

[电池]

# 基于气体监测的磷酸铁锂储能电池组过充电热失控监测系统

文/王石彪 林恒峰 张廷发 黄晓强 杨小军 刘琦  
江西大唐国际新能源有限公司

首先从理论阶段分析了磷酸铁锂电池过充电热失控阶段产生的气体机理，采用多种监控方式围绕磷酸铁锂电池组过充热失控展开实验，设计了一套监测系统，可实现空间内气体变化量的微弱变化监测，对磷酸铁锂电池组热失控进行极早期预警，配合其他装置可实现磷酸铁锂电池组的热失控排查，为磷酸铁锂电池组过充电热失控提供解决思路及方案。

2023年1月，国家能源局发布了《新型电力系统发展蓝皮书（征求意见稿）》中明确提出以满足社会发展的电力供需关系为首要，以高比例的新能源供给消纳为主要任务，配合源网荷储多项协同的新型电力系统。其中储能作为源网荷储中重要的一环，其具备调节电力调峰、延缓输配电扩容升级等重要作用。现阶段应用最广泛的为电池组储能，该储能项目采用电化学将电能与化学能相互转化，从而实现新能源风电、光伏并网的负载平衡。其中磷酸铁锂材料具备化学性质稳定、能量密度高、环保等优点而广泛应用于储能电池中，而磷酸铁锂电池组大规模应用时其内部化学反应会产生大量热量，电池组在有限空间里往往存在过充电热失控的问题，从而导致了严重的消防问题。

近年来无论是国际储能项目组还是国内新能源储能频频发生过充电热失控从而导致严重火灾，进而造成大量经济损失和恶劣的社会影响，因此就磷酸铁锂储能电池组过充电热失控展开大量的研究。郑州大学郑志坤等人围绕磷酸铁锂储能电池组过充电热失控展开试验研究，搭建试验平台，最终提出一种基于锂枝晶产生氢气发展过程，进行氢气含量的检测，从而进行热过充预警；国网江苏省电力公司王铭民等人在研究磷酸铁锂电池组过充电中发现

电池的热失控呈现出非线性曲线变化，同时其气体释放过程存在较大差异，并提出明确的磷酸铁锂电池组过充热失控监测方案及解决方案。

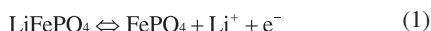
针对前述研究内容，首先开展磷酸铁锂电池过充热失控试验，采用气体监测的形式记录热失控过程中气体粒子含量变化曲线，从而提出一种基于气体含量粒子浓度的磷酸铁锂电池组过充热失控预警系统，为磷酸铁锂电池组储能站过充电热失控提供了预警解决的思路以及方案。

## 磷酸铁锂电池组过充电热失控气体产生机理

近年来国内外储能项目得到大力发展，作为建设新型电力系统的源网荷储的重要环节之一，我国目前最主要的储能项目应用于新能源风电、光伏发电的并网环节中，起到电力调峰以及延缓线路扩容等重大作用。现阶段主要的储能均采用电池组进行实现，其中磷酸铁锂材料具有化学性质稳定、绿色环保等因素而被广泛应用于储能电池组中。

磷酸铁锂电池组大体可分为两类，其中软包磷酸铁锂电池组可随应用场景的改变而改变形态，广泛应用于家用电器以及电力电子设备中。而硬包磷酸铁锂电池组主要应用于大规模的集中式储能项目以及系能源汽车中。无论是硬包电池组还是软包电

池在进行电化学反应时都是将化学能转化为电能的过程。在正常情况下，可多次循环充放电，从而维系储能的平衡，其发生的化学反应为



而在磷酸铁锂电池在进行过充电第一阶段时，其化学反应为



过充电第一阶段随着锂离子的大量消耗，产生大量有毒气体HF，从而导致磷酸铁锂电池出现“鼓包”或者安全阀出现松动的情况。随后电解液不平衡，电解液发生剧烈化学反应。其中电解液中的碳酸乙烯酯以及碳酸丙烯酯与空气中氧气发生化学反应，其化学反应为



随着磷酸铁锂电池过充电，会继续发生化学反应，然后生成其他有害气体以及易燃气体，从而严重威胁磷酸铁锂储能电池室安全，严重情况下可能造成火灾和人员伤亡等重大经济损失。因此，对磷酸铁锂电池储能气体进行监测是必然趋势。

