

DOI:10.16452/j.cnki.sdkjzk.2020.06.007

文章编号:1672-3767(2020)06-0056-07

引用格式:刘全义,伊笑莹,韩旭,等.不同初始压力下 100%SOC 18650 锂离子电池燃爆实验研究[J].山东科技大学学报(自然科学版),2020,39(6):56-62.

LIU Quanyi, YI Xiaoying, HAN Xu, et al. Experimental study on explosion of 100% SOC 18650 lithium-ion batteries under different initial pressures[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2020, 39(6): 56-62.

不同初始压力下 100%SOC 18650 锂离子电池燃爆实验研究

刘全义,伊笑莹,韩旭,李泽锟,王东辉

(中国民用航空飞行学院 民航安全工程学院,四川 广汉 618307)

摘要:为深入揭示民航运输过程中锂离子电池热失控引发燃爆的致灾机理,基于受限空间压力容器设计并搭建了锂离子电池燃爆多参量实验系统,在 96 和 61 kPa 的不同初始压力条件下,电加热触发荷电量 (state of charge, SOC) 为 100% 的 18650 型锂离子电池发生燃爆,记录与分析燃爆压力、燃爆响应温度及燃爆释放气体浓度等参数变化规律。结果表明:初始环境压力与电池数量对锂离子电池燃爆灾害规律具有关键影响,96 kPa 条件下,锂离子电池燃爆剧烈,释放能量高;61 kPa 条件下,锂离子电池燃爆时间较长,燃爆响应温度较高,且初始低压条件下锂离子电池燃爆需 O₂ 量高,产生更多 CO₂ 与 CO。

关键词:民航安全;初始环境压力;锂离子电池;响应温度;燃爆压力

中图分类号:X932

文献标志码:A

Experimental study on explosion of 100% SOC 18650 lithium-ion batteries under different initial pressures

LIU Quanyi, YI Xiaoying, HAN Xu, LI Zekun, WANG Donghui

(College of Civil Aviation Safety Engineering, Civil Aviation Flight
University of China, Guanghan, Sichuan 618307, China)

Abstract: In order to further investigate the mechanism of the fire and explosion hazards of lithium-ion batteries caused by thermal runaway during civil aviation transportation, this paper presents the design and construction of a confined-vessel-based multi-parameter experimental platform for lithium-ion battery explosion. Under the different initial pressures of 96 and 61 kPa, the electric heating technology was utilized to trigger the explosion of the 18650 lithium-ion batteries with 100% SOC. The typical parameters such as explosion pressure, response temperature, gas components and concentration, were measured and analyzed. The results show that the initial environmental pressure and the number of batteries have a key effect on the fire and explosion disaster of lithium-ion batteries. Under 96 kPa, the explosion was more intensive and more heat was released. Under 61 kPa, the explosion time was longer and the response temperature was higher. Besides, more oxygen was required for the explosion of lithium-ion

收稿日期:2019-04-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC0809500);国家自然科学基金项目(U1633203, U1733126);四川省科技计划项目(2018GZYZF0069);中国民航飞行学院基金项目(J2018-36);灭火救援技术公安部重点实验室开放课题(KF201807)

作者简介:刘全义(1987—),男,河南周口人,副教授,博士,研究方向为航空运输锂电池热灾害防治、新一代机载灭火技术等。
E-mail:quanyiliu2005@126.com

batteries and as a result more carbon dioxide and carbon monoxide concentration accumulated.

Key words: civil aviation safety; initial environmental pressure; lithium-ion battery; response temperature; explosion pressure

随着科技的发展和绿色环保的要求,锂离子电池应用领域不断拓展,需求量和航空运输量也在逐年增加。2015 年中国民航局运输司统计数据显示,中国各航空公司运输锂离子电池及设备数量占危险品运输总量的 87.5%,运输量高达 22.3 万 t,该数据仍在不断攀升。由于飞行过程中的颠簸环境,锂离子电池货物难免会受到挤压、振动、外物刺破等因素的威胁,会引发锂离子电池热失控及其在成组货物中的传播^[1-3]。运输锂电池引起的火灾对飞机航空来说是一个严峻的挑战。据联邦航空局统计数据显示,1991 年至 2018 年的近 28 年间,有多达 191 起事故是由于锂离子电池故障造成的^[4]。

