

表面加热触发的锂离子与钠离子电池热失控行为研究

申东鑫, 钟雄武, 李 珺, 张 彪, 向南鑫

(中车时代电动汽车股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:本文通过表面加热触发方式,对比研究了锂离子与钠离子电池的热失控行为特征。试验结果表明,两类电池均呈现典型的四阶段热失控发展过程,但在关键热参数与反应行为上存在显著差异。锂离子电池表现出较为温和、可控的热失控特性,而钠离子电池虽具有更高的初始热触发阈值,其热失控过程却更为剧烈,伴随明显的燃烧及复燃现象。上述结果为锂离子与钠离子电池体系的热安全设计与工程防控提供了重要的试验依据与理论支撑。

关键词:钠离子电池; 锂离子电池; 热失控; 表面加热; 热管理

中图分类号: TM911

文献标志码: A

DOI: 10.15917/j.cnki.1006-3331.2026.04.005

Research on Thermal Runaway Behavior of Lithium-ion and Sodium-ion Batteries Triggered by Surface Heating

SHEN Dongxin, ZHONG Xiongwu, LI Jun, ZHANG Biao, XIANG Nanxin

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

Abstract: The authors conducted a comparative investigation of the thermal-runaway characteristics of lithium-ion and sodium-ion batteries by triggering thermal runaway through surface heating. The experimental results show that both types of batteries exhibit a typical four-stage thermal runaway evolution process but differ significantly in key thermal parameters and reaction behaviors. Lithium-ion batteries display relatively mild and controllable thermal runaway characteristics, whereas sodium-ion batteries, while having a higher initial thermal trigger threshold, undergo a more violent thermal runaway process accompanied by obvious combustion and re-ignition phenomena. These findings provide important experimental evidence and theoretical support for the thermal safety design and engineering prevention of lithium-ion and sodium-ion battery systems.

Key words: sodium-ion battery; lithium-ion battery; thermal runaway; surface heating; thermal management

在“双碳”战略推动下,电化学储能新型能源体系中占据重要地位^[1]。锂离子电池因具有无记忆效应、高能量密度和长寿命等优势,广泛应用于消费电子、电动汽车、储能等领域。钠离子电池凭借其与锂离子电池相似的工作机制和资源优势,正成为储能领域的重要补充^[2]。然而,在过充、挤压、过热等滥用条件下,两类电池均存在热失控风险^[3-4],严重威胁电池系统安全性^[5-6]。

当前电池热失控研究主要采用加速量热仪(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)测试与表面加热试验两种方法。ARC测试在绝热环境下可精确表征材料本征热特性,适用于基础热稳定性评估;表面加热

法通过模拟局部过热工况,能更真实地反映电池在实际应用中的热行为,在再现热传导路径与局部热点效应方面更贴近工程级热安全分析需求。相较于偏重材料层面研究的ARC测试,表面加热法在模拟实际复杂热环境方面更具优势,适用于不同电池体系及形态的热安全性对比^[7-8]。然而,现有研究多集中于单一类型电池^[9-12],对锂离子与钠离子电池热失控特性的系统性对比分析仍显不足。为此,本文采用表面加热法触发热失控,系统性地对比量产型方形锂离子与钠离子电池的热失控行为与特征差异。研究成果可为锂离子与钠离子电池的热安全设计与防控策略提供试验依据。

收稿日期: 2025-11-18。

第一作者: 申东鑫(1988—),男,主要从事动力电池与储能电池系统的研发工作。E-mail: 330402214@qq.com。

1 试验材料及方法

试验所用电池为方形硬壳锂离子电池和方形硬壳钠离子电池, 具体参数见表1。

表1 试验电池参数

电池参数	锂离子电池	钠离子电池
额定容量/Ah	228	200
充电截止电压/V	3.65	4.00
放电截止电压/V	2.5	1.5
长×高×宽/mm	174.0×205.0×54.0	173.5×207.0×71.0

试验前, 先依据 GB 38031—2025《电动汽车用动力蓄电池安全要求》^[13], 将电池以恒流恒压方式充电至 100% SOC, 随后在室温环境下静置 1 h, 以确保电化学状态稳定。

