

# 锂离子动力蓄电池热失控绝热量热测试方法

## 1 范围

本文件规定了锂离子动力蓄电池单体热失控的绝热加速量热测试的测试条件、样品准备、测试方法和数据处理等内容。

本文件适用于电动汽车用锂离子动力蓄电池单体（以下简称“电池单体”）的测试。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 38031—2020 电动汽车用动力蓄电池安全要求

GB/T 19596—2017 电动汽车术语

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

#### 电池单体 secondary cell

将化学能与电能进行相互转换的基本单元装置。

注：通常包括电极、隔膜、电解质、外壳和端子，并被设计成可充放电。

[来源：GB 38031—2020，3.1]

### 3.2

#### 额定容量 rated capacity

以制造商规定的条件测得的并由制造商声明的电池单体、模块、电池包或系统的容量值。

注：额定容量通常用安时（Ah）或毫安时（mAh）来表示。

[来源：GB 38031—2020，3.7]

### 3.3

#### 绝热加速量热仪 adiabatic-accelerating rate calorimeter

一种专门用于测量化学反应或物理过程中释放或吸收的热量的实验装置。该仪器通常包括一个样品室，用于容纳测试样品，以及一个绝热系统，控制热量的流失或进入系统。

注：仪器原理是在绝热条件下，即在无热量交换的环境中，确保了所有释放或吸收的热量都与所被测样品的反应或过程直接相关。

### 3.4

#### K型热电偶 type K thermocouple

一种温度传感器，由镍铬和镍铝导体连接而成闭合回路，通过测量连接点与接线端之间电势差，可以确定连接点处的温度，量程大于1300℃。

### 3.5

#### 铠装K型热电偶 sheathed type K thermocouple

镍铬和镍铝导体包裹在一种用于增强热电偶的机械强度和耐用性保护铠装套中的热电偶，铠装套通常由不锈钢等材料制成。

## 3.6

**截止电压 cut-off voltage**

制造商规定的动力蓄电池在充电或放电过程中，电池操作的电压达到的一个特定阈值，保护电池免受过度充电（上限截止电压）或过度放电（下限截止电压）的影响。

## 3.7

**荷电状态 stage-of-charge**

当前蓄电池中按照规定放电条件可以释放的容量占可用容量的百分比。

[来源：GB/T 19596-2017，3.3.3.2.5]

## 3.8

**电池极芯 battery core**

由正极、负极、隔膜以叠片或卷绕的方式组合在一起的组件，是锂离子电池的核心组件。

## 3.9

**方壳电池 prismatic cell**

结构上采用铝壳或钢壳封装，外形为长方体形的锂离子电池。

## 3.10

**软包电池 pouch cell**

在结构上采用铝塑膜封装的锂离子电池。

## 3.11

**圆柱电池 cylindrical cell**

外形为圆柱型的锂离子电池。

## 3.12

**热失控 thermal runaway**

是由各种诱因引发的锂电池内部正极、负极和电解液之间的链式放热氧化还原反应现象，发热量可使电池温度升高数百摄氏度，并喷出可能会导致燃烧、爆炸的可燃气体。

## 4 符号和缩略语

## 4.1 符号

下列符号适用于本文件。

$I_1$ : 1 h率放电电流 (A)，其数值等于额定容量值。

$I_3$ : 3 h率放电电流 (A)，其数值等于额定容量值的1/3。

## 4.2 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

ARC: 绝热加速量热仪 (Adiabatic-accelerating Rate Calorimeter)

DSC: 差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimeter)

FS: 满量程 (Full Scale)

SOC: 荷电状态 (State Of Charge)

## 5 测试条件

## 5.1 一般条件

5.1.1 除另有规定外，试验应在温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 10%~90%，大气压力为 86 kPa~106 kPa 环境下开展。

5.1.2 当测试规定的温度改变时，在进行测试前测试样品需要完成环境适应的过程：直到单体电池表面温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 5.2 测量仪器、仪表准确度

测量仪器、仪表准确度应满足以下要求：

- a) 电压测量装置：不低于 0.5 级，误差在  $\pm 0.5\%$  FS；
- b) 电流测量装置：不低于 0.5 级，误差在  $\pm 0.5\%$  FS；
- c) 温度测量装置： $\leq 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\pm 1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ； $375\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，误差在  $\pm 0.4\%$ ；
- d) 尺寸测量装置：误差在  $\pm 0.1\%$  FS；
- e) 质量测量装置：误差在  $\pm 0.1\%$  FS。