国内外学者针对锂离子电池热失控引发的燃爆灾害演变规律及防控开展了诸多研究。陈明毅^[5]研究了不同布置方式的锂离子电池组的燃烧特性,利用卷绕的电阻丝加热器对多节锂原电池同时加热,结果显示多节锂电池的最大放热量不同于单节电池的最大放热量与电池数量的乘积。孙强^[6]研究了 30 kPa 低压环境下 7 节锂离子电池的热失控扩展特性,发现低压环境下热扩展蔓延比常压环境下慢,燃烧产生烟气的爆炸危险性更大。任常兴等^[7]开展了锂离子电池在几种典型灭火气体环境下的热失控实验,结果显示七氟丙烷保护气可以更好地抑制锂离子电池发生热失控。龙斌等^[8]通过气体收集装置对锂离子电池燃烧过程释放的气体进行收集,测试气体的可燃性。邓志彬等^[9]分析了锂离子电池热失控扩展发生的临界条件,提出环境因素会显著影响热失控蔓延的难易程度。孙均利等^[10]对锂离子电池过充电行为进行分析研究,发现锂离子电池残留物中 C 和 Li_2CO_3 的含量最高。平平^[11]系统分析了大型锂离子电池热失控起火后的火灾行为,研究了不同锂盐电解液的热危险性,结果显示基于双乙二酸硼酸锂的电解液热稳定性最高。Ohsaki 等^[12]发现锂离子电池热失控电池正极释放的气体主要成分为 CO 和 CO_2 ,还包括少量的 CH_4 。

目前对锂离子电池安全性研究主要集中于锂离子电池热失控机理、热失控蔓延建模与仿真研究、锂离子电池包装材料对阻隔热失控传播的影响、电解液稳定性问题以及锂离子电池在高温、内短路、挤压等条件下的燃烧特性等。而低压条件下锂离子电池热失控特性及其燃爆后产生气体危险性的研究较为缺乏。本研究通过电加热触发荷电量 (state of charge, SOC) 100% 的 18650 型锂离子电池发生燃爆,分析不同初始环境压力条件下锂离子电池燃爆灾害规律及燃爆气体的危害性,为锂离子电池民航运输安全提供理论支撑。

1 实验布置

为研究不同压力下锂离子电池燃爆规律及行为特性,分别选取常压(96 kPa)和低压(61 kPa)两个条件,其中常压实验在中国民用航空飞行学院实验室进行,低压实验在四川康定机场高原实验室进行。使用自行设计搭建的锂离子电池燃爆实验平台有效容积为 60 L,具体布置如图 1 所示。

实验选取 100% SOC、容量为 2 600 mA 的 18650 型锂离子电池(LR1865SZ),温度测量范围 0~1 000 °C,热电偶型号 WRNK-191。利用 200 W 的电加热棒模拟外部热源;采用量程为 0~5 MPa 的压力传感器实时检测锂离子电池在燃爆过程中的压力变化,压力探头布置在距离锂离子电池正极上方 20 cm 处;使用型号为 OPTIMA7 的气体测量仪,测量燃爆后罐体内部 O_2 、 CO_2 及 CO 的浓度。采用 NI-cDAQ-9135 采集系统,以周期为 0.01 s 的频率持续采集温度与压力数据。电池燃

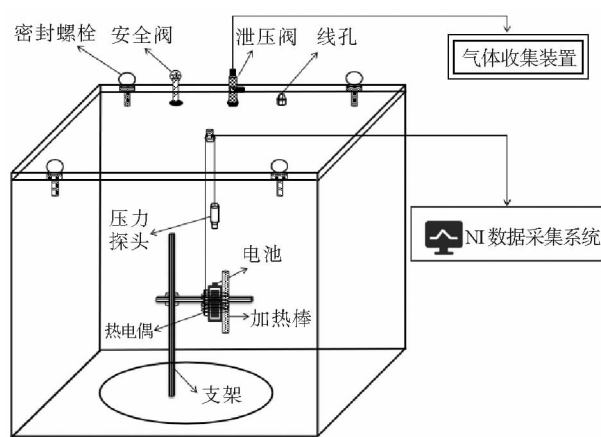


图 1 锂离子电池燃爆实验平台

Fig. 1 The experimental platform for lithium-ion battery combustion and explosion

