DOI:10.3969/j.issn.2096-8248.2024.03.012

基于气体黏度锂离子电池热失控在线探测实验验证*

刘函如[1],陈　勇[1],赵兰明[1,2],曹东旭[2],张洪铭[1,2],徐国想[1,2]

(1.连云港市火灾安全实验室,江苏 连云港　222000;2.江苏海洋大学 环境与化学工程学院,江苏 连云港　222005)

摘　要:根据泊肃叶定律基本原理,提出基于气体黏度变化的锂离子电池热失控实时在线探测方法并开展实验验证。研究构建外部加热条件下锂离子电池热失控气体探测试验平台,监测并记录锂离子电池热失控典型过程,获取外部加热条件下电池热失控外表面温度变化。利用气体黏度测量系统测量采集热失控释放气体压差响应,60% SOC 和 20% SOC 电池试验结果均表明,在锂离子电池热失控初期有气体释放时,无论气体是否发生燃烧,都可以利用混合气体黏度变化这一特征量监测其组分变化,从而实现对电池热失控行为在线监测。相关试验结果验证了将气体黏度这一特征参量用于锂离子电池火灾早期探测与预警的可行性。

关键词:锂离子电池;热失控;气体黏度;实时探测;压差响应

中图分类号:TM912　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2096-8248(2024)03-0093-06

引用格式:刘函如,陈勇,赵兰明,等.基于气体黏度锂离子电池热失控在线探测实验验证[J].江苏海洋大学学报(自然科学版),2024,33(3):93-98.

Experimental Validation of Lithium Ion Batteries Thermal Runaway Online Monitoring Based on Gas Viscosity

LIU Hanru[1], CHEN Yong[1], ZHAO Lanming[1,2], CAO Dongxu[2], ZHANG Hongming[1,2], XU Guoxiang[1,2]

(1. Lianyungang Fire Safety Laboratory, Lianyungang 222000, China;
2. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract: Lithium ion battery thermal runaway online monitoring methods based on Poiseuille's law were presented theoretically and experimental validation was implemented. Gas detection test platform of Lithium ion battery thermal runaway under external heating conditions was built to monitor and record the typical thermal runaway process. Temperature change on the outer surface of the battery was recorded. Gas ejected from the battery was collected and measured using gas viscosity measurement system. Regardless of whether combustion occurred or not, the experimental results of batteries at SOCs of 60% and 20% both indicated that viscosity of mixed gas variation was an effective characteristic parameter and workable solution in online monitoring of battery thermal runaway behavior. Verification tests shed light on the application feasibility of gas viscosity in early detection and warning of lithium ion battery thermal runaway.

Key words: Lithium ion batteries; thermal runaway; gas viscosity; real time monitoring; pressure drop response

* **收稿日期**:2023-09-11;**修订日期**:2024-03-21

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK20201030);连云港市博士后科研资助计划(LYG2022004)

作者简介:刘函如(1990—),女,回族,江苏连云港人,工程师,硕士,研究方向为消防技术和火灾事故调查,(E-mail)minerva1990@126.com。

通信作者:徐国想(1971—),男,江苏连云港人,教授,博士,研究方向为化工安全与应急管理,(E-mail)jouxugx@163.com。

0 引言

相较于传统电池,锂离子电池由于其高电流、高功率、高能量密度、循环寿命长、污染小等[1-3]优点,已广泛应用于电动汽车等领域。然而,锂离子电池也存在着过充、外部加热、内部短路、物理破坏等问题[4-5],从而导致锂离子电池发生热失控进而引发火灾事故。热失控行为会产生大量的气体、烟雾和固体粉尘颗粒,并可能发展成为火灾或发生爆炸[6-8]。近年来涉及锂离子电池火灾爆炸事件时有发生,火灾安全与可靠性成为锂离子电池应用和发展过程中不可忽视的重要问题。

