

轨道交通用钛酸锂电池热失控传播抑制试验研究

赵梦晨¹ 王宏伟¹ 王文恺² 翟君³

1. 天津轨道交通集团有限公司 天津 300380

2. 合肥科大立安安全技术有限责任公司 安徽 合肥 230088

3. 中国铁路设计集团有限公司 天津 300380

摘要：本文以某额定容量为70Ah的软包钛酸锂电池模组为对象开展了热失控抑制试验。试验结果表明：全氟己酮灭火装置能够快速扑灭该钛酸锂电池热失控燃烧产生的明火，降低已失控电池单体的热失控速度，延缓热失控向相邻电池单体的传播。此外，在热失控早期启动全氟己酮灭火装置作用能够将电池温度、可燃性气体浓度等降到更低水平，更有效地抑制电池热失控。

关键字：钛酸锂电池；全氟己酮；热失控传播

引言

目前商用化比较广泛的锂离子电池主要有磷酸铁锂电池、三元锂电池和钛酸锂电池，其中磷酸铁锂电池和三元锂电池在电动汽车领域已有广泛应用，钛酸锂电池由于能量密度较低且目前生产成本较高，在电动汽车中应用较少，但其凭借安全性高、循环寿命长、工作温度范围宽、快速充放电性能好等优势受到轨道交通行业的青睐。已有一些学者对钛酸锂电池自身性质和热失控特性等方面进行了研究。马勇等人^[1]综述了钛酸锂电池的结构特征以及合成方法对钛酸锂材料电化学性能的影响；王绥军等人^[2]对比分析了三元锂电池和钛酸锂电池在高温和低温工况下电池全寿命周期内性能衰退规律。齐洪峰等人^[3]对钛酸锂电池热失控安全性进行了研究，表明在针刺、挤压等机械滥用条件下，钛酸锂电池表现出良好的抗滥用风险能力。

本文选取某70Ah的钛酸锂电池模组作为试验对象，探究了全氟己酮灭火装置对其热失控后火灾的扑灭效果和对热失控的抑制效果，可为钛酸锂电池在实际应用中的相关安全设计提供一定的参考建议。

1 材料与试验

1.1 电池样本

试验所使用的钛酸锂电池模组为某国产商用软包可充电钛酸锂电池，负极材料为钛酸锂（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ），电池尺寸为217mm×128mm×35mm，额定容量为70Ah，最大截止电压2.8V，最小截止电压1.5V，试验前充电至100%SOC状态。

1.2 试验平台

基金项目：住房和城乡建设部2022年科学技术计划项目《城市轨道交通运营列车车厢火灾自动控制及报警系统研究》(2022-K-047)

试验在半封闭燃烧室中进行，燃烧室参考实际应用环境中的某车载设备电池箱设计定制，尺寸为585mm×265mm×475mm，其主体由不锈钢板制成，正面开窗并安设防爆玻璃用于观察并监控试验；顶部开有小孔并连接全氟己酮灭火装置，参考DB37/T3642-2019《全氟己酮灭火系统设计施工及验收规范》^[4]，选用某设计喷洒压力0.9~1.5MPa，贮存容量0.7kg，释放时间≤15s的二元感温自启动型全氟己酮灭火装置，启动后可快速将全氟己酮喷洒覆盖燃烧室内空间。侧上方开小孔供四合一探测器接入；背面底部开口以供热电偶、电源线等穿行。试验时内部夹具两侧空间用防火棉填充，模拟实际情况电池所处的狭窄环境。

1.3 工况设置

为探究试验钛酸锂电池热失控燃烧情况，工况一设置一组无灭火装置干预的电池热失控试验作为空白对照组；工况二设置一组电池热失控产生明火后喷放全氟己酮灭火的情况作；为探究全氟己酮灭火装置在热失控早期对电池热失控的抑制效果，设计了工况三。

表1 试验工况一览

工况	电池参数	灭火系统	试验条件
工况一	电池模组	无	空白对照
工况二	电池模组	全氟己酮	灭火试验，点燃后灭火
工况三	电池模组	全氟己酮	灭火试验，热失控后抑制燃烧

1.4 试验步骤

(1) 试验前先使用充放电循环测试仪，以恒压恒流（2.8V，10A）将试验钛酸锂电池模组充电至100%SOC状态。将钛酸锂电池、热电偶、电加热片（220V，400W，尺寸与电池接触面一致）、电打火、探测器等布置在相应位置并固定。如图1所示，TC1至TC6分别为加

