

Research on the Oscillation Frequency and Flame Form of Pool Fire of Lithium Battery Electrolyte

Qi Huang, Guoquan Lin, Yanjing Li, Jingwen Jia, Hongcheng Li, Bin Chen, Dongchen Huo

School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang Jiangsu
Email: 1377162120@qq.com

Received: Feb. 28th, 2020; accepted: Mar. 13th, 2020; published: Mar. 20th, 2020

Abstract

The lithium battery is widely used as an efficient and clean new energy. However, electrolyte fire caused by battery overheating has been widely concerned during its use. In this paper, the LBC305-01 electrolyte is used as the fuel to carry out experimental studies on the combustion characteristics of different electrolyte thickness (1 cm, 1.5 cm) for pools with diameters of 6 cm, 8 cm and 10 cm, respectively. Through the analysis of flame form, flame oscillation phenomenon and flame oscillation frequency, the results show that the flame has obvious entrainment in the boiling stage, and the flame presents periodic characteristics of oscillation change such as stretching, expansion, separation, and breaking. Through the analysis of flame oscillation frequency based on Fourier transform principle, there exists linear interconversion between the flame oscillation frequency and the diameter of the pool fire of electrolyte: $f = 0.307D - 0.5$.

Keywords

Lithium Battery Electrolyte, The Pool Fire, Flame Form, Oscillation Frequency

锂电池电解液池火火焰状态及其振荡频率特性研究

黄 芪, 林国权, 李彦静, 贾静文, 李宏铖, 陈 兵, 霍东晨

江苏科技大学能源与动力学院, 江苏 镇江
Email: 1377162120@qq.com

收稿日期: 2020年2月28日; 录用日期: 2020年3月13日; 发布日期: 2020年3月20日

摘要

锂电池作为高效、清洁的新能源被广泛使用,然而在其使用过程中由于电池过热引发的电解液着火问题一直被广泛关注。本文以LBC305-01型电解液为燃料,分别针对6 cm、8 cm和10 cm直径的圆盘,开展不同电解液厚度(1 cm, 1.5 cm)的池火燃烧特性实验研究。通过对火焰状态、火焰振荡现象和火焰振荡频率的分析,结果认为火焰在沸腾阶段有明显的卷吸作用,且火焰呈现拉伸、膨胀、分离、破碎等周期性的振荡变化特性。基于傅里叶变换原理对火焰的振荡频率进行分析,得出电解液池火火焰的振荡频率与直径存在线性变换关系: $f = 0.307D - 0.5$ 。

关键词

锂电池电解液, 池火, 火焰形态, 振荡频率

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

面对能源枯竭和环境污染,人类不得不开发绿色新能源,而锂电池是具有高“能量密度”且在使用过程中不会造成污染的电池[1],同时锂电池具有性能稳定、储存电量大、有效充放电次数高等优点,因此十分符合人类当前的需求。然而,锂电池在使用过程中,一旦使用不当造成电池过热,就会极易引起电池破裂、起火甚至爆炸等一系列安全事故。2013年1月,日航波音787客机因锂电池过热起火而坠毁,损失惨重。据统计,上世纪末至本世纪初的20年间,全球共发生了132起由锂电池火灾引起的航空事故,其中有多起直接导致机毁人亡[2]。因此,开展电解液火灾的燃烧特性实验研究显得尤为重要。

近年来,大量科研工作者对锂电池电解液燃烧特性进行了研究。张旭等[3]通过对锂电池电芯火灾危险性的实验,得出反应放热而不燃烧的电芯材料本身是相对安全的,因此锂电池的安全性主要取决于其使用的电解液是否安全。并且Ribiere [4]发现锂聚合物电池燃烧释放的能量有三分之二都来自于泄露的电解液,可见电解液是否燃烧直接影响着锂电池火灾的发生情况。因此掌握电解液的燃烧机理对于能否控制火灾的发生,以及扑救的最佳时机和灭火效果起着决定性的作用。张磊等[5]进行了热过载锂电池失控特性实验,认为锂电池热失控会产生大量有毒有害气体,且不同化学体系的锂电池燃烧特性差异很大。钱新明等[6]采用ARC分别测试了三种浓度均为1 mol/L的电解液样品,得出绝热条件下它们的放热反应的初始温度略高于180℃,这给我们控制火灾的发生提供了更加量化的依据。美国相关部门通过火盆加热实验测试了锂电池被引燃后的温度变化及其燃烧热,并用Halon1303灭火剂进行灭火,结果发现虽然可以暂时灭火,但是电池内部仍在反应,仍保持着较高温,随时可能复燃[7][8]。这与王爽等人[9]关于锂离子电池安全性研究进展中所得出的结论相吻合。他们的实验结果指出,当锂电池发生火灾时,虽然传统的灭火方式可以扑灭明火,但是电池还会保持一段时间的高温并有复燃的可能性,他们还得出水的冷却效果虽然比较好,但是在使用过程中需要的量十分巨大,同时还会造成环境污染等问题,因此水也不是应对锂电池火灾的最佳处理方法。上述研究较多是针对锂电池热失控及其火灾危险性开展的,但是Roth [10]和Garcia [11]针对18650型锂离子电池开展热失控实验,认为电池燃烧后,电解液分解出的

