

稿号: 2024-0352 (初稿/修改稿, 稿号请作者在退修时补充)

本文亮点介绍:

本研究搭建锂电池热失控爆炸危险性测试平台, 采用热失控气体原位检测技术, 从多角度研究了在低温环境下循环老化航空锂电池的热失控爆炸危险性, 归纳得出在循环老化和低温环境综合影响下锂电池热失控爆炸危险性的变化规律; 文章以电池热失控时间、电池热失控表面峰值温度等特征参数作为热失控危险性评估指标, 全面表征了低温环境循环老化对电池热失控特征的影响; 文章从电池热失控气体爆炸极限、气体爆炸压力和气体爆炸温度等易燃气体爆炸特性参数出发, 分析了低温循环老化对电池热失控爆炸危险性的影响; 研究结果反映了低温循环老化对电池系统产生的不利影响, 可从锂电池热失控预警系统设计、锂电池电芯布局设计以及电池系统热失控包容性设计三个方面为寒冷地区电动航空器安全性优化提供参考依据。

低温循环老化航空锂离子电池热失控爆炸危险性研究*

杨娟^{1,2}, 魏陟珣³, 牛江昊^{3*}, 闫晓亮³, 张青松^{2,3*}

(1. 中国民航大学 天津市城市空中交通系统技术与装备重点实验室, 天津 300300;
2. 中国民航大学 工程技术训练中心, 天津 300300;
3. 中国民航大学 安全科学与工程学院, 天津 300300)

摘要: 全寿命周期内循环老化后锂电池热失控反应较之新电池有显著差异, 且考虑低温环境对锂电池系统重大失效危险性影响更加贴近低空实际飞行场景。通过自主搭建的电池热失控及气体爆炸测试平台, 采用电池热失控时间、电池表面峰值温度、电池热失控超压、热失控气体爆炸极限、热失控气体爆炸压力及温度作为关键参数, 研究分析低温(-10℃)循环老化对电池热失控爆炸危险性的影响。实验表明, 常温循环老化电池较之新电池热失控时间和电池安全阀开启到完全热失控的时间间隔(Δt)明显增加, 分别为 559.86 秒和 122.56 秒, 且有害气体爆炸下限升高了 30.95%, 气体爆炸压力降低至 0.2586MPa; 低温环境因素则会使得老化电池热失控的爆炸危险性发生显著变化, 导致热失控时间提前至 412.38 秒, 安全阀打开到完全热失控的时间间隔缩短至 56.66 秒, 并使热失控气体爆炸下限降低 20.49%, 爆炸压力高达 0.3195MPa。综合分析多种危险性参数, 可为电池预警系统、电池布局及电池系统包容性提供研究依据。

关键词: 电池热失控; 循环老化电池; 爆炸极限; 低温环境;

中图分类号: V242; X939

国标学科代码: 13005

文献标识码: A

Investigation on the Explosion Hazard of Thermal Runaway in Aviation Lithium-ion Batteries under Low-Temperature Cycling Aging Conditions

YANG Juan^{1,2}, WEI Zhixun³, NIU Jianghao^{3*}, YAN Xiaoliang³, ZHANG Qingsong^{2,3*}

*收稿日期: _____; 修回日期: 2024-12-4;

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); 深圳市创新创业计划科技重大专项项目(XXXX); 天津市城市空中交通系统技术与装备重点实验室开放基金(TJKL-UAM-202302); 中央高校基本科研业务费项目(3122023025)。

第一作者: 杨娟(1983-), 女, 硕士, 副教授. E-mail: haishi_yj11@126.com。

通信作者: 牛江昊(1998-), 男, 博士研究生. E-mail: 449076343@qq.com。

通信作者: 张青松(1977-), 男, 博士, 教授. E-mail: nkzqsong@126.com。

(1. Key Laboratory of Technology and Equipment of Tianjin Urban Air Transportation System, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

2. Engineering Techniques Training Center, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

3. College of Safety Science and Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: The thermal runaway reactions of lithium-ion batteries exhibit significant deviations following full life-cycle cycling aging when compared to their fresh-state counterparts, particularly under low-temperature conditions. These conditions more closely simulate the operational scenarios encountered in low-altitude aviation, where the risk of catastrophic failure in battery systems is heightened. This study, utilizing a custom-built platform designed for testing thermal runaway and gas explosion phenomena, systematically investigates the impact of low-temperature (-10°C) cycling aging on the associated explosion hazards. Key parameters analyzed in this research include the initiation time of thermal runaway, the peak surface temperature of the battery, the overpressure generated during thermal runaway, the lower explosion limit (LEL) of the gases produced, and the explosion pressure and temperature—each serving as crucial indicators of the system's safety performance. Experimental results demonstrate that, under ambient temperature conditions, aged batteries exhibit a marked increase in the thermal runaway initiation time, as well as a notable extension in the interval between the activation of the safety valve and the onset of complete thermal runaway (Δt), when compared to fresh batteries. Specifically, thermal runaway occurs at 559.86 seconds, while Δt increases to 122.56 seconds. Moreover, the LEL of hazardous gases rises by 30.95%, and the resulting explosion pressure diminishes to 0.2586 MPa, suggesting a reduced likelihood of catastrophic failure. However, when subjected to low-temperature cycling aging, the explosion risk profile shifts dramatically. In this case, the thermal runaway initiation time is significantly reduced to 412.38 seconds, with Δt contracting sharply to 56.66 seconds. Furthermore, the LEL of the gases decreases by 20.49%, while the explosion pressure surges to 0.3195 MPa, indicating an elevated risk of severe explosion. The multifaceted analysis of these hazard indicators reveals a complex interplay between aging processes and environmental conditions, profoundly influencing the explosion risks and thermal runaway behavior of lithium-ion batteries. These findings emphasize the critical necessity of developing advanced battery management systems that incorporate predictive early-warning mechanisms, strategic battery layout designs, and improved containment strategies, specifically tailored to the demands of electric aviation. By incorporating the effects of both cycling aging and low-temperature environments into risk assessments, this study provides vital insights for mitigating the elevated hazards associated with thermal runaway and the explosion of emitted gases in aviation applications. Ultimately, these findings contribute to the enhancement of safety protocols and risk mitigation strategies for the reliable and secure operation of lithium-ion battery systems throughout their entire operational lifecycle.

