

高温条件下NCM锂离子电池热失控释放气体的爆炸特性

李刚, 张修鹏, 常伟达, 周伟

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 为了解Li(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O₂(NCM)锂离子电池热失控释放气体(BVG)在高温环境下引发爆燃的危险性,利用8 L爆炸测试装置和本生灯分别对BVG在不同初始温度 θ_0 (25~120 °C)下的爆炸特性和层流燃烧速度进行了测试.同时,利用软件CHEMKIN数值模拟分析了常温和高温条件下层流燃烧速度 S_L 的影响机制.结果表明,爆炸下限(LFL)随初始温度的升高变化不明显,爆炸上限(UFL)增大;当 θ_0 升高到120 °C时,最大爆炸压力 p_{\max} 由0.62 MPa降至0.45 MPa,且与 θ_0 呈指数衰减关系;受正反两方面作用的影响,最大爆炸上升速率 $(dp/dt)_{\max}$ 随 θ_0 的升高有不同程度的降低;极限氧浓度(LOC)从7.39%呈指数下降至7.03%; S_L 随 θ_0 的升高而增大.同时发现C₂H₄和H₂含量是影响BVG燃烧及爆炸破坏程度的决定性因素.研究结果可为NCM锂离子电池热失控引发环境爆燃的危险性评估与防治提供参考.

关键词: 锂离子电池;热失控;爆炸特性;极限氧浓度;层流燃烧速度;机理分析

中图分类号: X 932

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2025)04-0078-09

Explosion Characteristics of NCM Lithium-Ion Battery Vent Gases After Thermal Runaway Under High Temperature Conditions

LI Gang, ZHANG Xiu-peng, CHANG Wei-da, ZHOU Wei

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Gang, professor, E-mail: ligang@mail.neu.edu.cn)

Abstract: In order to evaluate the risk of deflagration in high temperature environments caused by NCM lithium-ion battery vent gas (BVG) after thermal runaway, the explosion characteristics and laminar burning velocity of BVG at different initial temperature θ_0 (25~120 °C) were tested using an 8 L explosive chamber and a Bunsen burner. At the same time, the influence mechanisms of laminar burning velocity (S_L) at room temperature and high temperatures were further analyzed by CHEMKIN numerical simulations. The results show that the LFL doesn't change significantly with the increase of the initial temperature, and UFL increases. When θ_0 increases to 120 °C, p_{\max} decreases from 0.62 MPa to 0.45 MPa, and the relationship with θ_0 is exponential. Affected by both positive and negative effects, $(dp/dt)_{\max}$ decreases to different degrees with the increase of θ_0 ; LOC decreases exponentially from 7.39% to 7.03%; S_L increases with the increase of θ_0 . It is also found that C₂H₄ and H₂ are the decisive factors affecting the combustion and explosion damage degree of BVG. The research results can provide a reference for the risk assessment and prevention of environmental deflagration caused by thermal runaway in NCM lithium-ion batteries.

Key words: lithium-ion battery; thermal runaway; explosion characteristics; limiting oxygen concentration(LOC); laminar burning velocity; mechanism analysis

锂离子电池被视为有助于防止全球变暖和缓解能源危机的关键技术^[1],被广泛应用于交通运输、电动汽车和储能行业^[2]。然而,在追求高性能、低成本、高能量密度、快速充电等过程中,锂离子电池的安全问题日益凸显。近年来,由锂离子电池热失控引发的燃爆事故屡见不鲜,并引起

了公众的极大关注^[3]。表1列出了近年来国内外由电池故障引发的锂离子电池热失控事故,造成这些事故的根本原因包括过热、短路、过充、自发热或机械碰撞等。在这些事故中,锂离子电池发生热失控会在相对受限的空间中产生大量可燃气体,导致火灾或爆炸。

表1 锂离子电池热失控引发的火灾和爆炸事故
Table 1 Fire and explosion accidents caused by thermal runaway of lithium-ion batteries

序号	时间	事故描述	事故原因
1	2010年3月	两台 iPod Nano 音乐播放器过热起火,日本	锂离子电池过热 ^[4]
2	2011年4月	电动出租车起火,中国杭州	短路导致电解液燃烧
3	2013年10月	6辆特斯拉 Model S 新能源汽车起火	因碰撞造成电池短路、电池自燃等
4	2015年4月	电动公交车在充电过程中起火,中国深圳	BMS故障导致蓄电池过充
5	2017年10月	电动汽车起火,奥地利	撞车后汽车的锂离子电池起火
6	2019年4月	1个2 MW的储能系统发生爆炸,美国亚利桑那州	电池内部缺陷 ^[5]
7	2021年4月	电化学储能系统发生爆炸,中国北京	单体电池内部发生短路 ^[6]
8	2023年6月	新能源汽车碰撞收费站设施后起火	因碰撞造成电池短路、电池自燃等

美国标准 UL 9540A—2019 规定,为确保储能电池的安全,应评估其在热失控过程中气体的生成、爆炸压力、燃烧速率和灭火措施等^[7]。Wang 等^[8]使用1个1 L爆炸容器测试了3种不同类型的NCM和LiFePO₄(LFP)锂离子电池热失控释放气体的火灾和爆炸特性,包括爆炸压力、压力上升速率和爆炸下限等,同时对层流燃烧速度进行了数值模拟,并比较分析了这4种锂离子电池的危险性。Baird等^[9]使用数值模拟的方法评估了锂离子电池热失控释放气体的爆炸特性,如爆炸下限、爆炸压力和层流燃烧速度等,量化电池内部化学成分、荷电状态和其他参数对锂离子电池释放气体爆炸危险的影响。从上述情况看,以往研究主要集中在常温条件下电池种类、荷电状态等参数对锂离子电池热失控释放气体爆炸特性的影响;由于锂离子电池在热滥用条件下发生热失控多为高温环境,同时在热失控过程中释放的可燃气体也多为高温条件,现有对于锂离子电池热失控释放气体在高温条件下的爆炸特性研究仍显不足。

