第 18 卷　第 2 期　2018 年 1 月
1671—1815(2018)002-0372-05

科　学　技　术　与　工　程
Science Technology and Engineering

Vol. 18　No. 2　Jan. 2018

引用格式:张青松, 程相静, 白　伟, 等. 含添加剂细水雾抑制锂电池热失控实验研究[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(2): 372—376
Zhang Qinsong, Cheng Xiangjing, Bai Wei. Experimental study on suppressing thermal control of lithium-ion batteries with additive water mist [J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(2): 372—376

含添加剂细水雾抑制锂电池热失控实验研究

张青松　程相静*　白　伟　曹文杰
(中国民航大学经济与管理学院,天津 300300)

摘　要　为提高细水雾抑制锂电池热失控效率,开展了含不同添加剂的细水雾抑制锂电池热失控的实验研究。通过对锂电池的温度变化趋势、降低到临界温度以下所用的时间、电池燃爆节数等参数对比分析,结果表明:加入添加剂后显著提高了细水雾抑制锂电池热失控的能力;三乙醇胺添加剂使细水雾的雾滴表面张力下降,迅速达到降低电池表面温度的效果,并且能有效抑制住锂电池热失控的传递,相比于碳酸氢钠、十二烷基苯磺酸钠两种添加剂,三乙醇胺细水雾抑制锂电池热失控的效率最佳。该研究为保证锂电池航空安全运输提供了理论支持和技术指导。

关键词　锂电池　添加剂　热失控　细水雾
中图法分类号　X949;　**文献标志码**　A

当前锂离子电池(以下简称锂电池)应用广泛,但安全问题却制约着其进一步发展,主要体现在锂电池强放热反应使温度突然升高导致热失控,从而引发严重的燃烧爆炸事故。美国联邦航空管理局(FAA)调查结果[1]表明,1991 年 3 月 ~2015 年 7 月间有 158 起由电池(绝大多数是锂电池)引发的火灾爆炸航空事故。锂电池热失控的危险性引起了国内外学者的广泛关注。张青松等[2]将锂电池热失控现象划分为初爆和燃爆两个阶段,并研究了锂电池热失控的传播过程。Eshetu 等[3]用 Tewarson 量热仪对影响锂电池热失控的主要参数,如 HRR、闪点、有效燃烧热等进行了测定。Webster 等[4,5]和 Summer 等[6]对锂电池燃烧特性和燃烧条件做出了分析,并对现有的灭火剂扑灭锂电池火灾效果进行了研究。Wang 等[7]对锂电池发生热失控的最低温度进行了实验研究,结果表明当温度达到 180 ℃时电池开始发生热失控现象。罗星娜等[8]首次提出了锂离子电池热失控传递的多米诺效应理论模型,并基于计算流体动力学非仿真软件 Fluent 进行了数值模拟。为了解决多米诺效应理论模型的可信度问题,张青松等[9]进一步进行了实验验证,证实了模型的可行性,并依据实验结果对原有模型进行了改进使其可用于工程实际中。

哈龙灭火剂曾是世界主流的灭火产品,但对臭氧层有着严重的破坏作用,便逐渐淘汰,寻求哈龙灭火剂替代技术是火灾科学技术前沿研究领域之一。细水雾凭借着其高灭火效率和环保型在众多新兴灭火技术中脱颖而出。Bill 等[10]研究了细水雾扑灭轮船发动机室火灾的灭火效果。葛晓霞等[11]分析了细水雾的灭火过程,总结了细水雾灭火系统应用研究的新进展。龙芸[12]以国内外一些灭火试验参数为依据,阐述了细水雾灭火系统灭火效能、应用场所及工程造价等问题。但单纯的细水雾灭火技术的灭火效果和范围有很大的局限性,为了进一步提高细水雾的灭火效率,含添加剂的细水雾成为了广大学者研究的方向。Andrew 等[13]主要研究在细水雾中添加发泡剂对于木垛火、油类火的灭火性能影响。Chelliah 等[14]对碱金属类灭火添加剂性能进行了研究,结果表明碱金属作为细水雾添加剂灭火的效果有限。King 等[15]研究了含醋酸钾和碘化钠的细水雾灭火效果,结果表明其灭火效果比纯水还要差。孙智灏等[16]试验研究了在细水雾中添加表面活性剂对扑灭油池火的增强效果。

