

锂离子电池热失控气体拉曼光谱分析方法研究

陈达, 郝朝龙, 刘添添, 韩宙, 张伟*

中国民航大学天津市民航能源环境与绿色发展工程研究中心, 天津 300300

摘要 锂离子电池热失控气体引起的火灾爆炸事件层出不穷,通过分析相关热失控气体可以明确其发生发展机理,这有助于锂离子电池热失控早期预警技术的研究及安全性评估。采用高时间分辨率、高通量的激光拉曼光谱技术对热失控气体进行在线分析,确定了电池热解气体的主要成分为 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 以及 C_3H_6 ,并采用偏最小二乘法分别构建了包括空气成分(N_2 、 O_2)在内的特征气体的拉曼光谱定量模型,在线原位分析了锂离子热失控实际场景中特征气体的信息变化。结果表明,锂离子电池热失控气体拉曼光谱定量模型的相关系数大于 0.91,均方根误差小于 0.45%,高效实现了锂离子电池热失控过程中多组分烃类和非烃类气体的在线分析。

关键词 光谱学;拉曼光谱;锂离子电池;热失控;特征气体;在线分析

中图分类号 O932 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL202249.2311001

1 引言

锂离子电池具有高能量比、记忆效应小等优点,被广泛应用于电动汽车、储能系统等领域中^[1]。然而,电池在热滥用、机械滥用等异常工况下易发生一系列链式化学放热反应,剧烈的放热反应使电池温度急剧上升,进而导致热失控发生,化学放热反应释放出大量可燃气体和热量,高温可燃气体的点燃会导致火灾或爆炸的发生^[2],对公共安全构成重大威胁。因此,锂离子电池热失控气体组分及含量信息对电池风险评估和安全管理至关重要。通过检测分析热失控气体可以实现对锂离子电池的健康管理,优化电池原料组成和制造工艺,进一步提升锂离子电池的安全性。

近年来,诸多学者通过检测分析锂离子电池排放的气体,对热失控现象进行了研究。2014年,Gachot等^[3]将气相色谱仪(GC)、质谱(MS)和傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术耦合使用,准确识别了电池老化和系统故障导致的热失控中的挥发性电解液降解产物。2015年,Bai等^[4]用真空紫外(VUV)光谱和GC分析了锂离子电池的废气。Berkes等^[5]联合使用FTIR光谱技术和原位微分电化学质谱(DEMS),分析了锂离子电池析气产物。2016年,Nedjalkov等^[6]采用GC-MS、四极质谱(QMS)、光声光谱(PAS)和化学分析方法研究了锂离子电池在不同故障情况下排放的有毒气体。2017年,Larsson等^[7]采用FTIR光谱技术和MS分别对7种商用锂离子电池在火中的热释放和气态氟

化物产物进行了研究,在不同老化钴酸锂(LiCoO_2)电池的热滥用实验中,用FTIR光谱技术检测到 CO 、 HF 和 POF_3 等有毒气体。除此之外,先进成像技术也被广泛应用于热失控气体研究。2015年,Michalak等^[8]采用中子成像技术直接观察了不同电极材料的电池在运行过程中的气体逸出现象。Finegan等^[9]应用X射线计算机断层成像(XCT)结合热成像技术,跟踪研究了电池内部的结构损伤演变和热失控发生、发展过程中的热扩散情况。

多种技术手段已被应用于锂离子电池热失控气体的分析检测。但是,GC、MS等一类分析技术用于锂离子电池热失控产物的最终成分分析,因测量周期长,无法反映热失控瞬时状态的气体信息变化^[10]。传统电化学气体传感器对温度敏感且易受非目标气体干扰,不适用于热失控多种特征气体的定量研究^[11]。电子计算机断层扫描(CT)和中子断层成像等技术提供了对电池内部热失控气体的直观呈现方式,然而无法对气体进行组分分析和定量分析。红外吸收光谱难以检测同核双原子分子,而 H_2 是电池故障排气重要的组成成分^[12]。激光拉曼光谱不具有上述技术的缺点,是锂离子电池释放多种故障气体在线分析的优秀替代方法。拉曼光谱技术具有以下优势^[11-15]:1)该方法可同时对所有气体(单原子气体除外)进行非接触、无损伤的检测;2)时间分辨率高,具备对电池热滥用故障气体实时分析的潜力;3)对电池热滥用故障气体进行原位光谱检测,无需组分分离等预处理。

收稿日期:2022-01-27;修回日期:2022-02-20;录用日期:2022-03-24

基金项目:国家自然科学基金(61801519,21973111)、中央高校基本科研业务费中国民航大学专项资助项目(3122020048)、中国民航大学科研启动基金(2020KYQD02)

通信作者:*zhangw@cauc.edu.cn

本文将激光拉曼光谱气体检测技术用于锂离子电池热失控气体分析,通过对 CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄、C₃H₆、N₂、O₂ 等 8 种典型热失控气体进行定性定量分析,结合三元锂离子电池热滥用所产生的实际气体的组分测试,充分验证了拉曼光谱技术应用于热失控不同阶段气体检测的可行性。

2 锂离子电池排气特征

锂离子电池热失控过程包含了一系列连锁化学反应,其中生成的气体组分及含量与热失控阶段密切相关,可以作为热失控研究的表征信息^[16]。如图 1 所示,热失控过程主要包括以下步骤:固体电解质层(SEI)分解,阳极坍塌,嵌入阳极的锂与电解液溶剂反应,隔膜坍塌引起短路,阴极材料分解,电解液溶质锂盐分解,电解液溶剂剧烈燃烧,锂与黏结剂反应等链式