随后, 将电池放入钢制夹具中, 并用 4 个螺钉预紧固定。为有效阻断电池与夹具间的热传导, 采用高性能隔热材料进行隔热处理, 具体如图 1 所示。本文采用表面加热触发热失控, 加热板功率设定为 800 W。加热的截止条件为电池表面温升速率达到 1 °C/min。9 个热电偶 (T1~T9) 在电池正面呈九宫格排列, 具体位置如图 2 所示。电池温度和电压数据由数据采集仪 (LR8450) 记录, 采样间隔为 0.1 s。试验现场的整体布置如图 3 所示。

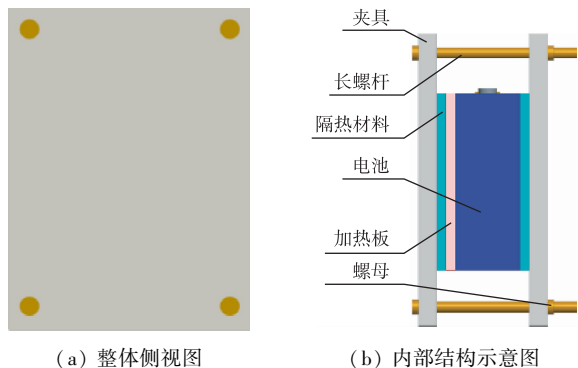


图1 电池夹紧装置示意图

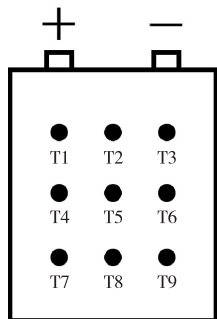


图2 热电偶设置示意图

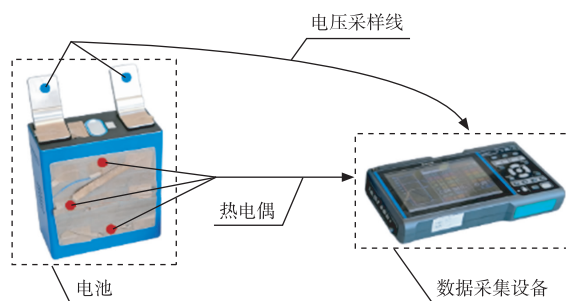


图3 试验系统连接示意图

2 锂离子与钠离子电池热失控行为阶段分析

为定量比较锂离子电池与钠离子电池在热滥用条件下的热失控行为, 本文将热失控过程划分为加热蓄热、泄压排气、热失控反应及冷却衰减四个阶段, 并系统分析各阶段的特征及两类电池之间的差异。图 4 和图 5 分别展示了两类电池的热失控现象时序图, 其中 (a) 对应阶段一 (加热蓄热), (b)~(e) 对应阶段二 (泄压排气), (f)~(h) 对应阶段三 (热失控反应), 阶段四 (冷却衰减) 在图 4 中对应 (i)~(j), 在图 5 中对应 (i)~(l)。

2.1 加热蓄热

该阶段电池整体温升缓慢, 电压基本无变化。加热元件产生的热量持续传入电池内部, 但电池自身尚未产热, 电化学特性无明显变化。此时未观察到气体逸出或火焰, 处于热量积聚主导的潜伏阶段, 电池外观无明显异常。

2.2 泄压排气

进入阶段二后, 电池温度迅速上升, 电压急剧下降。同时, 电池内部发生剧烈化学反应, 产生大量气体 (如一氧化碳, 主要由固体电解质界面膜和电解质分解产生)。随着气体持续积聚, 内部压力不断升高, 最终达到安全阀爆破阈值, 安全阀打开, 电池开始泄压排气, 并伴有可见烟雾。

图 4(b) 和图 5(b) 展示了两块电池的首次泄压时间, 锂离子电池为 882.5 s, 钠离子电池为 912.0 s。二者的泄压特征存在显著差异: 锂离子电池泄压持续时间更长, 且烟雾更浓; 钠离子电池首次泄压时间相对延后, 但泄压速率较快, 并伴随大量火花喷出, 烟雾颜色较浅。这表明钠离子电池的热触发阈值较高, 但一旦内部化学链式反应被触发, 其反应剧烈程度远高于锂离子电池。