国内外对含添加剂细水雾抑制锂电池热失控的研究较少,主要集中于锂电池热失控及燃爆特征和含添加剂细水雾扑灭普通火灾有效性研究。现提出用含添加剂的细水雾代替哈龙灭火剂,通过对比含不同添加剂的细水雾抑制锂电池热失控实验的效果,深入了解添加剂种类对锂电池温度变化、燃爆节数的影响,为进一步研究细水雾抑制锂电池热失控

2017 年 5 月 19 日收到　国家自然科学基金与中国民用航空局(U1333123)、中央高校基本科研业务费(3122017050)和中央高校基本科研业务费自助项目(Y17-27)资助
第一作者简介:张青松(1977—),男,河北晋州人,博士,副教授。研究方向:危险品航空运输安全。E-mail:nkzqsong@163.com。
*通信作者简介:程相静。E-mail:2657246630@qq.com。

的工作了提供一个理论支撑和参考。

1　含添加剂细水雾抑制锂电池热失控实验设计

1.1　实验平台

为了安全有效的进行含添加剂细水雾抑制锂电池热失控实验，自主设计并建造了锂电池火灾爆炸实验舱，配备手动高压雾化机组成了实验平台。如图 1 所示。

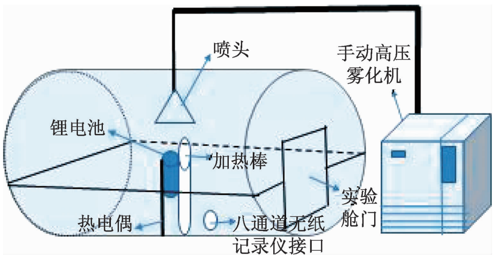

图 1　实验平台结构

Fig. 1　Experimental platform structure

图 1 中，实验舱由有效长为 50 cm、直径为 50 cm 的不锈钢构成，其容积为 20 L。实验选用最常见的 18650 型圆柱形锂电池，直径 18 mm，高度 65 mm，满电量为 2 600 mA·h。在测试电池表面安装热电偶用于监测实验过程中电池的温度变化，实验数据通过外接的八通道无纸记录仪来导出。测温选用 WRNK—191 铠装式热电偶，有效测温范围为 0 ~ 1 100 ℃。利用铁丝将自制的长度为 100 mm，直径为 18 mm 的加热棒与锂电池束缚在一起，利用程序升温仪对加热棒进行加热，从而使锂电池发生热失控。细水雾由 6 MPa 的手动高压雾化机提供压力经喷头产生，位于锂电池的正上方。细水雾的喷出时间可自主设定，以确保每次实验喷出的细水雾水量相同。

1.2　添加剂的选择及实验方案

细水雾的添加剂种类极其繁多，但按照作用机理可分为两类：一类是能够改变水的物理性质，如降低水的表面张力，增加水的汽化潜热、附着力和黏度等。这类物质的灭火机理主要为物理作用。第二类为能够终止燃烧链式反应的物质。这类物质能够电离出阴阳离子捕获反应中的自由基，其灭火机理主要为化学作用。综合考虑实验的经济性和效果，现选用了上述两大类添加剂的代表性物质：十二烷基苯磺酸钠、三乙醇胺和碳酸氢钠。十二烷基苯磺酸钠、三乙醇胺是表面活性剂的一种，是一种常见的细水雾物理添加剂；碳酸氢钠易电离出 Na^+ 和 HCO_3^-，可捕获燃烧反应的 H·、O·和 OH·，阻断反应链的继续进行，是典型的化学添加剂，具体的添加剂含量如表 1 所示。

