

电动自行车用锂离子电池燃烧特性技术研究

余章龙, 史冬, 方升, 毕山松, 黄博龙, 张杭, 沈雪玲, 高哲峰, 崔义*, 方彦彦*

(国联汽车动力电池研究院有限责任公司, 北京 100088)

摘要: 电动自行车锂离子电池燃烧特性研究对明确电动自行车锂离子电池组火灾的危害性有着重要作用。结果表明, 电动自行车电池燃烧时火焰高度与电池种类有着密切关系。锰酸锂电池火焰高度比同容量的磷酸铁锂高 10 cm, 宽度大 10~15 cm, 燃烧时长是磷酸铁锂的 1/3, 最大热释放速率是磷酸铁锂的 4 倍, 热释放量是磷酸铁锂的 2 倍。48 V 锰锂电池模组在充电仓格中燃烧最大质量损失速率为 8 g/s, 最大热释放速率高达 80 kW, 总热释放量 32.5 MJ, 相当于 7.7 kg TNT 爆炸当量。电动自行车电池燃烧特性测试结果, 可以为电动自行车电池火灾危险性评估提供数据支撑, 为电动自行车灭火技术设计和实施奠定理论基础。

关键词: 燃烧特性; 电动自行车; 锂离子电池; 磷酸铁锂; 锰酸锂

Combustion Characteristics Study of Lithium-ion Battery for Electric Bicycle

Yu Zhanglong, Shi Dong, Fang Sheng, Bi Shansong, Huang Bolong, Zhang Hang,

Sheng Xueling, Gao Zhefeng, Cui Yi*, Fang Yanyan*

(China Automotive Battery Research Institute Co. Ltd., Beijing 100088, People's Republic of China)

Abstract: Combustion characteristics analysis for electric bicycle batteries plays an important role in determining the fire hazard of lithium-ion battery for electric bicycles. The results show that the flame characteristics of the electric bicycle battery is closely related to the battery type (eg. lithium manganese or lithium iron phosphate battery). The flame shape of lithium manganate battery is 10 cm higher and 10~15 cm wider than that of lithium iron phosphate battery with the same capacity. Moreover, the maximum heat release rate of lithium manganate battery is 4 times, the heat release amount is 2 times and the combustion time is 1/3 times to that of lithium iron phosphate battery. In combustion characteristics test for lithium-ion battery module, a 48 V lithium manganese battery module shows a maximum mass loss rate of 8 g/s, a maximum heat release rate of about 80 kW during its burning, and the total released heat is 32.5 MJ which equivalents to 7.7 kg TNT explosion energy. The test results of combustion characteristics can provide important data

support for the fire risk assessment of electric bicycle batteries, and lay the theoretical foundation for electric bicycle fire extinguishing technology.

Keywords : Combustion characteristics; Electric Bicycle; Lithium-ion battery; Lithium iron phosphate; Lithium manganate

1 前言

随着新能源产业的迅速发展,电动自行车因其经济、方便、快速、环保等特点,成为居民近距离出行的首选交通工具。据悉,2021年我国电动自行车年保有量已突破3亿辆。然而电动自行车的安全问题也成为广大市民关注的重点,根据国家应急管理部消防救援局统计数据,2022年第一季度,我国电动自行车火灾事件高达3777起,平均每天超过400起,同比上升35.9%^[1]。

无论是电动自行车电池和电动汽车电池,其起火的主要原因往往是机械滥用、电滥用、热滥用导致发生电池出现热失控^[2-5]。锂离子电池组发生热失控后,往往在1~2分钟内火焰温度达到上千度,伴随着大量烟雾的产生^[6-9]。通过研究锂离子电池组的燃烧特性,可以更好地了解锂离子电池组热失控火灾的危险性和规律。Chen M.Y.通过对锂离子一次电池的燃烧特性研究表明锂离子电池燃烧火焰温度高达1200度,同时电池燃烧效率、热释放量和质量损失率同电池单体数量呈正比^[10]。Fu Y.Y.等研究了不同压力下的锂离子电池燃烧特性,结果显示随着压力的降低,平均质量损失率,热释放速率均有所下降^[11]。Peiyan Q.I.和 Larsson等通过对锂电池燃烧过程研究发现,锂电池燃烧除了火灾危害外,还释放出大量的有毒气体,最高有毒气体浓度可达到致死浓度的5.38倍^[12]。

