

磷酸铁锂动力电池过充安全特性试验研究

刘进程, 娄 岗, 钟雄武, 黄 河, 张 彪

(中车时代电动汽车股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘 要:对方形磷酸铁锂动力电池进行过充热失控试验, 总结出磷酸铁锂电池过充热失控的四个阶段, 为电池系统过充热失控的预测与防控提供参考。

关键词:动力电池; 磷酸铁锂; 过充热失控; 预测与防控

中图分类号: U469.72; TM912.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-3331(2022)04-0052-04

Test Study on the Overcharge Safety Characteristics of Lithium Iron Phosphate Power Battery

LIU Jincheng, LOU Gang, ZHONG Xiongwu, HUANG He, ZHANG Biao

(CRRC Electric Vehicle Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The authors conduct an overcharge thermal runaway test on the square lithium iron phosphate power battery. They summarize four stages of the overcharge the thermal runaway for lithium iron phosphate battery, which provide references for the prediction and prevention of the overcharge thermal runaway for the battery system.

Key words: power battery; lithium iron phosphate; overcharge thermal runaway; prediction and prevention

电动汽车自燃、起火、爆炸的事故时有发生^[1-4], 绝大部分是由电池故障造成的。引发电动汽车电池安全事故的主要因素包括过充、过放、机械损伤、电池老化、电池过温等, 其中电池过充是发生热失控事故的高风险因素^[2]。本文研究在新能源汽车上广泛应用的磷酸铁锂电池因过充诱发热失控的外特征与内部反应机理之间的关系。

布置温度传感器, 记录试验过程的温度。试验过程中采集电池的电压。

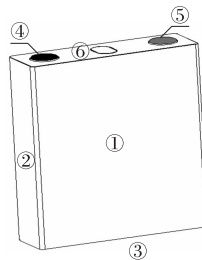


图1 温度采样布置示意图

1 过充试验

1.1 试验准备

试验样品为新的方形铝壳磷酸铁锂单体电池, 正极材料为磷酸铁锂, 负极材料为石墨。电池能量密度为 164.8 Wh/kg, 额定容量为 206 Ah。正常工作电压范围为 2.5~3.65 V; 充电和放电工作温度范围分别为 0~55 ℃、-20~55 ℃。

如图 1 所示, 在单体电池的正表面中心①、侧面中心②、底面中心③、负极④、正极⑤、防爆阀⑥位置

为保证电池的过充试验数据与实际情况接近, 单体电池的正表面和背表面用夹具固定, 防止过充时内部产气引起电池的结构变化。夹具表面采用包裹隔热棉的方式进行隔热, 减少热量散失, 模拟电池包的实际情况^[4]。

1.2 试验方法及结果

为研究电池过充过程中电压、温度和直流内阻

收稿日期: 2021-11-12。

第一作者: 刘进程 (1983—), 男, 硕士; 工程师; 主要从事动力电池系统设计及开发工作。E-mail: liujincheng.cy@crrecg.cc。

(DCR)的变化情况,进行以下试验^[5-7],方法及结果如下:

1) 单体电芯定容测试。室温下,采用 206 A 的电流恒流放电至 2.5 V;然后采用 206 A 的电流充电至 3.65 V,之后转 3.65 V 恒压充电至充电电流小于 10.3 A 时停止,搁置 1 h;采用 206 A 的电流恒流放电至 2.5 V,记录电池的放电容量;重复以上测试步骤 3 次。试验结果:单体电池容量分别为 206.5 Ah、206.7 Ah、207.1 Ah,符合标称容量要求。

2) 过充热失控测试。室温下,单体电池初始 SOC 为 0,在 1 C 电流下进行恒流过充,采用充电 6 min、静置 10 s 交替的方式进行,循环 12 次,直至 4 564 s 时电池的温度和电压均急剧上升,电池内部开始发生热失控,充电结束时间为 4 680 s。记录试验全过程的电池表面温度如图 2 所示,热失控后,负极最高温度为 340 °C,正极最高温度为 272.6 °C,防爆阀最高温度为 84.4 °C,正表面最高温度为 278.6 °C,侧面最高温度为 222.6 °C,底部最高温度为 188.5 °C;电压随试验时间变化的情况如图 3 所示,过充电压最高达到 32 V。