表 1　实验所用细水雾添加剂实验方案

Table 1　Experimental water mist additives used in the experimental program　　%

方案	药剂名称	添加量(质量分数)		
方案一	十二烷基苯磺酸钠	0. 20	0. 40	0. 60
方案二	三乙醇胺	0. 08	0. 16	0. 24
方案三	碳酸氢钠	2. 5	5. 0	7. 5

选用四节锂电池在实验舱中进行燃烧实验，排列方式为直线型，如图 2 所示。图 2 中大圆表示电池或者加热棒；小圆表示热电偶，用来实时监测电池的温度变化，圈中数字表示热电偶对应无纸记录仪上的通道数。

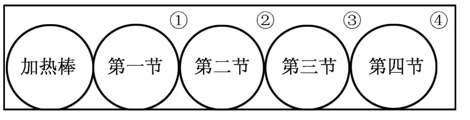

图 2　锂电池的排布方式

Fig. 2　Lithium battery arrangement

以恒定升温速度对加热棒进行加热，当第一节锂电池发生燃爆后，停止加热，同时开启高压雾化机，在压力的作用下，将已经配置好的溶液经过喷头以雾化的状态喷出，形成细水雾，所用喷水流量为 300 mL。待八通道无纸记录仪上所有电池温度恢复室温(约 25℃)时停止实验，断开所有电源，开启实验舱门。如表 1 所示，实验共有三种方案，每种方案有三种不同的百分含量，共计 9 组实验，每组实验均进行三次，选取每种方案中效果最佳的一组进行对比分析，除此之外，使用纯水细水雾作为空白对照组，使添加剂实验结果更具科学性。

2　含添加剂细水雾抑制锂电池热失控有效性分析

2.1　实验现象

实验过程中，如图 3 所示随着温度的逐渐升高，正极附近在某时刻开始喷出少量的气体，继续加热一段时间后，锂电池发生热失控现象，火光四射，发出耀眼的白光并产生浓烈的黑烟，伴随强烈的响声，此刻开始施加含添加剂的细水雾。不同的添加剂细水雾作用后效果为：喷纯水细水雾后，火焰减弱；喷射三乙醇胺细水雾后，火焰熄灭，后续实验过程中无爆炸现象发生；施加含十二烷基苯磺酸钠的细水雾后，火光消失，随后听到一声爆炸响声；施加含碳酸氢钠细水雾后，火焰依然燃烧旺盛，随后听到一声爆炸响声。

2.2　第一节锂电池热失控现象分析

细水雾的施加节点是第一节电池发生热失控之后，研究第一节电池在施加细水雾之后的温度变化，可以看出加入添加剂后的细水雾对锂电池的热失控

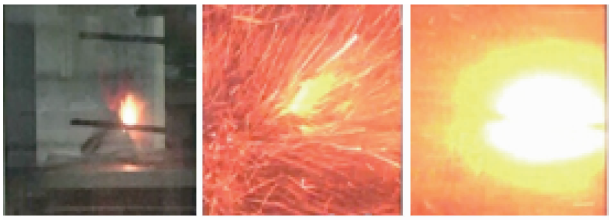

图 3 锂电池发生热失控的实验现象

Fig. 3 Experimental phenomena of thermal runaway in lithium batteries

的抑制效果，如图 4 所示。为了了解含添加剂细水雾对锂电池的作用效果，引入锂电池的热失控临界温度。锂电池发生热失控的最低温度为 180 ℃[7]，就是说当温度降低到 180 ℃以下，锂电池发生热失控的可能性将会极大的降低，所以将 180 ℃作为热失控临界温度。表 2 给出了含添加剂细水雾作用后最大的降温速率以及降低到临界温度所用的时间。

结合图 4 与表 2 可以看出，第一节电池燃爆后，开启细水雾，电池温度立即下降，热失控得到抑制，但不同添加剂对热失控的抑制效果不同。其中降温速率最大的是三乙醇胺，最小的是碳酸氢钠；降低到临界温度所用的时间最短的是三乙醇胺，最长的是碳酸氢钠。表明在同等条件下，三乙醇胺细水雾可将发生热失控的电池温度迅速降低到临界温度以下，对于第二节电池来说，已经失去了可能引发其热失控的热源，有效地抑制了锂电池热失控的传递。

