

软包电池高温自燃实验系统的设计搭建及实验分析

朱文慧¹, 钟成², 林童², 郑东²

¹中国国际工程咨询有限公司, 北京

²西南交通大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年8月28日; 录用日期: 2024年9月21日; 发布日期: 2024年9月29日

摘要

为了能够真实反映高温环境下软包电池的安全性, 获得评价安全性的重要特征参数, 本文针对锂离子软包电池, 设计并搭建了电池高温自燃实验系统。详细地介绍了包括加热腔、电加热温控系统、采集测量系统、电池送入系统以及尾气处理等子系统的构成和主要功能, 并基于此实验系统开展了500°C下锂离子软包电池的燃烧特性研究, 实验研究结果表明: 该软包电池燃烧时最高温度可达到954.2°C, 电池燃烧持续时间为53 s, 其电解液和聚乙烯隔膜是软包电池燃烧的主要成分。本文实验系统可测试不同温度下软包电池的燃烧特性, 为研究高温环境下软包电池的安全性提供了新的实验方法。

关键词

软包电池, 安全性, 高温自燃测试

Design and Construction of a High-Temperature Combustion Experimental System for Flexible Pack Battery and Analysis

Wenhui Zhu¹, Cheng Zhong², Tong Lin², Dong Zheng²

¹China International Engineering Consulting Corporation, Beijing

²School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu Sichuan

Received: Aug. 28th, 2024; accepted: Sep. 21st, 2024; published: Sep. 29th, 2024

文章引用: 朱文慧, 钟成, 林童, 郑东. 软包电池高温自燃实验系统的设计搭建及实验分析[J]. 机械工程与技术, 2024, 13(5): 404-414. DOI: 10.12677/met.2024.135047

Abstract

In order to truly reflect the safety of flexible pack batteries under a high-temperature environment and obtain important characteristic parameters for evaluating safety, this paper designs and constructs a battery high-temperature combustion experimental system for lithium-ion flexible pack batteries. The composition and main functions of the subsystems, including the heating chamber, electric heating temperature control system, acquisition and measurement system, battery feeding system and exhaust gas treatment, are introduced in detail. Based on this experimental system, a study on the combustion characteristics of lithium-ion flexible-packed batteries at 500°C was conducted. The experimental results indicated that the maximum temperature during the combustion of the flexible-packed batteries could reach 954.2°C, with a combustion duration of 53 seconds. The electrolyte and polyethylene separator were identified as the main components contributing to the combustion of the flexible pack battery. The experimental system in this paper can test the combustion characteristics of flexible pack batteries at different temperatures, which provides a new experimental method for the study of the safety of flexible pack batteries under high-temperature environments.

Keywords

Flexible Pack Battery, Safety, High-Temperature Combustion Test

Copyright © 2024 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

随着新能源汽车的快速发展,电动汽车的锂电池起火爆炸的安全事故频发。据中国应急管理部统计,2022年第一季度涉及新能源汽车的火灾事件超过600起,平均每天超过7起,而2023年第一季度新能源汽车自燃率增长了32%,平均每天有8辆新能源汽车起火(包括自燃)[1]。主要原因包括电池在滥用情况下电解液分解、与电极发生副反应产生大量热量以及易燃气体导致电池热失控,最终引发燃烧和爆炸。因此,对于锂电池安全性的研究愈发重要。

锂离子电池的安全性研究方法可以分为:自熄灭测试、自蔓延测试、挤压测试、针刺测试、短路测试、过充测试、加速量热仪(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)测试热稳定性和燃烧测试。其中自熄灭自蔓延测试停留在电池电解液安全性测试阶段,成品电池的安全性主要通过ARC和燃烧测试获得相关的安全性评价参数。

目前,国内已有研究者利用自熄灭测试和自蔓延测试方法以及简单的点燃实验对各种含阻燃剂电解液的安全性进行了深入研究[2]-[7],近年来人们更加关注的是以软包电池的形式来测试电池的安全性。Jia [8]等采用NCM(Li(NiCoMn)O₂)-LFP(LiFePO₄)复合材料与中间相炭微球(Mesocarbon Microbeads, MCMB)分别制备了纽扣电池和软包电池测试其电化学性能和安全性,通过ARC配合LAND(蓝电测试系统)监测软包电池在充电和热失控的电压与温度变化,在充入4.5V后进行挤压和针刺测试。发现在使用NCM-LFP复合材料时电池的热失控触发温度有明显提升,且针刺和挤压测试都不起火。Hong等[9]人将正极NCM622引入纳米级的磷酸锰铁锂(LiMn_xFe_{1-x}PO₄, LMFP)颗粒制造出软包锂离子电池,通过了针刺测试和过程测试。研究表明,LMFP通过部分阻断NCM622/电解质界面,提高了电池的安全性,从而缓解了NCM622与电解质之间的寄生反应,延缓了NCM622在热失控过程中的相变。有关锂电池的燃烧测试较

