

# 锂离子电池热失控机理及现有的解决途径

沈丹妮<sup>1,2</sup>, 张莉芳<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>南通大学化学化工学院, 江苏 南通

<sup>2</sup>苏州大学能源学院, 江苏 苏州

收稿日期: 2024年7月3日; 录用日期: 2024年11月12日; 发布日期: 2024年11月21日

## 摘要

锂离子电池具有较高的能量密度、工作电压和循环寿命, 适用于电子产品、动力汽车、军工等各种应用场景。由于较高的能量密度和易燃易爆的有机碳酸酯电解液, 锂离子电池容易在各种滥用条件下发生热失控, 导致起火爆炸等安全事故。本文详细讨论了锂离子电池的热失控机理, 并综述了提高电池安全性的不同方法。

## 关键词

锂离子电池, 热失控, 安全性, 热管理

# Thermal Runaway Mechanism and Existing Solutions for Lithium-Ion Batteries

Danni Shen<sup>1,2</sup>, Lifang Zhang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

<sup>2</sup>College of Energy, Soochow University, Suzhou Jiangsu

Received: Jul. 3<sup>rd</sup>, 2024; accepted: Nov. 12<sup>th</sup>, 2024; published: Nov. 21<sup>st</sup>, 2024

## Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) have high energy density, operating voltage and cycle life, and are suitable for various application scenarios such as electronic products, power vehicles, and military industries. Due to the high energy density and flammable and volatile organic carbonate electrolyte, LIBs are prone to thermal runaway under various abuse conditions, resulting in fire and explosion and other safety accidents. In this paper, the thermal runaway mechanism of LIBs is discussed in detail, and different methods to improve battery safety are reviewed.

\*通讯作者。

## Keywords

Lithium-Ion Batteries, Thermal Runaway, Safety, Thermal Management

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着科学技术的发展,人们提出了各种各样的储能技术来满足日益增长的能源需求。其中,锂离子电池凭借能量密度高(图 1)、工作电压高、自放电率低和循环寿命长等优点备受青睐。自 1991 年实现商业化以来,锂离子电池便被广泛应用于电子产品、电动汽车和储能电站中,是目前电池产业化研究的重点。

锂离子电池在实际应用过程中仍存在一定的安全问题。在机械、电、热滥用条件下,电池会发生副反应或出现接触不良,并放出更多的欧姆热和反应热,从而导致快速升温。由于较高的能量密度(图 1)和惯用的挥发性有机碳酸酯电解液,锂离子电池比其他二次电池更容易在“升温-副反应-放热”这一循环的作用下,发生电池“热失控”现象,严重影响其安全性能[1]。为了开发更具商业价值及安全性的锂离子电池,必须克服电池“热失控”的安全问题。因此,有必要深入了解导致电池事故的不同原因和机理并提出和优化各种方案,以解决电池能量密度与安全性之间的矛盾。根据热失控发生的事件顺序,可以在热失控触发之前、期间或之后采取设计、监测和主动控制等有效缓解技术来实现电池热失控的抑制。然而,热失控的缓解技术常常能够在材料级、单元级、模块级或系统级上发挥作用,其根本发挥机制来源于对热失控机理认知。

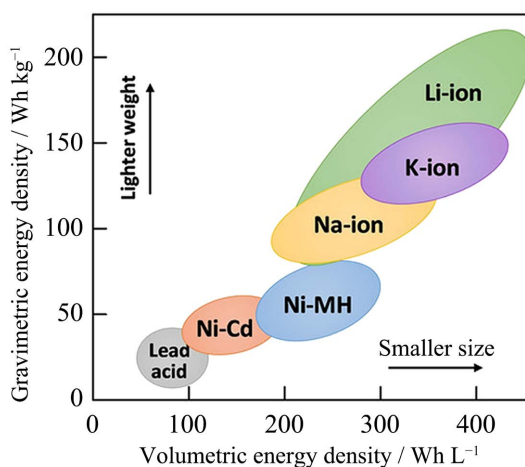


Figure 1. Energy density of different batteries [1]

图 1. 各类电池的能量密度[1]

## 2. 影响锂离子电池安全性的关键因素

锂离子电池的核心部分由正极、负极、隔膜、电解质组成[2]。其中,正极和负极能够可逆地容纳和释放  $\text{Li}^+$ , 是电化学反应发生的地方,直接影响到电池的工作电压和理论容量;电解质起到输送  $\text{Li}^+$  的作用,并参与固态电解质界面层(SEI)的形成,是决定电池容量和循环性能的关键性因素之一;而隔膜能够阻止电子的通过,避免正负极因直接接触而发生不可控的氧化还原反应。

