第 49 卷 第 1 期：364-372 高电压技术 Vol.49, No.1: 364-372
2023 年 1 月 31 日 High Voltage Engineering January 31, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20211738

低压二氧化碳与常规灭火剂抑制锂离子电池火灾特性对比

邓　捷[1]，陈宝辉[2]，陆佳政[1,2]，陈　杰[2]，朱鸿章[1]，方　针[2]
（1. 长沙理工大学电气与信息工程学院，长沙 410114;
2. 电网输变电设备防灾减灾国家重点实验室(国网湖南省电力有限公司防灾减灾中心)，长沙 410007）

摘　要：近年来，锂离子电池热失控引发的火灾事故频发，严重制约了锂电池在储能等方面的应用和发展。二氧化碳具有良好的绝缘性能，适用于电气设备火灾灭火。该文首次提出利用低压储存的低温二氧化碳抑制锂电池热失控引发火灾的方法，开展低压二氧化碳和 3 种典型常规灭火剂(高压二氧化碳、七氟丙烷、细水雾)抑制过充引发的 135 Ah 三元锂电池火灾特性的对比研究。采用 12~15 kg 灭火剂，喷射时间为 37~38 s 时，所有灭火剂均能扑灭锂电池火灾。其中，低压二氧化碳灭火时间与高压二氧化碳灭火时间相近(7~8 s)，七氟丙烷灭火时间较短(5 s)，细水雾灭火时间最长(23 s)；对比灭火剂喷射前后电池表面的温度差，低压二氧化碳冷却电池的效果(温度差 302.6 ℃)比高压二氧化碳(温度差 176.8 ℃)和七氟丙烷(温度差 119.6 ℃)更好，和细水雾(温度差 303.8 ℃)相当。分析各种灭火剂的灭火机理和热量交换，低压二氧化碳主要通过窒息、隔绝和冷却灭明火，且由于汽化热大，吸热性能强，抑制电池热失控效果好。研究表明：低压二氧化碳兼具好的灭火和降温抑制电池热失控的能力，在锂电池火灾防治方面具有很好的应用前景。

关键词：锂电池；储能；低压二氧化碳；灭火剂；灭火时间；温差

Comparative of the Fire Suppression Characteristics of Low-pressure Carbon Dioxide and Conventional Extinguishing Agents on Lithium-ions Batteries

DENG Jie[1], CHEN Baohui[2], LU Jiazheng[1,2], CHEN Jie[2], ZHU Hongzhang[1], FANG Zhen[2]
(1. School of Electrical & Information Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;
2. State Key Laboratory of Disaster Prevention & Reduction for Power Grid Transmission and Distribution Equipment, Hunan Electric Power Corporation Disaster Prevention and Reduction Center, Changsha 410007, China)

Abstract: In recent years, frequent fire accidents caused by thermal runaway of lithium-ion batteries have seriously restricted the application and development of lithium batteries in energy storage and other fields. CO_2 has good insulation performance and is suitable for fire extinguishing of electrical equipment. In this paper, a method of suppressing fire caused by thermal runaway of lithium battery using low-pressure(L-P) stored low-temperature CO_2 was proposed. A comparison study of suppressing the fire of 135 Ah lithium batteries by L-P CO_2, high-pressure (H-P) CO_2, HFC-ea, and water mist was conducted. When using 12~15 kg of extinguishing agents and a spraying time of 37~38 s, all extinguishing agents could extinguish lithium battery fires. It was discovered that the extinguishing time of L-P CO_2 was similar to that of H-P CO_2 which was longer than that of HFC-ea (5 s) but shorter than that of water mist (23 s). Compared with the temperature difference between the battery surface before and after the extinguishing agent injection, the cooling effect of L-P CO_2 was better than those of H-P CO_2 and HFC-ea, and was close to that of water mist. The fire extinguishing mechanism and heat exchange of various fire extinguishing agents was analyzed. L-P CO_2 extinguished flame mainly through asphyxiation, isolation and cooling effect. At the same time, because of the high vaporization heat and strong heat absorption performance of L-P CO_2, it had a good effect of restraining the thermal runaway of the battery. The results show that L-P CO_2 combines good fire extinguishing and cooling to suppress thermal runaway of lithium battery, and it has broad application prospect in lithium battery fire prevention and control.

Key words: lithium battery; energy storage; low-pressure CO_2; extinguishant; extinguishing time; temperature difference

---

基金资助项目：湖南创新型省份建设专项经费项目(2021SK2049)；湖南省科技创新计划资助(2022RC1002)；国家电网公司科技项目(5216A02100AU)。
Project supported by Hunan Province Innovative Construction Special Fund (2021SK2049), Science and Technology Innovation Program of Hunan Province (2022RC1002), Science and Technology Project of SGCC (5216A02100AU).

0　引言

全球能源格局正在发生由依赖传统化石能源向追求清洁高效能源的深刻转变。2021 年，我国提出“2030 年碳达峰、2060 年碳中和”的目标。截止 2020 年，我国风电、光伏等新能源发电累计装机容量约 530 GW[1]。风电、光伏等新能源具有波动性、随机性，需配套大规模储能系统。锂电池储能装置是重要的电化学储能系统，近年来发展迅速。截至 2020 年，我国锂电储能系统累计装机已达 2.91 GW[2]，预计 2035 年将达 600 GW，市场规模超 2 万亿。

然而，近年国内外锂电池储能火灾爆炸事故频发，严重制约其大规模应用。2017 年至今，韩国发生 30 余起大型锂电储能站火灾[3]；2019 年 7 月，美国亚利桑那州 McMicken 锂电储能站起火爆炸，4 名消防员受伤；2021 年 4 月，北京丰台区大红门锂电储能站发生起火爆炸，造成 2 名消防员牺牲。锂电池火灾防治意义重大。

锂电池火灾不同于常规火灾，电池内部含有大量化学能，热失控反应自发持续，火灾极易复燃。有效的锂电池灭火剂既需要能扑灭电池火灾，又能冷却电池[4]。目前，国内外研究者已开展了高压二氧化碳、七氟丙烷、细水雾、全氟己酮等灭火剂扑灭锂电池火灾的研究[5-10]。刘昱君和 Wang Qingson 等发现高压二氧化碳汽化热较低，虽然能快速扑灭锂电池火灾，但锂电池在扑灭后出现复燃[5-6]；Xu Jiajia 和黄强等对比了高压二氧化碳、细水雾、七氟丙烷、全氟己酮扑灭锂电池火灾的性能，发现七氟丙烷和全氟己酮含有氟元素，可中断燃烧链式反应，快速扑灭火灾，但由于汽化热较低，降温效果差；细水雾汽化热大，降温效果较好[7-8]；且细水雾雾滴越小，降温效果越好[9-10]。但细水雾采用水灭火，雾化水虽然电气绝缘性能好[11-15]，但锂电池热失控开阀后喷出大量碳粉和溶于水的导电盐[16]，可能在水润湿下破坏电气设备绝缘，造成火灾扩大和其他次生灾害，需研究灭火降温性能好且绝缘的锂电池火灾灭火介质。