少,常通过锥形量热仪辐射热进行外部加热或暴露在均匀的火中。燃烧测试应在短时间内达到高温并保持 10 分钟。电池会泄漏易燃气体或蒸汽,这些气体或蒸汽可能会被点燃,基于耗氧原理,获得电池在火灾中的燃烧参数,如热释放速率(Heat Release Rate, HRR)和总释放速率(Toal Heat Release, THR)。Wu 等 [10]人将双盐电解质加入 NCM-811/石墨软包全电池体系下,利用 ARC 测试了电池的安全使用温度、热失控触发温度、最大温度,观察到电池的胀气和爆裂现象,并根据 ISO-5660 使用锥形量热仪进行辐射热加热,发现使用双盐电解质的电池 HRR 和 THR 都减小,说明提高了电池的安全性。Tsujikawa 等 [11]人使用磷腈基阻燃添加剂组成的不燃电解液和传统电解液电池,利用燃烧器直接加热后发现,对于不含阻燃剂的电池随着电池温度的升高,即使燃气燃烧器关闭,气体也会迅速点燃并继续燃烧,而含有阻燃剂的电池仅鼓包冒烟。可见在现有锂电池安全测试方法中,未有将软包全电池直接放入高温环境中的测试方法。

综上所述,自熄灭时间和自蔓延速率可以表征电解液的基础可燃性,但无法全面、直接地反映实际工况下锂电池的安全性。对于成品电池简单加热实验和 ARC 无法模拟极端工况,无法真实反映电池在极端工况下的安全性能表现。因此,本文首先搭建了软包电池高温自燃实验系统,包括加热系统、温控系统、采集和测量系统、电池送入系统以及尾气处理系统,并且研究了 500℃ 高温环境下软包电池的燃烧特性。

2. 软包电池高温自燃实验系统设计与搭建

2.1. 实验材料与软包电池制备

表 1 所列即为软包电池制备实验所用的材料,材料纯度均满足本文研究的实验要求,所有添加剂的添加比例均为质量比。

Table 1. Experimental materials

表 1. 实验材料

名称	分子式	纯度	来源
六氟磷酸锂(LiPF ₆)	LiPF ₆	99.90%	大道新材料
碳酸甲乙酯(EMC)	C ₄ H ₈ O ₃	99.99%	大道新材料
碳酸乙烯酯(EC)	C ₂ H ₄ O ₃	99.99%	大道新材料
正极三元材料(NCM811)	Li (Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1})O ₂		科路得
聚偏二氟乙烯(PVDF)	(CH ₂ CF ₂) _n		科路得
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	C ₅ H ₉ NO		科路得
导电碳黑(S-P)	C		科路得
乙炔黑	C		科路得
负极人造石墨	C		科路得
丁苯胶乳胶粘剂(SBR)	C ₁₂ H ₁₄		深圳科晶
羧甲基纤维素钠(CMC)	[C ₆ H ₇ O ₂ (OH) ₂ OCH ₂ COONa] _n		深圳科晶
铝箔	Al		科路得
铜箔	Cu		科路得
双面涂碳铝箔			科路得
锂片	Li		科路得
冲坑铝塑膜	Al		科路得
聚乙烯隔膜(Celgard2400)			科路得

制备软包电池的流程一般分为正负极极片制备、叠片、焊接、热压、顶侧封、注液、预封、老化、化成以及终封和分容，本文实验软包电池的制备如下图 1 所示。

为保证称量精度，选取精度为 0.1 mg 的电子分析天平，极片制备可以细分为称量、研磨、过滤、涂敷、烘干、辊压、模切，研磨正负极材料采用行星式真空搅拌机保证材料充分混合；过滤采用浆料过滤装置去除浆料中的大颗粒及杂质；涂敷采用加热型半自动涂敷机；烘干采用真空干燥箱使正极片上的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)及负极片上的去离子水完全蒸发；为保证极片厚度的均匀性，采用电动对辊机对烘干后的正负极极片进行辊压；模切采用半自动模切机保证极片大小一致且边缘无毛刺；叠片使用半自动叠片机将制作完成的正负极按顺序叠放，叠片完成后采用超声波焊机将铝极耳和镍极耳焊接于正负极上；将干电芯放入铝塑膜中，在手套箱中采用多功能真空封口机进行顶侧封；干燥后再次放入进行注液与预封，采用充放电测试系统对电池进行化成激活；最终放入手套箱中进行终封，手套箱内为氩气环境并保持水氧浓度小于 1 ppm，保证软包电池质量稳定。