锂离子电池能量密度的增加引起了安全问题。在操作不当的情况下, 锂离子电池的物质热反应会爆发成灾难性的热失控事故, 并伴随着强烈的火灾和爆炸, 在几秒钟内释放出能量。常用的有机电解液存在一定的环境毒性和人体毒性, 同时也具有易燃易爆挥发的特性, 是电池安全性问题的祸首之一。电池在循环过程中会产生大量的反应热[3] [4], 更高的能量密度也意味着放热量的增加和自然散热速率的降低, 这带来了更高的升温速率和事故的破坏性。另一方面, 锂离子电池容易在负极侧发生锂金属沉积, 也会在高温下发生 SEI 分解等一系列放热副反应。这些副反应不同程度上损伤了电池的性能, 同时又进一步降低了电池的安全性。随着更多的能量被压缩到电池中, 电极活性材料的化学反应更强, 高能锂离子电池的热失控更容易触发, 也更具破坏性。总的来说, 易燃易爆挥发的有机电解液、较高的能量密度和几乎无处不在的副反应是锂离子电池安全问题的根源。

### 3. 锂离子电池热失控的诱发条件

因电池单体放热连锁反应而引起的电池温度不受控制地上升的现象被称为热失控。而 SEI 的分解副反应一般被视为这种放热连锁反应的起点。当 SEI 分解、活性材料直接暴露在电解质中时, 在电极电势的作用下,  $\text{Li}^+$  会与电解液反应在活性材料表面重新生成 SEI。因此, SEI 的分解和再生会持续性地产生热量, 加热电池。当温度达到隔膜的熔点时, 隔膜发生严重变形, 不再起到有效隔离正负极的作用, 便会引起剧烈的内短路, 电池迅速升温。此后, 正负极和电解质的分解反应陆续发生, 电池全面崩溃。分解反应产生的氧气则为燃烧补上了必须的一环(助燃物)。另外, 有机碳酸酯电解液会在高温下挥发和分解, 导致电池膨胀。当电池内部压力达到临界点, 便有可能引起爆炸。

SEI 分解反应的发生温度随电池体系变化而有所不同。锂离子电池的 SEI 分解温度一般在  $90^\circ\text{C}$  以上, 文献报道的最低值也在  $70^\circ\text{C}$  左右。从室温到热失控触发温度, 必然有一个或者多个引起电池温度持续上升的诱因, 而这些诱因被称为滥用条件。如图 2 所示[5], 电池的滥用条件常被分为三类: 机械滥用(穿刺、碰撞、坠落等)、热滥用(过热或过冷)和电滥用(外部短路、过充和过放电)。此外, 电池材料在使用过程中被迫超过其工作极限, 出现诸如内部短路、阳极锂电镀和阴极氧释放等现象, 被视为一种新型滥用情况, 被称为电化学滥用[6], 其本质与电滥用相同。

机械滥用一方面会引起接触不良, 造成更多的欧姆热, 并加剧枝晶的生成, 另一方面可能导致隔膜损坏, 引起内短路。当电池发生过充时, 负极会发生异常析锂, 从而增大枝晶刺穿隔膜的可能性, 正极则因过度脱锂而导致析氧和晶体结构被破坏。当电池过放时, 一方面会引起 SEI 的分解、电池阻抗增大, 另一方面也会因过度嵌锂而导致正极结构不稳定。因此, 过充和过放都会带来电池容量和循环寿命的衰退。另外, 由于电池的充放电过程中会持续产生欧姆热和反应热, 因此过充和过放都会导致更多的产热。根据公式(1), 电池产生的总热量  $q$  包含可逆热和不可逆热两部分。公式中的第一项为不可逆热, 主要指欧姆电阻和极化产热, 第二项为可逆热, 主要是电池反应产生的熵热[4]。这两部分的数值都与电流  $I$  呈正相关, 因此充放电倍率越大, 产热量越大, 升温速率也越高:

$$q = I(U - V) - I \left( T \frac{\partial U}{\partial T} \right) \quad (1)$$

由上述对滥用条件的剖析可知, 机械滥用会引发电滥用, 电滥用又会引起热滥用。这些滥用条件引起了一系列的放热反应, 进一步产生了巨大的焦耳热释放, 随后引发了自我加速的“热-温度-反应”循环, 最终导致电池热失控, 产生冒烟、燃烧甚至爆炸的现象。因此, 热滥用是最直观的引发电池温度升高的原因, 也是电池热失控的必经之路。此外, 我们在日常生活中经常使用的锂电池是由多个电池系统组成, 一旦热失控发生, 会从初始电池扩散到邻近的电池, 在系统水平上产生潜在的灾难性失控后果, 这被称为热失控传播。