Keywords: Battery thermal runaway; Cycling aged battery; Explosion limits; Low-temperature environment

电动航空器逐步成为航空业向绿色低碳方向转型的重要载体^[1-3], 全球已有大量电动航空器构型成功试飞并取证^[4-6]。锂电池因其超高能量密度和超长使用寿命, 成为现有电动航空器的首选电力来源^[7-8]。航空动力锂电池通常以电池包的形式密集分布在飞机机腹或机翼等关键位置, 能量密度大, 内部含有多种化学物质, 在老化、振动、异物刺穿、失火高温以及短路等工况下, 电池极易发生热失控, 导致电池包内部出现高温、高压以及可燃气体爆炸的险情, 对机体结构和乘员安全构成极大威胁^[9-11]。此外, 运行环境对于电池热失控危险性影响十分显著, 其中温度因素尤为突出。我国近 43% 的陆地面积为冬季气温在 -20°C 至 0°C 的寒区, 美国西北部、北欧及东欧等高纬度地区冬季常会面临 -10°C 以下的低温环境。基于电动航空器运行场景的低空化, 且系统通常不具备加温功能, 因此, 系统研究电池在低温环境中的表现对于确保电动航空器的高效性和安全性十分重要。

在锂电池热失控的危险性方面, 国内外研究已取得了一定的成果。Ben^[13]等研究了低温环境下锂电池电极镀锂的腐蚀对电池产气情况以及电极结构的影响。研究表明极端低温会导致电极高应力区域形变更为明显, 且会造成电池释放易燃有毒气体。Fu 等^[14]探讨了航空低气压环境下锂电池的热失控特性, 结果表明, 与常压条件相比, 低气压环境下热失控的发生时间显著延迟, 且峰值温度较低。Zhang

等^[15]测量了不同荷电状态下锂电池在热失控时释放的可燃气体的爆炸极限及其爆炸强度,发现随着电池 SOC (荷电状态) 的升高,爆炸下限先上升后降低,爆炸上限持续上升。Deng 等^[16]结合多种热失控触发模式,进行了危险性分析和比较,发现过充与加热联合作用下的热失控会使安全阀开启时间最短,危险性最高。Baird 等^[17]对不同包装、阴极材料及荷电状态下的锂电池热失控气体成分进行了综述,并应用勒夏特列公式和 Jones 表格等四种方法计算了这些气体的爆炸极限。杨娟^[18]等在常温下进行锂电池的循环老化实验,研究了循环老化对电池热失控气体爆炸危险性的影响,并创新性地提出了热失控气体的原位检测方法。Zhang 等^[19]则在高温充电条件下进行实验,探讨了高温环境中充放电对电池热失控气体爆炸极限的影响,研究表明在 40℃ 温度环境下充放电的电池,其热失控气体爆炸下限最低。Yang 等^[20]通过采用不同的热失控触发方式,研究分析了触发方式对锂电池热失控传播蔓延情况的影响,发现整体过热的触发方式所需时间最长,但热失控传播速度最快。杨娟等^[21]从电池距电池包体的距离、包体厚度等角度出发,开展了电池包体在电池热失控喷射冲击下的受损程度研究,研究结果综合分析了热失控喷射温度和冲击力危害,为航空动力电池包的电芯间距设计以及轻量化设计提供了重要参考数据。

综上所述,目前关于锂电池热失控危险性的研究多集中于触发方式、气压及荷电状态等常温状态下新电池的参数,然而,航空动力锂电池在实际应用场景中会经历低温环境的循环充放电,导致电池老化和内部结构形变,从而对电池安全性构成显著威胁。本研究以电池热失控时间、电池表面峰值温度和舱内热失控峰值压力等参数作为热失控特性评价指标,以热失控气体的爆炸极限、爆炸压力及爆炸火球温度等作为表征电池热失控爆炸危险性的关键参数,通过分析实验结果,系统地探讨了低温环境下循环老化对航空动力锂电池热失控爆炸危险性的影响。

1 测试方法与实验

1.1 实验设置

本研究选用 INR18650 MJ1 型商用锂离子电池。电池的正极和负极材料分别为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和石墨,电解液中的锂盐为 LiPF_6 。电解液的有机溶剂包括二甲基碳酸酯(DMC)和乙基甲基碳酸酯(EMC)。隔膜为由聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)构成的双层结构。使用 HIOKI BT3554 电池测试仪来测量电池的开路电压和内阻,并使用电子秤来测量去除电池外部绝缘塑料包装后电池的质量。电池的具体参数如表 1 所示。

表1 INR18650 MJ1型锂离子电池参数

Table 1 Parameters of the INR18650 MJ1 lithium-ion battery

电池容量/mAh	额定电压/V	电池质量/g	内阻/mΩ	阳极/阴极材料	电解液	隔膜材料
3500	3.635	49.0	40	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ /石墨	DMC、 EMC、 LiPF_6	PE、PP

为准确测试热失控气体的爆炸极限等危险性参数,搭建锂电池热失控危险性测试平台,该平台由三个主要部分组成,电池热失控实验舱(电池舱)选用半球形不锈钢材质,反应容积 5 升。舱内集成隔热挡板、铠式热电偶、气压传感器以及加热套筒,用于触发电池热失控并进行参数监控。热失控气体爆炸测试舱(气体舱)为椭球形不锈钢压力容器,反应容积 5 升,内部配备四个热电偶和一个压力传感器,旨在精确测量气体爆炸时的火球温度和爆炸超压。此外,气体舱外部配备了泄压阀、气体传输管路和高能点火器,这些设备使得气体舱能够精确调控热失控气体浓度并控制点火能量,以开展气体爆炸测试。实验控制与参数记录平台由直流电源、独立电源、真空泵、高能点火器以及实验记录仪组成,用于控制实验进程,并同步记录电池舱内电池热失控的时间、温度、舱内压力,以及气体舱内部的温度与压力。图 1 展示了锂电池热失控危险性测试平台的示意图。

