

EV用锂离子电池系统 安全性的思考



史鹏飞¹ 周玉林² 朱延春² 程新群¹

(1. 哈尔滨工业大学; 2. 哈尔滨光宇电源股份有限公司)

汽车产业发展面临的形式

- 石油资源紧缺，油价上涨；
- 燃油汽车尾气严重污染环境；
- 锂离子电池具有比能量大、单体电压高的点；

全球汽车产业共同选择

发展电动汽车



1998. 12. 10Prius投放市场



1897年伦敦的电动汽车 1

“电动汽车科技发展十二五专项规划”指出：经多年探索实践，国际汽车产业界达成了电动汽车产业化战略共识：技术路线上，近期（2010-2015年），在依靠传统内燃机汽车技术改进和推进车辆小型化实现降低排放的同时，应尽快推进混合动力技术的应用，**并发展小型纯电动汽车和插电式混合动力电动车**；中期（2015-2020）**加大小型纯电动汽车和插电式混合动力汽车推广力度**；2020年之后，**纯电驱动技术将逐步占据主导地位**。就电池而言规划指出以动力电池模块为核心，实现我国以能量型锂离子动力电池为重点的车用动力电池大规模产业化突破。

发展电动汽车是迫切的

研发安全性好高比能量型的动力锂离子电池十分关键

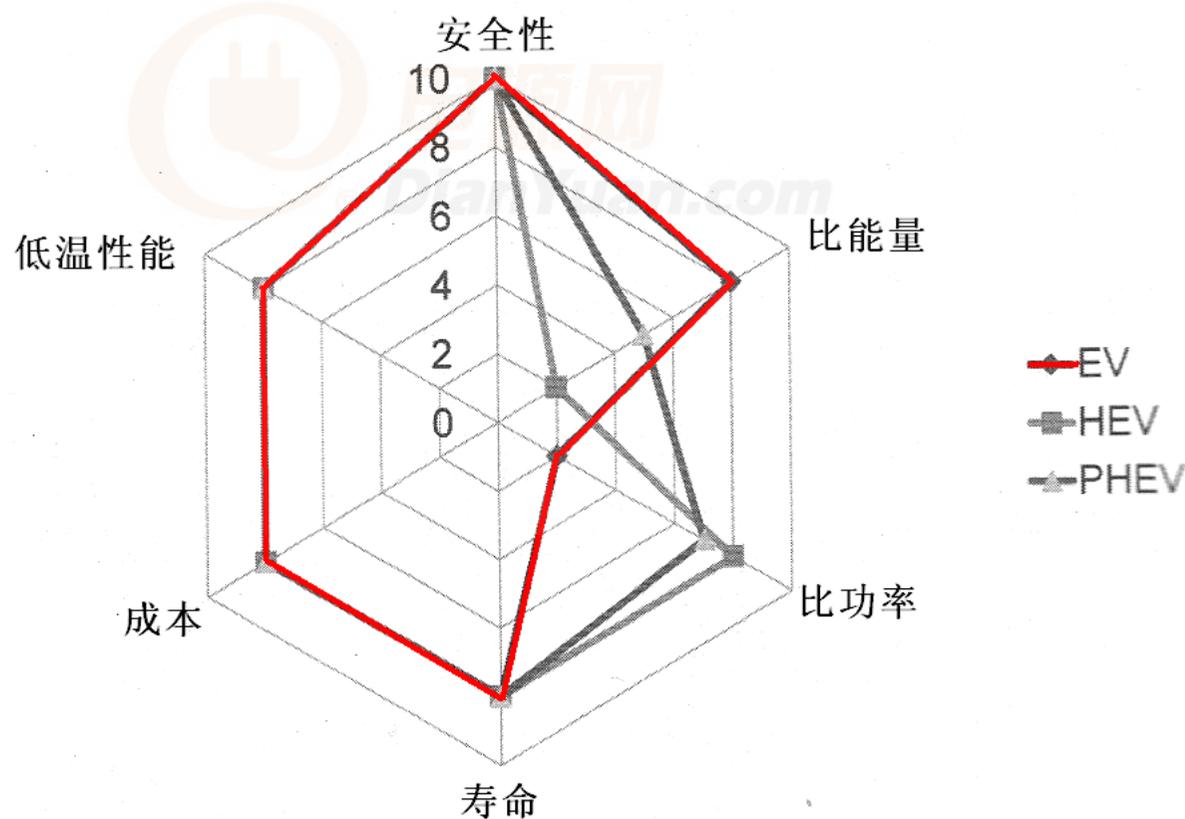
锂离子电池质量比能量高是优点

存在安全隐患也是它的缺点

价格的高低是它能否被市场接受的关键因素

对电动车而言电池各项性能指标的重要性

在保持其高比能量前提下，
保证安全性是研发锂离子
电池动力系统的首要思考



影响EV用锂离子电池系统安全性的因素

1. 影响单体电池安全性的因素

- 1.1 充放电时电池会释放热量
- 1.2 单体电池内的不安全反应可能使电池燃烧或爆炸
- 1.3 电池短路
- 1.4 合理的设计
- 1.5 精良工艺、高自动化程度的生产线、符合条件的生产环境、科学的生产管理体系