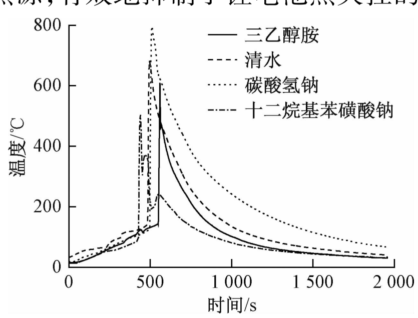

图 4 不同添加剂细水雾施加后第一节电池的温度变化曲线

Fig. 4 The temperature change curve of the first battery after the addition of the additive water mist

表 2 不同指标下三种添加剂细水雾的作用效果

Table 2 Effect of three additives on water mist under different indexes

细水雾添加剂种类	最大降温速率/(℃·s⁻¹)	降低到临界温度所用时间/s
碳酸氢钠	3	678
纯水	4	384
十二烷基苯磺酸钠	16	361
三乙醇胺	25	273

2.3 多节锂电池热失控传递效率分析

在施加细水雾后，最直接的影响是四节电池的表面温度，随着细水雾的持续施加，电池表面温度以及热失控的传递效率也在发生变化，图 5 给出了三

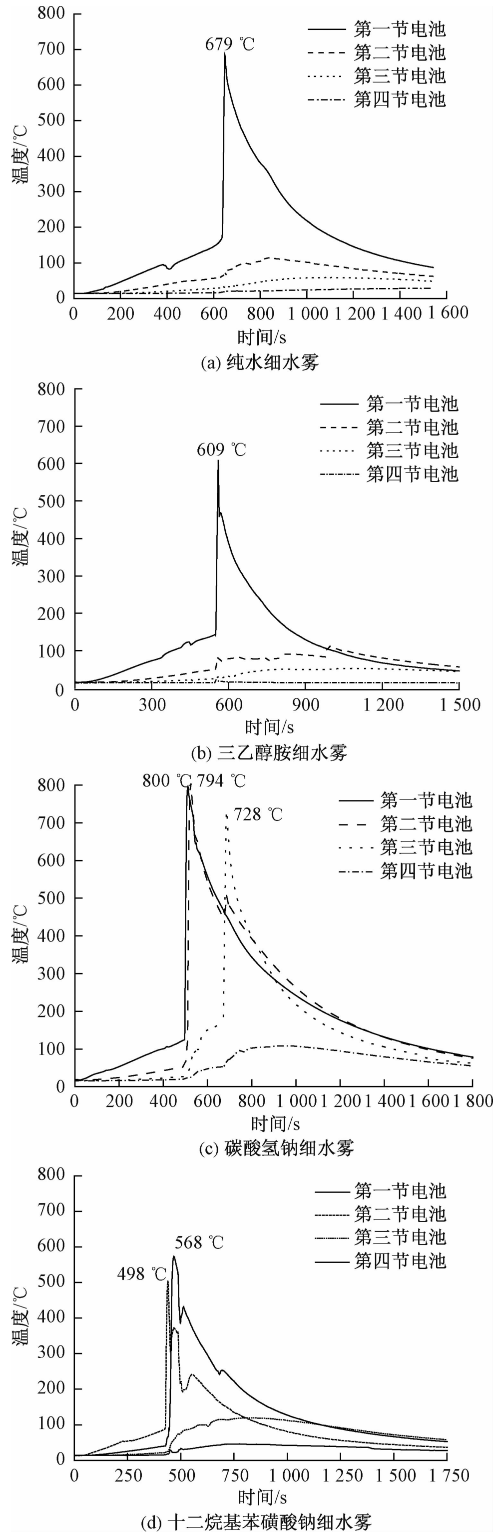

图 5 不同添加剂细水雾施加后锂电池的温度变化

Fig. 5 Variation of the temperature of the lithium battery after the application of different additives