热片和电池单体之间以及电池单体与电池单体之间中心点位置,TC7为电池正上方10cm处。

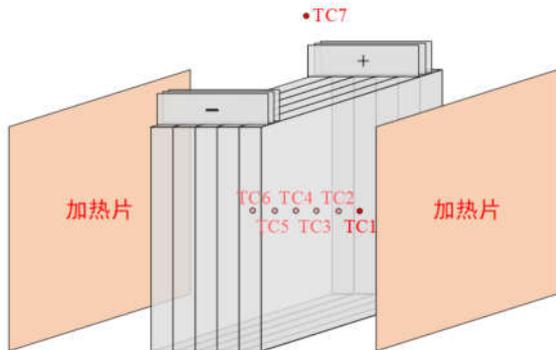


图1 热电偶布设示意图

(2) 测试热电偶等数据采集设备,均处于正常工作状态后,启动电加热片;打开高清摄像机和红外热成像仪记录试验过程情况。

(3) 工况一情况,成功触发电池热失控后,断开加热片电源并开启电打火;

工况二情况,当被加热电池发生热失控后5s左右,断开加热片电源,启动电打火装置,产生明火后,启动全氟己酮灭火装置,灭火后间歇启动电打火,观察后续是否产生明火;

工况三情况,当报警装置报警后,断开加热片电源,立刻启动全氟己酮灭火装置,此后间歇启动电打火,观察后续是否能点燃。

2 结果与讨论

2.1 燃烧现象分析

工况一中,在无灭火装置介入下,电池模组热失控产气后约5s开启电打火,电池出现爆燃随后自然熄灭,此后多次电打火,出现多次复燃。最后随着电池温度进一

步升高,热失控蔓延至其他电池单体,箱体内总产气速率显著增加,外界空气难以进入箱体内,箱体内氧气浓度大幅降低,进而导致后续无法点燃,试验后观察所有电芯均发生热失控。

在工况二中,试验第一次点燃后约10s即快速喷入全氟己酮,观察到火焰瞬间熄灭,但电池仍在缓慢产气。火焰熄灭后约70s再次开启电打火未能点燃,此后每隔约1min均尝试无法点燃。

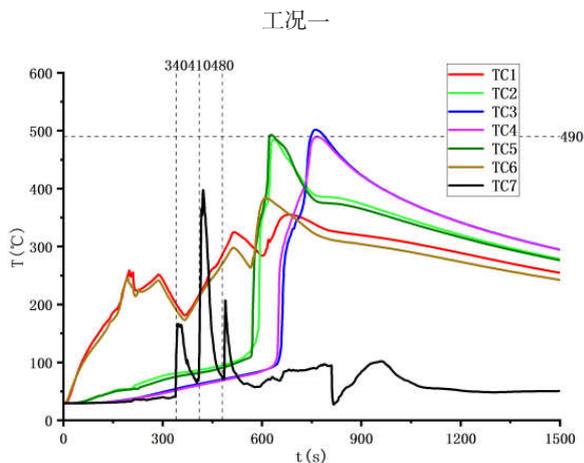
工况三在探测器一开始报警时便喷入全氟己酮,约100s后开启电打火未能点燃,此后每隔约1min再次尝试点火均无法点燃。

2.2 温度监测数据分析

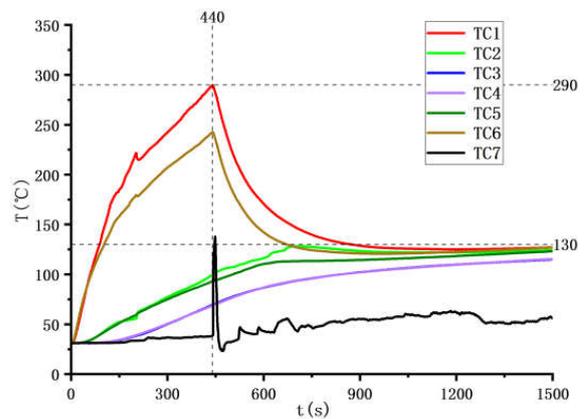
由图2中a可以看出,工况一中340s时,初次点燃产生的短暂较强明火使电池上方测温点TC7温度曲线产生明显陡增。比较电池最外侧测点TC1&TC6、次内侧电池测点TC2&TC5、最内侧电池测点TC3&TC4三组数据,可以看出温度突变顺序依次为TC1&TC6、TC2&TC5、TC3&TC4,说明电池热失控发生了明显的由外向内的传递,直至最终失控完全后,电池整体温度缓慢自然降低。过程中热失控最高温度可达约500℃,失控结束后热量散失缓慢,长时间维持在较高的温度。