如上述国内外研究所示,小型锂离子电池的火灾危害已经非常巨大,电池模组的火灾危害大小可想而知。然而目前针对电动自行车锂离子电池组的火灾特性研究却较少,姚效刚等研究磷酸铁锂模组燃烧特性和火灾特点,得出电池模组为三维喷射火的燃烧状态^[13]。为了给电动自行车锂离子电池安全设计及灭火提供理论和技术支持,笔者采用电池燃烧热释放速率测试装置测试了常用的单体电池和48V电动自行车电池组火灾燃烧特性,从而形成电动自行车锂离子电池组燃烧特性研究方法,为电动自行车锂离子电池安全设计及灭火技术提供理论和技术支持。

2 试验

2.1 试验装置

试验装置示意图如图 1 (a) 所示, 所用电池燃烧热释放速率测试装置厂商: 苏州菲尼克斯仪器有限公司, 型号: PX 07-001), 包含燃烧室、热失控触发装置、电子天平、分析仪和数据记录仪、摄像机等组成。样品通过充放电仪进行过充触发热失控, 通过底部防爆电子天平, 实时监测样品在试验过程中质量变化。样品在失控扩散过程的温度通过温感线连接至数据记录仪, 产生的气体通过气体分析仪测量后获得样品在热失控扩散过程中气体成分和热量分析。

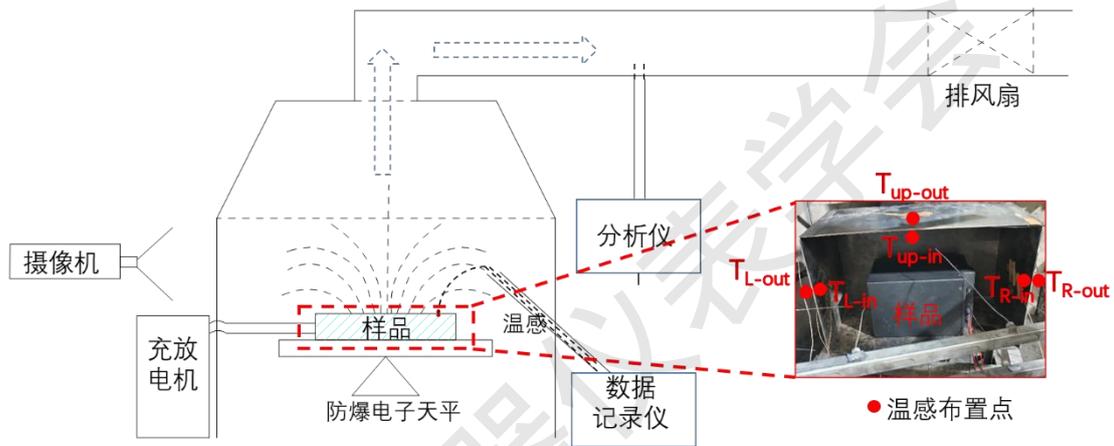


图 1 燃烧特性实验研究装置平台示意图

2.2 试验方法

为验证燃烧特性测试方法不同种类的电动自行车电池的适应性, 选取 12Ah、24Ah、36Ah 锰酸锂电池单体, 12Ah、24Ah、36Ah 铁锂单体作为对比样品, 采用 1/3C 恒流充电至电压 3.65V, 静置 5min 后 0.05C 充电至电压 3.65V 停止。待样品温度稳定至室温后, 将其安装在电池燃烧热释放速率测试装置中, 对样品进行触发热失控, 同步开启排烟系统、防爆电子天平、气体分析仪、摄像机和热分析系统等进行测试, 记录试验过程数据。试验后待样品温度降低至 60 °C 以下, 停止记录, 并对试验后样品进行拍照。

为了进一步模拟测试方法对电动自行车电池组在用户使用中实际充电过程在充电柜中发生火灾情况时候燃烧特性研究情况, 试验采用 24 Ah 1P13S 的锰酸锂电池组进行测试, 首先采用 1/3C 恒流充电至最高单体电压 3.65 V, 静置 5 min 后 0.05C 充电至最高单体电压 3.65 V 对样品进行满充。将充电后的样品如图 1 方式置于充电柜充电仓格 (长×宽×高: 400 mm×250 mm×200 mm)。铁盒一面呈现开启状态, 连接好充放电仪, 并布置好温感。温感布置分别为铁盒外壁左侧 T_{L-out} 、上侧 T_{up-out} 、右侧 T_{R-out} ; 铁盒内壁左侧 T_{L-in} 、上侧 T_{up-in} 、