爆后静置 2 min, 使用 2 L 的气体采集袋采集罐内气体, 并测量气体浓度, 每组实验进行 3 次。锂离子电池的具体布置如图 2 所示。

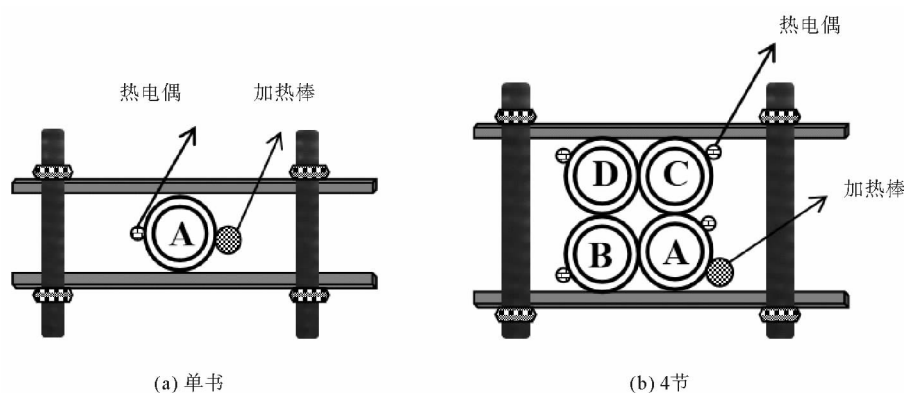


图 2 锂离子电池位置布置

Fig. 2 Layout of lithium-ion batteries

2 实验结果与分析

2.1 锂离子电池燃爆池体温度分析

在初始压力分别为 96 和 61 kPa 的密闭燃爆罐体环境下, 单个和 4 个 100% SOC 锂离子电池燃爆过程池体温度曲线如图 3 所示。

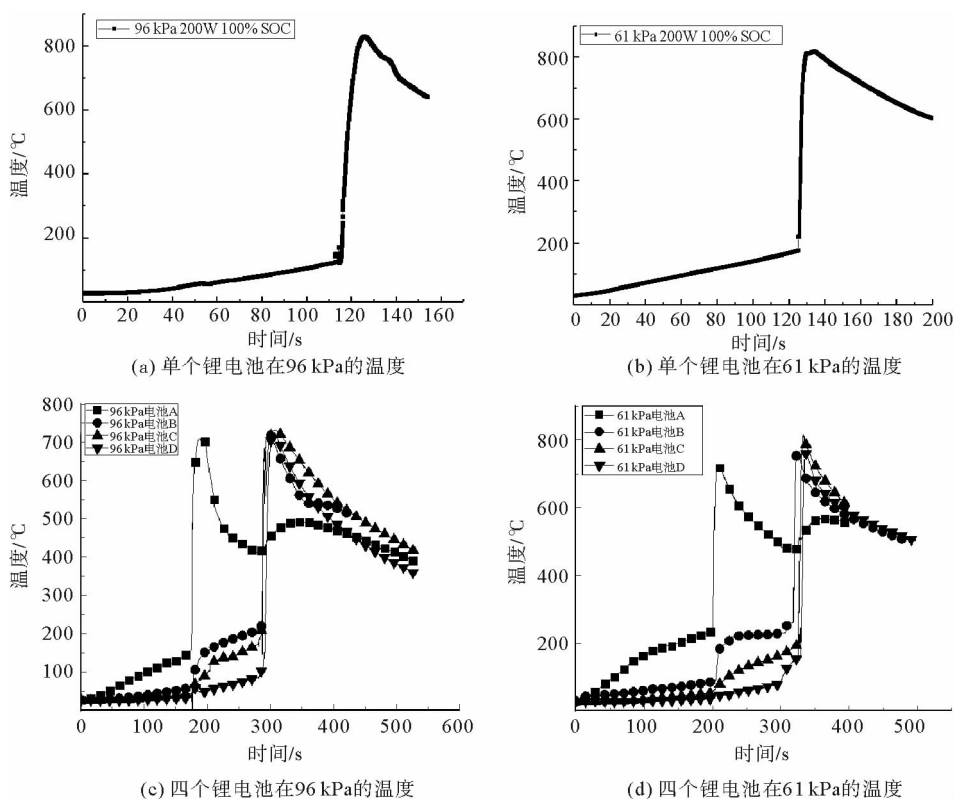


图 3 单个和 4 个 100%SOC 锂离子电池燃爆池体温度曲线

Fig. 3 Body explosion temperature variation curves of one and four 100% SOC lithium-ion batteries