种添加剂细水雾和纯水细水雾施加后锂电池温度变化的趋势。

对比图 5(a)与图 5(b)可知,三乙醇胺细水雾施加后电池最高温度下降,并且降温速率也较纯水细水雾大。图 5(b)中只出现一个温度高峰,说明含三乙醇胺细水雾施加后温度显著降低,并且锂电池热失控传递多米诺效应得到抑制。三乙醇胺作为表面活性剂,极大地降低了细水雾的表面张力,迅速形成一层水膜覆盖在锂电池表面,隔绝氧气与释放出来的可燃气体继续发生反应,达到了降温的效果。同时三乙醇胺还有乳化剂的作用,最终降低了锂电池热失控传递的效率。表 3 给出了各种添加剂细水雾作用后四节电池的最高温度以及发生热失控的节数。

结合表 3 与图 5(c)可知,碳酸氢钠加入后的细水雾作用于锂电池后,温度达到 800 ℃,为后续电池发生热失控的引发提供了一个温度条件。实验结果表明碳酸氢钠无法发挥出化学作用,原因是碳酸氢钠无法直接接触燃烧反应物质,因此发生了两节电池燃爆,对应图 5(c)中出现的两个温度高峰。并且还降低了细水雾抑制锂电池热失控的效果,进一步分析认为碳酸氢钠的加入改变了细水雾的粒径分布,使得到达锂电池表面的雾滴数量降低。相比于碳酸氢钠,十二烷基苯磺酸钠加入到细水雾中仅仅只是降低了表面温度,却无法抑制锂电池热失控的传递。

表 3　含不同添加剂细水雾作用后各节电池的最高温度及燃爆节数

Table 3　With different additives after the action of water mist the maximum temperature of the battery and the number of bursts

细水雾添加剂种类	电池温度/℃				热失控
	第 1 节	第 2 节	第 3 节	第 4 节	节数/节
纯水	679	90	50	20	1
三乙醇胺	609	110	60	16	1
十二烷基苯磺酸钠	568	498	119	46	2
碳酸氢钠	800	794	728	110	3

3　结论

(1)通过实验对比发现,含三乙醇胺细水雾施加后第一节电池表面温度下降速率最大、降低到临界温度以下所用时间最少,相比而言,碳酸氢钠细水雾施加后下降速率最小、所用时间最多。

(2)三乙醇胺与十二烷基苯磺酸钠均为物理添加剂,但作用效果不同。十二烷基苯磺酸钠细水雾可以短时间内降低温度,但不可抑制热失控传递;三乙醇胺细水雾施加后即可迅速降低温度,又能有效抑制锂电池的热失控传递。

(3)含添加剂细水雾灭锂电池火灾实验可初步判定三乙醇胺细水雾可增强灭火效果,但要运用到实际生活中还需进一步确定最佳含量。此外,含添加剂细水雾的灭火系统还可运用到航空运输领域中,为安全、有效、经济地减少火灾发生提供了一个新途径。

参　考　文　献

1　Federal Aviation Administration. Aviation cargo and passenger baggage incidents involving smoke, fire, extreme heat or explosion. FAA Office of Security and Hazardous Materials Safety, 2015

2　张青松, 郭超超, 秦帅星. 锂离子电池燃爆特征及空运安全性研究. 中国安全科学学报, 2016; 26(2): 50—55
Zhang Qingsong, Guo Chaochao, Qin Shuaixing. Study on lithium-ion batteries explosive characteristics and aviation transporation safety. China Safety Science Journal, 2016; 26(2):50—55

3　Eshetu G G, Grugeon S, *et al.* In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium-ion batteries. Physici, 2013; (15): 9145—9155

4　Webster H. Flammability assessment of bulk-packed, nonrechargeable lithium primary batteries in transport category aircraft. FAA Technical Center, DOT/FAA/AR－04/26, 2004