右侧 T_{r-in} 以及样品外壳 T_s 。对样品进行触发热失控，同步开启排烟系统、防爆电子天平、气体分析仪、摄像机和热分析系统等进行测试，记录试验过程数据。试验后待样品温度降低至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下，停止记录，并对试验后样品进行拍照。

3 试验结果与分析

3.1 不同体系电池燃烧特性研究

采用电动自行车常用磷酸铁锂和锰酸锂电池作为实验对象，分析验证了不同容量的磷酸铁锂和锰酸锂电池出现热失控后起火的火焰形态。图 2 记录了视频采集到的样品火焰最猛烈的时候情景。对于锰锂电池，不同容量的锰锂电池火焰高度基本在 $70\sim 80\text{ cm}$ 区间内，不同容量的铁锂电池和电池组的火焰高度基本上在 $60\sim 70\text{ cm}$ ，由此可以看出，在火焰的高度，在 $12\text{ Ah}\sim 36\text{ Ah}$ 电池组出现热失控和热失控扩散过程时，火焰高度与每个电芯的容量影响关系不大，但与电芯的材料种类关系较大，铁锂电芯的样品普遍比同容量的锰锂电芯火焰高度低 10 mm 左右。在电池火焰宽度方面，两种材料的电芯火焰宽度均随着电芯容量的升高而呈现线性升高趋势。此外锰锂电池的失控过程中最大火焰宽度比同容量的铁锂电芯火焰宽度宽 $10\sim 15\text{ cm}$ ，表明锰锂电池失控起火过程比铁锂电池更为猛烈。图 2 中各图左下角为电池燃烧的持续时间，从图 2 所示，两种电池随着容量升高，燃烧的持续时间也在上升，有意义的是，铁锂电池燃烧持续时间比锰锂时间普遍偏长，是相同容量的锰锂电池组的 3 倍。

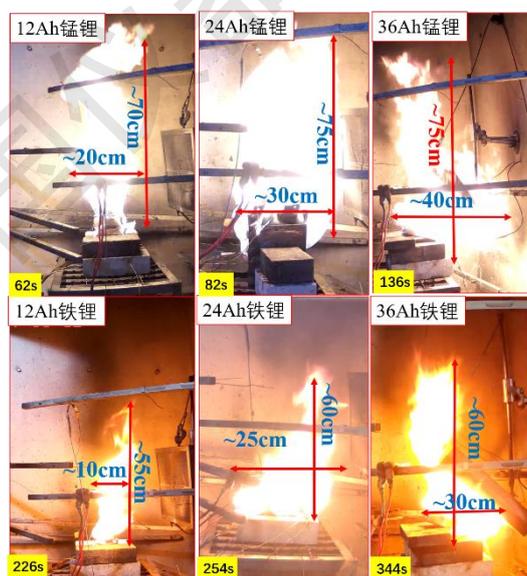


图 2 不同电池&电池组燃烧火焰状态

铁锂电池燃烧时间比锰锂长，其主要原因是因为锰锂电池燃烧起来比铁锂电池组火焰更大，单位时间释放的能量也越大。图 3 是这些电池在燃烧过充中的燃烧特性，包含热释放速率和总热释放量。从图 3a) 中可以看出， 12 Ah 、 24 Ah 、 36 Ah 锰锂电池最大热释放速率约

为 50~60 kW，12 Ah、24 Ah、36 Ah 铁锂电池最大热释放速率约为 10~15 kW，是锰酸锂电池的 1/5~1/4，表明热释放速率主要与电池体系相关性较大，锰锂电池燃烧过程更为迅猛。单体电池的最大热释放速率随电池容量变化情况较小，这主要是因为单体电池燃烧过程中，容量会影响其热释放时间。图 3 (b) 是不同容量电池锰酸锂电池和铁锂电池热释放总量，从热释放总量上看，同种类型电池，其热释放总量基本上与容量成正比，36 Ah 锰酸锂电池热释放总量约为 3 MJ，是同容量铁锂电池的 2 倍左右。由此可见，锰酸锂电池在出现失控燃烧时候的风险更大，使用过程的安全要求更高。