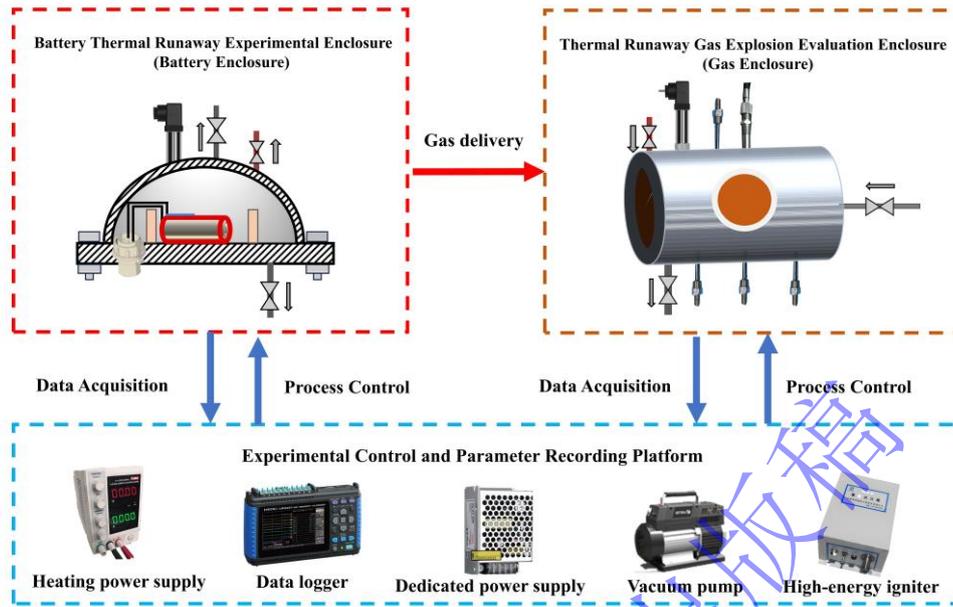


图1 锂电池热失控危险性测试平台示意图

Fig.1 Schematic diagram of lithium battery thermal runaway hazard test platform

1.2 实验方法

由于电动航空器在起飞、降落以及快速充电过程中存在大功率需求，选择 2C 充放电倍率进行循环实验。循环实验的电池电压-容量曲线如图 2 所示，根据图 2 可得出在常温环境下以 2C 倍率循环 75 圈后，电池容量降至 81%，接近动力电池行业的通用更换容量，因此实验设计最高循环至 75 圈。使用充放电测试系统，在可调式恒温箱内对电池进行不同环境温度下的循环充放电老化。将同批次的新电池以 2C 电流放电至 2.5 V 的截止电压，随后恒定电流充电至 4.2 V 的截止电压，最后恒定电压充电至 50 mA 的截止电流。定义此时的电池为：在恒温环境下完全充放电老化 1 圈的电池（新电池）。实验工况变量设置如表 2 所示。

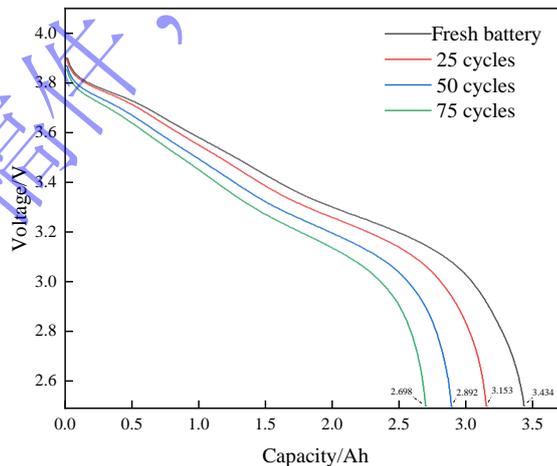


图 2 电压-容量曲线

Figure. 2 Voltage-capacity curve

表2 实验工况设置

Table 2 Configuration of experimental operating conditions

工况参数	数值
充放电环境温度	-10℃、 25℃
充放电循环圈数	新电池、25 圈、50 圈、75 圈

将制备完成的电池焊接铠式热电偶，并将其安装于加热套筒内，随后将加热套筒固定于电池热失控实验舱中。为确保收集的气体为原位气体并防止其在高温下与氧气发生反应，实验前对实验舱抽真空至 0.0020MPa，随后通入高纯度氮气至 0.4000MPa，并通过泄压阀调节至常压。此气体置换过程重复执行三次，以确保舱内环境为无氧高纯氮气。同时，对热失控气体爆炸测试舱抽真空至 0.0020MPa，为后续的气体浓度调控提供准备。为防止热失控气体在传输过程中冷凝，将气体舱外壳及连接管路包裹于 120℃的加热带中。激活加热套筒，以 40W 的功率对电池进行加热，直至电池发生热失控，随即切断加热电源。

依据欧盟标准 prEN17624，若气体舱室在点火期间的气压提升不低于初始气压的 5%，则认定气体发生爆炸。实验前，确定所需测试的热失控气体浓度值，随后开启电池舱的通气管，利用分压法向气体舱中引入不同比例的热失控气体与空气。待气体混合均匀，启动高能点火器，通过分析气体舱中的压力变化来判断是否发生爆炸。同时，利用数据记录仪记录电池热失控的时间、温度、超压、热失控气体爆炸时的爆炸超压以及火焰温度等关键参数，为后续分析研究工作提供量化参考。

2 锂电池热失控特征参数分析

2.1 锂电池热失控时间

安全阀开启至完全热失控的时间间隔 (Δt) 体现了电池在其内部压力过高时，通过安全阀释放气体以延缓热失控进程的能力，热失控起始时间 (TR_t) 标志着电池内部由热积累效应引发的不可逆失控反应的临界点^[22]。上述两个时间节点作为电池热稳定性的重要表征参数，对电池预警系统设计及安全策略研究具有显著意义。通过实验舱内气压变化的节点确定电池安全阀的开启时间及完全热失控的时间。图 3 为反应舱内部气压变化曲线图。

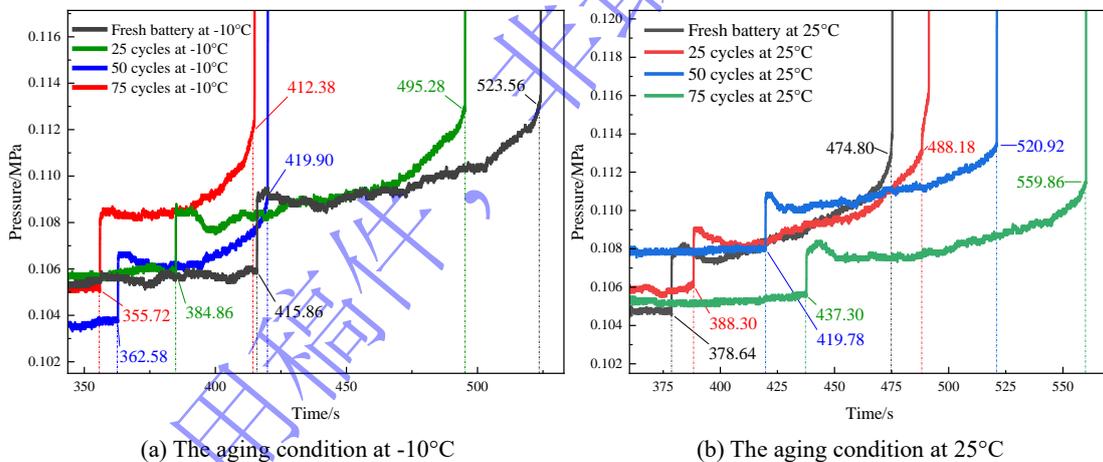


图3 反应舱内部气压变化曲线图

Figure. 3 Pressure fluctuation profile within the reaction chamber

根据图 3 展示的不同工况下的气压变化曲线，选取电池发生热失控起始时间 (TR_t) 和电池安全阀开启到完全热失控的时间间隔 (Δt) 为关键时间参数，统计数据如表 3 所示。

表3 不同工况下时间参数

Table 3 Temporal parameters across various operating conditions

工况参数	TR_t/s	$\Delta t/s$
25°C 新电池	474.80	96.16
25°C 循环 25 圈	488.18	99.88
25°C 循环 50 圈	520.92	101.14
25°C 循环 75 圈	559.86	122.56

-10°C 新电池	523.56	107.70
-10°C 循环 25 圈	495.28	110.42
-10°C 循环 50 圈	419.90	57.32
-10°C 循环 75 圈	412.38	56.66