5　Webster H. Flammability assessment of bulk-packed, rechargeable lithium-ion cells in transport category aircraft. FAA Report, DOT/FAA/AR－06/38, 2006

6　Summer S M. Flammability assessment of lithium-ion and lithium-ion polymer battery cells designed for aircraft power usage. FAA Report, DOT/FAA/AR－09/55, 2010

7　Wang Q S, Ping P, Zhao X J, *et al.* Thermal runaway caused fire and explosion of lithium-ion battery. Journal of Power Sources, 2012; 208:210—224

8　罗星娜, 张青松, 戚瀚鹏, 等. 基于计算流体动力学的锂离子电池热失控多米诺效应研究. 科学技术与工程, 2014; 14(33): 327—332
Luo Xingna, Zhang Qingsong, Qi Hanpeng, *et al.* Lithium-ion battery thermal runaway domino effect analysis based on the CFD. Science Technology and Engineering, 2014; 14(33): 327—332

9　张青松, 姜乃文, 罗星娜, 等. 锂离子电池热失控多米诺效应实证研究. 科学技术与工程, 2016; 16(10):252—256
Zhang Qingsong, Jiang Naiwen, Luo Xingna, *et al.* Lithium-ion battery thermal runaway domino effect experimental verification research. Science Technology and Engineering, 2016; 16(10):252—256

10　Bill R G, Hansen R L, Richards K. Fine-spray(water mist) protection of shipboard engine rooms. Fire Safety Journal, 1997; 29(4): 317—336

11　葛晓霞, 张学魁. 细水雾灭火系统技术研究进展. 中国公共安全(学术版), 2006; 12(2): 74—77
Ge Xiaoxia, Zhang Xuekui. Review on water mist fire suppression system. China Public Security (Academy Edition), 2006; 12(2): 74—77

12　龙　芸. 细水雾灭火系统现状及其应用. 消防技术与产品信

息, 2004; (12): 63—67
Long Yun. Present situation and application of water mist fire extinguishing system. Fire Technology and Product Information, 2004; (12):63—67
13 Andrew K K. The effect of foam additives on the fire suppression efficiency of water mist. Ottawa: Institute for Research in Construction. National Research Council, 1994
14 Chelliah H K, Lazzarini A K, Wanigarathne P C, *et al.* Inhibition of premixed and non-premixed flames with fine droplets of water and solutions. Proceedings of the Combustion Institute, 2002; 29(1): 369—376
15 King M D, Yang J C. Evaporation of a small water droplet containing an additives. Proceedings of the ASME National Heat Transfer Conference, Baltimore, August, 1997
16 孙智灏, 蒋军成, 展 望, 等. 含表面活性剂细水雾的灭火性能. 南京工业大学学报, 2014; 36(4): 74—78
Sun Zhihao, Jiang Juncheng, Zhan Wang, *et al.* Fire suppression performance of water mist with surfactant additive. Journal of Nanjing Tech University, 2014; 36(4): 74—78

Experimental Study on Suppressing Thermal Control of Lithium-ion Batteries with Additive Water Mist

ZHANG Qing-song, CHENG Xiang-jing*, BAI Wei, CAO Wen-jie
(School of Economics and Management, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

[**Abstract**] In order to improve water mist to suppress the thermal runaway efficiency of the lithium battery, the experimental study on the thermal runaway of lithium batteries with different additives is presented. Through the comparison of the temperature change trend of the lithium battery, the time reduced to critical temperature, and the number of battery bursts analysis, the comparative shows that: the addition of physical additives significantly improved the ability of water mist to inhibit the thermal runaway of lithium batteries. Triethanolamine additive decreased the surface tension of water mist droplets, and achieve the effect of reducing the temperature of the surface of the battery. Compared to the two additives, sodium bicarbonate and twelve alkyl benzene sulfonate, triethanolamine water mist show the best efficiency in suppressing thermal runaway of lithium battery. The study provides theoretical support and technical guidance to ensure the safe transport of lithium batteries aviation.

[**Key words**] lithium battery additive hot runaway water mist