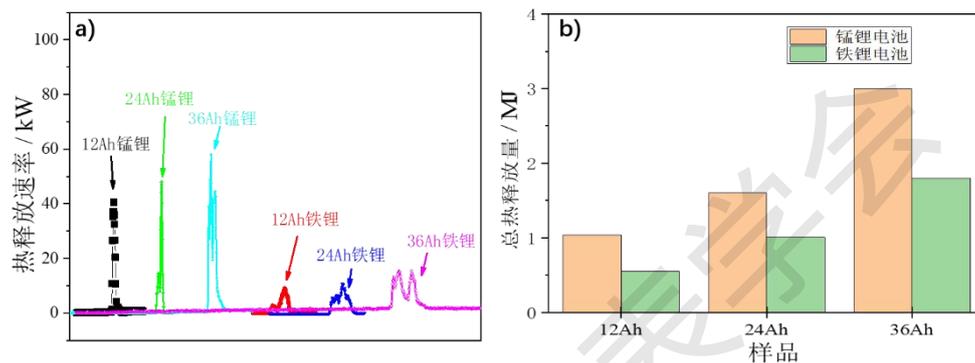


图 3 不同电池&电池组燃烧特性: a) 热释放速率, b) 总热释放量

3.2 锰酸锂电池组燃烧特性

为模拟电动自行车电池组在充电柜中充电引发火灾的燃烧情况，我们将 1P13S 的 36 Ah 锰酸锂电池组置于充电仓格大小的铁盒中，为了便于观察，仓格正面开口，通过摄像机记录不同时间样品的火焰状态。从图 4a)可以看出，样品在触发热失控扩散过程时，450 s 开始冒烟，480 s 出现热失控，此时样品电压开始出现明显下降，在随之而来的样品温度迅速升高，最高样品表明温度达到 600 °C。

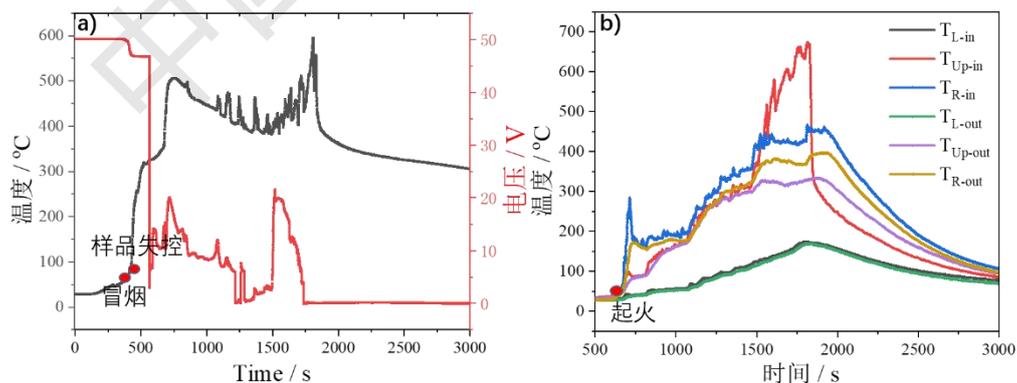


图 4 锰酸锂电池组燃烧过程温度电压曲线: a) 样品外壳温度电压变化曲线, b) 仓格内外壁温度变化

从图 5 可以看出，样品于 598 s 时开始着火，随后火焰在 667 s、799 s、1058 s、1124 s、1215 s、1366 s、1648 s 曾 7 次充满整个充电仓格，火焰充满仓格的次数和电池组中电芯数量存在明显差异，同时火灾后期充满火焰充满仓格的间隙增加，表明电池组在燃烧后期有多