二氧化碳是一种洁净灭火剂，绝缘性能强。根据二氧化碳的相图，在较低压(< 2 MPa)和低温下(<–18 ℃)下呈液态，可应用于灭火。由于存储温度低，低压二氧化碳冷却效果较高压时(常温存储)更好，而且可惰化易爆气体，防止爆炸[17-18]。然而低压二氧化碳对锂电池火灾抑制特性的研究尚未见报导。本文开展低压二氧化碳与 3 种典型常规灭火剂(高压二氧化碳、七氟丙烷、细水雾)抑制锂电池火灾特性的对比研究，研究成果可为低压二氧化碳应用于锂电池火灾的防治提供指导。

1　试验设置

1.1 锂电池参数与低压二氧化碳储存装置

本文采用 135 Ah 三元锂($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/石墨)电池开展试验。电池由电极、电解液、集流体、隔膜、铝壳、安全阀、极柱构成，长宽高分别为 170 mm、48 mm、126 mm，充放电电压范围为 3.0 ~ 4.2 V，1 kHz 交流内阻为 0.6 mΩ。

低压低温二氧化碳储存在卧式绝热杜瓦瓶中(图 1)，便于存储和运输。杜瓦瓶体积为 500 L，存储压强为 2.07 MPa，存储温度–20 ~–18 ℃，顶部装有增压阀、泄压阀、液态二氧化碳输出阀及气态输出阀等。

1.2　试验布置

试验在电网输变电设备防灾减灾国家重点实验室电气火灾试验场的储能电池火灾模拟试验平台进行。试验整体布置如图 2 所示。试验设备主要包括气体灭火剂、细水雾发生装置、充电机、数码摄像机、多通道数据记录仪、热电偶、电子称等。高、低压二氧化碳自带压力，不需要额外驱动装置；七氟丙烷采用氮气驱动；细水雾选用柱塞泵式细水雾系统发生；充电机的参数为 100 V/400 A(深圳盛弘电气有限公司生产)；摄像机为 SONY FDR-AX45 相机，采样帧率为 50 帧/s；多通道数据记录仪(深圳拓普瑞电子有限公司生产)采样精度为±0.1 ℃；热电偶为铠装 K 型热电偶精度为±0.1 ℃，直径为 1 mm；电子称的量程为 0~1000 kg，精度为±0.5 kg。

图 3 为电池及夹具示意图。夹具由 2 块不锈钢板和 4 根螺杆构成。夹具的作用一是模拟电池处于电池包环境，二是固定电池。



图 1　卧式绝热杜瓦瓶

Fig.1　Horizontal insulated dewar flask

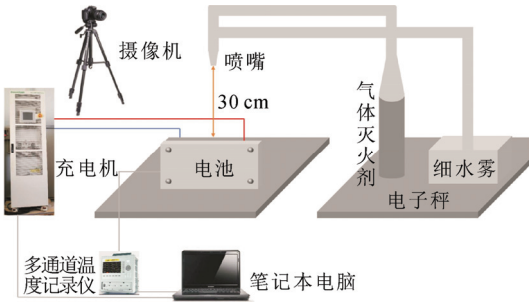


图 2 试验整体布置

Fig.2 Test overall arrangement

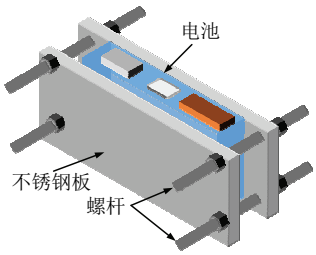


图 3 电池及夹具

Fig.3 Battery and fixture

采用热电偶测量电池表面和上方的温度。图 4 为热电偶位置示意图，其中 TC1、TC2、TC5 测量电池正侧面的温度，TC1 处于正极正下方 10 mm 处，TC2 处于负极正下方 10 mm 处，TC5 处于电池正侧面的正中心；TC3 和 TC4 测量电池左、右侧面的表面温度，位置分别位于左右侧面的正中心；TC6 测量靠近电池上侧面正极附近温度；TC7 和 TC8 分别测量距电池安全阀垂直上方 50 mm 和 100 mm 处的火焰温度。TC1—TC6 热电偶采用高温胶带固定，紧贴电池表面。

1.3 试验方法

试验选用过充方式引发电池热失控。电池过充前，先用夹具夹紧电池，防止电池过充过程中膨胀发生位置变化。试验过充电流为 2 C (2 倍的充电倍率，即电流为 270 A)，当电池出现燃烧时，停止充电。由于每种灭火剂在管道中运输时间不同，这会增加不同灭火剂灭火性能和降温性能的对比误差，为此本文进行了不同灭火剂在管道运输时间的对比试验，结果如表 1 所示。

考虑表 1 中灭火剂的运输时间，调节灭火剂喷射阀门的开启，使灭火剂从喷嘴中喷出的时间统一为电池起火后 5 s 时。灭火剂灭火时覆盖整个电池，喷射时长统一为约 37 s。利用电子秤记录灭火剂量。通过调节灭火剂喷嘴尺寸，使各类灭火剂的释放量相近，约为 12~15 kg。各灭火剂喷放参数如表 2。

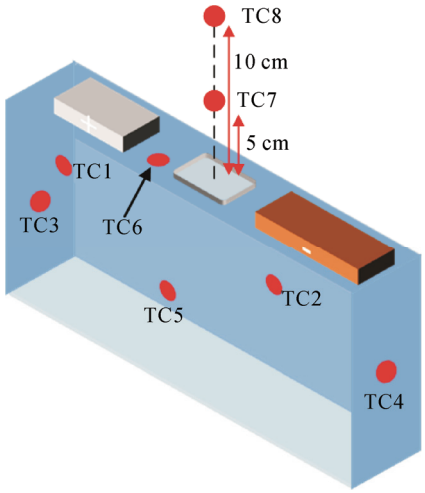


图 4 热电偶位置

Fig.4 Thermocouple position

表 1 灭火剂在管道运输时间对比

Table 1 Comparison of extinguishing agent in pipeline transportation time

灭火剂	运输时间/s
低压二氧化碳	2
高压二氧化碳	1
七氟丙烷	2
细水雾	1

表 2 灭火剂释放参数

Table 2 Extinguishing agent release parameters

灭火剂	喷放压力/MPa	喷放量/kg	喷放时间/s
低压二氧化碳	0.3	12.0	38
高压二氧化碳	5.0	15.0	37
七氟丙烷	4.2	15.0	37
细水雾	5.0	15.0	37

