

过充电诱发电动车用锂电池热失控行为分析*

袁威^{1,2}, 梁栋^{2,3}, 褚燕燕^{1,2}, 刘一荣⁴

1. 中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510006
2. 广东省消防科学与智能应急技术重点实验室, 广东 广州 510006
3. 中山大学智能工程学院, 广东 广州 510006
4. 中国信息通信研究院, 北京 100191

摘要: 以电动车用锰酸锂电池(LiMn₂O₄)为研究对象, 采用理论分析与试验相结合的方式, 探究不同过充电倍率下锰酸锂电池的热失控行为特征。结果表明: 高倍率过充条件下, 电池更快达到热失控状态。3C倍率过充条件下, 电池达到热失控的平均时间比1.5C倍率缩短233.4%。过充电倍率对电池的影响主要体现在缓慢温升和快速温升两个阶段, 控制措施应当在这两个阶段介入。

关键词: 电动车; 锰酸锂电池; 热失控; 过充电

中图分类号: TM912.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2022)06-0136-08

Analysis of thermal runaway behaviors of lithium batteries for electric bicycles induced by overcharging

YUAN Wei^{1,2}, LIANG Dong^{2,3}, CHU Yanyan^{1,2}, LIU Yirong⁴

1. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Fire Science and Intelligent Emergency Technology, Guangzhou 510006, China
3. School of Intelligent Systems Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China
4. China Academy of Information and Communications Technology, Beijing 100191, China

Abstract: Lithium manganate batteries (LiMn₂O₄) for electric bicycles were used as the research object. The thermal runaway behavior of LiMn₂O₄ battery under different overcharge rates was investigated by combining theoretical analysis and experiments. The results showed that the battery reached thermal runaway faster under high overcharge rate, and the average time to reach thermal runaway under 3C overcharge rate was 233.4% shorter than that under 1.5C overcharge rate. The effect of overcharge multiplier on the battery was mainly reflected in the two stages of slow temperature rise and fast temperature rise, and the control measures should intervene in these two stages.

Key words: electric bicycles; lithium manganate battery; thermal runaway; overcharge

近些年来, 与电动车锂电池相关的火灾和爆炸事故频繁发生^[1-2]。热失控(TR, thermal runaway)是锂电池安全事故中必然伴随的现象。为提高锂

电池安全性, 控制乃至解决热失控问题引发了广泛关注^[3]。触发锂电池热失控行为的原因主要分为热滥用(thermal abuse)^[4-6]、电滥用(electrical

* 收稿日期: 2022-01-11

录用日期: 2022-03-10

网络首发日期: 2022-04-19

基金项目: 广东省自然科学基金(2021A1515010903); 广东省重点领域研发计划项目(2019B111102002)

作者简介: 袁威(1997年生), 男; 研究方向: 锂电池热失控; E-mail: yuanw25@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 褚燕燕(1979年生), 女; 研究方向: 燃烧和火灾; E-mail: chuyy@mail.sysu.edu.cn

abuse)^[7-8]和机械滥用(mechanical abuse)^[9]。日常生活中,发生的锂电池热失控事故很大一部分由电滥用触发^[10]。过充电是电滥用中最常见的一种诱发电池热失控的方式,在日常生活中过充电可能由电气故障引发,是锂电池安全研究的重点^[11]。针对低倍率下的过充电试验, Ren等^[12]测试了电池在1/3C至1C低倍率充电、散热环境和有无约束板条件下的过充电行为和失效机理。结果表明,在低倍率下充电电流对电池的过充电行为影响很小,并且电池上的泄压设计和良好的散热性能可显著改善电池的过充性能。针对其他倍率下的过充试验,庞静等^[13]研究了锰酸锂电池在1C、2C和3.3C倍率下的过充电特性。结果表明,正极活性物质对于电池的过充电特性影响极大,且在高倍率条件下过充电的产热速率远高于低倍率。针对不同正极材料的锂电池, Wang等^[14]研究了包括LiFePO₄(LFP)、Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]₂O₂(NCM111)、Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]₂O₂(NCM622)和Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]₂O₂(NCM811)4种正极材料的锂电池过充电行为和热失控特征。结果表明,在相同的过充电条件下,LFP电池发生热失控的时间相比于其他几种电池更短,说明其耐过充性能差。Ouyang等^[15]研究了NCM+LMO/石墨锂离子电池的过充电行为,研究中将锂电池的过充电过程分为4个阶段,并提出内短路是造成电池热失控的关键因素。为深入探究过充电对锂电池内部结构的影响, Mao等^[16]探究了在过充电循环下锂离子电池的热行为,并使用扫描电镜(SEM, scanning electron microscope)和电感耦合等离子体-发射光谱仪(ICP-OES, inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy)观察过充电期间电池内部结构的变化。结果表明,过充电后电池的厚度增加,且在绝热条件下电池发生热失控的概率更大。苗冬梅等^[17]将磷酸铁锂电池过充至4.6、4.8和5.0 V,将过充后的电池解剖后进行扫描电镜分析。结果表明,过充会破坏电池内部正负极材料,造成电池不可逆容量损失。进一步地,考虑到电池外部与电气设备的连接,张万民等^[18]分析了电动车锂电池起火原因,认为电气故障是造成火灾的主要因素。此外,研究人员还采用电池温度、压力、电压、产热量和产气量等指标用于衡量电池热失控行为特征^[19-20]。上述成果对于认识过充电诱发的锂电池热失控行为具有重要意义。