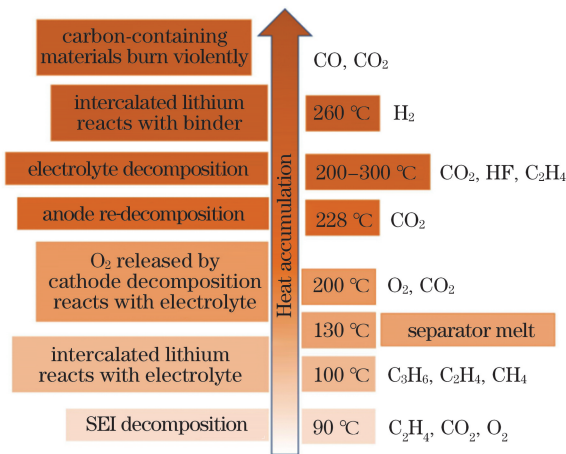


图 1 锂离子电池热失控过程与生成气体

Fig. 1 Thermal runaway process of lithium-ion battery and generated gas

放热反应相继发生,电池内部产生并积聚大量的热量导致温度急剧上升。随着温度升高,CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄、C₃H₆ 以及 O₂ 等具有代表性的电池热解气体逐渐出现,并随着热失控过程的发展发生含量变化。因此,对这些特征气体进行定性定量检测分析能获得电池内部温度状态、材料热稳定性、电池热解气体安全性和所处反应阶段等重要信息^[17-25]。

3 实验部分

3.1 激光拉曼光谱气体检测系统

采用高灵敏激光拉曼光谱系统进行气体检测,其示意图如图 2(a)所示。选用 532 nm 波长的激光器作为激发光源,输出的激发光经过激发光纤 OF₂ 后传输至拉曼探头,经过拉曼探头的激发光透过石英片 QW₁ 聚焦于气体池 C 中,对气体池 C 中的气体进行激发。收集产生的拉曼散射光信号,通过收集光纤 OF₁ 将信号传输至光谱仪,石英片 QW₂ 能够导出透过拉曼探头在焦点处的发散光,大幅降低了反射光对有效信号的影响。在气路方面,采用直径为 3 mm 的不锈钢管作为气体通道,在进气口和出气口处分别安装数字质量流量计、压力表和限流阀,以便控制气体池和气路中的气体压力。

在后续实验中,将激光器输出功率设定为 400 mW,气体池及气路中的相对压强保持在 40 kPa,池内气体温度为 20 °C。在开展样品气体定量研究时,将拉曼光谱测量的积分时间设置为 5 s,每个样本采集三次光谱并取平均,以减少随机噪声的影响。

3.2 锂离子电池热滥用装置

为锂离子电池热滥用实验专门设计的高压密闭容器如图 2(b)所示,容器的有效体积为 5 L,材质为不锈

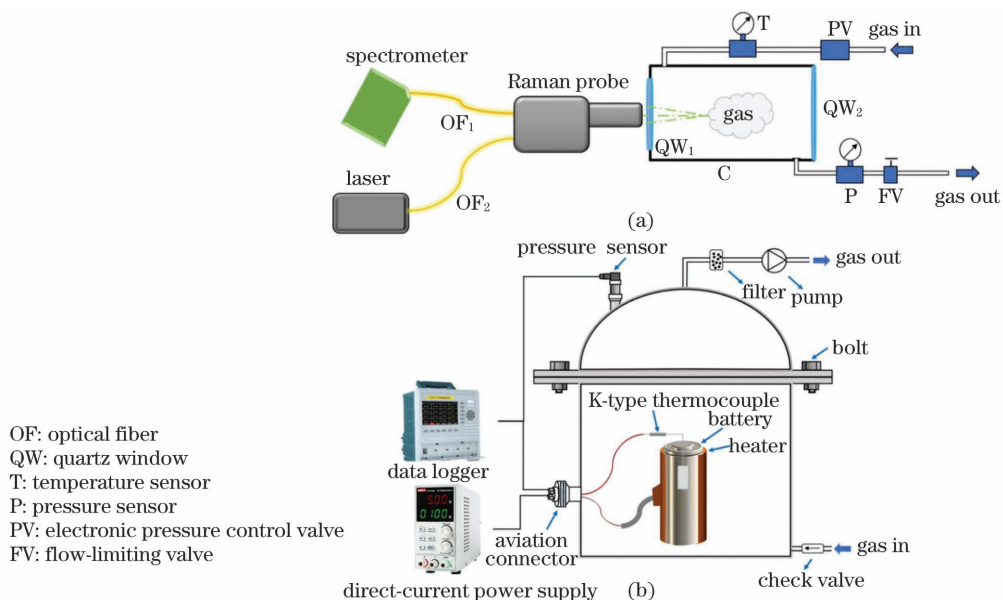


图 2 实验装置。(a)激光拉曼光谱气体检测系统示意图;(b)锂离子电池热滥用装置

Fig. 2 Experimental setup. (a) Schematic of gas detection system by laser Raman spectroscopy; (b) heat abuse device for lithium-ion battery

钢,通过 12 个螺栓紧固实现密封效果,容器上端配有出气口,通过阀门控制出气,真空泵抽取容器内的气体,经过滤和干燥后将气体输送至激光拉曼光谱气体检测系统。直流电源通过航空插头控制加热套筒,以稳定功率 40 W 对电池进行持续加热触发热失控,K 型热电偶被固定至电池外表面以检测其温度变化,数

据记录仪实时记录热电偶、压力传感器以及电池两端的电压数据。

3.3 锂离子电池样本与标准样本气体

实验选取三元 18650 型锂离子电池,使用充放电测试装置将电池荷电量(SOC)分别充电至 25% 和 100%,每组实验重复两遍,电池具体参数如表 1 所示。

表 1 实验电池参数

Table 1 Experimental battery parameters

Parameter	Height / mm	Diameter / mm	Nominal capacity / (mA·h)	Nominal voltage / V	Discharge cut-off voltage / V	Charging voltage / V
Value	65	18	3500	3.63	2.65	4.2