## 5.3 数据记录和记录间隔

对于绝热加速量热仪建议采用不大于 1 s 的时间采样间隔，对于内置热电偶及电压采用 0.1 s 的采样时间间隔。从试验开始持续记录数据，直到热失控后 2 h 结束数据记录。

## 6 样品准备

### 6.1 样品电池内置热电偶

将铠装 K 型热电偶内置到样品蓄电池内部，内置热电偶可以由电池厂商在生产阶段布置在两个卷绕极芯中间或者叠片极芯中间。如电池厂商无法布置热电偶，推荐的热电偶布置方案参见附录 A。

### 6.2 SOC 调整方法

被测电池单体荷电状态（SOC）调整到满电状态（充电到上限截止电压），也可根据测试需求将被测电池单体调整到其他 SOC。

调整 SOC 至试验目标值  $n\%$  的方法：按制造商提供的充电方式将电池单体充满电，静置 1 h，以  $1I_3$  恒流放电  $T$ ， $T$  按照式（1）计算得到，或者采用制造商提供的方法调整 SOC。每次 SOC 调整后，在新的测试开始前试验对象应静置 30 min。

$$T = \frac{100 - n}{100} \times 3 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$T$ ——放电时间，单位为小时（h）；

$n$ ——试验目标值的百分数值。

## 7 测试方法

### 7.1 测试准备

按照以下步骤进行测试准备，ARC 的组成与工作原理见附录 B：

- a) ARC 测试之前应先对 ARC 进行校准，校准流程见附录 C；
- b) 将待测电池单体置于绝热加速量热腔里，并用支架夹具固定，使得被测对象悬空于量热腔中，若受电池尺寸或重量限制，无法使用支架夹具时，则使用隔热材料垫住电池，避免电池直接接触腔体；
- c) 使用耐高温胶带将 ARC 的主热电偶贴紧被测电池单体，除此之外，主热电偶宜用支架夹具进行机械夹持，并固定在电池大面形心的位置上，避免因电池表面绝缘膜变形导致的主热电偶脱落，支架夹具的要求见附录 B.2；
- d) 将电压线和内置热电偶的连接线引出并与数据采集器相连，准备开始测试。绝热加速量热仪测试的连接示意如图 1 所示。

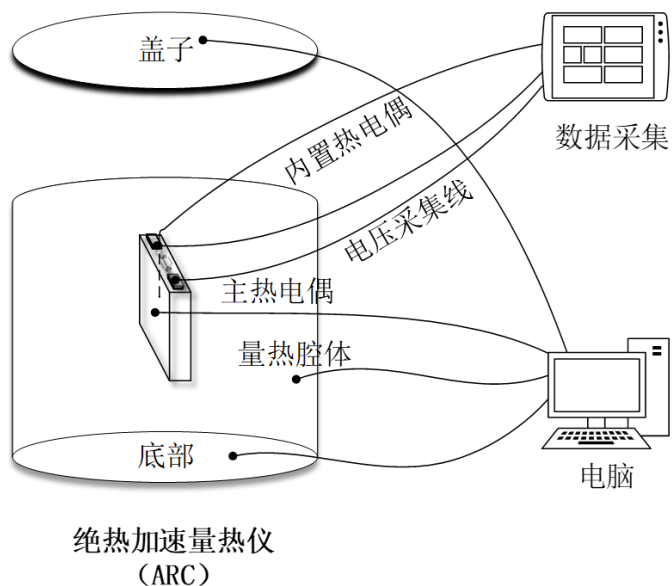


图1 绝热加速量热仪测试的连接示意图

## 7.2 参数设置

绝热加速量热仪的参数设置见表2。不同电池容量下绝热加速量热仪的建议等待时间设置见表3。

表2 绝热加速量热仪参数设置

设置名称	定义	建议值
初始温度	第一次进入搜寻阶段的温度值	50 °C
温度台阶	不同次搜寻阶段的温度调整值	5 °C
等待时间	被测对象与腔体进行热平衡的时间	见表2
搜寻时间	判定电池的自产热温升速率是否超过阈值的时间	10 min
自产热温升速率阈值	判定电池单体进入自产热阶段的温升速率值	0.02 °C/min
冷却温度	ARC 开启冷却的温度值	300