国标GB/T 31485针对锂离子电池在1C倍率条件下的过充安全性测试提出了一定要求。随着电

池技术的不断发展,快充逐渐成为主流,但针对多C倍率条件下的过充电诱发电池热失控的研究仍有不足。以市场占有率50%以上的某商用18650型锰酸锂电池为研究对象,本文进行了不同倍率下的过充充电试验。并分析了电池外部表面温度、温升及其热失控后的喷射火焰、爆炸行为,以研究过充电引起的电池热失控行为模式。

1 过充电诱发锂离子电池热失控机理

1.1 锂电池热失控及喷射燃烧过程

锂电池热失控过程如图1所示。从图1中可以看出,锂电池热失控过程分为缓慢温升、快速温升、急剧温升和自然冷却4个阶段,每个阶段中电池表现出不同的温升速率。在电池快速温升和急剧温升之间的转折点为热失控触发点,热失控触发后,电池将经历急剧温升过程,急剧温升过程持续的时间极短,但电池温升最剧烈,此阶段的电池处在最危险的状态。急剧温升阶段,由于副反应加剧、内部压力升高,在高温环境的影响下,电池将经历类似高压容器泄漏喷射燃烧的过程,分别为电池安全阀打开、汽化电解液从电池上部开口喷出、火星飞溅、发生燃烧与爆炸和火焰熄灭。在此过程中,电池内部在极短时间内积累并释放出大量能量,产生并排放出大量气体,在电池壳体内部造成高压的化学反应与状态变化,内部反应速率极快。在高温环境的加持下,电池内部产生的气体发生膨胀,使得化学反应能量转变为热能等能量,在压力释放的同时内部可燃物喷出,产生强烈的光、热和声响。

1.2 锂电池热失控机理

商用锂离子电池结构主要包括阴极、阳极、隔膜、电解质、集流体和电池外壳。在过充电期间,电池内部会产生大量热量。其中在过充电前期,电池温升由焦耳热占主导作用,该阶段为缓慢温升过程。在过充电中后期,由阴极、阳极和电解质之间的一系列副反应产热占主导,此时电池温升由快速温升过程过渡到急剧温升过程。热失控全过程电池与外部环境进行热量交换的能量守恒方程为

$$mc_p \frac{dT}{dt} = Q_{\text{bat}} - Q_{\text{cond}} - Q_{\text{conv}} - Q_{\text{rad}}, \quad (1)$$

其中 m 为电池质量(kg), c_p 为定压比热容[J/(kg·°C)], dT/dt 为电池平均温度的升高速率(°C/s), Q_{bat} 为电池内部总产热速率(J/s), Q_{cond} , Q_{conv} ,



图1 锂电池热失控典型过程

Fig. 1 Typical process of thermal runaway of lithiumion battery

Q_{rad} 分别为电池与外部环境之间通过热传导、对流传热和辐射换热3种形式进行热交换的速率(J/s)。

在过充电前期, 电池内部并未发生热失控, 其内部产热包括反应热 Q_{react} (J/s), 焦耳热 Q_{joule} (J/s) 和极化热 Q_{polar} (J/s)。其中反应热也被称为熵热, 与电池内部锂离子在嵌入和脱出电极过程中的熵变相关联^[21]。焦耳热主要在电池的3个部位产生, 分别为活性材料内阻产生的焦耳热, 电解质中离子传输产生的热量和集流体产热。极化热由欧姆极化、浓差极化和电化学极化3部分极化产热组成^[22]。电池内部总产热速率计算方程为

$$Q_{\text{bat}} = Q_{\text{react}} + Q_{\text{joule}} + Q_{\text{polar}} \quad (2)$$