近年来国内外学者对锂离子电池火灾安全开展了大量研究。韩旭等[9]针对 18650 型锂离子电池燃爆特性研究发现,电池在 20% 荷电状态(state of charge,SOC)下未发生明火燃烧,100% SOC 下会出现燃爆现象。锂离子电池的电量越高,出现燃爆的时间就越短,热失控产生的能量就越高。周天念等[10]对加热引发锂离子电池燃烧特性的研究表明,电池组底面负极受热时,加热燃烧程度剧烈,热失控温度介于 120～139 ℃,最高温度可达到 800 ℃。Chombo 等[11]通过对不同正极材料、不同 SOC 电池研究发现,NCA,LCO,LMO 有相似的燃烧过程,主要包括热滥用、排气口破裂、着火、稳定燃烧、机械破裂和缓解等典型阶段。NCA,LCO,LMO 的表面温度范围分别为 575～720 ℃,550～695 ℃,260～690 ℃。针对锂离子电池热失控释放气体,Yuan 等[12]通过开展 4 种锂离子电池热失控产气试验研究发现,NCM 电池热失控的起始温度最低,但会产生最高的温度和最大排气量。H_2,CO,CO_2,CH_4 的含量占比高达 75%。Golubkov 等[13]对 NCM,LFP 锂离子电池进行外部加热诱发热失控研究,实验测得气体释放量为 0.27 mol。利用气相色谱对气体进行分析,气体成分主要包括 CO_2,H_2,CO,CH_4,C_2H_4,C_2H_6 等,累计含量大于 90%。Wang 等[14]的研究进一步阐释了锂离子电池在发生热失控时的历程,包括:SEI 膜分解、正负极与电解液反应、电解液分解、隔膜收缩与熔融反应、粘结剂分解,相关研究结果揭示了热失控释放气体主要来源。Cai 等[15]研究了锂离子电池过热、穿刺、外部短路等情形,发现在电池排气发生后,使用 CO_2 探测器可以快速检测到清晰的信号。Mohon 等[16]提出了一种基于等效电路模型的量化随机概率模型,可生成一个概率矩阵来预测故障预警的特征参数值。Appleberry 等[17]研究发现超声波检测可在热失控发生之前识别电池故障,可以提供早期、可行的预警,从而避免热失控发生。

前人研究发现,锂离子电池在发生热失控前会释放大量气体。混合气体类型多样、成分复杂,对于单一的传感器而言难以进行快速响应,存在一定的局限性。在前期研究中,基于泊肃叶定律和混合气体黏度基本理论,实现了不同类型可燃气体和不同浓度 H_2 混合气体的探测识别[18]。考虑锂离子电池热失控过程和前人研究揭示热失控释放气体的实际情况,本文提出一种基于环境气体黏度变化的锂离子电池热失控探测方法,并设计试验进行验证性研究。该方法采集并监测锂离子电池热失控初期释放混合气体压差信号响应变化,对释放气体类型和成分不具有选择性,且探测结果不受热失控释放气体差异的影响,研究结果能够为锂离子电池安全监测与监控技术开发提供相关理论支撑。

1 实验方法

1.1 实验装置

研究构建外部加热条件下锂离子电池热失控气体探测实验平台。图 1 展示了装置组成和部分装置实物。平台设置 400 mm×300 mm×240 mm 不锈钢实验舱,前后侧面中心设置 200 mm×100 mm 观察窗。底部四周设条缝通气孔,中心设置 200 mm×150 mm 紫铜加热板,加热范围为室温至 400 ℃,铜板上设置宽度 20 mm、深度 20 mm 且底部直径为 20 mm 的凹槽,实验时将电池嵌入其中以模拟电池外部加热环境,加热板表面覆盖锡箔纸以保持加热板表面清洁。本研究主要目的是分析电池热失控后释放气体引起空气黏度变化,因此采用外部加热的形式诱导电池发生热失控行为。得益于专门设计加热铜板,电池与加热板凹槽接触面积为电池圆柱侧面积的 1/2,使得电池温升速率和热失控可能性大幅提升。利用 0.5 mm K 型铠装热电偶测量电池上表面中心温度,热电偶和电池表面接触点利用耐高温铝箔封装加固。在距电池正极上方(即电池泄压口)5 mm 处设置气体取样探头。进入采样探头的待测气体经过滤后进入毛细管束型分析单元。分析单元两端连接微压差传感器,详细配置见文献[19]。待测气体利用自行研制“呼吸式”进样控制器精准控制进样,试验时设置取样流速 20 L/min。热失控发生前,采样持续时间和间隔周期均为 10 s。

