

锂离子电池储能电站的热失控状态检测与 安全防控技术研究进展

孟国栋¹, 李雨珮¹, 唐佳¹, 顾颀¹, 金阳², 陈欣¹, 成永红¹

(1. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049;

2. 郑州大学电气与信息工程学院, 郑州 450001)

摘要: 锂离子电池具有能量密度大、使用寿命长、工作温度范围宽、自放电小等优点, 是中国电化学储能电站的主流电池技术。然而, 在加热、过充等恶劣工况下, 锂离子电池易发生热失控引发火灾甚至爆炸, 因此其安全问题已逐渐成为锂离子电池储能电站建设及大规模应用的首要问题。该文系统分析了锂离子储能电池热失控的诱因、电池内部反应过程及外部特征参量的变化规律, 重点总结了当前主要的电池热失控状态检测技术、智能诊断算法及储能电站安全防控技术, 最后对储能电站热失控状态检测及安全防控技术进行了总结和展望。

关键词: 锂离子电池; 储能电站; 热失控; 状态检测; 安全防控

Research Progress of Thermal Runaway Detection and Safety Control Technology for Lithium-ion Battery Energy Storage Power Stations

MENG Guodong¹, LI Yupei¹, TANG Jia¹, GU Yi¹, JIN Yang², CHEN Xin¹, CHENG Yonghong¹

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Electrical and Information Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Due to the advantages of high energy density, long service life, wide operating temperature range and low self-discharge, lithium-ion battery has become the mainstream technology of electrochemical energy storage power stations in China. However, under harsh conditions such as high temperature and overcharge, lithium-ion batteries are prone to thermal runaway fire and even explosion, so the safety issues have gradually become the primary restriction for large-scale application of lithium-ion battery energy storage power stations. We systematically analyzed the causes of thermal runaway of lithium-ion energy storage batteries, the internal reaction process of batteries as well as the evolution of external characteristic parameters, and emphasized the state-of-the-arts of battery thermal runaway state detection technology, intelligent diagnosis algorithm and energy storage power station safety control technology. At last, the thermal runaway state detection and safety control technology for energy storage power stations were summarized, and the prospects in future research was put forward.

Key words: lithium-ion battery; energy storage power stations; thermal runaway; state detection; safety control

0 引言

为应对日益增长的电力需求和环境压力, 中国政府提出了 2030 年前碳达峰、努力争取 2060 年前碳中和的“双碳”目标, 推动了风电、光伏、水电等绿色低碳新能源的大力发展^[1]。新型储能建设周期短、调节能力强, 与风电、光伏等新能源开发消纳的匹配性好, 是支撑新型电力系统的重要技术和基础装备。新型储能技术包括电化学储能技术、热储能技术、机械储能技术、电磁储能技术等^[2]。其中, 电化学储能技术具有储能容量大、适应性广、

高效耐用等特性, 中国能源研究会储能专委会研究报告《2023 储能产业研究白皮书》统计数据^[3]显示, 截至 2022 年底, 全球电化学储能累计装机规模为 45.7 GW, 其中锂离子电池储能方式以 94.4% 的装机占比占据主导地位。在某些极端条件(如加热、过充电等)下, 锂离子电池内部会发生一系列剧烈的链式副反应, 短期内产生大量的热量使电池温度迅速升高, 进而发生膨胀鼓包、冒烟、起火、燃烧等现象, 导致电池发生热失控。由于电化学储能电站内大量电池密集布置, 故障电池会引发相邻电池发生热失控, 进而蔓延到整个储能仓造成火灾等安全事故。

图1统计了近5年几个主要国家发生的电化学储能电站火灾事故数量^[4]。可以发现,近年来电化学储能事故频发,大规模储能应用面临较大的安全风险。2023年11月,国家能源局综合司发布了《关于加强发电侧电网侧电化学储能电站安全运行风险监测的通知》^[5],强化发电侧、电网侧电化学储能电站安全运行风险监测及预警,保障电力系统安全稳定运行。该通知要求各电力企业应于2024年12月31日前完成本企业监测能力建设,2025年以后新建及存量电化学储能电站应全部纳入监测范围。因此,加强储能电站的热失控状态检测,完善相应的火灾预警与防控措施,对保障电力系统安全稳定运行具有重要意义。

本文综述了近年来锂离子电池储能电站热失控状态检测及安全防控技术的研究进展。首先分析了锂离子储能电池热失控的基本过程,包括引发热失控的原因、热失控过程中内部的物理化学过程及表征热失控特性的主要状态特征参量的变化规律;然后归纳了现有储能电池的状态检测技术,以及最新的传感技术、电化学阻抗谱和超声检测技术的工作原理和特点;进一步总结了锂离子电池储能电站主要的安全防控技术。最后提出了当前面临的主要问题和挑战,并展望了未来的发展方向。

1 储能电池热失控的基本过程

磷酸铁锂电池是我国电化学储能电站主要采用的储能电池。在极端条件下,磷酸铁锂电池会发生热失控,内部发生剧烈的物理化学反应导致电池温度电压的异常变化,并释放反应气体。

1.1 热失控诱因

图2为锂离子电池热失控过程示意图。磷酸铁锂的电极是多孔固体基质,由大小均匀的球形活性颗粒和粘合剂组成。正极是含有磷酸铁(LiFePO_4)的活性物质颗粒,负极是含有无定形碳(LiC_6)的活性物质颗粒,隔膜是一种多孔聚合物膜,在2个电极之间构成物理屏障。电极和隔膜都浸有电解质,确保锂离子在2个电极之间可以自由转移;锂离子通过不断在正负极之间嵌入和脱出,实现能量的转化。触发电池热失控的方式可大致分为热滥用、机械滥用和电滥用。这3种情况均会导致电池处于异常运行状态,最终造成热失控。其根本原因均为包括固体电解质薄(solid electrolyte interface, SEI)膜的分解反应、负极与电解液的反应、正极与电解液的反应

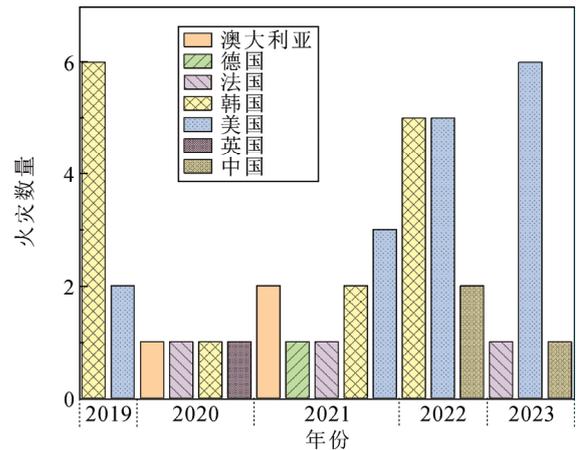


图1 近5年储能电站火灾事故统计

Fig.1 Fire accident statistics of energy storage power station in the past five years

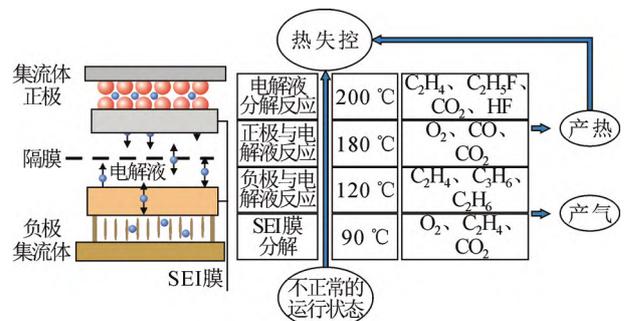


图2 锂离子电池热失控过程

Fig.2 Thermal runaway process of Li-ion battery

以及电解液的分解反应在内的链式反应产生的热-温循环。因此,其热量来源可以分为反应热、极化热、副反应热以及焦耳热,且副反应产生的热量对总发热量的贡献较大^[6]。在储能电站中,最常见的热失控触发因素是以加热为代表的热滥用和以过充为代表的电滥用和热滥用。

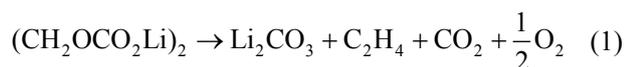
在环境高温或局部加热下,电池温度达到某一临界值时,副反应产生的热量使电池温度持续升高,直至发生热失控的现象即为热滥用^[7]。增加环境温度、电池荷电状态和能量密度均会加剧电池的内部反应过程,进而使得热失控过程更加剧烈^[8-9]。老化过程会降低电池热失控的特征温度,使自热温度到热失控触发温度的活化能减小,电池安全性能降低^[10]。研究表明,虽然电池内部的反应放热与外界环境压力无关,但热失控过程中喷射的可燃性物质的燃烧放热会受外界环境压力的影响。低压环境中单位体积空间内氧气含量减少,可燃性物质不充分

燃烧, 对电池加热升温作用效果减弱, 会降低电池热失控中的峰值温度^[11]。与热滥用相比, 电滥用的过程则更加复杂。电池因过充、过放、大倍率充电、外短路以及内短路造成的热失控, 都属于电滥用。电池在过充或大倍率充电时锂离子无法嵌入负极, 进而在表面形成锂枝晶, 过放时正极表面析出铜, 均能刺穿隔膜导致电池发生内短路进而引起热失控。外短路则会产生大量的焦耳热, 导致热失控的发生。于子轩等人建立了磷酸铁锂储能电池在过充条件下的 3 维电化学-热耦合热失控的仿真模型^[12], 引入 SEI 膜生长动力学方程反映镀锂与电解液反应速率, 以量化负极镀锂与电解液反应产热。结果表明, 负极镀锂与电解液反应作为过充热失控过程最起始的副反应, 在电池热失控早期促使了其他副反应的发生, 成为过充热失控的起始。在这一过程中, 充电倍率是一个十分关键的影响因素, 增加电池的充电倍率会加剧电池内部 SEI 膜的形成、锂的沉积、电解液的氧化、电极破坏、离子通道堵塞等一系列内部反应过程, 导致电池阴极材料和阳极材料损坏加速, 电池的安全性能下降^[13]。电池由过充导致的热失控中, 随着充电倍率的提高, 电池达到的最高电压、最高温度增加, 内部特征气体产生速率加快, 且更早发生膨胀变形^[14]。

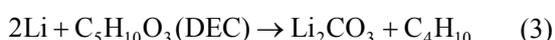
1.2 内部反应过程及热量传播规律

热失控过程中主要的副反应有 SEI 膜的分解反应、负极与电解液的反应、正极与电解液的反应、电解液的分解反应等。其中, 负极与电解液反应产生热量是导致电池热失控的主要原因^[15-16]。副反应过程不仅能产生热量使电池温度升高, 同时也会产生大量气体, 使电池发生膨胀变形, 具体反应过程如下文所述。

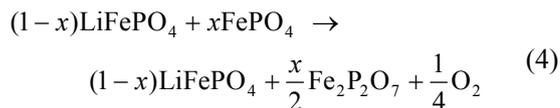
SEI 膜是一种分布在负极电极与电解液之间的钝化膜, 能阻止负极材料与电解液之间的氧化还原反应。当温度达到 90 °C 时, SEI 膜会发生分解, 即:



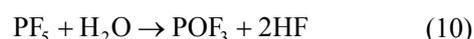
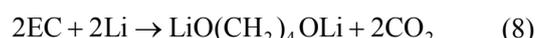
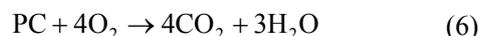
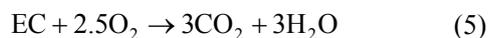
当温度继续升高并达到 120 °C 时, 失去保护的负极材料会与电解液中的有机溶剂发生反应:



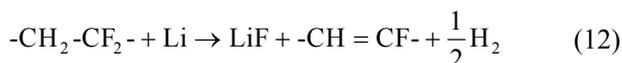
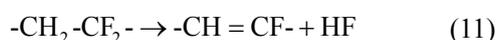
随着温度进一步升高, 在 180 °C 左右时正极材料会与电解液发生化学反应(以磷酸铁锂电池为例):



反应温度为 200 °C 时, 电解液会发生分解反应:



当电池温度超过 235 °C 时, 黏结剂聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 会与锂发生反应以及自分解反应:



随着电池荷电状态的提高, 负极嵌锂量增加, 电池发生热失控时正极材料被氧化成高活性物质, 电池热稳定性降低, 导致电池达到热失控所需要的热量减少, 且在热失控时释放更多的热量^[17]。在整个热蔓延过程中, 热量主要通过热辐射和热对流的方式在电池间传播^[18]。朱鸿章等人发现受热位置一致时, 达到热失控时磷酸铁锂电池单位受热面积所需的热量远高于三元锂电池, 并以 720 Ah 磷酸铁锂电池组为对象研究电池组燃烧蔓延特性, 实验结果表明外部引燃后, 若热源一直存在, 则热量会蔓延至周围电池, 导致电池组持续发生喷射现象, 通过传热分析得到相邻电池间的传热量为 39.7~43 kJ^[19]。适当增加电池之间的距离能减缓热失控的传播速度, 有助于提高电池的安全性^[20]。Bai 等人建立模型分析了电池模组之间的传热情况, 认为当相邻电池之间的距离设置为 10 mm 时, 热失控短时间内不会从异常电池传播到相邻正常电池^[21]。方形电池由于形状平整, 在堆叠时电池与电池之间接触紧密, 相比于圆柱形电池其具有更少的空气间隙, 加速了热量传播的过程^[22]。过充导致的热失控比外部加热导致的热失控所能达到的温度更高, 传播时间更短, 火灾爆炸危险性更大^[23]。赵蓝天等分别以单个磷酸铁锂电池模组和簇级磷酸铁锂电池模组为试验对象, 在恒流过充方式下研究单个磷酸铁锂电池模组与簇级磷酸铁锂电池模组的热失控特性, 试验结果表明, 簇级磷酸铁锂电池模组燃烧后温度急剧上升, 18 s

内温升速率达 42.74 °C/s, 温度峰值近 1000 °C^[24]。

储能电站预制舱通常由大量的电池模组密集堆叠而成, 当内部的电池模组发生热失控时, 易造成热蔓延进而引发更严重的后果, 因此研究热量在电池单体与单体、模组与模组之间的传播规律具有十分重要的意义。根据热蔓延的剧烈程度, 可以将热蔓延过程分为 3 个阶段^[25]:

1) 始发模组内热蔓延阶段。在这一阶段, 热失控表现并不剧烈, 出现冒烟现象, 蔓延缓慢。

2) 随着热量的传递, 系统热蔓延的能量释放速率加快, 系统进入模组间热蔓延阶段。在这一阶段, 相邻模组相继发生热失控, 并产生大量烟气, 未出现起火和爆炸。

3) 此阶段成为轰燃阶段, 电池热失控排出的产物与空气接触发生燃烧, 多个模组同时发生热失控, 危险程度达到最大且难以控制。

1.3 特征参量变化规律

电池热失控过程中, 温度、电压等参量均会出现明显变化, 同时由于内部化学反应, 电池会释放特征气体。目前主要基于此类信号出现的临界条件来实现电池的状态检测和热失控预警。