在锂离子电池运输过程中,成组布置的锂离子电池多设置于受限空间中,如果锂离子电池发生热失控,热量和可燃气体体积聚会导致更严重的火灾甚至爆炸事故。可燃气体发生爆燃需要氧气,当锂离子电池处于相对密闭环境中时,控制环境中氧浓度也是防止锂离子电池热失控后引发爆燃事故的可能措施之一。

综上,本文以NCM锂离子电池热失控释放的气体为研究对象,研究其在不同温度条件下的

燃烧和爆炸特性,包括爆炸极限、爆炸压力、压力上升速率、极限氧浓度和层流燃烧速度,以确定NCM锂离子电池在常温和高温条件下热失控期间释放气体的燃爆特性及其变化规律;同时,通过数值模拟计算分析了BVG燃烧和爆炸的影响机制。研究结果为储能系统和电动汽车应用中电池安全保护策略提供了实验依据与参考。

1 实验样气

大量研究测试了不同形状和化学成分的NCM锂离子电池在不同充电状态(SOC)下释放气体的成分,结果显示不同类型锂离子电池热失控释放的气体成分和体积分数大不相同^[9-10]。因此,若仅利用单一类型电池热失控释放的气体进行爆炸特性测试研究,其结果不具有普遍性。根据UL 9540A—2019^[7],可以通过自行配气的方式来制备锂离子电池热失控释放的混合气体,并以此进行爆炸实验。Koch等^[11]利用气相色谱(GC-WLD)法和顶空气相色谱-火焰离子化检测(GC-FID)法测试得到了不同形状、物理尺寸、质量和容量等不同种类的51个NCM三元锂离子电池热失控释放气体的各组分的平均浓度,并发现CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆为最常见的锂离子电池热失控产气的主要成分,其测试结果在一定程度上可以代表锂离子电池热失控释放的气体组成。因此,考虑到研究结果的普遍适用性,本文采用Koch等^[11]测试得到的BVG的成分组成和体

积分数作为本研究配气的依据. 气体成分和体积分数见表 2, 其中由于 C_2H_6 和 C_3H_6 的体积分数不足 1%, 故忽略不计, 然后对其他主要气体进行归一化处理.

表 2 NCM 锂离子电池 BVG 典型组分^[11]

Table 2 Typical components of NCM lithium-ion battery BVG						
气体种类	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	%
体积分数	37.3	28.9	0.7	5.4	5.7	

2 实验装置和方法

根据 EN 1839: 2017^[12] 搭建了气体爆炸测试装置, 见图 1. 该系统由爆炸容器、数据采集系统、点火系统和辅助电加热系统组成. 该测试系统可以测量可燃混合气体的爆炸极限、爆炸压力、爆炸压力上升速率和极限氧浓度 (LOC) 等关键参数. 爆炸容器的主体是一个直径为 210 mm, 长径

比近似为 1, 容积为 8 L 的圆柱形罐体, 最大可承受 1 MPa 的爆炸压力. 压力传感器的最大响应频率为 200 kHz, 压力采集范围为 0.1 ~ 0.9 MPa. 利用辅助加热系统对爆炸容器进行整体加热, 利用热电偶测量爆炸容器内环境温度. 利用熔丝点火, 点火能量约为 10 J. 采用分压法制备混合气体, 充入可燃气体和预混空气以形成具有不同燃料/空气比的可燃混合物. 燃料/空气混合物制成后, 静置 10 min 后点火引爆. 在爆炸极限和极限氧浓度测试中, 以压力超过初始值的 5% 作为着火标准, 爆炸实验在环境压力及 25, 50, 80 和 120 °C 温度下进行.

为验证 8 L 爆炸测试系统的可靠性, 在常温常压条件下测得 CH₄ 的爆炸极限为 5.2% ~ 15.6%, Huang 等^[13] 测得 CH₄ 在常温常压下的 LFL 为 (4.6±0.5)%, UFL 为 (15.8±0.4)%, 本文测得的爆炸极限与参考值较为接近, 因此认为实验系统是可靠的.

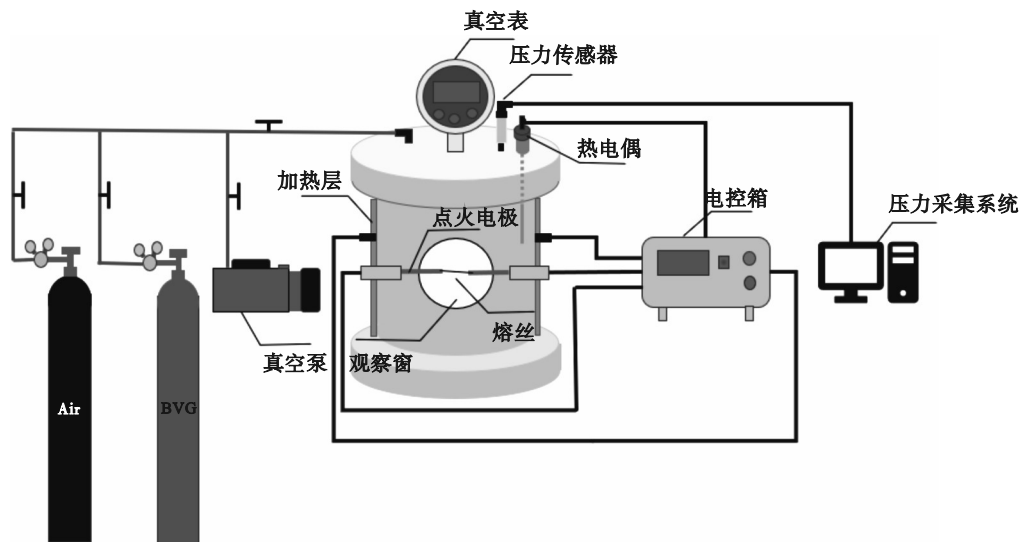


图 1 8 L 爆炸特性测试系统

Fig. 1 8 L explosion characteristic test system

同时, 本研究利用本生灯法研究 BVG 的层流燃烧速度, 实验测试系统如图 2 所示. 为了使本生灯管内测试气体均匀预混且充分发展并保持层流状态, 实验使用内径为 6 mm、长为 800 mm 的不锈钢管作为本生灯管^[14]. 使用规格分别为 5 L/min 和 10 L/min 的质量流量计控制 BVG 和空气的比例和总流量, 在气瓶前的气路上连接了 1 个回火阀以阻止实验过程中气路中的回火. 高温实验中, 利用电阻丝加热带和温控箱根据实际工况对预混气体进行加热控温; 此外, 使用 K 型铠装热电偶分别测量气路加热段和本生灯出口处