### 磷酸铁锂电池组热过充环境模拟

在理论分析了磷酸铁锂电池过充不同阶段产生的气体后，搭建磷酸铁锂过充电试验，模拟磷酸铁锂电池组采用硬包情况下在实际新能源储能站中发生的化学反应的情况。在实验仓内布置磷酸铁锂电池组，采用如图1所示的电池组进行模拟，同时试验仓内设有红外监测装置、气体采集装置和图像视频装置进行观察磷酸铁锂电池组发生的化学反应以及其燃烧情况。



图1 模拟实验磷酸铁锂电池组实物

从0 s开始以1倍的充电电流对上述模拟实验磷酸铁锂电池组进行过充电，从0 s开始进行计时，利用上述设备对磷酸铁锂电池组进行观察，硬包磷

酸铁锂电池在800 s左右安全阀依次打开，在2 400 s左右试验电池组开始出现“鼓包”并产生剧烈的白烟，随着烟雾越来越浓烈，图像视频监控装置开始无法清晰可见。在2 600 s左右，试验电池组开始产生火苗，随后试验电池组发生剧烈燃烧。对试验磷酸铁锂电池组温度进行分析，其曲线图如图2所示。

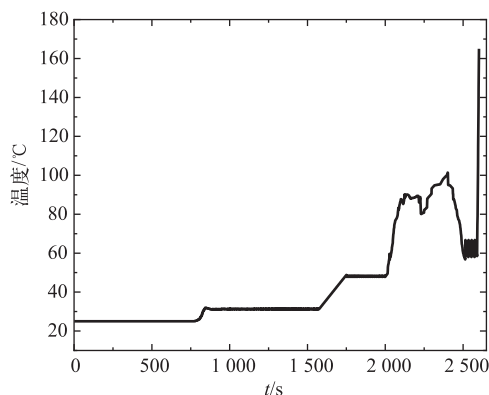


图2 试验电池组温度变化过程

由图2可知，试验电池组在过充电情况下从0 s到2 000 s左右其温度并未发生明显变化，从2 000 s到2 400 s之间，其温度展现出陡然上升，随后开始下降，这是由于磷酸铁锂电池组内的电解液开始发生泄漏所导致的。到2 600 s出现明火，进而导致了温度的剧烈升高。

利用气体检测装置分析空气中各类气体的含量，其成分曲线图如图3所示。

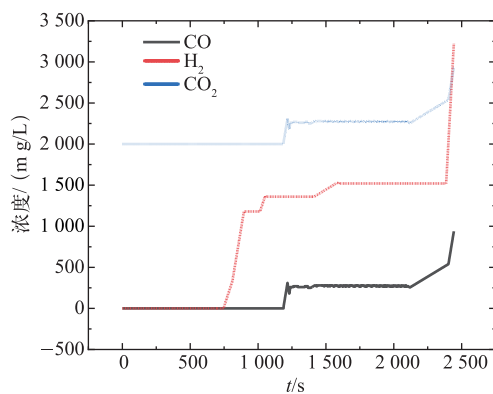


图3 试验仓气体含量随时间变化曲线

由图3可以发现，气体监测装置在安全阀打开前已经检测到存在变化。在800 s左右即硬包磷酸铁锂电池安全阀打开时，空气中H<sub>2</sub>含量已出现明显变化。在1 200 s左右监测到空气中的CO、CO<sub>2</sub>出现明

显的变化。随着2 400 s电池开始“鼓包”，空气中气体含量展现出降低的趋势。随温度一直升高直到明火产生，空气中 $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 三类气体的变化量展现出明显的连续递增曲线，同时检测到空气中其他有害气体的含量在2 400 s产生白烟时发生变化，随后在剧烈燃烧时迸发。

通过上述实验结合数据分析的形式得出了磷酸铁锂电池组在过充情况下所展现出来的温度变化以及空气中释放气体的变化。试验电池组在800 s左右安全阀开始打开，此时气体监测装置已经检测到空气中气体含量存在变化。一直到2 400 s试验电池组才开始产生剧烈的白烟，2 500s后电池组产生了明火。因此，通过监测空气中气体含量的变化以及关键部位的温度变化可在电池组安全阀打开后进行快速预警。在2 400 s前还未产生浓烈有毒白烟，现场人员进行处理，从而可减小硬包磷酸铁锂电池组的燃烧事故。因此本文设计了一种基于气体含量变化的磷酸铁锂电池组室内监测系统，该系统可检测到空气中明显的气体粒子浓度，将过充电组热隐患排除，从而减小火灾发生的可能性。