1.3.1 温度

电池温度是热失控状态的基本表征参数, 被广泛应用于锂离子电池的热失控预警。一般采用 3 个特征温度点将热失控过程划分为 4 个阶段^[9]。如图 3 所示, 3 个特征温度为 θ_1 、 θ_2 和 θ_3 。

第 1 阶段: θ_1 是可检测到的自热产生的起始温度, 这一过程中电池的产热主要是焦耳热, 副反应过程可以被忽略。

第 2 阶段: 副反应过程加剧, 温度升高速率加

快, 内阻明显增大, 在 θ_2 时刻热失控触发。

第 3 阶段: 副反应产生大量的热导致温度急剧上升, 达到最高点 θ_3 , 这一阶段电池的体积开始迅速膨胀并产生大量气体。

第 4 阶段: 电池内部的全部能量在极短时间内释放后再逐渐冷却降温。

Feng 等人对包括磷酸铁锂电池在内的多种电池进行了量热测试, 通过差示扫描量热测试 (differential scanning calorimetry, DSC) 结果发现, θ_2 由隔膜的融化温度决定, 而 θ_3 由阴极和阳极的氧化还原反应决定^[9]。目前对于电池热失控过程温度变化特性的研究主要集中在 θ_2 点处温升速率以及 3 个特征温度点。大容量磷酸铁锂电池在热失控之前有一个较长的反应时期, 在这个阶段电池表面温度将缓慢上升^[26], 随着荷电状态 (state of charge, SOC) 的增加, 电池发生热失控的起始温度降低, 最高温度和温度变化率增加^[27]; 随着电池表面积的增加, 散热性能增强, 最高温度和温度变化率减小^[28]。由于不同时间间隔计算的电池温升差异较大, 影响电池安全状态的准确判断, 因此, Shi 等人在得到电池热失控温度随时间变化的曲线后, 选择不同的间隔时间计算对应的温升, 绘制不同间隔对应的电池温升曲线时间, 发现当计算温升的时间间隔 > 30 s 时, 热失控前的温升拐点将超出采样误差范围, 即可以在数值上区分是采样误差还是真实的温升拐点^[29]。表 1 总结了不同容量的方形磷酸铁锂电池的特征温度点^[26-28]。虽然检测到的 3 个特征温度点存在差异, 但通过对比发现, 不同容量的方形磷酸铁锂电池的 θ_1 值大多在 100 °C 以内, θ_2 在 100~200 °C 范围内, 而 θ_3 均已远超 200 °C。

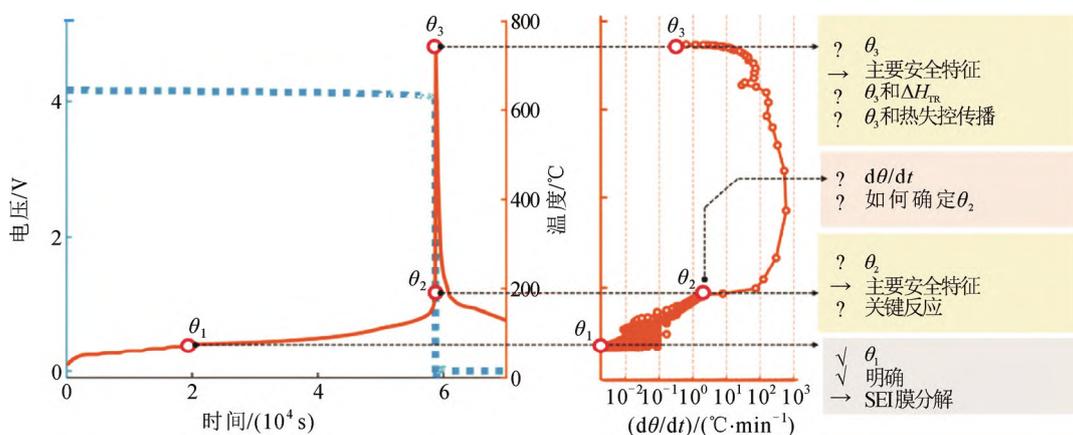


图 3 热失控过程中的 3 个特征温度(θ_1 , θ_2 , θ_3)

Fig.3 Three characteristic temperatures (θ_1 , θ_2 , θ_3) in thermal runaway processes

表1 不同容量的方形磷酸铁锂电池特征温度点

Table 1 Characteristic temperature points of square lithium-ion phosphate battery with different capacities

| 容量/Ah | $\theta_1/^\circ\text{C}$ | $\theta_2/^\circ\text{C}$ | $\theta_3/^\circ\text{C}$ |
|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 25 | 70 | 120 | 263 |
| 60 | 86.6 | 131 | 514 |
| 200 | — | 116 | 313 |
| 243 | — | 188.4 | 492.1 |
| 280 | 70.62 | 200.65 | 340.72 |

1.3.2 电压

磷酸铁锂电池在发生热失控的过程中, 电压会发生规律性变化^[30]。锂离子电池热失控的触发方式不同, 电压变化规律不一致。过充热失控与加热热失控是储能电站最常见的2种热失控方式。对于过充导致的热失控, 电池电压会逐渐升高, 随着过充的进行, 正极产生的锂离子多于负极可嵌入的锂离子容量, 过剩锂离子在负极表面得到电子形成电镀锂, 会刺穿隔膜引发热失控, 电池电压表现为达到峰值后骤降为0 V^[14]; 加热导致的热失控过程较为缓慢, 随着温度的升高, 隔膜开始融化, 电压逐渐下降, 直到隔膜结构完全破坏时, 电池正负极接触, 电池电压降为0 V^[31]。当内部反应剧烈时, 可能导致隔膜迅速融化, 电压在较短时间内降为0 V^[32]。图4、5展示了不同触发方式导致的电池电压变化规律。

内部短路是造成电池热失控的主要原因^[33-35]。Li 等人用建模的方式研究了由于隔膜破裂引起的短路以及随后的电和热响应, 发现电池电压的变化与短路电阻密切相关, 较低的短路电阻会导致电压下降更快、短路电流更高^[36]。电池电压异常能反映电池内部故障。Zhang 等人分析了国家新能源汽车监测管理中心监测的一辆事故车辆所安装的84节电池在全寿命期间电池电压数据, 发现首次发生热失控的69号故障电池在热失控发生前具有较强的异常特征, 如工作时间内最低电压出现的频率远高于其他电池^[37]; 同时重点分析了这批电池热失控前的最后一个充电阶段电压变化曲线, 如图6所示, 69号故障电池在8 s内电压下降60 mV, 明显异于其他电池。热失控后通过拆解该电池, 发现故障电池的铜电极有短路痕迹, 该短路点是造成电压异常与车辆事故的主要原因。

Gao 等人分别采用单侧加热和双侧加热的方式对60 Ah LiFePO₄/C 电池进行了热滥用测试, 发现

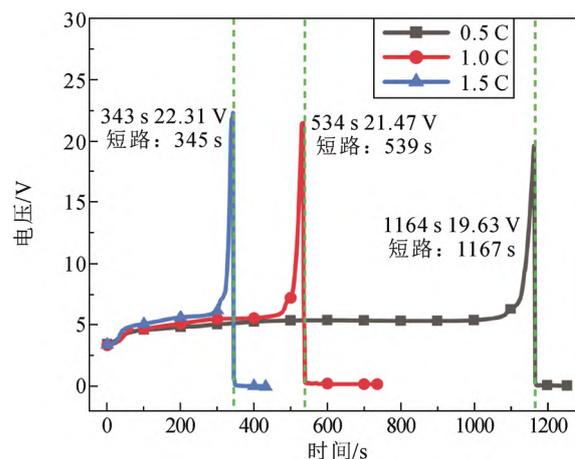


图4 过充热失控电压变化曲线

Fig.4 Overcharge thermal runaway voltage curve

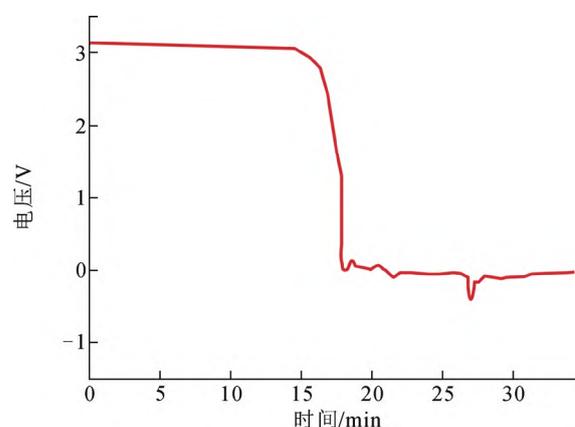


图5 加热热失控电压变化曲线

Fig.5 Heating thermal runaway voltage curve

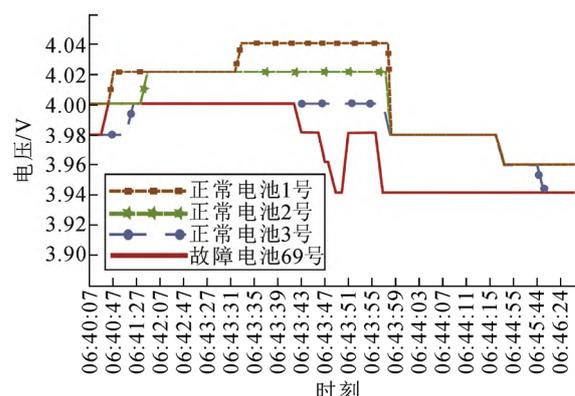


图6 热失控前充电段电芯电压异常

Fig.6 Abnormal cell voltage of the charging segment before thermal runaway

单侧加热时电池电压在热失控前波动较大, 而双侧加热时电池电压几乎没有波动^[38]。由于双侧加热时接收热量的增加, 电池内部副反应加速, 导致触发

内部短路的时间明显缩短。如图7所示,加热板与电池接触面的温度记为 θ_h , 电池另一侧的温度记为 θ_c , U 为电池电压。

部分电池在过充热失控的过程中会出现短暂的电压抬升、再继续下降的现象^[24,39-40]。Chen 等人认为第1个拐点电压的出现是由于阳极上发生了锂沉积, 导致阳极发生明显的电位移^[40]。赵蓝天等人认为是锂枝晶熔断, 短路点被高温烧断, 导致电压略微抬升^[24]。高温循环老化会使得热失控前的峰值电压增加且更早出现, 这是由于高温循环老化使内部极化更加严重, 承受外部极端条件造成不良影响的能力降低^[10]。

1.3.3 气体

电池热失控时内部物理化学过程会产生气体。由于不同阶段产生的气体不同, 因此可以通过对电池逸出气体的检测判断内部状态, 实现热失控的早期预警。图8展示了不同热失控过程中产生的气体种类。

由图8可知, SEI膜一般在90~120℃时发生分解, 产生 O_2 , 负极锂也可能与SEI膜或 CO_2 反应, 分别生成 C_2H_4 和 CO ; 随着温度升高, 插层锂进一步与电解液发生反应, 释放 C_2H_4 、 C_3H_6 和 C_2H_6 ; 在180℃左右时磷酸铁锂电池的正极材料会与电解液发生化学反应, 主要产生的气体有 O_2 、 CO 和 CO_2 ; 当温度达到200℃和260℃左右时, 分别发生电解液分解反应和粘合剂与插层锂的反应, 主要产物是 C_2H_5F 、 CO_2 、 HF 、 C_2H_4 和 H_2 。

磷酸铁锂电池的热稳定性优于三元锂离子电池。Shen 等人对比了磷酸铁锂电池与三元锂离子电池的热失控过程, 观察到三元锂离子电池在安全阀打开的瞬间发生热失控, 并产生大量气体, 而磷酸铁锂电池在安全阀打开约300 s后才发生热失控^[41]。电池的荷电状态会对锂离子电池的产气行为产生影响, 随着SOC的增加, CO 、 H_2 和 CO_2 的浓度明显增加^[42-44]。Liu 等人进一步研究了 CO_2 与 CO 的摩尔比, 认为SOC较高的电池燃烧效率较低^[45]。这主要是因为: (1) 电池荷电状态越低, 稳定燃烧时间越长, 燃烧越彻底; (2) SOC较高时, 可燃物质喷射更剧烈, 限制了氧气的消耗; (3) SOC较高时, Li_xC_6 还原 CO_2 可以产生更多的 CO 。由于目前电池缺乏统一的制造标准且气体检测方式不一致, 因此不同文献中所检测到的特征气体种类和产气量存在差异。表2总结了近年来相关文献中磷酸铁锂电池热

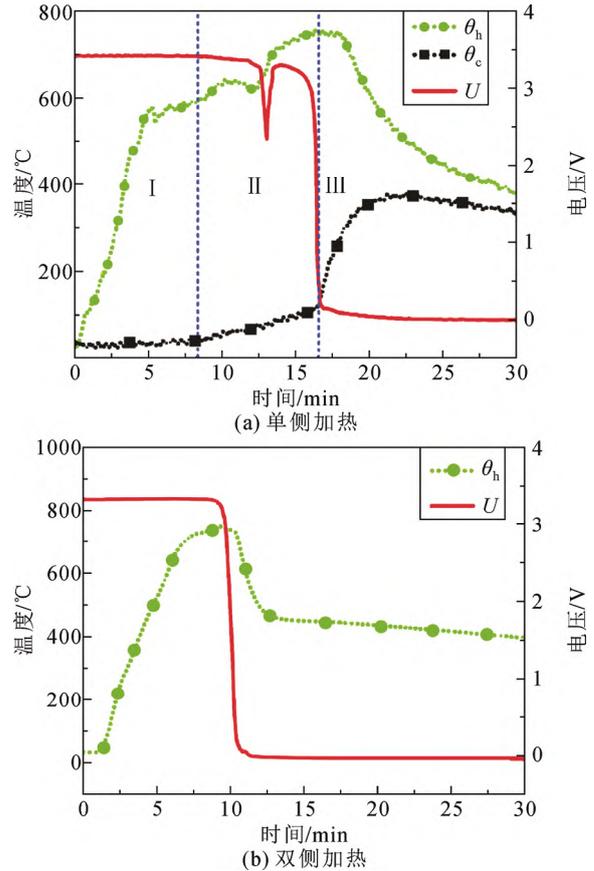


图7 电池的温度和电压变化过程

Fig.7 Battery temperature and voltage change process

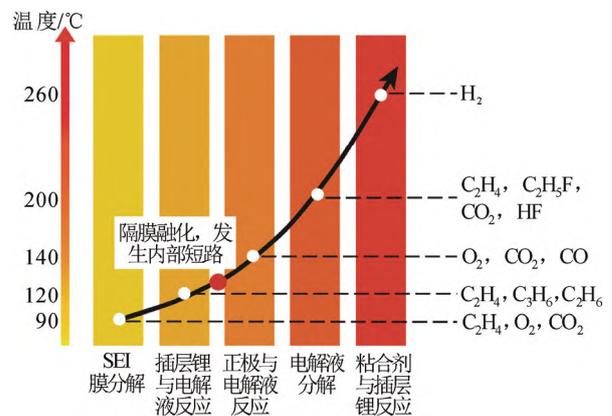


图8 热失控的产气过程

Fig.8 Gas production process of thermal runaway

失控时产生的特征气体, 可知适用于磷酸铁锂电池热失控检测的主要气体为 CO_2 、 CO 、 H_2 、 C_2H_4 、 CH_4 、 C_2H_6 等^[41,45-49]。其中, H_2 占比最多, 且在热失控早期产量增速明显。