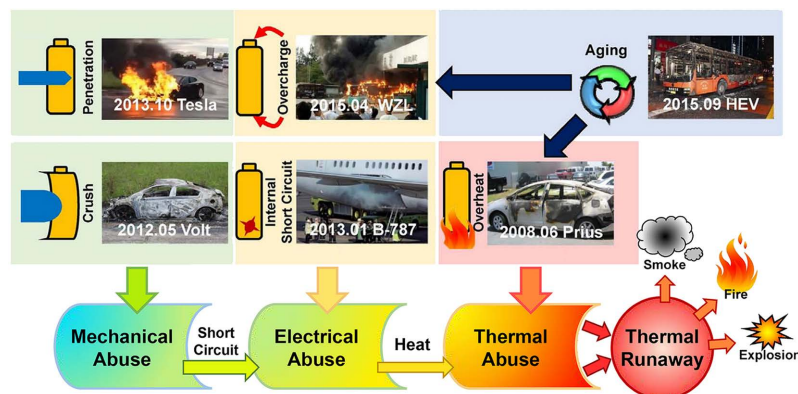


Figure 2. Thermal runaway accidents caused by different abuse conditions [6]

图 2. 不同滥用条件引发的热失控事故[6]

#### 4. 现有的电池热失控解决方案

在电动汽车中, 多个电芯被合并成一个模组, 多个模组再被组装成为电池包, 以获得高电压、高容量、便于管理的电源。当一个电芯发生热失控时, 其产生的热量可以通过扩散和热传导影响到邻近的电芯, 加剧其他电芯的升温, 而热失控的传播会大大增加燃烧和爆炸事件的概率和致命性。因此, 电池安全设计的最终目标是避免热失控以减少事故发生。大量的研究集中于开发热稳定的电池材料以完全消除热失控, 设计功能材料/结构以减少热释放, 优化电池管理系统以实现早期热事件的检测和隔离。

图 3 展示了现有的热失控解决方案。从热失控的滥用条件、发生机制和传播过程来看, 可以将热失控的解决方案分为提高电池本征安全性和提高电池被动安全性两大类: 1) 通过优化材料物理性质或抑制副反应来预防热失控, 从根本上降低热失控的发生概率。2) 通过一些设计来减少电池内积聚的热量或气体, 或通过切断电路来中断电化学反应, 以避免热失控的发展和传播。

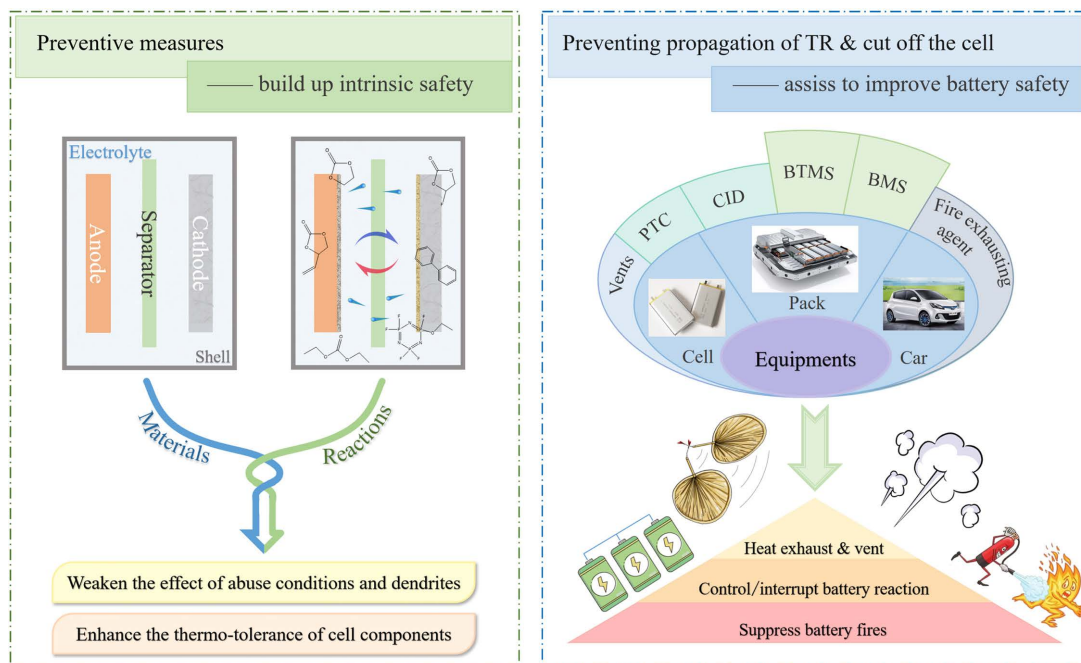


Figure 3. Solutions for thermal runaway

图 3. 热失控解决方案

## 4.1. 提高电池本征安全性的方法

### 4.1.1. 电解质与隔膜的安全性设计

电解质是影响电池安全性的重要因素之一,因为它涉及大部分的副反应。常规碳酸酯类电解液的蒸发、分解以及与正负极的反应都会释放出大量的气体或热量。因此用能耐高温的稳定盐取代  $\text{LiPF}_6$  是消除盐不稳定性的一个对碳酸盐电解质的改性重要方法。可能的选择包括高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、二草酸硼酸锂( $\text{LiBOB}$ )、双三氟甲烷磺酰亚胺锂( $\text{LiTFSI}$ )等[7]。然而,目前的安全盐不能在  $\text{LiPF}_6$  集电器上形成有效的钝化。