试验过程中充电机记录电池的电压与电流信号，采样间隔为 1 s；多通道数据记录仪记录电池表面温度和火焰温度，采样频率为 1 Hz；数码摄像机拍摄电池燃烧及灭火过程；试验环境温度为 28~30 ℃；每种工况进行 3 次有效试验。

2 试验结果

2.1 锂电池燃烧及灭火试验过程

锂电池燃烧及灭火试验过程如图 5 所示。图中(a)代表锂电池自然燃烧过程，(b)—(e)代表释放不同灭火剂灭火过程。燃烧和灭火过程分为 6 个阶段：

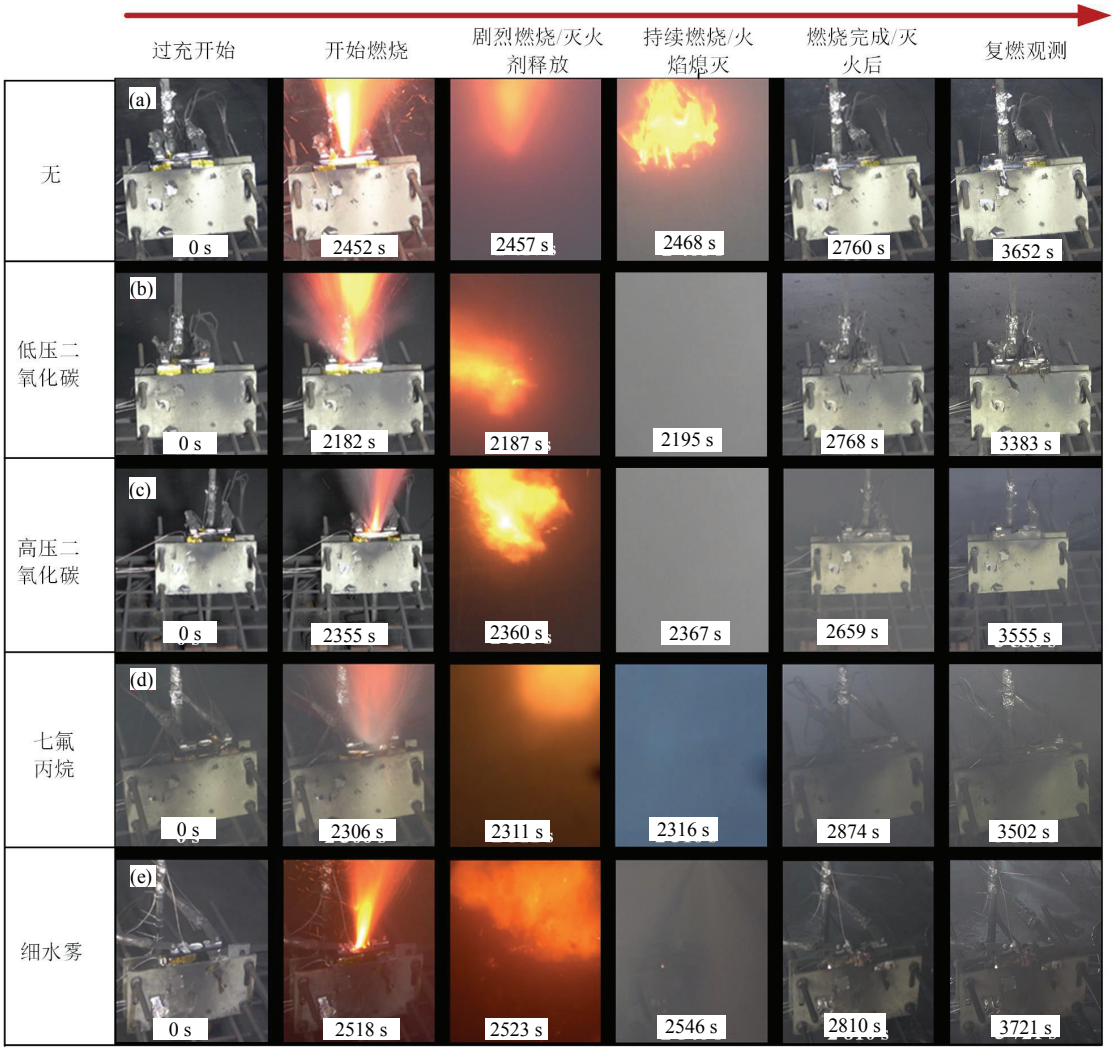


图 5　电池燃烧及灭火过程

Fig.5　Battery burning and fire extinguishing process

从左至右分别对应过充开始、开始燃烧、剧烈燃烧(a)/灭火剂释放(b)—(e)、持续燃烧(a)/火焰熄灭(b)—(e)、燃烧完成/灭火后、复燃观测。图中定义开始充电的时间为 0 s。

图 5(a)为不采用灭火剂灭火的电池燃烧过程，作为对比试验。在过充情况下，2452 s 时电池安全阀打开，同时形成射流火。电池电压持续升高导致电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI)的分解、正负极材料和电解液的反应、粘合剂反应和电解液燃烧等，生成 H_2、CO、CH_4 等气体[19]；当生成气体的总压力大于外界气压与安全阀压力之和时，安全阀破裂开启[20]。同时可燃气体及未分解的电解液喷出，被电池表面高温引燃，形成火焰。随着电池持续燃烧，电池内部温度快速上升，化学反应进一步加快，在 2457 s 时电池发生剧烈燃烧。此后电池燃烧的火焰趋于稳定(如 2468 s 所示)，并于 2760 s 时，电池内部燃烧物烧尽，火焰自然熄灭。整个电池燃烧过程持续了约 308 s。

低压二氧化碳、高压二氧化碳、七氟丙烷及细水雾的灭火过程如图 5(b)—5(e)所示。各组试验中电池过充起火时间略有不同，但燃烧过程与图 5(a)相似，在此不再赘述。由图可知，七氟丙烷的灭火时间最短，为 5 s；低压二氧化碳和高压二氧化碳的灭火时间其次，且灭火时间相近，分别为 8 s 和 7 s；细水雾的灭火时间最长，为 23 s。