表注：上述参数设置均为一般情况建议值，可根据测试需求进行修改。

表3 不同电池容量对应的绝热加速量热仪的建议等待时间

电池容量 (Ah)	等待时间 (min)
1~5	30
6~20	45
21~60	55
61~120	60
121 及以上	65

### 7.3 测试步骤

热失控测试按照以下步骤进行：

- a) 量热仪腔体开启加热模式，对被测电池单体进行加热，直到被测电池单体上的主热电偶温度达到设定的初始温度 50 ℃；
- b) 按照表 2 设置的台阶温度整体升温一个温度台阶 5℃，按照设置的时间等待电池温度平衡到目标温度；
- c) 在搜寻时间 10 min 内，ARC 自动计算被测电池单体的温升速率，若被测电池单体在 10 min 内的平均自产热温升速率不大于 0.02 ℃/min，则进入台阶加热模式；
- d) 在台阶加热模式中，腔体整体升温一个温度台阶 5℃，并重复 b) 和 c) 步骤，直到被测电池单体在搜寻时间 10 min 内的平均自产热温升速率大于 0.02 ℃/min，此时电池单体进入自产热阶段，量热腔体进入绝热追踪阶段；
- e) 绝热追踪阶段，量热腔对电池单体的温度进行绝热追踪，直到主热电偶温度大于 300 ℃，然后开启冷却阶段；
- f) 在冷却阶段，加热腔停止加热，开启 ARC 内的冷却系统对腔体进行降温。电池单体热失控的绝热量热测试结果示例见附录 D。

### 8 数据处理

获取电池单体ARC测试的热失控特征温度和总放热量。

$T_1$  为电池单体内置热电偶的自产热起始温度，由最后一个搜寻阶段测得的电池内部温度来确定；

$T_1'$  为 ARC 主热电偶采集到的自产热起始温度，通过主热电偶测得的最后一个搜寻阶段的温度来确定。

$T_2$  为电池单体内置热电偶的热失控触发温度，定义为内置热电偶温升速率连续不小于 1 ℃/s 时的温度； $T_2'$  为 ARC 主热电偶采集到的热失控温度，定义为主热电偶温升速率连续不小于 1 ℃/s 时的温度。

内置热电偶的采样间隔为 0.1s 一个温度点，内置热电偶连续 10 个采样点的温升速率大于或等于 0.1 ℃/0.1 s，则定义第 5 个采样点的温度为内置热电偶的热失控触发温度  $T_2$ ；对于采样间隔不足 0.1 s 的主热电偶温度，连续多个采样点主热电偶的温升速率大于或等于 1 ℃/s，且多个采样点的总时长大于 3 s，则中间采样时间的温度定义为主热电偶的热失控温度  $T_2'$ 。如电池热失控测试过程中，全程温升速率低于 1 ℃/s，则  $T_2$  定义为温升速率  $dT/dt$  发生剧烈变化时的转折点温度。

$T_3$  为电池单体热失控过程中内置热电偶记录的最高温度； $T_3'$  为 ARC 主热电偶记录的最高温度。

热失控放热总能量按照式 (2) 和 (3) 计算。

$$Q = k \cdot C_p \cdot M \cdot \Delta T \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta T = T_3 - T_1 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$Q$ ——放热量，单位为焦耳 (J)；

$k$ ——修正系数，经验值为 0.9；

$C_p$ ——极芯比热容，单位为焦耳每千克开尔文 (J/(kg·K))；

$M$ ——极芯质量，单位为千克 (kg)；

$\Delta T$ ——温升，单位为摄氏度 (℃)；

$T_3$ ——电池热失控内置热电偶最高温度，单位为摄氏度 (℃)；

$T_1$ ——电池热失控内置热电偶自产热起始温度，单位为摄氏度 (℃)。

电池材料组分热稳定性测试和电池组分质量比测试可参见附录 E、附录 F，ARC 与 DSC 测试结果联用对比分析示意图见附录 G。

## 附录 A (规范性) 热电偶布置方案流程

### A.1 方壳电池内置热电偶

#### F.1 试验对象

电池卷绕式极芯数目 $\geq 2$ 的方壳单体电池。对于单卷绕式极芯的方壳电池及叠片式极芯的方壳电池，内置热电偶的风险和试验失败率较高，建议在样品单体电池生产过程中完成内置热电偶的布置和密封。