可燃性气体将被点燃并放热，而未发生受热分解的液态电解液会从泄漏口流出，形成受限圆池，并最终被点燃，引起池火。虽然 Larsson [12]对电解液池火的燃烧特性进行了研究，并得出了电解液池火释放的热量能够引燃周围的锂电池。但不同圆盘尺度、不同油层厚度下的电解液燃烧火焰的形态学并未得到有效的研究。

鉴于此，本文以 LBC305-01 型电解液为燃料，分别针对 6 cm、8 cm 和 10 cm 直径的圆形池子，开展不同电解液厚度(1 cm, 1.5 cm)的池火燃烧特性实验研究。重点分析电解液池火的火焰形状、火焰振荡现象及其振荡频率随圆形池子直径与油层厚度不同而变化的规律。

2. 实验方案

本文实验采用锂离子电池电解液的型号为 LBC305-01, 这种电解液含有浓度为 1 mol/L LiPF₆ 的锂盐, 含有质量比为 1:1:1 的三种碳酸酯: 碳酸亚乙酯(EC), 碳酸二甲酯(DMC)和乙基碳酸甲酯(EMC)构成的有机溶剂。表 1 给出了此种电解液技术指标。

Table 1. LBC305-01 electrolyte technical indications

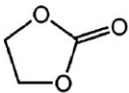
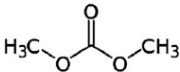
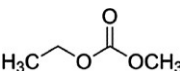
表 1. LBC305-01 电解液技术指标

项目	色度	水份(ppm)	游离酸 (ppm)	密度(g/cm ³)	电导率(mS/cm)
技术指标	≤50	≤20	≤50	1.212 ± 0.01	10.4 ± 0.5

这三种有机碳酸酯溶剂的性质不同，其中碳酸亚乙酯(EC)为环状碳酸酯，而碳酸二甲酯(DMC)和乙基碳酸甲酯(EMC)为线状碳酸酯，下面表 2 列出了三种有机碳酸酯的主要物理性质。

Table 2. Major physical properties of EC, DMC and EMC [2]

表 2. EC、DMC 和 EMC 的主要物理性质[2]

名称	化学式	分子结构	密度(g/cm ³)	闪点(°C)	沸点(°C)
EC	C ₃ H ₄ O ₃		1.40 g/cm ³	146	248
DMC	C ₃ H ₆ O ₃		1.06 g/cm ³	18	91
EMC	C ₄ H ₈ O ₃		1.00	23	110

实验中，将池子置于电子天平上，实验各个设备的整体布置如图 1 所示。在电子天平周围尤其是天平上方包裹隔热棉，计算机主机与电子天平连接，实时显示天平的上方燃料质量的数值变化。

实验开始，电子天平实时记录电解液燃烧过程的质量变化，红外热成像仪和高速摄像机拍下整个实验的过程，记录火焰的各个位置的温度信息，无纸记录仪将热电偶传输的电信号转化为温度数据并保存。