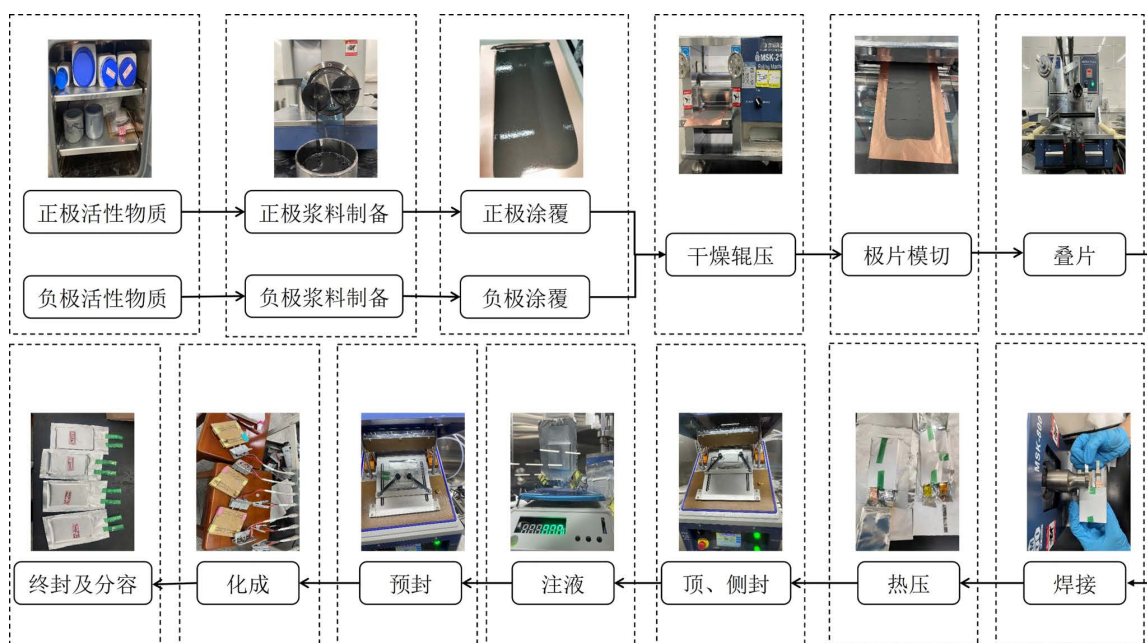


Figure 1. Flowchart of flexible pack battery preparation
图 1. 软包电池制备流程图

2.2. 实验系统

本文设计并搭建了软包电池高温自燃实验系统主要由加热腔、电加热温控系统、采集测量系统、电池送入系统以及尾气处理系统五大部分组成，用国标 4040 铝合金型材搭建台架支撑主体，能够提供高达 800℃ 的环境温度，高温自燃实验系统示意图如图 2，系统实物图如图 3 所示。

加热腔实物图如图 4 所示。加热腔内部尺寸为 $\phi 320 \times 300$ mm，内壁材质为 310S 不锈钢，厚度为 10 mm，内壁四周安装功率为 10 KW 的陶瓷加热片，最高加热温度可达 800℃。为了图像采集系统能够清晰地拍摄到加热腔内软包电池情况，在正面开窗并安装双层石英玻璃。为保证加热腔内保温效果，把加热腔制作为“内壁 - 保温层 - 外壁”三明治结构，在内壁外加装厚度为 100 mm 的含铬耐高温保温棉，并且以 10 mm 厚度的碳钢作为外壁。底部和侧面的开口作为燃烧结束后进气与出气口，连接风机进行排气。顶部采用气动方式对盖板进行开合。此时加热腔的整体外形尺寸为 $\phi 540 \times 330$ mm。