图 4 锂离子电池热失控过程现象时序图

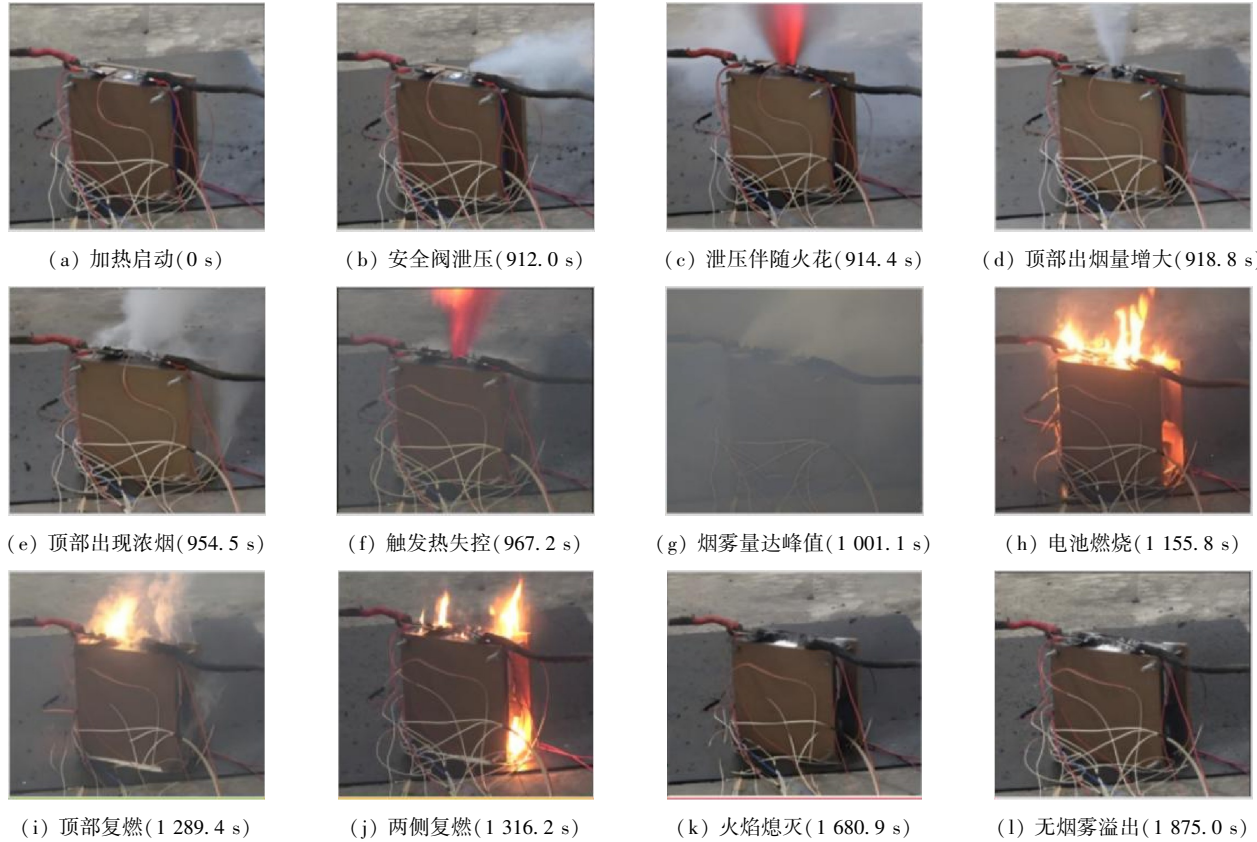


图 5 钠离子电池热过程现象时序图

2.3 热失控反应

随着温度持续升高, 两块电池均进入热失控状态, 但其反应速度及剧烈程度存在显著差异。

如图4(f)~(h)所示, 锂离子电池在1 144.0 s发生热失控, 烟雾量持续增加, 于1 275.0 s达到峰值, 自1 330.0 s起逐渐减弱。热失控过程中, 电池中心最高温度达到482.1℃。整个过程未见明显火焰, 热失控主要表现为持续释放烟雾。

相比之下, 钠离子电池的热失控更为剧烈, 如图5(f)~(h)所示。其在967.2 s发生热失控, 1 001.1 s时烟雾量达到最大, 随后约在1 155.8 s电池顶部侧面开始燃烧, 火焰持续至1 248.0 s熄灭, 烟雾排放随后减弱。热失控过程中, 电池中心最高温度达611℃, 并伴随大量火花喷出。可见, 钠离子电池热失控发生时间更早、峰值温度更高、反应更剧烈, 且出现了明显燃烧现象。

