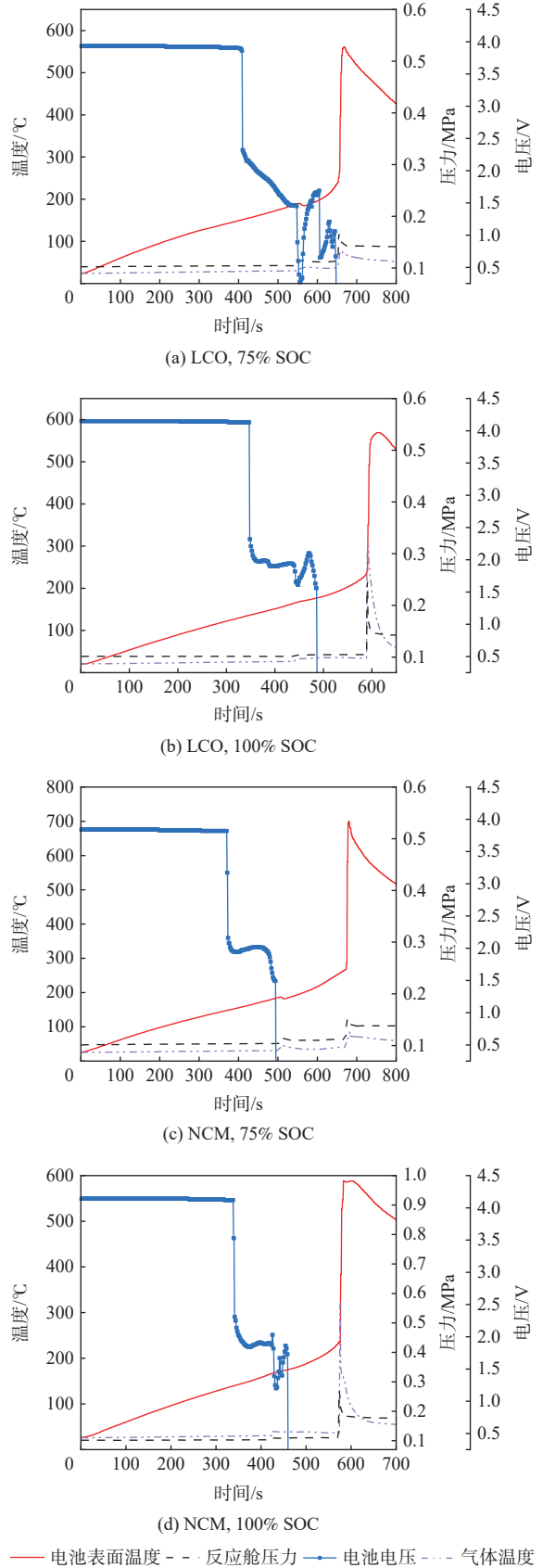


图 5 不同实验工况下温度、电压、压力曲线
Fig. 5 Temperature, voltage and pressure curves under different experimental conditions

表 2 锂离子电池在不同实验条件下的实验数据

Table 2 Experimental data of lithium ion battery under various experimental conditions

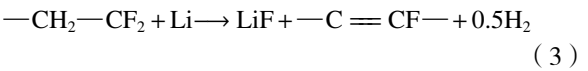
正极材料	$T_1/^{\circ}\text{C}$		$T_2/^{\circ}\text{C}$		$\Delta P/\text{MPa}$		$T_{\text{gmax}}/^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	
	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC
	LCO	189.03	164.77	266.43	233.82	0.038 6	0.141 8	77.9	300.03	561.65
NCM	186.24	162.59	264.95	232.98	0.051 5	0.165 6	85.69	321.26	699.95	588.3

表 3 锂离子电池热失控气体分析结果

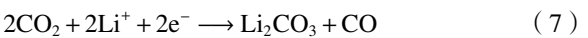
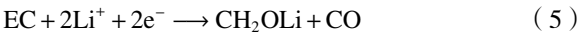
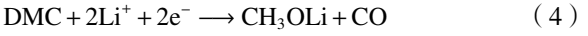
Table 3 Analysis results of thermal runaway gas of lithium ion battery