在过充电中后期, 电池内部发生内短路, 释放出大量热量, 导致电池温度升高, 触发电池内

部阴极、阳极和电解质之间发生一系列副反应。此时, 电池发生热失控现象, 温度急剧升高, 甚至发生着火和爆炸行为。副反应产热速率 Q_{side} (J/s) 包括锰溶解产热速率 Q_{Mn} (J/s), 负极沉积锂与电解质反应产热速率 Q_{Li} (J/s), SEI膜分解产热速率 Q_{SEI} (J/s), 电解质氧化产热速率 Q_{ele} (J/s), 负极分解产热速率 Q_{anode} (J/s) 和正极分解产热速率 Q_{cathode} (J/s)。此时电池内部总产热速率计算方程为^[23]

$$Q_{\text{bat}} = Q_{\text{react}} + Q_{\text{joule}} + Q_{\text{polar}} + Q_{\text{side}}, \quad (3)$$

$$Q_{\text{side}} = Q_{\text{Mn}} + Q_{\text{Li}} + Q_{\text{SEI}} + Q_{\text{ele}} + Q_{\text{anode}} + Q_{\text{cathode}} \quad (4)$$

2 过充电倍率对热失控的影响

2.1 实验设置

本研究中使用的电池是商用 18650 LiMn_2O_4 (LMO)/石墨电池, 标称容量为 1.2 Ah, 标称电压为 3.7 V, 充电截止电压 4.2 V。在对电池进行过充电试验前, 需要对电池样品充电至 4.1 V, 并静置 24 h, 确保电池内部状态稳定。使用锂电池充放电测试仪(新威 BTS-5V12A)对电池进行初步充电。图 2(a)为对锰酸锂电池进行过充电的实验装置示意图。使用电池夹具将电池固定, 在电池径向施加 1 N·m 的预紧力以防电池在热失控期间受到爆炸冲击后的固定失效。电池底部、两侧与固定夹具之间贴附云母片用于隔热, 以减少在过充电期间通过夹具传导的热量损失。使用耐高温铁氟龙胶带将 3 个 K 型热电偶固定在电池表面不同位置, 如图 2(b)所示。高精度数据采集仪(HIOKI MEMORY HiLOGGER LR8450)被用于采集实验过程中的温度数据, 监测过充电诱发的电池热失控的演变过程, 其采样时间间隔为 1 s, 采样精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。直流电源为电池两端加载不同 C 倍率的充电电流。使用摄像机记录整个实验过程。

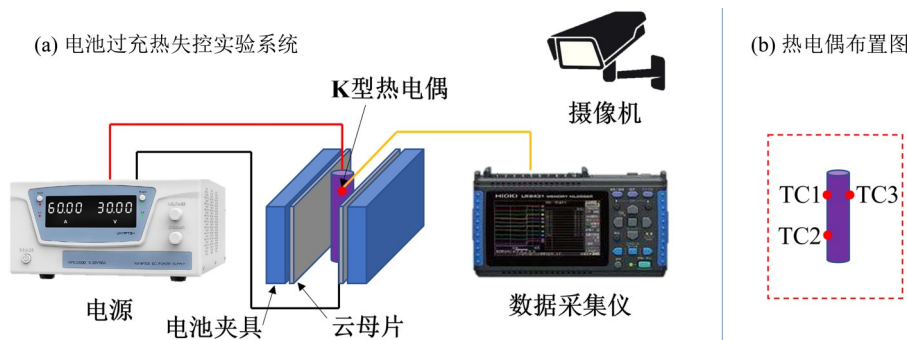


图2 试验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup

2.2 过充试验全过程燃烧与爆炸行为分析

在锰酸锂电池两端加载不同C倍率的电流进行过充试验,工况包括从1C到3C倍率过充5种工

况,每种倍率分别进行两组试验,在文中编号分别为(1)和(2),试验具体结果如表1所示。

表1 不同C倍率下过充诱发电池热失控实验对比¹⁾

Table 1 Experimental comparison of thermal runaway of batteries induced by overcharge at different C rates