#### F.2 试验准备

准备 $\Phi 1$  mm的绝缘钢针、 $\Phi 0.5$  mm的铠装K型热电偶、耐高温无机胶、耐高温胶带、 $\Phi 3\sim\Phi 5$  mm的钻头、电钻和电压表等。

#### F.3 试验环境

内置热电偶操作需在露点值小于 $-40$  °C的干房或者含水量 $<10$  ppm，含氧量 $<10$  ppm的手套箱中进行。

#### F.4 试验步骤

方壳电池的内置热电偶流程见图A.1，试验步骤如下：

- a) 将电池按照 6.2 规定的方法放空电到下限截止电压，并记录静置 30min 后记录单体电池电压；
- b) 必要的话需拆解方壳电池上盖，确认打孔位置，推荐从注液孔位置打孔；若注液孔下面无法直通电池极芯，则选择从电池侧面打孔。确定打孔位置之后，先用 $\Phi 3$  mm的钻头进行打孔，再用由 $\Phi 4$  mm到 $\Phi 5$  mm的钻头慢慢扩大孔的直径，直到能清楚地看见电池极芯之间的缝隙；
- c) 置入钢针：选用一根 $\Phi 1$  mm的钢针，将一端打磨光滑，包裹上耐高温胶带，将钢针平行着塞到两个极芯中间，将两个极芯中间拓宽出一个竖长的空隙；
- d) 内置热电偶：使用耐高温胶带将 $\Phi 0.5$  mm的铠装K型热电偶用耐高温胶带包裹好并剪成细条状，沿着拓宽的空隙塞入两个极芯之间，热电偶头部置于单体电池大面的形心处；
- e) 密封：为避免耐高温无机胶接触电池极芯，先将一部分耐高温胶带铺垫在极芯上，然后将一部分耐高温无机胶涂进孔洞内，形成密封胶的内部形状大于孔径的结构，防止热电偶在热失控过程中被喷出，再将耐高温无机胶均匀涂在孔洞表面以形成较大的吸附力。密封之后，使密封处竖直向上并静置 12 h，等待耐高温无机胶干透；
- f) 电压检测：记录内置之后电池的电压，并与试验前记录的电压进行比较，判断电池是否有内短路发生。如电压差 $>0.1$  V则认为内置热电偶失败，并将电池进行泡水处理。如电压差 $\leq 0.1$  V，则将电池搁置 12 h并实时记录电池电压，这个过程当中的电池电压保持率应在 90%以内，搁置完成后再次进行电压差的测量，如电压差 $>0.1$  V则认为内置热电偶失败，需将电池进行泡水处理。如电压差 $\leq 0.1$  V，需对内置热电偶电池进行标准容量测试，容量测试应在防爆箱中开展，容量损失应不大于 3%。