在电解液添加剂方面,在电解液添加剂方面,已有关于阻燃添加剂[8]、过充保护剂[9][10]以及改善 SEI 和锂沉积添加剂[11][12]的研究,其优点是添加量少,一般不超过电解质质量的 5%。易燃的添加剂或组合物有望消除热失控中剧烈的火灾和爆炸。阻燃物被认为可以终止使燃烧反应产生的活性高的自由基的生成(如氢和氢自由基)。最常见的阻燃添加剂或溶剂为磷基有机基有机物(如三甲基磷酸酯(TMP)、磷酸三苯酯(TPP)等)和卤素基有机物(如碳酸三氟丙烯酯、三氟甲基-3-甲氧基全氟戊烷等)[13]。然而,阻燃剂的引入总是会牺牲电池的性能。为此,研究人员提出了更稳定的固态电解质,包括有机固态电解质[14]和无机固态电解质[15]两大类。除了较低的反应性和可燃性外,固态电解质还有着较高的机械强度,具有隔离电极和抑制锂枝晶生长的功能,能够降低电池内短路的概率。

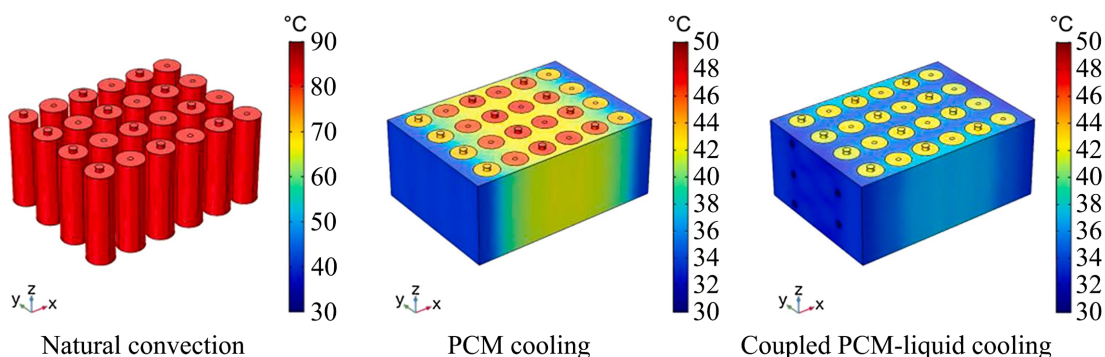
内短路是热失控过程中一个不可忽略的推手,其发生的前提是隔膜的失效(比如被刺穿、融化变形)。因此,提高隔膜的耐热性和机械强度可以有效避免电池内短路,从而提高电池安全性[16]。结构设计、采用新材料和有机/无机涂层都是常见的隔膜研究方案。在聚合物隔膜上的涂层可以作为稳定的骨架,以支持 PP/PE 承受高于其熔点( $135^\circ\text{C}\sim 165^\circ\text{C}$ )到  $200^\circ\text{C}$  以上的温度。常见的涂层材料包括二氧化硅、氧化铝和二氧化钛。隔膜制造商正在推广能够承受更高温度的非织造膜( $>300^\circ\text{C}$ ),如聚酰亚胺(PI)、聚丙烯腈和聚对苯二甲酸乙二酯,希望提高电池的热稳定性。

### 4.1.2. 电极材料的改造

对于锂离子电池负极,人们主要关注在其表面上生长的枝晶。由于石墨的锂化电位( $<0.2\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ )较低,因此格外容易发生表面镀锂行为,增加了枝晶生长的可能性[17]。而表面修饰[18]、采用高锂化电位的负极材料(如钛酸锂、硅基材料)[19]都可以改善这种情况。研究表明,无机物丰富或高度聚合的 SEI 在高温下更稳定。各种无机物(碳,  $\text{Ti}_x\text{Si}_y$ ,  $\text{TiO}_2$  等)、有机聚合物(聚多巴胺, 碳/聚酰亚胺)涂层材料可以减少或延缓负极的热释放。而最简单和实用的 SEI 强化方法是电解质成分设计,形成内置保护层。据报道,一些路易斯酸,如三(五氟苯基)硼烷(TFPFB)可以抑制由  $\text{LiPF}_6$  分解,从而提高 SEI 分解温度。

