

基于自燃理论对电动汽车锂离子电池热失控的探讨

李 东

中国人民警察大学 河北 廊坊 065000

摘要: 随着“碳达峰”和“碳中和”的提出,我国的电动汽车项目也得以高速发展。然而,锂离子电池作为其主要的能量载体,也必将导致锂离子电池火灾的频繁发生,从而造成一定的生命和财产损失。锂离子电池具有能量密度高、电解液成分复杂、着火后不易扑灭等火灾危险性。本文旨在对以锂离子电池为能量载体的电动汽车进行起火原因的总结以及对整个燃烧过程进行完整的阐述。其原因从Semenov自燃理论、Frank-Kamenetski自燃理论、连锁反应理论角度出发,通过其理论原理,从宏观角度阐述起火原因。同时对起火燃烧过程进行探讨,对预防锂离子电池火灾提出建议。

关键词: 电动汽车; 锂离子电池; 热失控; 热自燃理论; 火灾

1 引言

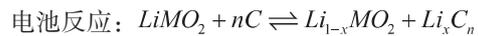
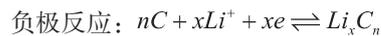
随着全球对环保和可持续发展的关注,“碳达峰”“碳中和”目标推动了新能源汽车发展。电动汽车在我国发展迅猛,但其核心部件锂离子电池的安全性问题,尤其是热失控引发的火灾,日益凸显。锂离子电池虽有能量密度高、体积小等优点,但存在电解液复杂、火灾难以扑灭等危险性^[1],不仅对人员生命安全构成威胁,还可能导致巨大的财产损失^[2]。近年来,电动汽车火灾频发,热失控是主因。本文从热自燃理论出发,总结锂离子电池热失控起火原因,分析燃烧过程,结合Semenov、Frank-Kamenetski自燃理论和连锁反应理论,揭示其内在机制,并提出预防措施,为电动汽车安全设计、使用和维护提供理论支持和实践指导。

2 锂离子电池工作原理

在过去十多年中,电动汽车的推广得益于锂离子电池价格的下降和性能的提升。锂离子电池的正极材料主要包括金属氧化物、聚阴离子盐和其他化合物。金属氧化物中,层状结构和尖晶石型是主要类型,常见的层状金属氧化物有钴酸锂、镍酸锂和镍钴锰三元材料;聚阴离子盐则包括磷酸盐、硅酸盐、硫酸盐、硼酸盐和钛酸盐等;其他化合物如氟化物、硫化物和硒化物也可用作正极材料。目前,已经实现商业化生产和应用的正极材料包括磷酸铁锂、锰酸锂、钴酸锂、镍钴锰三元材料和镍钴铝酸锂。

锂离子电池是指锂离子在正负极之间移动的可充电电池,主要由正极、负极、隔膜和电解液组成。负极材料通常由碳制成,隔膜是允许离子通过的微孔膜。在充电过程中,锂离子从正极移动到负极,负极富锂而正极贫锂;放电时,锂离子则从负极回到正极。锂离子在正

负极之间的移动伴随充电和放电过程。锂离子电池的电化学反应可以用相应的表达式表示。其中锂离子电池的电化学表达式如下:



式中M=Co、Ni、Fe、W等。

热失控的诱因主要包括机械损伤、过充和内部短路等。在这些因素的影响下,锂离子电池内部活性材料会发生剧烈的放热反应。当电池内部温度超过可控范围时,就会导致热失控。

3 从不同热自燃理论角度介绍电池起火原因

3.1 不同热自燃理论的研究对象

汽车制造商设计了多种电池包结构(如分布箱体式、层叠模组式和均布模组式),以满足不同需求。电动汽车火灾的主要原因是电池单体热失控,它会引发火灾并扩散至相邻电池单体或模组。Semenov自燃理论适用于分析单体电池的热失控,而Frank-Kamenetski理论适用于分析多个模组的热失控。此外,连锁反应理论指出,热失控中的自由基累积和热量积累会加速反应并释放气体。研究显示,锂离子电池热失控时,每安时(Ah)平均释放1.96升气体,且电池能量密度越高,热失控触发温度越低(每增加1Wh/L,触发温度降低0.42℃)。