C倍率	是否热失控	所需时长/s	触发温度/°C	最高温度/°C	现象
3C(1)	是	378.0	146.4	514.4	喷阀,冒烟,火花飞溅后发生起火
3C(2)	是	409.0	124.8	452.0	喷阀,冒烟,火花飞溅后发生起火
2.5C(1)	是	557.0	142.8	445.2	喷阀,冒烟,火花飞溅后发生起火
2.5C(2)	是	513.0	92.9	556.1	喷阀,冒烟,火花飞溅后发生起火
2C(1)	是	801.0	158.5	545.0	喷阀,冒烟,火花飞溅后发生起火
2C(2)	是	816.0	151.3	392.3	喷阀,冒烟,表面烧红
1.5C(1)	是	1 312.0	97.9	428.2	喷阀,冒烟,轻微火花后发生起火
1.5C(2)	否	—	—	142.7	喷阀,冒烟
1C(1)	否	—	—	109.5	喷阀,冒烟
1C(2)	否	—	—	108.8	喷阀,冒烟

1) “—”表示未检测。

由表1可知,2C到3C电流进行过充的6组锰酸锂电池均发生热失控现象;1.5C电流过充试验中,仅有一组试验发生热失控现象;1C电流过充试验中,两组电池均未发生热失控现象。结合试验过程可以发现,锰酸锂电池在高倍率过充条件下发生热失控的概率远远高于低倍率条件。同时,发生热失控现象的电池表面温度急剧升高,大部分可以观察到剧烈的燃烧与爆炸行为。高倍率过充条件下,电池更快达到热失控状态,3C倍率过充条件下电池达到热失控的平均时间比2.5C、2C和1.5C倍率过充条件分别缩短36.0%、105.5%和233.4%。电池外表面贴附的热电偶测得过充电触发电池热失控的温度范围在90~160°C之间,热失控最高温度范围在390~560°C之间。

如图3所示,电池在1C倍率下进行过充,并未发生热失控现象,但电池在发生喷阀后也发生失效。以该组试验作为对照,图4为锰酸锂电池在1.5C到3C倍率下过充发生后发生热失控现象的全过程,其中每种工况选取的是较为典型的一组。由图3可知,在电池安全阀打开后,汽化的电解液喷出的动作几乎同时出现。由此可知,在安全阀打开之前,电池内部产生了大量的气体,导致圆柱形电池的内部压力逐渐升高,压力在达到安全阀开启的阈值后发生喷阀现象。从图4中1.5C(1)和图3中1C的电池可以发现明显的鼓包现象,再次证明了上述推断。而实验中电池上部飞溅的火

星,则为电池内部可燃物质,如电极材料和铝箔。此外,过充倍率为1.5C~3C的电池均发生燃烧现象,且2C~3C过充倍率条件下电池外部燃烧现象显著比1.5C条件下剧烈,电池在剧烈燃烧的同时发生爆炸,发出巨大响声并且电池内部可燃物飞速喷出。



图3 1C倍率过充电条件下电池失效现象

Fig. 3 Battery failure phenomenon under 1C overcharge condition

2.3 过充试验后电池残骸分析

通过电池过充爆炸试验的残余物分析,可以了解不同过充程度的电池的热失控能量大小。图5为过充试验结束后的电池残骸,其中图5(a)、(c)和(e)为发生热失控后的电池残骸,图5(b)、(d)和(f)为未发生热失控的电池残骸,(c)和(d)为电池拆解后的状态,(e)和(f)为电池顶盖图片。对比图5(a)和(b),可以发现发生热失控的电池外部被灼烧的痕迹较重,而未发生热失控的电池外部几乎没有变化,但电池上部有大量内容物喷出。经分析,