依据表 3 中的结果,在常温(25°C)环境下,不同循环老化程度的电池,其完全热失控的时间(TR_t)随着老化圈数的增加表现出延长的趋势。在锂电池经历 75 圈循环后,其达到完全热失控的用时最长,为 559.86 秒,相对常温新电池的 474.80 秒延后 17.91%; 电池安全阀开启到完全热失控的时间间隔(Δt)也随老化程度的增加而逐渐变大,在锂电池经历 75 圈循环后,其时间间隔 Δt 最大,长达 122.56 秒,相对新电池的 96.16 秒增加 27.45%,因此,在常温环境下,电池老化会减缓热失控进程,热失控的危险性略有降低。

通过表 3 可观察到,在低温(-10°C)环境下,不同循环老化程度的电池表现出与常温环境下完全相反的热失控特征时间趋势,完全热失控的时间(TR_t)随老化圈数的增加而显著提前。在锂电池经历 75 圈循环后,热失控时间最短,为 412.38 秒,相对低温新电池的 523.56 秒提前 21.23%; 电池安全阀开启到完全热失控的时间间隔(Δt)也随老化程度的增加大幅缩短,在锂电池经历 75 圈循环后,时间间隔 Δt 最短,为 56.66 秒,相对新电池 107.70 秒缩短幅度达 47.39%。在低温环境下,电池老化会显著加快热失控进程,大幅提前了热失控的关键时间节点,使热失控危险性明显增加。

在表 3 的数据显示中,常温环境下充放电的新电池和循环 25 圈后的电池,其完全热失控时间 TR_t 以及 Δt 均略短于低温环境下循环至同等老化程度的电池。随着充放电循环至 50 圈和 75 圈,在低温环境下循环的电池,其完全热失控时间 TR_t 以及 Δt 显著短于常温环境下循环的电池。循环 75 圈的电池热失控特征时间差异最大,低温循环的电池比常温循环的电池完全热失控时间 TR_t 提前 147.51 秒,相对提前 26.34%; Δt 由 122.56 秒缩短至 56.66 秒,相对缩短 53.76%。与常温环境相比,低温环境的循环老化会显著缩短电池的热失控特征时间,加快电池热失控的进程。

低温条件下锂离子的扩散能力下降,无法充分嵌入负极石墨,导致大量锂离子在负极表面析出形成锂金属枝晶^[23]。循环老化使固体电解质界面膜(SEI膜)变硬变脆,低温环境则会加剧这一脆化过程,因此锂枝晶极易刺穿脆化的SEI膜,导致电池内部短路。内部短路会加剧电池的内部电流和局部过热现象,加速升温,产生大量的欧姆热,从而显著提前热失控进程,导致在低温环境下循环老化的电池相比常温环境,安全阀打开时间和完全热失控时间大幅缩短。

2.2 锂电池热失控表面温度

热失控电池表面峰值温度(T_{max})指电池表面在热失控过程中达到的最高温度,是评估电池在失控状态下安全性的关键参数,直接影响对电池系统安全性评估及热失控蔓延防护措施的设计。不同实验工况下,电池热失控表面温度曲线如图 4 所示,选取各工况曲线 T_{max} 为关键参数,得到数据表 4。

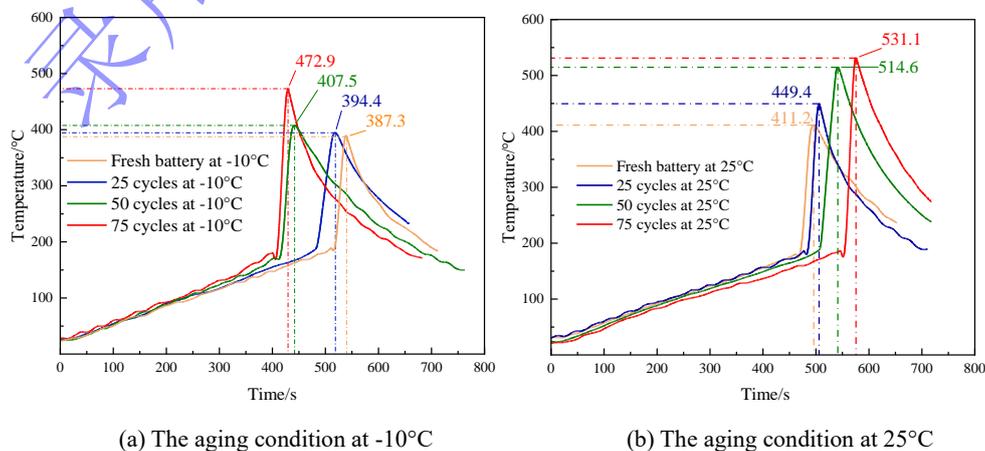


图4 电池热失控表面温度曲线

Figure.4 Surface temperature profile during battery thermal runaway

表4 不同工况电池表面峰值温度

Table 4 Battery surface peak temperature of different conditions

工况	新电池	循环 25 圈	循环 50 圈	循环 75 圈
25°C	411.2°C	449.4°C	514.6°C	531.1°C
-10°C	387.3°C	394.4°C	407.5°C	472.9°C

从图 4 可以看出,在图 4 (a) 低温 (-10°C) 环境和图 4 (b) 常温 (25°C) 环境下,电池经过循环老化,其热失控时的表面峰值温度 (T_{max}) 均随老化圈数增加而上升。表 4 中数据显示,在常温环境下,电池经过 75 圈循环后,其 T_{max} 比新电池上升了 119.9°C,增幅达 29.16%;在低温环境下,电池经过 75 圈循环后,其 T_{max} 比新电池上升了 85.6°C,增幅为 22.1%。这表明循环老化会显著提高电池热失控时的峰值温度,且在常温环境下老化的电池表现出更大的峰值温度增幅。

根据表 4 的数据,在不同循环温度下对比相同老化程度的电池热失控表面峰值温度 (T_{max})。研究发现,相比于常温环境,低温环境下所有循环老化程度的 T_{max} 普遍较低。电池循环 50 圈后, T_{max} 相差最大,常温环境下的电池 T_{max} 比低温环境的电池 T_{max} 高出 107.1°C,相对升高 13.93%。因此,从电池表面峰值温度 (T_{max}) 这一参数分析,常温环境下的电池热失控危险性更高,降低电池在循环时所处的环境温度,会在一定程度上降低电池热失控危险性。

电池的长期循环会导致结构的微小变形,如壳体膨胀和极片弯曲等,这些变形会影响电池内部的热传导路径,导致热量在局部区域积聚,从而增加热失控时的峰值温度。在低温环境下,循环老化导致大量锂枝晶析出,锂金属在负极表面沉积,造成电池中可循环锂的损失。随着循环次数的增加,锂离子的损耗导致电池内可参与电化学反应的活性锂减少。这一过程在热失控期间直接影响了产热反应的强度,因活性锂不足,导致产热量降低。因此,尽管低温循环工况下热失控加快,但锂损耗显著,电池表面峰值温度低于常温环境。