气体的实际温度, 误差在 ±5 °C. 采用火焰全面积法计算层流燃烧速度.

为了验证实验系统的可靠性, 在常温条件下测量了纯甲烷混合气的层流燃烧速度 S_L , 并与文献 [15–19] 中的数据进行了比较, 如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 由于不同研究使用的实验方法不同, 导致纯甲烷火焰传播速度的实验值有所差异, 但 S_L 随着当量比的增大均呈现先增大后减小的趋势, 且峰值均出现在当量比约为 1.1 处, 因此, 使用本文搭建的本生灯系统测量 S_L 是可靠的.

此外, 本文使用软件 CHEMKIN-PRO 对不

同初始温度下的BVG火焰传播特性进行了数值模拟计算. 设置模拟自适应网格计算范围为10 cm, 反应区网格数为800~3 000^[13]. 本文选用包括53个组分和325个基元反应的GRI Mech3.0化学反应机理对BVG/空气的层流预混火焰传播特性进行模拟分析.

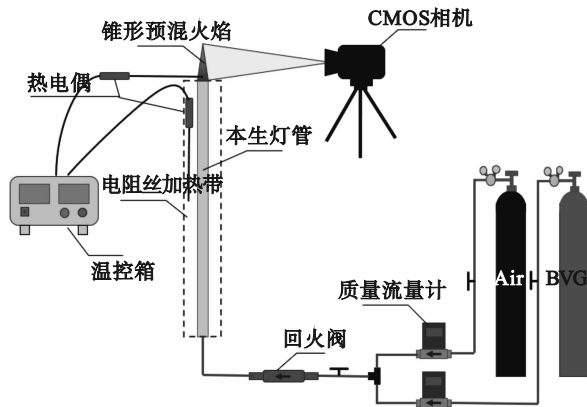


图2 层流燃烧速度测试系统

Fig. 2 Test system of laminar burning velocity

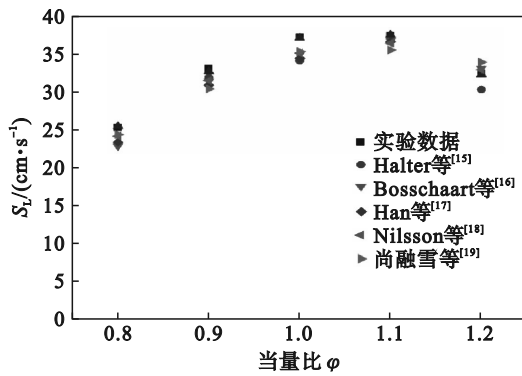


图3 纯甲烷的层流燃烧速度

Fig. 3 Laminar burning velocity of pure methane

3 实验结果与分析

3.1 爆炸极限

爆炸极限是评价BVG可燃性和爆炸性的重要参数之一. 对爆炸极限进行研究可以评估锂离子电池在运输、使用和储存过程中的安全性, 并对可能发生的热失控事故进行预警和评估, 从而降低气体火灾和爆炸事故的风险, 提高安全生产水平.

在爆炸极限的测定实验中, 若连续3次实验中有1次及以上爆炸, 则改变BVG浓度继续实验, 直至某一浓度下连续3次实验均未爆炸, 此时该浓度被认定为该条件下的爆炸极限浓度.

经过实验测试得到了BVG在不同初始温度下的爆炸极限和爆炸范围, 见图4. 结果表明, 随

着温度的升高, BVG的LFL略微降低, 从11.0%下降到10.1%, 仅降低了0.9%, 变化不明显; UFL升高, 从46.0%升高到48.5%, 升高了1.5%, 相对于爆炸下限其对温度更敏感. 这是因为爆炸下限附近混合气体的主要成分是空气, 降低了分子之间的有效碰撞频率, 传热更加困难. 爆炸范围随初始温度的升高而增大, 由35.0%扩大到38.4%, 扩大了3.4%, 爆炸范围的扩大是因为在点火前, 较高的初始温度增加了活化的气体分子数, 同时促进了燃料分子与氧分子的碰撞. 因此, 较高的初始温度增加了BVG的可燃性.

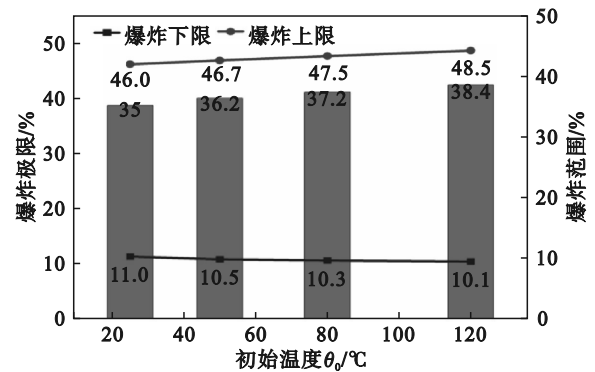


图4 初始温度对爆炸极限和爆炸范围的影响

Fig. 4 Influence of initial temperature on explosive limits and explosive range

本研究中BVG的最低LFL为10.1%, 最高UFL为48.5%. 因此, 在高温条件下燃烧的风险非常高. 此外, 在真实情况下气体的不均匀性将使其难以确保安全. 这可为锂离子电池容器或仓库防爆电气设备的设计和可燃气体探测器报警参数的设置提供指导.