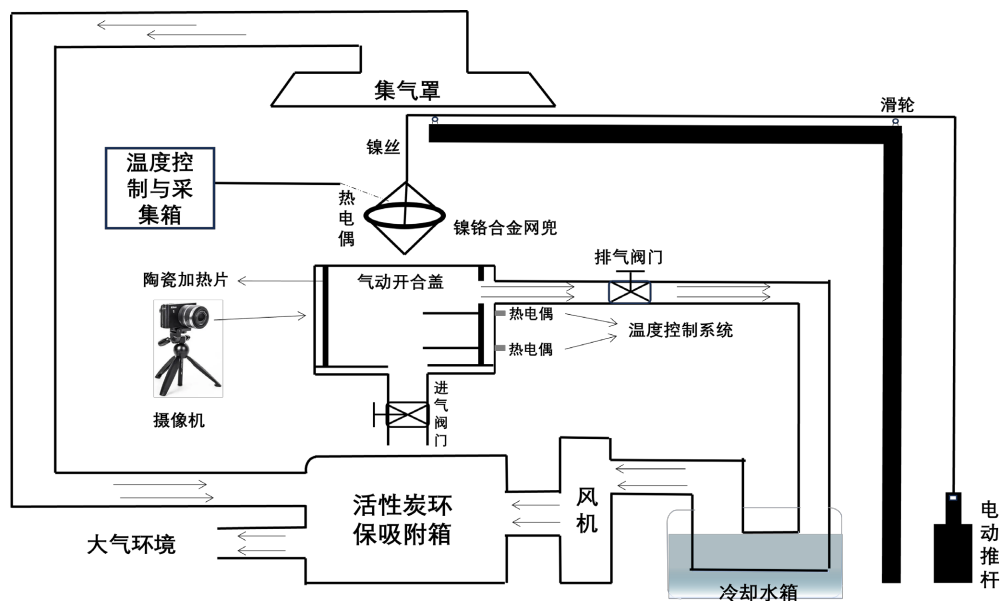


Figure 2. Schematic diagram of high temperature combustion experiment system
图 2. 高温自燃实验系统示意图



Figure 3. High-temperature combustion experimental system physical diagram
图 3. 高温自燃实验系统实物图

为探究高温条件下软包电池电解液的燃烧特性,需提供可控及稳定的高温环境。实验系统的加热及温控系统主要包括陶瓷加热圈、两个 WRNK-191 铠装(K 型)热电偶(精度 1%)以及一个三相 380 V/10 KW 控制柜。陶瓷加热圈置于加热腔内壁内表面,内壁外表面通过加厚保温棉进行保温和隔热,防止热量的散失,同时有安全保护作用。K 型热电偶置于加热腔上下两处,保证整个加热腔内温度的均匀性。如图 5 所示,控制柜包含空气开关、PID 控制器、交流接触器、端子排及显示面板。空气开关选用 DELIXI 型号为 DZ4-125,有控制整个加热温控系统电源及保护的作用;加热系统配有上海嘉祥仪器的 M12 固定螺纹 K 型热电偶,接于 PID 控制的温控器上,PID 控制器将检测温度转换为电信号与设定温度信号进行比较以判定是否达到所设定的温度目标,若达到设定温度目标后将引起交流接触器断开,停止加热,若未达到设定温度将根据差值调整直至达到温度要求,实验过程中只需调节 PID 控制器的数字显示面板上的温

度设定即可实现对加热腔温度的控制和调节；端子排具有连接和信号传输功能，热电偶、PID 控制器、交流接触器及采集系统的线束在此连接传输。



Figure 4. Physical drawing of heating chamber

图 4. 加热腔实物图



Figure 5. Control cabinet physical diagram

图 5. 控制柜实物图

数据采集及测量系统是整个实验系统最核心的系统之一，对结论提供可靠的数据支持。本文采集和测量系统主要包括图像温度采集系统、电压采集系统和图像采集系统。温度采集系统采用三根探针直径为 1 mm，长 100 mm，引线长度 3 m 的 K 型热电偶采集，主要对软包电池中心表面以及左右侧进行测