热失控发生后,则进行持续采样。此外,为保证实验过程安全性,实验舱顶部设置排风风机和通风管道,当电池发生剧烈燃爆时即启动排风以确保实验过程安全。

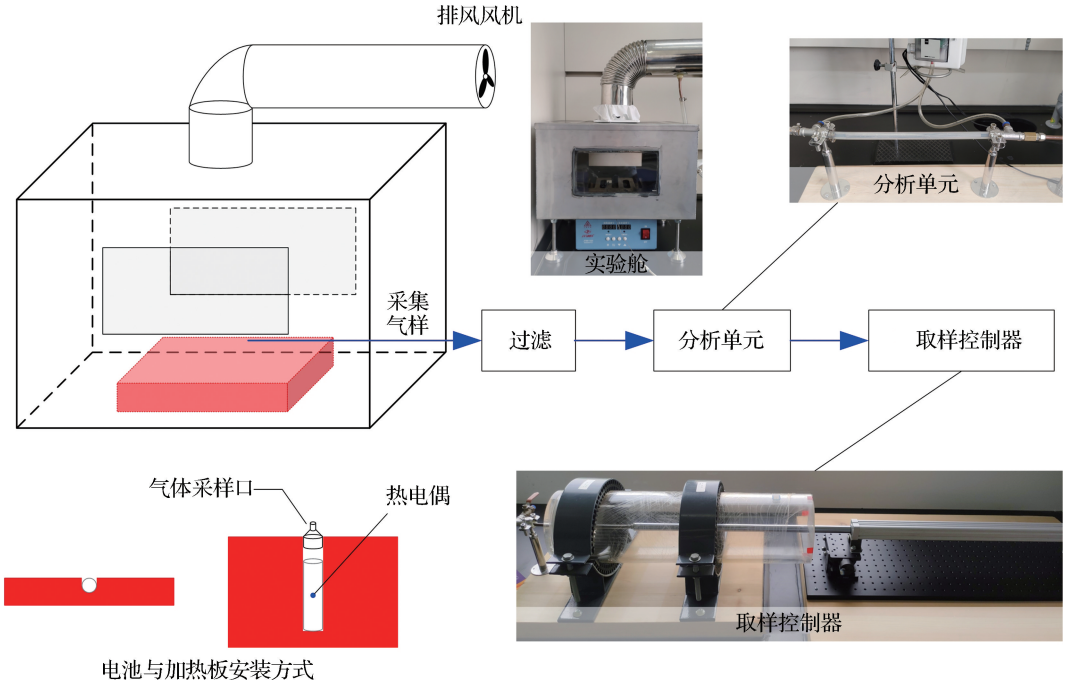


图 1　实验装置图

Fig. 1　Experimental setup diagram

1.2　气体黏度探测方法

泊肃叶定律描述了流体流经细长圆管时的压力损失情况[20]。如图 2 所示,假定流体为不可压缩黏性流体,对于内径均匀、长度显著大于直径的圆管而言,流体流经时压力损失 ΔP 可表示为

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \frac{8\mu LQ}{\pi r^4}。\tag{1}$$