锂离子电池是竖直放置的,实验过程中会发生喷射现象。锂离子电池的燃爆阶段,气体剧烈喷射,对密闭罐体产生了强大的压力冲击。96 kPa 条件下,单个锂离子电池在 115 s 发生燃爆,池体温度从 139 °C 增加到 830 °C;而 61 kPa 下,单节电池在 124 s 发生燃爆,池体温度从 177 °C 急剧增加到 819 °C;4 个锂离子电池组发生燃爆过程不同于单个电池,如图 3 所示,当加热棒触发电池组单体 A 热失控燃爆时,相邻的电池单体 B 和 C 的池体温度同时大幅度上升并且同时发生燃爆,二者发生燃爆的一瞬间也会引发电池单体 D 发生燃爆。96 kPa 条件下,4 个锂离子电池组发生燃爆的时间为 286 s,池体最高平均温度为 722 °C;61 kPa 条件下,电池组发生燃爆的时间为 338 s,池体最高平均温度为 714 °C。

不同初始压力条件下单个锂离子电池与 4 个锂离子电池组发生燃爆过程中,外部热源持续对锂离子电池加热致使电池内部活泼的正负极材料和电解液之间化学反应加速,池体内部的化学反应速率达到一定程度之后,压力在很短的时间内急剧增加。当电池单体内部压力高于外部气压时,电池内部化学反应产生的可燃气体从泄压孔喷出并与周围环境中的 O_2 混合,达到一定比例且遇到高温发生燃爆,内部物质被抛射而出。低压条件下,外界温度较低,池体内部的物质之间的一系列化学反应速度相比常压要慢,由于池体内部与外界压差大,池体内部反应过程中产生的可燃性气体在池体内部聚集性变小,致使单个锂离子电池与 4 个锂离子电池组发生燃爆的响应时间、燃爆响应温度与池体温度峰值均高于常压环境下锂离子电池燃爆。相比常压条件,在低压环境下发生燃爆需要更多的能量引发其热失控燃爆。

2.2 锂离子电池燃爆释放压力分析

96 kPa 与 61 kPa 下单个锂离子电池与 4 个锂离子电池的电池组在密闭燃爆罐体环境发生燃爆时环境压力的变化如图 4 所示。96 kPa 条件下,单个锂离子电池在 115 s 发生燃爆,对密闭燃爆罐体环境空间产生