2 热失控状态检测技术

目前储能电站应用的热失控状态检测技术主

要包括电池管理系统(battery management system, BMS)、气体采样分析器、温度传感器以及烟雾感应器等, 虽然能探测电池的异常情况, 但仍无法实现热失控状态的早期预警。为了实现更加准确的早期预警, 各类传感器检测技术、电化学阻抗谱、超声检测技术得到快速的发展。

2.1 预制舱电池热失控状态检测

以为某储能电站为例, 该电站中设置了 BMS, 用于实时检测电池运行过程中的各种状态量, 如电压、温度、电流、SOC、健康状态(state of health, SOH)等, 共分为 4 级。

第 1 级: 布置于电池模组中, 用于检测及控制模组中的单体电池工作状态。

第 2 级: 布置于电池架上, 用于管理 1 级单元, 并检测整个电池簇的电压、温度、电流、开关继电器保护等。从第 2 级开始具备电池保护作用, 2 级信息将上传至第 3 级。

第 3 级: 是主要的决策单元, 负责通讯及系统性控制。

第 4 级: 属于设备级别的检测及控制, 包括 BMS、储能变流器(power conversion system, PCS)、空调系统、消防系统等整体控制。

正常电池工作电压范围为 2.70~3.65 V, 当电池过放, 电池电压降低至 1 级预警数值时, 系统报警, 通知后台电池发生过放情况, 此时系统仍然在正常运行; 当电压降低至 2 级预警数值时, 系统进行降功率运行, 通知运维人员目前报警状态; 当电压降低至 3 级预警数值时, 系统停止工作, 进行自保护。除了电池管理系统外, 该电站还设置了气体采样分析器、温度传感器及烟雾感应器, 各自的检测指标以及布置方式总结在表 3 中, 布置示意图见图 9。

可知, 目前预制舱中电池热失控检测的特征参量主要是温度、电流、电压以及 H₂、CO 等特征气体, 对热失控的检测均由自防爆阀打开后的可见烟阶段开始, 无法准确检测电池热失控的早期阶段。在储能电站运行和维护过程中, 仍然存在着较高的安全风险, 需要进一步的研究以实现储能电站热失控预警方案的优化。

2.2 传感器检测技术

电池热失控过程中变化的特征参量(温度、电压、气体)可以通过布置传感器进行实时监测。根据传感器的布置方式, 可以分为外置式检测与内置式检测。外置式检测将传感器贴在电池表面, 在外部

表 2 不同文献中磷酸铁锂电池热失控的产气特性

Table 2 Thermal runaway gas production characteristics of lithium-iron phosphate batteries in different literatures

| 年份 | 文献 | 电池种类 | 容量 | 热失控方式 | 检测气体种类 |
|------|------|---------------|-----------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2020 | [45] | 磷酸铁锂方形电池 | 22 Ah | 加热 | O ₂ 、CO ₂ 、CO、H ₂ 和 HF |
| 2021 | [47] | 磷酸铁锂方形电池模组 | 由 32 块 86 Ah 单体电池 4 并 8 串组成 | 恒流过充 | H ₂ (增长速度最显著)、CO、CO ₂ |
| 2022 | [46] | 磷酸铁锂方形电池 | 86 Ah | 加热 | H ₂ (39.5%)、NH ₃ 、CH ₄ 、C ₂ H ₄ 、CO 和 CO ₂ (30.15%) |
| 2023 | [49] | 磷酸铁锂方形电池 | 50 Ah | 加热 | CO、H ₂ (占比最多, 接近 50%)、CO ₂ 、CH ₄ 、C ₂ H ₄ |
| 2023 | [41] | 方形磷酸铁锂电池 | 304 Ah | 加热 | CO ₂ (22.81%)、CO、H ₂ (50.82%)、CH ₄ 和 C ₂ H ₄ |
| 2023 | [48] | 18650 型磷酸铁锂电池 | 1.1、1.5、1.8 Ah | 加热 | CO ₂ 、H ₂ 、CO、CH ₄ 、C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₆ 和 C ₃ H ₈ |

表 3 预制舱现有电池状态检测设备

Table 3 Practical battery state monitoring equipment used in the precast compartment

| 检测设备 | 检测指标 | 布置位置 |
|---------|-----------------------|-------------------------------|
| BMS | 电压、电流、温度等 | 共分为 4 级, 从电池模组至预制舱实现分级保护 |
| 气体采样分析器 | 采样 H ₂ 、CO | 电池架外侧竖排布置数个, 目前尚无布置于电池模组内部的结构 |
| 温度传感器 | 温度 | 每个电池模组内部、预制舱内部均设置温度传感器 |
| 烟雾感应器 | 烟雾 | 设置于预制舱顶部, 根据集装箱大小设置数量 |

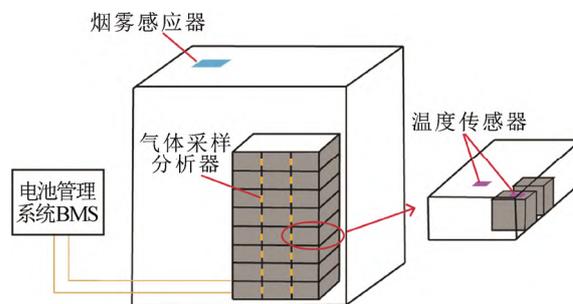


图 9 预制舱电池状态检测设备布置示意图

Fig.9 Layout of battery state monitoring equipment in the precast compartment

检测电池参量的变化情况; 内置式检测将传感器植入到电池内部, 从内部检测电池参数的变化情况。

2.2.1 外置式检测

1) 电压-温度联合检测

电池的端电压和温度可以分别通过电压传感器和温度传感器进行直接检测。由于电池在发生热失控时，其电压和温度会发生异常变化，因此可以利用这种异常变化来对电池状态进行检测。根据数据处理方式的不同，对于电池电压、温度的检测技术可以分为基于阈值的检测技术、基于模型的检测技术和基于数据驱动的检测技术。

基于阈值的方法根据 BMS 采集的电压、电流和温度等数据给出了一个值的可接受范围。如果该值超过限制，则触发警报。Xia 等人使用电流、电压和温度上升率的变化，以设定一个阈值预警电池故障^[50]。该方法使用起来很简单，这是因为阈值通常是由经验决定的。但电池在复杂的条件下工作，其传感器容易受到电子噪声、电磁干扰和振动等误差的影响，这些干扰会在使用中引起误报。基于模型的检测需要根据物理原理或系统辨识技术建立储能电站的系统模型。如图 10 所示，该方法的基本思想是为实时储能电池和储能电池模型提供相同的输入，并检测实时储能电池输出与模型输出之间的差异。如果差异或称为残差为 0 或小于一个预设的阈值，则储能电池处于健康状态；如果储能电池的实时输出与模型输出不一致，则表明电池存在故障。

Wei 等提出了一种基于等效电路模型的锂电池故障检测方法，该方法基于多个等效电路模型和强跟踪扩展卡尔曼滤波器(strong tracking extended Kalman filter, ST-EKF)，其中多个等效电路模型被设计用于捕获不同的故障模式^[51]。利用 ST-EKF 对终端电压进行估计，并在线产生剩余信号。此外，通过对电池温度场的建模可以检测电池温度的异常变化，从而识别电池是否发生热失控。Dey 等提出了一种基于模型的锂离子电池热故障诊断算法^[52]。该算法根据模型信号与真实信号之间的残差对锂离子电池热故障进行诊断。其中，模型信号由一个描述电池表面动力学和核心温度的两态热模型产生，真实信号由测量表面温度的非线性观测器和重构的堆芯温度反馈产生，然后将残差与这些自适应阈值进行比较，以评估故障的发生。通过仿真和实验研究，验证了该方法在电池热失控检测中的有效性。

虽然基于模型的故障异常检测方法具有较好的实时性，但常常存在建模误差，实时储能电池系统受到外界干扰、电池老化和负荷变化的影响时，

采用上述简单的检测策略可能导致相当高的误报率。为了降低误报率、提高故障检测和诊断性能，模型方法需要建立更精确的模型，增强模型的鲁棒性。在电池正常的情况下，模型在外界干扰下残差较小且不会剧烈变化，进而提升电池在故障情况下模型的故障判据的准确度。

如图 11 所示，与基于模型的检测技术不同，基于数据驱动的检测技术依赖于智能技术从大量可用的历史数据中提取知识库，从而明确表示系统变量的依赖关系。在分类器的帮助下，通过检查知识库与电池实时检测数据之间的一致性来做出诊断决策。

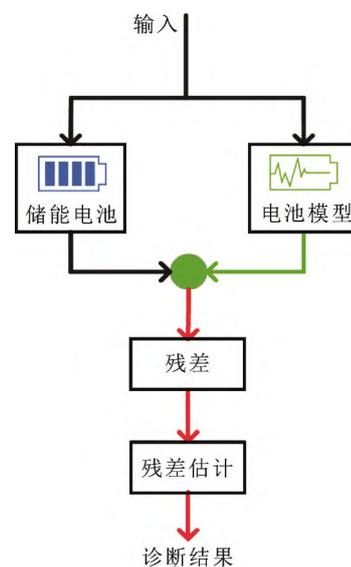


图 10 基于模型的故障异常检测方法原理图

Fig.10 Schematic diagram of model-based fault anomaly detection method

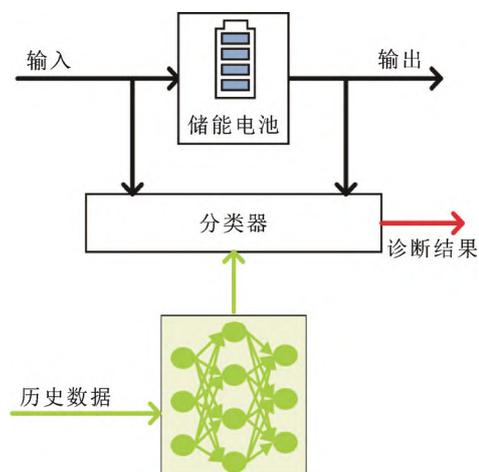


图 11 基于数据驱动的故障异常检测方法原理图

Fig.11 Schematic diagram of data-driven fault anomaly detection method

验,同时检测热失控过程中电压、温度、特征气体等参量的变化情况,变化过程如图 13—图 15 所示^[60];结果表明 100 Ah 磷酸铁锂电池过充电压可达 20 V,在即将发生热失效时的电压迅速上升期启动预警,能够有效地避免热失效的发生,并提出一个新的预警思路:安全阀打开前,在第 1 个电压上升期(3.65~5.06 V)以电池电压预警为主;安全阀打开后以 H₂ 和 CO 作为 1 级预警,烃类气体作为 2 级预警;将第 2 个电压上升期(4.85~20 V)的电压作为 3 级预警。

2.2.2 内置式检测

锂离子电池的安全问题源于电池内部的热失控反应,由于电池热失控时内外指标差异性较大,当外部指标出现异常变化时内部可能已经发生热失控,通过检测外部的电、热、形变和气体等指标只能获得热失控过程中有限且延迟的信息,不足以实现锂离子电池热失控的早期预警。已有相关研究证明通过将检测设备植入电池内部,可以检测电池工作过程中的内部指标。目前采用的检测设备主要包括热敏元件、柔性薄膜微传感器、光纤光栅传感器,用于检测电池内部的温度、压力变化情况。表 4 总结了各自的优缺点。

选择尺寸小、精度高、易于集成到电池中的热敏元件是实现电池内部温度检测的重要因素。Reinhard 等人测试了市场上销售的传感器,选择负温度系数热敏电阻集成到电池中,在电池运行过程中直接检测内部温度^[61]。Ling 等人证明相比于外部温度传感器,内置薄膜微传感器的响应速度快 82%,测量精度高 33%,检测效果有显著提升^[62]。

潘小山等人研究了一种制备柔性薄膜传感器的新方法,将聚酰亚胺植入传感器,并粘贴在铜箔上,使得传感系统易弯曲、轻薄精巧,且可导电^[63]。将薄膜传感器转移至电池电流集电器,然后嵌入软包锂电池进行内部温度原位检测,解决了多层薄膜传感器在粗糙、柔性、金属基底上直接制备的问题。Peng 等人采用压电/热释电聚偏氟乙烯-三氟乙烯材料,设计了一种检测锂离子电池压力/温度的微型薄膜传感器,如图 16 所示,利用压电/热电材料将动态机械/热信号实时转换为电信号,将传感器集成在电池内部,可以实时检测电池内部的机械和热损伤而不会干扰电池的运行^[64]。