选择 CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄、C₃H₆、N₂、O₂ 等 8 种典型特征气体,以 N₂ 为平衡气配制不同含量气体的样本。对于拉曼谱峰重叠严重的三种烃类气体,为防止气体拉曼谱峰之间的相互干扰影响模型的稳健性和预测能力,三种气体共同配制 30 份不同含量的样本,气体含量配比如表 2 所示。相关配比可有效减小这三种气体含量变化趋势的相关性,并增大不同气体的光谱信息差异,为分解光谱数据及筛选与气体含量最相关的光谱变量建立良好的数据结构。此外,对于 CO₂、CO、H₂、O₂,分别配制 31 份均匀含量样本,含量(体积分数,全文同)分别 0.5%~40.0%、0.3%~10.0%、0.5%~10.0%、1.9%~40.0%。

3.4 光谱数据处理方法

在光谱分析中,原始光谱含有与样品组成无关的信息,如环境温度、器件噪声和样品背景干扰等,导致拉曼光谱的基线漂移,故需对原始光谱数据进行预处理。本文选择常用的离散小波变换(DWT)和自适应迭代重加权惩罚最小二乘(airPLS)预处理方法,分别对光谱数据进行降噪处理并扣除背景。

在光谱数据预处理的基础上,针对采集到的气体样本拉曼光谱图库,本文采用偏最小二乘(PLS)建立定量模型,依据 Kennard-Stone 算法将气体样本划分为训练集和验证集(数据比例为 6:4),获得最佳的回归模型。选取的模型预测评价指标主要包括预测均方根误差(RMSEP)和预测相关系数(R²)。

表 2 烃类气体含量(体积分数,%)

Table 2 Hydrocarbon gas content (volume fraction, %)

No.	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	No.	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
1	1.86	1.70	0.11	16	0.88	0.19	1.58
2	0.89	0.41	0.18	17	2.79	1.90	1.67
3	2.80	2.11	0.26	18	0.88	0.62	1.82
4	1.84	0.83	0.41	19	0.35	2.30	1.89
5	0.88	2.53	0.50	20	2.23	1.00	2.02
6	2.80	1.15	0.58	21	0.71	1.78	2.42
7	1.84	2.86	0.73	22	2.97	1.42	2.19
8	0.35	1.62	0.80	23	1.50	0.07	2.31
9	1.85	0.30	0.89	24	0.71	1.78	2.42
10	0.90	2.03	0.98	25	2.26	0.50	2.49
11	2.78	0.72	1.12	26	1.47	2.20	2.59
12	1.83	2.42	1.19	27	0.47	0.90	2.70
13	0.88	1.14	1.27	28	2.24	2.63	2.79
14	2.82	2.78	1.37	29	1.47	1.26	2.91
15	1.83	1.47	1.51	30	3.02	2.99	2.99

4 实验部分

4.1 电池热解气体光谱定性解析

为了确定电池热失控释放的主要特征气体种类及其拉曼峰位,图 3 显示了标准气体单质与 N₂ 混合的拉曼光谱图及 SOC 为 100% 的电池热失控时采集的

拉曼谱图。可以看出,CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄ 以及 C₃H₆ 为电池热解主要释放的气体。实验相关结果与文献[26]的研究相同,确定了电池热失控反应释放的主要气体 CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄、C₃H₆ 的总体积超过电池热解气体总体积的 98.6%。表 3 总结了目标气体的拉曼特征峰波数。