正极材料	N ₂ 体积分数/%		O ₂ 体积分数/%		H ₂ 体积分数/%		CO ₂ 体积分数/%		CO体积分数/%		C ₂ H ₄ 体积分数/%	
	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC	75%SOC	100%SOC
	LCO	67.89	54.54	14.31	11.26	5.92	8.81	4.86	5.30	3.58	11.95	3.44
NCM	59.75	39.89	14.57	4.71	5.66	11.56	5.21	7.25	4.21	22.02	9.31	14.57

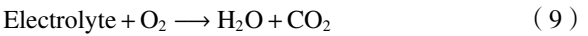
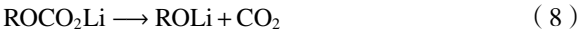
高于 LCO 电池,说明在热失控时发生的副反应类型较多。其中, H_2 主要来源于黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)在高温下与嵌入负极中的锂发生反应后的产物^[18]:



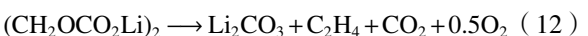
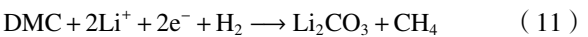
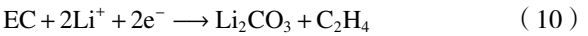
CO 则是由锂与电解液及 CO_2 的还原反应生成^[19]:



SEI 中的亚稳定成分,如 ROCO_2Li 在 $90\sim120\text{ }^\circ\text{C}$ 范围热解,释放 CO_2 。此外,电解液燃烧后同样会生成 CO_2 ^[20]:



烃类气体则主要由 SEI 的分解及电解液与负极中镶嵌的 Li 反应生成^[21]:



3.3 锂离子电池热失控气体爆炸危险性分析

为方便计算,烃类气体爆炸下限可由 CH_4 替代^[13]。 H_2 、 CO 、烃类气体(假设为 CH_4)的爆炸下限分别为 5%、12.5% 和 4%。结合式(1)和式(2)计算不同实验工况下锂离子电池热失控气体爆炸下限,如图 6 所示。可知,在不考虑惰性气体 CO_2 的情况下,100% SOC 的 NCM 电池热失控气体爆炸下限最高,主要原因是:爆炸下限较高的 CO 占比较高,导致混合气体的爆炸下限高于其余电池。电池种类相同时,在不考虑惰性气体的情况下,电池 SOC 越高,爆炸

下限越高,混合气体爆炸危险性越低,结合表 2 可得,虽然高 SOC 的电池热失控产生威胁较大,但低 SOC 的电池在热失控后残余的气体仍具有较高的爆炸危险性。在考虑惰性气体对混合气体爆炸下限的影响后,所有实验工况下的混合气体爆炸下限均出现上升,其中 75% SOC 的 LCO 电池爆炸下限上升最明显,虽然 75% SOC 的 LCO 电池热失控后实验舱内的 CO_2 占比最低,但除去实验开始前已经存在的 N_2 与 O_2 后,其生成的 CO_2 占比在 4 种实验工况中最高,导致其爆炸下限上升幅度最大。无论是否考虑惰性气体的影响,各实验工况下的气体爆炸下限均低于 CO ,因此,在处理锂电池热失控事故时应考虑残余气体二次爆炸的风险。