3.2 从Semenov自燃理论出发

谢苗诺夫热自燃理论基本观念是:某一反应体系在初始条件下,进行缓慢的氧化还原反应,反应产生的热量,同时向环境散热,当产生的热量大于散热时,体系的温度升高,化学反应速度加快,从而产生更多的热量,反应体系的温度进一步升高,直至着火燃烧。

Semenov自燃理论的研究对象是预混可燃气体，当电池单体热失控时，电池内部分解出可燃气体，在电池单体内形成压力，所以电池单体就可假设为可燃混气的容器。而热失控的发生表明放热因素大于了散热因素，热量不能及时排除，从而导致了热量的积累。其中：

$$\text{放热速率公式: } \dot{q}_g = \Delta H_c \cdot V \cdot K_n C_A^k e^{-E/RT}$$

$$\text{散热速率公式: } \dot{q}_l = Sh(T - T_o)$$

其中：h—对流换热系数

S—表面积

T—反应过程中温度

放热因素大于散热因素及 $\dot{q}_g = \Delta H_c \cdot V \cdot K_n C_A^k e^{-E/RT} > \dot{q}_l = Sh(T - T_o)$ ，DING^[3]等人的研究指出，当锂离子电池温度达到60~80℃时，开始出现轻微产气现象。随着温度升高，SEI膜会重构并逐渐被破坏，进而引发分解反应，导致电极结构受损、隔膜熔化，最终正负极短路。此时，电池内部热量迅速积累，散热速率远低于放热速率，从而触发热失控。当电池内积累的可燃气体和热量达到一定量时，电池会膨胀直至破裂，暴露于空气中的可燃气体与氧气接触后，可能引发燃烧甚至喷射火焰。

3.3 从Frank-Kamenetski自燃理论出发

Frank-Kamenetski自燃理论主要是针对于堆积固体的自燃情况，Semenov自燃理论研究体系内的温度趋于一致，而Frank-Kamenetski自燃理论研究的体系内的温度是不一致的。它的判断依据是根据自热体系是否得到稳态的温度分布而确定的。Frank-Kamenetski自燃理论提出了四点假设：

- (1) 反应速率由阿伦尼乌斯定律描述： $W_s = K_n C_{A0}^n e^{-E/RT}$ ；
- (2) 着火前反应物浓度不变，及 $C_A = C_{A0}$ ；
- (3) 边界温度与环境温度相同，及 $T_{in} = T_{out}$ ；
- (4) 热力学参数不随温度变化。

当电池单体引起单个电池模组自燃时，由于多个电池模组的叠加、堆积，导致了热量和火焰迅速在堆叠的电池模组间扩散。根据方程

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x_1^2} + \left(\frac{x_0}{y_0}\right)^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial y_1^2} + \left(\frac{x_0}{z_0}\right)^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z_1^2} = -\frac{\Delta H_c K_n C_{A0}^n E x_0^2}{KRT_\alpha^2} e^{-E/RT_\alpha} e^{\rho(\theta)}$$

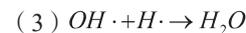
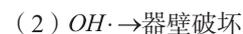
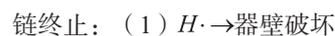
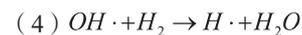
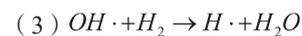
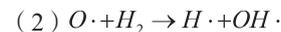
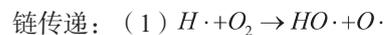
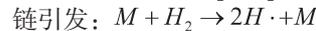
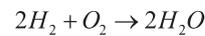
$$\delta = \frac{\Delta H_c K_n C_{A0}^n e^{-E/RT_\alpha}}{KRT_\alpha^2} x_0^2 E$$