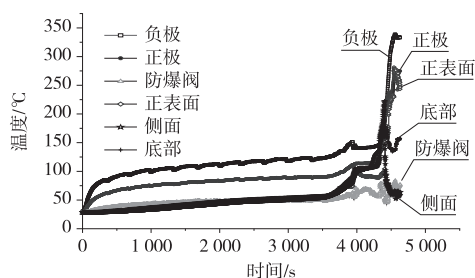


图2 电池表面不同位置温度随时间变化曲线

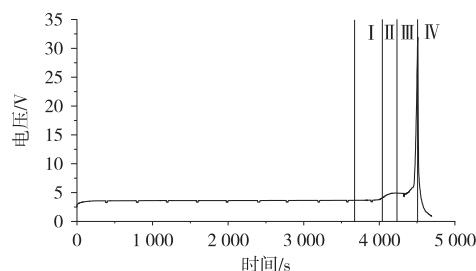


图3 电池电压随时间变化曲线

3) 为进一步了解过充试验过程中单体电池内部的变化规律,用单体电池直流内阻来表征过充试验过程中单体电池内部的变化。电池直流内阻测试方法

参考 GB/T 31467.2—2015 中 7.2 条^[8],试验结果如图 4 所示,直流内阻变化具有规律性: SOC 低于 100%,电池的直流内阻变化不明显;SOC 高于 100%,直流内阻直线增大,SOC 在 117%时直流内阻达到最大值 1.3 mΩ,随后急剧减小。因试验全过程采用恒流方式,所以充电 SOC 随时间呈线性增加,SOC 由 0%增大到 126%。

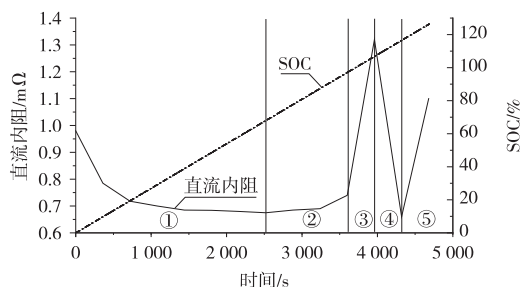


图4 电池直流内阻和电池充电电量随时间变化曲线

2 试验结果分析

电芯定容试验结果表明,试验的电芯符合标称容量的要求,可用于后续试验。

2.1 电池表面不同位置温度分析

从图 2 中可以发现,电池表面温度随着充电时间的增加整体呈上升趋势,电池发生热失控前,电池表面温度分成三层:低温层是电池正表面、侧面、底部和防爆阀表面,中温层是电池正极表面,高温层是电池负极表面。因该电池负极的热传导路径是电池负极材料(石墨)-集流体(铜箔)-极耳(铜)-负极极柱;正极的热传导路径是电池正极材料(磷酸亚铁锂)-集流体(铝箔)-极耳(铝)-正极极柱;正表面、底部、防爆阀的热传导路径是电池负极(石墨)/正极材料(磷酸亚铁锂)-隔膜(聚丙烯膜)-电芯壳体(铝)。因铜的热导率>铝的热导率>隔膜的热导率,因此电池负极温度>正极温度>电芯表面的温度。这说明电池负极柱温度更能及时、准确地反映电池内部温度的变化^[5],因此,在电池 PACK 集成设计中,应将电池温度采样点置于负极极柱附近。

2.2 电池电压分析

从图 3 可知,电池热失控前,电池电压随着充电时间增加。正常充电区间(约 4 000 s 内),电池处于

充电的平台期,电池电压相对稳定只有小幅增加;4 000~4 220 s 电池电压第一次快速增长,电压增长至 4.9 V;4 450~4 500 s 电池电压极速增至 32 V;然后快速下降至 0.1 V 左右。

2.3 SOC 和直流内阻分析

从图 4 可知,电池内阻先减小后增大,2 660 s 内的直流内阻小于 1 m Ω ,过充至约 3 900 s 直流内阻达到最大值 1.3 m Ω 。试验过程中电池直流内阻的变化与电池内部的化学反应相关。根据内阻变化特征将全过程分成如图 4 所示的 5 个区间:

1) 区间①和区间②是电池的正常充电反应,且充电过程中电池温度升高,直流内阻先减小后增大。

2) 区间③电解液发生分解反应,产生大量气体,导致直流内阻急剧增加。

3) 区间④因电池内部温度升高,导致隔膜大面积收缩,电池内部形成多处内短路,直流内阻急剧下降。

4) 区间⑤因大量电解液通过防爆阀喷出,电池内部的电解液大量减少,导致离子浓度急剧下降,同时电池卷芯之间产生大量气体,导致直流内阻急剧增大。

因此,电池在过充热失控过程中,其直流内阻有剧烈的变化,此变化规律可为电池安全预警提供参考。

2.4 电池热失控分析

根据图 3 可将电池过充全过程分为 4 个阶段。为明晰电池热失控特征,将结合电池内部反应机理和图 2 中的数据分析:

1) 阶段 I。充电时间段:3 678~4 046 s。在 3 856 s 左右电解液开始分解,电压小于 4.5 V。石墨负极表面开始析锂,并与电解液反应,导致 SEI 膜厚度增加,内阻明显增大,电池的温升速率高于正常充电阶段。