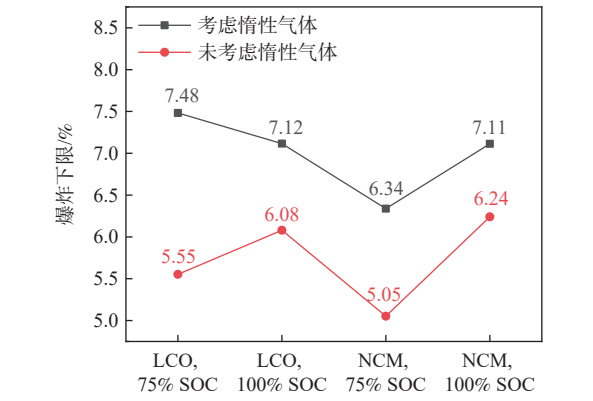


图 6 热失控气体爆炸下限
Fig. 6 Lower explosion limit of thermal runaway gas

4 结 论

1) 本文分析了激光拉曼光谱气体检测技术应用于锂离子电池热失控气体成分分析的可行性,结合爆炸极限经验公式构建热失控气体成分及危险性快速分析方法,通过实验对方法可行性进行验证。
2) 拉曼光谱分析结果表明, H_2 、 CO 、 CO_2 及烃类气体生成量随 SOC 的升高而升高,相同 SOC 下

NCM 电池热失控后生成的可燃气体量更多, 100% SOC 的 NCM 电池在热失控时出现燃烧现象并消耗了大量 O₂。

3) 热失控时生成的 CO₂ 会显著提高混合气体的爆炸下限, 在不考虑惰性气体对热失控气体爆炸下限的影响时, 气体爆炸下限随 SOC 上升而上升, 较低 SOC 的电池热失控生成的气体更容易达到爆炸条件。

参考文献 (References)

[1] 华政, 梁风, 姚耀春, 等. 电动汽车电池的发展现状与趋势[J]. 化工进展, 2017, 36(8): 2874-2881.
HUA Z, LIANG F, YAO Y C, et al. Status and development trend for battery of electric vehicles[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(8): 2874-2881(in Chinese).

[2] 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[J]. 电池工业, 2020, 24(4): 193-201.
RUI X Y, FENG X N, HAN X B, et al. Review on the thermal runaway propagation of lithium-ion batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2020, 24(4): 193-201(in Chinese).

[3] 张青松, 罗星娜, 程相静, 等. 基于锂离子电池温降指数的细水雾添加剂筛选方法[J]. 北京航空航天大学学报, 2020, 46(6): 1073-1079.
ZHANG Q S, LUO X N, CHENG X J, et al. Method for screening fine water mist additive based on temperature drop index of lithium-ion battery[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2020, 46(6): 1073-1079(in Chinese).

[4] 许辉勇, 范亚飞, 张志萍, 等. 针刺和挤压作用下动力电池热失控特性与机理综述[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(4): 1113-1126.
XU H Y, FAN Y F, ZHANG Z P, et al. Thermal runaway characteristics and mechanisms of Li-ion batteries for electric vehicles under nail penetration and crush[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(4): 1113-1126(in Chinese).

[5] 张青松, 赵启臣. 过充循环对锂离子电池老化及安全性影响[J]. 高电压技术, 2020, 46(10): 3390-3397.
ZHANG Q S, ZHAO Q C. Effects of overcharge cycling on the aging and safety of lithium ion batteries[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(10): 3390-3397(in Chinese).

[6] 贺元骅, 郭君, 王海斌, 等. 振动环境对锂离子电池热失控危险性的影响[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(29): 12242-12246.
HE Y H, GUO J, WANG H B, et al. Impact of vibration on thermal runaway risk of lithium-ion battery[J]. Science Technology and Engineering, 2020, 20(29): 12242-12246(in Chinese).

[7] 郭志慧, 崔潇丹, 赵林双, 等. 高镍三元锂离子电池火灾及气体爆炸危险性实验[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(1): 193-200.
GUO Z H, CUI X D, ZHAO L S, et al. Experimental research on fire and gas explosion hazards of high nickel lithium-ion battery [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(1): 193-200 (in Chinese).

[8] 张青松, 刘添添, 赵洋. 受限空间环境压力对三元锂离子电池热失控影响[J]. 中国安全生产科学技术, 2021, 17(6): 36-40.