其中： δ ——表征了自热体系内部化学反应放热量和通过边界向外传热量的相对大小—自然准则参数

可知，当锂离子电池模组热失控而着火时， $\delta > \delta_{cr}$ ，及自然准则参数大于临界自然准则参数，上述方程无解，体系着火。

3.4 从链锁理论出发

链锁反应理论认为，反应自动加速并不一定依靠热量的积累，也可以通过积累产生的自由基使反应自动加速。链锁反应包括三步，及链引发、链传递、链终止。其中，链引发是起始组分吸收能量，产生自由基的过程，而致使反应开始链引发的可能是光、热或者是引发剂。在锂离子电池包火灾中，大部分导致链引发的原因是热。热激活了自由基，在电池包内部，热失控产生了很多的可燃气体，一些研究^[4]确定了商用电池类型在热失控过程中产生的部分可燃气体的组成和体积。如CO、H₂、C₂H₄等，这些研究发现CO浓度为5-30%，CO₂浓度为20-90%，H₂浓度为5-30%，其中以H₂为例阐述链锁反应理论，电池包中产生的H₂与O₂反应得到化学方程式：



由此可见，在锂离子电池着火之后，链锁反应也助长了火势的增长，自由基与高温一同作用于已经热失控的电池上，更导致了热失控反应的不可逆行为。

4 锂离子电池的燃烧过程

DING研究指出，锂离子电池在不同温度下会经历多种热失控反应。当温度处于60~80℃时，电池内开始产生少量气体；升至90℃时，SEI膜发生重构；进一步升高到100~140℃时，SEI膜被破坏并分解，锂负极直接与电解质接触，生成乙烯、乙烷等可燃气体，破坏电极结构。温度达到130~180℃时，隔膜熔化，正负极短路，电池内部压力急剧上升，导致膨胀甚至破裂^[5]。此时，大量可燃气体与空气接触，极易引发燃烧或爆炸。QIAN^[6]的研究表明，热失控的诱因主要包括机械滥用（如挤压、碰撞、针刺）、电滥用（如短路、过充过放）和热滥用（如热管理系统失效）。这些因素均会导致电池内部温度升高，从而触发热失控。本文通过深入分析电池内部的微观变化，为后续研究提供了更丰富的细节和思路。

5 建议

根据以上内容得知，热失控一旦形成，动力锂离子电池着火就很容易发展成电动汽车火灾，故提出以下建议：

为降低电动汽车火灾风险，需从多方面入手：一是确保电池单体放热速率低于散热速率，可集成微型液氮消

防系统,快速冷却防止热失控蔓延;二是降低电池周围氧含量,设计可抽真空的电池包外壳,并采用直径50 μm 、喷雾速度5~10m/s的细水雾灭火系统;三是设计长5m、宽2.5m、高0.6m的轻便电动汽车防护罩(EVFE)^[7],配合灭火措施,将电池温度控制在50 $^{\circ}\text{C}$ 以下,保障人员安全;四是加强驾驶员安全意识,避免超速和危险驾驶,充电桩需配备紧急切断电源感应器,制定统一建设标准,同时电池制造商要提升产品质量和耐受性。通过以上措施,可推动电动汽车安全普及。

参考文献

[1]WANG Q, PING P, ZHAO X. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 210-24.

[2]RAPPSILBER T, YUSFI N, KRÜGER S. Meta-analysis of heat release and smoke gas emission during thermal runaway of lithium-ion batteries [J]. Journal of

Energy Storage, 2023, 60.

[3]奕丁,艳杨,锴陈.锂离子电池智能消防及其研究方法[J].储能科学与技术,2022.

[4]GOLUBKOV A W, FUCHS D, WAGNER J. Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes [J]. RSC Adv, 2014, 4(7):3633-42.

[5]LI W, WANG H, ZHANG Y. Flammability characteristics of the battery vent gas: A case of NCA and LFP lithium-ion batteries during external heating abuse [J]. Journal of Energy Storage, 2019, 24.

[6]钱宇清,左付山,健叶.锂离子电池热失控机理分析及控制方法研究[J].电源技术,2022.

[7]KANG S, KWON M, YOON CHOI J. Full-scale fire testing of battery electric vehicles [J]. Applied Energy, 2023, 332.