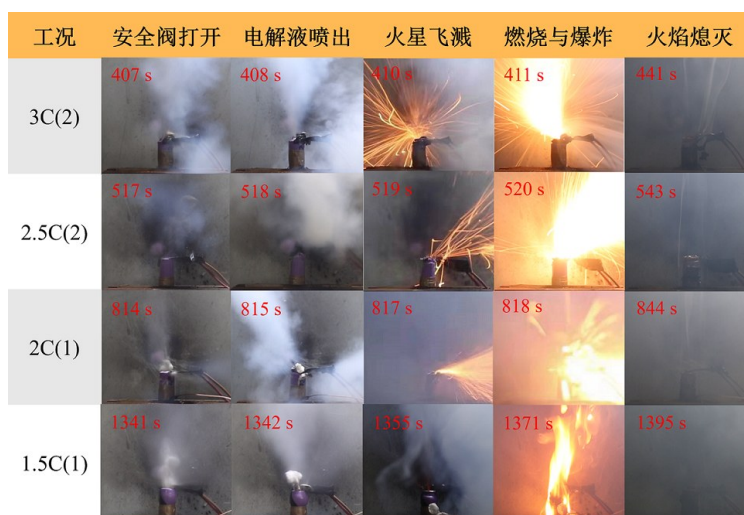


图4 过充诱发锰酸锂电池热失控现象

Fig. 4 Thermal runaway phenomenon of LiMn_2O_4 battery induced by overcharge

该内容物为电池内部隔膜,并且表面有大量电解液。从图5(c)中可以发现,发生失控后的电池内部结构被严重破坏,表面隔膜已经熔化,铜箔与铝箔严重变形,表面涂布的电极材料变成碎屑。而图5(d)中未发生失控的电池表面变化较小,外部包覆的膜状物保持完整。图5(e)中电池上盖附近可以观察到清晰的白色金属固体,该固体是电池在发生热失控后在上盖表面形成的固体颗粒。该款电池内部金属材料主要包括铜、锰和铝,为进一步分析该固体的主要成分,在图5(e)中的顶盖处提取两处样品,分别表示为X1和X2。通过扫

描电子显微镜(简称SEM,型号为JEOL JSM-6010LA)进行样品的微观形貌分析和能谱分析(简称EDS分析),图6为样品X1和X2局部放大后的微观形貌以及该微区成分的元素种类与含量。从图6中可以发现,样品X1的主要成分的元素种类为Al、O和C,样品X2的主要成分的元素种类为Al、O、C和F。两个样品的SEM图中均观察到大量白色固体,EDS分析结果显示该固体为Al单质和 Al_2O_3 的混合物,说明电池内部最高温度已经超过铝的熔点,即超过 660°C 。

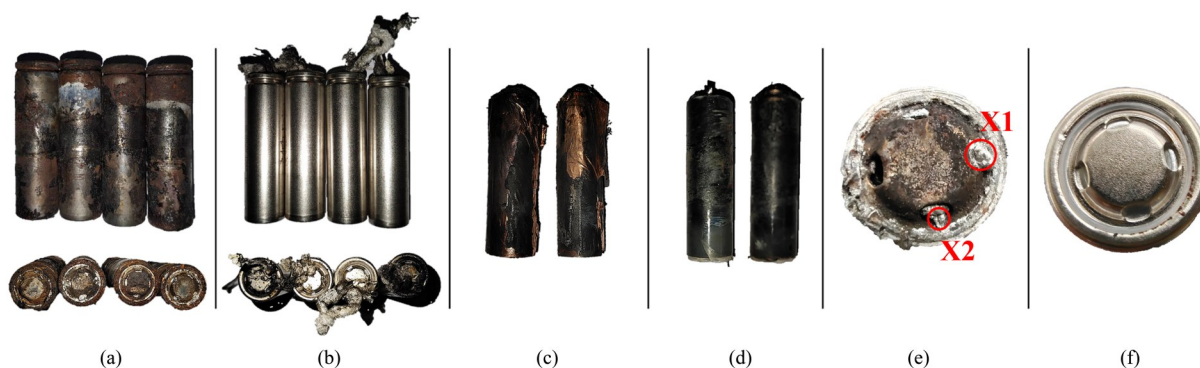


图5 过充试验后电池残骸

Fig. 5 Battery wreckage after overcharge tests

2.4 过充试验全过程的热特性分析

图7为不同过充倍率诱发锰酸锂电池热失控的全过程温度曲线。由图可知,发生热失控的电池均经历了缓慢温升、快速温升、急剧温升和自然冷却4个阶段,而未发生热失控的电池未经历急剧温升阶段。值得注意的是,图4所示的安全阀打开

的现象均发生在快速温升阶段的末期。根据1.2节中热失控机理分析,在缓慢温升阶段,电池内部主要产热为反应热、焦耳热和极化热,其中以焦耳热为主,此时的产热量相对有限。在快速温升阶段,电池负极SEI膜分解释放热量,负极同时发生析锂现象,析出的锂与电解液发生反应释放热