量,同时也需对加热腔中温度进行检测,保证加热腔内部温度均匀性。热电偶连接到温度采集模块,其型号为阿尔泰 DAM-3134,采集精度为 0.1%,采样频率为 24 Hz,采用 24 V 直流变压电源供电,信号通过 USB 转 RS485 接口转换器传输到电脑进行显示和保存。电压采集系统采用鳄鱼夹转 U 型端子线采集软包电池电压并连接到电压采集模块,其型号为阿尔泰 DAM-3152,采样频率为 24 Hz,同样通过 24 V 直流变压电源供电及 USB 转 RS485 转换器传输到电脑,电压和温度采集模块实物图如图 6 所示。图像采集系统方面,使用摄像机对软包电池高温自燃全过程进行图像记录,实验时将摄像机放于石英玻璃观察窗前约 15 cm 处,采用 5000 万像素、最高 60FPS 及 1080P 分辨率摄像头确保摄像机对电池放入至燃烧结束整个过程的记录清晰。



Figure 6. Physical drawing of the acquisition module
图 6. 采集模块实物图

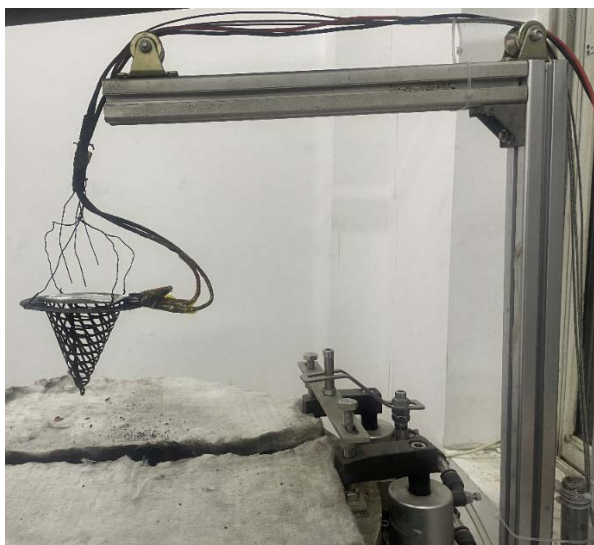


Figure 7. Physical drawing of feeding system
图 7. 送料系统实物图

本文通过高温空气加热软包电池使其发生自燃,需尽可能减小电池与送料系统的接触面积以减少热传导,使电池进入加热腔后主要通过陶瓷加热片热辐射引起燃烧。送料系统实物图如图 7,主要包括送料

吊篮、镍丝、滑轮和电动推杆。由于加热腔内温度较高，送料吊篮选取镍铬合金材质，直径为 120 mm，高度为 100 mm，网孔径约为 15 mm，软包电池四个角固定于吊篮上且整体悬空于加热腔中，减小电池与送料吊篮的热交换。用镍丝将热电偶固定于吊篮上部并通过滑轮与电动推杆连接，电动推杆上下往复运动带动送料吊篮及热电偶送入和拉出加热腔。为保证测量和采集的准确性与便捷性，调整送料吊篮位置，确保送入电池位置位于采集系统热电偶与加热腔温度控制热电偶之间。

电解液在加热腔燃烧后会产生高温有毒气体，为保证实验安全，尾气处理系统不可或缺。尾气处理系统主要包含风机、进排气阀门、冷却水箱和活性炭环保吸附箱。在软包电池燃烧结束后，打开进排气阀门，高温有毒气体通过管道经冷却水箱降温后被高速风机吸入活性炭环保吸附箱过滤后进入尾气收集装置。在实验过程中发现，在加热腔内部温度过高时，加热腔上部与气动开合盖之间会产生一定形变影响气密性，故在加热腔上方安装集气罩和大功率风机对溢出气体进行抽吸，进入活性炭环保吸附箱过滤，如图 8 所示。



Figure 8. Activated carbon environmental protection adsorption box physical picture

图 8. 活性炭环保吸附箱实物图

2.3. 实验步骤及流程

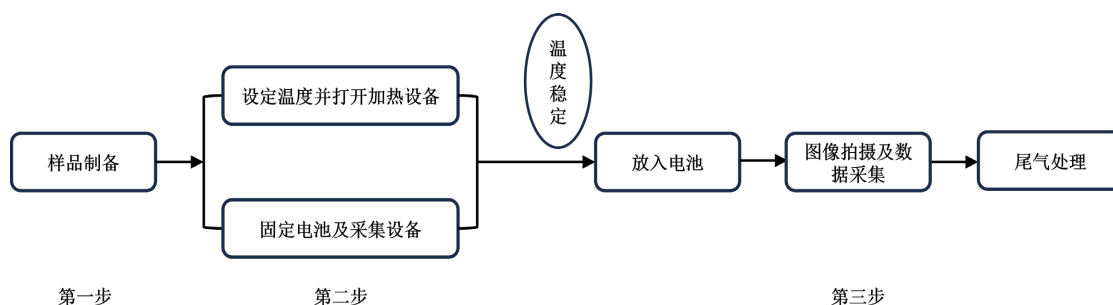


Figure 9. Schematic diagram of high-temperature combustion experimental process of flexible pack battery