2. 影响电池模块（或电池组）安全性的因素

- 2.1 控制电池充放电时电压维持在合理的范围内
- 2.2 模块的结构必须坚固、紧凑
- 2.3 有良好的散热设计
- 2.4 有良好的电绝缘性

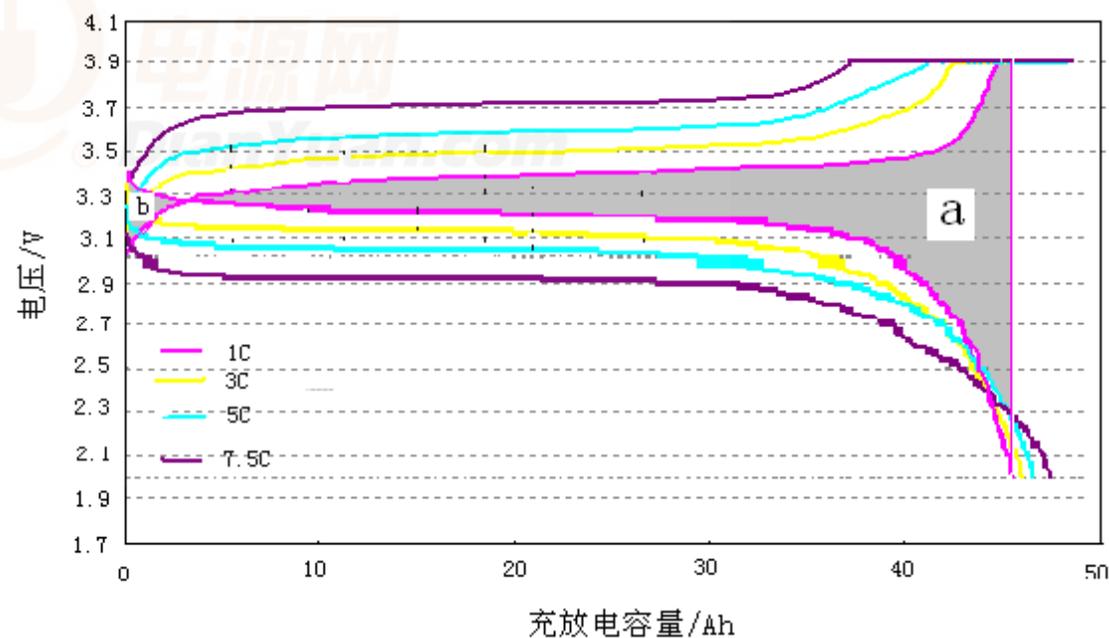
3. 安全性设计与比能量之间的关系

1.1 充放电时电池会释放热量

锂离子电池充放电的电量基本持平，但是其电压间的差别较大，这就是电池工作时产生热量的原因。因为内阻的存在，充放电时电池的能量效率明显小于100%。

特点

- 电池工作时内部温度一定升高
- 释放热量的多少与充放电制度相关联
- 温度升高的程度取决于散热的速率



图一、40AhLFB电池不同倍率的充放电曲线

1.2 单体电池内的不安全反应 可能使电池燃烧或爆炸

1.2.1 锂离子电池内物质间的危险反应

当温度高到一定程度都是危险的，与采用什么正极材料无关

结论是： 电池工作时内部温度一定升高，温度升高的程度取决于散热的速率。

阻止温度上升到危险区域是阻止放热反应发生的唯一办法

不同的正极材料只是危险性有差异

负极与粘结剂反应
正极与电解液反应
溶剂与电解质的反应

230℃

负极活物质 Li_xC_6 与溶剂反应

120℃

SEI膜的分解反

80℃

准安全工作区

45℃

安全工作区

室温

表一、高温时电池内负极活物质发生的放热反应

SEI 分解		Li_xC_6 /溶剂			Li_xC_6 /PVDF		
温度范围 (°C)	放热量 (J/g)	温度范围 (°C)	放热量 (J/g)	备注	温度范围 (°C)	放热量 (J/g)	备注
80-120	257	100-120	350		>260	1025	$\text{Li}_{0.8}\text{C}_6$ /PVDF
130	41	210-230	425	$\text{Li}_{0.7}\text{C}_6$ /溶剂	240-350	1500	Li_xC_6 /PVDF
		210-230	1388	Li_2C_6 /溶剂	>260	1647	Li_2C_6 /PVDF
		90-290	1497	SEI 分解 + Li_xC_6 /溶剂			

表二、DSC检测正极材料与
1 mol/L LiPF6 EC/ DEC 反应的放热量

正极材料	起始温度 (°C)	放热峰温度 (°C)	放热量 (J/g)
LiNiO_2	182	209	1300