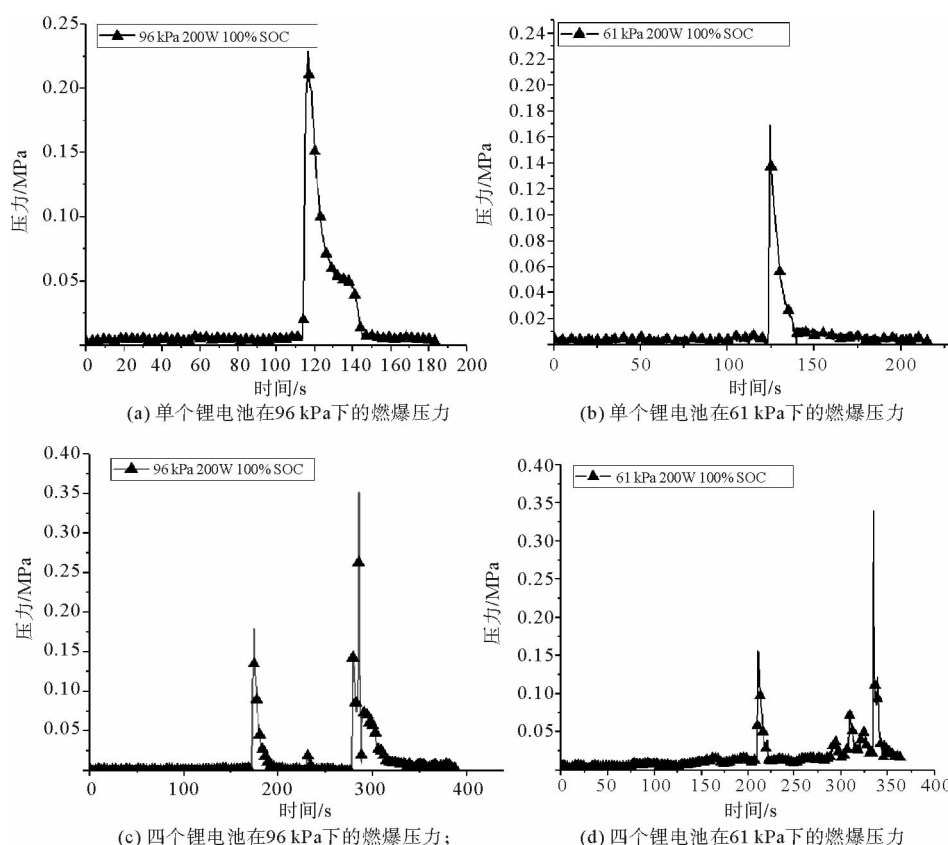


图 4 18650 型锂离子电池燃爆压力变化曲线

Fig. 4 Explosion pressure variation curves of 100% SOC 18650 lithium-ion batteries

0.223 MPa 的压力冲击波;61 kPa 条件下,电池在 124 s 发生燃爆,产生 0.169 MPa 的压力冲击波。4 个锂离子电池的燃爆过程中,电池 A 先发生燃爆,之后单体 B 与单体 C 发生燃爆并同时触发单体 D 燃爆,所以 4 个锂离子电池燃爆过程有两个压力峰值。96 kPa 环境下,4 个锂离子电池组中单体 A 在 171 s 发生燃爆,产生 0.178 MPa 的压力冲击波,286 s 时电池 B、C 和 D 同时燃爆,产生 0.328 MPa 的压力冲击波;而 61 kPa 环境下,4 个锂离子电池组中电池单体 A 在 211 s 发生燃爆,产生 0.156 MPa 的压力冲击,电池 B、C 和 D 在 338 s 时同时燃爆,产生 0.35 MPa 的压力冲击。

单节及四节锂离子电池在两种初始压力条件下的温度压力曲线如图 5 所示,从温度压力曲线可以看出,当锂离子电池开始燃爆后,大量高温气体逸出,布置在电池正上方的压力探头会首先测得喷出气体的压力,随着反应进行,内部高温逐渐传至外壁,令温度曲线也达到峰值。从图 5 可以看出,两曲线峰值时间仅相差 5 s 左右,接近于同一时间达到峰值。随着外部热源温度升高,电池内部稳定的结构遭到破坏,锂离子电池内各种活泼的化学物质发生多米诺反应导致电池燃爆。随着热源的持续加热,锂离子电池池体内部的化学反应速率不断加快,内部化学反应产生的可燃气体的池体内部压力增大,当压力高于外部压力时,可燃气体从正极处的泄压孔薄膜喷出并与罐内的 O_2 混合,遇高温发生燃爆,池体内部的化学物质从电池正极口喷出,燃爆的一瞬间对环境产生强大的压力冲击。