图2中b可以看出,工况二整个过程中体系最高温度仅约290℃,全氟己酮灭火装置作用后电池温度明显降低,稳定后电池模组温度约在130℃以下,热失控程度已受到明显抑制。

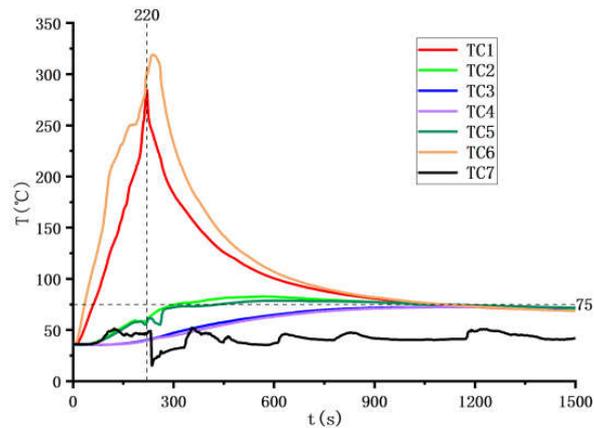
图2中c可以看出,工况三在热失控早期即喷放全氟己酮对电池热失控抑制效果更好,工况三中稳定后的电池温度约在75℃下,相较工况二130℃有明显降低,试验后观察进最外侧电芯发生了热失控,未发生热传播。



(a) 工况一热电偶测温数据图



(b) 工况二热电偶测温数据图



(c)工况三热电偶测温数据图

图2 各工况热电偶温度和四合一探测器监测数据图

3 结论与展望

本试验采用全氟己酮灭火装置对70Ah软包钛酸锂电池模组进行了模拟实际应用电池箱环境下的热失控抑制研究,总计可得出以下结论。

(1) 该钛酸锂电池模组热失控后会产生大量可燃性气体,能够被点燃产生明火,在无外界灭火装置作用时,电池热失控会持续进行并在相邻电池单体间发生传播,最终导致电池模组彻底烧毁。

(2) 全氟己酮灭火装置能够迅速扑灭明火,降低已发生热失控电池单体的失控速率,并延缓热失控向相邻电池单体的传播。但全氟己酮灭火装置并不能终止失火后已失控电池单体的热失控进程。

(3) 在热失控早期释放全氟己酮,相较于热失控剧烈发生后再释放全氟己酮灭火,能使电池温度降到更低的水平,从而更为有效地抑制热失控的进行。

本试验仅对特定环境下特定电池的热失控抑制情况做了研究,在今后钛酸锂电池热失控抑制试验研究中,对于全氟己酮灭火装置,可以考虑加大其单次用量,

或采用点动式喷放的方式,进一步优化其对封闭电池箱内的灭火及热失控抑制效果,以期在实际应用环境中能够更长时间地保护已发生热失控的电池单体热失控不扩散且后续不复燃。对于热失控的监测方面,可以考虑从更多方面进行监测,如增加电池电压、环境颗粒物和酯类物质浓度等监测指标,优化电池热失控的监测方式,实现对热失控更早期的发现,从时间上优化全氟己酮灭火装置对电池的保护效果。

参考文献

- [1]马勇,陈品德,秦龙威,文春鹏,夏鑫.锂离子电池材料钛酸锂的研究进展[J].电源技术,2024,第48卷(1): 26-31
- [2]王绥军,孙召琴,于冉,胡晨,金翼.三元电池和钛酸锂电池性能失效研究[J].电源技术,2023,第47卷(6): 729-733
- [3]齐洪峰,王轶欧,张言茹.钛酸锂电池热失控安全性研究[J].铁道技术标准(中英文),2021,第3卷(11): 25-29
- [4]山东省市场监督管理局.全氟己酮灭火系统设计、施工及验收规范:DB37/T 3642—2019[S/OL].