3.2 最大爆炸压力

爆炸压力是表征BVG爆炸时的危险参数, 对其进行研究可以有效评估锂离子电池热失控对周围环境和物体的危害后果.

不同浓度和不同温度下的BVG/空气混合物的爆炸压力变化如图5所示. 在所有温度条件下, 爆炸压力的变化都具有相同的趋势, 即爆炸压力先随气体浓度的升高而升高, 在BVG体积分数为30% (当量比为1.1) 时达到最大值, 随后降低. 这是因为, 对于贫燃侧, 较低的爆炸压力是燃烧时间长和混合气体总热值低所致; 而对于富燃侧, 爆炸压力降低的原因包括缺氧、不完全燃烧和燃烧时间延长. 同时发现, 在不同体积分数下, 随着初始温度从25 °C升高到120 °C, 爆炸压力均有不同程度的降低. 其中, 当BVG体积分数为

30%时,爆炸压力随温度升高变化更大,而在其两侧体积分数范围内变化相对较小。

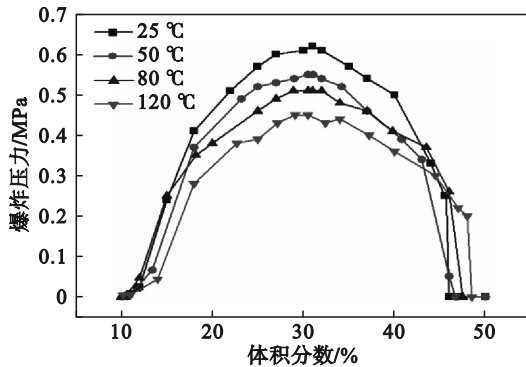


图5 不同初始温度条件下的最大爆炸压力变化

Fig. 5 Changes in maximum explosion pressure at different initial temperatures

本文将 BVG 体积分数 30% 定义为最佳浓度. 在最佳浓度处不同初始温度下测试了 BVG 最大爆炸压力 p_{\max} 的变化曲线, 见图 6. 对于不同初始温度条件下的爆炸压力变化趋势基本一致. 在爆炸初期, 爆炸压力迅速上升, 这是由于化学反应产生的能量超过了向周围散失的热量, 而在爆炸后期, 随着气体的不断消耗及容器壁的冷却作用, 爆炸反应产生的能量低于热损失, 压力逐渐下降. 另外, 随着初始温度的升高, BVG 的最大爆炸压力 p_{\max} 降低, 到达峰值的时间 t_p 缩短. 当初始温度从 25 °C 上升到 120 °C 时, p_{\max} 从 0.62 MPa 下降到 0.45 MPa, 下降了 27.4%. 在 25 °C 时, t_p 为 77 ms, 而当温度升高到 120 °C 时, 所需的反应时间为 43 ms, 比常温条件下缩短了 44.2%. 这种现象验证了 Mitu 等^[20]的观点, 温度升高导致可燃气体火焰传播速度升高和最大爆炸压力降低^[15]. 温度越高, 火焰传播速度越大, 最终缩短了整个燃烧反应的完成时间. 但混合物中可燃气体的总化学能和质量随初始温度的升高而减少, 而较低的燃料气体含量可导致较低的爆炸压力.

此外, 为了定量分析初始温度对 p_{\max} 及其到达时间 t_p 的影响, 对实验结果进行了拟合处理, 得到了两者随初始温度变化的曲线, 最大爆炸压力 p_{\max} 及其到达时间 t_p 随初始温度 θ_0 的变化曲线, 如图 7 所示. 两者随初始温度的升高都有明显降低, 但初始温度对两者的影响不断减小, 并呈现出指数衰减关系, 式(1), 式(2)分别为 p_{\max} 及其到达时间 t_p 与初始温度 θ_0 的拟合公式.

$$p_{\max} = 0.34139e^{-0.01041\theta_0} + 0.35438, \quad (1)$$

$$t_p = 66.53172e^{-0.02091\theta_0} + 37.56449. \quad (2)$$

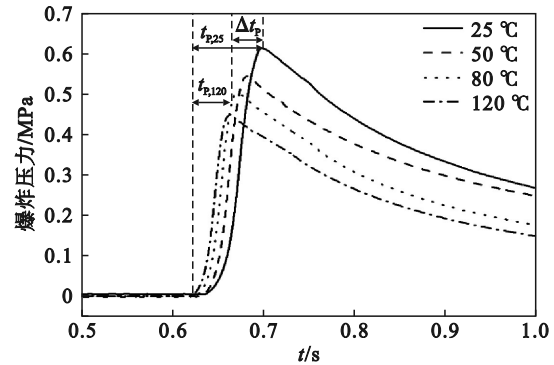


图6 不同初始温度下最佳浓度的最大爆炸压力

Fig. 6 Maximum explosion pressure of the optimal concentration at different initial temperatures

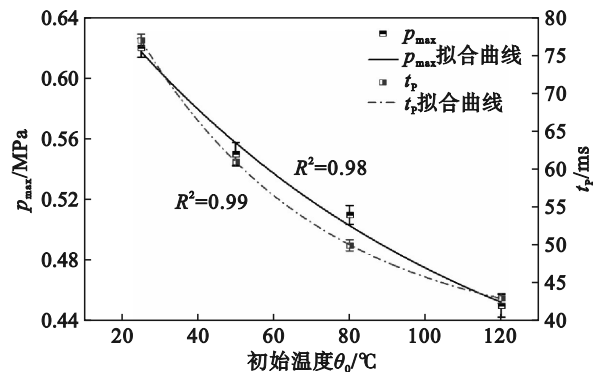


图7 不同初始温度下的最大爆炸压力及其到达时间

Fig. 7 Maximum explosion pressure and its arrival time at different initial temperatures

3.3 爆炸压力上升速率

爆炸压力上升速率是衡量燃烧爆炸速度的指标, 可以用来衡量爆炸强度和评价爆炸危险性.