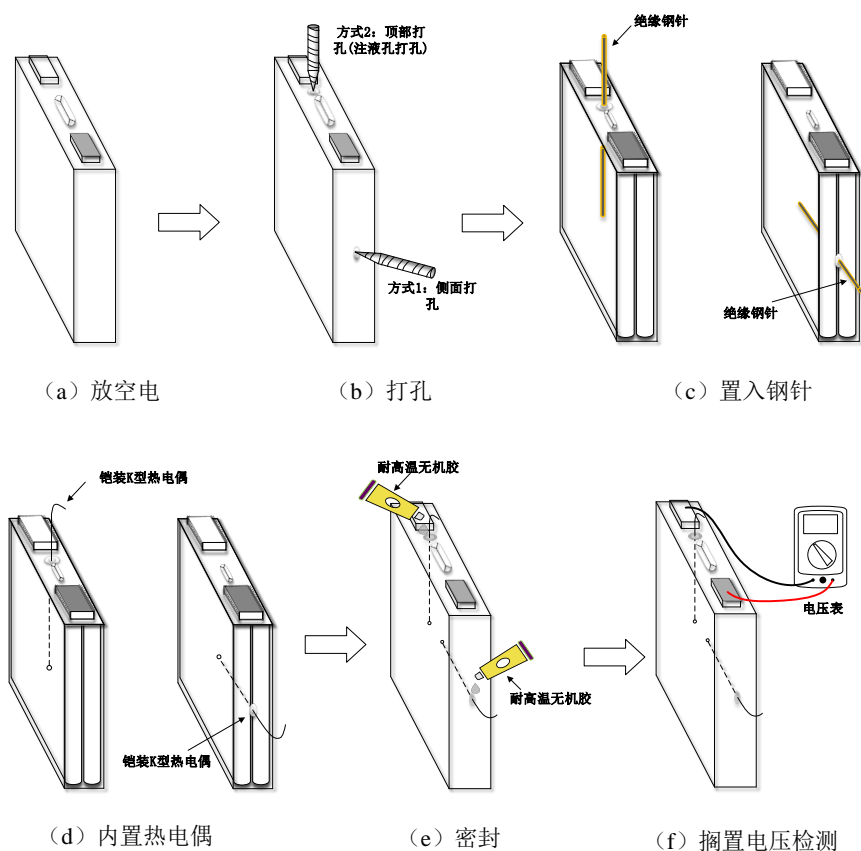


图 A.1 方壳电池的内置热电偶流程

## F.5 试验结果

温度传感器置入电池前后的充放电曲线应保持一致，无明显自放电现象，充电、放电的电量应基本一致，内置之后的电池单体应在3天之内开展ARC测试。

## A.2 软包电池内置热电偶

### F.1 试验对象

软包单体电池。

### F.2 试验准备

准备 $\Phi 0.7$  mm的玻璃纤维棒、 $\Phi 0.5$  mm的铠装K型热电偶、无机密封胶、耐高温胶带、绝缘刀、绝缘镊子、电压表等。

### F.3 试验环境

内置热电偶操作需在露点值小于 $-40$  °C的干房或者含水量 $<10$  ppm，含氧量 $<10$  ppm的手套箱中进行。

### F.4 试验步骤

软包电池的内置热电偶流程见图A.2，试验步骤如下：

- 将单体电池按照 6.2 规定的方法放空电到下限截止电压，并记录静置 30min 后记录单体电池电压；
- 确定热电偶安装位置后，用绝缘刀具沿着封边将铝塑膜切割开约 10 mm 的切口。

- c) 将玻璃纤维棒与铠装热电偶并列放置，玻璃纤维棒和热电偶的顶端用耐高温胶带进行固定，并剪成细条状。适当松动电池的极芯，用绝缘镊子从切口处伸入，将铝塑膜内的活性材料层间距扩大，将耐高温条从切口处插入到极芯内部的指定深度。用手按住耐高温条，使其不再移动，抽出玻璃纤维棒使热电偶留在电池内部的指定位置；
- d) 记录内置之后的电池电压，并与试验前的电压进行比较，判断电池是否有内短路发生。如电压差 $>0.1\text{ V}$  则认为内置热电偶失败，并将电池进行泡水处理。如电压差 $\leq 0.1\text{ V}$ ，在切口的位置使用密封胶密封。密封胶需完全包裹住铠装热电偶的引出位置以及切口，并尽可能少的接触电解液。将电池搁置 12 h 并记录电池电压，这个过程中电池电压的保持率应在 90%以内，搁置完成后再次进行电压差的测量，如电压差 $>0.1\text{ V}$  则认为内置热电偶失败，仍需将电池进行泡水处理。如电压差 $\leq 0.1\text{ V}$ ，需对内置热电偶电池进行标准容量测试，容量测试应在防爆箱中开展，容量损失应不大于 3%。