光纤传感器具有耐高温高压、抗电磁场、结构紧凑、介电击穿强度大、易于形成分布式传感网络

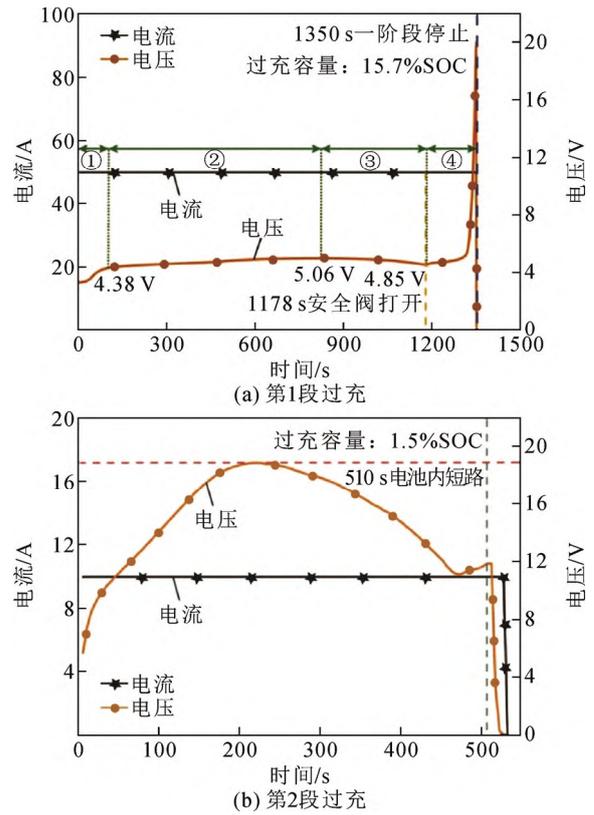


图 13 过充期间电压电流

Fig.13 Voltage and current during overcharge

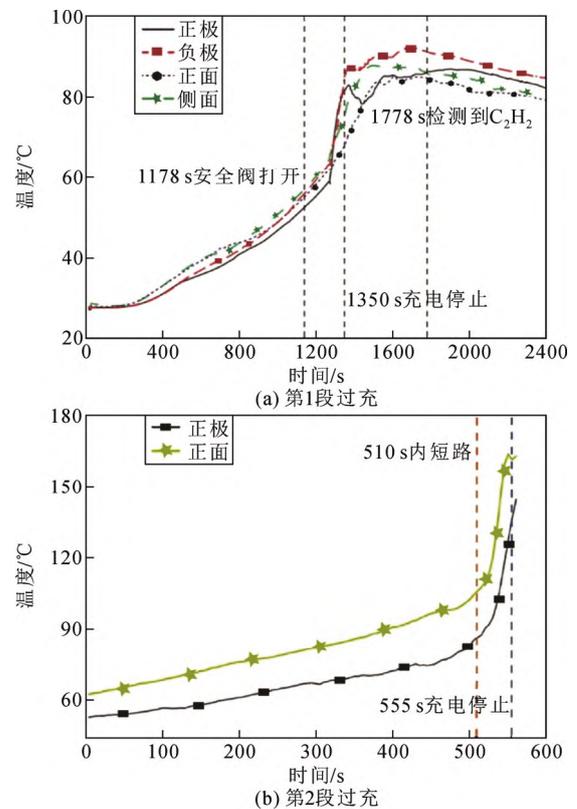


图 14 电池表面温度变化

Fig.14 Battery surface temperature changes

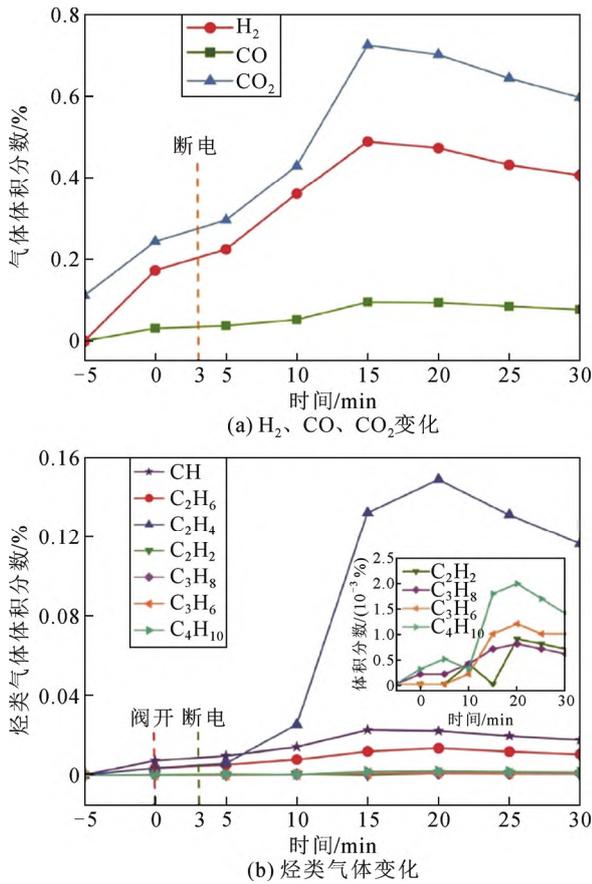


图 15 气体变化气相色谱仪检测结果

Fig.15 Gas change gas chromatograph results

表 4 各种内温检测设备优缺点

Table 4 Comparison of advantages and disadvantages of various monitoring methods

| 检测方法 | 优点 | 缺点 |
|----------|-----------------------------|--------------------------------------------------|
| 热敏元件 | 结构简单、使用方便、测温范围宽 | 耐腐蚀性差、使用寿命短、测量精度低、易受电磁干扰等 |
| 柔性薄膜微传感器 | 便宜、体积小、反应灵敏、易嵌入电池内部且对电池的影响小 | 只能在电池特定位置进行温度测量, 如果传感器和电线的数量增加, 测量的数据可能会受到干扰 |
| 光纤光栅传感器 | 响应时间快、抗电磁干扰、耐腐蚀、可重复使用、侵入性低 | 存在灵敏度交叉问题, 即一个FBG传感器可能对多个物理参数具有较大的灵敏度, 使得测量结果不准确 |

等优点, 被应用于电池内部状态的检测, 成为锂离子电池检测应用中最具潜力的光学传感器。Liu 等人将光纤布拉格光栅传感器和热电偶同时植入电池中, 在不同充电倍率下(0.5、1、2 C)设计了电池循环充放电实验, 结果表明植入式光纤布拉格光栅传

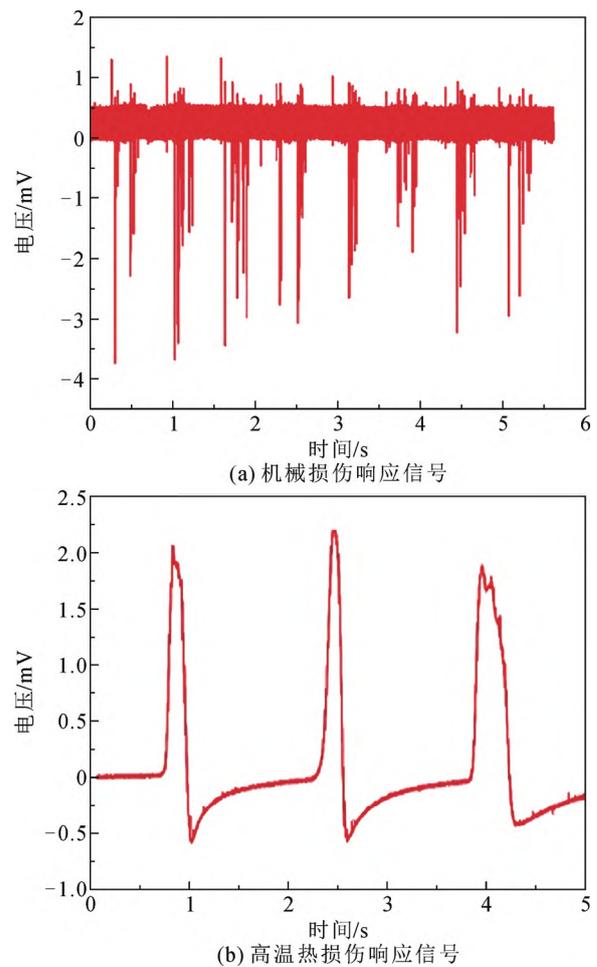


图 16 压力/温度检测微型薄膜传感器的响应信号

Fig.16 Response signal of the pressure/temperature monitoring micro-film sensor

感器和热电偶传感器具有非常相似的温度响应曲线, 但光纤布拉格光栅传感器有更好的信噪比^[65]。

周炜航等人设计了一种锂离子电池内温度场健康状态的分布式光纤原位检测方法, 采用合理的密封植入方法将光纤布拉格光栅传感器植入锂电池内部, 在理论和实验上实现了不同运行环境下锂离子电池内温度场的分布状态和演化规律的分布式实时检测; 并结合仿真模型优化了传感器的布置位置和数量, 降低应用成本^[66]。由于电池热失控的过程中内部温度可能达到 500~800 °C, 且内部化学成分十分复杂, 因此在电池热失控期间的内部状态测量数据较少。如图 17 所示, 王青松团队开发了一种紧凑型多功能光纤传感器(长度为 12 mm, 直径为 125 μm), 首次实现在电池热失控期间连续感测内部温度和压力, 准确判断了从电解液蒸发到 SEI 膜分解结束的安全警告范围, 在该范围内电池尚未发生不可逆反应^[67]。进一步提出预测电池热失控的一个解

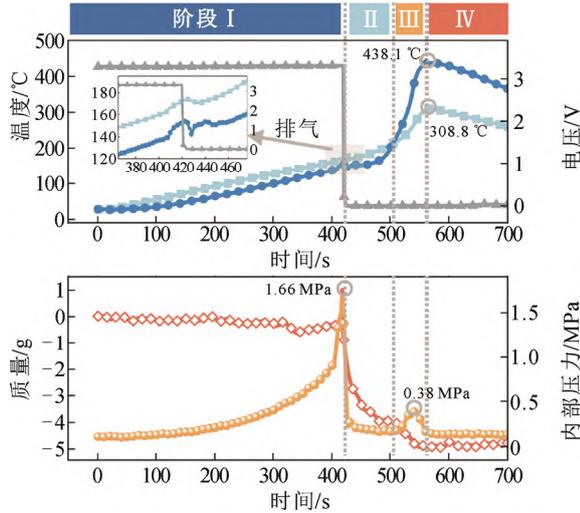


图 17 电池热失控过程中的内部温度和压力监控

Fig.17 Internal temperature and pressure monitoring of the battery during thermal runaway

决方案是检测电池压力微分曲线的突变范围，为快速切断电池热失控链式反应、保障电池在安全区间运行提供了重要手段。

表 5 总结了各种传感技术的优缺点，根据传感器的布置方式，锂离子电池的热失控状态检测可分为外置式检测与内置式检测。外置式检测针对电池外部特征参量制定预警方案，易于测量，但普遍存在易受外界干扰、检测数据具有滞后性等问题。采用内置式检测能极大程度上降低电池预警的时间，准确、直接地检测到电池内部的变化。由于电池内部化学成分复杂，热失控时内部温度能达到 500 °C，如何在不影响电池正常功能的前提下实现传感器的精确测量，是目前内置式检测主要的研究方向。

2.3 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)是在满足因果性、线性、稳定性的条件下，对电池施加一个正弦电压或电流信号，通过交流电压除以交流电流来确定系统的阻抗，并通过式(13)—式(15)对一定范围的不同频率重复此操作。其中， ΔU 为电压信号， U_{amp} 为电压幅值， ΔI 为电流信号， I_{amp} 为电流幅值， f 为电压或电流信号的频率， θ 为电压与电流信号的相位差， t 为时间， Z 为交流阻抗。

$$\Delta U = U_{amp} \sin(2\pi ft) \tag{13}$$

$$\Delta I = I_{amp} \sin(2\pi ft - \theta) \tag{14}$$

表 5 各种传感技术优缺点

Table 5 Advantages and disadvantages of various sensing technologies

| 检测类别 | 检测方式 | 优点 | 缺点 |
|--------------|------------|---------------|----------------------|
| 电压-温度联合检测 | 基于阈值检测 | 简单直观，易于理解和应用 | 依赖经验，存在较大的主观性和不确定性 |
| | 基于模型检测 | 可解释性高，实时性好 | 存在建模误差，鲁棒性差 |
| | 基于数据驱动检测 | 简化建模过程，鲁棒性强 | 对样本数据要求高 |
| 外置式检测 | 气体检测 | 具有即时性，简单、易于实现 | 检测精度低，存在交叉干扰等问题，选择性差 |
| 电压-温度-气体联合检测 | | 降低误报率，提高预警可靠性 | 检测结果具有滞后性 |
| 内置式检测 | 将传感器植入电池内部 | 检测速度快，准确度高 | 检测设备运行稳定性差，布置成本高 |

$$Z = \frac{U_{amp}}{I_{amp}} e^{j\theta} \tag{15}$$

由此得到锂离子电池的交流阻抗谱，可以估计电池等效电路的参数值，其中， R_o 表示溶液电阻， R_{ct} 表示电荷转移电阻， C_d 表示双层电容， Z_w 表示 Warburg 阻抗， L_d 表示电极电感。如图 18 所示，锂离子电池的交流阻抗谱可以分为 3 个部分：

(1) 欧姆区域(频率范围>1000 Hz)：图 18 中 $Im(Z)$ 为 0 的左侧区域，表征锂电池电解质溶液的电阻 R_o 。

(2) 中频区域(频率范围在 0.1~1000 Hz 之间)：这部分由 2 个不规则的半圆弧组成，代表电荷转移过程。较高频部分象征锂离子输运通过 SEI 膜的阻抗 R_{SEI} ，较低频的半圆一般较大，象征电荷转移阻抗 R_{ct} 。

(3) 低频区域(频率<0.1 Hz)：即最右侧的斜向上部分，表征锂离子在 2 个电极处的扩散过程的阻抗-Warburg 阻抗。

当电池状态(温度、SOC、SOH)等发生变化时，会导致电池的等效电路参数发生相应改变，因此可以通过锂离子电池的交流阻抗谱反映内部等效电路参数的变化情况，进而估计内部状态的变化。

目前已有研究表明电化学阻抗谱可以用来估算电池的 SOC 和 SOH。Luo 等人对 18650 圆柱形

可充电锂离子电池进行研究, 通过 1 Hz~10 kHz 之间的扫描频率得到阻抗谱, 发现当 SOC 下降时, 交流阻抗谱半圆在动力学控制下变得更大^[68]。Guha 等人基于电化学阻抗谱的实验数据, 提出一种基于容量衰减和内阻增长的模型来估计 SOH 的方式^[69]。Zhao 等人在前人的基础上引入温度补偿系数解决温度因素对锂电池 SOH 估算的影响, 温度补偿前后 SOH 估算的均方根误差由 31.7 降低到 3.0, 误差平方和从 13 054.7 减小到 19.8, 显著改善了不同温度电池的 SOH 估计^[70]。Wang 等人为了拟合电池阻抗相位过零频率与电池老化状态的非线性关系, 搭建了神经网络对这种非线性关系进行建模, 具有较快的预测速度^[71]。

由于锂离子电池的结构特点, 在厚度方向上锂离子电池内外温差可达 20 °C, 因此传统测量电池表面温度的方法难以真实反映电池内部温度。由于温度会影响电池内部的物理化学过程, 进而影响电池内部参数, 利用这种关联, 可以建立温度与电池模型参数的联系, 借助阻抗谱离线识别模型参数, 从而实现从电池内部温度的估计。阿伦尼乌斯公式 (Arrhenius equation) 反映了温度对电池内部动力学阻抗的影响:

$$\frac{1}{R_{\text{kin}}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

式中: R_{kin} 为电池内部动力学电阻; A 为指前因子; E_a 为化学反应活化能; R 为气体常数; T 为电池温度。

阻抗相移 θ 、阻抗实部 R 、阻抗虚部 X 、截止频率 f_0 、超高频温敏电参数 $R_{\text{cc}}/X_{\text{cc}}$ 等都能作为温敏电参数来估计电池内部温度^[72], 目前应用于磷酸铁锂电池的温敏电参数主要是阻抗相移 θ 、截止频率 f_0 以及阻抗实部 R 。

Wang 等人选用 18650 磷酸铁锂电池, 分析 0.1~10 000 Hz 频率范围内 0~55 °C 的交流阻抗特性^[73]。结果表明, 10~100 Hz 范围内的相移对电池内部温度 (5~55 °C) 非常敏感, 且几乎不受 SOC 和 SOH 的影响。在此基础上, 引入传统和修正的阿伦尼乌斯公式来描述 2 个变量之间的定量关系, 在 5~55 °C 温度范围内的平均估计误差在 1 °C 以内。一般情况下, 在进行阻抗测量之前, 电池需要足够的弛豫时间以达到电化学平衡。Zhu 等人在前人研究基础上研究了一种考虑具有短期弛豫时间的电化学非平衡的基于阻抗的温度估计方法, 建立了同时考虑测量相移和弛豫时间的指数方程, 以校正测量值电化学