研究表明，影响燃料油池燃烧特性的因素除了燃料本身的物理性质，还有燃料油池直径和环境温度等外界因素影响[13] [14] [15] [16]。

本文综合以上问题，针对性地选取圆形池子尺寸分别为 6 cm、8 cm 和 10 cm，电解液在圆池中厚度分别为 1 cm 和 1.5 cm。

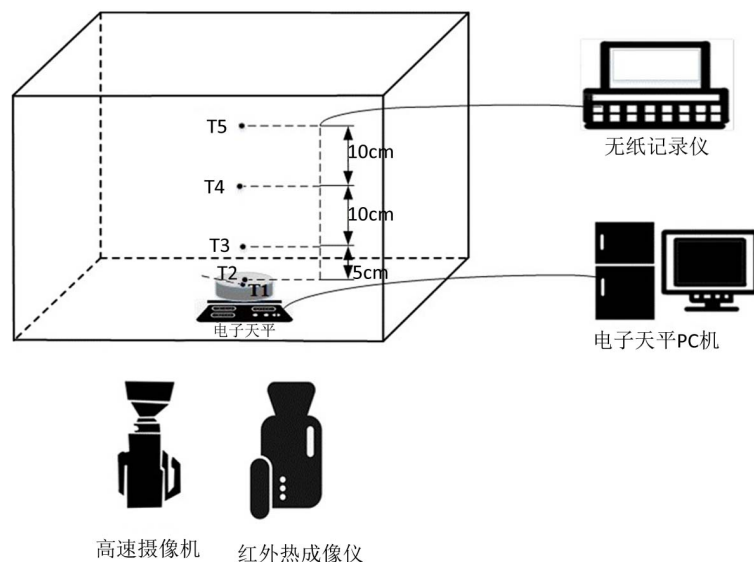


Figure 1. Overall layout of the experiment
图 1. 实验整体布置图

3. 实验结果与分析

3.1. 火焰形状分析

电解液池火的燃烧分为 4 个阶段：电解液点燃阶段(约 100 秒)、稳定燃烧阶段(约 150 秒)、沸腾燃烧阶段(约 175 秒)和衰弱阶段(约 100 秒)。利用 MATLAB 的图像边缘检测分割技术，检测图像特性发生变化的位置。不同的图像灰度不同，边缘处会有明显的边缘。利用图像局部的特性的不连续性可以分割图像，得到了只含有火焰的图片。如图 2 为 10 cm 直径的电解液池火在各个状态的图片。

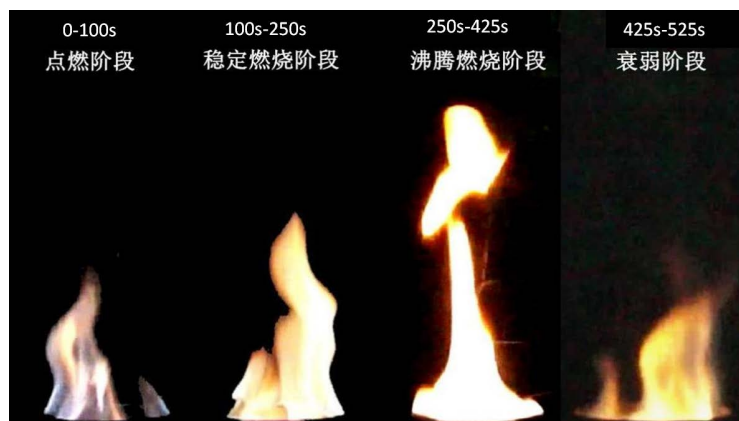


Figure 2. Picture of 10 cm diameter electrolyte pool fire in various states
图 2. 10 cm 直径的电解液池火在各个状态的图片

电解液在被点燃的约前 100 秒内处于点燃阶段，其池火火焰在该阶段燃烧较平缓，火焰颜色在圆池中心颜色呈淡黄色，在圆池边缘颜色呈淡紫色，此时火焰温度较低，电解液未被充分加热，因此其蒸发速率缓慢，导致火焰高度与火焰宽度较低。

之后的大约 150 秒内燃烧处于稳定燃烧阶段，在此阶段火焰颜色呈黄色，局部呈亮黄色，即火焰温度快速攀升，此时电解液受热充分，温度不断升高，电解液的质量损失速率加快，也即电解液蒸发速率

升高,使得燃烧速率加快,火焰高度开始增加,圆池开口处的火焰宽度略小于圆池直径,并伴随有少量火焰卷吸的现象。

在大约 250 秒至 425 秒的时间段内,火焰燃烧处于沸腾燃烧阶段,电解液燃烧程度剧烈,火焰颜色呈亮黄色,圆池内的电解液被充分加热至沸点,在圆池下方冒出大量白色气泡,同时质量损失速率达到最高值,圆池开口处的火焰宽度与圆池直径一致,此阶段有最高的火焰高度。火焰卷吸作用明显,火焰根部在不断地进行收缩和膨胀,对火焰中部具有拉伸作用,导致中部火焰面比较光滑,火焰上部产生火焰团,火焰团具有一定的流体速度矢量的旋度,即具有一定方向的切应力,火焰团自身开始向外旋转,随着剪切力的持续作用,火焰团与火焰主体部分有分离的趋势。