BVG/空气混合物在不同浓度和不同初始温度下的最大压力上升速率 $(dp/dt)_{\max}$ 的变化结果如图 8 所示. 同样地, 在体积分数为 30% (最佳浓度) 时, $(dp/dt)_{\max}$ 达到最大值; 当 BVG 体积分数小于 30% 时, 最大压力上升速率随着体积分数的增大逐渐增大; 当 BVG 体积分数大于 30% 时, $(dp/dt)_{\max}$ 随着体积分数的增大逐渐减小. 这是因为在最佳浓度下燃烧速率最大; 对于贫 BVG/空气混合气体, 由于较低的燃料体积分数和较慢的化学反应速率, 燃烧速率降低; 对于富 BVG/空气混合气体, 燃烧速率的降低与较低的氧含量和较慢的化学反应速率有关. 综上所述, BVG 在最佳浓度时处于最危险状态.

同时, 初始温度对爆炸压力上升速率的影响由两个相反的因素决定: 一方面是随着初始温度的升高, 层流火焰速度增大, 从而使最大爆炸压力上升速率增大; 另一方面是初始温度的升高降低了爆炸容器内可燃混合物的密度, 从而降低

了爆炸压力的最大上升速率.如图8所示,在25~120℃的温度范围内, $(dp/dt)_{\max}$ 随初始温度的升高有不同程度的降低,因此,第二方面的影响对压力上升速率的变化起主导作用,且其在贫/富燃料状态下变化较明显,随着初始温度的升高,体积分数18.0%下的 $(dp/dt)_{\max}$ 从9.89 MPa/s减小到6.50 MPa/s,降低了34.3%;体积分数40.0%下的 $(dp/dt)_{\max}$ 从13.00 MPa/s减小到8.79 MPa/s,降低了32.4%;BVG在最佳浓度下 $(dp/dt)_{\max}$ 随初始温度的变化如图9所示, $(dp/dt)_{\max}$ 随初始温度的变化不明显,仅从26.86 MPa/s降低到25.27 MPa/s.这一现象表明,对于BVG而言,初始温度对贫/富燃料的最大压力上升速率的影响更大;而在最佳浓度下,由于相反的作用机制, $(dp/dt)_{\max}$ 受温度的影响很小.

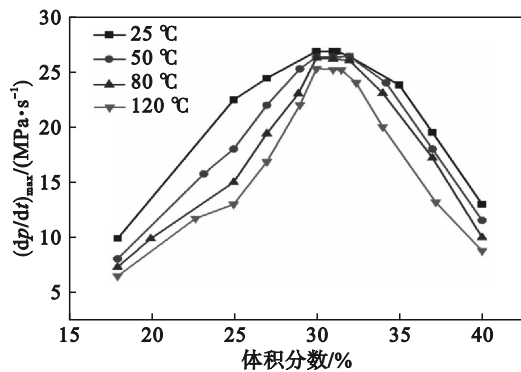


图8 不同初始温度下不同体积分数的最大压力上升速率变化

Fig. 8 Changes of maximum pressure rise rate at different initial temperatures and volume fractions

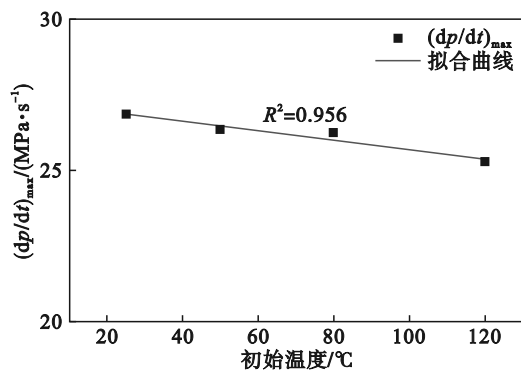


图9 最佳浓度下最大压力上升速率随初始温度的变化

Fig. 9 Change of maximum pressure rise rate with initial temperature at optimal concentration

3.4 极限氧浓度

在锂离子电池运输或储存过程中,若锂离子电池发生热失控释放的可燃气体一旦被点燃会出现不可控的严重后果.因此,有必要对存放电

池的相对密闭预制仓进行排风,利用惰性气体控制预制仓内可燃气体和氧气的体积分数,以防止爆炸的发生.同时,电池通常成组设置在相对密闭的预制仓中,若电池在高温条件下发生热失控,会造成一系列连锁反应并释放更多的可燃气体,若盲目地向预制仓中连续充入惰性气体会消耗巨大成本.然而,在已知可燃气体的LOC的情况下,可以有针对性地对空间内氧气体积分数进行控制,从而在很大程度上降低成本.因此,对锂离子电池热失控气体的LOC测试可为锂离子电池运输或储存预制仓内泄压抑爆系统的设计提供数据参考.

LOC通常发生在燃料体积分数接近或略高于LFL且氧气体积分数约为10%~12%时^[20].可燃气体在LFL体积分数下处于可燃和不可燃状态之间的临界状态,因此,如果直接选择爆炸下限值作为BVG的测试体积分数,则LOC测试难度将大大增加.为此,考虑到温度和体积分数精确度的限制,本研究选择比LFL高10%的体积分数作为初始燃料体积分数以确保点火成功,并在有限的实验中通过加入氮气缩小氧浓度范围,最终确定不同初始温度下的LOC值.