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	175	220	1600
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	197	228	1600
LiCoO_2	181	256	1100
LiMn_2O_4	209	280	860
LiFePO_4	221	252	520
$\text{LiNi}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{3/8}\text{O}_2$	270	297	290

1.2 单体电池内的不安全反应可能使电池燃烧或爆炸

1.2.1 锂离子电池内物质间的危险反应

1.2.2 不合理充放电制度招致的危险反应

□ 升高充电电压（当电池达到充满状态时继续充电，充电电压超过合理范围）时

负极由嵌锂过度成析锂再进一步生长锂枝晶，枝晶可能造成电池内**短路**；若金属锂与溶剂反应**放热量大**。

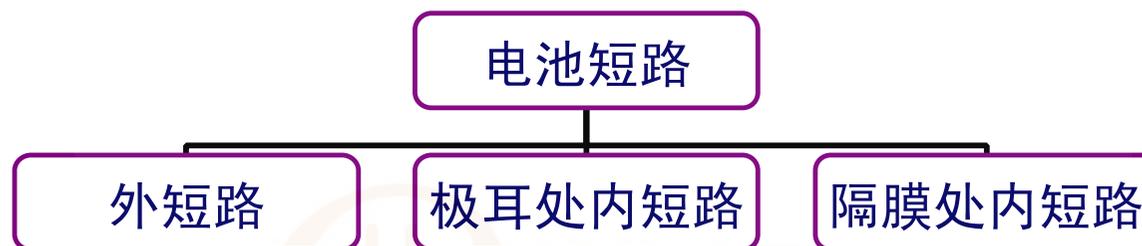
正极电势的正移，某些正极**材料不稳定**或充电电压可能**超过**溶剂稳定的电化学窗口值，**放热量更大**。不合理的高倍率充电也会导致类似的结果。

□ 放电电压必须控制（放电时负极的正常反应是 Li^+ 脱嵌过程，当层间 Li^+ 很少时其电化学极化会越来越大，）**过高的负极电极电势同样是危险的**。

结论是有效地控制电池充放电电压在合理数值区间是电池安全工作的必要条件

1.3、 电池短路

短路时瞬间电池产生大量的热，使电池温度升高到诸多危险反应发生，进而导致**泄漏、起火、爆炸**。



结论是防止短路是电池安全工作的基石是保证电池安全工作的头等大事。

1.4、合理的设计

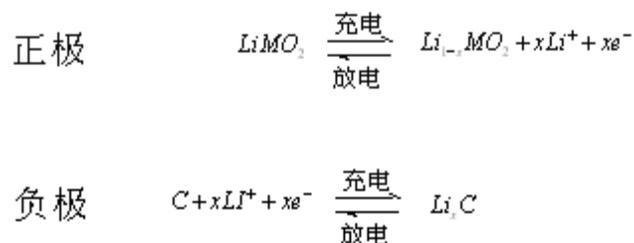
1.4.1合理的正负极比例

结论是从安全角度分析，设计成负极容量大于正极是必需的

1.4.2稳固的电池结构

保证结构稳定、良好的密封性及电绝缘性

1.4.3合理地使用防过热防爆措施





1.5 精良工艺、高自动化程度的生产线、符合条件的生产环境、科学产管理体系

诸多因素直接影响产品的均一性。均一性是电池组合的必要条件、也是电池组在使用期内不过早地出现落后电池的
必要条件。**落后电池容易成为危险电池。**

结论是现代化的技术与管理是保证电池均一性的必要条件。简易设备密集劳动力不可取

综上所述保证单体电池安全工作的条件:

- 严格保证电池不存在短路的隐患、
- 保证电池内部温度远离危险值、
- 控制电池组内诸多电池的各项性能指标的均一性。

二、影响电池模块（或电池组）安全性的因素

2.1 控制电池充放电时电压维持在合理的范围内



二、影响电池模块（或电池组）安全性的因素

- 2.2模块的结构必须坚固、紧凑

- 2.3有良好的散热设计

有效及时地散热是电池安全工作的必要条件。散热系统高效、保证诸多电池温度均一、结构轻巧则应是设计不断追求的目标。

- 2.4有良好的电绝缘性

电池组的电压较高时：**A.电极对地漏电电流、B.电池两极之间的绝缘程度、C.控制电路带给电池的漏电电流**必须考虑。

当漏电电流不均一时，它会造成电池荷电态的不均一

**电绝缘不一致可能造成电池后天的不均一性。
不均一性是安全性的大隐患。**

3. 安全性设计与比能量之间的关系

- 《节能与新能源汽车产业规划》征求意见稿（2011年初）
提出2015年动力电池系统

能量密度达到120Wh/kg以上，
成本降低至2元/瓦时，
循环寿命达到2000次或10年以上。

高比能量
低价格
长寿命
安全

以一组100AhLFB电池为例，单体电池的质量等于3.2kg共105只，电池系统的质量是530kg。计算表明单体电池质量之合只占电池系统质量的63%。

37%决定系统的机械强度和冷却效果。机械强度与冷却效果直接关联安全性

63% 决定比能量

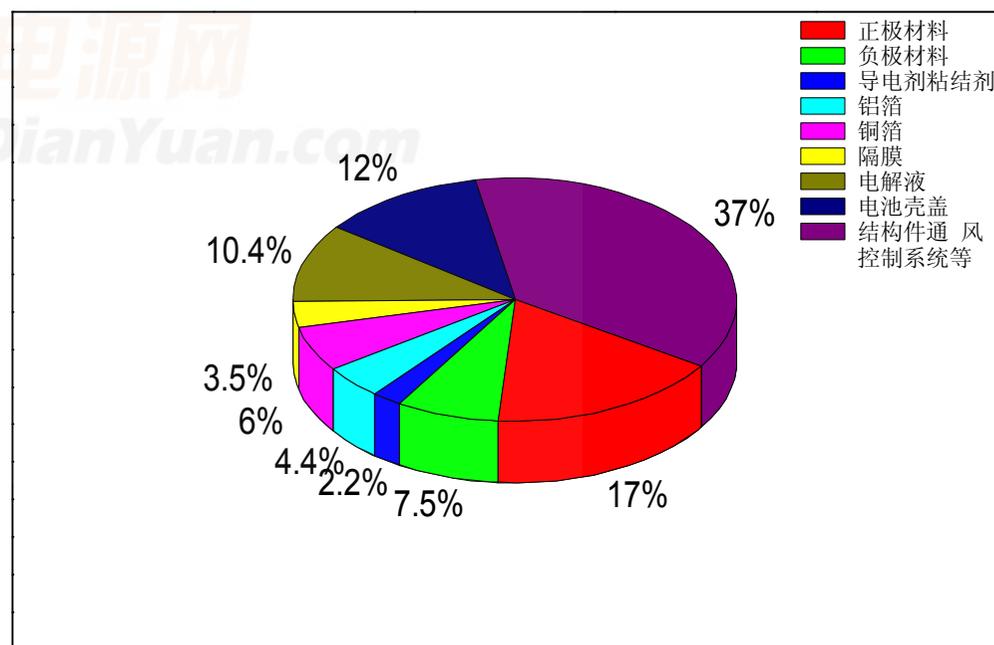
降低附属部件质量占电池系统总质量百分比是解决安全性与比能量这一矛盾的出路之一。

电池正负极+电解液的质量占总质量的75%

其他的附属部件包括隔膜、壳、盖等（包括提高安全性的添加剂）占 25%

在保证电池正常又安全工作的前提下尽量地降低隔膜、壳、盖等附属部件质量百分数是解决安全性与比能量这一矛盾的出路之一。

采用新的活性物质体系是解决安全性与比能量这一矛盾的出路之一



谢谢!

DianYuan.com