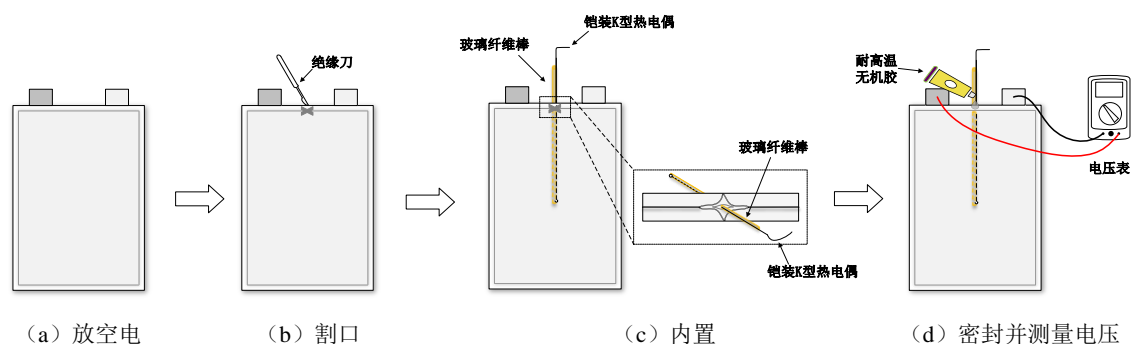


图 A.2 软包电池内置热电偶流程

## F.5 试验结果

温度传感器置入电池前后的充放电曲线应保持一致，无明显自放电现象，充、放电的电量应基本一致。内置之后的单体电池应在3天之内开展ARC测试。

## A.3 圆柱电池内置热电偶

### F.1 试验对象

圆柱单体电池。

### F.2 试验准备

$\Phi 0.7\text{ mm}$ 的玻璃纤维棒、 $\Phi 0.5\text{ mm}$ 的铠装K型热电偶、无机密封胶、耐高温胶带、绝缘刀、绝缘镊子、电压表、 $\Phi 2\text{ mm}$ 的钻头和电钻。

### F.3 试验环境

内置热电偶操作需在露点值小于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干房或者含水量 $<10\text{ ppm}$ ，含氧量 $<10\text{ ppm}$ 的手套箱中进行。

### F.4 试验步骤

圆柱电池的内置热电偶流程见图A.3，试验步骤如下：

- 将电池按照 6.2 规定的方法放空电到下限截止电压，并记录静置 30min 后记录单体电池电压；
- 确定热电偶安装位置后，用 $\Phi 2\text{ mm}$ 的钻头在圆柱电池底部进行打孔，要注意避免钻头深入到电池内部，防止压裂电池极芯造成短路。
- 将玻璃纤维棒与铠装热电偶并列放置，玻璃纤维棒和热电偶的顶端用耐高温胶带进行固定，并剪成细条状，通过钻孔深入到圆柱电池轴心处，抽出玻璃纤维棒使热电偶留在电池内部指定位置；

- d) 记录内置之后电池的电压，并与试验前的电压进行比较，判断电池是否有内短路发生。如电压差 $>0.1\text{ V}$ 则认为内置热电偶失败，并将电池进行泡水处理。如电压差 $\leq 0.1\text{ V}$ ，在打孔的位置使用无机密封胶密封。无机密封胶需完全包裹住铠装热电偶的引出位置以及洞口，并尽可能少的接触电解液。将电池搁置 $12\text{ h}$ 并记录电池电压，这个过程当中的电池电压保持率应在 $90\%$ 以内，搁置完成后再次进行电压差的测量，如电压差 $>0.1\text{ V}$ 则认为内置热电偶失败，仍需将电池进行泡水处理。如电压差 $\leq 0.1\text{ V}$ ，需对内置热电偶电池进行标准容量测试，容量测试应在防爆箱中开展，容量损失应不大于 $3\%$ 。