之后一直到火焰熄灭,燃烧都处于衰弱阶段,此时电解液池火的亮黄色火焰渐渐褪去,变成土黄色火焰。电解液有机溶剂中的环状碳酸亚乙酯(EC)由于沸点高,难以燃烧,是衰弱阶段中电解液燃烧的主导,随着燃烧的进行,电解液开始散发出刺鼻的白色烟气,火焰忽明忽暗,直至熄灭。

3.2. 火焰振荡现象

由图 3 电解液池火火焰变化序列可知,火焰变化呈现出周期性的收缩和膨胀,且在一个周期内火焰伴随着拉伸、膨胀、分离、破碎等现象。

火焰周期性振荡时,如图 3(a)所示,周期内某时刻火焰团在浮力作用下快速上升拉伸火焰,火焰团下面出现粗壮的火焰柱[17],且在下一时刻,火焰团继续上升和膨胀(如图 3(b)所示)。随着火焰团的继续上升,火焰柱随之被拉伸,开始收缩,此时火焰柱面平稳、光滑(如图 3(c)所示)。火焰团上升到最高点,由于火焰卷吸空气的作用,火焰根部火焰开始上升,同时火焰团具有一定的流体速度矢量的旋度,即具有一定方向的切应力,火焰团自身开始向外旋转,随着剪切力的持续作用,火焰团与火焰主体部分有分离的趋势(如图 3(d)所示)。然后,火焰团开始破碎,火焰根部继续上升,在火焰的拉伸作用与压缩作用下,火焰进入下一个振荡周期(如图 3(e)、图 3(f)所示)。

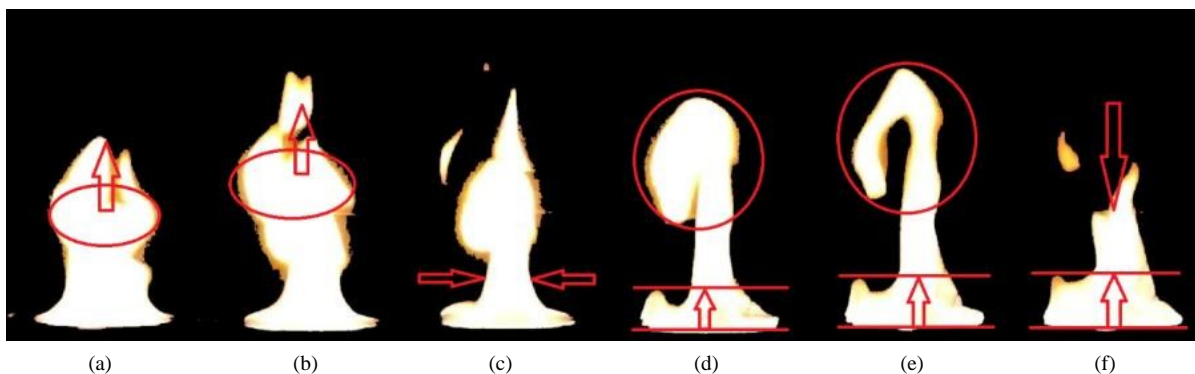


Figure 3. Periodic flame oscillation (oil pan diameter 10 cm)

图 3. 火焰周期振荡(油盘直径 10 cm)

3.3. 火焰振荡频率分析

火焰振荡频率是火焰在燃烧过程中一个非常重要的参数,通过这个参数可以在一定程度上反映出燃料燃烧的剧烈程度和火焰形态的稳定性。利用 Matlab 对图像进行相关性分析,再通过快速傅里叶变换,得到了电解液火焰的振荡频率。

快速傅里叶变换(Fast Fourier Transformation)是一种常用的正交变换,属于傅里叶变换的一种,通过快速傅里叶变换,可以将一个图像函数转换为一系列周期函数来处理,也可以理解为将图像从空间域转

换到频率域。最终提取出火焰信号的频谱,如图4所示,得到在6 cm、8 cm和10 cm直径下,电解液火焰的振荡频率和幅值的关系。

由图4可知,6 cm电解液池的振荡频率为1.59 Hz,幅值为6.51。8 cm电解液池的振荡频率为1.20 Hz,幅值为9.85。10 cm电解液池的振荡频率为1.04 Hz,幅值为14.17。发现在6 cm、8 cm和10 cm直径下,电解液的振荡频率和直径呈负相关,振荡频率对应的幅值和直径呈正相关。