2.4 冷却衰减

此阶段电池内部化学反应基本完成, 进入冷却过程, 火焰强度和烟雾排放迅速减弱。

如图4(i)~(j)所示, 锂离子电池在1 356.0 s后温度缓慢下降, 未出现复燃或持续放热现象, 表现出稳定的冷却趋势。

相比之下, 钠离子电池则出现复燃现象, 如图5(i)~(l)所示。1 289.4 s时, 电池顶部在约510℃下发生复燃; 随后在1 316.2 s时, 电池左右两侧也相继复燃, 火焰持续至1 680.9 s熄灭。此阶段的产热主要来自电池的燃烧, 而非电池内部的热失控反应。

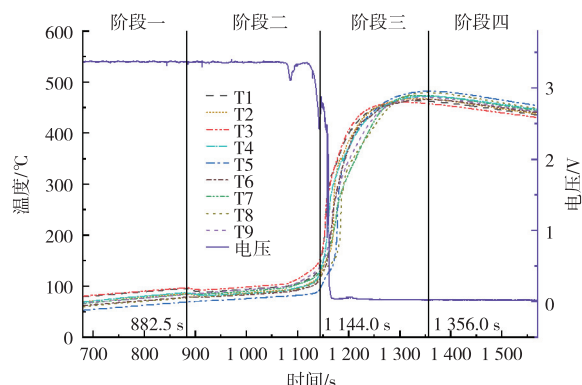
对比可知, 锂离子电池在热失控后具有更好的化学稳定性, 未出现复燃现象, 冷却过程更为平稳。

2.5 热失控阶段特征对比

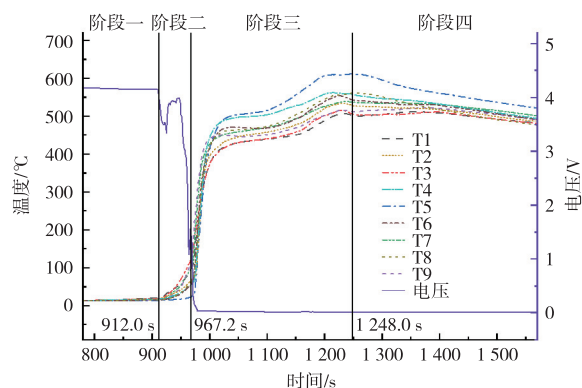
通过对锂离子电池与钠离子电池在表面加热条件下4个热失控阶段的对比分析, 发现二者在热响应特性上存在系统性差异。锂离子电池展现出更为可控的热行为特征: 其热失控触发时间较晚, 反应过程以持续释放烟雾为主, 未出现明显火焰, 且在热衰减阶段表现出稳定的单相冷却特性。相比之下, 钠离子电池虽然热触发阈值更高, 但一旦进入热失控状态则反应强度更大: 热失控触发时间更早, 伴随火花喷射与持续燃烧, 且在冷却阶段出现多次复燃。

3 温度与电压特性

为深入探究锂离子电池与钠离子电池在热滥用条件下的差异, 本文采用表面加热方式触发热失控, 并记录其温度与电压的动态响应。图6基于第2节的四阶段划分, 展示了全过程的演化曲线。由图6可知, 两类电池的热响应存在显著差异, 主要体现在各阶段的转变时序、温升速率及电压失效模式上。



(a) 锂离子电池



(b) 钠离子电池

图6 热失控过程中温度与电压随时间变化曲线

3.1 蓄热行为对比

第一阶段为蓄热阶段。加热元件将热量传递至电池内部, 引起电池温度上升。温升使电池隔膜收缩, 进而可能引发内部微短路。相比钠离子电池, 锂离子电池的内部材料对温度更为敏感, 其固体电解质界面膜的分解速率随温度升高显著加快。当电池最高温度超过80℃时, 电解液蒸发与固体电解质界面膜分解共同作用, 导致内部压力快速累积。相比之下, 钠离子电池在此阶段的热响应较慢, 其远离热源面的温度仍维持在25℃左右, 表明其内部材料具有不同的热响应特性。此阶段内, 锂离子电池与钠离子电池的电电压均呈现缓慢下降趋势, 表明尚未发生明显的内部短路。在此过程中, 电解质与固体电解质界面膜之间的反应放热会进一步加剧电池的温升。