ZHANG Q S, LIU T T, ZHAO Y. Effect of environmental pressure in confined space on thermal runaway of ternary lithium ion battery[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2021, 17(6): 36-40(in Chinese).

[9] FERNANDES Y, BRY A, DE-PERSISI S. Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2018, 389: 106-119.

[10] YUAN L M, DUBANIEWICZ T, ZLOCHOWER I, et al. Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 144: 186-192.

[11] GOLUBKOV A W, FUCHS D, WAGNER J, et al. Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivine-type cathodes[J]. RSC Advances, 2014, 4: 3633-3642.

[12] SUN J, LI J, ZHOU T, et al. Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery[J]. Nano Energy, 2016, 27: 313-319.

[13] SAID A O, LEE C, STOLIAROV S I. Experimental investigation of cascading failure in 18650 lithium ion cell arrays: Impact of cathode chemistry[J]. Journal of Power Sources, 2020, 446: 227347.

[14] BULDAKOV M A, KOROLKOV V A, MATROSOV I I, et al. Analyzing natural gas by spontaneous Raman scattering spectroscopy[J]. Journal of Optical Technology, 2013, 80(7): 426-430.

[15] SOMANDEPALLI V, MARR K, HORN Q. Quantification of combustion hazards of thermal runaway failures in lithium-ion batteries[J]. SAE International Journal of Alternative Powertrains, 2014, 3(1): 98-104.

[16] PENG Y, YANG L Z, JU X Y, et al. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with LiFePO₄ cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120916.

[17] BAK S M, HU E Y, ZHOU Y N, et al. Structural changes and thermal stability of charged LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(24): 22594-22601.

[18] PASQUIER A D, DISMA F, BOWMER T, et al. Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(4): 472-477.

[19] YOSHIDA H, FUKUNAGA T, HAZAMA T, et al. Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging[J]. Journal of Power Sources, 1997, 68(2): 311-315.

[20] KIM G H, PESARAN A, SPOTNITZ R. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 170(2): 476-489.

[21] DIAZ F, WANG Y F N, WEYHE R, et al. Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries[J]. Waste Management, 2019, 84: 102-111.

Rapid detection analysis method of thermal runaway gas composition and risk of lithium ion battery

ZHANG Qingsong^{*}, LIU Tiantian, HAO Chaolong, QU Yirun, ZHANG Wei, CHEN Da

(Key Laboratory of Civil Aviation Thermal Hazards Prevention and Emergency Response, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: In order to quickly analyze the composition and risk of thermal runaway gas in lithium ion batteries, an analysis method based on laser Raman spectroscopy and the empirical formula is proposed. Using the independently designed gas detection platform of the lithium ion battery, the composition and explosion risk of runaway gas released by a 18650 lithium ion battery with different charge states (75%,100%) and different cathode materials (LCO,NCM) were studied. According to the experimental findings, the NCM battery releases more flammable gas following thermal runaway than the LCO battery under the same state of charge (SOC). After thermal runaway, the proportion of CO in the container of NCM battery with 100% SOC is as high as 22.02%. With the increase of SOC, the amount of combustible gas generated by the thermal runaway of lithium ion batteries increases. Under different experimental conditions, the gas after the thermal runaway of the lithium-ion battery still had a high explosion risk. The findings demonstrate the viability of using laser Raman spectroscopy to identify lithium-ion battery thermal runaway gas, and they offer a theoretical foundation and technical backing for the quick identification and evaluation of the composition of thermal runaway gas and explosion danger.

Keywords: lithium ion battery; thermal runaway; Raman spectroscopy; gas detection; explosion limit

Received: 2021-11-05; **Accepted:** 2021-12-13; **Published Online:** 2022-03-03 07:20

URL: kns.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20220301.1707.002.html

Foundation items: Key Program of the Joint Fund for Civil Aviation Research with National Natural Science Foundation of China (U2033204); Central University Basic Research Business Fee Project Special Project of Civil Aviation University of China (3122023022)

*** Corresponding author.** E-mail: nkzqsong@126.com