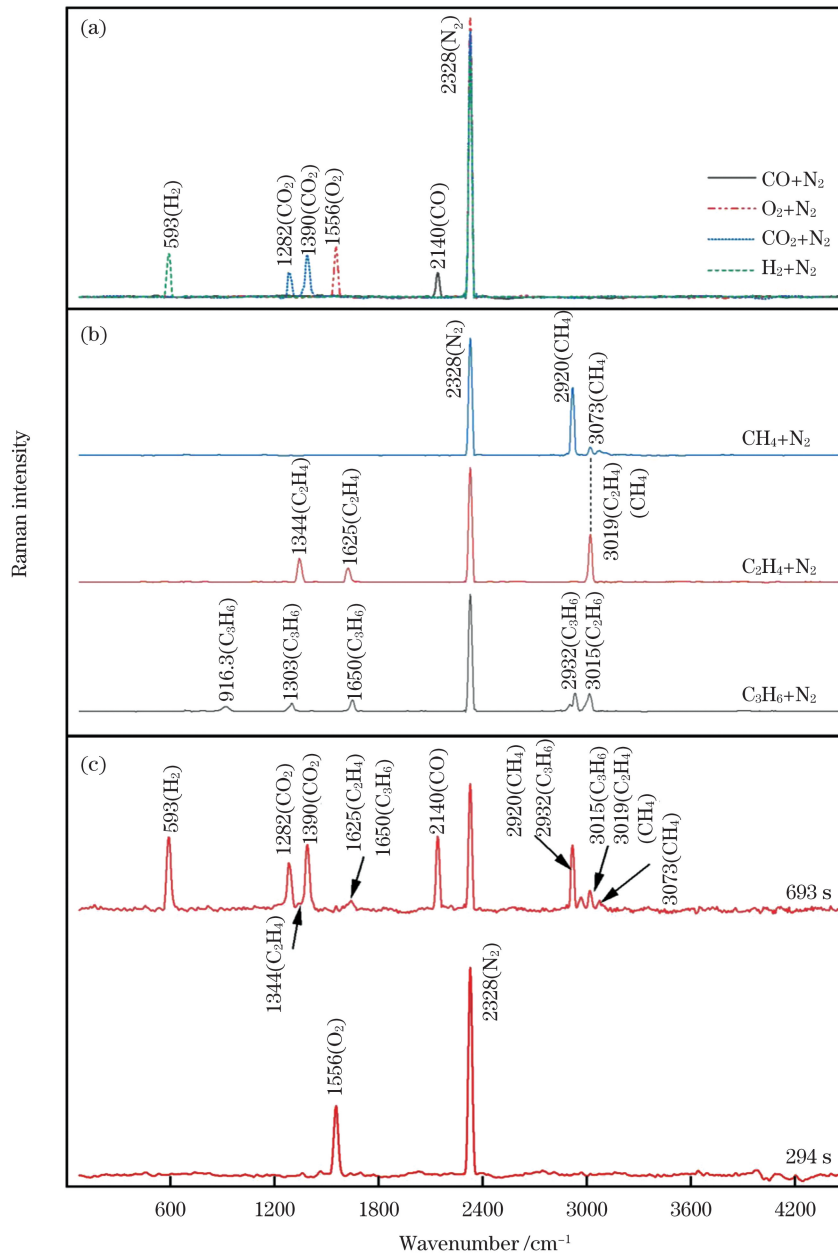


图 3 气体拉曼光谱图。(a)标准非烃类参考气体;(b)标准烃类参考气体;(c)电池热失控释放的气体

Fig. 3 Raman spectra of gases. (a) Standard non-hydrocarbon reference gases; (b) standard hydrocarbon reference gases; (c) gases released from battery thermal abuse

表 3 目标气体的拉曼光谱特征峰及 DWT 优化参数

Table 3 Raman characteristic peaks and DWT optimization parameters of target gases

Gas	Characteristic wavenumber /cm ⁻¹	Optimal wavelet parameter	
		Scale	Symmlet
CO ₂	1282, 1390	9	Sym 4
O ₂	1556	10	Sym 2
CO	2140	5	Sym 10
H ₂	593	7	Sym 8
N ₂	2328	6	Sym 6
CH ₄	2920, 3019, 3073	4	Sym 2
C ₂ H ₄	1344, 1625, 3019	8	Sym 9
C ₃ H ₆	921.7, 1298, 2932, 3015	8	Sym 6

在拉曼光谱分析中, CO_2 、 CO 、 H_2 、 O_2 和 N_2 的拉曼特征峰位相对独立, 表明激光拉曼光谱技术对热失控释放的非烃类气体具有较高的辨识能力, 易于精准捕获非烃类气体信息。然而, CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_6 存在特征峰密集且交叉的问题, 尤其是 $2502\sim 3444\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰交叠严重, 这给电池单个热解烃类气体的识别和量化带来了巨大挑战, 但仍可以依靠 PLS 方法对不同含量烃类气体在 $2502\sim 3444\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征进行提取, 获得不同烃类气体的量化信息^[27]。

4.2 光谱数据预处理

光谱仪器采集到的原始拉曼光谱除了含有理想的信号外, 还包括各种噪声信号, 这些噪声信号会对气体的特征信号产生干扰, 影响光谱分析结果的准确性。本文采用 DWT 对光谱进行降噪预处理, 其中, 小波基

函数采用 Symmlet 小波函数 (Sym 1~10), 分解尺度 (scale) 从 1~10 中选择。与此同时, 采用 airPLS 扣除光谱基线背景。为了提升 PLS 建模质量, 从光谱中选取每种气体特征峰所在波数范围内的变量参与 PLS 模型的建立, 并根据网格搜索策略^[28] 优化 DWT 参数。

在 PLS 建模过程中, 按照预测均方根误差最小化原则确定 DWT 最优参数, 以提升 PLS 模型的准确性与稳定性。图 4 显示了 8 种气体 DWT 参数优化后的网格搜索结果, 而表 3 总结了最佳 DWT 参数。由表 3 可见, 不同的 DWT 参数对模型的影响较大, 且不同气体的最优 DWT 参数不同。图 5 显示了经过 DWT 参数优化以及 airPLS 预处理后的 15 组不同含量 CO_2 在 1390 cm^{-1} 处的拉曼特征峰, 可见 CO_2 拉曼特征峰强度随着 CO_2 含量的增加而均匀增加。