通过实验获得了BVG在不同初始温度下的极限氧浓度及其变化趋势,如图10所示.很明显,随着初始温度的升高,极限氧浓度明显减小.当初始温度由25℃升高到120℃时,BVG的极限氧浓度由7.39%下降到7.03%,但其下降幅度逐渐减小.此外,为定量评价LOC随初始温度的变化情况,绘制了LOC随初始温度变化的拟合曲线.结果发现,BVG的LOC与初始温度呈指数衰减关系.拟合公式为

$$\text{LOC} = 0.38553e^{0.62745 - 0.025100} + 7.00447. \quad (3)$$

根据NFPA 69^[21],需要连续监测操作空间中的氧气体积分数,以防止锂离子电池热失控爆炸事故的发生.否则,应采取以下措施严格控制氧气体积分数:对于LOC高于或等于7.5%的情况,氧气体积分数需比LOC至少低4.5%;当LOC低于7.5%时,氧气体积分数应控制在LOC的40%或以下.在本研究中,在25~120℃温度范围内,锂离子电池热失控释放气体的LOC为7.03%~7.39%,因此,在实际应用中,氧气体积分数应控制在2.81%以下甚至更低.

3.5 层流燃烧速度

通过研究层流燃烧速度 S_L ,可以对锂离子电池热失控过程中的火灾扩散进行评估,为电池的设计和安全性分析提供重要依据.

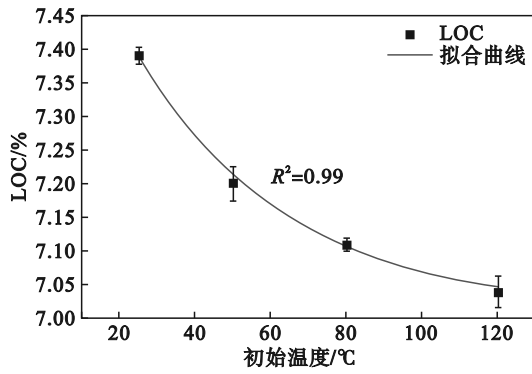


图 10 不同初始温度下的 BVG 的 LOC 的变化

Fig. 10 Changes of LOC for BVG at different initial temperatures

不同初始温度下当量比 φ 在 0.9 到 1.6 之间变化的 BVG 层流预混火焰图像见图 11 (横轴数值为 φ 值). 由图可见, 在不同的温度条件下, 层流预

混火焰高度均表现出先降低后升高的趋势, 并且在 $\varphi=1.1$ 时火焰高度最低, 说明在 $\varphi=1.1$ 时, BVG 的层流燃烧速度最大, 且不受温度影响.

BVG 在不同初始温度下层流燃烧速度 S_L 的模拟和实验结果如图 12 所示. 结果显示, 在实验温度范围内, 测得的 BVG 的层流燃烧速度变化规律与模拟结果的变化趋势吻合较好. 在不同的初始温度下, BVG 的层流燃烧速度随 φ 的增大均呈现出先增大后减小的趋势; 且初始温度的升高加快了 BVG 的层流燃烧速度, 当初始温度从 25 °C 升高到 120 °C 时, 层流燃烧速度的最大值从 51.17 cm/s 增大到 81.72 cm/s, 增加了 59.7%; 层流燃烧速度峰值对应的 φ 不受温度的影响. 因此, 初始温度的稍微升高就会显著加快层流燃烧速度, 导致火灾更迅猛地扩散, 造成更严重的环境破坏.

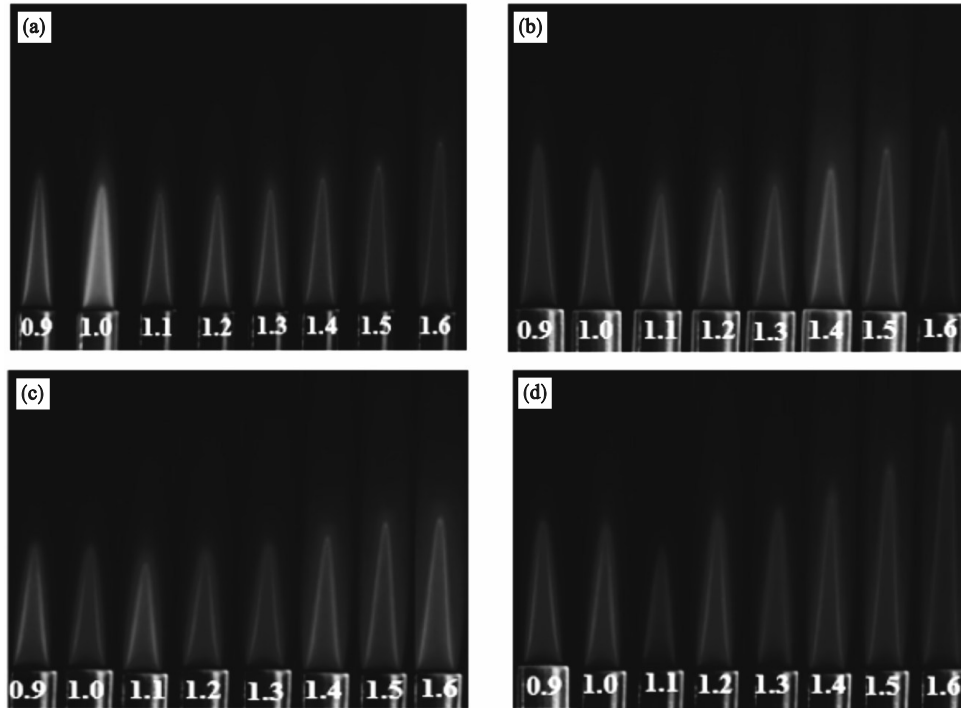


图 11 不同初始温度下的 BVG 层流预混火焰图像

Fig. 11 Laminar premixed flame images of BVG at different initial temperatures

(a)—25 °C; (b)—50 °C; (c)—80 °C; (d)—120 °C.

3.6 层流燃烧速度的影响机制

锂离子电池热失控释放的主要气体对 BVG 的燃烧和爆炸特性具有显著影响.