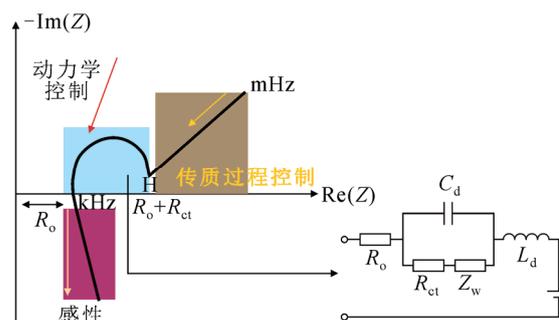


图 18 锂离子电池的交流阻抗谱及其等效电流模型

Fig.18 Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-ion battery and its equivalent current model

不平衡引起的偏差^[74]。

除了阻抗相移 θ , 截止频率 f_0 和阻抗实部 R 也表现出较好的预测效果。

Raijmakers 等人通过设计实验对比了 3 种电池的截止频率 f_0 与温度的关系, 发现截止频率 f_0 和温度的联系与电池化学成分、尺寸、存储容量、老化程度无关^[75]。Richardson 等人采用了 215 Hz 的单频阻抗建立了阻抗实部与温度的联系, 预测模型在整个循环中预测的最高温度的平均绝对误差为 0.6 °C。由于电化学阻抗谱的测量时间通常为几 min 到 10 min, 阻碍了其在过充电警告和热失控预测中的应用; 且由于测量过程中电芯的内部参数不断变化, 会降低热失控预警及时性, 影响测量结果, 进而导致警告失效^[76]。为解决这一问题, Lyu 等选用 48 Ah LiFePO₄ (LFP) 软包电池, 在防爆箱中以 1 C 电流从 0% SOC 持续充电至热失控, 在此过程中记录电池的 30、50、70、90 Hz 的动态阻抗, 发现电池动态阻抗在 30~90 Hz 频段内的斜率由负转正的特点, 并利用这一特点设计了在线动态阻抗测量装置, 通过检测 70 Hz 动态阻抗的斜率拐点实现热失控预警^[77]。董明等人通过分析不同温度、SOC 下电池的 electrochemical impedance spectroscopy 弛豫时间分布曲线 (distribution of relaxation times, DRT), 发现 DRT 曲线中极化峰与中高频区极化过程存在对应关系^[78]; 进一步求解了不同极化过程的极化内阻, 以欧姆内阻、SEI 膜内阻与电荷转移阻抗为特征参量, 利用粒子群优化的支持向量机模型实现锂电池过充电检测, 估计精度达 93.24%; 锂离子电池的过放电行为同样能诱发电池内短路, 进而导致热失控的发生。张闯等人选择受 SOC 和温度影响较小的频率点, 提出一种基于 70 Hz 频率下动态阻抗特征的锂离子电池内短路在

线识别方法^[79]；该方法通过放电过程中动态阻抗半正弦变化特征可提前约 144 s 实现过放电预警，通过动态阻抗针状变化特征可提前约 152 s 实现内短路预警；当动态阻抗明显回升时，预示电池发生内短路故障，此时立即停止放电能避免热失控的发生。

EIS 技术是一种非侵入性的电池检测方法，也是目前应用最广、相关研究最多的电池检测方法。但目前 EIS 对电池的在线诊断还存在一定的缺陷：

1) 电池在正常运行时由于内部存在极化现象，无法满足测量所需要的线性要求。

2) EIS 需要很长时间才能获得完整的阻抗谱，在非实验室的环境下，测试过程中很难保证温度和电池电量不变，电池外部环境和当前状态如温度、剩余电量等变化会影响 EIS 的测试结果。

2.4 超声检测技术

超声波是一种频率高于 20 kHz 的机械波，具有能量大、穿透力强、方向性好、灵敏度高、速度快等特点，在无损检测领域应用十分广泛。当前基于电池外特征参数如电压、温度等无法直接准确地反映电池内部物理属性变化，而超声检测可以利用电池内不同介质声阻抗的不同，通过超声波与不同电芯材料的作用形成特定的传播特性，从而将电池内部不同结构的密度、模量、厚度等物理属性反映到超声波形中。图 19 是锂离子电池超声透射检测示意图^[80]，超声发射探头受激发后将电信号转化为压电元件的机械振动，从而产生超声波，超声波在电池内部经过多层材料的多次反射、透射与衰减，最后被超声接收探头接收并转化为电信号。通过分析接收到的超声信号的时域与频域特征，就能准确评估电池的运行状态。

为了降低电池热失控的风险，需要准确监测电池 SOC，从而使 BMS 更好地确定电池的充放电截止时刻，避免电池电滥用。电池充放电过程中正负极中的嵌锂与脱锂会改变电极的密度与模量，进而改变超声波波速与反射率和透射率，最终使得超声飞行时间(time of flight, TOF)与幅值发生变化。Zhang 等人采用 300 kHz 压电换能器对 2.7 Ah 软包电池进行透射式检测，并通过频域分析表示超声接收信号有快波和慢波 2 个波包，快波的幅值与 SOC 正相关，TOF 则与 SOC 无关；慢波的幅值与 SOC 正相关，TOF 则与 SOC 负相关^[81]。Ke 等人采用 2.5 MHz 超声换能器对 8 Ah 软包钴酸锂电池在不同 SOC 和温度条件下进行反射式超声检测，结果表明

超声 TOF 受电池温度、充放电电流电压、电池层状材料变化等多因素影响，而超声振幅与 SOC 具有很好的正相关性(如图 20 所示)^[82]。

电池经过长期工作后，SOH 下降，这会对 SOC 预测带来负面影响，而 SOH 下降这一过程伴随的电池内部产气、电极膨胀、内应力导致电极变形等现象，能通过超声信号进行检测。

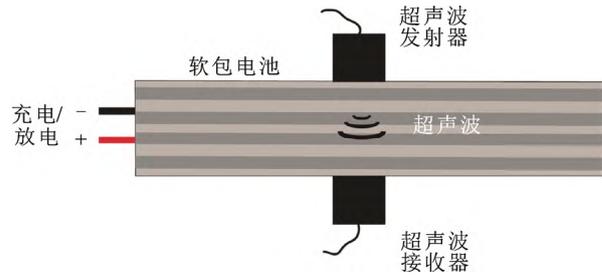
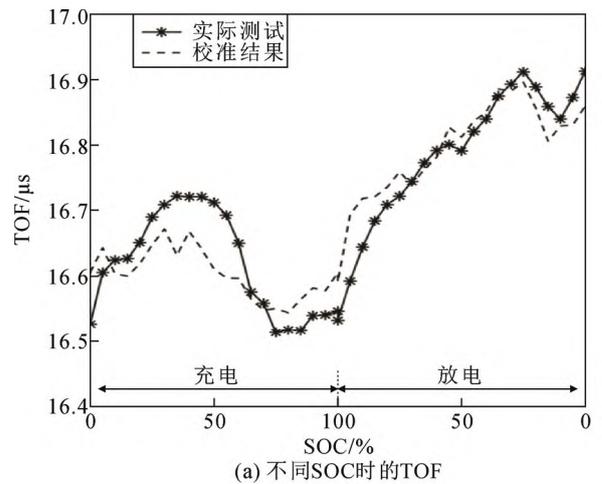
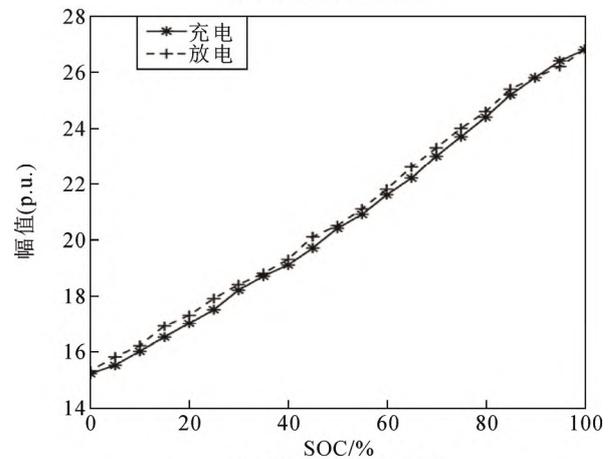


图 19 锂离子电池超声透射检测示意图

Fig.19 Schematic diagram of ultrasonic transmission testing on a lithium-ion battery



(a) 不同SOC时的TOF



(b) 不同SOC时的振幅

图 20 SOC 与超声信号的关系

Fig.20 Relationship between the SOC and ultrasonic signals

Ladpl 等人对 3.65 Ah 软包 NMC 电池采用 125 kHz 超声换能器进行透射式超声检测, 发现随着电池循环次数的增加, TOF 逐渐减小且减小幅度越来越小; 而信号幅值随着循环次数的增加均匀增大(见附录 A 图 A1), 这为使用超声检测方法预测电池 SOH 提供了可能^[83]。

尽管准确监测电池 SOC 与 SOH 可以有效降低电池热失控的风险, 但电、热、机械等多种滥用机制依然会损坏电池, 发生电极分解、短路、自发热、产气等, 最终导致电池热失控。而超声波对电池内细微变化尤其是气体产生十分敏感, 这为电池热失控早期检测提供了一种可行方法, 近年来陆续有研究开始将超声检测技术与电池热失控检测结合起来。周宇等人通过低温快充使 3.4 Ah 软包三元锂电池负极表面析出锂枝晶, 采用超声扫描技术对电池析锂进行了定位^[84]。Appleberry 等人对 0.950 Ah 手机锂电池在 0.25 C 倍率下过充, 并采用超声换能器进行透射式超声检测, 发现电池开始出现过充故障后, 由于电池内部产气超声波发生显著散射导致接收波形幅值显著下降(见附录 A 图 A2), 利用这一特征对电池过充实现有效预警^[85]。Shen 等人结合超声扫描和全聚焦超声波检测技术对电池在过充情况下的异常行为进行原位监测和成像^[86]。结果显示过充电开始后, 早在 102%SOC 时, 超声波检测技术就能准确、快速地检测到副反应的发生和位置, 并能以 0.4%SOC 的精度区分各种过充电状态, 能对潜在危险发出警报。

而空气耦合超声检测技术利用特制的超声换能器, 可以实现电池运行过程中的非接触式超声检测, 也为超声检测对电池内部缺陷定位奠定了基础^[87]。Li 等人对具有近表面气孔缺陷、近底部气孔缺陷和中层气孔缺陷的锂离子电池进行了有限元模拟分析和实验验证, 结果表明空气耦合超声检测能够有效表征锂离子电池内部的气孔缺陷^[88]。

超声检测技术能够以较低的成本实现电池内部气体生成、电极膨胀、容量衰减等细微变化的无损检测, 相比于传统 BMS 系统能够更早发现上述变化。然而, 超声信号会受到温度、SOC、SOH、电池内部实时粒子分布等多种复杂因素的影响, 单一的超声信号变化难以解释电池内部状态的具体变化类型。因此, 未来应将超声检测技术与电压、温度、气体、形变等多种检测技术结合起来, 以实现

对电池状态的可靠评估与电池内部变化的有效解释。同时, 随着超声检测技术在电池检测领域的应用逐渐成熟, 研究对象应从小容量的软包电池向大容量硬壳电池过渡。

3 储能电站安全防控技术

由于锂离子电池模组之间排列紧密, 一旦单体电池发生的热失控得不到有效遏制, 火灾极易传递相邻电池, 使得相邻电池发生热失控, 最后导致整个储能电站发生起火甚至爆炸。当前, 锂离子电池储能电站的安全防控主要分为集中式防控、热蔓延抑制、分布式防控 3 个方面。

3.1 集中式防控

集中式防控在检测到热失控火灾时, 会以全覆盖的方式喷射灭火剂。快速灭火能最大限度降低热失控电池对相邻电池的危害, 减小热失控范围。同时冷却电池, 抑制电池内部的链式反应, 进而从根本上抑制热失控的发生。目前, 常用于锂离子电池火灾的灭火剂类型包括水基灭火剂、空气基灭火剂、固体灭火剂。表 6 对比了各种灭火剂的优缺点。

常用于锂离子电池火灾中的灭火剂有细水雾、全氟己酮、七氟丙烷。张宏等人为了探究不同灭火剂的冷却降温能力, 对靶电芯加热至热失控, 分别使用氮气、七氟丙烷、全氟己酮、细水雾开展降温效果研究, 并重点分析了开启灭火剂后靶电芯的温度变化曲线(见附录 A 图 A3)^[89]。结果表明细水雾和全氟己酮降温效果显著, 降温速率为 0.24、0.15 C/min, 七氟丙烷、氮气、空白对照组实验降温效果处于较低水平, 降温速率分别为 0.05、0.07、0.07 C/min。

细水雾降温效果最好, 且不易发生复燃^[90]。细水雾灭火系统由供水装置、过滤装置、分区控制阀、

表 6 主要灭火剂对比

| 灭火剂类型 | 灭火剂名称 | 优点 | 缺点 |
|-------|---------|--------------------|---------------------|
| 水基灭火剂 | 细水雾 | 无毒害, 无污染 | 浸入充电电池中可能会引起热失控 |
| 气体灭火剂 | 七氟丙烷灭火剂 | 残留少, 导电性小, 毒性小 | 扑灭火灾初期会产生大量氟化氢等毒性气体 |
| | 全氟己酮灭火剂 | 对设备无害, 洁净环保, 适用范围广 | 制造成本高, 保存难度大 |
| 固体灭火剂 | 干粉灭火剂 | 迅速, 有效, 易操作 | 不具备降温效果 |
| | 气溶胶灭火剂 | 对环境友好, 无压力储存 | 适用范围局限 |

细水雾喷头等组件和供水管道组成,能自动和人工启动并喷放细水雾进行灭火或控火。细水雾喷淋系统的喷淋强度、位置几何布置和细水雾特征参数对灭火性能影响很大。当细水雾压强 $<10\text{ MPa}$ 时,细水雾压强与灭火时间呈反比关系,随着压强的增大,灭火速率和降温速率均提高^[91]。禹进等人认为细水雾喷淋系统最优参数为:喷淋强度 $\geq 18\text{ L}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ 、喷嘴间距范围为 $2.6\sim 2.9\text{ m}$ 、喷淋角度范围为 $120^\circ\sim 160^\circ$ 、最佳粒径大小为 $50\text{ }\mu\text{m}$ ^[92];同时,在细水雾中使用添加剂能极大提升细水雾的灭火性能,优化灭火效率。目前研究的细水雾添加剂主要为盐类物质及表面活性剂;Liu等人发现含5%氯化钠的细水雾比纯水细水雾具有更好的热失控抑制作用^[93];Li等人将十二烷基硫酸钠和聚氧乙烯蓖麻油酸酯按1:1复配,形成的二元化合物再次作为水雾添加剂,并在自建的锂电池燃烧试验平台进行了灭火实验,结果显示当添加剂浓度为3%时,含添加剂的水雾灭火时间最短,与纯水雾相比,含有十二烷基硫酸钠和聚氧乙烯蓖麻油酸酯的水雾对火灾烟气中甲烷等有害气体有明显的增溶和吸收作用^[94]。