对于正极材料,提高其热稳定性是关键,层状氧化物正极的安全修饰一般可分为掺杂、表面改性(涂层、表面处理或人工正极电解质界面(CEI)和颗粒设计(梯度元素浓度或单晶颗粒)[20]-[22]。用掺杂剂(Mg、Zr、Na 等)部分取代层状正极中的过渡金属或  $\text{Li}^+$  的掺杂,可以稳定正极结构,提高相变温度。正极粒子的表面改性可以减少表面副反应,增加结构稳定性。涂层材料可以是无机材料( $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)或有机聚合物(聚二烯丙基二甲基氯化铵)、聚丙烯腈共丁二烯等),这些材料均具有良好的离子或电子导电性。通过各种化学物质(聚乙烯吡咯烷酮、 $\text{PH}_3$  等)进行预处理或调整电解质组成来影响 CEI 可以在正极上形成一层保护性表面。另外,由于涂层避免了电解液与正负极的直接接触,因此也有助于抑制电极侧与电解液的副反应,减少电池产热。结构设计也有助于提高电池本征安全性[23]。例如,圆柱形电芯之间的空隙相对较大,有利于散热和热管理,其弓形的壳体则有利于分散应力,减少形变,这两者都有利于提高电池的安全性。此外,调节正负极面积容量比、设计集流体的结构则分别有助于减少反应热和欧姆热[24][25]。

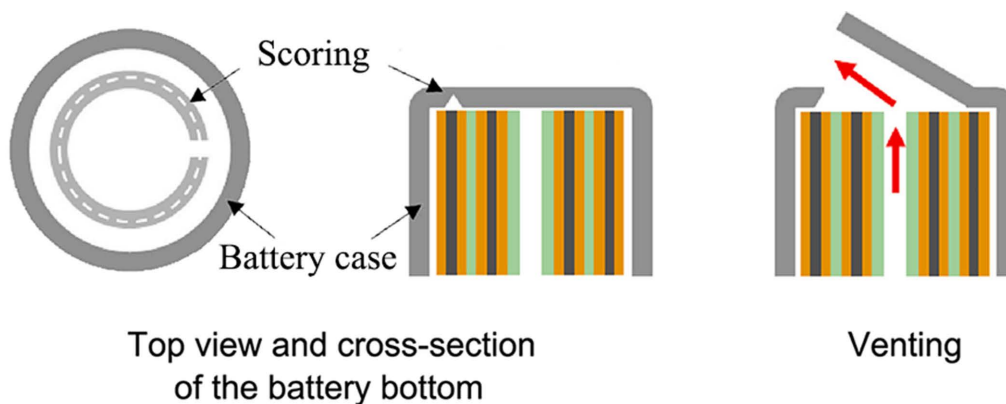
## 4.2. 提高电池被动安全性的方法



**Figure 4.** The temperature distribution of the battery under different thermal management modes [26]

**图 4.** 不同热管理模式下的电池温度分布图[26]

热量的指数型累积是热失控传播的罪魁祸首,即使电池起火被暂时扑灭,产生的热量也会不断地将电池加热到更高的温度,引起复燃的风险。提高电池散热速率是抑制热失控发生和传播的有效手段。为了消除电池表面的热量,防止电池达到热失控的起始温度,人们提出了多种热管理方法,如空气冷却、液体冷却、热管和相变材料冷却。前两者需要感应器和控制系统来有目的地散热(主动热管理),后者则通过相变过程吸收热量(被动热管理)。对于空气冷却、液体冷却和热管,它们都能通过热传导的方式向外散热,但相变材料则主要侧重于吸收热量,在散热方面有所欠缺。此外,热绝缘[26]的方法也被用于阻止向其他电芯进行的热传导。为了优化对电池的降温效果,一般会组合使用各类方案,特别是被动式相变蓄热和主动式传热/散热相结合的方法[26]-[28],这些部分在电池管理系统中被统称为热管理系统。图 4 对比了自然冷却、相变冷却和相变-液体耦合冷却三种模式下的电池温度分布,表明被动/主动热管理相结合的方式能够有效且均匀地降低电池温度。除了热量的积累以外,可燃气体的积蓄也会增加热失控的潜力和威力。针对这一点,人们在电池壳上设计了排气口(结构和工作原理如图 5 所示),以排出多余的可燃气体,减少电池燃烧和爆炸的可能性。



**Figure 5.** The bottom vent design in a Sony US18650VC7 battery [29]

**图 5.** 索尼 US18650VC7 电池的底部排气设计[29]

在热失控萌芽阶段切断电池反应是抑制热失控的另一种选择,这可以通过温度/压力响应的材料被动实现,或者通过电池管理系统的检测来主动进行。温度/压力响应材料的工作机制可分为阻塞离子通路和提高电阻两种。例如,多层隔膜[30]可以在收缩或熔化前封闭自身的微孔,将两个电极完全隔离开,电池