图 9. 软包电池高温自燃实验流程示意图

图 9 为整个软包电池高温自燃的实验步骤流程图，实验过程可分为三步。

第一步：样品制备，电解液的配制需在手套箱中将 EC 和 EMC 作为有机溶剂，以 3:7 质量比混合，再加入 LiPF₆ 配制出 1 mol/L 的基础电解液，按量注入电池中。软包电池样品的制作前面已有描述。

第二步：在实验前需调节好送料网兜及各采集设备位置，调整完成后设定温度并打开加热设备，同

时需将软包电池固定在送料吊篮上，为防止电池在放入前受热，在气动开合盖上方放置保温棉以减少热量影响电池。

第三步：在加热腔温度稳定后打开加热腔盖，同时控制电动推杆上升将电池吊入加热腔中调整后的位置并控制腔盖闭合，打开摄像机和数据采集软件采集温度和电压数据，实验结束后打开进出气阀与风机排出废气。

3. 结果与讨论

基于上述实验系统开展了 500℃ 高温环境下软包电池的燃烧特性研究，如图 10 为软包电池燃烧过程主要节点的实验图像，图 11 为其对应的温度 - 时间曲线图。电池从第 0 s 时被送料装置送入加热腔，此时电池被 500℃ 的高温空气加热，温度开始升高。第 20s 时高温空气辐射加速了电池内部反应，开始不断胀气鼓包。第 24 s 时，由于电池鼓包膨胀以及右侧封口处密封胶融化，电解液开始从电池右侧溢出，当电解液溢出后遇到高温空气瞬间气化，1 s 后开始燃烧，此时软包电池铝塑膜开口较小，电解液逐渐外渗并且燃烧，右侧热电偶温升速率变大，随着外渗电解液的燃烧，电池四周封口处密封胶融化导致更多电解液从铝塑膜外渗至加热腔中被气化。当第 47 s 时，加热腔内大量气化的电解液被点燃，电池发生爆燃，电池上方三个 K 型热电偶温度剧烈升高，出现爆燃现象 4 s 后右侧热电偶达到最高温度为 954.2℃。在第 78 s 时电池结束燃烧，燃烧持续时间为 53 s。