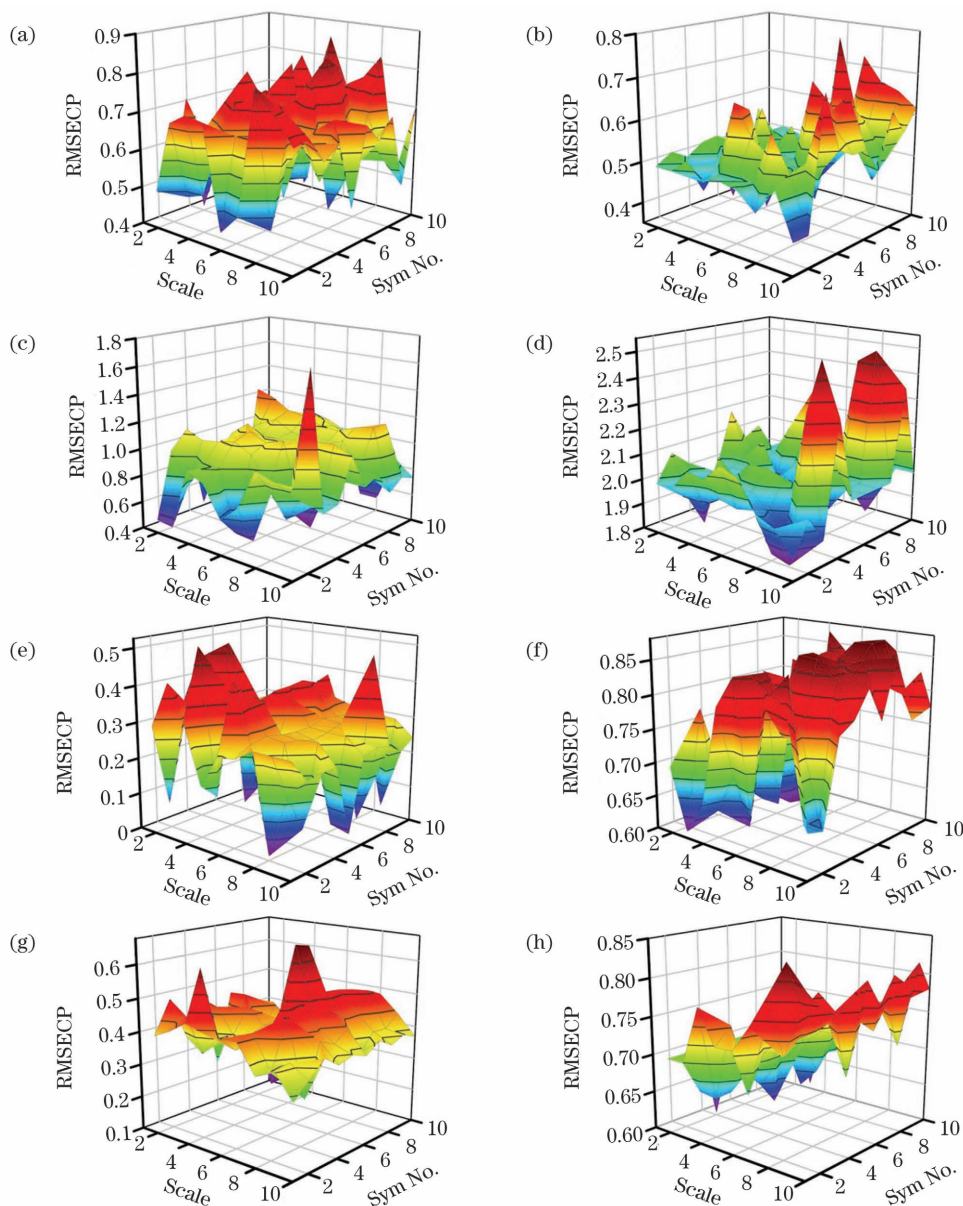


图 4 电池热解气体 DWT 参数优化后的网格搜索结果。(a)一氧化碳;(b)氢气;(c)氧气;(d)二氧化碳;(e)甲烷;(f)乙烯;(g)氮气;(h)丙烯

Fig. 4 Grid search results for battery pyrolysis gas after DWT parameter optimization. (a) Carbon monoxide; (b) hydrogen; (c) oxygen; (d) carbon dioxide; (e) methane; (f) ethylene; (g) nitrogen; (h) propylene

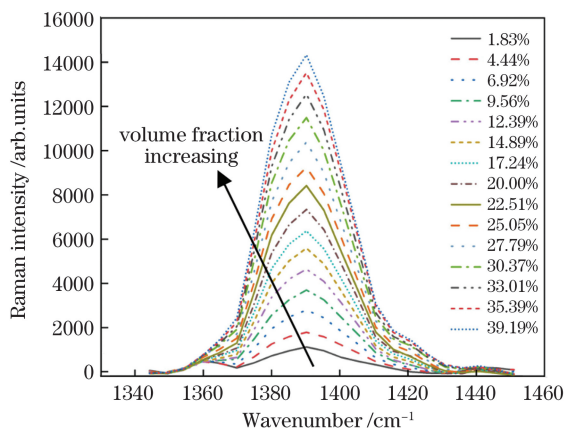


图 5 预处理后不同体积分数 CO₂ 气体的拉曼特征峰
Fig. 5 Raman characteristic peaks of CO₂ gases with different volume fractions after pretreatment

表 4 电池热解气体的 PLS 建模结果

Table 4 PLS modeling results for battery pyrolysis gas

Gas	Training set		Validation set	
	R ²	RMSEC / %	R ²	RMSEP / %
CO ₂	0.999	0.340	0.999	0.452
O ₂	1.000	0.125	0.999	0.220
CO	0.994	0.221	0.988	0.327
H ₂	0.998	0.115	0.988	0.337
N ₂	0.999	0.276	0.998	0.430
CH ₄	0.960	0.162	0.937	0.184
C ₂ H ₄	0.999	0.040	0.991	0.091
C ₃ H ₆	0.994	0.083	0.993	0.097

4.4 电池热滥用实验结果

为了验证激光拉曼光谱技术用于真实热失控气体在线分析的有效性,选取三元锂离子电池进行热滥用实验,并实时记录了电池表面温度、电压、滥用装置内部压力及气体含量等关键实验数据。其中,气体含量是由 PLS 模型求得的目标气体含量,如图 6 所示。根据温度和电压数据,将电池热滥用过程划分为三个阶段。在第 I 阶段,电池因外部受热,表面温度不断升高,正极材料受热发生溶解,电压发生第一次下降,此时电池安全气阀未开启,检测到的气体为自然环境中的空气,CO₂、CO、H₂ 气体由于在自然空气中的含量小于激光拉曼光谱的检测极限而未被观测到。在第 II 阶段开始时,电池内的电解液受热蒸发和反应产生的微量气体不断积聚,电池内的压力达到安全阀开启阈值,电解液以及微量热解气体被释放出,O₂ 和 N₂ 的相对含量逐渐变小,滥用装置内部的压力微微增加,电压再次突然下降至 1 V 以下。随着锂离子电池内部热量的持续积聚,在第 III 阶段开始时,剧烈的链式反应放出大量热量,热失控被触发,电池表面温度以每秒数百摄氏度的速度剧烈升高,电池内部完全短路,电压降至 0 V,电池排放大量热解气体,压力迅速增加。可以明显观测到 CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄、C₃H₆ 的含量增

4.3 锂电池热失控主要气体的偏小二乘回归模型

在 PLS 建模过程中,先人工筛选出与电池热解气体含量最相关的特征光谱变量,以最大限度排除电池热滥用恶劣环境下产生的干扰信息,建模结果如表 4 所示。其中,在电池热解非烃类气体验证集上的预测结果中,R² 最小值为 0.988, RMSEP 最大值仅为 0.452%;在电池热解烃类气体验证集上的预测结果中,R² 最小值为 0.937, RMSEP 最大值仅为 0.184%。结果表明,PLS 模型的预测精度高,所有气体的标定模型均达到了满意的效果。这说明 PLS 模型可准确提取电池热解气体种类与含量信息,热失控气体标定模型可应用于实际场景中。当然,后续还可以通过变量筛选、人工智能算法等技术来提升建模质量。