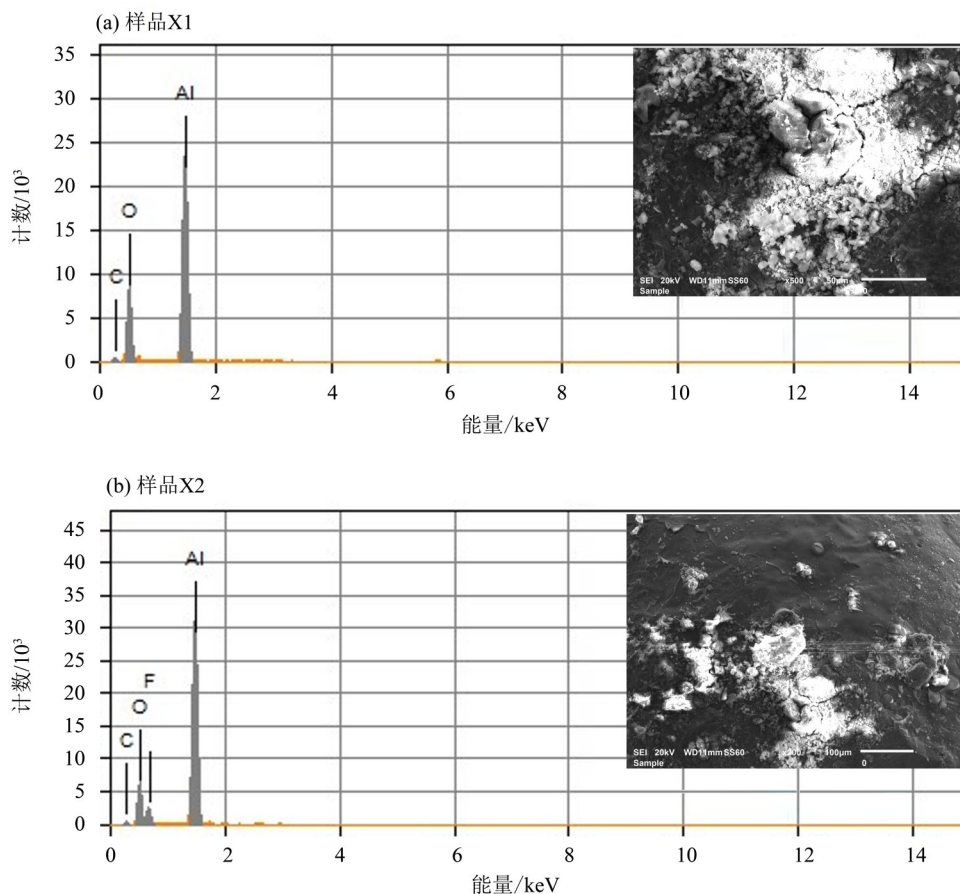


图 6 电池热失控喷出物的微观分析和能谱分析

Fig. 6 SEM and EDS analysis of thermal runaway ejecta of battery

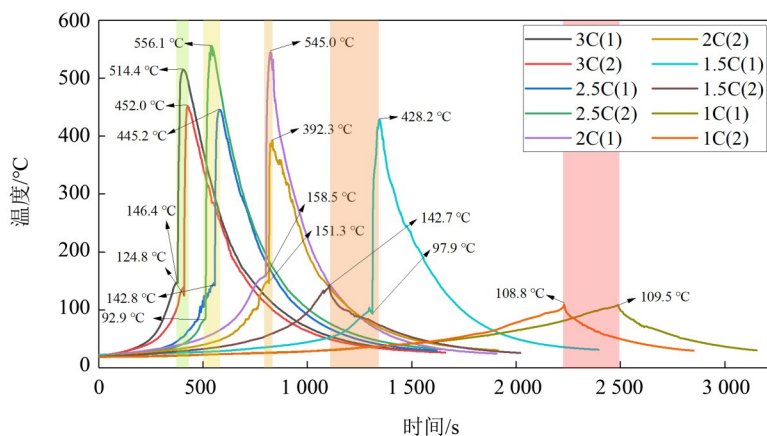


图 7 过充电诱发锰酸锂电池热失控全过程温度

Fig. 7 Temperature of the whole process of thermal runaway of LiMn_2O_4 battery induced by overcharge

量, 电池正极锰溶解释放热量。该阶段中产生的热量相对缓慢温升过程较多, 促使电池温度快速升高; 在温升过程中, 电池内部隔膜可能发生溶解。若隔膜发生溶解, 导致电池内部正负极发生接触, 电池将发生内短路现象, 该过程将直接导致电池热失控的发生。电池内部将发生一系列不可控副反应, 产生大量热量, 导致急剧温升。此