2.3 锂电池热失控舱内压力

锂电池完全热失控时会出现高温火焰并极短时间内释放大量的可燃气体,造成电池所处封闭环境的气压瞬间升高。基于理想气体状态方程,在温度和容积一定的情况下,压力与气体的摩尔数成正比,因此热失控过程中的环境压力值可用于直观反映热失控气体量的动态变化。不同实验工况下的电池舱内气压上升情况如图 5 所示。选取实验舱内峰值压力 (P_{max}) 得到数据表 5。

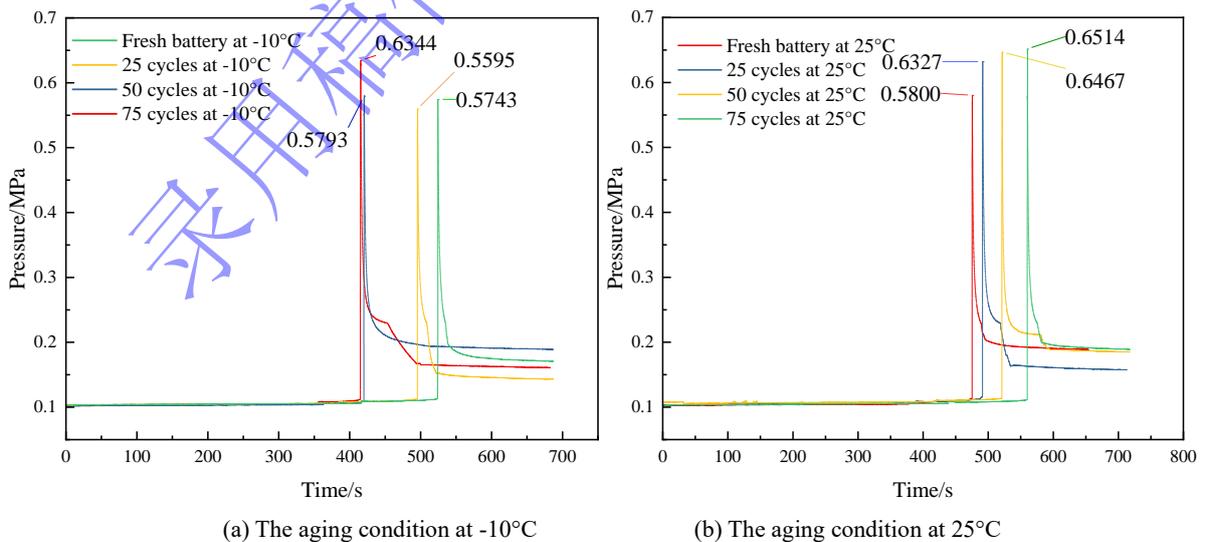


图5 电池舱内气压变化曲线

Figure.5 Curve of air pressure changes inside the battery compartment

表 5 不同工况电池舱内峰值压力

Table 5 Peak pressure of different conditions

工况	新电池	循环 25 圈	循环 50 圈	循环 75 圈
25℃	0.5800MPa	0.6327MPa	0.6467MPa	0.6514MPa
-10℃	0.5743MPa	0.5595MPa	0.5793MPa	0.6344MPa

通过图 5 (a) 可以观察到, 低温 (-10℃) 环境下循环老化的电池, 舱内峰值压力 (P_{\max}) 随着老化程度的增加而先降低, 在循环 25 圈后降至最低 0.5595MPa。而后随老化程度增加而上升, 循环 75 圈后达到最大 0.6344MPa, 相对于最低 P_{\max} 增加了 0.0601MPa, 相对升高 13%。

从图 5 (b) 可以看出, 常温 (25℃) 环境下循环老化的电池, 舱内峰值压力 (P_{\max}) 随这老化程度的增加而升高。电池在循环 75 圈后, 热失控 P_{\max} 最高, 相较于新电池热失控 P_{\max} 增加 0.0714MPa, 相对升高 12.31%。由于循环 25 圈后的 P_{\max} 下降量并不显著, 仅有 2.5%, 且后续再无下降趋势, 可认为 P_{\max} 总体趋势是随老化程度加深而升高。表 4 中, 低温环境对应的各循环老化电池 P_{\max} 均小于常温环境下的 P_{\max} , 其中循环 25 圈工况下 P_{\max} 差值最大, 为 0.0732MPa, 相对升高 13.08%。针对这一危险性参数, 可得出结论: 循环老化会导致热失控舱内最大压力显著上升, 同时, 常温环境下循环老化的电池热失控危险性更高。

电池循环老化过程中, 电解液的稳定性显著降低, 导致其在热失控高温环境下分解速率加快, 从而生成更多气体副产品。老化电解液中的锂盐(如 LiPF_6)会逐渐分解为氟化氢(HF)和五氟化磷(PF_5), 这些气体在热失控时会显著增加。此外, SEI 膜的劣化也是一个关键因素。随着循环次数的增加, SEI 膜会变得脆弱且不均匀, 这种膜的增厚和剥离现象促进了电解液与电极材料的直接接触, 进而引发更多的电解液分解反应生成气体, 最终呈现出循环老化会导致热失控超压峰值升高的趋势。在低温环境下, 锂电池气体释放量显著减少的现象主要源于电解液分解速率的降低和 SEI 膜的热稳定性增强。同时, 电解液的离子电导率大幅下降, 导致其化学反应速率减缓。锂盐(如 LiPF_6)的分解反应速度随温度降低而显著放缓, 生成如 HF、 PF_5 等气体副产物的数量相对较少。尽管循环老化增加了气体的潜在释放量, 但低温环境中的电解液分解减慢, 实际气体释放量受到抑制。此外, 低温下 SEI 膜表现出更高的化学稳定性, 其完整性得到增强, 降低了膜的分解速度及相关气体的释放。稳定的 SEI 膜减少了电解液与电极材料的直接接触, 进一步抑制气体生成。

3 热失控气体爆炸危险性分析

3.1 热失控气体爆炸极限

锂电池热失控除电池本身剧烈放热会造成高温高压危险以外, 还会释放大量可燃气体, 可燃气体一旦发生爆炸, 会对电池系统造成二次破坏, 爆炸极限则是衡量可燃气体爆炸风险大小的重要指标^[24]。

本研究按照 1.4 实验方法进行操作, 选用二分法测定爆炸极限^[25]。依次迭代, 直到未发生爆炸的浓度值与发生爆炸的浓度值的差值在 1%以内, 停止实验, 定义此时未发生爆炸的浓度与发生爆炸的浓度的平均值为爆炸极限。不同工况下的热失控气体爆炸极限如图 6 所示。