式中:ΔP 为圆管两端压差;L 为圆管长度;r 为圆管截面半径;μ 为流体动力黏度;Q 为流体体积流量。

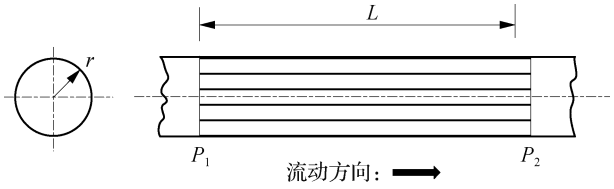


图 2　泊肃叶定律描述圆管流动示意图

Fig. 2　Schematic diagram of flow in circular tube described by Poiseuille's law

当圆管尺寸等流动场景参数确定时,圆管两端压差仅与流体自身黏度值线性相关。因此,可将式(1)写为

$$\Delta P = k_{\text{const}}\mu。\tag{2}$$

式中:k_{const} 为常数,数值大小仅与测量环境和流动条件有关。

锂离子电池热失控时释放气体成分复杂,一旦释放至空气中,必然导致空气黏度发生变化。理论上,通过对空气黏度进行实时在线监测,可以利用其黏度变化情况反映热失控时释放气体过程。对于气体黏度的实时测量较为困难,根据上述理论分析和式(2)不难发现,可以利用分析单元压差信号响应这一宏观量作为探测信号,对锂离子电池热失控释放气体进行在线探测。

本研究所使用的锂离子电池基本参数情况如表 1 所示。试验过程选取了不同电量条件下的锂离子电池。试验时先将加热板设置初始加热温度为 50 ℃,将电池置于加热板上,连接热电偶和气体采样端口,待电池表面温度恒定后(本实验操作条件下约维持在 47～48 ℃)。设置加热温度为 200 ℃,并开始实验。在此期间利用摄像机、热电偶和压差测量系统持续记录图像、温度、压差信号等实验数据。

表 1 实验所使用电池基本参数

Table 1 Basic parameters of the cell used in the experiment

序号	项目	参数
1	生产厂家	远东福斯特
2	标称容量	2 500 mA·h
3	标称电压	3.6 V
4	充电电压	(4.20±0.05)V
5	电芯尺寸	高度:65 mm 直径:18 mm
6	质量	≤ 46 g
7	正极材料	镍钴锂
8	负极材料	石墨

2 结果分析与讨论

2.1 锂离子电池热失控典型过程

图 3 为 60% SOC 锂离子电池在外部加热条件下电池热失控形成喷射火和正极最终形态。其中,图 $3a_1$～图 $3a_3$ 为热失控发生时电池产生烟气、飞溅火花和喷射火焰形态,图 3b 为燃烧结束后正极裸露处形态。实验表明,在外部加热条件下(如热滥用、火灾及其他异常高温场景等),锂离子电池会经历表面温度升高、内部压力升高、安全阀开启泄压以及持续加热条件下大量可燃有毒气体急剧释放引起的剧烈燃爆等典型阶段。尤其是最后的气体集中释放阶段,由于大部分气体是可燃的,甚至可能会导致形成喷射火或引发爆炸。本次测试中,60% SOC 锂离子电池在热失控发生时,安全阀和正极盖板被冲开脱离本体,释放气体被火花点燃形成喷射火焰并发生持续燃烧。



图 3 外部加热诱导锂离子电池(60% SOC)热失控瞬间及正极形态

Fig. 3 Transient thermal runaway and positive electrode morphology induced by external heating in lithium ion batteries (60% SOC)