加;热失控链式反应并不会产生和消耗 N₂,因此 N₂ 含量继续降低;滥用装置中的 O₂ 因热失控引起的剧烈燃烧而被大量消耗,其含量低于拉曼光谱检测限,导致其无法被观测;而温度和压力随着放热反应的结束而逐渐降低。

在锂离子电池热失控结束后,实验容器内的压力不变,气体成分信息稳定,每组重复实验分别选取连续 10 个气体光谱计算气体的含量均值,结果如表 5 所示,气体含量变化误差最大不超过 0.29%,表明激光气体拉曼光谱技术可有效且稳定地对锂离子电池热解气体进行分析。如表 5 所示,气体含量随着 SOC 的增加表现出较强的变化规律,气体含量及其随 SOC 的变化趋势与以往文献中不同气体检测技术得出的结果相吻合,但 CH₄ 和 C₂H₄ 的含量低于文献[29]的实验结果,这是不同锂离子电池电解液材料含量造成的^[29-30]。惰性气体 N₂ 含量的高低可以表征电池热失控总产气量,N₂ 含量随着 SOC 的增加而明显减小,这说明锂离子电池热失控总产气量随着 SOC 的增加而明显增大。H₂、CO 和 CO₂ 的含量随着 SOC 的增加而明显增大,SOC 为 100%时电池释放的 CO 的含量约是 SOC 为 25%时电池释放的 CO 的含量的 2 倍,高浓度毒性气体 CO 和窒息性气体 CO₂ 对安全构成重大威胁。与

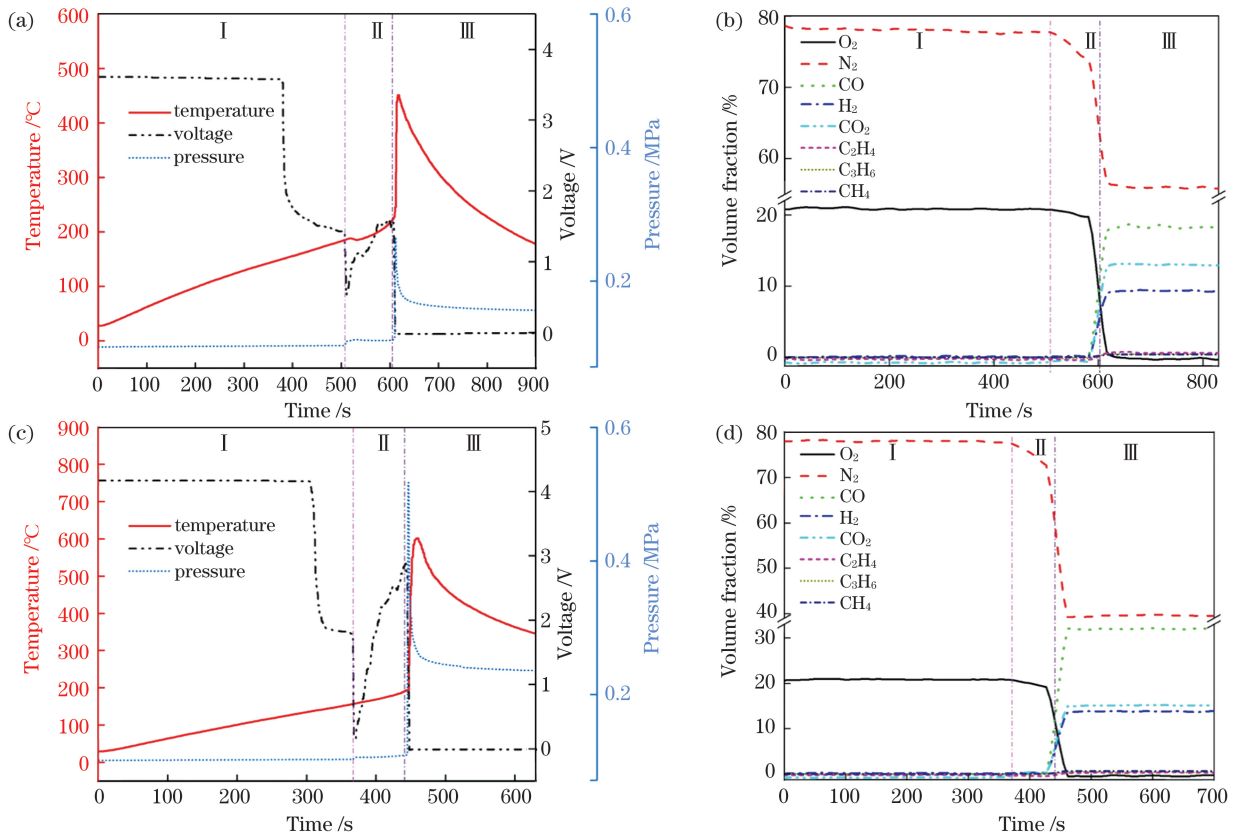


图 6 不同 SOC 下电池热滥用实验结果。(a)(b) 25%；(c)(d) 100%

Fig. 6 Experimental results for battery thermal abuse with different SOC. (a)(b) 25%；(c)(d) 100%

表 5 锂离子电池热失控结束后容器内的气体体积分数

Table 5 Gas volume fractions in container after thermal runaway of lithium ion batteries ends

SOC / %	Volume fraction / %							
	O ₂	N ₂	CO	H ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CH ₄
25	0	56.05±0.14	18.47±0.29	9.42±0.14	13.03±0.1	0.68±0.03	0.48±0.05	0.43±0
100	0	39.74±0.14	32.06±0.21	13.86±0.12	15.19±0.08	0.36±0.08	0.47±0.07	0.63±0.01