Malalaseke [18]针对油池火,给出火焰振荡频率关系式:

$$f = 1.68D - 0.5 \quad (1)$$

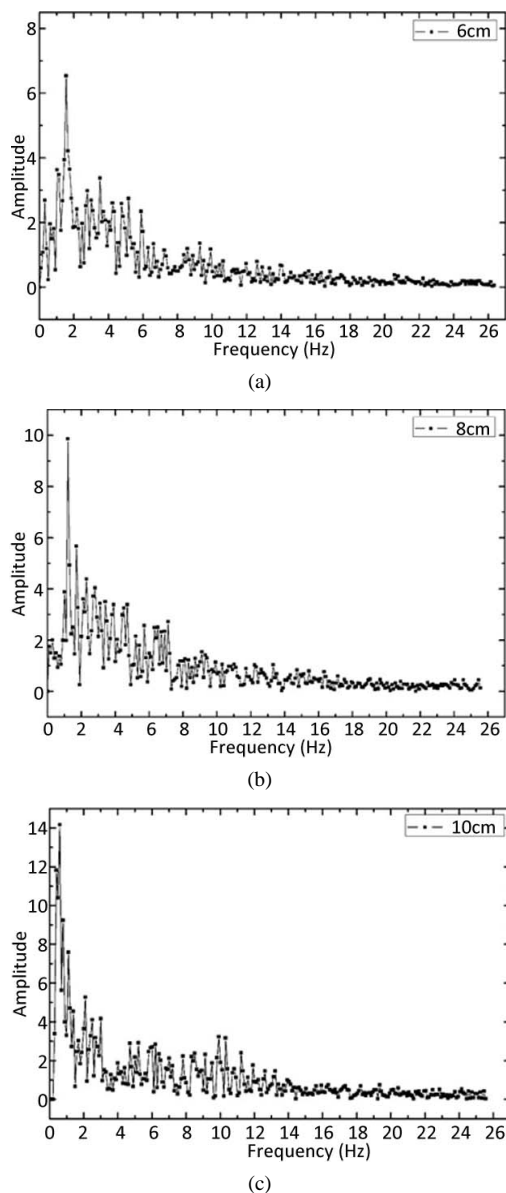


Figure 4. Flame oscillation frequencies and amplitudes of electrolytes with different diameters: (a) 6 cm oil pan flame oscillation frequency and amplitude; (b) 8 cm oil pan flame oscillation frequency and amplitude; (c) 10 cm oil pan flame oscillation frequency and amplitude

图4. 不同直径电解液池火火焰振荡频率和幅值: (a) 6 cm油盘火焰振荡频率和幅值; (b) 8 cm油盘火焰振荡频率和幅值; (c) 10 cm油盘火焰振荡频率和幅值

本文针对小尺寸电解液池火, 尝试利用 $f = aD + b$ 拟合电解液池火火焰的振荡频率关系式。电解液圆盘尺寸越小, 燃烧引起的振荡就越频繁, 在一秒钟内的变化次数就越多。经过拟合计算得 a 、 b 值分别为 0.307, -0.5 。即 6 cm、8 cm 和 10 cm 直径下, 电解液池火火焰的振荡频率关系式如下为:

$$f = 0.307D - 0.5 \quad (2)$$

由图 5 可知, 6 cm、8 cm 和 10 cm 直径下电解液火焰的实际振荡频率和拟合公式(2)具有良好的一致性。

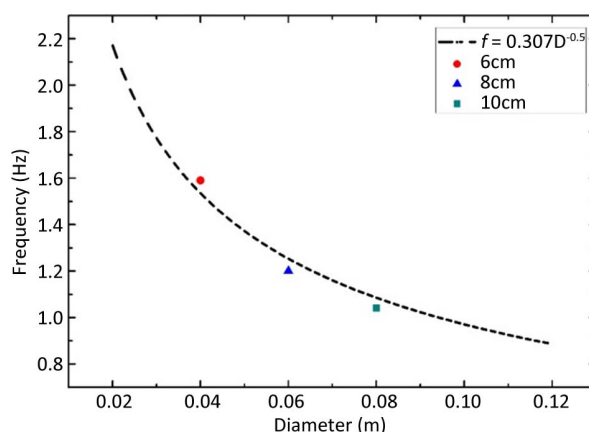


Figure 5. Variation of the oscillation frequency of electrolyte flame under different disk diameters