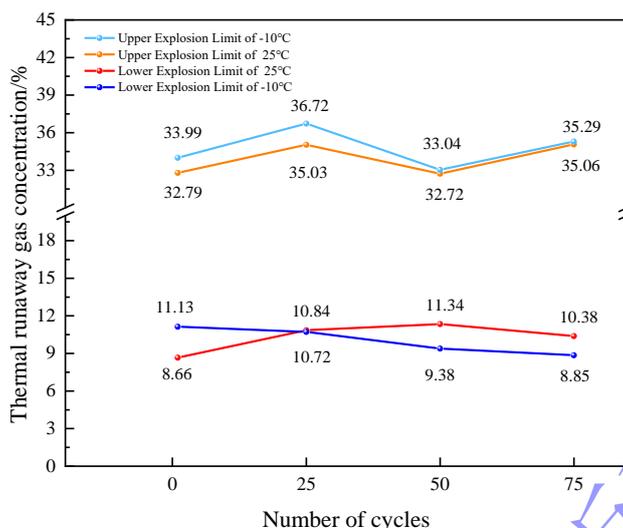


图6 热失控气体爆炸极限变化图

Figure.6 Variation diagram of explosion limits for thermal runaway gases

从图6可以看出，常温（25℃）环境下的电池，随老化程度增加，其热失控气体爆炸下限呈现先升高后下降的趋势，但老化电池爆炸下限浓度始终高于新电池的爆炸下限，且爆炸上限变化不明显。由此可得随着电池老化，其热失控气体的爆炸风险在逐渐降低。

根据图6的显示，低温（-10℃）环境下的电池，随老化程度增加，热失控气体爆炸上限变化趋势不明显，但爆炸下限呈现出显著的下降趋势，锂电池循环75圈后，其爆炸下限相对新电池下降20.49%。这一趋势表明，热失控气体爆炸风险在不断上升。除新电池外，其余电池在低温环境下循环老化后，热失控气体爆炸极限均宽于常温环境下的爆炸极限，这表明低温会导致老化电池的热失控气体爆炸风险明显升高。

低温环境下，随着老化程度加深，电池析锂数量增加。锂枝晶能够直接与电解液中的溶剂（如碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯等）发生反应生成可燃气体，典型的反应生成物包括氢气（H₂）和烷烃类气体（如甲烷、乙烷）。同时，金属锂在高温下消耗氧气生成氧化锂，从而使更多可燃气体避免被氧气消耗。此外，热失控反应所需的时间随着低温循环的持续而明显缩短，使得可燃气体与氧气的反应时间缩短，进一步降低可燃气体的消耗，增大了热失控气体中可燃气体的比例，从而使该工况爆炸下限随着老化程度而下降。常温环境下电池热失控时间相对较长，导致可燃气体与氧气反应更加充分，消耗更多可燃气体，生成更多的二氧化碳，混合气体中二氧化碳浓度的上升会收窄爆炸极限宽度，导致低温环境下热失控气体的爆炸极限要宽于常温环境的爆炸极限。而循环老化造成常温环境下热失控时间延长，分解出更多的二氧化碳，导致该工况爆炸下限上升，始终高于新电池的爆炸下限。

3.2 热失控气体爆炸后果

在紧密排布的电池系统内部，电池发生热失控会迅速释放大量的可燃气体对电池系统造成第一次冲击。由于电池系统空间狭小，可燃气体浓度会在约0.02秒内迅速升高至70%以上。此时，远超爆炸上限的高浓度气体不会发生爆炸。随着时间推移，由于电池系统受到首次冲击后密封性能下降以及热失控气体自身的扩散性质，高浓度气体逐渐向外部泄漏或逐渐向电池包内的低浓度空间扩散，电池系统内热失控气体浓度逐渐下降至爆炸上限附近。此时热失控电池附近的高温因素极易引燃热失控气体，使其在爆炸上限发生爆炸对电池系统造成第二次冲击。热失控气体在气体舱内的爆炸火焰图如图7所示。



图7 热失控气体爆炸火焰图

Figure.7 Chart of thermal runaway gas explosions

针对靠近爆炸上限的气体浓度展开爆炸超压以及爆炸火焰温度研究，在气体舱的四个位置设置热电偶，用于检测爆炸火焰中心、左侧、后部以及右侧的温度，收集各点温度，形成爆炸火焰温度统计表 6。

表 6 不同工况爆炸火焰温度

Table 6 Explosion flame temperature of different conditions

工况	中心温度/°C	左侧温度/°C	后部温度/°C	右侧温度/°C
25°C新电池	181.2	165.1	198.8	172.9
25°C循环 25 圈	184.4	151.9	177.7	157.5
25°C循环 50 圈	186.5	158.9	184.3	151.4
25°C循环 75 圈	180.8	157.4	183.8	168.0
-10°C新电池	188.1	154.4	179.9	155.1
-10°C循环 25 圈	174.6	152.3	173.7	145.4
-10°C循环 50 圈	189.7	163.4	182.2	169.1
-10°C循环 75 圈	175.4	146.4	169.8	152.2

以四个热电偶的温度取平均值，确定爆炸火焰温度，不同工况下气体爆炸的爆炸火焰温度对比如图 8 所示，不同工况下的爆炸峰值压力对比如图 9 所示。

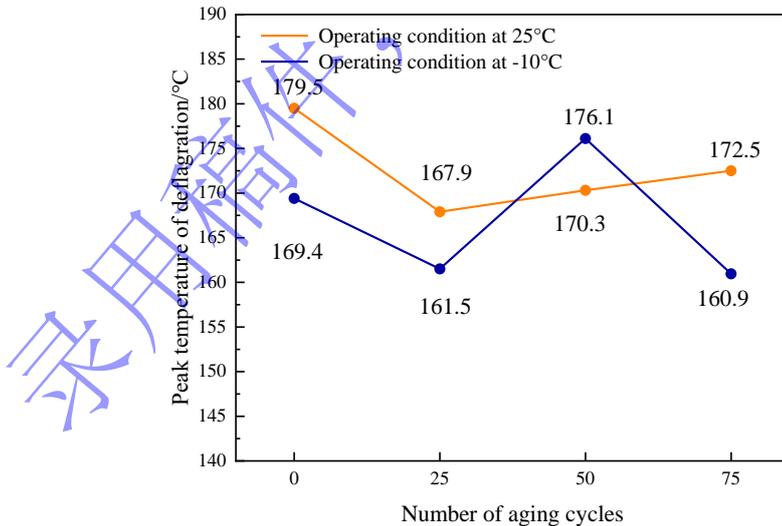


图8 热失控气体爆炸火焰温度对比图

Figure.8 Comparison chart of flame temperatures for thermal runaway gas explosions