值得注意的是，锂电池单体火灾灭火后是否发生复燃和锂电池类型、容量、生产工艺及灭火介质均有关系。如文献[5, 7, 21-22]采用高压二氧化碳灭火，灭火后电池在第 0 s[21]、2 s[5]、10 s[22]、139 s[7]发生复燃；而文献[23-24]同样采用高压二氧化碳灭火，锂电池灭火后未发生复燃。从图 5 试验现象可知，本文中所有灭火试验均未发生复燃。

2.2 锂电池温度和电压变化

2.2.1 锂电池过充自然燃烧的温度和电压变化

锂电池表面温度和电压在过充过程中会逐渐升高，可以反映电池热失控进程。图 6 和图 7 为电池过充自燃且不使用灭火剂时的温度和电压变化。由图可知，锂离子电池热失控可分为 3 个阶段。

第Ⅰ阶段：时间为 0~2115 s。0 s 时，由于电池欧姆电阻和极化电阻的共同作用，电池电压发生突变，由 3.614 V 上升至 4.079 V。随后，电池电压和电池表面温度缓慢上升，电压变化上升速率大约为 0.001 V/s；电池表面温度上升率为 0.05~0.1 ℃/s，温度范围为 60.8~87.7 ℃。这表明电池在该阶段处于安全状态。此外，由于电池正极柱的材料为铝，负极柱的材料为铜，铝的电阻率较铜的电阻率高，且正极柱的横截面积较负极柱小，这导致了电池正极柱电阻率较负极柱电阻率大[25]。因此，正极附近的温度始终较负极附近的温度高。

第Ⅱ阶段：时间范围为 2116~2452 s。2116 s 时，电池电压突变，跌落至 0.28 V，这表明电池发生了内部短路。随着过充持续进行，电压逐渐上升至 0.35 V，这是因为电池内部产热增加，电池内阻增大。2452 s 时电池安全阀打开，电池内部产热剧增，内阻进一步增加，导致电压突变至 4.357 V。同时，电池表面温度上升速度加快，上升速率为 0.15~0.25 ℃/s，温度范围为 76.8~128.4 ℃。根据文献研究[26-27]，该阶段发生了 SEI 膜分解(温度为 90~120 ℃)，产生 C_2H_4、CO_2、O_2 等气体[26]；发生嵌入锂(锂化石墨)与电解液的反应(温度高于 120 ℃)，生成 C_2H_4、C_3H_6、C_2H_6 等气体[27]。

第Ⅲ阶段：时间范围为 2453 s 后。2453 s 时，充电停止，电压跌落至 0.002 V。随后电池表面温度快速上升，最快上升速度达 85.45 ℃/s，并于 2490 s 左右达到峰值，总温度范围为 364.5~528.2 ℃。此外，距电池 5 cm 和 10 cm 处火焰的最高温度分别为 1031.7 ℃、717.8 ℃。从图可知，电池安全阀打开后，快速升温时间为 37 s 左右，这也是本文灭火剂喷放时间选择为 37 s 的原因。根据已有文献[27-29]，该阶段发生了嵌入锂与氟化粘合剂反应(温度高于 200 ℃)，生成 H_2、CO 等气体[29]；正极活性物质分解(温度高于 200 ℃)生成 NiO、Co_3O_4、Al_2O_3、O_2 等[30]；以及隔膜收缩和损坏等(聚乙烯(polyethylene, PE)隔膜为 130 ℃，聚丙烯(polypropylene, PP)隔膜为 170 ℃)[28]。

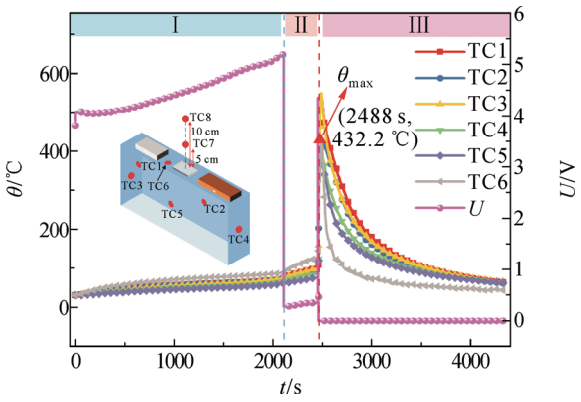


图 6 不采用灭火剂的电池燃烧温度和电压变化(TC1—TC6)

Fig.6 Changes in battery temperature and voltage without releasing fire extinguishing agent (TC1—TC6)

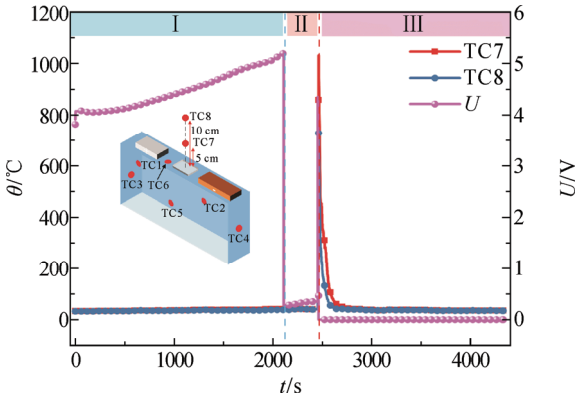


图 7 不采用灭火剂的电池燃烧温度和电压变化(TC7、TC8)

Fig.7 Changes in battery temperature and voltage without releasing fire extinguishing agent (TC7、TC8)

2.2.2 采用不同灭火剂灭火的电池温度和电压变化

各种不同灭火剂释放下第Ⅰ阶段和第Ⅱ阶段电池温度和电压变化与不采用灭火剂的电池温度和电压变化相似，几种灭火剂间的主要区别为第Ⅲ阶段。

图 8 和图 9 是采用低压二氧化碳灭火时电池表面的温度和电压变化。由图可知，2182 s 时，电池安全阀打开，5 s 后(2187 s 时)，低压二氧化碳由喷头喷出。然而电池表面温度仍然快速上升，说明相较于电池内部剧烈放热反应，低压二氧化碳释放初期的影响较小。2196 s 左右，电池表面温度达到最大值，温度范围为 120.1~371.8 ℃。2225 s 时，低压二氧化碳释放完成，但此后电池温度并未回升，大约 15 s 后，电池表面温度下降至最小值，温度范围为–10.3~87.2 ℃。随后电池表面温度逐渐回升，回升后温度的最大值范围为 29.2~129.6 ℃。