时电池内部副反应较为复杂, 产热包括正极分解反应产热、负极分解反应产热、电解液分解反应产热等。对比不同倍率过充条件下电池表面的温升曲线, 可以发现: 随着充电倍率的增大, 电池在前两个阶段的温升速率也逐渐增大, 说明过充电倍率对电池的影响主要体现在前两个阶段, 电池对高倍率电流的耐受能力明显较低。

图8为各组电池在试验中的温升速率曲线。从图中可以发现,在热失控触发后,电池表面温升速率瞬间急剧升高,说明此时电池内部反应极为剧烈,热量在一瞬间得到释放,此时的电池处在最危险的状态。由此可见,对于过充电诱发的电池热失控的控制,最好是在缓慢温升和快速温升期间。若在这两个阶段无法进行有效控制,则应当迅速远离现场,避免造成伤害。

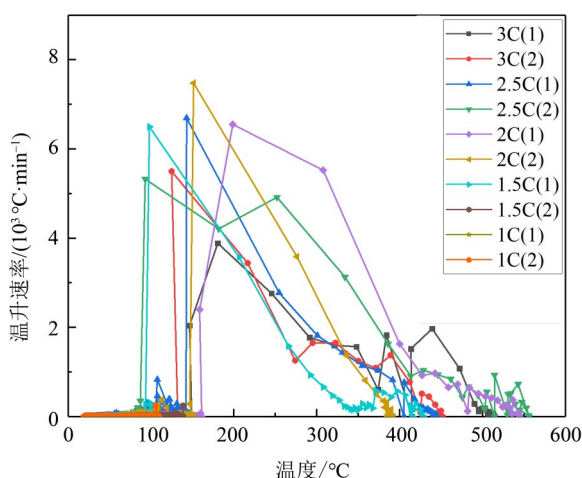


图8 过充诱发锰酸锂电池热失控全过程温升速率

Fig. 8 Temperature rise rate of the whole process of thermal runaway of lithium manganate battery induced by overcharge

2.5 过充电倍率与热失控触发时间关系

针对不同过充电倍率与电池热失控触发之间的关系,得到拟合方程

$$t_{TR} = 362k^2 - 2234.8k + 3844.8, \quad (5)$$

其中 t_{TR} 为电池热失控触发时间(s); k 为过充电倍率。拟合曲线如图9所示,曲线的 $R^2 = 0.999$, 具有非常高的吻合性。

由图9可知,在相同倍率条件下对电池进行过充电试验,两个电池触发热失控的时间差距极小。对比不同倍率条件下的试验,可知过充电倍率越大,电池热失控的触发时间越短。但是,随着过充电倍率的增大,热失控触发时间受到的影响逐

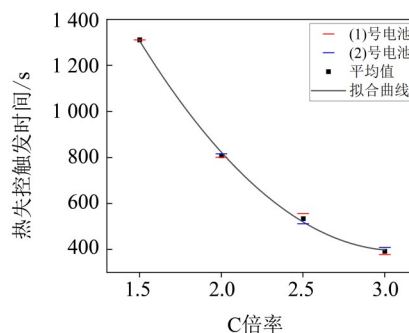


图9 过充倍率与热失控触发时间的关系

Fig. 9 The relationship between overcharge C-rates and thermal runaway trigger time

渐变小,3C与2.5C倍率下电池触发热失控的时间差值远远小于2C与1.5C倍率下的时间差值。

3 结论

本研究主要针对过充电诱发电动车用锂电池热失控行为,主要结论如下:

1)高倍率过充条件下,电池更快达到热失控状态。3C倍率过充条件下电池达到热失控的平均时间比2.5C、2C和1.5C倍率过充条件分别缩短36.0%、105.5%和233.4%。

2)过充电倍率对电池的影响主要体现在缓慢温升和快速温升两个阶段,电池对高倍率电流的耐受能力明显较低。

3)热失控触发后,电池表面温升速率瞬间急剧升高,出现安全阀打开、电解液喷出、火星飞溅、燃烧与爆炸和火焰熄灭现象。

4)过充电造成的锂电池火灾与爆炸危险性极大,为减少事故发生的概率,应当对生产的电池单体或模组增加防过充装置,一旦检测到电池发生过充立刻切断电源。同时,由于高倍率下电池过充电发生热失控的速度极快,建议电池在快达到满充状态时转换为低倍率充电,降低事故发生的风险。