## 基于气体监测的储能电池组监测系统研究

上述实验验证了磷酸铁锂储能电池组在过充情况下，无论是试验仓中的温度变化还是 $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 气体浓度的变化都是连续的。因此通过实验仓中的气体变化以及温度变化可实现磷酸铁锂储能电池组过充监测。本文设计了一种磷酸铁锂储能仓过充监测系统。

### 1. 系统构成

本系统主要分为如下几个模板，安装于磷酸铁锂试验仓中的监测终端，终端采用膨胀螺丝固定于空阔的墙壁上，装置采用220 V市电供电，单台监测终端可监测200~300  $m^2$ 区域的磷酸铁锂储能电池组充电情况，监测装置包含自吸式传感器，传感器通过自吸式安装于磷酸铁锂储能电池组室内顶部，防止出现误报以及漏报的情况；监测终端采集到的数据经过本地简单处理后上传至主站系统。主站系统在本地进行后台数据系统分析计算，最后得出结果，结合监测装置温度传感器采集的数据分析磷酸铁锂储能电池组室内可能存在过充电隐患情况。若存在预警，则将作出报警，预警情况以短信

的形式发送给现场的运维人员进行处理，同时将故障数据转发至监测中心以及云系统。云系统平台可对现场的预警信息作出存储，以便于对误报数据进行分析，从而提升预警的准确率。基于气体含量监测的磷酸铁锂储能电池组系统构成如图4所示。

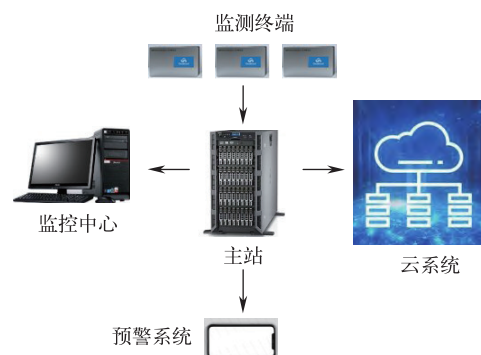


图4 基于气体含量监测的磷酸铁锂储能电池组系统构成

### 2. 装置功能模块

安装于磷酸铁锂储能电池组现场的监测终端采用模块化的设计，包括采集传感模块、装置的自检模块、装置自身监测模块、监测指标预警模块、联动模块，模块之间相互独立，同时又协同工作，共同实现磷酸铁锂储能电池组充电仓气体监测，装置功能模块如图5所示。