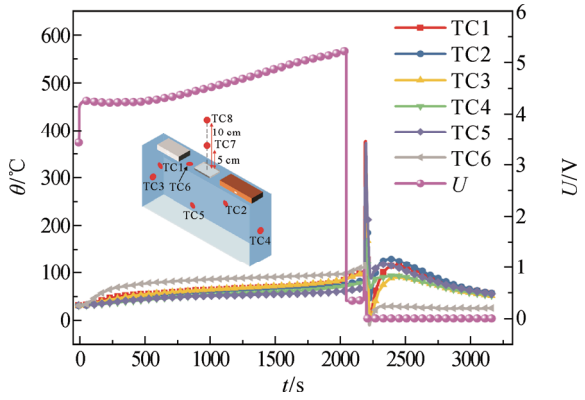


图 8　低压二氧化碳灭电池火时温度和电压变化(0~3350 s)

Fig.8　Changes in battery temperature and voltage during fire extinguishing of battery by L-P CO_2 (0~3350 s)

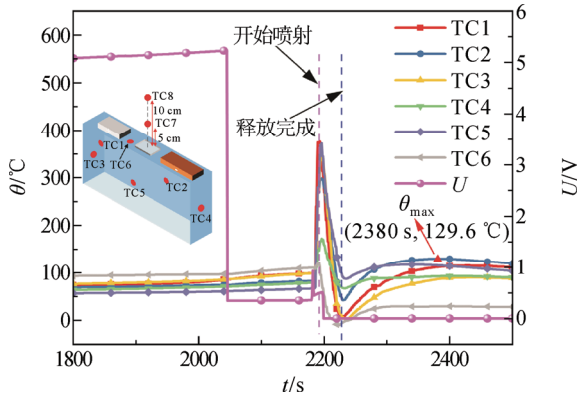


图 9　低压二氧化碳灭电池火温度和电压变化(1800~2500 s)

Fig.9　Changes in battery temperature and voltage during fire extinguishing of battery by L-P CO_2 (1800~2500 s)

图 10 和图 11 为高压二氧化碳灭火时电池表面的温度和电压变化。由图可知，2355 s 时电池安全阀打开，5 s 后(2360 s 时)高压二氧化碳由喷头喷出。与低压二氧化碳类似，电池表面温度并未立即下降，2365 s 左右，TC1—TC6 达到最高温度，温度范围为 146.4~345.6 ℃。随着高压二氧化碳持续喷射，温度也开始逐渐下降。2401 s 左右，TC1—TC6 温度下降至最小值，温度范围为 3.3~90.9 ℃。随后，电池表面温度逐渐回升，回升后温度最大值范围为 150.0~279.4 ℃。

图 12 和图 13 为七氟丙烷灭火时电池表面的温度和电压变化。由图可知，2306 s 时电池安全阀打开，5 s 后(2311 s 时)七氟丙烷由喷头喷出。电池表面温度也并未立即下降，2322 s 左右，TC1—TC6 达到最高温度，温度范围为 174.6~495.8 ℃。随着七氟丙烷持续喷射，电池壳体内部充满七氟丙烷，温度也开始逐渐下降。2352 s 左右，TC1—TC6 温

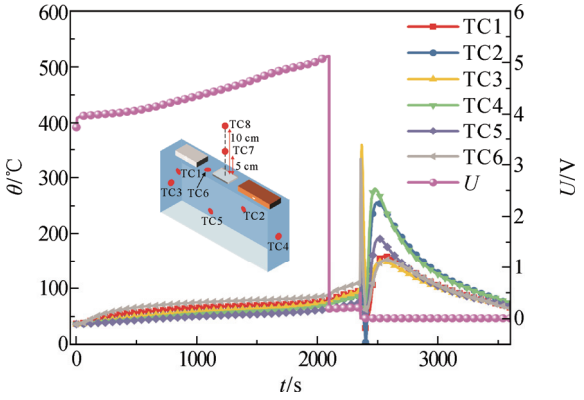


图 10　高压二氧化碳灭电池火温度和电压变化(0~3600 s)

Fig.10　Changes in battery temperature and voltage during fire extinguishing of battery by H-P CO_2 (0~3600 s)

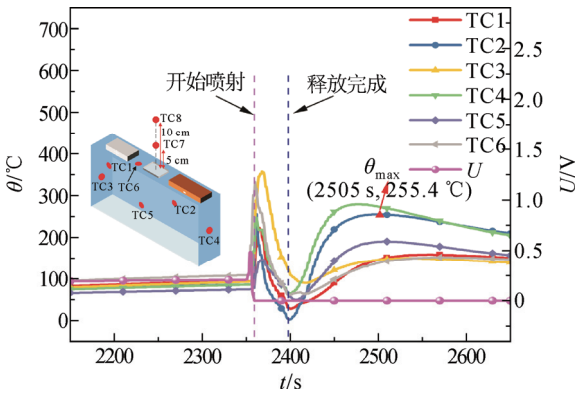


图 11　高压二氧化碳灭电池火温度和电压变化(2150~2650 s)

Fig.11　Changes in battery temperature and voltage during fire extinguishing of battery by H-P CO_2 (2150~2650 s)

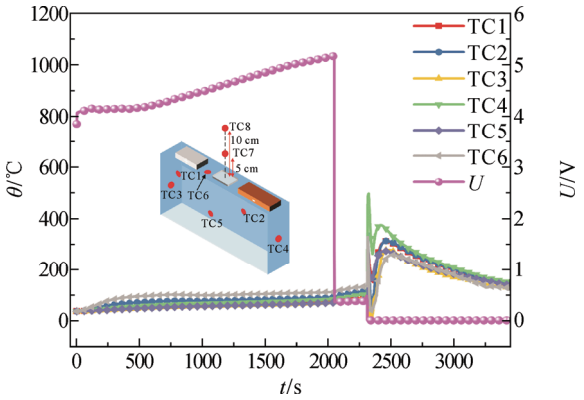


图 12　七氟丙烷灭火时电池温度和电压变化(0~3450 s)

Fig.12　Changes in battery temperature and voltage during fire extinguishing of battery by HFC-ea (0~3450 s)