参考文献:

- [1] 司戈,王青松. 锂离子电池火灾危险性及相关研究进展[J]. 消防科学与技术,2012,31(9):994-996.
- [2] 亓延军. 电动自行车起火原因与预防对策[J]. 消防科学与技术,2014,33(12):1472-1474.
- [3] FENG X, REN D, HE X, et al. Mitigating thermal runaway of lithium-ion batteries [J]. Joule, 2020, 4(4): 743-770.
- [4] REN D, FENG X, LIU L, et al. Investigating the relationship between internal short circuit and thermal runaway of lithium-ion batteries under thermal abuse condition[J]. Energy Storage Mater, 2021, 34: 563-573.
- [5] LOPEZ C F, JEEVARAJAN J A, MUKHERJEE P P.

- Characterization of lithium-ion battery thermal abuse behavior using experimental and computational analysis [J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(10): A2163–A2173.
- [6] 张培红, 袁威, 魏钟原, 等. 湿热环境下 NCM 三元锂离子电池热失控分析[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(6): 881–887.
- [7] GUO L S, WANG Z R, WANG J H, et al. Effects of the environmental temperature and heat dissipation condition on the thermal runaway of lithium-ion batteries during the charge-discharge process [J]. *J Loss Prev Process Ind*, 2017, 49: 953–960.
- [8] GOLUBKOV A W, SCHEIKL S, PLANTEU R, et al. Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes—impact of state of charge and overcharge [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(70): 57171–57186.
- [9] YOKOSHIMA T, MUKOYAMA D, MAEDA F, et al. Direct observation of internal state of thermal runaway in lithium ion battery during nail-penetration test [J]. *J Power Sources*, 2018, 393: 67–74.
- [10] FENG X, OUYANG M, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review [J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 246–267.
- [11] 李磊, 李钊, 姬丹, 等. 过充电触发的 LFP 和 NCM 锂离子电池的热失控行为: 差异与原因 [J/OL]. *储能科学与技术*, 2022, 11(5): 1419–1427.
- [12] REN D, FENG X, LU L, et al. Overcharge behaviors and failure mechanism of lithium-ion batteries under different test conditions [J]. *Appl Energy*, 2019, 250: 323–332.
- [13] 庞静, 卢世刚, 刘莎. 锂离子电池过充特性的研究 [J]. *电化学*, 2005, 11(4): 398–401.
- [14] WANG Z, YUAN J, ZHU X, et al. Overcharge-to-thermal-runaway behavior and safety assessment of commercial lithium-ion cells with different cathode materials: A comparison study [J]. *J Energy Chem*, 2021, 55: 484–498.
- [15] OUYANG M, REN D, LU L, et al. Overcharge-induced capacity fading analysis for large format lithium-ion batteries with $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ composite cathode [J]. *J Power Sources*, 2015, 279: 626–635.
- [16] MAO N, WANG Z R, CHUNG Y H, et al. Overcharge cycling effect on the thermal behavior, structure, and material of lithium-ion batteries [J]. *Appl Therm Eng*, 2019, 163: 114147.
- [17] 苗冬梅, 程新群, 孙长亮, 等. 过充对电动自行车用锂离子电池安全性能的影响 [J]. *电池*, 2009, 39(2): 77–79.
- [18] 张万民, 韩建平, 原小永. 电动车火灾成因分析及预防对策 [J]. *消防科学与技术*, 2011, 30(9): 870–872.
- [19] 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]. *J Power Sources*, 2018, 389: 106–119.
- [20] HUANG L, ZHANG Z, WANG Z, et al. Thermal runaway behavior during overcharge for large-format Lithium-ion batteries with different packaging patterns [J]. *J Energy Storage*, 2019, 25: 100811.
- [21] ZHAO R, GU J, LIU J. An investigation on the significance of reversible heat to the thermal behavior of lithium ion battery through simulations [J]. *J Power Sources*, 2014, 266: 422–432.
- [22] DU S, LAI Y, AI L, et al. An investigation of irreversible heat generation in lithium ion batteries based on a thermo-electrochemical coupling method [J]. *Appl Therm Eng*, 2017, 121: 501–510.
- [23] REN D, FENG X, LU L, et al. An electrochemical-thermal coupled overcharge-to-thermal-runaway model for lithium ion battery [J]. *J Power Sources*, 2017, 364: 328–340.

(责任编辑 王海蓉)

(终校 本刊编辑部)