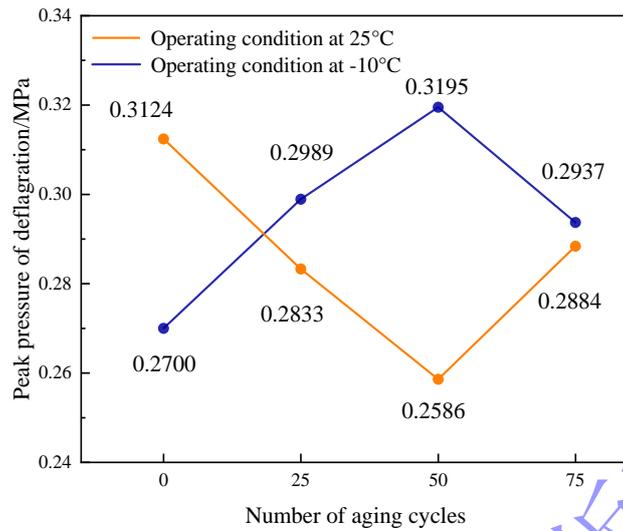


图9 热失控气体爆炸压力对比图

Figure.9 Comparison chart of explosion pressures for thermal runaway gases

从图 8 可以看出, 常温环境下老化的电池, 其热失控气体的爆炸温度普遍高于或接近低温环境, 但电池在循环 50 圈后, 常温环境下老化的电池, 其热失控气体的爆炸火焰温度低于低温环境。在图 9 中, 低温 (-10°C) 环境下, 气体爆炸压力随电池老化程度的增大先上升后下降, 在循环 50 圈后, 气体爆炸压力达到峰值 0.3195MPa; 而常温 (25°C) 环境则完全相反, 气体爆炸压力随电池老化程度的增大先下降后上升, 同样在循环老化 50 圈后出现转折点。且除新电池外, 常温环境下老化的电池, 其热失控气体爆炸压力均小于低温环境下老化电池的气体爆炸压力。

常温环境下, 电池热失控时间的延长导致电解液反应生成二氧化碳增多, 可燃气体的比例下降使得爆炸压力下降, 但当循环至 75 圈时, 电池内部结构发生较大形变, 电解液蒸汽等变得更易外泄出电池, 使得热失控气体中可燃气体比例有所回升, 爆炸压力也因此回升。在低温环境下, 析锂与电解液的副反应消耗氧气, 保留了更大比例的可燃气体, 并随着老化程度加深, 析锂数量增加, 能够保留的可燃气比例增加, 导致气体爆炸压力上升。但随着循环圈数超过 50 圈, 阳极表面的析锂数量达到峰值, 难以消耗更多氧气, 同时因超长时间的零下低温, 电池内部部分活性物质开始显著损失或无法参与反应, 导致可燃气体生成量相对下降。电池结构也受低温影响发生硬化, 结构形变程度远小于常温环境, 导致可燃气体外泄难度变大, 从而使得气体爆炸压力出现下降趋势。常温环境下, 没有大量锂金属消耗氧气, 使得热失控气体中带有更高比例的氧气, 爆炸反应更充分, 同时生成的热失控气体组分也与低温环境不同, 具备更高的反应热, 从而导致常温环境下爆炸火焰的温度普遍较高。

4 结论

航空锂电池热失控爆炸危险性研究可为锂电池热失控预警系统设计、锂电池电芯布局设计以及电池系统热失控包容性设计提供参考。实验结果均由不同温度下的循环老化导致, 低温环境中的循环老化会导致电池内部性能变化, 包括内部结构形变、电池负极析锂以及 SEI 膜厚度脆性变化等, 从而综合导致电池热失控爆炸危险性显著增大。研究分析了电池热失控时间、电池表面峰值温度、舱内热失控峰值压力、热失控气体的爆炸极限、爆炸压力和爆炸火球温度等关键参数, 结论总结如下:

(1) 在常温 (25°C) 环境循环老化会减缓电池热失控速度, 一定程度上降低热失控爆炸危险性。电池完全热失控的时间 (TR_t) 随着老化圈数的增加表现出延长的趋势, 热失控时间最长为 559.86 秒, 相对常温新电池的 474.80 秒延后 17.91%; 电池安全阀开启到完全热失控的时间间隔 (Δt) 也随老化圈数的增加而逐渐变大, Δt 最大为 122.56 秒, 相对新电池的 96.16 秒增加 27.45%; 热失控时的表面

峰值温度 (T_{\max}) 随老化圈数增加而上升, 最大 T_{\max} 比新电池上升了 119.9°C , 增幅达 29.16% ; 舱内峰值压力 (P_{\max}) 随老化程度的增加而升高, 热失控峰值压力最高为 0.6514MPa , 相较于新电池增加 0.0714MPa , 相对升高 12.31% ; 热失控气体爆炸下限随老化圈数的增加升高 30.95% , 气体爆炸压力则随老化圈数增加降低至 0.2586MPa ; 气体爆炸温度始终低于新电池的 179.5°C 。

(2) 低温 (-10°C) 环境下进行循环老化, 会显著加快电池热失控速度, 大幅缩短热失控时间。低温循环 75 圈的电池与常温循环 75 圈的电池相比, 其完全热失控时间相对提前 26.34% , 从安全阀打开到完全热失控的时间间隔缩短至 56.66 秒, 相对缩短 53.76% 。这一现象表明, 寒冷地区电动航空器在进行电池热失控预警系统设计时, 需要将系统动作预留的响应时间大幅缩短, 并从系统的处理器性能、处理逻辑、系统结构等角度开展优化, 从而应对低温导致的热失控加速。

(3) 低温环境下进行循环老化会导致电池热失控时其表面峰值温度上升, 并在低温循环 75 圈后达到最高值 472.9°C , 比新电池上升了 85.6°C , 相对上升 22.1% 。虽低于常温老化后热失控峰值温度的最大值 531.1°C , 但仍表现出上升趋势, 会导致电池包内发生热失控蔓延的危险性增加, 对电池包内电芯的间隔距离以及被动防火技术提出了更高的要求。

(4) 低温环境下的循环老化会造成热失控气体爆炸下限明显下降, 电池在循环 75 圈后, 其热失控气体爆炸下限降至 8.85% , 相比新电池降幅达 20.49% 。且爆炸极限宽度始终宽于常温环境下循环老化电池的热失控气体爆炸极限。这表明应用于寒冷地区的航空动力锂电池, 其热失控气体具备更高的爆炸风险, 需要为电池系统应用更高效的排气设计。

(5) 低温环境下循环老化的电池, 其热失控气体在爆炸上限浓度附近发生爆炸时, 爆炸压力及爆炸温度随老化程度的增加而上升, 且在电池循环 50 圈后达到峰值 0.3195MPa (176.1°C), 表明寒冷地区的低温环境会导致航空动力锂电池的热失控气体爆炸后果更为严重, 为优化电池包承受气体爆炸冲击的能力提供设计依据。