度下降至最小值，温度范围为 8.3~261.8 ℃。随后电池温度逐渐回升，回升后温度的最大值范围为 257.4~374.3 ℃。

图 14 和图 15 是细水雾灭火时电池表面的温度

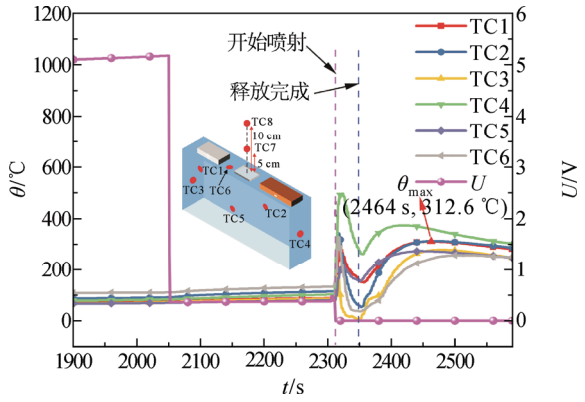


图 13 七氟丙烷灭火时电池温度和电压变化(1900~2600 s)

Fig.13 Changes in battery temperature and voltage during fire extinguishing of battery by HFC-ea (1900~2600 s)

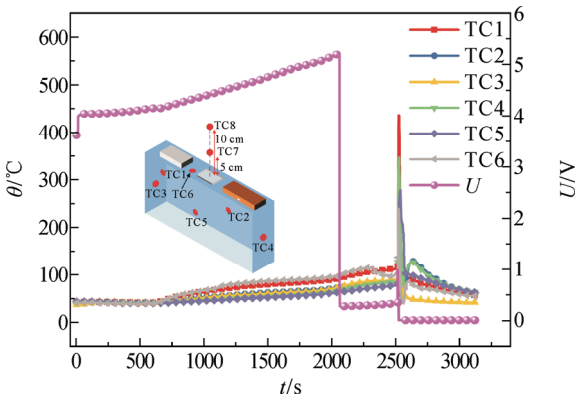


图 14 细水雾灭火时电池温度和电压变化(0~3150 s)

Fig.14 Changes in battery temperature and voltage during fire extinguishing of battery by water mist (0~3150 s)

和电压变化。由图可知，2518 s 时，电池安全阀打开，5 s 后(2523 s 时)细水雾由喷头喷出。电池表面温度也未立即下降，2529 s 左右电池表面温度达到最大值，温度范围为 113.6~435.1 ℃。2567 s 左右 TC1—TC4、TC6 温度下降至最小值，温度范围为 39.2~76.8 ℃；随后电池表面温度逐渐回升，回升温度的最大值范围为 84.5~180.2 ℃。此外可见 TC5 温度一直下降，这是由于细水雾雾滴汇聚后沉积在电池中部位置，水持续蒸发吸热，造成该热电偶温度持续下降。

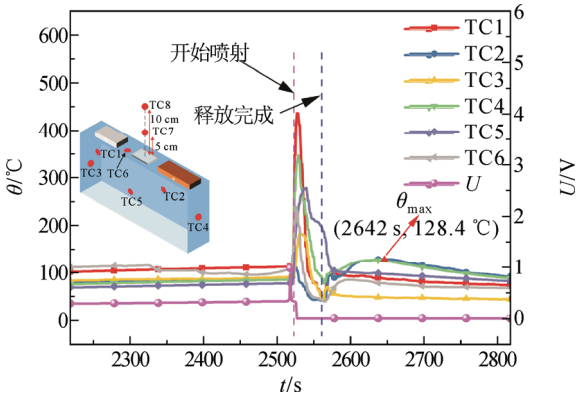


图 15 细水雾灭火时电池温度和电压变化(2218~2818 s)

Fig.15 Changes in battery temperature and voltage during fire extinguishing of battery by water mist (2218~2818 s)

3 讨论

3.1 灭火机理分析

七氟丙烷主要以化学抑制机理灭火。七氟丙烷灭火时产生含氟物质 CFO•、CF_3•、CF_2•等，吸收 H•、O•、OH•等燃烧自由基，中断燃烧链式反应，达到灭火目的[30-31]。因此七氟丙烷灭固、液体火的灭火浓度较低，通常体积分数在 5%以下。从本文可看出，七氟丙烷在所试验灭火剂中灭火速度最快(5 s)。二氧化碳主要通过物理窒息效应灭明火。物理窒息即降低燃烧空间氧气浓度，隔绝灭火。二氧化碳的窒息灭火浓度通常需达到体积分数 30%以上，因此二氧化碳灭电池火时间较七氟丙烷更长。由于低、高压二氧化碳的灭明火机理相似，本文中二者的灭火时间相近(7~8 s)。

细水雾的灭火机理是通过水汽化产生的蒸汽稀释氧气、冷却火焰羽流、衰减燃料表面辐射等组合机理灭火[32]。然而在电池燃烧过程中，细水雾扩散能力较气体灭火剂差，且由于电池火源功率较高，细水雾雾滴难以短时间穿越火羽和烟羽到达火源根部，起到冷却作用，因此只有当火源功率下降后，细水雾才能成功灭火[33]。本文细水雾灭电池火的时间相较于七氟丙烷和二氧化碳灭火时间更长。

3.2 低压二氧化碳与常规灭火剂降温效果分析

低压、低温储存的二氧化碳呈液态，液态二氧化碳从喷头喷出时部分汽化。液态二氧化碳汽化时吸收热量，使部分液态二氧化碳凝固成干冰。因此低压二氧化碳喷出后的状态为气液固三相流[29]。研究表明[34]，低压二氧化碳的干冰转换率约为 46%。干冰温度可低至−78 ℃，降温性能好且效率高。

灭火剂的降温能力是评价灭火剂灭火及防复燃能力的重要指标[35]。为对比低压二氧化碳与常规灭火剂的降温效果，本文以 TC2 温度为例(如图 6、图 9、图 11、图 13、图 15 所示)。分别用 θ_{max}(灭火剂释放后电池表面达到的最高温度)、$\Delta\theta$(不采用灭火剂时电池表面温度最大值与释放灭火剂后电池表面回升温度的最大值之差)表征灭火剂的降温效果[7]。

图中小三角形为 θ_{max} 位置。θ_{max} 和 $\Delta\theta$ 数据如表 3。

由表 3 可知，各工况下电池表面最高温度分别如下：不采用灭火剂时 TC2 温度为 432.2 ℃，低压二氧化碳 TC2 温度为 129.6 ℃，高压二氧化碳 TC2 温度为 255.4 ℃，七氟丙烷 TC2 温度为 312.6 ℃，细水雾 TC2 温度为 128.4 ℃。其中低压二氧化碳和细水雾的降温效果最强，$\Delta\theta$ 分别为 302.6 ℃和 303.8 ℃；高压二氧化碳次之，$\Delta\theta$ 为 176.8 ℃；七氟丙烷降温性能最差，$\Delta\theta$ 为 119.6 ℃。