停止工作后温度就会下降。Baginska 等人将聚合物微球作为特殊的阳极涂层, 可以在其熔融时提高电池阻抗, 从而实现电池的自主关闭[31]。相较于热响应材料, 热/压力响应的机关可能普适性更好一些。热熔断路器是一种可作为导电连接器的热响应装置, 会在达到其熔点时熔化, 从而切断电路。除了高温环境, 大电流通过所产生的焦耳热也会导致热熔断路器升温至熔点。电流中断装置(CID)可以通过压力响应来切断电路。当电池内部压力达到一定程度, CID 组件会被压力往外推, 从而破坏电路。显然, 压力响应 CID 和热熔断路器只提供一次性保护, 而形状记忆合金[32]和正温度系数(PTC)材料能够可逆地保护电池。形状记忆合金根据热弹性马氏体的相变发生可逆的形变, 从而连通或关闭电路, 而其相变后的形状可以通过热处理来设计[33]。正温度系数 PTC 材料通常用作电池安全的热敏电阻, 可分为聚合物和陶瓷[34]两种。PTC 热敏电阻的阻值在室温下只有几毫伏, 对电池的影响可以忽略不计, 但在达到一个特定的温度或电流后, 其电阻能够突然增加[35], 并在冷却后返回到原来的低电阻状态。PTC 热敏电阻器可以可逆地响应数千次, 在单体电芯水平上是十分有效的, 被广泛应用于商业圆柱形电池, 但在方形电池或软包电池中较为少见。

电动汽车电池包由许多单体电芯组成, 因此还需考虑电池的一致性。电池管理系统能够采集电池数据、评估电池健康状态、平衡性能、诊断故障并采取一定的应急措施, 从而避免过充过放、提高电池一致性、延长电池寿命并避免热失控。当发现电池故障时, 电池管理系统会主动切断该电池的电路, 避免进一步的滥用[36]。

当电池已经起火时, 火焰和不可控的放热副反应会加剧热失控的增长, 并产生更多的有毒气体。因此, 需要强有力的灭火方法。但目前对锂电火灾的扑救仍缺乏准确的要求。Yuan 等提出用于 LIBs 火灾的灭火剂需要具有热容高、润湿性好、粘度低和导电性低[37]的优点, 可以有效灭火和冷却电池, 并且需要对自身和产品无毒。即便火焰被扑灭, 电池核心温度仍保持在几百摄氏度的水平, 且其内部仍会持续发生放热副反应并加热电池, 因此很容易引发二次起火。为了有效地扑灭电池火灾, 冷却电池与扑灭明火一样重要。经证实, 水基灭火剂具有出色的冷却和防闪燃性能[38], 但会释放大量的烟雾和有毒气体(硫酸、金属氧化物和碳氧化物)。Meng 等采用十二氟-2-甲基戊烷-3-酮开发了一种间歇喷雾的新型冷却策略, 并讨论了喷雾频率和占空比对冷却效率的影响。这种喷雾冷却策略可以有效地扑灭锂电池上的火焰和冷却电池, 并减少有毒气体的产生[39]。

## 5. 总结与展望

本文综述了锂离子电池存在严重安全性问题的原因、热失控的发生机理及各种防治措施。电池安全事故是由机械、电、热等滥用条件引发, 由热失控所导致的。在热失控过程中, 各种副反应会放出大量的热和可燃/助燃气体, 为热失控的增长和电池的起火爆炸提供了必须的条件。因此, 提高电池材料对滥用条件的耐受性、及时排出热量和气体、中断电池反应都是抑制热失控的有效手段。由于热失控的复杂性和剧烈性, 依靠单一的方法是不足以完全实现电池安全的。为了得到更安全的高性能电池, 必须结合多种措施。目前的锂离子电池已经普遍结合了提高本征安全性和被动安全性两种方式, 比如同时采用凝胶电解质和电池管理系统。若要结合不同的方法共同提高电池本征安全性, 则要求所制备的材料必须具有良好的相容性, 不会引发额外的副反应, 这仍需研究者的集中探索。

## 基金项目

国家自然科学基金(12204253), 江苏省高校自然科学研究项目 - 面上项目(22KJB430039)。

## 参考文献

- [1] Kubota, K., Dahbi, M., Hosaka, T., Kumakura, S. and Komaba, S. (2018) Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “beyond Li-Ion”. *The Chemical Record*, **18**, 459-479. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700057>