全氟己酮与七氟丙烷都具有较高的灭火效率,均被广泛应用于锂电池的火灾防控。全氟己酮相比于七氟丙烷更加环保,已经逐渐替代七氟丙烷进入市场^[95]。全氟己酮自动灭火装置系统主要由探测器、控制器、驱动机构和喷头等组成。当火灾发生时,探测器检测到火灾信号并传输给控制器,控制器接收到信号后,立即驱动喷头喷洒灭火剂,实现快速灭火。全氟己酮灭火剂常温下为无色液体,在使用时需经过喷嘴释放雾化后再遇高温发生气化以达到降温灭火的效果,其灭火体积分数一般为4%~6%。气体灭火剂对储能电箱热失控后降温作用的有效时间为20 min,若需进一步发挥灭火剂的降温效果,需再次开启灭火剂进行降温。陶致格等人认为在储能电站中仅使用单一的气体灭火很难抑制电池的复燃,通常采用多种灭火剂互相配合的方式进行灭火,图21为气体-细水雾联合灭火系统消防控制方案^[96]。

3.2 热蔓延抑制

当单体电池发生热失控后,产生的热量会通过热辐射、热对流等方式传递到相邻电池,进而造成大规模的热失控,是导致锂离子电池发引发灾难性后果的主要原因之一。因此,抑制热量在电池模组之间的传播对保护储能电站的安全具有重要意义。

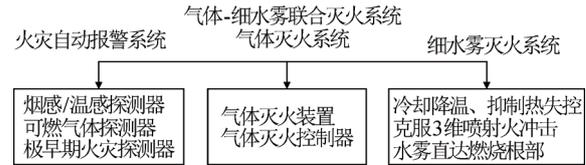


图 21 气体-细水雾联合灭火系统消防控制方案

Fig.21 Fire control scheme of gas-water mist combined fire extinguishing system

相关研究表明电池模组之间过低的热导率不利于电池散热,会导致触发电池中的热局部化,引发热失控^[97]。增加电池的导热系数有利于电池散热,然而一旦发生热失控,较高的导热系数会使得热蔓延速度加快^[98-99]。因此,电池间隙材料的导热系数存在一个最佳范围,能最大限度提高电池的安全系数。

一般认为锂电池可接受的工作温度范围是 $-20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$,最佳区间是 $15\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$,电池模组温差应控制在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 内^[100-101]。常见冷却方式主要是风冷、液冷以及利用相变材料的相变热特性起到降温作用的冷却方式。

Mohammadian等人研究了一种用于锂离子电池组的热管理的针翅散热器,结果表明,尽管采用具有均匀针翅高度的散热器会增加温度场的标准偏差,但与没有针翅的散热器相比,使用这种类型的针翅散热器能降低电池内部的整体温度^[102]。Zhao等人提出了一种新型水凝胶锂离子电池热管理系统,它保留了水的优点(即高比热容和中等导热率),同时防止了由于水的流动对电池组产生影响^[103]。Rui等人通过建模和实验的方法研究了隔热和液体冷却对抑制锂离子电池模块中热失控传播过程的协同效应,结果表明仅液冷板无法抑制热失控电池与相邻电池之间的热通量峰值,成功抑制热失控传播需要隔热和液体冷却的配合^[104]。相变材料是一种可以通过改变自身物理状态来吸收或释放热量的材料。当处于固态时,会吸收环境热量并将其转变为相变热;当处于液态或气态时释放存储热量。通过利用相变材料的热储存与释放特性,能有效维持电池的最佳温度,且无需消耗额外能量,是电池热管理的一个新兴发展方向。Wilke等人对商业生产的锂离子电池组进行了针刺测试,以研究相变复合材料对热失控传播行为的影响^[105]。测试结果表明,相变复合材料能将相邻电池的温度保持在安全范围内($<120\text{ }^\circ\text{C}$),能有效防止热失控的传播。Chen等人建立了一个电热耦合模型对电池热管理系统的主动

空气冷却和被动相变材料冷却性能进行了评估, 表明相变材料冷却具有更好的温度分布均匀性^[106]。尹少武等人发现纯石蜡用于电池热管理可有效降低电池工作中的最高温度, 当向石蜡中添加膨胀石墨后可使石蜡基复合相变材料的热管理性能进一步提升^[107]。

3.3 分布式防控

相比于集中式防控, 分布式灭火将电站分为多个小区域, 每个小区域都单独布置了灭火剂, 当检测到火灾后会在小区域内定点喷射灭火剂, 从而实现灭火。根据被保护对象的大小, 可以将分布式防控分为对簇级、模组级以及电池单体级的防控。

蔡兴初等人采用全氟己酮灭火剂, 以 1 个电池簇为局部应用单位, 整个储能电池舱为全淹没灭火系统对象, 设计储能电池预制舱探究灭火效率^[108]。图 22 为试验舱及电池簇模型示意图。雾化喷头布置在电池簇后侧, 当检测到火灾后, 初期通过快速注入全氟己酮灭火剂, 以扑灭磷酸铁锂电池明火; 后期通过有规则地注入全氟己酮灭火剂以维持局部及整舱空间内的灭火剂浓度, 抑制其热失控。采用该灭火方式, 电池模组中仅试验电池发生了热失控, 其他邻近电池均保持完整且电压正常; 电池明火扑灭迅速, 20 min 的浸渍时间内无复燃, 证明“局部应用”与“全淹没”相结合的模式适用于储能电池舱灭火。

郭东亮等人搭建了 1:1 真实储能电池舱, 以电池模组为局部灭火单元, 每个模组上方均按照现场实际情况布置 1 个侵入式细水雾喷头, 如图 23 所示^[109]。当检测到火灾后, 使用细水雾持续喷淋 15 min, 以实现迅速灭火, 结果表明细水雾未对电池模组及二次检测设备性能产生明显影响

将保护单元缩小至电池单体, 能实现更加迅速且精准的灭火。唐佳等人基于自主研发的集高温探测与降温于一体的热敏绝缘材料, 设计了一种适用于锂电池储能系统的自触发电热失控抑制装置, 如图 24 所示^[14]。该装置布置于电池防爆阀正上方 2 cm 处, 当电池发生热失控时, 防爆阀会打开并喷出高温气体, 热敏绝缘材料在高温下分解产生微米级固体颗粒气溶胶, 热敏绝缘材料分解和固体颗粒热熔或气化会吸收电池附近热量, 从而降低电池温度。

由于该装置兼具体积小、成本低、无需供电等优势, 非常适合应用于空间狭小、不便对外接线的储能系统电池模组中, 实现单体级防控, 其布置方式如图 25 所示。

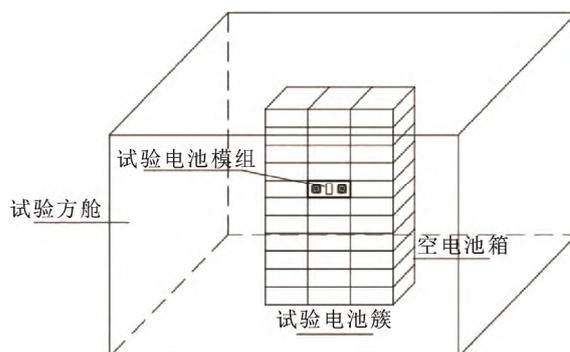


图 22 试验舱及电池簇模型示意图

Fig.22 Schematic diagram of test chamber and battery cluster model

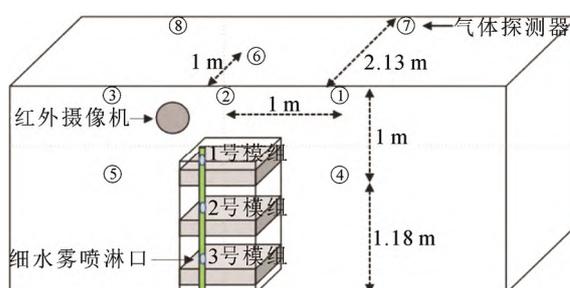


图 23 细水雾灭火剂可靠性验证试验平台

Fig.23 Reliability verification test platform for water mist extinguishing agent



图 24 自触发电热失控抑制装置实物图

Fig.24 Physical diagram of self-triggering battery thermal runaway suppression device

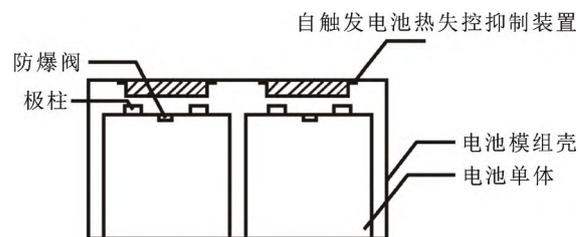


图 25 布置方式示意图

Fig.25 Schematic diagram of layout

将保护单元从舱级、模组级缩小至电池单体级, 能更加准确定位火灾发生点, 缩小火灾事故的影响范围, 减少反应时间, 有利于实现局部设备的重点保护并提高储能电站的安全性。然而, 缩小保护单元对检测设备的体积大小、布置位置、布线方

式提出了更高的要求, 还需进一步发展以实现工程应用。表 7 总结了各自的优缺点。

采用单一的防控方式或灭火剂往往不足以应对储能电站的火灾。为了达到最佳灭火效果, 常常需要采用多种防控方式、灭火剂相结合的方式以建立立体式多方位消防系统, 实现联合防控。赵光金等人研究了全氟己酮局部和空间布置方式对灭火有效性的影响, 发现不管是灭火效率还是冷却能力, 簇级灭火均优于舱级灭火, 且当簇级和舱级灭火相结合时具备最佳火灾抑制效果^[110]。陆佳政等人提出氟基快速灭火和钝化降温防复燃方法, 在电池着火初期采用全氟己酮快速扑灭明火, 之后间歇式喷射低压二氧化碳降温, 防止电池火复燃^[111]。朱秀锦等人提出了一种协同灭火方案, 该方案通过布置全淹没式气体灭火系统、单簇分布深入式气体灭火系统、模组物理自动触发灭火系统, 以实现整系统消防、簇消防、模组消防相结合的方式; 同时发现结合气体灭火与超细水雾灭火对锂离子电池灭火效果更好, 其不仅可以在短时间内扑灭明火及降低电池的热度, 而且在一定程度上可阻止火灾再次复燃^[112]。

4 结论与展望

本文从储能电池热失控的基本过程出发, 重点对热失控状态检测技术与储能电站安全防控技术进行了综述, 并得到以下结论:

1) 热滥用、电滥用和机械滥用均会导致电池发生热失控。以磷酸铁锂电池作为储能电站的主要储能电池, 在热失控的过程中电池的温度、电压会随着热失控的进行发生规律性的变化。适用于其热失控检测的主要气体为 CO_2 、 CO 、 H_2 、 C_2H_4 、 CH_4 、 C_2H_6 等。

2) 目前储能电站应用的检测手段主要包括电池管理系统 BMS、气体采样分析器、温度传感器以及烟雾感应器等, 虽然能检测到电池的异常状态, 但是难以实现热失控的早期预警。结合各种传感器技术的多维数据, 基于模型和数据驱动的故障异常判据和检测方法被用于电池热失控的早期预警。此外, 电化学阻抗谱和超声检测技术能在不破坏电池结构的情况下估计电池状态、实现过充预警等, 在电池安全检测方面具有较好的应用前景。

3) 实际储能电站中, 锂离子电池之间排列紧密, 单体电池的热失控易传递给相邻电池, 需要采

表 7 分布式灭火与集中式灭火优缺点对比

Table 7 Comparison of advantages and disadvantages of distributed fire extinguishing and centralized fire extinguishing

| 类别 | 优点 | 缺点 |
|-----|-----------------|----------------------|
| 分布式 | 实现定点定位灭火, 反应时间短 | 对布置位置要求高 |
| 集中式 | 便于管理维护, 节约空间 | 反应时间长, 无法对局部设备进行重点保护 |

取有效措施对储能电站进行安全防控。储能电站的安全防控可分为集中式防控、热蔓延抑制与分布式防控。在工程的实际应用中, 常常将多种方式结合以控制火灾的进一步发生。

但目前对热失控状态检测技术与储能电站安全防控技术仍存在许多不足, 无法从根源解决储能电站的安全问题:

1) 目前对电池热失控的研究大多停留在总结滥用条件、容量大小、电池材料类型对热失控规律的影响, 而对热失控时电池内部演化过程及其与外部特征参量之间的内在联系缺乏系统的认知。

2) 现有检测方法缺乏统一的标准, 且检测结果受电池状态、环境条件等因素的影响较大, 尚未出现一种普适的检测方法。尽管目前对于锂离子电池热失控的研究有很多, 但仍然难以彻底解决热失控问题。

在后续的研究中, 应重点关注:

1) 电池发生热失控的根本原因在于内部链式反应, 因此开发本质安全的电池是解决电池热失控问题的主要途径。目前, 全固态电池是新一代储能电池的发展方向, 有望从本质上提高电池的安全性, 降低热失控发生的可能性。

2) 目前不同类型的电池之间缺乏统一的制造标准, 各个生产厂家制造的电池在形状、正负极和电解质材料的质量分数、制造工艺等方面均存在差异, 导致电池之间的个体差异太大, 仅通过分析热失控电池的外部参数变化规律难以彻底解决电池的安全问题。因此, 需要开展电池内部物理化学过程的原位研究, 建立电池热失控过程中内部物理化学反应过程与外部特征参量的对应关系, 更加深刻理解电池热失控的物理本质, 进而提出更为准确的电池热失控检测特征参量。

3) 检测电池热失控的外部特征参量只能获得有限且延迟的信息, 将传感器植入电池内部以实现电池热失控的检测与预警成为当前研究热点。FBG

传感器具有响应速度快、抗电磁干扰能力强、耐腐蚀、侵入性低等优点, 在电池热失控检测方面具有广阔的应用前景。然而, 由于电池热失控时内部温度高且物理化学过程复杂, 如何在干扰电池正常工作的前提下适应复杂的内部环境并实现稳定的特征参量检测, 是后续研究的重点内容。

4) 全氟己酮是目前储能电站应用广泛的气体灭火剂。由于储能电站电池众多且排列紧密, 单一的灭火方式不足以完全制止储能电站的火灾, 采用多种灭火方式实现储能电站的联合灭火, 已成为目前储能电站灭火方案的发展趋势。其中, 细水雾具有低成本、无毒害、环境友好等特点, 与全氟己酮为代表的气体灭火剂组成的联合灭火方案表现出较好的灭火效果。未来还需进一步研究添加剂对细水雾的影响, 以提高细水雾的灭火性能, 从而最大限度提高灭火能力。