2.2 外部加热条件下电池热失控过程温度变化

图 4 为试验条件下测得电池上表面中心位置表面温度随时间变化过程。试验时控制加热板温度持续上升并维持在 200 ℃,电池表面温度也随之持续升高。在热失控发生前,表面温升过程主要通过热传导实现,且热传导过程换热量规模和温升速度相对稳定可控。随加热持续进行,在 1 185 s 时探测到温度在瞬间急剧升高。此时,外部加热板已维持 200 ℃恒温,该温度突变是电池内部能量持续积累的结果。温度测量结果显示热失控瞬间壁面温度为 241 ℃,并且由于可燃气体的释放产生了持续性明火,电池表面温度持续上升并达到峰值约 440 ℃,之后随着燃烧火焰的衰减而逐渐降低,相关实验结果与前人研究保持一致[10]。值得说明的是,热失控发生后安全阀和正极盖板被弹射开,正极处喷射出大量化学物质和高温颗粒,且伴随电池本体的振动和外界明火火焰的热辐射影响,所测壁面温度或不再单纯反映因热失控导致电池外表面温度变化。

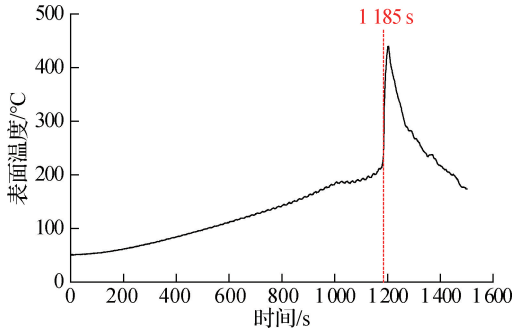


图 4 外部加热条件下锂离子电池(60% SOC)热失控外表面温度变化过程

Fig. 4 Thermal runaway process of external surface temperature change in lithium ion batteries (60% SOC) under external heating conditions

2.3 外部加热条件下电池热失控释放气体压差信号响应变化

根据前人相关研究,外部持续高温将导致电池内部电极材料、隔膜等发生裂解反应[11,14],产生 H_2,CO,CO_2,HF,烃类等复杂气体成分,释放气体中绝大多数是易燃、有毒的,且正常情况下,空气中不含除 CO_2 外的其他典型气体成分。因此,这也为前文所述空气黏度变化的探测机理提供了可能。试验研究时在线采集并分析了电池热失控前后压差信号响应变化(图 5)。从图 5 中可以看到,电池热失控发生前后压差测量结果出现了显著的突变,该压差测量信号跃迁明显,在实际测量时能够被轻易捕捉,验证了利用气体黏度变化实时在线探测锂离子电池热失控行为的可行性。

根据本试验的探测方法和试验时严格控制的操作条件(式(2)),显然所测得压差信号的突变只能是由于气体组成即气体黏度突变导致的。就本试验研究而言,空气黏度变化由两方面因素共同作用影响:一是热失控瞬间释放的大量气体改变了采样气体组

成;二是热失控瞬间产生的高温和明火火焰辐射热提高了采样气体温度,进而导致气体黏度升高。特别地,明火火焰的加热效应和气体燃烧产物都将有益于增强探测信号。因此,为排除明火火焰对测量结果的干扰,选取 20% SOC 电池作为对比,进一步试验验证探测方法的有效性。

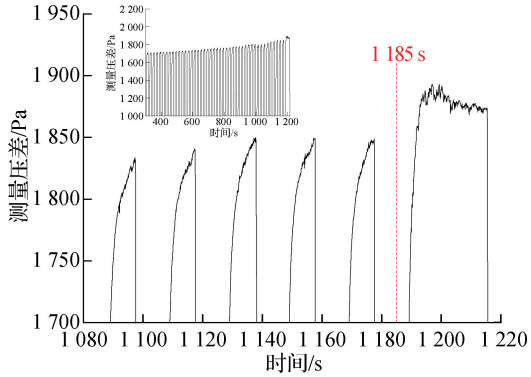


图 5　外部加热条件下锂离子电池(60% SOC)热失控压差信号响应变化

Fig. 5　Changes in pressure drop signal response of lithium ion battery (60% SOC) thermal runaway under external heating conditions