2) 阶段 II。充电时间段:4 046~4 232 s。在 4 210 s 电池电压达到 4.90 V,后有小幅降低,说明 SEI 膜开始分解。电解液分解加剧,产生大量气体,4 232 s 电池明显鼓胀。

3) 阶段 III。充电时间段:4 232~4 504 s。在第 4 325 s 左右,防爆阀开启,热失控发生,此时电压为

4.77 V,负极极柱温度为 150.3 $^{\circ}\text{C}$ 。电解液及分解产物冲出电池,带走部分热量,负极温度稍微降低至 141 $^{\circ}\text{C}$ 。4 504 s 左右,电池内阻急剧增大,电压迅速升高至 32 V 左右,电池产生大量白色烟雾,内部成分剧烈分解。

4) 阶段 IV。充电时间段:4 504~4 688 s,隔膜大面积收缩,大规模内短路发生,电压迅速降低至 0.3 V 左右,温度急剧升高,因隔膜对热量的阻隔大大减少,热量能快速到达电池壳体表面,不同位置的温度差缩小。到 4 635 s 最高温度达到 340 $^{\circ}\text{C}$ 。

上述不同充电阶段的特征总结如下:阶段 I 至阶段 II 为过充初期,电池电压超出正常值,电池表面温升加快,初期的电特征和热特征变化不明显,但可识别。初期如果停止充电,磷酸铁锂电池不会引发热失控,处于安全状态。阶段 III 为过充中期,对电池存在破坏性的损伤,此阶段的热特征明显,及时停止充电,有可能阻止电池的热失控发生,但电池经过此过程将不能再充放电。阶段 IV 为过充末期,电芯隔膜大面积收缩,电池的内短路大量发生,电池内部气压进一步增大,安全阀开启,热失控发生,此过程停止充电也无法规避热失控的发生。

3 结束语

通过对某款磷酸铁锂电池进行 1 C 过充试验,选取温度、电压、内阻 3 个测试变量,结合电池内部反应机理,对磷酸铁锂方形动力电池过充发热失控全过程进行研究^[9-10]。通过试验提取数据变化特征,各阶段的电压和温度特征明显,可用于电池管理安全保护策略的制定,也可为电池管理系统的早期安全风险识别、预防安全事故发生提供参考,同时可指导电池系统集成设计。

参考文献:

- [1] 平平. 锂离子电池热失控与火灾危险性分析及高安全性电池体系研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2014.
- [2] 汤依伟. 基于电化学—热耦合模型的锂离子动力电池放电行为研究[D]. 长沙:中南大学,2013.
- [3] 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[J]. 科技导报,2016,34(6):32-38.

- [4] FENG Xuming, OUYANG Minggao, LIU Xiang, et al. Thermal runaway. mechanism of lithium ion battery forelectric vehicles: A review[J]. Energy Storage Materials, 2018(10):246-267.
- [5] WANG Qingsong, PING Ping, ZHAO Xuejuan, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2012(208):210-224.
- [6] 邓志彬, 韩旭, 刘全义, 等. 不同体系中 18650 型锂离子电池热失控传播过程研究[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(2):246-249.
- [7] 黄沛丰. 锂离子电池火灾危险性 & 热失控临界条件研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2018.
- [8] 全国汽车标准化技术委员会. 电动汽车用锂离子动力电池包和系统 第2部分:高能量应用测试规程:GB/T 31467.2—2015[S]. 北京:中国标准出版社, 2015:7.
- [9] 李礼夫, 龚定旺, 韦毅, 等. 磷酸铁锂电池恒流充电过程中的温度特性分析[J]. 电源技术, 2017, 41(12):1706-1708.
- [10] 田华, 王伟光, 舒歌群, 等. 基于多尺度、电化学-热耦合模型的锂离子电池生热特性分析[J]. 天津大学学报, 2016, 49(7):734-741.

邀 请 函

《客车技术与研究》创刊于1979年,是国内目前唯一公开发行的客车领域学术期刊。本刊被《中文核心期刊(遴选)数据库》收录,是我国创刊较早、发行量较大、学术水平较高的客(汽)车专业期刊,已成为介绍国内外客车先进技术和设备的“窗口”,也是交流客车技术、宣传和推广先进工艺、促进科技成果转化的重要“阵地”,深受读者的欢迎和好评。

当前,新能源、智能网联等新技术重塑着客车行业的发展,新冠疫情也对客车行业带来了冲击,为准确把握市场和技术脉搏,进一步发挥本刊推动技术交流、促进行业发展的平台作用,现热忱邀请相关企业加入《客车技术与研究》理事会,共同擘画客(汽)车行业的美好未来!

如有意向,请联系:023-62653044。