3.2 泄压排气阶段的热电响应对比

此阶段两类电池内部的链式反应均被触发,但表现出不同的热-电耦合特性。

锂离子电池在开始泄压后表现出缓慢的温升趋势,该过程持续 200 s 后,电池最高温度达到 94 ℃ 左右,此阶段的平均温升速率约为 0.2 ℃/s。同时,电压出现明显波动,在 1 075.0~1 085.0 s 期间从 3.36 V 下降至 3.11 V,随后短暂回升。这种独特的电压回弹现象反映了电极与电解液界面反应的复杂性。随后,在 1 144.0 s 电池最高温度达到 135.3 ℃,内部隔膜发生大规模溶解,导致电池电压迅速下降至 2.57 V。电压骤降引发大规模内部短路,产生大量焦耳热,使得电池温度加速上升,最终触发热失控。

相比之下,钠离子电池的温度和电压变化更为迅速,其在开始泄压后 35 s 内电压即从 4 V 骤降至 3.2 V 并伴随回弹,同时最高温度由 25 ℃ 急速攀升至 120 ℃,最终在 967.2 s(开始泄压后 55.2 s)电压崩溃至 1.59 V,并触发热失控。

钠离子电池表现出的快速电压崩溃模式和急剧温升特征,揭示了其内部链式反应具有更高的反应活性与更快的动力学过程。这种突发性、高强度的热失控特性,与锂离子电池相对温和的渐进式热失控特性形成鲜明对比。

3.3 热失控过程对比

在此阶段,两类电池的热失控差异尤为明显。锂离子电池于 1 144.0 s 触发热失控,在随后 22 s 内电池最高温度由 154 ℃ 急剧上升至 313 ℃,同时电压从 2.57 V 降至 0 V。

相比之下,钠离子电池的热失控过程更为剧烈,其在 967.2 s 进入热失控状态,电池电压在 13 s 内从 1.59 V 骤降至 0 V,同时电池最高温度由 120 ℃ 迅速攀升至 400 ℃,直至 980.0 s 温升速率趋于缓和。在此过程中,钠离子电池不仅升温持续时间更长、峰值温度更高,还伴随明显的燃烧现象。

这一差异主要源于两种电池的正极材料特性。锂离子电池的磷酸铁锂具有优异的热稳定性,使其在热失控过程中表现出更好的热抑制特性。而钠离子电池的 O3 型层状氧化物表现出不同的热行为。从图 6(b)中可以发现,钠离子电池第三阶段出现了两个温升峰,这与 O3 型层状氧化物的特性密切相关^[14]。该材料在热滥用条件下会经历复杂的多阶段相变过程。首先,在 150~250 ℃ 温度区间发生晶格

氧释放和相结构重构,产生第一个放热峰;随后,在更高温度下过渡金属离子的迁移和价态变化会引发第二次放热反应,形成第二个温升峰。这种阶梯式的分解特性直接导致钠离子电池在热失控反应中具有长时间的温升过程和更高的峰值温度。

3.4 冷却行为对比

在第四阶段,电池内部反应基本结束,电池温度开始缓慢下降,两类电池的冷却特性呈现出显著差异。锂离子电池表现出优良的热稳定性,温度呈现单调下降趋势,未出现复燃,电压维持在接近 0 V 的水平,表明内部副反应已基本终止。反观钠离子电池,在冷却过程中出现多次复燃,最高温度在 1 289.0 s 仍达到 599.6 ℃,这表明其内部材料在高温下具有持续的反应活性。这种差异凸显了锂离子电池在热安全方面的优势,使其在系统级热管理设计中具有更好的可控性。

3.5 关键热失控参数对比分析

为量化锂离子电池与钠离子电池的热行为特征差异,表 2 列出了关键热失控参数。表 2 数据显示,钠离子电池的泄压开始时间较锂离子电池延迟约 30 s,这表明其具有更高的热触发阈值。然而,钠离子电池的热失控起始时间显著早于锂离子电池,且其热失控持续升温时间较锂离子电池延长近 70 s,最高温度高出约 130 ℃。这一系列数据揭示了两种电池截然不同的热失控特性。锂离子电池展现出更为温和且可控的热行为,其较晚的热失控起始时间和较短的持续升温期,为安全防护系统提供了更充足的应急响应窗口。相比之下,钠离子电池虽然初始热稳定性较好,但一旦突破临界温度,其反应剧烈程度和热释放强度均显著高于锂离子电池。从热安全工程角度而言,锂离子电池相对较低的最高温度和较短的热失控持续时间,使其在电池系统热管理设计和火灾防控方面具有明显优势。这些定量研究结果为进一步优化不同体系电池的热安全设计提供了重要的理论依据和工程指导。