2.4　无明火燃烧热失控条件下探测方法验证

当充电电量较低时,电池受热导致热失控强度也相应降低[9]。为避免热失控产生持续燃烧火焰,选取低电量 20% SOC 电池重复探测试验。图 6 为电池热失控前后电池形貌变化及正极形态。其中,图 6a_1、图 6a_2 为热失控前后电池形貌变化;图 6b 为实验结束后正极裸露处形态。测试过程中电池安全阀被冲破,喷溅出少量液体物质,且伴随产生少量白色烟雾。安全阀开启至试验结束,电池未发生燃烧和其他显著变化。

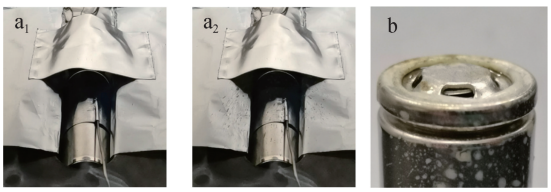


图 6　外部加热诱导锂离子电池(20% SOC)热失控前后电池形貌变化及正极形态

Fig. 6　External heating induced changes in battery morphology and positive electrode morphology before and after thermal runaway of lithium ion batteries (20% SOC)

图 7 为试验过程电池上表面温度变化过程。在热失控发生前,表面温度持续上升,待安全阀开启后略微下降。热失控发生前,电池表面温度变化趋势与 60% SOC 电池表现基本一致。电池安全阀开启时间为 970 s,较后者提前 215 s。热失控时电池体表面温度约为 165 ℃。

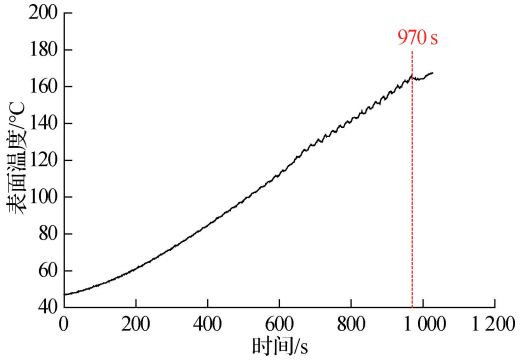


图 7　外部加热条件下锂离子电池(20% SOC)热失控外表面温度变化过程

Fig. 7　Thermal runaway process of external surface temperature change in lithium ion batteries (20% SOC) under external heating conditions

图 8 为外部加热条件下 20% SOC 电池热失控释放气体引起的压差信号响应变化情况。可以看到,在没有热失控明火火焰影响的情况下,一旦电池发生热失控,同样可以探测到非常显著的压差信号突变。这一结果表明,在锂离子电池热失控初期,即使仅有少量气体释放且不发生燃烧,仍然可以利用混合气体黏度变化这一特征量监测其组分变化进而实现电池热失控的在线监测,这为锂离子电池火灾和爆炸事故的早期探测与预警提供了可能。

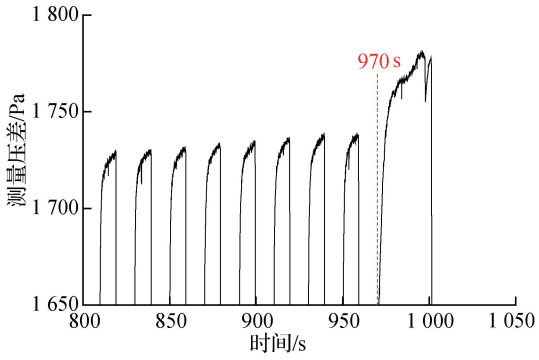


图 8　外部加热条件下锂离子电池(20% SOC)热失控导致压差信号响应变化

Fig. 8　Changes in pressure drop signal response of thermal runaway of lithium ion batteries (20% SOC) under external heating conditions

3 结论

本研究提出一种基于气体黏度的新型锂离子电池热失控探测方法,从泊肃叶定律和混合气体黏度基本理论出发,提出基于气体黏度变化锂离子电池热失控实时在线探测方法,并设计试验进行验证。利用不同 SOC 锂离子电池开展试验研究,分析讨论电池外表面温度、压差信号响应等特征参数的变化规律。结果表明,所提出探测方法能够对锂离子电池热失控行为实时在线响应,混合气体黏度变化可作为锂离子电池热失控和火灾早期探测与预警的特征参量。

参考文献:

[1] QUINTIERE J G. More on methods to measure the energetics of lithium ion batteries in thermal runaway [J]. Fire Safety Journal, 2021, 124: 103382.