个电芯一起失控。这也可以从图 4 (b) 中也可以看出, 样品从 598 s 开始起航后, 充电仓格右侧内壁 T_{R-in} 为目的迅速升高, 这是被电池组从右侧喷出的火焰直接烘烤的结果。左侧内壁和外壁的温差始终保持的基本一致, 表明左侧受火焰直接炙烤程度较小, 因此内外温差相差不大。在触发热失控扩散 1500 s 后, 充电仓格顶部内壁温度迅速升高, 最高达到 700 °C, 表明此时锰酸锂电池组出现大规模的失控, 火焰从电池组上部直接喷发而出, 造成充电仓格顶部内壁温度剧增, 而此时顶部外侧温度最高也只有 300 °C, 表明在短时间 (约 250 s 左右) 的火焰喷射下, 充电仓格虽然是铁质金属, 但仍能可以较好的格挡住热量扩散到仓格外部, 使得内外温差接近 400 °C, 有利于保护相邻仓格的电池组。

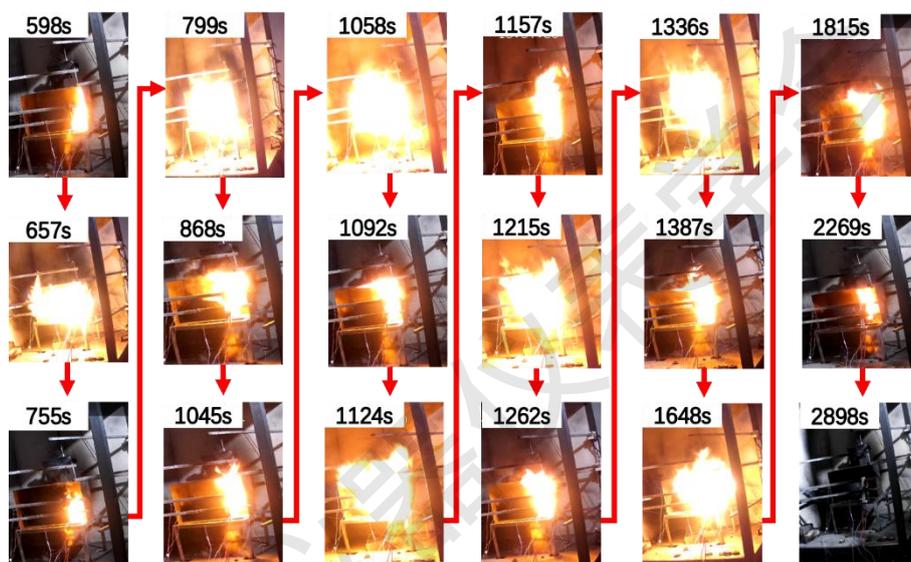


图 5 锰酸锂电池组燃烧过程火焰状态

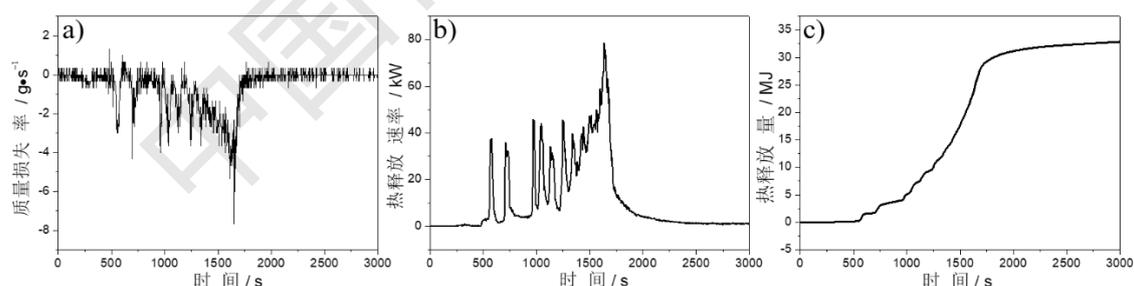


图 6 锰酸锂电池组燃烧特性数据: a) 电池组燃烧过程质量损失速率; b) 电池组燃烧热释放速率; c) 电池组热释放量。

电动自行车电池组出现热失控扩散燃烧时, 部分电解液喷发出来, 导致燃烧, 造成电池质量损失。如图 6(a)所示, 锰酸锂电池组的单节电池出现失控时质量损失速率最大约为 3-4 g/s, 后期多个电芯出现热失控, 质量损失速率最高可达 8 g/s。图 6(b)是锰酸锂电池组燃烧过程中热释放速率变化, 在初始的热失控中, 电池组的单个电芯发生失控, 热释放速率约为 40 kW, 在接下来的热扩散中, 电池组内电芯的热失控发生频率越来越快, 在第 6 个电芯发