参考文献

- [1] EATON J, NARAGHI M, BOYD J G. Regional pathways for all-electric aircraft to reduce aviation sector greenhouse gas emissions[J]. *Applied Energy*, 2024, 373: 123831. DOI: 10.1016/j.apenergy.2024.123831
- [2] 杨凤田, 范振伟, 项松, 等. 中国电动飞机技术创新与实践观点[J]. *航空学报*, 2021, 42(3): 624619. DOI: 10.7527/S1000-6893.2020.24619
YANG F T, FAN Z W, XIANG S, et al. Technical innovation and practice of electric aircraft in China[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2021, 42(3):624619. DOI: 10.7527/S1000-6893.2020.24619
- [3] SISMANIDOU A, TARRADELLAS J, SUAU-SANCHEZ P, et al. Breaking barriers: An assessment of the feasibility of long-haul electric flights[J]. *Journal of Transport Geography*, 2024, 115: 103797. DOI: 10.1016/j.jtrangeo.2024.103797
- [4] WEI H, LOU B, ZHANG Z, et al. Autonomous navigation for eVTOL: Review and future perspectives[J]. *IEEE Transactions on Intelligent Vehicles*, 2024, 9(2): 4145 – 4171. DOI: 10.1109/TIV.2024.3352613
- [5] 邓景辉. 电动垂直起降飞行器的技术现状与发展[J]. *航空学报*, 2024, 45 (05): 55-77. DOI: 10.7527/S1000-6893.2023.29937
DENG J H. Technical status and development of electric vertical take-off and landing aircraft[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2024, 45 (05): 55-77. DOI: 10.7527/S1000-6893.2023.29937
- [6] RAJENDRAN S, SEINIVAS S. Air taxi service for urban mobility: A critical review of recent developments, future challenges, and opportunities[J]. *Transportation research part E: logistics and transportation review*, 2020, 143: 102090. DOI: 10.1016/j.tre.2020.102090
- [7] BARRERA T P, BOND J R, BRADLEY M, et al. Next-generation aviation li-ion battery technologies—enabling electrified aircraft[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2022, 31(3): 69. DOI: 10.1149/2. F10223IF

- [8] BUTICCHI G, WHEELER P, BOROYEVICH D. The more-electric aircraft and beyond[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2022, 111(4): 356-370. DOI: 10.1109/JPROC.2022.3152995
- [9] Li H G, ZHOU D, ZHANG M H, et al. Multi-field interpretation of internal short circuit and thermal runaway behavior for lithium-ion batteries under mechanical abuse[J]. *Energy*, 2023, 263: 126027. DOI: 10.1016/j.tre.2020.102090
- [10] XIAO Y, YANG F, GAO Z, et al. Review of mechanical abuse related thermal runaway models of lithium-ion batteries at different scales[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 64: 107145. DOI: 10.1016/j.est.2023.107145
- [11] 李谦, 于金山, 刘盛终, 等. 不同因素影响下锂离子电池热失控演变特征及危害性综述[J]. *消防科学与技术*, 2023, 42(11): 1482-1487. DOI: 10.3969/j.issn.1009-0029.2023.11.006.
- LI Q, YU J S, LIU S Z, et al. Review on the characteristics and hazards of lithium-ion battery thermal runaway under various conditions[J]. *Fire Science and Technology*, 2023, 42(11): 1482-1487. DOI: 10.3969/j.issn.1009-0029.2023.11.006.
- [12] WORKU B E, ZHENG S, WANG B. Review of low-temperature lithium-ion battery progress: new battery system design imperative[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(11): 14609-14626. DOI: 10.1002/er.8194
- [13] BENJAMIN N, PAUL T C, EHSAN F, et al. Low-temperature lithium plating/corrosion hazard in lithium-ion batteries: electrode rippling, variable states of charge, and thermal and nonthermal runaway[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 3653-3664. DOI: 10.1021/acsaem.0c00130
- [14] FU Y Y, LU S, SHI L, et al. Ignition and combustion characteristics of lithium-ion batteries under low atmospheric pressure [J]. *Energy*, 2018, 161:38-45 DOI: 10.1016/j.energy.2018.06.129
- [15] ZHANG Q S, NIU J H, YANG J, et al. In-situ explosion limit analysis and hazards research of vent gas from lithium-ion battery thermal runaway[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 106146. DOI: 10.1016/j.est.2022.106146
- [16] DENG J, CHEN B H, LU J Z, et al. Thermal runaway and combustion characteristics, risk and hazard evaluation of lithium-iron phosphate battery under different thermal runaway triggering modes[J]. *Applied Energy*, 2024, 368: 123451. DOI: 10.1016/j.apenergy.2024.123451
- [17] BAIRD A R, ARCHIBALD E J, MARR K C, et al. Explosion hazards from lithium-ion battery vent gas[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 446:0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227257
- [18] 杨娟, 牛江昊, 张青松. 循环老化对锂离子电池热失控气体爆炸危险性影响实验研究[J]. *航空学报*, 2024, 45(3): 428529. DOI: 10.7527/S1000-6893.2023.28529
- YANG J, NIU J H, ZHANG Q S, et al. Experimental research on the effect of cyclic aging on the detonation risk of thermal runaway gas explosion in lithium ion batteries[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2024, 45(3): 428529. DOI: 10.7527/S1000-6893.2023.28529
- [19] ZHANG Q S, YANG K B, NIU J H, et al. Research on the lower explosion limit of thermal runaway gas in lithium batteries under high-temperature and slight overcharge conditions[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 79: 109976. DOI: 10.1016/j.est.2023.109976
- [20] YANG J, LIU W H, ZHAO H Y, et al. Experimental investigation of lithium-ion batteries thermal runaway propagation consequences under different triggering modes[J]. *Aerospace*, 2024, 11(6): 438. DOI: 10.3390/aerospace11060438.
- [21] 杨娟, 胡佳宁, 佟佳成, 等. 航空锂电池热失控高温喷射冲击实验研究[J]. *航空学报*, 2025, 46(14): 430965. DOI:10.7527/S1000-6893.2024.30965
- YANG J, HU J N, TONG J C, et al. Experimental study on high-temperature jet impact induced by thermal runaway in aviation lithium-ion batteries [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2025, 46(14): 430965 (in Chinese). DOI:10.7527/S1000-6893.2024.30965
- [22] XIAO Y, ZHAO J R, YIN L, et al. Staged thermal runaway behaviours of three typical lithium-ion batteries for hazard prevention[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2024: 1-13. DOI: 10.1007/s10973-024-13080-0
- [23] 韩鑫. 低温环境下锂离子电池析锂特性及其影响研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2021. DOI: 10.26944/d.cnki.gbfju.2021.002428

- [24] 张青松, 包防卫, 牛江昊. 环境压力对锂电池热失控产气及爆炸风险的影响[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(7): 2263-2270. **DOI:** 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0192
ZHANG Q S, BAO F W, NIU J H. Risk analysis method of thermal runaway gas explosion in lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(7): 2263-2270. **DOI:** 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0192
- [25] ZHANG Q S, NIU J H, YANG J, et al. In-situ explosion limit analysis and hazards research of vent gas from lithium-ion battery thermal runaway[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106146. **DOI:** 10.1016/j.est.2022.106146

录用稿件，
非最终出版稿