- [2] Zhang, T. and Ran, F. (2021) Design Strategies of 3D Carbon-Based Electrodes for Charge/Ion Transport in Lithium Ion Battery and Sodium Ion Battery. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2010041. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010041>
- [3] Ma, Z., Chen, J., Vatamanu, J., Borodin, O., Bedrov, D., Zhou, X., *et al.* (2022) Expanding the Low-Temperature and High-Voltage Limits of Aqueous Lithium-Ion Battery. *Energy Storage Materials*, **45**, 903-910. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.045>
- [4] Velumani, D. and Bansal, A. (2022) Thermal Behavior of Lithium- and Sodium-Ion Batteries: A Review on Heat Generation, Battery Degradation, Thermal Runaway—Perspective and Future Directions. *Energy & Fuels*, **36**, 14000-14029. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02889>
- [5] Lyu, P., Liu, X., Qu, J., Zhao, J., Huo, Y., Qu, Z., *et al.* (2020) Recent Advances of Thermal Safety of Lithium Ion Battery for Energy Storage. *Energy Storage Materials*, **31**, 195-220. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.042>
- [6] Huang, W., Feng, X., Han, X., Zhang, W. and Jiang, F. (2021) Questions and Answers Relating to Lithium-Ion Battery Safety Issues. *Cell Reports Physical Science*, **2**, Article ID: 100285. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100285>
- [7] Wang, Y., Feng, X., Huang, W., He, X., Wang, L. and Ouyang, M. (2023) Challenges and Opportunities to Mitigate the Catastrophic Thermal Runaway of High-Energy Batteries. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2203841. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203841>
- [8] Feng, X., Ouyang, M., Liu, X., Lu, L., Xia, Y. and He, X. (2018) Thermal Runaway Mechanism of Lithium Ion Battery for Electric Vehicles: A Review. *Energy Storage Materials*, **10**, 246-267. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.013>
- [9] Li, Y., An, Y., Tian, Y., Fei, H., Xiong, S., Qian, Y., *et al.* (2019) Stable and Safe Lithium Metal Batteries with Ni-Rich Cathodes Enabled by a High Efficiency Flame Retardant Additive. *Journal of The Electrochemical Society*, **166**, A2736-A2740. <https://doi.org/10.1149/2.0081913jes>
- [10] Liu, K., Liu, Y., Lin, D., Pei, A. and Cui, Y. (2018) Materials for Lithium-Ion Battery Safety. *Science Advances*, **4**, eaas9820. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9820>
- [11] Odom, S.A. (2021) Overcharge Protection of Lithium-Ion Batteries with Phenothiazine Redox Shuttles. *New Journal of Chemistry*, **45**, 3750-3755. <https://doi.org/10.1039/d0nj05935h>
- [12] Dai, H., Xi, K., Liu, X., Lai, C. and Zhang, S. (2018) Cationic Surfactant-Based Electrolyte Additives for Uniform Lithium Deposition via Lithiophobic Repulsion Mechanisms. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 17515-17521. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08963>
- [13] Wang, J., Yamada, Y., Sodeyama, K., Chiang, C.H., Tateyama, Y. and Yamada, A. (2016) Superconcentrated Electrolytes for a High-Voltage Lithium-Ion Battery. *Nature Communications*, **7**, Article No. 12032. <https://doi.org/10.1038/ncomms12032>
- [14] Yang, S., Hao, M., Wang, Z., Xie, Z., Cai, Z., Hu, M., *et al.* (2022) 2,2,2-Trifluoroethyl Trifluoroacetate as Effective Electrolyte Additive for Uniform Li Deposition in Lithium Metal Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **435**, Article ID: 134897. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134897>
- [15] Nie, K., Wang, X., Qiu, J., Wang, Y., Yang, Q., Xu, J., *et al.* (2020) Increasing Poly(ethylene Oxide) Stability to 4.5 V by Surface Coating of the Cathode. *ACS Energy Letters*, **5**, 826-832. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b02739>
- [16] Kalhoff, J., Eshetu, G.G., Bresser, D. and Passerini, S. (2015) Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives. *ChemSusChem*, **8**, 2154-2175. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500284>
- [17] Chen, X., Zhang, R., Zhao, R., Qi, X., Li, K., Sun, Q., *et al.* (2020) A “Dendrite-Eating” Separator for High-Areal-Capacity Lithium-Metal Batteries. *Energy Storage Materials*, **31**, 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.037>
- [18] Yang, Y. and Zhao, J. (2021) Wadsley-Roth Crystallographic Shear Structure Niobium-Based Oxides: Promising Anode Materials for High-Safety Lithium-Ion Batteries. *Advanced Science*, **8**, Article ID: 2004855. <https://doi.org/10.1002/advs.202004855>
- [19] Yang, Q., Li, W., Dong, C., Ma, Y., Yin, Y., Wu, Q., *et al.* (2020) PIM-1 as an Artificial Solid Electrolyte Interphase for Stable Lithium Metal Anode in High-Performance Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **42**, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.06.012>
- [20] Andre, D., Hain, H., Lamp, P., Maglia, F. and Stiasny, B. (2017) Future High-Energy Density Anode Materials from an Automotive Application Perspective. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 17174-17198. <https://doi.org/10.1039/c7ta03108d>
- [21] Li, G., Yang, Z. and Yang, W. (2008) Effect of FePO<sub>4</sub> Coating on Electrochemical and Safety Performance of LiCoO<sub>2</sub> as Cathode Material for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **183**, 741-748. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.047>
- [22] Liu, W., Li, X., Hao, Y., Xiong, D., Shan, H., Wang, J., Xiao, W., Yang, H., Yang, H., Kou, L., Tian, Z., Shao, L. and Zhang, C. (2021) Functional Passivation Interface of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> toward Superior Lithium Storage. *Advanced Functional Materials*, **13**, Article ID: 2008301.