图 5. 不同圆盘直径下电解液火焰的振荡频率变化关系

4. 结论

1) 在四个阶段中, 电解液的火焰形态有不同的特点, 每个阶段的火焰颜色、火焰宽度、火焰高度等几何形态不同, 例如在沸腾阶段具有大的火焰高度, 火焰卷吸作用明显, 底部不断收缩和膨胀, 顶部剪切力使火焰团开始分离火焰主体。

2) 火焰呈现出周期性的收缩和膨胀, 在一个周期内火焰伴随着拉伸、膨胀、分离、破碎等过程。

3) 对火焰的振荡频率进行分析, 发现电解液的振荡频率和直径呈负相关, 振荡频率对应的幅值和直径呈正相关。根据经验公式拟合, 得到了电解液池火火焰的振荡频率与直径的关系式: $f = 0.307D - 0.5$ 。

参考文献

- [1] Noh, H.J., Youn, S., Yoon, C.S., *et al.* (2013) Comparison of the Structural and Electrochemical Properties of Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **233**, 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.063>
- [2] 付阳阳. 典型锂离子电池和电解液燃烧特性及航空运输环境对其影响机制研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [3] 张旭, 王志, 王旭, 等. 电动飞机锂电池电芯火灾危险性研究[J]. *消防科学与技术*, 2016, 35(10): 1479-1481.
- [4] Federal Aviation Administration (2004) In-Flight Fires, Advisory Circular 120-80. Department of Transportation, Washington DC.
- [5] 张磊, 张永丰, 黄昊, 等. 热过载锂电池失控特性及其早期探测模式研究[J]. *消防科学与技术*, 2018, 37(1): 55-58.
- [6] 钱新明, 周波. 绝热加速量热仪研究锂离子电池电解液热安全性[J]. *安全与环境学报*, 2005, 5(2): 106-111.
- [7] Webster, H. (2004) Flammability Assessment of Bulk-Packed, Nonrechargeable Lithium Primary Batteries in Transport Category Aircraft: US Department of Transportation. Federal Aviation Administration, Office of Aviation Research.

- [8] Summer, S.M. (2010) Flammability Assessment of Lithium-Ion and Lithium-Ion Polymer Battery Cells Designed for Aircraft Power Usage: US Department of Transportation. Federal Aviation Administration.
- [9] 王爽, 杜志明, 张泽林, 韩志跃. 锂离子电池安全性研究进展[J]. 工程科学学报, 2018, 40(8): 901-909.
- [10] Roth, E.P. and Doughty, D.H. (2004) Thermal Abuse Performance of High-Power 18650 Li-Ion Cells. *Journal of Power Sources*, **128**, 308-318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.068>
- [11] Garcia, M., Nagasubramanian, G., Tallant, D.R., *et al.* (1999) Instability of Polyvinylidene Fluoride-Based Polymeric Binder in Lithium-Ion Cells: Final Report. Sandia National Labs, Albuquerque, NM; Sandia National Labs, Livermore, CA. <https://doi.org/10.2172/7020>
- [12] Larsson, F. (2014) Assessment of Safety Characteristics for Li-Ion Battery Cells by Abuse Testing. Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg.
- [13] 许彬, 张永明, 方俊, 等. 正庚烷热释放速率测量与研究[J]. 消防科学与技术, 2006, 25(3): 304-307.
- [14] Chivas, C., Bertrand, J.P., Duplantier, S., *et al.* (2007) Method to Obtain Large Scale Burning Rate of Liquids with Lab Scale Tests. *International Interflam Conference*, London, 403- 414.
- [15] Linteis, G.T. and Rafferty, I. (2008) Scale Model Flames for Determining the Heat Release Rate from Burning Polymers. In: Saito, K., Ed., *Progress in Scale Modeling*, Springer, Dordrecht, 235-245. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8682-3_19
- [16] Grand, A.F. and Trevino, J. (1996) Flammability Screening and Fire Hazard of Industrial Fluids Using the Cone Calorimeter. In: Totten, G. and Reichel, J., Eds., *Fire Resistance of Industrial Fluids*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 123-129. <https://doi.org/10.1520/STP16288S>
- [17] 黎昌海, 吴迎春, 陆守香, 等. 封闭空间油池火火焰振荡特性研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2010, 40(4): 380-386.
- [18] Malalasekera, W.M.G., Versteeg, H.K. and Gilchrist, K. (1996) A Review of Research and an Experimental Study on the Pulsation of Buoyant Diffusion Flames and Pool Fires. *Fire and Materials*, **20**, 261-271. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1018\(199611\)20:6<261::AID-FAM578>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1018(199611)20:6<261::AID-FAM578>3.0.CO;2-M)