附录见本刊网络版(<http://hve.epri.sgcc.com.cn>)。

参考文献 References

- [1] 全球能源互联网发展合作组织. 中国 2030 年前碳达峰研究报告[R]. 北京: 中国电力出版社, 2021.
Global Energy Interconnection Development and Cooperation Organization. Report on China's carbon peak before 2030[R]. Beijing, China: China Electric Power Press, 2021.
- [2] 薛 福, 马晓明, 游焰军. 储能技术类型及其应用发展综述[J]. 综合智慧能源, 2023, 45(9): 48-58.
XUE Fu, MA Xiaoming, YOU Yanjun. Energy storage technologies and their applications and development[J]. Integrated Intelligent Energy, 2023, 45(9): 48-58.
- [3] 陈海生, 俞振华, 刘 为. 储能产业研究白皮书 2023[R]. 北京: 中关村储能产业技术联盟, 2023.
CHEN Haisheng, YU Zhenhua, LIU Wei. Energy storage industry research White Paper 2023[R]. Beijing, China: China Energy Storage Alliance, 2023.
- [4] 中国储能网新闻中心. 67 起储能事故盘点: 2023 年美国发生 6 起, 法国 1 起, 中国台湾地区 1 起! [EB/OL]. 北京: 中国储能网, 2023 [2024-02-09]. <https://www.escn.com.cn/20230923/a8eb07fed8364f55-b3b75cc6383fe96d/c.html>.
ESCN News Center. 67 energy storage accidents count: 6 in the United States, 1 in France, and 1 in Taiwan in 2023! [EB/OL]. Beijing, China: ESCN, 2023 [2024-02-09]. <https://www.escn.com.cn/20230923/a8eb07fed8364f55-b3b75cc6383fe96d/c.html>.
- [5] 张 锐. 国家能源局综合司关于加强发电侧电网侧电化学储能电站安全运行风险监测的通知[EB/OL]. 北京: 国家能源局, 2023 [2024-02-09]. http://zfxgk.nea.gov.cn/2023-11/07/c_1310750783.htm.
ZHANG Rui. Notice on strengthening the safe operation risk monitoring of electrochemical energy storage power stations on the power generation side and the grid side [EB/OL]. Beijing, China: National Energy Administration, 2023 [2024-02-09]. http://zfxgk.nea.gov.cn/2023-11/07/c_1310750783.htm.
- [6] LIU J L, WANG Z R, BAI J L. Influences of multi factors on thermal runaway induced by overcharging of lithium-ion battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 70: 531-541.
- [7] 梅文昕, 段强领, 王青山, 等. 大型磷酸铁锂电池高温热失控模拟研究[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(1): 202-209.
MEI Wenxin, DUAN Qiangling, WANG Qingshan, et al. Thermal runaway simulation of large-scale lithium iron phosphate battery at elevated temperatures[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(1): 202-209.
- [8] LIU J J, WANG Z R, GONG J H, et al. Experimental study of thermal runaway process of 18650 lithium-ion battery[J]. Materials, 2017, 10(3): 230.
- [9] FENG X N, ZHENG S Q, REN D S, et al. Key characteristics for thermal runaway of Li-ion batteries[J]. Energy Procedia, 2019, 158: 4684-4689.
- [10] ZHANG G X, WEI X Z, CHEN S Q, et al. Comprehensively investigating the impact of high-temperature cyclic aging on thermal runaway characteristics for lithium-ion batteries[R]. SAE Technical Papers 2022-01-7061, 2022: 7061-7069.
- [11] 沈俊杰, 王海斌, 贺元骅, 等. 低压环境下不同三元圆柱锂电池热失控危险特性对比研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2020, 16(6): 110-115.
SHEN Junjie, WANG Haibin, HE Yuanhua, et al. Comparative study on thermal runaway hazardous characteristics of different ternary cylindrical lithium battery under low-pressure environment[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2020, 16(6): 110-115.
- [12] 于子轩, 孟国栋, 谢小军, 等. 磷酸铁锂储能电池过充热失控仿真研究[J]. 电气工程学报, 2022, 17(3): 30-39.
YU Zixuan, MENG Guodong, XIE Xiaojun, et al. Simulation research on overcharge thermal runaway of lithium iron phosphate energy storage battery[J]. Journal of Electrical Engineering, 2022, 17(3): 30-39.
- [13] GONG Y Z, XIE S, PING X K, et al. The influence of overcharge and discharge rate on the thermal safety performance of lithium-ion battery under low air pressure[J]. Ionics, 2022, 28(10): 4653-4665.
- [14] 唐 佳, 于子轩, 李雨珮, 等. 磷酸铁锂储能电池过充热失控的多参量特性分析及热失控抑制技术[J/OL]. 高电压技术, 2023: 1-10 [2023-12-13]. <https://doi.org/10.13336/j.1003-6520.hve.20231441>.
TANG Jia, YU Zixuan, LI Yupei, et al. Overcharge thermal runaway multi-parameter characteristics and thermal runaway suppression technology of lithium iron phosphate energy storage battery[J/OL]. High Voltage Engineering, 2023: 1-10 [2023-12-13]. <https://doi.org/10.13336/j.1003-6520.hve.20231441>.
- [15] ZHU L, XU X M, ZHAO L, et al. Comparative analysis of thermal runaway characteristics of lithium-ion battery under oven test and local high temperature[J]. Fire and Materials, 2022, 46(2): 397-409.
- [16] YUAN Q Q, XU X M, ZHAO L, et al. Multiscale analysis of surface temperature distribution of lithium-ion batteries in quantity-quality change under local high-temperature heat source[J]. Journal of Energy Engineering, 2020, 146(6): 04020058.
- [17] 张青松, 赵 洋, 刘添添. 荷电状态和电池排列对锂离子电池热失控传播的影响[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(8): 2519-2525.
ZHANG Qingsong, ZHAO Yang, LIU Tiantian, et al. Effects of state of charge and battery layout on thermal runaway propagation in lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(8): 2519-2525.
- [18] FANG J, CAI J N, HE X Z. Experimental study on the vertical thermal runaway propagation in cylindrical lithium-ion batteries: Effects of spacing and state of charge[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 197: 117399.
- [19] 朱鸿章, 吴传平, 周天念, 等. 磷酸铁锂和三元锂电池外部过热条件下的热失控特性[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(1): 201-210.

- ZHU Hongzhang, WU Chuanping, ZHOU Tiannian, et al. Thermal runaway characteristics of LiFePO₄ and ternary lithium batteries with external overheating[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(1): 201-210.
- [20] LIU Y H, NIU H C, LIU J, et al. Layer-to-layer thermal runaway propagation of open-circuit cylindrical li-ion batteries: effect of ambient pressure[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105709.
- [21] BAI Q H, LI K N, ZAN J M, et al. Influence of insulation material thickness on spread of thermal runaway in battery packs[J]. *Processes*, 2023, 11(5): 1321.
- [22] FENG X N, HE X M, OUYANG M G, et al. Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25 Ah LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ large format lithium ion battery[J]. *Applied energy*, 2015, 154: 74-91.
- [23] 王 志, 何昌林, 史波波, 等. 外部加热和过充下梯次利用锂离子电池模组热失控传播特性[J]. *消防科学与技术*, 2023, 42(12): 1625-1629, 1635.
- WANG Zhi, HE Changlin, SHI Bobo, et al. Investigation on thermal runaway propagation behaviors of echelon use batteries under overheating and overcharging[J]. *Fire Science and Technology*, 2023, 42(12): 1625-1629, 1635.
- [24] 赵蓝天, 金 阳, 赵智兴, 等. 磷酸铁锂电池模组过充热失控特性及细水雾灭火效果[J]. *电力工程技术*, 2021, 40(1): 195-200, 207.
- ZHAO Lantian, JIN Yang, ZHAO Zhixing, et al. Thermal runaway characteristic of lithium iron phosphate battery modules through overcharge and the fire extinguishing effect of water mist[J]. *Electric Power Engineering Technology*, 2021, 40(1): 195-200, 207.
- [25] 江发潮, 章方树, 徐成善, 等. 车用锂离子电池系统热蔓延试验与机理研究[J]. *机械工程学报*, 2021, 57(14): 23-31.
- JIANG Fachao, ZHANG Fangshu, XU Chengshan, et al. Experimental study on the mechanism of thermal runaway propagation in lithium-ion battery pack for electric vehicles[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2021, 57(14): 23-31.
- [26] 宋来丰, 梅文昕, 贾壮壮, 等. 绝热条件下 280 Ah 大型磷酸铁锂电池热失控特性分析[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(8): 2411-2417.
- SONG Laifeng, MEI Wenxin, JIA Zhuangzhuang, et al. Analysis of thermal runaway characteristics of 280 Ah large LiFePO₄ battery under adiabatic conditions[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(8): 2411-2417.
- [27] LIU P J, LI Y Q, MAO B B, et al. Experimental study on thermal runaway and fire behaviors of large format lithium iron phosphate battery[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 192: 116949.
- [28] GAO F, FAN M S, WANG C J, et al. Study on temperature change of LiFePO₄/C battery thermal runaway under overcharge condition[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 631: 012114.
- [29] SHI X W, DONG W Q, GAO F, et al. Time interval analysis on calculation of temperature rise rate of lithium-ion battery thermal runaway[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2495: 012004.
- [30] 张明杰, 张 坚, 杨 凯, 等. 磷酸铁锂电池热失控过程中释放能量分析[J]. *电源技术*, 2020, 44(11): 1583-1586, 1621.
- ZHANG Mingjie, ZHANG Jian, YANG Kai, et al. Energy released during thermal runaway of lithium iron phosphate battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(11): 1583-1586, 1621.
- [31] 张 磊, 黄 昊, 张永丰, 等. 热触发电 LFP 锂离子电池热失控特性研究[J]. *消防科学与技术*, 2023, 42(4): 439-442.
- ZHANG Lei, HUANG Hao, ZHANG Yongfeng, et al. Study on the thermal runaway characteristics of LFP lithium-ion batteries under overheating and overcharge[J]. *Fire Science and Technology*, 2023, 42(4): 439-442.
- [32] MAO B B, HUANG P F, CHEN H D, et al. Self-heating reaction and thermal runaway criticality of the lithium ion battery[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 149: 119178.
- [33] GAO W, LI X Y, MA M N, et al. Case study of an electric vehicle battery thermal runaway and online internal short-circuit detection[J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2021, 36(3): 2452-2455.
- [34] REN D S, FENG X N, LU L G, et al. Overcharge behaviors and failure mechanism of lithium-ion batteries under different test conditions[J]. *Applied Energy*, 2019, 250: 323-332.
- [35] FENG L, JIANG L H, LIU J L, et al. Dynamic overcharge investigations of lithium ion batteries with different state of health[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 507: 230262.
- [36] FENG X N, HE X M, OUYANG M G, et al. A coupled electrochemical-thermal failure model for predicting the thermal runaway behavior of lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(16): A3748-A3765.
- [37] ZHANG G Z, LI D, LIU P, et al. Multi-dimension fault diagnosis of battery system in electric vehicles based on real-world thermal runaway vehicle data[C]/*Proceedings of 2019 IEEE Sustainable Power and Energy Conference (iSPEC)*. Beijing, China: IEEE, 2019: 2830-2835.
- [38] GAO F, KAI Y, WANG C J, et al. Experimental study on thermal runaway of LiFePO₄/C battery under heating condition[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 546: 042025.
- [39] ZHANG Q S, LIU T T, WANG Q. Experimental study on the influence of different heating methods on thermal runaway of lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42: 103063.
- [40] CHEN W, JIANG J C, WEN J F. Thermal runaway induced by dynamic overcharge of lithium-ion batteries under different environmental conditions[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(2): 855-863.
- [41] SHEN H J, WANG H W, LI M H, et al. Thermal runaway characteristics and gas composition analysis of lithium-ion batteries with different LFP and NCM cathode materials under inert atmosphere[J]. *Electronics*, 2023, 12(7): 1603.
- [42] ZHANG Q S, NIU J H, ZHAO Z H, et al. Research on the effect of thermal runaway gas components and explosion limits of lithium-ion batteries under different charge states[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 45: 103759.
- [43] 杨启帆, 马宏忠, 段大卫, 等. 基于气体特性的锂离子电池热失控在线预警方法[J]. *高电压技术*, 2022, 48(3): 1202-1211.
- YANG Qifan, MA Hongzhong, DUAN Dawei, et al. Thermal runaway online warning method for lithium-ion battery based on gas characteristics[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(3): 1202-1211.
- [44] YANG Y, WANG Z R, GUO P K, et al. Carbon oxides emissions from lithium-ion batteries under thermal runaway from measurements and predictive model[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 101863.
- [45] LIU P J, LIU C Q, YANG K, et al. Thermal runaway and fire behaviors of lithium iron phosphate battery induced by over-heating[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 31: 101714.
- [46] 黄 峥, 秦 鹏, 石 晗, 等. 过热条件下 86 Ah 磷酸铁锂电池热失控行为研究[J]. *高电压技术*, 2022, 48(3): 1185-1191.
- HUANG Zheng, QIN Peng, SHI Han, et al. Study on thermal runaway behavior of 86 Ah Lithium iron phosphate battery under overheat condition[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(3): 1185-1191.
- [47] 王铭民, 孙 磊, 郭鹏宇, 等. 基于气体在线监测的磷酸铁锂储能电池模组过充热失控特性[J]. *高电压技术*, 2021, 47(1): 279-286.