- [23] Cho, W., Kim, S., Song, J.H., Yim, T., Woo, S., Lee, K., *et al.* (2015) Improved Electrochemical and Thermal Properties of Nickel Rich  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  Cathode Materials by  $\text{SiO}_2$  Coating. *Journal of Power Sources*, **282**, 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.128>
- [24] Wu, X., Song, K., Zhang, X., Hu, N., Li, L., Li, W., *et al.* (2019) Safety Issues in Lithium Ion Batteries: Materials and Cell Design. *Frontiers in Energy Research*, **7**, Article No. 65. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00065>
- [25] Liu, Z., Yuan, X., Zhang, S., Wang, J., Huang, Q., Yu, N., *et al.* (2019) Three-Dimensional Ordered Porous Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage. *NPG Asia Materials*, **11**, Article No. 12. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0112-3>
- [26] Kong, D., Peng, R., Ping, P., Du, J., Chen, G. and Wen, J. (2020) A Novel Battery Thermal Management System Coupling with PCM and Optimized Controllable Liquid Cooling for Different Ambient Temperatures. *Energy Conversion and Management*, **204**, Article ID: 112280. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112280>
- [27] Li, L., Xu, C., Chang, R., Yang, C., Jia, C., Wang, L., *et al.* (2021) Thermal-Responsive, Super-Strong, Ultrathin Firewalls for Quenching Thermal Runaway in High-Energy Battery Modules. *Energy Storage Materials*, **40**, 329-336. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.018>
- [28] Akbarzadeh, M., Jaguemont, J., Kalogiannis, T., Karimi, D., He, J., Jin, L., *et al.* (2021) A Novel Liquid Cooling Plate Concept for Thermal Management of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles. *Energy Conversion and Management*, **231**, Article ID: 113862. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113862>
- [29] Behi, H., Karimi, D., Gandoman, F.H., Akbarzadeh, M., Khaleghi, S., Kalogiannis, T., *et al.* (2021) PCM Assisted Heat Pipe Cooling System for the Thermal Management of an LTO Cell for High-Current Profiles. *Case Studies in Thermal Engineering*, **25**, Article ID: 100920. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.100920>
- [30] Xu, B., Lee, J., Kwon, D., Kong, L. and Pecht, M. (2021) Mitigation Strategies for Li-Ion Battery Thermal Runaway: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **150**, Article ID: 111437. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111437>
- [31] Sun, G., Liu, B., Niu, H., Hao, F., Chen, N., Zhang, M., *et al.* (2020) *In Situ* Welding: Superb Strength, Good Wettability and Fire Resistance Tri-Layer Separator with Shutdown Function for High-Safety Lithium Ion Battery. *Journal of Membrane Science*, **595**, Article ID: 117509. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117509>
- [32] Baginska, M., Blaiszik, B.J., Rajh, T., Sottos, N.R. and White, S.R. (2014) Enhanced Autonomic Shutdown of Li-Ion Batteries by Polydopamine Coated Polyethylene Microspheres. *Journal of Power Sources*, **269**, 735-739. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.048>
- [33] Igoris, M., Artem'evich, M.G., Constantinovich, C.B., Grigorievich, K.R. and Shkolnik, N. (2007) Current Interrupt Device for Batteries. United States, 20070275298.
- [34] Zhang, M., Du, J., Liu, L., Stefanopoulou, A., Siegel, J., Lu, L., *et al.* (2017) Internal Short Circuit Trigger Method for Lithium-Ion Battery Based on Shape Memory Alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, **164**, A3038-A3044. <https://doi.org/10.1149/2.0731713jes>
- [35] Yang, M., Peng, Z., Wang, C. and Fu, X. (2016) Microstructure and Electrical Properties of  $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{M}_{0.5})\text{TiO}_3$  (M = Li, Na, K, Rb) Ceramics with Positive Temperature Coefficient of Resistivity. *Ceramics International*, **42**, 17792-17797. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.107>
- [36] The Institute of Electrical and Electronics Engineers (2021) IEEE Standard for Rechargeable Batteries for Mobile Phones. IEEE Std 1725-2021.
- [37] Lelie, M., Braun, T., Knips, M., Nordmann, H., Ringbeck, F., Zappen, H., *et al.* (2018) Battery Management System Hardware Concepts: An Overview. *Applied Sciences*, **8**, Article No. 534. <https://doi.org/10.3390/app8040534>
- [38] Yuan, S., Chang, C., Yan, S., Zhou, P., Qian, X., Yuan, M., *et al.* (2021) A Review of Fire-Extinguishing Agent on Suppressing Lithium-Ion Batteries Fire. *Journal of Energy Chemistry*, **62**, 262-280. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.03.031>
- [39] Meng, X., Li, S., Fu, W., Chen, Y., Duan, Q. and Wang, Q. (2022) Experimental Study of Intermittent Spray Cooling on Suppression for Lithium Iron Phosphate Battery Fires. *eTransportation*, **11**, Article ID: 100142. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2021.100142>