之相反的是,CH₄、C₂H₄、C₃H₆ 的含量随 SOC 的变化规律不明显,但是由于 SOC 为 100% 时电池生成的气体量多,CH₄、C₂H₄、C₃H₆ 气体量随着 SOC 的增加而增加,这表明锂离子电池 SOC 越高,内部化学反应和燃烧现象越剧烈,释放的气体量越高。这是因为锂离子电池 SOC 越高,阳极中嵌入的 Li⁺ 越多,内部材料能量越高,热失控主要的反应电解质与阳极中嵌入的 Li⁺ 的反应越剧烈,从而释放更多热量和气体产物,爆炸危险性更高^[31]。

5 结 论

通过对锂离子电池热解气体的拉曼光谱分析,确定了电池热解气体主要为 CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄ 和 C₃H₆,结合空气中存在的 N₂ 和 O₂,以上 8 种气体可准确表征锂离子电池热失控温度和阶段,进而有效评估锂离子电池热失控的危险性。通过拉曼光谱系统在线分析了锂离子电池热失控气体组分,并应用光谱预处理算法和 PLS 模型对气体样品的光谱数据进行

了定量分析。结果表明,拉曼光谱技术可在秒级时间内分析锂离子电池的主要热解气体和空气成分的动态变化信息,光谱模型的最大均方根误差不超过 0.45%,最小均方根误差仅为 0.04%,有效满足锂离子电池热失控过程中典型气体产物的在线分析要求。因此,拉曼光谱技术有望成为锂离子电池热失控释放气体在线原位研究的有效技术手段,可准确预估锂离子电池的爆炸风险。

参 考 文 献

- [1] Chen Y Q, Kang Y Q, Zhao Y, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: the issues, strategies, and testing standards[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 59: 83-99.
- [2] Wang Q S, Mao B B, Stolarov S I, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 73: 95-131.
- [3] Gachot G, Grugeon S, Jimenez-Gordon I, et al. Gas chromatography/Fourier transform infrared/mass spectrometry coupling: a tool for Li-ion battery safety field investigation[J]. Anal Methods, 2014, 6(15): 6120-6124.
- [4] Bai L, Smuts J, Walsh P, et al. Permanent gas analysis using gas chromatography with vacuum ultraviolet detection [J].

- Journal of Chromatography A, 2015, 1388: 244-250.
- [5] Berkes B B, Jozwiuk A, Sommer H, et al. Simultaneous acquisition of differential electrochemical mass spectrometry and infrared spectroscopy data for *in situ* characterization of gas evolution reactions in lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2015, 60: 64-69.
- [6] Nedjalkov A, Meyer J, Köhring M, et al. Toxic gas emissions from damaged lithium ion batteries: analysis and safety enhancement solution[J]. Batteries, 2016, 2(1): 5.
- [7] Larsson F, Andersson P, Blomqvist P, et al. Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 10018.
- [8] Michalak B, Sommer H, Mannes D, et al. Gas evolution in operating lithium-ion batteries studied *in situ* by neutron imaging[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15627.
- [9] Finegan D P, Scheel M, Robinson J B, et al. In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6924.
- [10] Wang P Y, Chen W G, Wang J X, et al. Multigas analysis by cavity-enhanced Raman spectroscopy for power transformer diagnosis[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(8): 5969-5977.
- [11] 李亚飞, 刘志伟, 张天羽, 等. 近红外激光二氧化碳传感系统的研制及应用[J]. 光学学报, 2020, 40(5): 0514003.
Li Y F, Liu Z W, Zhang T Y, et al. Development and application of near-Infrared laser carbon dioxide gas sensor system[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(5): 0514003.
- [12] Frosch T, Keiner R, Michalik B, et al. Investigation of gas exchange processes in peat bog ecosystems by means of innovative Raman gas spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(3): 1295-1299.
- [13] 荣升, 刘洪双, 钟莹, 等. 基于光力捕获金纳米立方体的拉曼光谱增强[J]. 光学学报, 2021, 41(17): 1730003.
Rong S, Liu H S, Zhong Y, et al. Enhancement of raman spectra based on optical trapping of gold nanocubes [J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(17): 1730003.
- [14] 王泽锋, 黄威, 李智贤, 等. 光纤气体激光光源研究进展及展望 (I): 基于受激拉曼散射[J]. 中国激光, 2021, 48(4): 0401008.
Wang Z F, Huang W, Li Z X, et al. Progress and prospects of fiber gas laser sources (I): based on stimulated Raman scattering [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(4): 0401008.
- [15] Ma X R, Cheng H, Hou J W, et al. Detection of breast cancer based on novel porous silicon Bragg reflector surface-enhanced Raman spectroscopy-active structure [J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(5): 051701.
- [16] Duh Y S, Sun Y J, Lin X, et al. Characterization on thermal runaway of commercial 18650 lithium-ion batteries used in electric vehicles: a review[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 41: 102888.
- [17] Said A O, Lee C, Stolarov S I. Experimental investigation of cascading failure in 18650 lithium ion cell arrays: impact of cathode chemistry [J]. Journal of Power Sources, 2020, 446: 227347.
- [18] Zaghbi K, Dubé J, Dallaire A, et al. Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO₄ olivine cathode for Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2012, 219: 36-44.
- [19] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 113(1): 81-100.
- [20] Arai H, Tsuda M, Saito K, et al. Thermal reactions between delithiated lithium nickelate and electrolyte solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(4): A401-A406.
- [21] Kong W H, Li H, Huang X J, et al. Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1/2): 285-291.
- [22] Yang H, Shen X D. Dynamic TGA-FTIR studies on the thermal stability of lithium/graphite with electrolyte in lithium-ion cell [J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(2): 515-519.
- [23] Wang Q S, Sun J H, Yao X L, et al. Thermal stability of LiPF₆/EC + DEC electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries [J]. Thermochimica Acta, 2005, 437(1/2): 12-16.
- [24] Shin J S, Han C H, Jung U H, et al. Effect of Li₂CO₃ additive on gas generation in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1): 47-52.
- [25] Kumai K, Miyashiro H, Kobayashi Y, et al. Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81/82: 715-719.
- [26] Koch S, Fill A, Birke K P. Comprehensive gas analysis on large scale automotive lithium-ion cells in thermal runaway [J]. Journal of Power Sources, 2018, 398: 106-112.
- [27] Han X, Huang Z X, Chen X D, et al. On-line multi-component analysis of gases for mud logging industry using data driven Raman spectroscopy [J]. Fuel, 2017, 207: 146-153.
- [28] 宗婧. 婴幼儿乳粉质量安全光谱检测新方法研究 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
Zong J. Study on spectral methodologies for quality assessment of infant formula powder [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [29] 赵春朋. 受限空间三元锂离子电池热失控燃爆危险性研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
Zhao C P. Study on the risk of thermal runaway deflagration of ternary lithium-ion batteries in confined space [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [30] Zhao C P, Wang T H, Huang Z, et al. Experimental study on thermal runaway of fully charged and overcharged lithium-ion batteries under adiabatic and side-heating test [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 38: 102519.
- [31] Liao Z H, Zhang S, Li K, et al. Hazard analysis of thermally abused lithium-ion batteries at different state of charges [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101065.