各灭火剂的吸热主要包括分解热、未发生相变时温度上升时的吸热、汽化热，灭火过程中的热量交换可由式(1)表示[9]。

$$Q_{che}+Q_j-Q_d-Q_v-Q_s=cm\Delta\theta_b \tag{1}$$

式中：Q_{che} 是化学反应生成热；Q_j 为焦耳热；Q_d 为灭火剂分解热；Q_v 为灭火剂汽化吸收的热量；Q_s 为灭火剂未发生相变吸收的热量；c 为电池比热容；m 为电池重量；$\Delta\theta_b$ 为电池表面的温差。

不同灭火剂的汽化热分别如下：低压二氧化碳为 276.3 kJ/kg，高压二氧化碳为 150.7 kJ/kg，七氟丙烷为 132.6 kJ/kg，细水雾为 2 266.0 kJ/kg。不同灭火剂的比热容分别为：二氧化碳 0.844 kJ/kg·℃，七氟丙烷 0.777 kJ/kg·℃，水 4.217 kJ/kg·℃。二氧化碳和水灭火时不分解，因此可以认为没有分解热。七氟丙烷有一定的分解热，但是热量小，可以忽略。由于低压二氧化碳的汽化热高于高压二氧化碳与七氟丙烷的汽化热，因此低压二氧化碳降温效果明显强于高压二氧化碳和七氟丙烷。水的汽化热和比热容虽然高，但由于水温为室温，且液体水喷出后易流失，热交换效率较低，导致本文试验中低压二氧化碳和细水雾的降温效果相近。

表 3　参数值分布

Table 3　Parameter value distribution

工况	θ_{max}/℃	$\Delta\theta$/℃
不采用灭火剂	432.2	0
低压二氧化碳	129.6	302.6
高压二氧化碳	255.4	176.8
七氟丙烷	312.6	119.6
细水雾	128.4	303.8

4　结论

1）低压二氧化碳和常规的灭火介质(高压二氧化碳、七氟丙烷、细水雾)均能有限扑灭单体锂电池火灾。低压二氧化碳灭火机理与高压二氧化碳灭火机理相似，主要通过窒息效应灭火，因此灭明火时间相近(7~8 s)；七氟丙烷通过氟原子捕获燃烧自由基，灭明火时间最短(5 s)；细水雾难以穿越火羽，灭明火时间最长(23 s)。

2）利用相近质量的灭火剂，在相近时间完成喷射，通过评估喷射灭火剂前后电池表面的温度差 $\Delta\theta$ 来评估各种灭火剂的降温能力。七氟丙烷汽化热小，降温性能最差($\Delta\theta$ 为 119.6 ℃)；低压二氧化碳的汽化热大于高压二氧化碳，因此低压二氧化碳的降温性能明显更强(前者 $\Delta\theta$ 为 302.6 ℃，后者 $\Delta\theta$ 为 176.8 ℃)；水的汽化热虽然大，但是水为室温，且灭火时易流失，利用效率较低，因此降温效果($\Delta\theta$ 为 303.8 ℃)仅和低压二氧化碳基本相当。

研究表明，低压二氧化碳兼具良好的灭火性能和优异的降温效果，且绝缘性能好，作为惰性气体还可以起到抑制爆炸的作用，在储能等锂电池火灾防火防爆领域具有很好的应用前景。后续将开展低压二氧化碳针对更大规模(模组、簇、整舱)锂电池火灾的抑制特性研究。

参考文献　References

[1] 郑徐光. 中国能源大数据报告(2020)[EB/OL]. [2020-06-11]. https://www.sohu. com/a/401095302_418320.
ZHENG Xuguang. China energy big data report (2020)[EB/OL]. [2020-06-11]. https://www. sohu. com/a/401095302_418320.

[2] 国际能源网. 新增装机突破 GW 大关!一文总览我国电化学储能发展脉络![EB/OL]. [2021-05-13]. https://www.sohu.com/a/466146913_257552.
International Energy Network. New installed capacity breaks the GW mark! This article gives an overview of the development context of electrochemical energy storage in my country![EB/OL].[2021-05-13]. https: //www. sohu. com/a/466146913_257552.

[3] 曹文炅，雷　博，史尤杰，等. 韩国锂离子电池储能电站安全事故的分析及思考[J]. 储能科学与技术，2020，9(5)：1539-1547.
CAO Wenjiong, LEI Bo, SHI Youjie, et al. Ponderation over the recent safety accidents of lithium-ion battery energy storage stations in South Korea[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(5): 1539-1547.

[4] CHOMBO P V, LAOONUAL Y. A review of safety strategies of a Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 228649.

[5] 刘昱君，段强领，黎　可，等. 多种灭火剂扑救大容量锂离子电池火灾的实验研究[J]. 储能科学与技术，2018，7(6)：1105-1112.
LIU Yujun, DUAN Qiangling, LI Ke, et al. Experimental study on fire extinguishing of large-capacity lithium-ion batteries by various fire extinguishing agents[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(6): 1105-1112.

[6] WANG Q S, LI K, WANG Y, et al. The efficiency of dodecafluoro-2-methylpentan-3-one on suppressing the lithium ion battery fire[J]. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 2018, 15(4): 041001.

[7] XU J J, GUO P Y, DUAN Q L, et al. Experimental study of the effectiveness of three kinds of extinguishing agents on suppressing lithium-ion battery fires[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 171: 115076.

[8] 黄　强，陶风波，刘　洋，等. 气液灭火剂对磷酸铁锂电池模组灭火能效研究[J]. 中国安全科学学报，2020，30(3)：53-59.
HUANG Qiang, TAO Fengbo, LIU Yang, et al. Study on performance of gas-liquid extinguishing agent for lithium iron phosphate battery