生热失控后, 出现多个电芯一起失控最高热释放速率可达 80 kW, 总热释放量到达 32.5 MJ (图 6(c)), 相当于 7.7 kg TNT 爆炸释放的能量。这部分能量, 若完全被水吸收, 可将 140 L 的水温度提升 50 °C。巨大的能量释放, 对电动自行车电池组火灾消防灭火加大了难度, 同时也为其灭火技术设计提供了具体参数指导。

4 结论

通过利用燃烧特性分析方法, 获得了电动自行车电池和电池组发生火灾时的火焰特征参数。结果显示电动自行车单体锂离子电池方面, 同类型电池火焰高度受电池容量影响不大, 而受样品类型影响较大。如锰酸锂火焰高度达 70 cm, 比磷酸铁锂电池高 10 cm。在电池容量区间 12~36 Ah, 无论是锰酸锂电池还是磷酸铁锂电池, 容量每增加 12 Ah, 电池燃烧火焰宽度增加约 10 cm 左右。在同容量情况下, 锰酸锂电池燃烧火焰宽度约比磷酸铁锂宽 10~15 cm, 燃烧时长是磷酸铁锂的 1/3, 最大热释放速率是磷酸铁锂的 4 倍, 热释放量是磷酸铁锂的 2 倍。模组热失控方面, 锰酸锂电池组失控起火后, 火焰有 7 次充满整个充电仓格, 整个持续燃烧时间长达 2300 s, 最大质量损失速率达 8 g/s, 最大热释放速率高达 80 kW, 总热释放量达 32.5 MJ, 相当于 7.7 kg TNT 的爆炸当量。

参考文献:

- [1] 应急管理部消防救援局, 全国一季度火灾 21.9 万起, 死亡 625 人[EB/OL]. (2022-04-04) <https://www.119.gov.cn/article/47Sd3LDSJrA>.
- [2] Ghiji M., Novozhilov V., Moinuddin K., *et.al.* A Review of Lithium-Ion Battery Fire Suppression[J]. *Energies* 2020, 13(19):5117.
- [3] Ouyang, D., Chen, M.; Huang, Q., Weng, J., *et. al.* A Review on the Thermal Hazards of the Lithium-Ion Battery and the Corresponding Countermeasures[J]. *Applied Sci.* 2019, 9(12):2483
- [4] Sun, P., Bisschop, R., Niu, H., *et al.*, A Review of Battery Fires in Electric Vehicles[J]. *Fire Technology* 2020, 56(4), 1361-1410.
- [5] Yuan, S., Chang, C., Yan, S., *et al.*, A review of fire extinguishing agent on suppressing lithium-ion batteries fire [J]. *Journal of Energy Chemistry* 2021, 62, 262-280.
- [6] 付晋, 雍艾华, 黄勇. 电动汽车锂电池灭火技术研究[J]. *消防科学与技术* 2020, 39(3), 374-377.

- [7] 薛东泽, 电动汽车锂电池灭火技术[J]. 消防界(电子版) **2021**, 7(8), 84-85.
- [8] 张磊, 张春颖, 黄昊, 等. 三元锂电池过充诱导燃烧特性的试验研究[J]. 消防科学与技术, **2021**, 40(2), 157-159.
- [9] 卓萍, 高飞, 路世昌. 不同灭火装置对磷酸铁锂电池模组火灾的灭火效果[J]. 消防科学与技术, **2022**, 41(2), 152-156.
- [10] Chen, M. Y., DeZhou, C., Wang, J., *et.al.*, Experimental Study on the Combustion Characteristics of Primary Lithium Batteries Fire[J]. *Fire Technology* **2016**, 52(6), 365-385.
- [11] Fu, Y. Y., Lu, S., Li, K. Y., *et.al.*, An experimental study on burning behaviors of 18650 lithium ion batteries using a cone calorimeter[J]. *Journal of Power Sources* **2015**, 273, 216-222.
- [12] Larsson, F., Andersson, P., Blomqvist, P., *et. al.*, Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests[J]. *Journal of Power Sources* **2014**, 271, 414-420.
- [13] 姚效刚, 郭鹏宇, 王铭民, 等. 磷酸铁锂电池模组燃烧特性与火灾特点研究 2020, 19, 212-217.