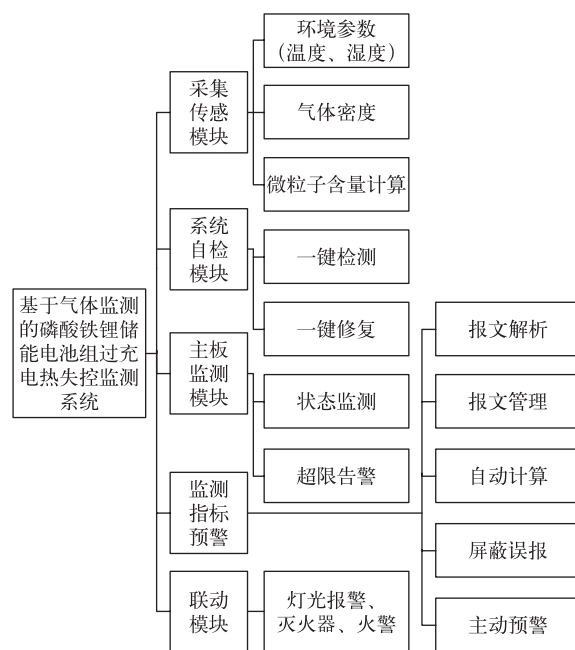


图5 装置功能模块

基于气体监测的磷酸铁锂储能电池组过充电热失控监测系统其主要模块及功能如下。

1) 采集传感模块。负责采集室内环境参数,包括空气湿度以及温度,通过传感器自吸进行气体密度计算,同时计算空气中微粒子的含量。

2) 系统自检模块。系统自检模块用于监测装置本身运行情况,监测装置是否存在掉电、死机情况,主要包含一键检测功能以及一键修复功能。

3) 主板检测模块。该模块主要用于监测装置的主板检测,查看装置状态,同时对主板存在的通信不佳、传感器不佳情况进行告警。

5) 监测指标预警。监测指标预警为后台功能,包含了监测终端采集的数据后台处理,计算、误报屏蔽、自动计算、主动预警功能,完善系统逻辑以及推送预警短信等功能。

⑤ 联动模块。联动模块为适应性接口,可选择空置以及接入,在接入情况下,联动室内报警装置以及自动报警等功能。

### 3. 后台系统算法

通过上述理论分析以及试验验证,可知磷酸铁锂电池组在过充电情况下,其产生的气体都是连续的。大致分为如下几个过程,电池组过充早期、微烟状态、烟雾状态、浓烟状态,其状态表现如图6所示。由于空气中粒子量的连续变化状态,因此可采用气体量粒子的浓度变化进行监测,通过对比自吸式传感器数据与工况时粒子数据对比,结合空气中温度变化,从而可准确预警。

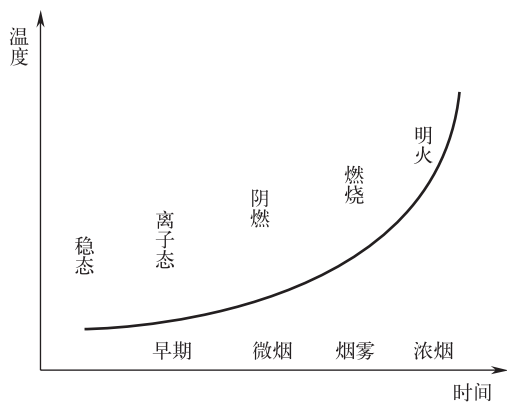


图6 储能电池组过充电阶段表现

当储能电池组不存在过充电情况时,监测装置工况情况可计算空气中气体粒子浓度,一般情况下

基本为恒定值或者变化不大。当存在过充电时,其粒子含量会急剧变化。因此,基于Mie散射理论,通过测量光束透过微粒前后的入射强度和散射强度,来计算出热释微粒子数量,最终实现预警,其计算方法如下。

假设当微粒数浓度为 $N$ 时,其微粒角散射光强为

$$I(\theta) = N \frac{\pi^4 d^6}{8\lambda^4 r^2} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) I_0 \quad (5)$$

式中, $\theta$ 为散射角; $I(\theta)$ 为散射角为 $\theta$ 方向的散射光强; $\lambda$ 为光源波长; $I_0$ 为入射光强; $d$ 为微粒直径; $m$ 为光的折射率; $r$ 为距离散射体的距离。

在探测过程中, $\lambda$ 、 $I_0$ 、 $r$ 、 $d$ 、 $m$ 均可视为一个定值。假设

$$C = \frac{\pi^4 d^6}{8\lambda^4 r^2} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 I_0 \quad (6)$$

式(5)可简化为

$$I(\theta) = NC(1 + \cos^2 \theta) \quad (7)$$

实际设计中,为简化计算量,通常采用立体角度去接收光强,即 $\theta$ 近似为零度。那么接收到的散射光强与微粒浓度近似成正比关系,随着空气中粒子的升高呈现现行曲线,从而可以获知空气中粒子数量,同时结合工况中温度情况实现极早期的预警。

## 结束语

1) 理论结合试验分析了磷酸铁锂储能电池组过充过程中气体产生的过程及含量分布情况,得出磷酸铁锂储能电池组过充情况下,气体含量随时间变化的曲线。

2) 鉴于过充电情况下气体变化的连续性,设计了一套基于气体含量变化的磷酸铁锂储能电池组过充热失控监测系统。该系统通过模块化的设计,利用终端进行现场数据的采集,包括室内气体粒子含量以及温度、湿度变化情况,从而实现极早期的磷酸铁锂储能电池组的过充热失控的预警,配合其他联动装置可实现极早期的隐患排查,为过充电热失控提供解决思路及方案。EA

(收稿日期:2024-06-27)