表 2 锂离子电池与钠离子电池热失控特征参数

参数	锂离子电池	钠离子电池
泄压开始时间/s	882.5	912.0
热失控开始时间/s	1 144.0	967.2
热失控升温持续时间/s	212.0	280.8
电池最高温度/℃	482.1	611.0

4 结束语

本文通过表面加热法系统对比了量产型方形锂离子电池与钠离子电池的热失控特性, 揭示了两类电池热响应的核心差异: 锂离子电池呈现渐进式、可控的热失控特征, 而钠离子电池表现为高热触发阈值与高反应强度的突发性热失控。该对比结果对同类型量产方形电池具有工程普适性。本研究丰富了锂离子与钠离子电池热失控对比研究的理论体系, 并为两类电池在储能及电动汽车领域的差异化热安全设计与防控策略制定提供了关键试验依据与理论支撑。

然而, 本研究仍存在一定局限性: 钠离子电池冷却阶段的复燃机制与 O3 型层状氧化物多阶段相变的关联尚未完全明确, 不同 SOC 及环境温度对两类电池热失控特性的影响仍有待系统探究。后续研究可聚焦钠离子电池复燃机理解析, 提升正极材料热稳定性, 并开展多工况条件下两类电池热失控特性的对比研究, 从而为电化学储能系统的安全应用提供更全面的技术保障。

参考文献:

- [1] Weng Shimei, Song Malin, Tao Weiliang, et al. Breaking the inertia of urban energy systems: Does the new energy demonstration city construction improve carbon unlocking efficiency? [J]. *Renewable Energy*, 2025(244): 122672.
- [2] Cai Xiaosheng, Yue Yingying, Yi Zheng, et al. Challenges and industrial perspectives on the development of sodium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2024(129): 110052.
- [3] Wei Tao, Xian Xiaoling, Chou Xiaoling, et al. Comprehensive analysis and mitigation strategies for safety issues of sodium-ion batteries [J]. *Rare Metals*, 2024(4): 1343–1349.
- [4] 刘进程, 娄岗, 钟雄武, 等. 磷酸铁锂动力电池过充安全特性试验研究 [J]. *客车技术与研究*, 2022, 44(4): 52–55.
- [5] Wang Qingsong, Mao Binbin, Stolarov S, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019(73): 95–131.
- [6] Wang Zhirong, Chen Shichen, He Xinrui, et al. A multi-factor evaluation method for the thermal runaway risk of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022(45): 103767.
- [7] Zou Kaiyu, Chen Xiao, Ding Zhiwei, et al. Jet behavior of prismatic lithium-ion batteries during thermal runaway [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020(179): 115745.
- [8] Chombo P V, Laoonual Y. Investigation of the thermal hazard of faulty Li-ion battery under external heating [C]//2020 International Conference and Utility Exhibition on Energy, Environment and Climate Change (ICUE), IEEE. 2020: 1–8.
- [9] 李勇琦, 李志远, 闻有为, 等. 大容量钠离子电池热失控特性实验研究 [J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(4): 1657–1667.
- [10] 林彭勇. 锂离子电池健康状态与火灾安全研究 [J]. *客车技术与研究*, 2025, 47(2): 6–9.
- [11] 吴静云, 郭鹏宇, 黄铮. 不同滥用条件下钠离子电池热失控特性试验研究 [J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(10): 3942–3954.
- [12] Xie Jinfa, Xie Ning, Liu Yujie. Analysis of the thermal characteristics and thermal management of lithium-ion power battery [C]//2018 3rd International Conference on Advances in Materials, Mechatronics and Civil Engineering (ICAMMCE 2018), Atlantis Press. 2018: 435–441.
- [13] GB 38031—2025 电动汽车用动力蓄电池安全要求 [S].
- [14] 解晨鹏, 周军, 张忠如, 等. 钠离子电池 O3 型层状氧化物正极的现状与展望: 稳定性、可逆性及其反应机理 [J]. *中国科学: 化学*, 2024, 54(7): 1050–1076.