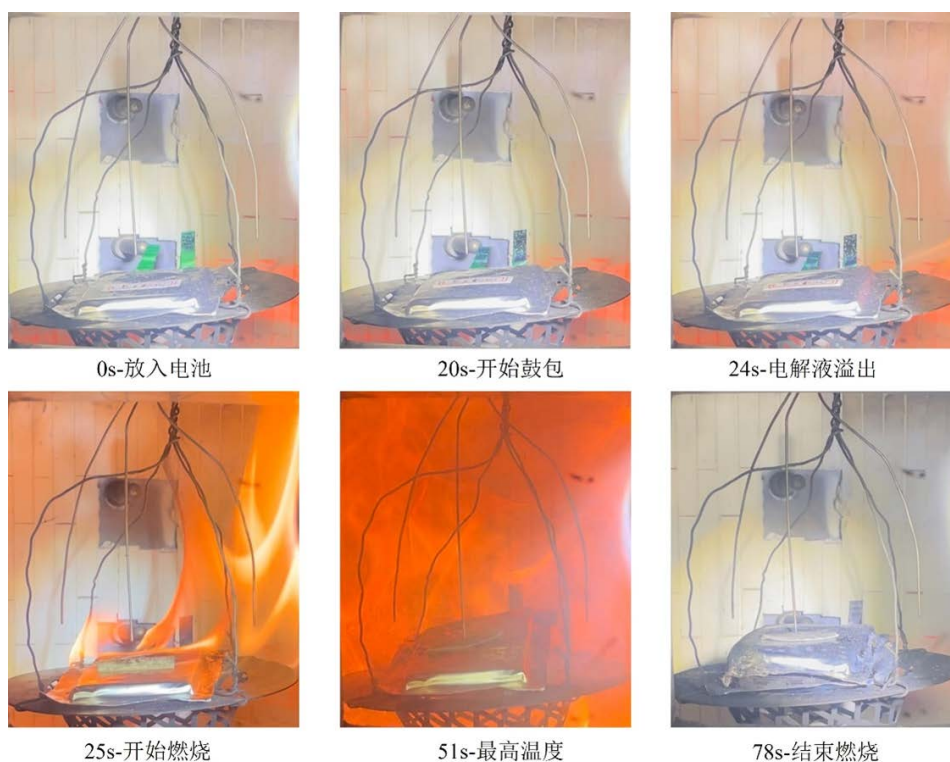


Figure 10. Experimental combustion process of flexible pack battery at ambient temperature of 500℃
图 10. 环境温度 500℃ 下软包电池燃烧过程

由于制作工艺、材料等的差异问题，电解液从铝塑膜溢出位置存在偶然性，因此在软包电池上方左、中、右三个方向布置三个 K 型热电偶并且置于同一高度上，分别测量电池上方靠左、中心及靠右温度，具体位置如图 12 所示。

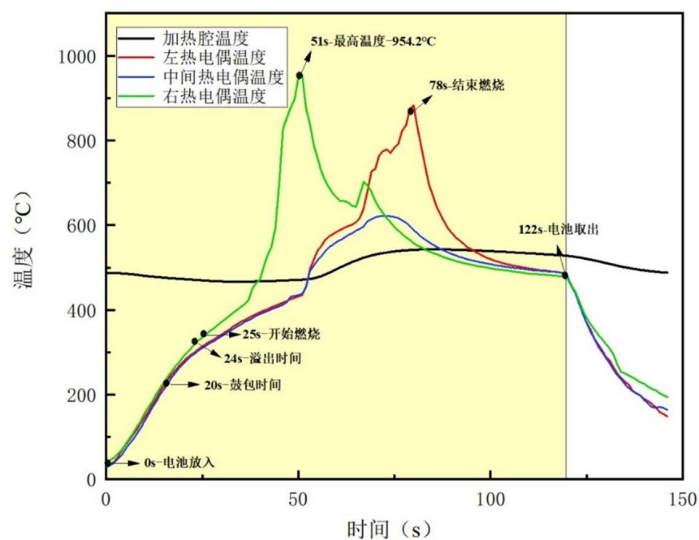


Figure 11. Temperature-time curve of flexible pack battery at 500°C ambient temperature

图 11. 环境温度 500°C 下软包电池温度 - 时间曲线图

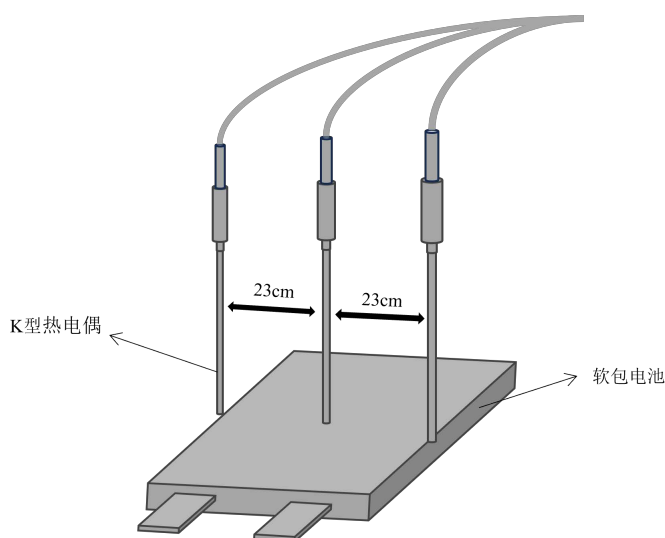


Figure 12. Schematic diagram of the specific positions of the left, middle, and right thermocouples in the heating chamber

图 12. 加热腔中左、中间与右热电偶具体位置示意图

Table 2. Critical parameters of flexible pack battery combustion at ambient temperature of 500°C

表 2. 环境温度 500°C 下软包电池燃烧关键参数

参数	时间点
鼓包时间点(s)	20
溢出时间点(s)	24
开始燃烧时间点(s)	25
最高温度时间点(s)	51
燃烧持续时间(s)	53
最高温度(°C)	954.2

表 2 为环境温度 500℃ 下软包电池燃烧关键参数, 电解液溢出后电池在 1 s 内被高温空气瞬间点燃, 从开始燃烧时间点达到最高温度点所用时间均为 26 s, 电池燃烧持续时间为 53 s, 软包电池主要燃烧成分为电解液和聚乙烯隔膜, 其安全性亟需提高。