modules[J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(3): 53-59.
[9] ZHANG L, LI Y Q, DUAN Q L, et al. Experimental study on the synergistic effect of gas extinguishing agents and water mist on suppressing lithium-ion battery fires[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 32: 101801.
[10] 郭 莉，吴静云，黄 峥，等. 不同压强细水雾对磷酸铁锂电池模组的灭火效果[J]. 高电压技术，2021，47(3)：1002-1011.
GUO Li, WU Jingyun, HUANG Zheng, et al. Fire extinguishing effect of water mist with different pressures on LFP battery module[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(3): 1002-1011.
[11] 陈宝辉，陆佳政，王博闻，等. 细水雾对空气球–球短间隙工频击穿特性的影响[J]. 高电压技术，2019，45(5)：1638-1646.
CHEN Baohui, LU Jiazheng, WANG Bowen, et al. Influence of water mist on AC breakdown voltage characteristic of sphere-sphere short air gap[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(5): 1638-1646.
[12] 陈宝辉，邓 捷，孙易成，等. 电场均匀性对细水雾短空气间隙工频放电特性的影响[J]. 电工技术学报，2021，36(8)：1734-1742.
CHEN Baohui, DENG Jie, SUN Yicheng, et al. Influence of electric field uniformity on power frequency discharge characteristics of short air gap in water mist condition[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(8): 1734-1742.
[13] 陈宝辉，邓 捷，吴传平，等. 110~1 900 μm 水雾对棒–板长间隙雷电冲击放电特性的影响[J]. 高电压技术，2021，47(8)：2964-2970.
CHEN Baohui, DENG Jie, WU Chuanping, et al. Influence of water spray with a diameter of 110~1 900 μm on lighting impulse discharge characteristics of long rod-plate gap[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(8): 2964-2970.
[14] CHEN B H, DENG J, PAN B C, et al. Optical emission spectroscopy of lightning impulse discharges in long air gaps with and without water mist[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(4): 1110-1117.
[15] CHEN B H, LU J Z, WANG B W, et al. AC discharge performance of short ball-ball and rod-plate air gaps under water mist conditions[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(4): 1068-1075.
[16] WANG Q S, MAO B B, STOLIAROV S I, et al. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 73: 95-131.
[17] 周光华. 液态二氧化碳高效防灭火机理及关键技术的研究与应用[D]. 西安：西安科技大学，2019.
ZHOU Guanghua. Study on the mechanism of preventing coal spontaneous combustion with liquid carbon dioxide and the effective fire-fighting technology in goaf[D]. Xi'an, China: Xi'an University of Science and Technology, 2019.
[18] 李 鹏. 液态二氧化碳对不同粒径煤体的降温规律[J]. 煤矿安全，2021，52(2)：28-32.
LI Peng. Cooling law of liquid carbon dioxide on coal with different particle sizes[J]. Safety in Coal Mines, 2021, 52(2): 28-32.
[19] 王铭民，孙 磊，郭鹏宇，等. 基于气体在线监测的磷酸铁锂储能电池模组过充热失控特性[J]. 高电压技术，2021，47(1)：279-286.
WANG Mingmin, SUN Lei, GUO Pengyu, et al. Overcharge and thermal runaway characteristics of lithium iron phosphate energy storage battery modules based on gas online monitoring[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(1): 279-286.
[20] CHEN M Y, OUYANG D X, WENG J W, et al. Environmental pressure effects on thermal runaway and fire behaviors of lithium-ion battery with different cathodes and state of charge[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 130: 250-256.
[21] RAO H, HUANG Z X, ZHANG H, et al. Study of fire tests and fire safety measures on lithiumion battery used on ships[C]// The 3rd International Conference on Transportation Information and Safety. Wuhan, China: IEEE, 2015: 865-870.
[22] 李 毅，于东兴，张少禹，等. 典型锂离子电池火灾灭火试验研究[J]. 安全与环境学报，2015，15(6)：120-125.
LI Yi, YU Dongxing, ZHANG Shaoyu. On the fire extinguishing tests of typical lithium-ion battery[J]. Journal of Safety and Environment, 2015, 15(6): 120-125.
[23] KRITZER P, DÖRING H, EMERMACHER B. Improved safety for automotive lithium batteries: an innovative approach to include an emergency cooling element[J]. Advances in Chemical Engineering and Science, 2014, 4(2): 197-207.
[24] SI R J, LIU D Q, XUE S Q. Experimental study on fire and explosion suppression of self-ignition of lithium ion battery[J]. Procedia Engineering, 2018, 211: 629-634.
[25] 齐 创，朱艳丽，高 飞，等. 过充电条件下锂离子电池热失控数值模拟[J]. 北京理工大学学报，2017，37(10)：1048-1055.
QI Chuang, ZHU Yanli, GAO Fei, et al. Thermal runaway analysis of lithium-ion battery with overcharge[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2017, 37(10): 1048-1055.
[26] SPOTNITZ R, FRANKLIN J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 113(1): 81-100.
[27] 朱晓庆，王震坡，WANG H，等. 锂离子动力电池热失控与安全管理研究综述[J]. 机械工程学报，2020，56(14)：91-118.
ZHU Xiaoqing, WANG Zhenpo, WANG H, et al. Review of thermal runaway and safety management for lithium-ion traction batteries in electric vehicles[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(14): 91-118.
[28] DU PASQUIER A, DISMA F, BOWMER T, et al. Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(2): 472-477.
[29] BANG H J, JOACHIN H, YANG H, et al. Contribution of the structural changes of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ cathodes on the exothermic reactions in Li-ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(4): A731-A737.
[30] YUAN S, CHANG C Y, YAN S S, et al. A review of fire-extinguishing agent on suppressing lithium-ion batteries fire[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 62: 262-280.
[31] ROBIN M L. Suppression of class a fires with HFC-227ea[J]. Process Safety Progress, 1998, 17(3): 209-212.
[32] MAWHINNEY J R, DLUGOGORSKI B Z, KIM A K. A closer look at the fire extinguishing properties of water mist[J]. Fire Safety Science, 1994, 4: 47-60.
[33] KULDEEP P, CHIPING L K, KAILASANATH K. Optimizing water-mist injection characteristics for suppression of coflow diffusion flames[C]// Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion. Boulder, USA: The Combustion Institute, 1998: 2847-2855.
[34] 朱渝生. 哈龙替代技术应用研究[D]. 重庆：重庆大学，2005.
ZHU Yusheng. Applied research of substitute technology for halon[D]. Chongqing, China: Chongqing University, 2005.
[35] HUANG Z H, LIU P J, DUAN Q L, et al. Experimental investigation on the cooling and suppression effects of liquid nitrogen on the thermal runaway of lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2021, 495: 229795.



邓 捷
1993—，男，博士生
主要从事储能火灾防治的研究
E-mail: jiedtss@163.com

DENG Jie
Ph.D. candidate



陈宝辉(通信作者)
1987—，男，博士(后)，高工
主要从事电气火灾防治、先进储能及电网防灾材料的研究
E-mail: bymountains@gmail.com

CHEN Baohui
Post-doctorate
Senior engineer
Corresponding author

收稿日期 2021-10-27 修回日期 2021-12-08 编辑 卫李静