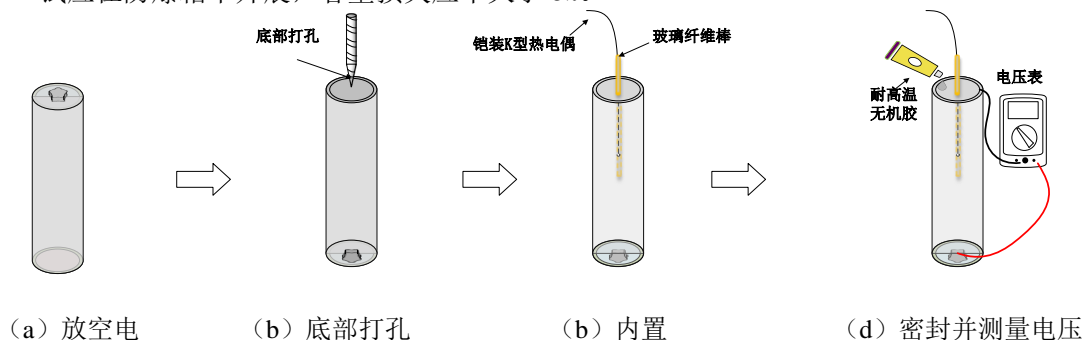


图 A.3 圆柱电池内置热电偶流程

## F.5 试验结果

温度传感器置入电池前后的充放电曲线应保持一致，无明显自放电现象，充、放电的电量应基本一致。内置之后的电池单体应在3天之内开展ARC测试。

## 附录 B (资料性) 绝热加速量热仪校准流程

### B.1 绝热加速量热仪

绝热加速量热仪 (ARC) 基于绝热原理设计, 可测试较大的电池样品, 灵敏度高, 能精确测得样品热分解初始温度、绝热分解过程中温度随时间的变化曲线、电池单体发生热失控的温度和热失控过程最高温度。

ARC 由量热腔体、顶盖、热电偶、电脑及控制系统组成, 其中顶盖与量热腔中内置有加热器及控制系统, ARC 测试过程中, 腔体顶盖的加热器, 腔体的加热器及底部加热器能保持腔内温度与被测样品相同, 并及时补充被测样品与其周围环境之间的散热损失, 从而维持被测样品的绝热测试环境, 进而能够测量样品的本征热反应属性。

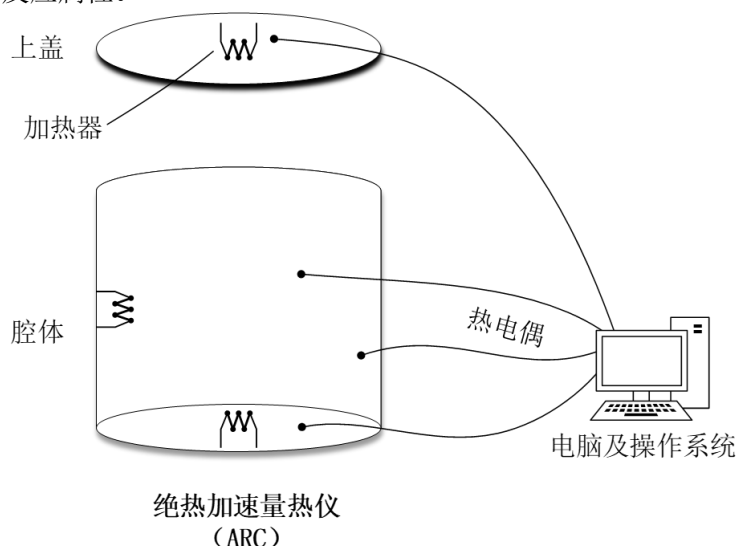


图 B.1 绝热加速量热仪组成

### B.2 电池支架夹具

在进行 ARC 测试的时候, 被测电池应位于量热腔中部, 因此需要支架夹具等进行夹持。支架夹具的选择应满足以下要求:

- a) 支架夹具的高度应能使被测电池置于量热腔中部;
- b) 支架夹具的热容应与电池的热容接近, 这样才能保证, 在同等辐射热功率输入的时候, 支架的温升不会比被测电池高;
- c) 支架夹具与被测电池不应直接接触, 支架夹具可用耐高温胶带进行包覆, 进一步避免 b) 中支架额外温升造成的测试误差。

### B.3 测试原理

绝热加速量热仪的工作原理如图2所示, 绝热加速量热仪采用的是“加热-等待-搜寻-绝热追踪”工作模式。在“加热”阶段, 量热仪的温度按设定的加热幅度升高; 在“等待”阶段, 控制器通过比较被测样品温度与腔体各个区域的温度, 保持绝热, 当腔体内的温度处于均匀平衡状态时, 测试系统进入“搜寻”阶段。在“搜寻”阶段, 将被测样品的温升速率与设定的阈值 (一般为 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 相比较, 如果前者小于后者, 则进行下一个“加热-等待-搜寻”循环; 如果系统检测到被测样品的温升大于设定的阈值, 则测试系统会进入“绝热追踪”模式。在“绝热追踪”模式中, ARC 控制器根据量

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/505202011004011111>