为了解 BVG 燃烧和爆炸特性的影响机制, 本文从层流燃烧速度入手, 基于 CHEMKIN-PRO 中的预混层流火焰速度计算 (PLFC) 模型, 计算了在 25 和 120 °C 下 BVG 中主要可燃气体 H_2 , CH_4 和 C_2H_4 的层流燃烧速度, 如图 13a 和图 13b(i) 所示. 结果显示, 在不同初始温度条件下, H_2 的层流

燃烧速度均最高, C_2H_4 次之, CH_4 的层流燃烧速度最低. 在 25 和 120 °C 温度下, H_2 , C_2H_4 和 CH_4 的最大层流燃烧速度 $S_{L,m}$ 如表 3 所示.

随着初始温度从 25 °C 升高到 120 °C, H_2 的最大层流燃烧速度 $S_{L,m}$ 从 311.06 cm/s 增加到 468.34 cm/s, 增加了 50.6%; C_2H_4 从 93.27 cm/s 增加到 140.07 cm/s, 增加了 51.8%; CH_4 从 37.51 cm/s 增加到 60.61 cm/s, 增加了 61.6%. 可知 BVG 中单一可燃气体的层流燃烧速度受初始温度影响很大.

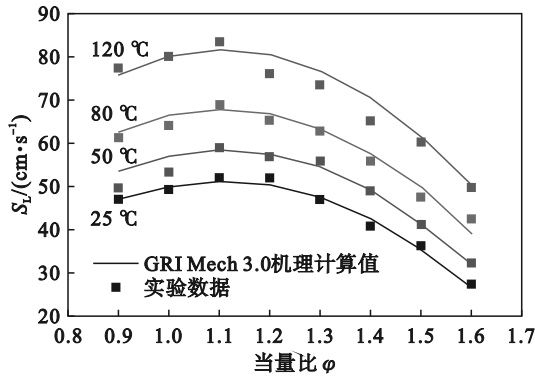


图12 不同初始温度下BVG的层流燃烧速度

Fig. 12 Laminar burning velocity of BVG at different initial temperatures

表3 25和120 °C下H₂,C₂H₄和CH₄的最大层流燃烧速度
Table 3 Maximum laminar burning velocity of H₂, C₂H₄ and CH₄ at 25 and 120 °C

温度/°C	燃烧速度/(cm·s ⁻¹)		
	H ₂	C ₂ H ₄	CH ₄
25	311.06	9.27	37.51
120	468.34	140.07	60.61

为进一步分析二元可燃气体混合物层流燃烧速度的变化规律,以CH₄作为参考,使不同含量的H₂,C₂H₄和CO与CH₄混合,以计算其在25和120 °C下的层流燃烧速度,计算结果如图13a和图13b(ii)所示(X表示H₂,C₂H₄,CO).很明显,在常温和高温条件下,CH₄的层流燃烧速度随着其他可燃气体体积分数的增加而增大,与C₂H₄和H₂混合后导致更大的层流燃烧速度增量,当C₂H₄或H₂的体积分数增加到50%时,25和120 °C下的S_{L,m}可分别高达64.24 cm/s和104.49 cm/s.

因此,H₂和C₂H₄的含量是影响燃烧和爆炸风险的主要因素.对于锂离子电池热失控过程,H₂和C₂H₄是Li与PVDF,CMC,EC和SEI发生反应的主要产物^[22].因此,欲减少BVG引起的火灾或爆炸造成的损害,可首先考虑添加或选择其他化学成分来抑制或减少H₂和C₂H₄的释放.另一方面,CH₄的层流燃烧速度随着CO₂浓度的增加而降低,如图13a和图13b(ii)所示,因此,另一种设计方向可以在热失控期间,使排放的气体在锂离子电池内部更完全地反应,产生更多的CO₂.

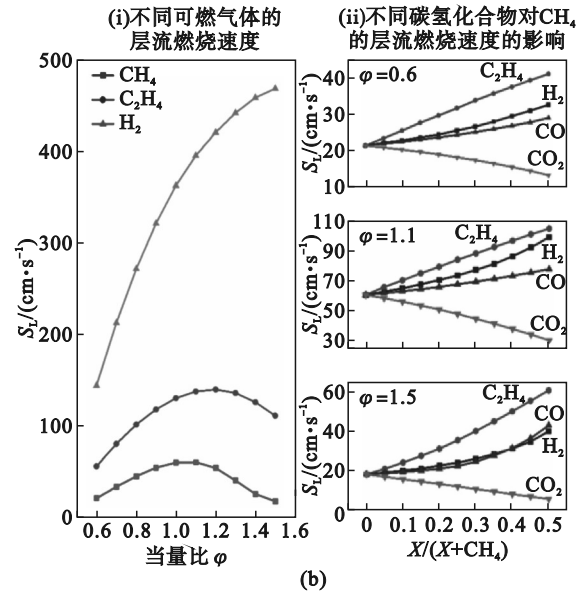
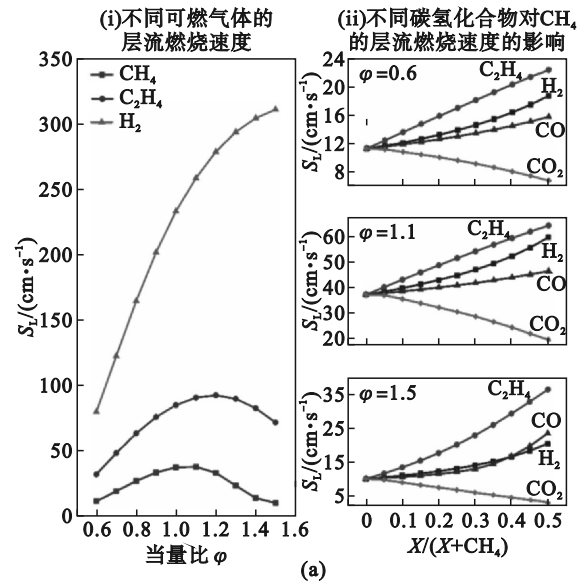


图13 二元混合可燃气体爆炸机理的数值分析

Fig. 13 Numerical analysis on the explosion mechanism of binary fuel blends

(a)—25 °C; (b)—120 °C.