Raman Spectrum Analysis Method of Thermal Runaway Gas from Lithium-ion Batteries

Chen Da, Hao Chaolong, Liu Tiantian, Han Zhou, Zhang Wei*

Tianjin Engineering Research Center of Civil Aviation Energy Environment and Green Development,
Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China

Abstract

Objective Lithium-ion batteries are widely used in electronic equipment, electric vehicles, and other applications owing to their advantages of high specific energy, high power, long cycle life, and little or no pollution. Using lithium-ion

batteries is a good strategy to achieve the “double carbon” goal. However, abusing lithium-ion batteries may trigger a thermal runaway event, and the burning of toxic and highly flammable gases emitted from thermal runaway can cause severe fires or explosions. Analyzing the gas production behavior of lithium-ion batteries during thermal runaway is of great significance. However, the traditional technology used for detecting pyrolysis gas from lithium-ion batteries struggles to meet the needs of online detection because of many shortcomings, such as a long detection cycle, strong cross-interference, easy saturation, and the inability to detect homonuclear diatomic molecules. The basic understanding of the risk of gas release during the thermal abuse of batteries is still limited. Therefore, an effective technology that can perform a high-resolution online *in-situ* analysis of battery pyrolysis gas is urgently needed.

Methods In this work, a laser Raman spectroscopy technique is used to rapidly detect the changes in the composition and concentration of the main gases released from the thermal runaway of abused lithium-ion batteries. Hence, an online analysis of the risk of pyrolysis gases of lithium-ion batteries is possible. The pretreatment methods by discrete wavelet transform (DWT) and adaptive iterative re-weighted penalized least squares (airPLS) are used to denoise and deduct the background of the spectral data, respectively. Partial least squares (PLS) is used to establish a quantitative model for the target gas, which can accurately and stably analyze the information on pyrolysis gas from lithium-ion batteries.

Results and Discussions First, the Raman spectra of a battery with state of charge (SOC) of 100% during thermal runaway is compared with those of standard reference gases (Fig. 3), and the main gases released by battery pyrolysis are determined to be CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , and C_3H_6 . CH_4 , C_2H_4 , and C_3H_6 have the problems of intensive and overlapping characteristic peaks, especially in the $2502\text{--}3444\text{ cm}^{-1}$ range. Second, to eliminate the spectral noise and baseline interference on the effective spectral information, this study uses DWT and the airPLS algorithm, respectively. The grid search strategy is used to optimize the DWT parameters, which is determined by the root mean square error of prediction (RMSEP) of the PLS model (Fig. 4). The different DWT parameters have great influence on the model, and the optimal DWT parameters from different gases varies. In addition, to quantify the composition of the unknown pyrolysis gas from the battery, the variables most relevant to the measured gas concentration are screened out in the spectral library by the classical PLS method to establish a multiple regression model (Table 4). In the prediction results on the validation set, the minimum value of predictive correlation coefficient (R^2) is 0.937, and the maximum value of RMSEP is only 0.452%, indicating that the PLS model accurately extracts the concentration of the pyrolysis gas from the battery. Finally, the laser Raman spectroscopy technology is used in the thermal abuse experiment of a lithium-ion battery, and the surface temperature, voltage, internal pressure of the abused device, and gas data are recorded in real time (Fig. 6). The thermal abuse process of the battery is divided into three stages. The gas composition and concentration change significantly across the three stages. The gas composition and concentration remain unchanged after the thermal runaway ends, and the maximum error of gas concentration change is no more than 0.29% (Table 5). The gas concentration and its relationship with the SOC are consistent with the results obtained by different gas detection technologies in previous literature. These results show that laser gas Raman spectroscopy technology can effectively and stably analyze the pyrolysis gas from a battery.

Conclusions The main components of the pyrolysis gas from a lithium-ion battery are determined as CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , and C_3H_6 using Raman spectroscopy analysis. The above six gases and N_2 and O_2 from the air can accurately reflect the temperature and stage of the thermal runaway of a lithium-ion battery, and effectively evaluate the risk of thermal runaway of lithium-ion batteries. The thermal runaway gas components of a lithium-ion battery are analyzed online using a Raman spectroscopy system, and the spectral data of the gas samples are quantitatively analyzed using a spectral preprocessing algorithm and PLS model. The results show that the Raman spectroscopy can analyze the dynamic changes of the main pyrolysis gases from a lithium-ion battery and air components in seconds. The maximum root mean square error of the spectral model is no more than 0.45%, and the minimum root mean square error is only 0.04%, which effectively meets the requirements of the online analysis of typical gas products in the thermal runaway process of a lithium-ion battery. Therefore, the Raman spectroscopy is expected to become an effective technique for the online *in-situ* study of thermal runaway release gases from lithium-ion batteries and accurately assess the explosion risk of lithium-ion batteries.

Key words spectroscopy; Raman spectrum; lithium-ion battery; thermal runaway; characteristic gases; on-line analysis