- WANG Mingmin, SUN Lei, GUO Pengyu, et al. Overcharge and thermal runaway characteristics of lithium iron phosphate energy storage battery modules based on gas online monitoring[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(1): 279-286.
- [48] YANG M J, RONG M Z, PAN J B, et al. Thermal runaway behavior analysis during overheating for commercial LiFePO₄ batteries under various state of charges[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 230: 120816.
- [49] QIAN F, WANG H W, LI M H, et al. Thermal runaway vent gases from high-capacity energy storage LiFePO₄ lithium iron[J]. Energies, 2023, 16(8): 3485.
- [50] XIA B, CHEN Z, MI C, et al. External short circuit fault diagnosis for lithium-ion batteries[C]//Proceedings of 2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC). Dearborn, USA: IEEE, 2014: 1-7.
- [51] WEI J W, DONG G Z, CHEN Z H. Model-based fault diagnosis of lithium-ion battery using strong tracking extended kalman filter[J]. Energy Procedia, 2019, 158: 2500-2505.
- [52] DEY S, BIRON Z A, TATIPAMULA S, et al. Model-based real-time thermal fault diagnosis of lithium-ion batteries[J]. Control Engineering Practice, 2016, 56: 37-48.
- [53] LIU Q Q, MA J, ZHAO X, et al. Online diagnosis and prediction of power battery voltage comprehensive faults for electric vehicles based on multi-parameter characterization and improved K-means method[J]. Energy, 2023, 283: 129130.
- [54] 刘建军, 邓洁清, 郭世雄, 等. 基于知识学习的储能电站健康监测与预警[J]. 电力系统保护与控制, 2021, 49(4): 64-71.
- LIU Jianjun, DENG Jieqing, GUO Shixiong, et al. Health monitoring and early warning of an energy storage plant based on knowledge learning[J]. Power System Protection and Control, 2021, 49(4): 64-71.
- [55] SUN J, REN S, SHANG Y L, et al. A novel fault prediction method based on convolutional neural network and long short-term memory with correlation coefficient for lithium-ion battery[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 62: 106811.
- [56] FERNANDES Y, BRY A, DE PERSIS S. Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2018, 389: 106-119.
- [57] CAI T, STEFANOPOULOU A G, SIEGEL J B. Early detection for li-ion batteries thermal runaway based on gas sensing[J]. ECS Transactions, 2019, 89(1): 85-97.
- [58] 赵智兴. 预制舱式锂离子电池储能电站气体爆炸特性研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- ZHAO Zhixing. Study on gas explosion characteristics of prefabricated lithium-ion battery energy storage power station[D]. Zhengzhou, China: Zhengzhou University, 2021.
- [59] JIN Y, ZHENG Z K, WEI D H, et al. Detection of micro-scale Li dendrite via H₂ gas capture for early safety warning[J]. Joule, 2020, 4(8): 1714-1729.
- [60] 宿 磊, 余嘉川, 杨 帆, 等. 磷酸铁锂储能电池过充热失效特征参量研究[J]. 电工技术学报, 2023, 38(21): 5913-5922.
- SU Lei, YU Jiachuan, YANG Fan, et al. Study on characteristic parameters of LFP battery under the condition of overcharge thermal failure[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(21): 5913-5922.
- [61] MÖRTEL R, FRANZ J, RINDELAUB S, et al. Smart cells-battery monitoring via internal sensors[C]//Proceedings of 2022 IEEE 13th International Symposium on Power Electronics for Distributed Generation Systems (PEDG). Kiel, Germany: IEEE, 2022: 1-6.
- [62] LING X, ZHANG Q, XIANG Y, et al. A Cu/Ni alloy thin-film sensor integrated with current collector for *in-situ* monitoring of lithium-ion battery internal temperature by high-throughput selecting method[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 214: 124383.
- [63] 潘小山, 杨滢璇, 王 琴, 等. 用于锂电池原位温度监测的柔性薄膜传感器研究[J]. 传感器与微系统, 2018, 37(5): 27-29, 33.
- PAN Xiaoshan, YANG Yingxuan, WANG Qin, et al. Research on flexible thin-film sensors applied for *in-situ* temperature monitoring of lithium ion battery[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2018, 37(5): 27-29, 33.
- [64] PENG X L, HAN J, ZHANG Q, et al. Real-time mechanical and thermal monitoring of lithium batteries with PVDF-TrFE thin films integrated within the battery[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2022, 338: 113484.
- [65] LIU Y B, LIU Z, MEI W X, et al. Operando monitoring lithium-ion battery temperature via implanting femtosecond-laser-inscribed optical fiber sensors[J]. Measurement, 2022, 203: 111961.
- [66] 周炜航, 叶 青, 叶 蕾, 等. 锂离子电池内温度场健康状态分布式光纤原位监测技术研究[J]. 中国激光, 2020, 47(12): 1204002.
- ZHOU Weihang, YE Qing, YE Lei, et al. Distributed optical fiber *in-situ* monitoring technology for a healthy temperature field in lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1204002.
- [67] MEI W X, LIU Z, WANG C D, et al. Operando monitoring of thermal runaway in commercial lithium-ion cells via advanced lab-on-fiber technologies[J]. Nature communications, 2023, 14(1): 5251.
- [68] LUO Y F, GONG C S A, CHANG L X, et al. AC impedance technique for dynamic and static state of charge analysis for Li-ion battery[C]//Proceedings of 2013 IEEE International Symposium on Consumer Electronics (ISCE). Hsinchu, China: IEEE, 2013: 9-10.
- [69] GUHA A, PATRA A. State of health estimation of lithium-ion batteries using capacity fade and internal resistance growth models[J]. IEEE Transactions on Transportation Electrification, 2018, 4(1): 135-146.
- [70] ZHAO K L, MING Z M, WU J J, et al. Health state estimation of lithium ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2366: 012030.
- [71] WANG J, ZHAO R, HUANG Q A et al. High-efficient prediction of state of health for lithium-ion battery based on AC impedance feature tuned with Gaussian process regression[J]. Journal of Power Sources, 2023, 561: 32737.
- [72] 杜伟兮, 周子牛, 鲁金科, 等. 基于电化学阻抗谱的锂离子电池内部温度监测方法综述[J]. 广东电力, 2023, 36(8): 27-38.
- DU Weixi, ZHOU Ziniu, LU Jinke, et al. Review of internal temperature monitoring methods for lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Guangdong Electric Power, 2023, 36(8): 27-38.
- [73] WANG L M, LU D, SONG M C, et al. Instantaneous estimation of internal temperature in lithium-ion battery by impedance measurement[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(4): 3082-3097.
- [74] ZHU J G, SUN Z C, WEI X Z, et al. Battery internal temperature estimation for LiFePO₄ battery based on impedance phase shift under operating conditions[J]. Energies, 2017, 10(1): 1-17.
- [75] RAJMAKERS L H J, DANILOV D L, VAN LAMMEREN J P M, et al. Sensorless battery temperature measurements based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 539-544.
- [76] RICHARDSON R R, IRELAND P T, HOWEY D A. Battery internal temperature estimation by combined impedance and surface temperature measurement[J]. Journal of Power Sources, 2014, 265: 254-261.

- [77] LYU N W, JIN Y, XIONG R, et al. Real-time overcharge warning and early thermal runaway prediction of Li-ion battery by online impedance measurement[J]. IEEE transactions on Industrial Electronics, 2022, 69(2): 1929-1936.
- [78] 董明, 刘王泽宇, 李晓枫, 等. 基于电化学阻抗抗谱的锂电池过充电阻抗特性与检测方法研究[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(9): 3388-3398.
DONG Ming, LIU Wangzeyu, LI Xiaofeng, et al. Impedance characteristics and detection method of lithium-ion battery under overcharge condition based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(9): 3388-3398.
- [79] 张闯, 杨浩, 刘素贞, 等. 基于阻抗在线测量的锂离子电池过放电诱发内短路识别研究[J]. 电工技术学报, 2024, 39(6): 1656-1670.
ZHANG Chuang, YANG Hao, LIU Suzhen, et al. Research on over-discharge-induced internal short circuit identification of lithium-ion battery based on impedance online measurement[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(6): 1656-1670.
- [80] SUN H B, MURALIDHARAN N, AMIN R, et al. Ultrasonic nondestructive diagnosis of lithium-ion batteries with multiple frequencies[J]. Journal of Power Sources, 2022, 549: 232091.
- [81] ZHANG B P, LYU Y, GAO J, et al. Ultrasonic characterization of multi-layered porous lithium-ion battery structure for state of charge[J]. Ultrasonics, 2023, 134: 107060.
- [82] KE Q D, JIANG S Z, LI W P, et al. Potential of ultrasonic time-of-flight and amplitude as the measurement for state of charge and physical changings of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 549: 232031.
- [83] LADPL P, KOPSAFTOPOULOS F, NARDARI R, et al. Battery charge and health state monitoring via ultrasonic guided-wave-based methods using built-in piezoelectric transducers[C]//Proceedings of the Smart Materials and Nondestructive Evaluation for Energy Systems 2017. Portland, USA: SPIE, 2017, 10171: 53-64.
- [84] 周宇. 超声无损技术用于锂离子电池负极析锂的探究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
ZHOU Yu. Ultrasonic nondestructive technology for studying lithium plating in lithium ion battery negative electrode[D]. Wuhan, China: Huazhong University of Science & Technology, 2019.
- [85] APPLEBERRY M C, KOWALSKI J A, AFRICK S A, et al. Avoiding thermal runaway in lithium-ion batteries using ultrasound detection of early failure mechanisms[J]. Journal of Power Sources, 2022, 535: 231423.
- [86] SHEN Y, ZOU B C, ZHANG Z D, et al. *In situ* detection of lithium-ion batteries by ultrasonic technologies[J]. Energy Storage Materials, 2023, 62: 102915.
- [87] 邓哲, 黄震宇, 刘磊, 等. 超声技术在锂离子电池表征中的应用[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(6): 1033-1039.
DENG Zhe, HUANG Zhenyu, LIU Lei, et al. Applications of ultrasound technique in characterization of lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(6): 1033-1039.
- [88] LI H G, ZHOU Z G. Numerical simulation and experimental study of fluid-solid coupling-based air-coupled ultrasonic detection of stomata defect of lithium-ion battery[J]. Sensors, 2019, 19(10): 2391.
- [89] 张宏. 液、气灭火剂作用下磷酸铁锂储能电池热失控降温研究[J]. 电源技术, 2023, 47(8): 1046-1049.
ZHANG Hong. Study of thermal runaway cooling of lithium iron phosphate energy storage battery under the action of liquid and gas extinguishing agents[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, 47(8): 1046-1049.
- [90] 谢卓衡, 王子阳, 张刚, 等. 全氟己酮及细水雾灭火装置对大容量三元锂离子电池的灭火实验[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(2): 652-659.
XIE Zhuoheng, WANG Ziyang, ZHANG Gang, et al. Experimental study on fire extinguishing of large-capacity ternary lithium-ion battery by perfluorohexanone and water mist fire extinguishing device[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(2): 652-659.
- [91] 郭莉, 吴静云, 黄峥, 等. 不同压强细水雾对磷酸铁锂电池模组的灭火效果[J]. 高电压技术, 2021, 47(3): 1002-1011.
GUO Li, WU Jingyun, HUANG Zheng, et al. Fire extinguishing effect of water mist with different pressures on LFP battery module[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(3): 1002-1011.
- [92] 禹进, 郭川钰, 张伟阔, 等. 磷酸铁锂电池在储能预制舱中的火灾模拟及其消防应急技术仿真研究[J]. 高电压技术, 2023, 49(2): 5187-5195.
YU Jin, GUO Chuanyu, ZHANG Weikuo, et al. Fire accident simulation and fire emergency technology simulation of lithium iron phosphate battery in prefabricated compartment for energy storage power station[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(2): 5187-5195.
- [93] LIU X Z, XU D J, MENG X K, et al. Thermal runaway suppression effect of water mist on 18650-cylinder lithium-ion batteries with different cathode materials[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2022, 35: 102155.
- [94] LI X, ZHU S B, ZHUANG W Q, et al. Experimental study on the suppression of fire in lithium iron phosphate battery with additive water mist[C]//Proceedings of 2018 IEEE International Conference of Safety Produce Informatization (IICSPI). Chongqing, China: IEEE, 2018: 53-56.
- [95] 徐芹. 全氟己酮与七氟丙烷的对比[J]. 今日消防, 2020, 5(1): 119-120.
XU Qin. Comparison of perfluorohexanone and heptafluoropropane[J]. Fire Protection Today, 2020, 5(1): 119-120.
- [96] 陶致格, 朱顺兵, 侯双平, 等. 锂电池储能电站火灾与消防安全防护技术综合研究[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(2): 536-545.
TAO Zhige, ZHU Shunbing, HOU Shuangping, et al. Comprehensive research on fire and safety protection technology for lithium battery energy storage power stations[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(2): 536-545.
- [97] MISHRA D, JAIN A. Multi-mode heat transfer simulations of the onset and propagation of thermal runaway in a pack of cylindrical Li-ion cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2021, 168(2): 020504.
- [98] ZHANG W C, HUANG L S, ZHANG Z B, et al. Non-uniform phase change material strategy for directional mitigation of battery thermal runaway propagation[J]. Renewable Energy, 2022, 200: 1338-1351.
- [99] JINDAL P, KUMAR B S, BHATTACHARYA J. Coupled electrochemical-abuse-heat-transfer model to predict thermal runaway propagation and mitigation strategy for an EV battery module[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 39: 102619.
- [100] WU W X, WANG S F, WU W, et al. A critical review of battery thermal performance and liquid based battery thermal management[J]. Energy conversion and management, 2019, 182: 262-281.
- [101] MA S, JIANG M, TAO P, et al. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: a review[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28(6): 653-666.
- [102] MOHAMMADIAN S K, ZHANG Y W. Thermal management optimization of an air-cooled Li-ion battery module using pin-fin heat sinks for hybrid electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273: 431-439.

- [103] ZHAO R, ZHANG S J, GU J J, et al. An experimental study of lithium ion battery thermal management using flexible hydrogel films[J]. Journal of Power Sources, 2014, 255: 29-36.
- [104] RUI X Y, FENG X N, WANG H W, et al. Synergistic effect of insulation and liquid cooling on mitigating the thermal runaway propagation in lithium-ion battery module[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 199: 117521.
- [105] WILKE S, SCHWEITZER B, KHATEEB S, et al. Preventing thermal runaway propagation in lithium ion battery packs using a phase change composite material: an experimental study[J]. Journal of Power Sources, 2017, 340: 51-59.
- [106] CHEN F F, HUANG R, WANG C M, et al. Air and PCM cooling for battery thermal management considering battery cycle life[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 173: 115154.
- [107] 尹少武, 康 鹏, 韩嘉维, 等. 基于相变材料的锂离子电池热管理性能[J]. 化工进展, 2022, 41(10): 5518-5529.
YIN Shaowu, KANG Peng, HAN Jiawei, et al. Thermal management performance of lithium-ion battery based on phase change materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(10): 5518-5529.
- [108] 蔡兴初, 朱一鸣, 姜可尚, 等. 全氟己酮气体灭火系统在磷酸铁锂电池储能预制舱的应用[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(8): 2497-2504.
CAI Xingchu, ZHU Yiming, JIANG Keshang, et al. Application on perfluoro-2-methyl-3-pentanone in lithium battery premade energy storage cabin[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(8): 2497-2504.
- [109] 郭东亮, 郭鹏宇, 孙 磊, 等. 细水雾对磷酸铁锂电池模组性能影响研究[J]. 消防科学与技术, 2022, 41(8): 1093-1097.
GUO Dongliang, GUO Pengyu, SUN Lei, et al. Research on the influence of water mist on the performance of lithium iron phosphate energy storage battery modules[J]. Fire Science and Technology, 2022, 41(8): 1093-1097.
- [110] 赵光金, 胡玉霞, 李博文, 等. 簇或舱级释放全氟己酮对磷酸铁锂电池的灭火效果[J]. 安全与环境学报, 2023, 23(12): 4263-4270.
ZHAO Guangjin, HU Yuxia, LI Bowen, et al. Suppression effect of

perfluoro(2-methyl-3-pentanone) fire extinguishing agent released in cluster and cabin on lithium iron phosphate battery module fire[J]. Journal of Safety and Environment, 2022, 23(12): 4263-4270.

- [111] 陆佳政, 周天念, 吴传平. 锂离子电池储能灭火防复燃技术研究[J]. 湖南电力, 2022, 42(6): 3-6, 14.

LU Jiazheng, ZHOU Tiannian, WU Chuanping. Study on fire extinguishing and anti-reburning technology of lithium-ion battery energy storage system[J]. Hunan Electric Power, 2022, 42(6): 3-6, 14.

- [112] 朱秀锦, 王秀利, 陈卓新. 锂电池化学储能电站消防安全浅析[J]. 广东化工, 2023, 50(16): 58-61.

ZHU Xiujin, WANG Xiuli, CHEN Zhuoxin. Fire safety analysis of the lithium battery chemical energy storage power station[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(16): 58-61.



孟国栋(通信作者)

1985—, 男, 博士, 副教授, 博导
主要研究方向为微纳尺度绝缘与放电等离子体、
电力设备状态监测及故障诊断、二维材料与器件
应用等
E-mail: gdmengxjtu@xjtu.edu.cn

MENG Guodong

Ph.D.

Associate professor

Corresponding author



李雨珮

2000—, 女, 硕士生
主要研究方向为电力设备状态监测与故障诊断
E-mail: March_11@stu.xjtu.edu.cn

LI Yupei

收稿日期 2023-12-25 修回日期 2024-03-06 编辑 程子丰