4. 结论

本文自主设计并搭建了一套软包电池高温自燃实验系统, 分别对加热腔、电加热温控系统、采集及测量系统、电池送入系统和尾气处理系统的基本结构、工作原理和功能特点进行了详细阐述, 并开展了 500℃ 高温环境下软包电池燃烧特性实验研究, 获得以下结论:

1) 设计并搭建了软包电池高温自燃实验系统, 通过热辐射的加热方式可提供高达 800℃ 的实验温度, 可用于研究不同环境温度下软包电池的着火燃烧特性, 以较为全面的研究方法评价锂电池安全性, 具有较高的可靠性和稳定性;

2) 软包电池中电解液和聚乙烯隔膜是软包电池燃烧的主要成分, 其可燃性对软包电池的安全性有显著影响;

3) 在 500℃ 高温环境下, 软包电池在 25 s 后开始燃烧, 燃烧时最高温度可达到 954.2℃, 电池燃烧持续时间为 53 s。

参考文献

- [1] 郭煜, 王亦伟, 彭鹏, 等. 基于孤立森林算法的锂离子电池微内短路故障诊断方法[J/OL]. 储能科学与技术, 2024: 1-13. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0509>, 2024-08-14.
- [2] Hu, J., Jin, Z., Zhong, H., Zhan, H., Zhou, Y. and Li, Z. (2012) A New Phosphoramidate as Flame Retardant Additive in Electrolytes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **197**, 297-300. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.012>
- [3] Jin, Z., Wu, L., Song, Z., Yan, K., Zhan, H. and Li, Z. (2012) A New Class of Phosphates as Co-Solvents for Nonflammable Lithium Ion Batteries Electrolytes. *ECS Electrochemistry Letters*, **1**, A55-A58. <https://doi.org/10.1149/2.007203eel>
- [4] Dunn, R.P., Kafle, J., Krause, F.C., Hwang, C., Ratnakumar, B.V., Smart, M.C., et al. (2012) Electrochemical Analysis of Li-Ion Cells Containing Triphenyl Phosphate. *Journal of the Electrochemical Society*, **159**, A2100-A2108. <https://doi.org/10.1149/2.081212jes>
- [5] Shim, E., Nam, T., Kim, J., Kim, H. and Moon, S. (2008) Diphenyloctyl Phosphate as a Flame-Retardant Additive in Electrolyte for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **175**, 533-539. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.098>
- [6] Murmann, P., Mönnighoff, X., von Aspern, N., Janssen, P., Kalinovich, N., Shevchuk, M., et al. (2016) Influence of the Fluorination Degree of Organophosphates on Flammability and Electrochemical Performance in Lithium Ion Batteries: Studies on Fluorinated Compounds Deriving from Triethyl Phosphate. *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, A751-A757. <https://doi.org/10.1149/2.1031605jes>
- [7] Wang, Q., Liu, P., Li, S., Wang, X., Li, F., Ma, J., et al. (2017) A Flame Retardant Ionic Conductor Additive for Safety-Reinforced Liquid Electrolyte of Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **164**, A1559-A1563. <https://doi.org/10.1149/2.1111707jes>
- [8] Zhu, L., Yan, T., Jia, D., Wang, Y., Wu, Q., Gu, H., et al. (2019) LiFePO₄-Coated LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Materials with Improved High Voltage Electrochemical Performance and Enhanced Safety for Lithium Ion Pouch Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, A5437-A5444. <https://doi.org/10.1149/2.0651903jes>
- [9] Hong, Z., Dong, H., Han, S., Li, W., Dong, Q., Cao, Y., et al. (2021) Nail Penetration-Safe LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Pouch Cells Enabled by LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ Cathode Safety Additive. *Journal of Power Sources*, **512**, Article ID: 230505. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230505>
- [10] Wu, C., Wu, Y., Xu, X., Ren, D., Li, Y., Chang, R., et al. (2022) Synergistic Dual-Salt Electrolyte for Safe and High-Voltage LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂/Graphite Pouch Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 10467-10477. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24831>
- [11] Tsujikawa, T., Yabuta, K., Matsushita, T., Matsushima, T., Hayashi, K. and Arakawa, M. (2009) Characteristics of Lithium-Ion Battery with Non-Flammable Electrolyte. *Journal of Power Sources*, **189**, 429-434. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.010>