[2] PENG Yang, YANG Lizhong, JU Xiaoyu, et al. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with $LiFePO_4$ cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120916.

[3] WANG Zhi, YANG Han, LI Yan, et al. Thermal runaway and fire behaviors of large-scale lithium ion batteries with different heating methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120730.

[4] REN Dongsheng, FENG Xuning, LU Languang, et al. Overcharge behaviors and failure mechanism of lithium-ion batteries under different test conditions [J]. Applied Energy, 2019, 250: 323-332.

[5] ZHU Juner, WIERZBICKI T, LI Wei. A review of safety-focused mechanical modeling of commercial lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 378: 153-168.

[6] WANG Zhi, OUYANG Dongxu, CHEN Mingyi, et al. Fire behavior of lithium-ion battery with different states of charge induced by high incident heat fluxes [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 136(6): 2239-2247.

[7] SAID A O, STOLIAROV S I. Analysis of effectiveness of suppression of lithium ion battery fires with a clean agent [J]. Fire Safety Journal, 2021, 121: 103296.

[8] 阚强,陈满,任常兴. 锂离子电池热失控气体燃爆特征实验研究[J]. 消防科学与技术,2021,40(7):959-962.

[9] 韩旭,刘全义,吕志豪,等. 18650 型锂离子电池燃爆特性研究[J]. 民航学报,2018,2(5):1-4.

[10] 周天念,吴传平,陈宝辉. 加热引发三元 18650 型锂离子电池组的燃烧特性[J]. 储能科学与技术,2021,10(2):558-564.

[11] CHOMBO P V, LAOONUAL Y. Prediction of the onset of thermal runaway and its thermal hazards in 18650 lithium-ion battery abused by external heating [J]. Fire Safety Journal, 2022, 129: 103560.

[12] YUAN Liming, DUBANIEWICZ T, ZLOCHOWER I, et al. Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 144: 186-192.

[13] GOLUBKOV A W, FUCHS D, WAGNER J, et al. Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes [J]. RSC Advances, 2014, 4(7): 3633-3642.

[14] WANG Qingsong, MAO Binbin, STOLIAROV 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.

[15] CAI Ting, VALECHA P, TRAN V, et al. Detection of Li-ion battery failure and venting with Carbon Dioxide sensors[J]. ETransportation, 2021, 7(12): 100100.

[16] MOHON S, DEY S, PISU P, et al. A quantized stochastic modeling approach for fault diagnosis of lithium-ion batteries[J]. IFAC-PapersOnLine, 2015, 48(21): 970-975.

[17] APPLEBERRY M C, KOWALSKI J A, AFRICK S A, et al. Avoiding thermal runaway in lithium-ion batteries using ultrasound detection of early failure mechanisms[J]. Journal of Power Sources, 2022, 535: 231423.

[18] 杨淞成,王纪哲,王丽华,等. 基于混合气体黏度的可燃气体浓度测量方法[J]. 中国安全科学学报,2022,32(3):131-136.

[19] 杨淞成,鲍玉朋,赵兰明. 基于黏度特征气体探测识别方法实验研究[J]. 消防科学与技术,2020,39(2):243-246.

[20] SUTERA S P, SKALAK R. The history of Poiseuille's Law[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1993, 25(1): 1-19.

(责任编辑:李琴,秦海明 实习编辑:张昌保)