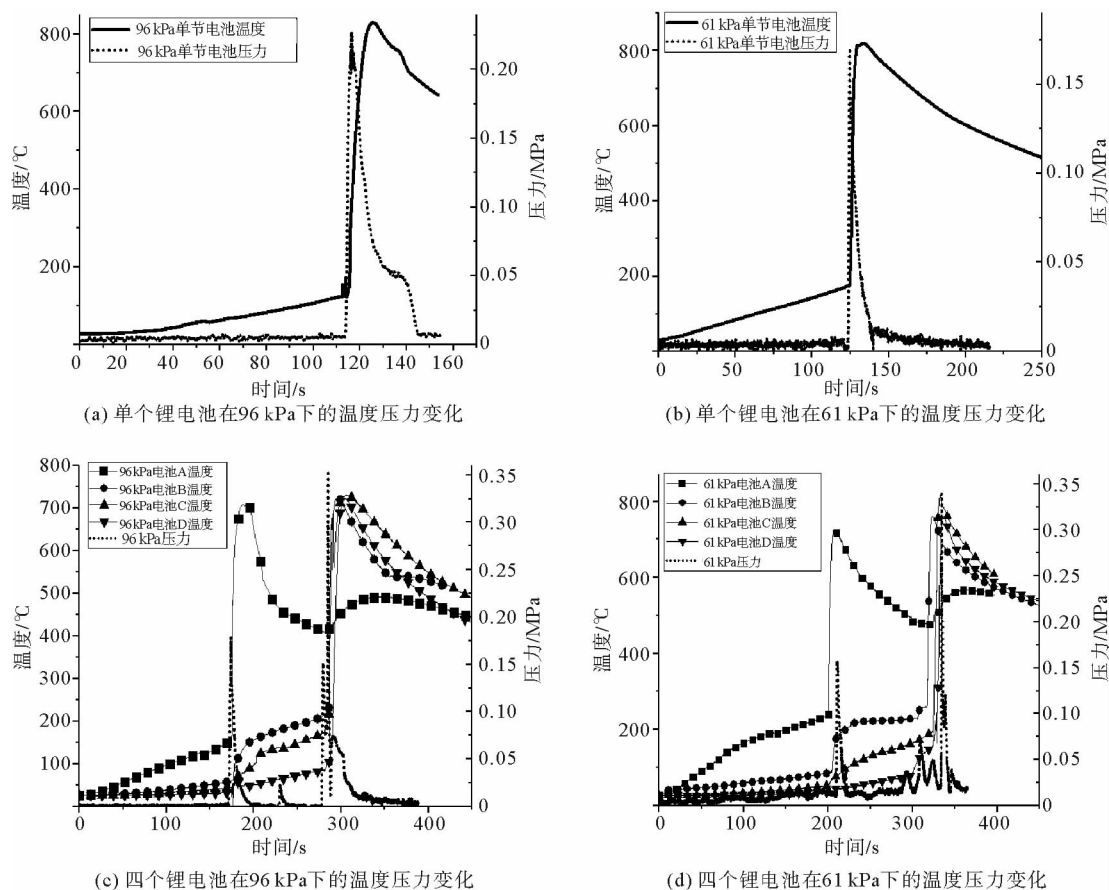


图 5 锂离子电池燃爆温度压力变化曲线

Fig. 5 Explosion temperature and pressure variation curves of lithium-ion batteries

低压环境下,锂离子电池发生燃爆时池体与外部环境压差大于常压环境,致使电池内部产生的可燃性气体过早泄露,无法在池体内部聚集,导致电池燃爆产生的压力冲击波小于常压环境。4 个锂离子电池发生燃爆过程中,锂离子电池燃爆以面的形式传播,触发其中一个发生燃爆,其周围锂离子电池同时发生燃爆,产生的压力冲击是单电池压力冲击的数倍。电池组中具有高电量单体的数目越多,其总能量就越高。池体燃爆

过程中,荷电量高的电池内部系统结构紊乱使得内部化学反应迅速,产生的可燃气体越快,对密闭环境空间产生的压力冲击波就越大,对周围部件和结构破坏就越大。

2.3 锂离子电池燃爆产生气体浓度分析

单个锂离子电池与 4 个锂离子电池的电池组在不同初始压力的密闭燃爆罐体发生燃爆后产生的气体浓度(体积分数)变化如图 6 所示。96 kPa 条件下,单个锂离子电池发生燃爆后罐体内部 O_2 量下降到 14.9%,产生 5.56%的 CO_2 与 0.5%的 CO;61 kPa 条件下, O_2 量下降到 12.3%,并产生 7.71%的 CO_2 与 0.63%的 CO。当 4 个锂离子电池的电池组全部发生燃爆时罐体内部的耗 O_2 量更大,产生更多的 CO_2 与 CO。96 kPa 条件下,4 个锂离子电池的电池组燃爆后 O_2 含量降到 5.8%,产生 14.09%的 CO_2 与 3.05%的 CO;61 kPa 环境下, O_2 量降到 3%,产生 17.54%的 CO_2 与 3.49%的 CO。相比常压环境,低压环境下锂离子电池与电池组发生燃爆需 O_2 量更多,产生的 CO_2 与 CO 的量也越多。根据氧耗原理^[13]得出的热释放速率公式为:

$$\dot{Q} = E(\dot{m}_{O_2}^0 - \dot{m}_{O_2})。 \quad (1)$$

其中: \dot{Q} 表示热释放速率,J/s; $\dot{m}_{O_2}^0$ 为实验前的 O_2 质量流率,kg/s; \dot{m}_{O_2} 是实验过程中消耗的 O_2 质量流率,kg/s; E 为每消耗单位质量 O_2 所释放的热量,J/kg。由式(1)可知, O_2 消耗量与锂离子电池燃烧放热速率有着直接关系。此外,随着锂电池数量的增多,有效燃烧热会在一定程度上增大^[6],危险性更高。从放热量的角度考虑,成批量的货物具有更高的火灾危险性。

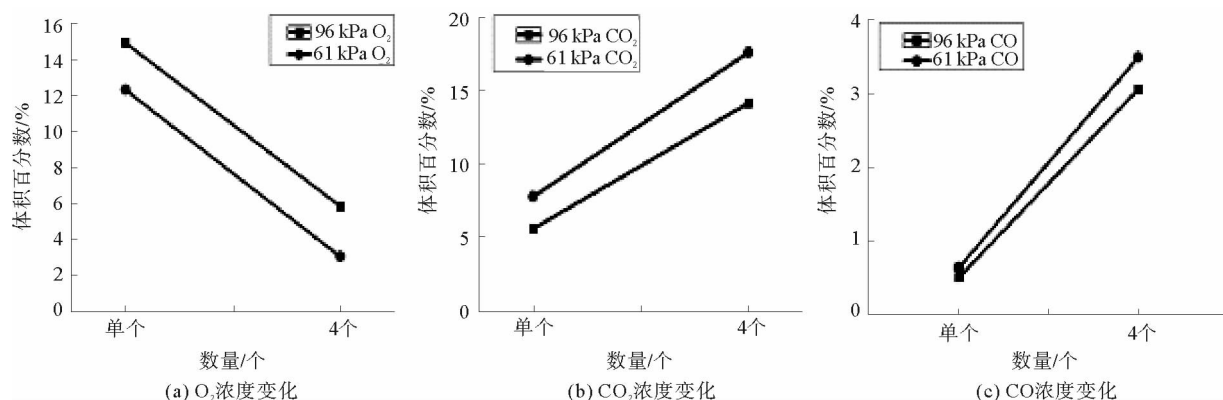


图 6 锂离子电池燃爆后罐内气体浓度变化

Fig. 6 Gas concentration variation during explosion of 100% SOC 18650 lithium-ion batteries

另一方面,实验中使用的 18650 型锂离子电池正负极材料分别为 $LiCoO_2$ 和石墨,电解质为 $LiPF_6$ 。锂离子电池在首次充放电过程中,负极的石墨会与电解液发生反应,生成一层覆盖在电池负极表面的固体电解质界面(solid electrolyte interface,SEI)膜,起到保护负极的作用,阻止电解液与碳负极间的相互反应。但随着外部热源的持续加热,池体内部温度不断上升导致 SEI 膜发生分解,无法再起到保护负极的作用。此时,电池内的物质发生一系列的化学反应,生成 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_4H_{10} 等可燃性气体,这些气体与环境中的 O_2 混合遇高温引发燃爆,释放 CO_2 、CO 及未燃烧的可燃性气体。由于低压条件下环境温度低,锂离子电池燃爆的响应时间要长于常压条件下燃爆时间,电池内部化学反应产生的可燃性气体较少,使环境中更多的 O_2 参与电池燃爆过程,燃爆过程中的燃烧不充分导致 CO_2 与 CO 含量增加。

3 结论

通过多次 96 和 61 kPa 环境压力下 100% SOC 单个锂离子电池与 4 个锂离子电池的电池组的燃爆实验,对两个不同初始压力环境下锂离子电池燃爆规律进行研究,得出如下结论:

1) 100% SOC 锂离子电池发生燃爆过程中,随着池体温度的增加,由于电池储存能量高,致使电池内部

的化学反应产生可燃性气体的速度快,发生燃爆的响应时间短、响应温度低,池体温度峰值高,燃爆释放的压力冲击波大,产生的烟气多。

2) 初始环境压力对锂离子电池燃爆灾害规律具有关键影响。对于单电池与多个电池的电池组,在相同充电状态的条件下,低压条件锂离子电池燃爆时间较长,燃爆响应温度较高,池体最高平均温度较低,对环境产生的压力冲击波小,由于燃爆过程中的燃烧不充分, O_2 消耗量增加,产生的 CO_2 与 CO 含量高。

3) 4个锂离子电池的电池组燃爆传播是以面的形式传播,触发一个发生燃爆,其相邻的三个电池同时发生燃爆,燃爆产生的压力冲击波值是单个电池燃爆产生压力值的数倍,对环境的破坏性增加。

参考文献:

- [1] FENG X N, SUN J, OUYANG M G, et al. Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275(1): 261-273.
- [2] 冯旭宁. 车用锂离子动力电池热失控诱发与扩展机理、建模与防控[D]. 北京: 清华大学, 2016: 16-45.
- FENG Xuning. Thermal runaway initiation and propagation of lithium-ion traction battery for electric vehicle: Test, modeling and prevention[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016: 16-45.
- [3] 陈天雨, 高尚, 冯旭宁, 等. 锂离子电池热失控蔓延研究进展[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(6): 1030-1039.
- CHEN Tianyu, GAO Shang, FENG Xuning, et al. Recent progress on thermal runaway propagation of lithium-ion battery [J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(6): 1030-1039.
- [4] FAA Office of Security and Hazardous Materials Safety. Lithium batteries & lithium battery power devices[EB/OL]. (2018-1-24)[2018-4-5]. <https://www.faa.gov/>.
- [5] 陈明毅. 常压和低压下锂原电池、锂离子电池火灾行为研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 34-109.
- CHEN Mingyi. Study on fire behaviors of primary lithium batteries and lithium-ion batteries under normal and low pressure [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017: 34-109.
- [6] 孙强. 低压环境对锂电池热灾害扩展特性研究[D]. 广汉: 中国民用航空飞行学院, 2018: 16-69.
- SUN Qiang. The study of lithium-ion batteries fire propagation characteristics in a low-pressure environment[D]. Guanghan: Civil Aviation Flight University of China, 2018: 16-69.
- [7] 任常兴, 张欣, 慕洋洋, 等. 典型灭火气体对锂离子电池热失控作用特性研究[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(9): 1215-1218.
- REN Changxing, ZHANG Xin, MU Yangyang, et al. Research on the thermal runaway characteristics of lithium-ion batteries in the fire-extinguishing gas[J]. Fire Science and Technology, 2018, 37(9): 1215-1218.
- [8] 龙斌, 徐嵘, 刘怡, 等. 锂离子电池电芯滥用时泄放气体的可燃性检测[J]. 电池, 2014, 44(2): 121-123.
- LONG Bin, XU Rong, LIU Yi, et al. Gas-flammability testing for li-ion cells during abusing[J]. Battery Bimonthly, 2014, 44(2): 121-123.
- [9] 邓志彬, 孙强, 贺元骅. 18650型锂离子电池热失控火灾扩展触发条件研究[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(5): 690-693.
- DENG Zhibin, SUN Qiang, HE Yuanhua. Experimental study on the trigger conditions of 18650 type lithium-ion battery thermal runaway fire extension[J]. Fire Science and Technology, 2018, 37(5): 690-693.
- [10] 孙均利, 顾琮钰, 卞昶, 等. 离子电池过充热失控实验及其残留物分析[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(10): 1446-1449.
- SUN Junli, GU Congyu, BIAN Chang, et al. Overcharge caused thermal runaway experiment and residue analysis of lithium-ion battery[J]. Fire Science and Technology, 2018, 37(10): 1446-1449.
- [11] 平平. 锂离子电池热失控与火灾危险性分析及高安全性电池体系研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014: 49-145.
- PING Ping. Lithiumion battery thermal runaway and fire risk analysis and the development on the safer battery system[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014: 49-145.
- [12] OHSAKI T, KISHI T, KUBOKI T, et al. Overcharge reaction of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1): 97-100.
- [13] HUGGETT C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements[J]. Fire and Materials, 1980, 4(2): 61-65.

(责任编辑: 吕海亮)