4 结 论

1) 随着初始温度的升高,LFL变化不明显,UFL升高.爆炸范围变宽,因此,较高的初始温度增加了BVG的可燃性.在实验温度范围内,BVG最低爆炸下限为10.1%,最高爆炸上限为48.5%,可为锂离子电池容器或仓库的防爆电气设备的设计和可燃气体探测器报警参数的设置提供指导.

2) p_{max} 和 $(dp/dt)_{max}$ 随着浓度的增加先增大后减小,呈倒U形变化趋势,并均在最佳体积分

数 30% 时达到最大值, 分别为 0.62 MPa 和 26.86 MPa/s.

3) 随着初始温度的升高, p_{\max} 降低, t_p 缩短. 在实验温度范围内, 两者均与初始温度呈指数衰减关系.

4) 在不同 BVG 体积分数下, 随着初始温度的升高, $(dp/dt)_{\max}$ 有不同程度的减小, 特别是在气体体积分数为 30% 时, 由于正反两方面的作用效果相当, 温度对 $(dp/dt)_{\max}$ 的影响不明显.

5) 随着初始温度的升高, LOC 逐渐降低, 且 LOC 与初始温度呈指数衰减关系. 实验结果可为锂离子电池运输或储存预制仓内泄压抑爆系统设计提供数据参考.

6) 在相同当量比下, S_L 随初始温度的升高而增大, 在当量比为 1.1 时, S_L 达到最大. C_2H_4 和 H_2 是影响爆炸和燃烧破坏程度的决定性因素, CO_2 的存在可以降低 BVG 的爆炸危险性. 在实际中, 为了提高电池在燃烧和爆炸危险方面的安全性, 应采取措施减少热失控气体混合物中 C_2H_4 和 H_2 的含量和增加 CO_2 的含量.

参考文献:

- [1] 张青松, 牛江昊, 赵洋. 不同正极材料锂离子电池热失控产物研究[J]. 消防科学与技术, 2023, 42(5): 598-602. (Zhang Qing-song, Niu Jiang-hao, Zhao Yang. Research on thermal runaway products of lithiumio batteries with different cathode materials [J]. *Fire Science and Technology*, 2023, 42(5): 598-602.)
- [2] Jin Y, Zhao Z X, Miao S, et al. Explosion hazards study of grid-scale lithium-ion battery energy storage station [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42: 102987.
- [3] Zalosh R, Gandhi P, Barowy A. Lithium-ion energy storage battery explosion incidents [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2021, 72: 104560.
- [4] Wang Q, Ping P, Zhao X, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery [J]. *Power Sources*, 2012, 208: 210-224.
- [5] 潘崇超, 李悦, 李娜, 等. 锂离子电池热失控研究综述与文献计量分析[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(24): 10099-10107. (Pan Chong-chao, Li Yue, Li Na, et al. Research review and bibliometric analysis of thermal runaway of lithium-ion battery[J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, 21(24): 10099-10107.)
- [6] Choi D, Shamim N, Crawford A, et al. Li-ion battery technology for grid application [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 511: 230419.
- [7] ANSI/CAN/UL 9540A. Standard for test method for evaluating thermal runaway fire propagation in battery energy storage systems: UL 9540A Ed. 4-2019 [S]. [ul] Underwriters Laboratories, 2019.
- [8] Wang H B, Xu H, Zhang Z L, et al. Fire and explosion characteristics of vent gas from lithium-ion batteries after thermal runaway: a comparative study [J]. *eTransportation*, 2022, 13: 100190.
- [9] Baird A R, Archibald E J, Marr K C, et al. Explosion hazards from lithium-ion battery vent gas [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 446: 227257.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] CEN. Determination of the explosion limits and the limiting oxygen concentration (LOC) for flammable gases and vapours (British Standard): EN 1839: 2017 [S]. London: British Standards Institution, 2017.
- [13] Huang L J, Wang Y, Pei S F, et al. Effect of elevated pressure on the explosion and flammability limits of methane-air mixtures [J]. *Energy*, 2019, 186: 115840.
- [14] 尚融雪, 杨悦, 李刚. 高温下掺氢天然气层流预混火焰传播特性[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2021, 42(8): 1173-1179. (Shang Rong-xue, Yang Yue, Li Gang. Propagation of laminar premixed flames of CH_4/H_2 air mixtures at elevated temperatures [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2021, 42(8): 1173-1179.)
- [15] Halter F, Chauveau C, Djebaili-Chaumeix N, et al. Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(1): 201-208.
- [16] Bosschaart K J, de Goey L P H. The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method [J]. *Combustion and Flame*, 2004, 136(3): 261-269.
- [17] Han X L, Wang Z H, Wang S X, et al. Parametrization of the temperature dependence of laminar burning velocity for methane and ethane flames [J]. *Fuel*, 2019, 239: 1028-1037.
- [18] Nilsson E J K, van Sprang A, Larfeldt J, et al. The comparative and combined effects of hydrogen addition on the laminar burning velocities of methane and its blends with ethane and propane [J]. *Fuel*, 2017, 189: 369-376.
- [19] 尚融雪, 杨悦, 高俊豪, 等. 掺氢天然气层流火焰传播速度试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2019, 29(11): 103-108. (Shang Rong-xue, Yang Yue, Gao Jun-hao, et al. Experimental study on laminar flame speed of H_2/CH_4 air mixtures [J]. *China Safety Science Journal*, 2019, 29(11): 103-108.)
- [20] Wang Y L, Qi C, Ning Y, et al. Experimental determination of the lower flammability limit and limiting oxygen concentration of propanal/air mixtures under elevated temperatures and pressures [J]. *Fuel*, 2022, 326: 124882.
- [21] NFPA. Standard on explosion prevention systems. NFPA69-2014 [S]. MA: National Fire Protection Association, 2014.
- [22] Wang Q S, Mao B B, 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.